



T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİRİNCİL VE İKİNCİL LİF KARIŞIMLARININ YAZI  
TABI, OLUKLU MUKAVVA VE GAZETE KAĞIDI  
ÜRETİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**MUSTAFA ÇİÇEKLER**

**DOKTORA TEZİ**  
**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KAHRAMANMARAŞ 2019**

T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİRİNCİL VE İKİNCİL LİF KARIŞIMLARININ YAZI  
TABI, OLUKLU MUKAVVA VE GAZETE KAĞIDI  
ÜRETİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**MUSTAFA ÇİÇEKLER**

**Bu tez,**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında**

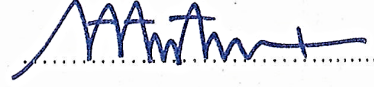
**DOKTORA**

**derecesi için hazırlanmıştır.**

**KAHRAMANMARAŞ 2019**

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Mustafa ÇİÇEKLER tarafından hazırlanan “Birincil ve İkincil Lif Karışımlarının Yazı Tabı, Oluklu Mukavva ve Gazete Kağıdı Üretiminde Kullanımının Araştırılması” adlı bu tez, jürimiz tarafından 18/01/2019 tarihinde ~~oy birliği / oy çokluğu~~ ile Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

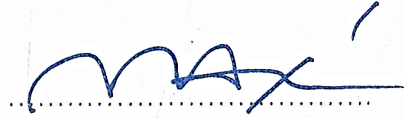
Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ (DANIŞMAN)  
Orman Endüstri Müh. ABD – KSÜ



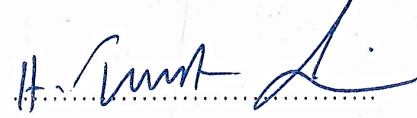
Prof. Dr. Ferhan TÜMER (ÜYE)  
Kimya ABD – KSÜ




Prof. Dr. Mehmet AKGÜL (ÜYE)  
Malzeme ABD – Necmettin Erbakan Üniversitesi



Prof. Dr. Halil Turgut ŞAHİN (ÜYE)  
Orman Endüstri Müh. ABD – Isparta Uyg. Bil. Üni.



Dr. Öğr. Üyesi Ferhat ÖZDEMİR (ÜYE)  
Orman Endüstri Müh. ABD – KSÜ



Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YAZICI  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mustafa ÇİÇEKLER

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2014/3-33 D

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.



**BİRİNCİL VE İKİNCİL LİF KARIŞIMLARININ YAZI TABI, OLUKLU  
MUKAVVA VE GAZETE KAĞIDI ÜRETİMİNDE KULLANIMININ  
ARAŞTIRILMASI**

**(DOKTORA TEZİ)**

**Mustafa ÇİÇEKLER**

**ÖZET**

Bu çalışmada birincil ve ikincil lif karışımlarından yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıtları üretilmiş ve üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Birincil lifler, kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemleri ve buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemleri ile elde edilmiştir. İkincil lifler ise atık ofis, oluklu mukavva ve gazete kağıtlarından üretilmiştir.

Kızılçam yongaları ve buğday saplarından KBH<sub>4</sub> ilaveli farklı koşullarda 36 adet olmak üzere toplam 72 adet pişirme deneyi gerçekleştirilmiş ve optimum pişirme koşulları belirlenmiştir. Aynı zamanda pişirme koşullarının kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri de ayrı ayrı incelenmiştir. Pişirme deneyleri sonucunda kızılçam yongalarından kağıt hamuru üretiminde %20 aktif alkali, %27 sülfidite, %26 toplam titre edilebilir aktif alkali ve %0.7 KBH<sub>4</sub>, buğday saplarında ise %14 NaOH, 9 bar hava ve %0.7 KBH<sub>4</sub> pişirme koşullarına sahip olan 12 nolu pişirme deneylerinin optimum koşulları sağladığı tespit edilmiştir. KBH<sub>4</sub> kullanımı ile elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve özellikle optik özelliklerinin olumlu yönde etkilendiği belirlenmiştir.

Atık ofis ve gazete kağıtlarının geri dönüşümünde farklı koşullarda mürekkep giderme işlemleri uygulanmıştır. Selülaz enziminin mürekkep giderme etkinliği ve optik özellikler üzerine etkileri araştırılmış ve optimum mürekkep giderme koşulları belirlenmiştir. Atık ofis kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde selülaz enziminin kullanımının mürekkep giderme etkinliği üzerine oldukça etkili olduğu tespit edilirken atık gazete kağıtlarında ise herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Atık ofis kağıtları için optimum mürekkep giderme koşulu %50 kimyasal ve 2.5 U/g enzim kullanımı ile sağlanırken atık gazete kağıtları için %100 kimyasal kullanımı ile sağlanmıştır.

Yazı tabı kağıdı üretimi için optimum pişirme koşullarından elde edilen kızılçam ve buğday sapı hamurları ve mürekkebi giderilmiş atık ofis kağıt hamurları farklı kademelerde ağartma işlemlerine tabi tutulmuştur. Gazete kağıdı üretimi için ise sadece atık gazete kağıtlarına ağartma işlemleri uygulanmıştır. Ön enzim uygulamasının ağartma işlemlerine etkisini belirlemek için tüm hamurlara belirlenen miktarlarda ksilanaz enzimi uygulanmıştır. Ağartma işlemlerinde enzim (X) oksijen (O), alkali ekstraksiyonu (E), hipoklorit (H), peroksit (P) ve FAS (F) ağartmaları kağıt hamurlarına uygulanmıştır. Ağartma işlemleri sonucunda, ksilanaz enzimi uygulanmış atık gazete kağıt hamurları hariç diğer kağıt hamurlarının bir sonraki ağartma kademesinde daha yüksek optik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Kızılçam ve buğday sapı kağıt hamurlarının ağartılmasında XOEHEH, atık ofis kağıtlarının ağartılmasında XOF ve atık gazete kağıtlarının ağartılmasında PF ağartma kademeleri ile optimum sonuçlar elde edilmiştir.

Birincil ve ikincil lif karışımlarından üretilen yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıtlarının fiziksel ve optik özelliklerinin standartlar ile örtüştüğü tespit edilmiştir. Ülkemizde ağartılmış birincil lif ve gazete kağıdı üretilmemekte olup yurt dışından yüksek fiyatlarla ithal edilmektedir. Sonuç olarak, kızılçam ve buğday saplarından elde edilen birincil liflerin ve atık ofis, oluklu mukavva ve gazete kağıtlarından elde edilen ikincil liflerin karışımı ile yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıtları üretilebileceği ve ülke ekonomisine önemli bir katkı sağlayacağı görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Birincil ve ikincil lif, yazı tabı, oluklu mukavva, gazete, kağıt hamuru,  $\text{KBH}_4$

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı,  
Ocak / 2019

Danışman: Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ  
Sayfa sayısı: 197

**INVESTIGATION THE USING PRIMARY AND SECONDARY FIBER BLENDS  
IN WRITING-PRINTING, NEWSPAPER AND CORRUGATED CARDBOARD  
PAPERS PRODUCTION**

**(PhD THESIS)**

**Mustafa ÇİÇEKLER**

**ABSTRACT**

In this study, writing-printing, newspaper and corrugated cardboard papers were produced from primary and secondary fiber blends and the physical and optical properties of the papers were investigated. The primary fibers have been obtained from red pine (*Pinus brutia*) woods (Kraft-KBH<sub>4</sub>) and wheat straws (Soda-Air-KBH<sub>4</sub>). Secondary fibers have been produced from mixed office paper, waste newspapers and old corrugated cardboards.

72 cooking trials have been carried out under different cooking conditions with the addition of KBH<sub>4</sub> from the red pine chips and wheat stalks and optimum cooking conditions were determined. Besides, the effects of cooking conditions on the chemical, physical and optical properties of the pulps were investigated. As a result of the cooking experiments, it was found that the optimum pulping conditions were achieved with the use of 20% active alkali, 27% sulfide, and 0.7% KBH<sub>4</sub> for red pine and 14% NaOH, 9 bar air and 0.7% KBH<sub>4</sub> for wheat straws. It was determined that the chemical, physical and especially optical properties of the pulp obtained by using KBH<sub>4</sub> were affected positively.

The recycling of waste office and newspapers was carried out in different deinking conditions. The effects of cellulase on the ink removal efficiency and optical properties of the pulps were investigated and the optimum deinking conditions were determined. The use of cellulase enzyme in deinking of waste office papers is found to be highly effective in terms of the ink removal efficiency, but it has been determined that there is no effect on waste newspapers. The optimum deinking condition for waste office papers was ensured by the use of 50% chemical and 2.5 U/g enzyme, while 100% chemical use for waste newspapers was determined as the optimum deinking condition.

In order to produce writing-printing and newspapers, red pine and wheat straw pulps obtained from optimum cooking conditions and deinked waste office and newspapers were

subjected to bleaching processes at different levels. In order to determine the effect of pre-enzyme application on bleaching processes, xylanase enzyme was applied to all pulps in certain amounts. In bleaching processes, enzyme (X), oxygen (O), alkali extraction (E), hypochlorite (H), peroxide (P) and FAS (F) bleaching sequences were applied to the pulps. With xylanase treatment, except the waste newspaper pulp, the other pulps were found to have higher optical properties at the next bleaching stage. XOEHEH bleaching steps were used for bleaching of red pine and wheat stalks, XOF bleaching stages were used for bleaching waste office papers and PF bleaching stages were used for bleaching waste paper.

The physical and optical properties of the writing-printing, corrugated cardboard and newspapers produced from primary and secondary fiber blends were found to be in accordance with the relevant standards. Primary fibers and newspapers are not produced in our country and they are imported from other countries at high prices. It is seen that the writing-printing, corrugated cardboard and newspaper papers can be produced from the primary fibers obtained from red pine and wheat straws and the secondary fibers obtained from waste office, corrugated cardboard and newspaper papers blends and it will make a significant contribution to the national economy.

**Key Words:** Primary and secondary fiber, wrting-printing, corrugated cardboard, newspaper, pulp,  $\text{KBH}_4$

Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Institute for Graduate Studies in Science and Technology  
Department of Forest Industry Engineering,  
January / 2019

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ  
Number of pages: 197

## TEŞEKKÜR

Değerli bilgilerini benimle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ'a,

Tez jürimde bulunmayı kabul eden ve hiçbir konuda yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet AKGÜL, Prof. Dr. Halil Turgut ŞAHİN, Prof. Dr. Ferhan TÜMER ve Dr. Öğr. Üyesi Ferhat ÖZDEMİR'e.

Laboratuvar çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyen doktora öğrencileri Ayşe ÖZDEMİR ve Ufuk Kılılı'ya, Araştırma Görevlileri, Ayşenur KILIÇ AK, Yunus ŞAHİN ve İlkay ATAR'a,

Çalışmamı destekleyen KSÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine ve Orman Fakültesi Dekanlığı'na,

Her zaman okumaktan yana olan ve okumamız için her türlü imkanı sağlayan, ileri görüşlülüğü ile bizlere yön veren, evlatlarına sadece sevmeyi, dürüstlüğü ve doğruluğu öğreten aileme,

Çalışmam boyunca yanımda duran her türlü konuda desteklerini eksik etmeyen hayat arkadaşım Melike Sultan ÇİÇEKLER'e ve hayatıma girerek bana dünyanın en güzel duygusunu, babalık duygusunu yaşattığı için kızım Ece Sultan ÇİÇEKLER'e,

Teşekkürlerimi arz eder en içten saygılarımı sunarım.

Mustafa ÇİÇEKLER

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
EK ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	xvi
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Kağıt Hamuru Üretimi .....	6
1.1.1. Mekanik yöntemlerle kağıt hamuru üretimi .....	8
1.1.2. Yarıkimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi .....	11
1.1.3. Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi .....	11
1.1.4. Biyolojik yöntemlerle kağıt hamuru üretimi .....	22
1.1.5. Borlu bileşiklerin kağıt hamuru üretiminde değerlendirilmesi .....	23
1.2. Atık Kağıtların Geri Dönüşümü .....	25
1.2.1. Atık kağıt toplama işlemi .....	27
1.2.2. Atık kağıt sınıflandırma işlemi .....	28
1.2.3. Atık kağıtları hamurlaştırma işlemi .....	28
1.2.4. Temizleme işlemi .....	28
1.2.5. Mürekkep giderme işlemi (Deinking) .....	29
1.3. Kağıt Hamuru Ağartma İşlemleri .....	33
1.3.1. Enzim uygulaması (X) .....	37
1.3.2. Oksijen ağartması (O) .....	38
1.3.3. Alkali ekstraksiyonu (E) .....	39
1.3.4. Hipoklorit ağartması (H) .....	40
1.3.5. Hidrojen peroksit ağartması (P) .....	41
1.3.6. Formamidin sülfirik asit ağartması (F) .....	41
1.4. Kağıt Üretimi .....	42
1.4.1. Formasyon (Safiha) bölümü .....	44
1.4.2. Pres bölümü .....	44
1.4.3. Kurutma bölümü .....	44
1.5. Kızılcım ( <i>Pinus brutia</i> Ten.) Hakkında Genel Bilgiler .....	45
1.6. Buğday Bitkisi ( <i>Triticum aestivum</i> ) Hakkında Genel Bilgiler .....	46
1.7. Yazı tabı kağıdı hakkında genel bilgiler .....	48
1.8. Oluklu mukavva kağıdı üretimi hakkında genel bilgiler .....	49
1.8.1. Oluklu mukavva üretiminde yaygın olarak kullanılan kağıt türleri .....	51
1.9. Gazete kağıdı hakkında genel bilgiler .....	52

1.10.Çalışmanın Amacı ve Özgün Değeri .....	54
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	56
3. MATERYAL VE METOD.....	63
3.1.Materyal.....	63
3.2.Kimyasal Analiz ve Lif Morfolojik Özelliklere Ait Metotlar .....	64
3.3.Kızılçam Yongaları ve Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Üretimi.....	65
3.4.Atık Kağıtlardan Kağıt Hamuru Üretimi.....	66
3.4.1. Hamurlaştırma işlemleri .....	66
3.4.2. Depolama ve enzim uygulaması.....	67
3.4.3. Mürekkep giderme işlemi.....	67
3.4.4. Kağıt hamurlarına uygulanan kimyasal analizler .....	69
3.5.Ağartma İşlemleri .....	71
3.5.1. Buğday sapları ve kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması .....	71
3.5.2. Atık ofis kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması.....	72
3.5.3. Atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması.....	74
3.6.Kağıt Üretimi ve Analizleri .....	76
3.6.1. Test kağıtlarının üretimi .....	76
3.6.2. Kağıtların optik ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi.....	77
3.6.3. Efektif kalıntı mürekkep konsantrasyonu (ERIC) testi .....	78
3.6.4. Görüntü analizi .....	78
3.6.5. Leke analiz ölçümü .....	79
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	80
4.1.Kimyasal Analiz ve Lif Morfolojik Ölçümlerine Ait Bulgular.....	80
4.2.Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular.....	83
4.2.1. Aktif alkali oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi .....	84
4.2.2. Sülfidite oranın kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi .....	86
4.2.3. $\text{KBH}_4$ oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi .....	88
4.3.Kızılçam Hamurlarından Elde Edilen Kağıtlara Ait Bulgular.....	90
4.3.1. Aktif alkali oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi.....	91
4.3.2. Sülfidite oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi .....	92
4.3.3. $\text{KBH}_4$ oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi .....	94
4.4.Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular.....	96
4.4.1. NaOH oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi .....	97
4.4.2. Hava basıncının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi .....	99
4.4.3. $\text{KBH}_4$ oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi .....	100
4.5.Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıtlara Ait Bulgular .....	102
4.5.1. NaOH oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi.....	103
4.5.2. Hava basıncının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi.....	106
4.5.3. $\text{KBH}_4$ oranını kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi .....	107
4.6.Atık Ofis Kağıtlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular .....	109

4.6.1.	Atık ofis kağıtlarına ait SEM görüntüleri.....	112
4.6.2.	Atık ofis kağıtlarına ait leke analiz ölçüm sonuçları.....	113
4.7.	Atık Gazete Kağıtlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular.....	116
4.7.1.	Atık gazete kağıtlarına ait SEM görüntüleri .....	118
4.8.	Ağartma İşlemlerine Ait Bulgular .....	119
4.8.1.	Enzim uygulaması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular .....	119
4.8.2.	Oksijen ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular .....	121
4.8.3.	Hipoklorit ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular.....	123
4.8.4.	Peroksit ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular .....	124
4.8.5.	FAS ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular .....	126
4.8.6.	Ağartma işlemlerinin kappalar numarası ve viskozite değerleri üzerine etkileri ....	127
4.9.	Üretilen Kağıtların Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulgular .....	130
4.9.1.	Yazı tabı kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri.....	130
4.9.2.	Oluklu mukavva kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri.....	138
4.9.3.	Gazete kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri .....	144
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	147
5.1.	Optimum Pişirme Koşullarının Belirlenmesi ve Pişirme Koşullarının Etkileri .....	147
5.1.1.	Kızılçam yongalarından Kraft-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile optimum pişirme koşullarının belirlenmesi .....	148
5.1.2.	Buğday saplarından Soda-Hava-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile optimum pişirme koşullarının belirlenmesi .....	150
5.2.	Optimum Yüzdürme Koşullarının Belirlenmesi ve Yüzdürme Koşullarının Etkileri. 152	
5.2.1.	Atık ofis kağıtları için optimum mürekkep giderme koşullarının belirlenmesi ..	153
5.2.2.	Atık gazete kağıtları için optimum mürekkep giderme koşullarının belirlenmesi	154
5.3.	Optimum Ağartma Koşullarının Belirlenmesi ve Ağartma Koşullarının Etkileri.....	155
5.3.1.	Kızılçam hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi.....	155
5.3.2.	Buğday sapı hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi .....	157
5.3.3.	Atık ofis kağıt hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi .....	159
5.3.4.	Atık gazete hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi.....	160
5.4.	Birincil ve İkincil Liflerin Optimum Karışım Oranlarının Belirlenmesi .....	162
5.4.1.	Yazı tabı kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi .....	162
5.4.2.	Oluklu mukavva kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi	164
5.4.3.	Gazete kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi.....	166
5.5.	Maliyet Analizi .....	167
5.6.	Öneriler.....	168
	KAYNAKLAR.....	169
	EK ÇİZELGELER.....	184
	ÖZGEÇMİŞ.....	193



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.1. Türkiye'de kişi başı yıllık kağıt-karton tüketim miktarları.....	6
Şekil 1.2. Kağıt hamuru üretim yöntemlerinin kimyasal enerji, ısıl enerji ve mekanik enerji kullanımlarına göre pozisyonları ve verim-kalite karşılaştırması .....	7
Şekil 1.3. Mekanik Kağıt Hamuru Üretimi Aşamaları.....	9
Şekil 1.4. CTMP Kağıt Hamuru Üretim Diyagramı.....	10
Şekil 1.5. Sülfat (Kraft) pişirme yöntemine ve geri kazanıma ait basitleştirilmiş iş akışı ..	13
Şekil 1.6. Kraft pişirmesinde ligninin delignifikasyonu sonucu oluşan fazlar .....	15
Şekil 1.7. Kraft pişirmesinde meydana gelen soyulma reaksiyonu.....	17
Şekil 1.8. Ligninin fenolik hidroksil gruplarının NaOH ile reaksiyonu.....	20
Şekil 1.9. Lignindeki asit veya ester gruplarının NaOH ile reaksiyonu.....	20
Şekil 1.10. Lignin-NaOH Reaksiyonuna ilave hidroksil gruplarının etkisi .....	20
Şekil 1.11. Moleküler oksijenin suya indirgenmesi .....	22
Şekil 1.12. Fenolik çekirdek üzerine oksijen başlangıç atağı mekanizması.....	22
Şekil 1.13. $\text{KBH}_4$ 'ün selüloz zincirindeki karbonil gruplarını indirgeme reaksiyonu.....	25
Şekil 1.14. Mürekkep giderme işleminde enzim mekanizması.....	31
Şekil 1.15. Basitleştirilmiş flotasyon ünitesi .....	32
Şekil 1.16. Ağartma işlemlerinin sınıflandırılması.....	37
Şekil 1.17. Ksilanazların ksilanlar üzerine etkisi .....	38
Şekil 1.18. Oksijen ağartması sırasında ligninde meydana gelen reaksiyonlar.....	39
Şekil 1.19. FAS ağartması sırasında oluşan reaksiyonlar.....	42
Şekil 1.20. Kağıt üretim aşamaları .....	43
Şekil 1.21. Kağıt Makinesi Şematik Diyagramı (Fourdrinier) .....	43
Şekil 1.22. Türkiye'de kızılçamın yayılış alanları .....	45
Şekil 1.23. Oluklu Mukavva Katmanları.....	49
Şekil 1.24. Oluklu mukavva üretim hattı.....	50
Şekil 1.25. Oluklu mukavva üretim şeması.....	51
Şekil 1.26. Basitleştirilmiş gazete kağıdı üretimi şeması .....	53
Şekil 3.1. Test kağıtlarına uygulanan baskı modeli.....	63
Şekil 3.2. Degussa Flotasyon Ünitesi ve Mürekkep Giderme Prosesi .....	68
Şekil 4.1. Aktif alkali oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi.....	85
Şekil 4.2. Sülfidite oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi.....	87
Şekil 4.3. $\text{KBH}_4$ oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi.....	88
Şekil 4.4. Aktif alkali oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi.....	91
Şekil 4.5. Sülfidite oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi .....	93
Şekil 4.6. $\text{KBH}_4$ oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi .....	94

Şekil 4.7. NaOH oranının kağıt hamurlarının verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi.....	97
Şekil 4.8. Hava basıncının kağıt hamurlarının verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi.....	99
Şekil 4.9. $\text{KBH}_4$ oranının kağıt hamurlarının verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi.....	101
Şekil 4.10. NaOH oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi .....	104
Şekil 4.11. Hava basıncının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi .....	106
Şekil 4.12. $\text{KBH}_4$ oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi .....	108
Şekil 4.13. Farklı koşullarda mürekkebi giderilmiş ve giderilmemiş atık ofis kağıtlarına ait SEM görüntüleri .....	113
Şekil 4.14. Farklı koşullarda mürekkebi giderilmiş ve giderilmemiş atık gazete kağıtlarına ait SEM görüntüleri .....	118
Şekil 4.15. Ksilanaz destekli ağartma mekanizmaları.....	121
Şekil 4.16. Buğday sapı hamuru oranının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi .....	131
Şekil 4.17. Kızılçam hamuru oranının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi .....	132
Şekil 4.18. Kızılçam (K) ve buğday sapı (B) hamuru oranlarının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi.....	132
Şekil 4.19. Buğday sapı hamuru oranının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi .....	135
Şekil 4.20. Kızılçam hamuru oranının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi. 135	
Şekil 4.21. Kızılçam ve buğday sapı hamuru oranlarının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi.....	136
Şekil 4.22. CTMP oranının gazete kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine etkisi.....	145
Şekil 4.23. CTMP oranının gazete kağıtlarının optik özellikleri üzerine etkisi .....	146

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Dünya ve Türkiye'de kağıt-karton üretim ve tüketim miktarları.....	3
Çizelge 1.2. Ülkemiz ve Dünya kağıt hamuru üretiminde kullanılan hammadde miktarları	3
Çizelge 1.3. Son beş yılda ülkemizde üretilen kağıt ve karton alt grupların üretim miktarları .....	5
Çizelge 1.4. Son beş yılda ülkemizde üretilen kağıt ve karton alt grupların satış miktarları	5
Çizelge 1.5. Kağıt hamuru üretim yöntemlerinin özeti .....	8
Çizelge 1.6. Pişirme çözeltilisine borhidrür ilave edilerek yapılan bazı çalışmaların.....	24
Çizelge 1.7. Dört farklı atık kağıt kategorisi için uygulanan iş akışı ve üretilen kağıt hamurlarının kullanım yerleri.....	26
Çizelge 1.8. Ülkemizde 2016 yılında oluşan atık kağıt miktarları .....	27
Çizelge 1.9. Ülkemizde yıllara göre atık kağıt geri kazanım oranları.....	27
Çizelge 1.10. Ağartma kimyasallarının görevleri, avantajları ve dezavantajları.....	36
Çizelge 1.11. Dünya ve ülkemizde buğday ekim alanları, verimi ve üretim miktarları.....	47
Çizelge 1.12. Kızılçam odunu ve buğday saplarının lif morfolojik özellikleri .....	47
Çizelge 1.13. Yazı tabı kağıtlarında istenen bazı önemli özellikler .....	48
Çizelge 1.14. Ülkemizde ve dünyada yazı tabı kağıdı üretim ve tüketim miktarları .....	49
Çizelge 1.15. Son beş yılda ülkemizde oluklu mukavva üretim ve tüketim miktarları.....	52
Çizelge 1.16. Dünya ve Türkiye gazete kağıdı üretim ve tüketim miktarları .....	53
Çizelge 3.1. Kızılçam yongalarına uygulanan Kraft-KBH <sub>4</sub> pişirme koşulları .....	66
Çizelge 3.2. Buğday saplarına uygulanan Soda-Hava-KBH <sub>4</sub> pişirme koşulları .....	66
Çizelge 3.3. Atık ofis ve gazete kağıtlarını hamurlaştırma koşulları .....	67
Çizelge 3.4. Atık kağıtlar için mürekkep giderme koşulları.....	68
Çizelge 3.5. Yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıtlarının üretiminde kullanılan kağıt hamuru türleri ve karışım oranları .....	77
Çizelge 3.6. Kağıtlara uygulanan fiziksel ve optik testler ile kullanılan standartlar .....	78
Çizelge 3.7. Leke analiz ölçümünde kullanılan cihazın teknik özellikleri.....	79
Çizelge 4.1. Buğday sapı, kızılçam odunu, bazı yıllık bitkilere ve odunlara ait kimyasal bileşen oranları .....	80
Çizelge 4.2. Buğday sapı, kızılçam odunu ve bazı türlerin lif morfolojik özellikleri .....	81
Çizelge 4.3. Buğday sapı, kızılçam odunu ve bazı bitkilere ait lif parametreleri.....	81
Çizelge 4.4. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarına ait bulgular.....	84
Çizelge 4.5. Aktif alkali oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	86
Çizelge 4.6. Sülfidite oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	88
Çizelge 4.7. KBH <sub>4</sub> oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları.....	89

Çizelge 4.8. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların optik ve fiziksel özellikleri .....	90
Çizelge 4.9. Aktif alkali oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	92
Çizelge 4.10. Sülfidite oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	94
Çizelge 4.11. KBH <sub>4</sub> oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	95
Çizelge 4.12. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarına ait bulgular .....	96
Çizelge 4.13. NaOH oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	98
Çizelge 4.14. Hava basıncının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	100
Çizelge 4.15. KBH <sub>4</sub> oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	102
Çizelge 4.16. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri .....	103
Çizelge 4.17. NaOH oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	105
Çizelge 4.18. Hava basıncının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	107
Çizelge 4.19. KBH <sub>4</sub> oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları .....	109
Çizelge 4.20. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme sonrası elde edilen IE <sub>ERIC</sub> , verim ve atık çamur değerleri .....	110
Çizelge 4.21. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonrası optik özellikleri .....	110
Çizelge 4.22. Mürekkep giderme koşullarının atık ofis kağıtların bazı fiziksel özellikleri üzerine etkisi .....	112
Çizelge 4.23. Atık ofis kağıtlarından mürekkep giderme işlemleri sonrası üretilen kağıtlara ait bir metrekaredeki leke analiz ölçüm sonuçları .....	114
Çizelge 4.24. Atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme sonrası elde edilen IE <sub>ERIC</sub> , verim ve atık çamur değerleri .....	116
Çizelge 4.25. Atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonrası optik özellikleri .....	117
Çizelge 4.26. Enzim uygulaması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri .....	119
Çizelge 4.27. Enzim uygulanmış ve uygulanmamış kağıt hamurlarının oksijen ağartması sonrası verim ve optik özelliklerine ait bulgular .....	120
Çizelge 4.28. Oksijen ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri .....	122
Çizelge 4.29. Hipoklorit ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri .....	123
Çizelge 4.30. İkinci hipoklorit ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri .....	124

Çizelge 4.31. Oksijen ağartması uygulanan atık gazete kağıt hamurlarına ait bazı optik özellikler.....	125
Çizelge 4.32. Atık gazete kağıt hamurlarının peroksit ile ağartılması sonrası elde edilen verim ve optik özelliklerine ait bulgular.....	125
Çizelge 4.33. FAS ağartması sonrası elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri.....	126
Çizelge 4.34. Peroksit ağartması sonrası elde edilen AOK hamurlarının verim ve optik özellikleri.....	127
Çizelge 4.35. Ağartma işlemleri sonrası elde edilen kağıt hamurlarının kappa numaraları, viskozite değerleri, delignifikasyon oranı ve bağıl bozunma dereceleri.....	128
Çizelge 4.36. AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler.....	130
Çizelge 4.37. AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarına ait bazı optik özellikler.....	134
Çizelge 4.38. TS 11610:2017 standartlarında 80 gramajındaki yazı tabı kağıtlarına ait fiziksel ve optik özellikler.....	137
Çizelge 4.39. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen test liner kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler.....	138
Çizelge 4.40. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen fluting kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler.....	139
Çizelge 4.41. TS 12728:2001 standartlarında 110 gramajındaki test liner kağıtlarına ait minimum fiziksel özellikler.....	140
Çizelge 4.42. TS 12728:2001 standartlarında 90 gramajındaki fluting kağıtlarına ait minimum fiziksel özellikler.....	141
Çizelge 4.43. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen test liner kağıtlarına ait bazı optik özellikler.....	142
Çizelge 4.44. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen fluting kağıtlarına ait bazı optik özellikler.....	143
Çizelge 4.45. AGK ve CTMP hamurlarından üretilen gazete kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler.....	144
Çizelge 4.46. AGK ve CTMP hamurlarından üretilen gazete kağıtlarına ait bazı optik özellikler.....	146
Çizelge 5.1. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH <sub>4</sub> yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri ve Duncan test sonuçları.....	148
Çizelge 5.2. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH <sub>4</sub> yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri ve Duncan test sonuçları.....	150
Çizelge 5.3. Atık ofis kağıtlarının farklı koşullarda mürekkebinin giderilmesi sonucu elde edilen bazı özellikleri.....	153
Çizelge 5.4. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderilmesinde kullanılan optimum pişirme koşulları.....	154
Çizelge 5.5. Atık gazete kağıtlarının farklı koşullarda mürekkebinin giderilmesi sonucu elde edilen bazı özellikleri.....	155
Çizelge 5.6. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderilmesinde kullanılan optimum pişirme koşulları.....	155
Çizelge 5.7. Ağartma işlemleri sonrası kızılçam hamurlarına ait optik özellikler.....	156

Çizelge 5.8. Ağartma işlemleri sonrası buğday sapı hamurlarına ait optik özellikler.....	157
Çizelge 5.9. Ağartma işlemleri sonrası atık ofis kağıt hamurlarına ait optik özellikler ....	159
Çizelge 5.10. Ağartma işlemleri sonrası atık gazete kağıt hamurlarına ait optik özellikler .....	161
Çizelge 5.11. Yazı tabı kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları .....	162
Çizelge 5.12. Test liner kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları .....	164
Çizelge 5.13. Fluting kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları	165
Çizelge 5.14. Çalışmadaki yöntemler kullanılarak üretilecek 1 ton ağartılmış, ağartılmamış ve gazete kağıt hamur üretiminin yaklaşık maliyeti.....	167



## EK ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa No

Ek Çizelge 1. Buğday saplarından Soda-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre kopma uzunluğu (km) değerleri.....	184
Ek Çizelge 2. Buğday saplarından Soda-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre patlama indisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) değerleri .....	185
Ek Çizelge 3. Buğday saplarından Soda-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre yırtılma indisi (mN.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) değerleri .....	186
Ek Çizelge 4. Buğday saplarından Soda-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre parlaklık (%ISO) değerleri.....	187
Ek Çizelge 5. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre kopma uzunluğu (km) değerleri.....	188
Ek Çizelge 6. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre patlama indisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) değerleri.....	189
Ek Çizelge 7. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre yırtılma indisi (mN.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) değerleri.....	190
Ek Çizelge 8. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH <sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre parlaklık (%ISO) değerleri.....	191
Ek Çizelge 9. Atık ofis kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen kağıtların L, a ve b değerleri.....	192
Ek Çizelge 10. Atık gazete kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen kağıtların L, a ve b değerleri.....	192

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>µm</b>	: Mikrometre
<b>AQ</b>	: Antrakininon
<b>Atü</b>	: Atmosfer üstü basınç
<b>CMT</b>	: Concora Medium Test (Oluklu Düz/Yüzey Ezilme Testi)
<b>CCT</b>	: Corrugated Crush Test (Patlama Dayanımı Testi)
<b>dk</b>	: Dakika
<b>DP</b>	: Polimerizasyon derecesi
<b>ERIC</b>	: Efektif kalıntı mürekkep konsantrasyonu
<b>FAS</b>	: Formamidin Sülfirik Asit
<b>FAO</b>	: Dünya Tarım ve Gıda Örgütü
<b>IE<sub>ERIC</sub></b>	: Mürekkep giderme etkinliği
<b>INGEDE</b>	: Uluslararası Mürekkep Giderme Endüstrisi Kurumu
<b>mm</b>	: Milimetre
<b>ppm</b>	: Milyonda bir birim
<b>RCT</b>	: Ring Crush Test (Halkasal Ezilme Testi)
<b>SCT</b>	: Short Span Compression (Kısa Aralıklı Ezilme Testi)
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>Sig.</b>	: Anlamlılık (significance)
<b>SKSV</b>	: Türkiye Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı
<b>SR</b>	: Hamur süspansiyonu serbestlik derecesi (Schopper Riegler)
<b>TAPPI</b>	: Selüloz ve Kağıt Endüstrisi Teknik Birliği
<b>U/g</b>	: Gram başına düşen enzim ünite miktarı
<b>ÜSKİM</b>	: Üniversite-Sanayi-Kamu İşbirliği Geliştirme Uyg. ve Araştırma Merkezi



## 1. GİRİŞ

Yazının keşfedilmesi ile birlikte insanlar papirüs ve parşömeni yazı yazmak için kullanmaktaydı. Daha sonra yazının kolay bir şekilde yazılması ve ekonomik bir hal alması için papirüs ve parşömene alternatif bir şeyler bulmaya çalışmaya başlandı. Kağıt, milattan sonra 100 yıllarında Çin'de keşfedildi. Milattan sonra 105 yılında Çin'de Han Hanedanlığında görevli olan Ts'ai Lun kağıt üretim endüstrisinin öncülüğünü yaparak kağıt üretimine başladı. Ts'ai Lun, dut kabuğu ve kenevir paçavralarını su yardımı ile ince parçalara ayırmış ve daha sonra suyu uzaklaştırarak güneş altında kurutarak kendi kağıdını üretmiştir. Yapmış olduğu bu çalışma oldukça ilgi görmüş ve Çin'in dört bir yanında kullanılmaya başlanmıştır (Stromer, 1960; Tsien, 1985; Wilkinson, 2012).

1250'li yıllara kadar Avrupalılar hala parşömen kullanıyor ya da Mısır'dan yüksek fiyatlarda kağıt ithal ediyorlardı. Ancak bu durum Mısır'daki kağıt üretim teknolojisi İtalya'ya ulaştığında değişmiştir. 1338'li yıllarda ise Fransızlar kendi kağıtlarını üretmeye başladılar. Avrupalılar kağıt fabrikalarına güç sağlamak için su değirmenlerini kullanmaya başladılar ve böylelikle kağıdı daha ucuza mal ettiler. 1350'li yıllarda ise artık Avrupalılar dünyaya kağıt satmaya başladılar (Thompson, 1978; Barrett, 2008).

1411 yılına gelindiğinde icadından yaklaşık 1000 yıl sonra Almanlar kendi paçavra kağıtlarını üretmeye başladılar. Kağıt üretimini öğrendikten sonra Çin baskı yöntemlerini de öğrenen Almanlardan Gutenberg adında bir kişi 1453 yılında ilk basılı İncil'i üretti. Artık kağıt üretimi neredeyse tüm dünyaya yayıldı (Stromer, 1993; Wilkinson, 2012).

İslam tarihinde ise ilk kağıt fabrikası 793-794 yılında Bağdat'ta kurulmuştur. İslam dünyasında 10. yüzyılda 6 farklı kağıt türünün üretildiği bilinmektedir. Arap ülkelerinde kağıt devlet tekelinde olup renk ve kalite bakımından birkaç çeşit üretilmekteydi. 11. yüzyılda ise Kahire üretimi kağıtlar rağbet görmekteydi. Bu dönemde kağıt, satın alınan malzemenin ambalajında kullanılacak kadar bol miktarlardaydı (Gürboy, 2000). Kağıt üretimi 11. yüzyıldan itibaren Arap ülkelerinden İspanya ve İtalya'ya geçmiş, buralardan da Avrupa'ya yayılmıştır. Kağıtçılığın Avrupa'ya yayılmasında Türklerin etkisinin olduğu düşünülmektedir (Poşul ve Görçelioğlu, 2004).

Kağıt üretiminin endüstriyel hal almasından yıllar önce ilk kağıt makinesi 1799 yılında üretilmiş ve paçavralardan üretilen yazı ve kırtasiye kağıtları geri dönüştürülerek düşük kalitede kartonlar üretilmiştir. Aynı zamanda 1774 yıllarında Almanya-Göttingen'de

kağıt üretimi ile uğraşan Claproth, atık kağıtlardan el yapımı kağıt üretimi prosesi geliştirmiştir. Bu gelişimin en önemli özelliği ise günümüzde mürekkep uzaklaştırma (deinking) sistemlerinde olduğu gibi atık kağıtlardan mürekkep uzaklaştırma işlemi yapan ilk sistem olmasıdır (Putz, 2006).

İğne yapraklı ağaç (İYA) odunlarından elde edilen liflerin uzunluğu yapraklı ağaç odunlarına göre oldukça yüksektir. İYA odun liflerin uzunlukları 3-5 mm ve genişlikleri 30-50 mikron olup bu tür lifler kağıtçılıkta "uzun lifler" grubuna dahil olup kağıt yapımına oldukça elverişlidir. YA odun liflerinin uzunlukları 0.8-1.5 mm arasında, genişlikleri ise 15-30 mikron arasında olup kağıtçılıkta "kısa lifli" hamurları oluşturur (Kırcı, 2003).

19. yüzyılın ilk yarısında mekanik kağıt hamuru üretim yöntemleri, ikinci yarısında ise kimyasal kağıt hamuru üretim yöntemleri keşfedilmiştir. Bu nedenle artık ikincil liflerin kullanılmasına ihtiyaç duyulmamış ve kağıda olan talebin hızla artması ile uzun yıllar boyunca kağıt ve karton üretimi için hammadde olarak odun kullanılmıştır (Sixta, 2006).

Son yıllarda ise azalan orman kaynakları ile birlikte kağıda olan talebin hızla artması ve bu taleplerin karşılanması için Japonya ve Batı Avrupa'nın öncülüğü ile atık kağıtların geri dönüştürülerek tekrar kağıt hamurunda kullanılması büyük bir önem kazanmıştır (McKinney, 1995). Atık kağıtlardan tekrar kağıt üretimi sistemleri yasal yaptırımlar ve ekonomiklik sayesinde günümüzde kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarının vazgeçilmezleri haline gelmiştir.

Kağıt endüstrisinde atık kağıtların (ikincil lif) tekrar geri dönüştürülerek kağıt üretiminde kullanılmasındaki artışların nedenleri aşağıdaki maddeler halinde sıralanabilir (Diesen, 1998, Peşman, 2010):

- Azalan orman kaynaklarının istenilen talebi karşılayamaz hale gelmesi,
- Dünya toplumunun çevre bilincinin artması,
- Kentlerde büyük bir sorun teşkil eden katı atık yükünün giderek artması,
- Atık kağıt kullanımına yönelik kanunların getirilmesi,
- Geniş çaplı geri dönüşüm projelerinin maliyet açısından cazip hale gelmesi,
- Geri dönüşüm teknolojilerindeki (mürekkep giderme, temizleme, ağartma vb.) gelişmelerin hızlanması.

Aşağıda Çizelge 1.1'de 2012-2017 yıllarında dünyada ve ülkemizde üretilen toplam kağıt-karton üretim ve tüketim miktarları görülmektedir (FAO, 2018).

Çizelge 1.1. Dünya ve Türkiye'de kağıt-karton üretim ve tüketim miktarları

Yıllar	Üretim Miktarları (Ton)		Tüketim Miktarları (Ton)	
	Dünya	Türkiye	Dünya	Türkiye
2012	399.060.114	2.784.000	397.229.955	5.132.913
2013	396.751.795	2.850.000	393.191.821	5.139.250
2014	404.071.138	2.900.002	401.880.045	5.214.461
2015	407.015.776	2.920.011	403.068.168	4.833.009
2016	409.029.952	2.950.010	407.338.825	4.854.410
2017	412.645.432	2.930.002	410.906.963	4.767.012

Çizelge 1.1'de belirtilen veriler incelendiğinde 2012 yılında dünyada üretilen kağıt ve karton üretim miktarı yaklaşık 400 milyon ton iken 2017 yılında üretim miktarı %3.4 oranında artarak 412.6 milyon tona kadar ulaşmıştır. Türkiye'de ise 2012 yılında 2.7 milyon ton üretime karşılık 2017 yılında nüfus artışına ve teknolojinin ilerlemesine bağlı olarak üretim miktarında yaklaşık %5.2 oranında artış yaşanmış ve 2.93 milyon ton kağıt ve karton üretimi gerçekleşmiştir.

Aynı Çizelge 1.1'de kağıt-karton tüketim miktarları incelendiğinde ise ülkemizde 2014 yılına kadar artış gösteren tüketim miktarı 2014 yılından sonra düşüşe geçmiştir. Ancak dikkat çeken konu tüketim miktarının üretim miktarından yaklaşık olarak %40 fazla olmasıdır. Bu durum ülkemizin yaklaşık 1.9 milyon ton kağıt-kartonu dışardan ithal ettiğini göstermektedir.

Aşağıda Çizelge 1.2'de ise 2012-2017 yılları arasında kağıt hamuru üretiminde ülkemizde ve dünyada kullanılan hammaddelerin miktarları verilmiştir (FAO, 2018).

Çizelge 1.2. Ülkemiz ve Dünya kağıt hamuru üretiminde kullanılan hammadde miktarları

Yıllar	Dünya (bin ton)			Türkiye (bin ton)		
	Atık Kağıt	Yıllık Bitki	Odun	Atık Kağıt	Yıllık Bitki	Odun
2012	214.099	16.024	171.456	2.379	53	63
2013	215.355	14.459	172.084	2.437	53	65
2014	225.380	14.043	176.237	2.330	53	70
2015	230.528	13.322	176.278	2.346	53	56
2016	234.063	12.331	181.271	2.370	53	70
2017	235.334	11.833	183.988	2.452	53	70

Çizelge 1.2 incelendiğinde dünyada 2012 yılında kağıt hamuru üretiminde kullanılan odun, yıllık bitki ve atık kağıt miktarları sırasıyla 171.4, 16.2 ve 214 milyon tondur. Ülkemizde ise kağıt hamuru üretimin büyük bir kısmı atık kağıtların geri dönüşümünden sağlanmaktadır. Bunun başlıca nedenlerinden biri ise ülkemizde odun ve yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretimi yapan Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikalarının (SEKA) 1998 yılında

özelleştirme kapsamına alınması ve 2004 yılında da üretim faaliyetlerini durdurmasından kaynaklanmaktadır. Ülkemizde odun ve yıllık bitkiler kullanılarak üretilen kağıt hamuru miktarı yaklaşık 110 bin ton olup üretimin büyük bir kısmı Zonguldak Çaycuma'da bulunan özel bir işletmede gerçekleşmektedir. Yukarıda daha önce bahsedildiği gibi orman kaynaklarının korunması ve tüketicilerde çevre bilincinin artmasıyla kağıda olan talebin karşılanmasında genel olarak atık kağıtlar kullanılmaktadır. 2017 yılında ülkemizde yaklaşık olarak 2.45 milyon ton atık kağıt geri dönüştürülmüştür. Türkiye'de beyaz kağıt üretiminde kullanılan ağartılmış kağıt hamurunun ise neredeyse tamamı hazır olarak yurt dışından ithal edilmektedir.

Uluslararası literatürde kağıt ve kartonlar genel olarak Kültürel Kağıtlar ve Endüstriyel Kağıtlar olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Bu gruplar ise aşağıda gösterildiği gibi kendi içinde alt gruplara ayrılmaktadır (Eroğlu ve Usta, 2004).

#### *Kültürel Kağıtlar*

- Yazı Tabı Kağıtları: Üzerine yazı yazılabilir ve baskı yapılabilir nitelikte kağıtlardır. Kompozisyon itibarıyla kimyasal selülozdan veya kimyasal selüloz ile mekaniksel odun hamurundan oluşmaktadır. Ayrıca bu kağıtlara kullanım amacına bağlı olarak kaplama (kuşeleme) işlemi uygulanmaktadır.
- Gazete Kağıdı: Yüksek oranda mekaniksel odun hamuru ile düşük oranlarda kimyasal selüloz ihtiva eden ve özellikle gazete basımı için kullanılan kağıtlardır.

#### *Endüstriyel Kağıtlar*

- Sargılık Kağıtlar: Selüloz, atık kağıt ve odun hamurundan elde edilen ambalaj malzemesi olarak kullanılan kağıtlardır.
- Temizlik Kağıtları: Selüloz ve atık kağıttan, az miktarda odun hamuru (CTMP, TMP) içeren düşük gramajlı kağıtlardır.
- Kraft Torba Kağıdı: Beyazlatılmamış ya da beyazlatılmış kraft selülozdan yapılan çok dayanıklı ambalaj kağıdıdır.
- Oluklu Mukavva Kağıtları: Bir veya daha fazla oluklu tabakanın alt ve/veya üst yüzeylerinin düz tabaka (kraft liner) ile kaplanmasıyla meydana gelen bir üründür. Ambalaj kutularının üretiminde ve kırılğan eşyanın paketlenmesinde seperatör ve destekleyici olarak kullanılır.
- Kartonlar: Yüksek gramajlı, kalın, tek veya çok katlı olabilen kağıtlardır. Kullanım amacına bağlı olarak çok çeşitli adlarda ve özelliklerde üretimi yapılmaktadır.
- Sigara ve İnce Özel Kağıtlar: Genellikle kendir, keten, jüt ve paçavra selülozdan üretilen yüksek mukavemetli ve düşük gramajlı kağıtlardır.

Aşağıda Çizelge 1.3 ve 1.4'te Türkiye Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı'ndan alınan kağıt ve karton alt gruplarına ait üretim ve tüketim miktarları (ton) verilmiştir (SKSV, 2018).

Çizelge 1.3. Son beş yılda ülkemizde üretilen kağıt ve karton alt grupların üretim miktarları

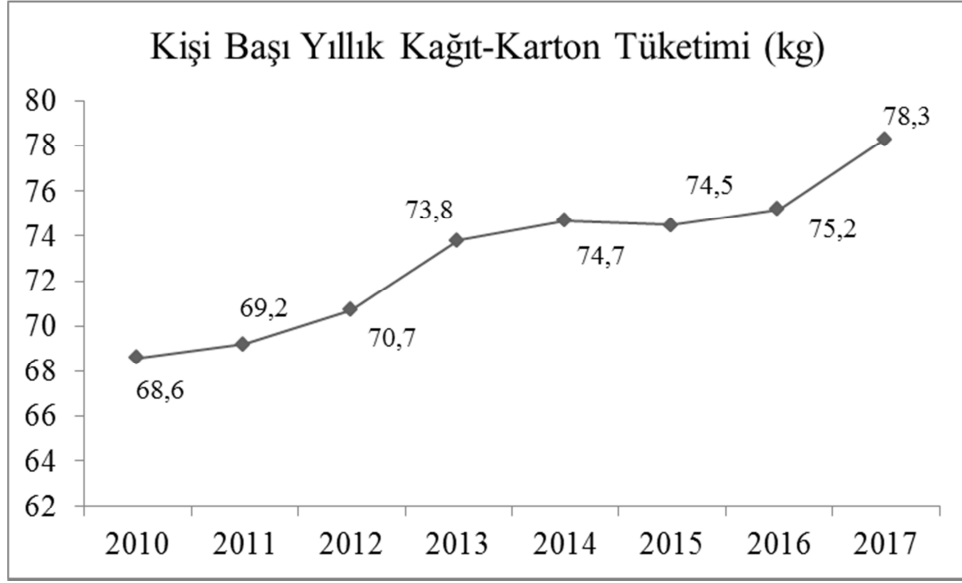
Kağıt-Karton Alt Grupları	2013	2014	2015	2016	2017
Gazete Kağıdı	836	0	0	0	0
Yazı Tabı Kağıtları	257.000	262.650	232.500	237.100	247.000
Sargılık Kağıtlar	83.081	96.303	80.000	75.000	77.750
Oluklu Mukavva Kağıtları	1.609.215	1.842.447	2.190.028	2.280.352	2.514.534
Kartonlar	568.407	459.550	577.291	614.989	643.342
Temizlik Kağıtları	568.861	584.827	660.487	811.572	869.197
Sigara ve İnce, Özel Kağıtlar	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Toplam	3.092.400	3.250.777	3.745.306	4.024.013	4.356.823

Çizelge 1.3 ve 1.4 karşılaştırıldığında 2013 yılında yaklaşık 2.5 milyon ton, 2017 yılında ise 1.9 milyon ton farklı türlerde kağıt ve kartonların ithal edildiği anlaşılmaktadır. Ülkemizdeki nüfus artışı ve teknolojik gelişmelerden dolayı kağıt tüketimi her geçen gün artış göstermektedir. Aynı zamanda 2013 yılında yaklaşık 3 milyon ton kağıt üretimi gerçekleştirilirken 2017 yılında %40.9 oranında artış göstererek 4.4 milyon ton kağıt ve karton üretilmiştir.

Çizelge 1.4. Son beş yılda ülkemizde üretilen kağıt ve karton alt grupların satış miktarları

Kağıt-Karton Alt Grupları	2013	2014	2015	2016	2017
Gazete Kağıdı	435.191	390.636	346.353	261.814	224.145
Yazı Tabı Kağıtları	1.204.143	1.206.573	1.177.169	1.202.181	1.203.430
Sargılık Kağıtlar	334.195	351.404	329.139	288.791	344.859
Oluklu Mukavva Kağıtları	2.261.136	2.394.251	2.468.107	2.608.233	2.786.315
Kartonlar	1.000.810	1.003.515	1.026.093	1.078.303	1.180.065
Temizlik Kağıtları	402.222	438.268	494.484	539.566	560.588
Sigara ve İnce, Özel Kağıtlar	19.824	21.358	23.634	25.031	26.943
Toplam	5.657.521	5.806.005	5.864.979	6.003.919	6.326.345

Ancak, Çizelge 1.3 ve 1.4'ten de anlaşılacağı gibi ülkemizin üretim kapasitesi tüketim miktarını karşılayamamaktadır. Ülkemizde kişi başı kağıt-karton tüketim miktarı 2010 yılında 68.6 kg'dır. Bu oran her yıl artış göstermiş (Şekil 1.1) ve 2017 yılında %14.1'lik bir artışla 78.3 kilogramı bulmuştur.



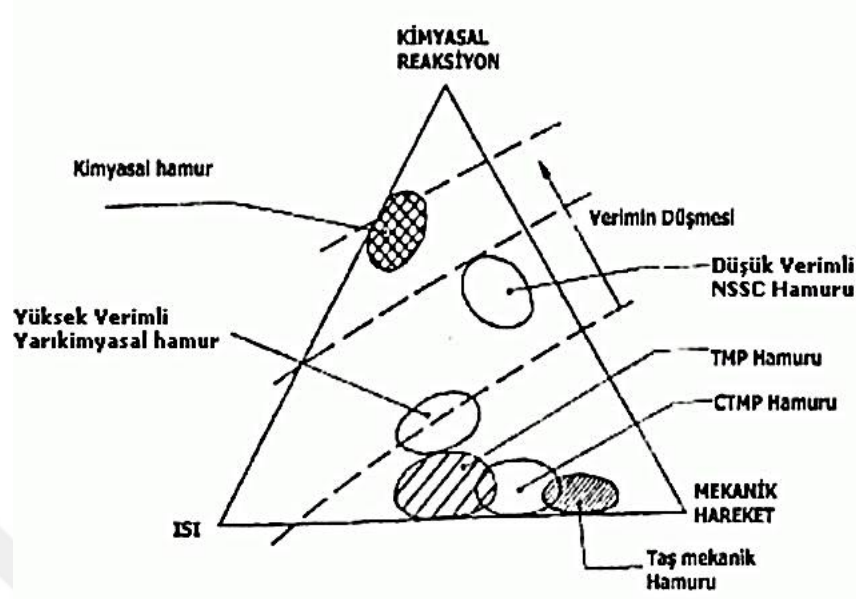
Şekil 1.1. Türkiye'de kişi başı yıllık kağıt-karton tüketim miktarları

### 1.1. Kağıt Hamuru Üretimi

Kağıt hamuru, yazı ve baskı kağıtları, ambalajlama ve paketlemede kullanılan her türlü kağıt, karton ve mukavvalar ile temizlik kağıtları olarak adlandırılan kağıt mendil, peçete, tuvalet kağıdı ve kağıt havlu yapımında kullanılan değerli bir ara üründür. Kağıt hamuru bunlardan başka endüstride kullanılan farklı özellikteki kağıtların yapımında kullanılabilmesi gibi, selüloz içeriği zenginleştirildikten sonra kimyasal yoldan modifikasyona uğratarak tekstil, plastik, gıda, kozmetik ve eczacılık gibi endüstriler için ana hammadde kaynağı olarak da kullanılabilir (Tutuş, 2000; Eroğlu ve Usta, 2004). Kağıt üretiminde birincil (bakir, virgin) ve ikincil lifler kullanılmaktadır. Birincil lifler, kimyasal yöntemler ile odundan üretilen ve ilk kez kağıt üretiminde değerlendirilen uzun, sağlam ve esnek liflerdir. İkincil lifler ise atık kağıtlardan geri kazanılan kısa, az esnek ve geri kazanım sayısı arttıkça bu özellikleri ve sağlamlığı düşen liflerdir.

Bitki dokusundaki lifsel yapı gösteren hücreler orta lameldeki bağlayıcı kuvvetlerin etkisi ile sıkı bir şekilde birbirlerine yapışmış durumdadır. Odunun bilinen sert yapısının oluşmasından sorumlu madde hücre çeperinde olduğu gibi orta lamelde bulunan ve bir polimer olan lignindir (Kleppe,1970; Sjöstrom, 1993). Kağıt hamuru üretiminde amaç, liflere fazla hasar vermeden, ekonomik bir yolla, çevreyi kirletmeden ligninin bu bağlayıcı kuvvetlerini yok etmek ve lifsel yapıdaki hücreleri serbest hale getirmektir. Yapılan bir hesaplamada dünyada kağıt hamuru üretimi için odundan günde  $2 \times 10^{14}$  lif serbest hale getirilmektedir (Kırcı, 2003).

Ligninin lifler arası bağlantı kuvvetlerini zayıflatmanın veya tümüyle yok etmenin bilinen üç yolu bulunmaktadır (Şekil 1.2):



Şekil 1.2. Kağıt hamuru üretim yöntemlerinin kimyasal enerji, ısıl enerji ve mekanik enerji kullanımlarına göre pozisyonları ve verim-kalite karşılaştırması

Kimyasal reaksiyonlar: Lignini kimyasal olarak çözme veya alkali çözeltilerle hücre çeperini şişirip lignin-hücre çeperi bağını gevşetme,

Isı enerjisi: sıcaklık uygulayarak lignini yumuşatma ve plastik hale getirme,

Mekanik enerji: Odun yapısından lifleri mekanik kuvvet uygulayarak koparma ve sıyırma.

Kağıt hamuru üretim yöntemlerini dört grup altında incelemek geleneksel hale gelmiştir:

Kimyasal yöntemler (Soda, kraft (sülfat), sülfite ve organosolv yöntemler), Yarı kimyasal yöntemler (NSSC, yüksek verimli sülfite ve kraft yöntemleri), Mekanik yöntemler (Taşlı liflendirici ve rafinör kullanan yöntemler) ve Biyolojik yöntemler

Aşağıda Çizelge 1.5'te kağıt hamuru üretim yöntemlerinin özeti verilmiştir (Biermann, 1993).

Çizelge 1.5. Kağıt hamuru üretim yöntemlerinin özeti

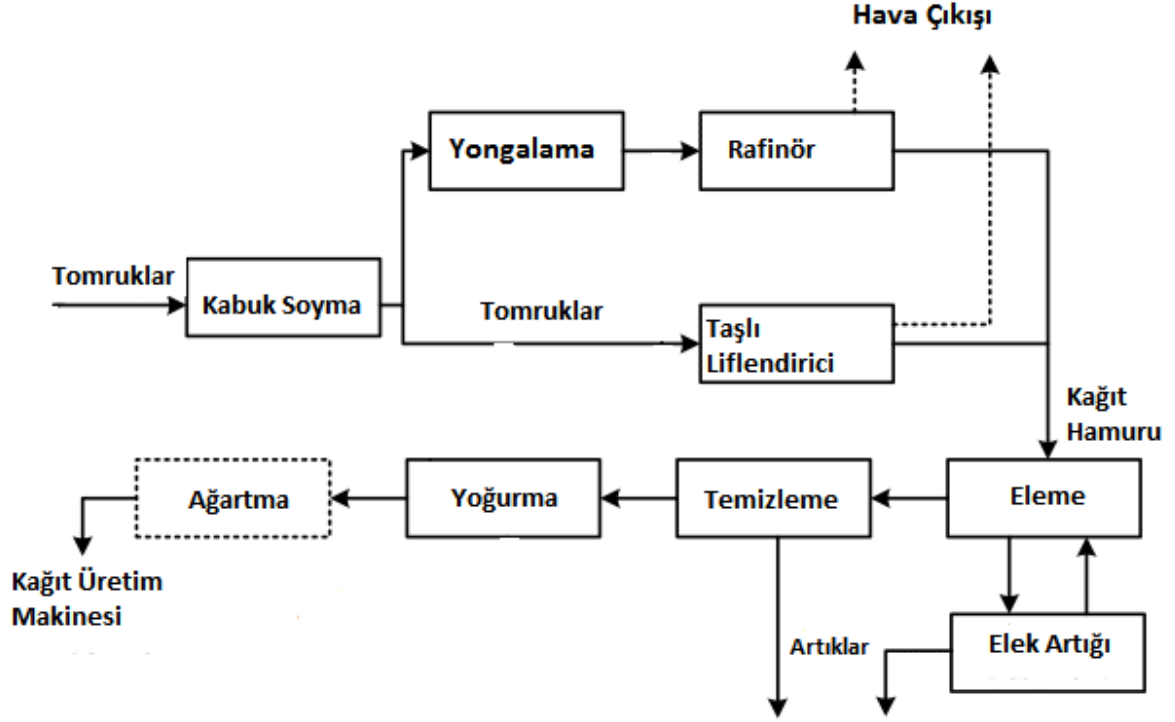
Proses	Kimyasallar	Türler	Hamur Özellikleri	Kullanım Yerleri	Verim (%)
Mekanik Yöntem	Kimyasal kullanılmıyor. Tomruklar için taşlı liflendirici, yongalar için rafinör	Kavak gibi yapraklı ağaçlar veya ladin, göknar gibi açık renkli iğne yapraklı ağaçlar	Yüksek opaklık, hacimli, düşük mukavemet ve parlaklık	Gazete kağıdı, kitaplar, magazinler	%92-96
Kimyasal-Mekanik Yöntem	CTMP; ılıman reaksiyon NaOH veya NaHSO <sub>3</sub>		Ortalama mukavemet		%88-95
Sülfat Yöntemi pH 13-14	NaOH + Na <sub>2</sub> S (odunda %15-25), yüksek oranda kimyasal geri kazanımı, sülfür kokusu	Tüm odunlarda	Yüksek mukavemet, koyu kahverengi kağıt hamuru	Çanta, ambalaj, karton, ofis kağıdı	Kahverengi kağıt hamurları için %65-70; ağartılabilir hamurlar için %47-50; Ağartmadan sonra %43-45
Sülfat, asit veya bisülfat pH 1.5-5	Ca <sub>2+</sub> , Mg <sub>2+</sub> +Na <sup>+</sup> veya NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> iyonları ile H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kavak ve huş gibi yapraklı ağaçlar ve Douglas göknarı hariç reçinesiz iğne yapraklı ağaçlar	Açık kahverengi kağıt hamuru, yüksek parlaklığa kadar kolay ağartılabilir, krafta göre düşük mukavemet, yüksek verim	Kaliteli kağıtlar, temizlik kağıtları, yüksek mukavemet isteyen gazete kağıtları, parlak kağıtlar	Ağartılabilir hamurlar için %48-51; ağartma sonrası %46-48
	Mg <sub>2+</sub> iyonları ile	Hemen hemen tüm türler, tercihen ladin ve göknar türleri	Yukarıdaki ile aynı özelliklerde ayrıca daha parlak ve biraz daha mukavemetli	Gazete kağıtları, kaliteli kağıtlar vb.	Ağartılabilir hamurlar için %50-51; ağartma sonrası %48-50
Yarı kimyasal Yöntem (NSSC) pH 7-10	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tercihen yapraklı ağaçlar, titrek kavak, meşe, karaağaç, huş; Douglas göknarı testere artığı/yongaları	İyi sertlik ve kaplanabilir	Fluting kağıtları	%70-80
Biyolojik Yöntem	Beyaz Çürüklük Mantarları	Hemen hemen tüm türler	Ortalama mukavemet	Kaliteli kağıtlar	-

### 1.1.1. Mekanik yöntemlerle kağıt hamuru üretimi

Mekanik hamur üretiminde hedef odunu oluşturan lifsel yapıdaki hücreleri mekanik güç kullanarak serbest hale getirmektir. Bu esnada odun bileşenlerinde çok az kayıp meydana geldiğinden verim yüksektir. Lignin ayrılmadığı için lifler katıdır. Mekanik işlem sırasında liflerde kalıcı hasar ve parçalanma meydana gelmektedir. Bu nedenle mekanik hamurdan üretilen kağıtların direnç özellikleri kimyasal hamurlardan belirgin şekilde daha düşüktür (Cooper ve Kurdin, 1987).

Aşağıda Şekil 1.3'te mekanik kağıt hamuru üretiminin ana aşamaları basitleştirilmiş şekilde gösterilmiştir.





Şekil 1.3. Mekanik Kağıt Hamuru Üretimi Aşamaları

Mekanik kağıt hamuru üretiminde iki ana yöntem vardır. İlki taşlı liflendiricide mekanik kağıt hamuru üretimidir. Bu yöntemde hammadde tomruklar halinde suyla birlikte taşlı liflendiriciye basınçlı bir şekilde verilmektedir. İkincisi ise rafinör mekanik hamur üretimidir. Bu yöntemde ise odun yongaları liflendirilmek üzere rafinör disklerine gönderilmektedir. Taşlı liflendiricide yapılan kağıt hamuru üretiminde kırıntılar ve zarar görmüş liflerin oranı çok olurken hamurların optik ve yüzey özellikleri daha iyidir. Rafinörde üretilen kağıt hamurları ise yüksek oranda zarar görmemiş uzun lifler içermekte ve bu nedenle daha dirençli kağıtlar üretilebilmektedir (Leask ve Kocurek, 1987).

Bu yöntemler de kendi aralarında alt başlıklara ayrılmaktadır. Bunlar;

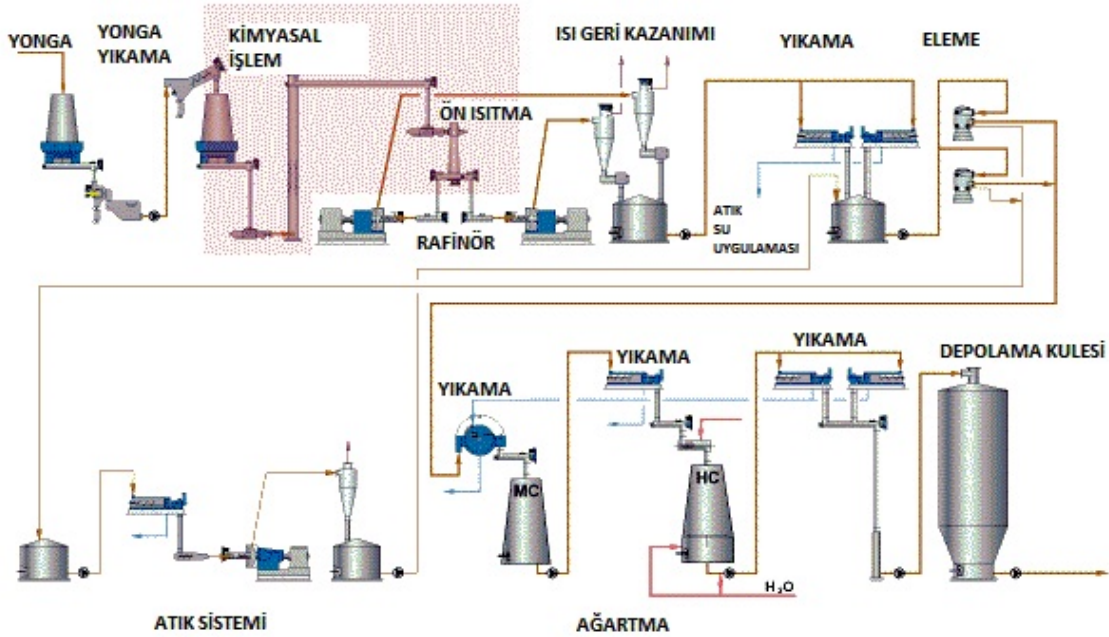
- Taşlı liflendiricide üretilen hamurlar
  - Taş mekanik odun hamuru (SGW, GW)
  - Basınçlı taş mekanik hamuru (PSGW)
- Rafinörde üretilen mekanik hamurlar
  - Rafinör mekanik hamuru (RMP)
  - Termomekanik hamur (TMP)
  - Kimyasal mekanik hamur (CMP, CRMP)
  - Kimyasal termomekanik hamur (CTMP)

Günümüzde mekanik kağıt hamuru üretiminde kullanılan en yaygın yöntem ise Kimyasal Termomekanik Kağıt Hamuru Üretim (CTMP) yöntemidir (Smook, 1992).

### 1.1.1.1. Kimyasal termomekanik kağıt hamuru üretimi (CTMP)

CTMP, odun yongalarının rafinöre aktarılmadan önce kimyasallarla muamele edilmesi işlemidir. Yongaların kimyasallarla muamele edilmesi liflerin ayrılma sırasında daha az zarar görmesini sağlamak ve böylelikle daha uzun lifler, daha fazla lif içeriği ve daha az kırıntı oluşmaktadır. CTMP yöntemi ile hem daha esnek lifler (daha yüksek yoğunlukta, patlama ve kopma dirençleri yüksek kağıtlar) elde edilmekte hem de termomekanik kağıt hamurlarına (TMP) göre daha parlak kağıt hamuru elde edilebilmektedir (Kramer ve ark., 2009).

CTMP yönteminde yongalara %2-5 oranlarında sodyum sülfid ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ve çelat maddeleri 9-10 pH aralığında penetre edilmektedir. Karışım 2 ila 5 dakika boyunca 120-130 °C'de sıcaklıkta muamele edilir ve ardından rafinöre aktarılır. Genel olarak ağartılmamış iğne yapraklı ağaç odunundan %86-90 arasında verim elde edilmektedir. Yonga sıcaklığını stabil tutmak ve yongalar içerisindeki havayı uzaklaştırmak için ön-buharlama işlemi yapılmaktadır. Aşağıda Şekil 1.4'te CTMP kağıt üretim diyagramı detaylı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 1.4. CTMP Kağıt Hamuru Üretim Diyagramı

CTMP, ağartma işleminden önce yüksek parlaklıkta hamurlar elde edilmesine olanak sağlar ve bu hamurlar gıda paketlenme ve emici özellik istenen kağıtların üretimine oldukça uygundur. Bu yöntemde ilk aşamada rafinör hızının artırılması ve sülfite çözeltisinin pH'sının düşürülmesi ile enerji tüketiminde tasarrufa gidilebilmektedir (Martin ve ark., 2000).

### **1.1.2. Yarıkimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi**

Yarıkimyasal kağıt hamuru iki kademeli bir işlemi gerektirmektedir. Önce yongalar kimyasal madde çözeltisiyle ılımlı bir pişirme işlemine tabi tutulup hemiselülozlar ve lignin kısmen uzaklaştırılıp yongalar yumuşatılır. Daha sonra rafinör kullanılarak liflendirilir (Biermann, 1993).

İşlem prensip olarak kimyasal mekanik hamur (CMP) üretimine benzemekle birlikte, ondan daha fazla kimyasal madde kullanımı, işlemin kimyasal hamur üretimine benzer olarak kapalı bir kap içerisinde yapılması ve hamur veriminin %65-80 arasında olması ile ayrılır. Diğer taraftan kimyasal hamurlar ile karşılaştırıldığında, yarı kimyasal hamur hemiselüloz ve kalıntı lignin miktarı yönünden daha zengindir. Dolayısıyla hamur verimi kimyasal hamurlara göre daha yüksek, kalite özellikleri ise daha düşüktür (Bajpai, 2010).

Yarıkimyasal hamur üretiminin iki esas amacı bulunmaktadır:

- Kimyasal hamura göre daha yüksek verimde, orta derecede kalite özelliklerinde hamur üretmek, böylece odun hammaddesini daha az kayıpla, verimli kullanmak ve kağıt hamurunun üretim maliyetini azaltmak,
- Kimyasal hamur üretiminde fazla tercih edilmeyen yapraklı ağaç odunlarından, iğne yapraklı ağaç odunlarınıninkine yakın özellikte hamur üretmek.

Dünyada yaygın uygulamaya girmiş en eski ve en iyi tanınan yarıkimyasal kağıt hamuru üretim yöntemi nötral sülfite yarıkimyasal (NSSC) yöntemidir. Bununla birlikte, esasen kimyasal hamur üretim yöntemleri olarak bilinen asit sülfite, bisülfite ve kraft yöntemlerinin standart uygulamalarında bazı değişiklikler yapılarak verimi %70'in üzerinde olan hamurlar üretir hale getirilebilir (Biermann, 1993; Bajpai, 2010).

### **1.1.3. Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi**

Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretiminde amaç odun bünyesinden lignini çözerek uzaklaştırmaktır (delignifikasyon = lignin uzaklaştırma). Böylece hem lifler hiçbir

mekanik işleme gerek kalmadan serbest hale geçmekte hem de hücreler yumuşayarak kağıt yapımına elverişli duruma gelmektedir. Kimyasal yöntemlerle elde edilen hamurların verimi düşük; kalite özellikleri iyidir. Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi 4 farklı şekilde yapılabilmektedir (Kırcı, 2003). Bunlar;

- Sülfat (Kraft) Yöntemi
- Sülfite Yöntemi
- Soda Yöntemi
- Organosolv Yöntemler

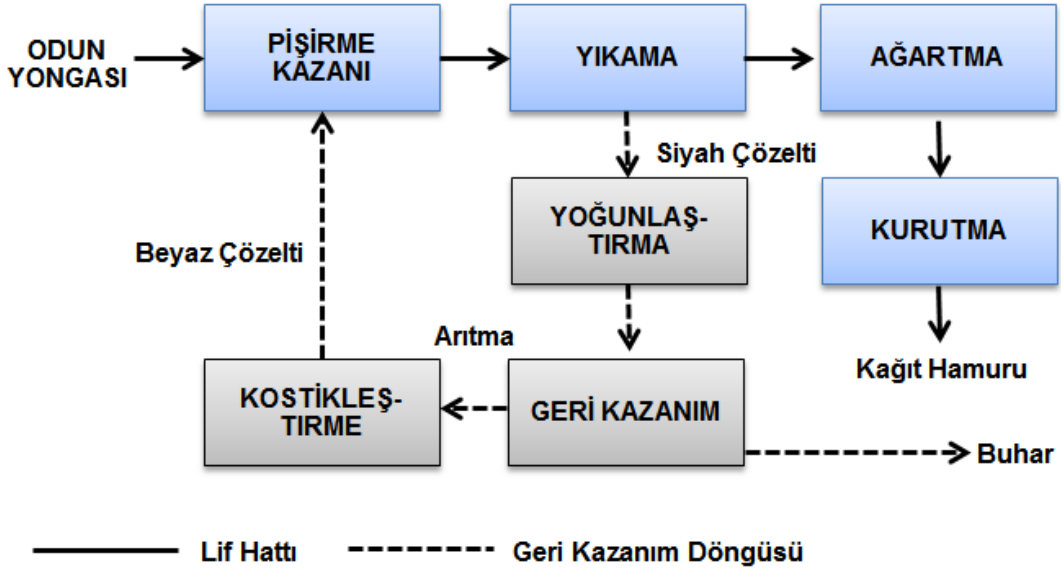
Günümüzde en fazla kullanılan yöntemlerden ilki Sülfat yöntemi ikincisi ise Soda yöntemidir. Sülfat yöntemi ile elde edilen kağıt hamurları diğer yöntemlerle elde edilenlerden daha kaliteli ancak daha koyudur. Soda yöntemi ise hem maliyet hem de çevre açısından uygunken aynı zamanda da sülfat hamurlarına nazaran daha açık renklidir.

#### **1.1.3.1. Sülfat (Kraft) yöntemi ile kağıt hamuru üretimi**

Kimyasal kağıt hamuru üretim yöntemlerinden biri olan sülfat yöntemi dünyada en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde amaç lifleri bir arada tutan ve büyük bir kısmını ligninin oluşturduğu orta lameli kimyasal yolla çözerek lifleri bireysel hale getirmektir. Bu sayede lifler daha esnek bir hal almış olur (Casey, 1979; Smook, 1992; Kırcı, 2003). Bu yöntemle lifleri bireysel hale getirmek için mekanik enerji kullanılmamakta ve dolayısıyla lifler mekanik bir hasara uğramamaktadır. Bu nedenle, yarı kimyasal ve mekanik yöntemlerden elde edilen hamurlara göre, bu yöntemle elde edilen hamurlardan üretilen kağıtların lifler arası bağları daha kuvvetlidir. Bu özelliği sayesinde de kağıtların mukavemet özellikleri diğer yöntemlere göre daha yüksektir (Fengel ve Wegener, 1989; Kırcı, 2003).

Sülfat yöntemine aynı zamanda Kraft yöntemi de denilmektedir. Bunun nedeni sülfat yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının daha sağlam olması ve Kraft kelimesinin Almanca ve İsveççe dillerinde “güçlü-sağlam” anlamına gelmesidir. Kraft yöntemi Danzig (Almanya)’de Carl F. Dahl tarafından 1879 yılında keşfedildi. 1884 yılında patenti alınan bu yöntem ilk olarak 1890 yılında İsveç’te bir kağıt fabrikasında kullanılmaya başlandı (Biermann, 1993). 1930 yıllarda geri kazanım sistemi Tomlinson tarafından icat edilmesi ile de Kraft yöntemi daha popüler bir hal almaya başladı (Sjöström, 1993). Bu sistem, ağartma proseslerinde kullanılan kimyasallar dışında kapalı sistem çalışan Kraft kağıt

hamuru fabrikalarında kullanılan kimyasalların geri kazanımı ve yeniden kullanımını mümkün hale getirdiği için sülfat yönteminin yerini almaya başlamıştır.



Şekil 1.5. Sülfat (Kraft) pişirme yöntemine ve geri kazanıma ait basitleştirilmiş iş akışı

Şekil 1.5'te sülfat pişirme yöntemine ve geri kazanım döngüsüne ait iş akışı sıralı bir şekilde verilmiştir. Pişirmeyi takiben harcanan siyah çözelti kağıt hamurundan yıkanmakta ve birkaç aşamada tekrar pişirme kimyasalı olarak kullanılmak için geri kazanılmaktadır.

Kraft yönteminde genel olarak NaOH ve Na<sub>2</sub>S kimyasalları kullanılmaktadır. Kimyasal madde oranı yarı kimyasal kağıt hamuru elde edildiğinde %6-10 ve kimyasal hamur elde etmek için de %10-15 arasında alınmaktadır. Maksimum sıcaklık 165-170 °C ve bu sıcaklıkta pişirme süresi 2 saattir. Endüstriyel uygulamalarda çözelti/yonga oranı 3/1 ile 3.5/1 dolaylarındadır (Rydholm,1965; Casey,1996; Ateş, 1999).

Kraft pişirme yönteminin birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir (Huş, 1969; Eroğlu, 1986; Kırıcı, 2003):

- Neredeyse tüm odun türleri (özellikle reçineli ağaç odunları ve yapraklı ağaç odunları) kolaylıkla bu yöntem ile kağıt hamuru üretiminde kullanılabilir.
- Pişirme işlemi sırasında kullanılan süre oldukça kısadır.
- Reçineden kaynaklı sorunlar kolaylıkla çözülebilir.
- Elde edilen kağıt hamurları yüksek parlaklık değerlerine kadar ağartılabilir.
- En önemli avantajlarından birisi kullanılan pişirme çözeltilerinin geri kazanılabilmesidir.

- Geri kazanma sırasında enerji üretimi sağlanmakta ve özellikle hava ve su kirliliği minimize edilmektedir.

Bu avantajların yanı sıra bazı dezavantajlarda bulunmaktadır. Bunlar ise şu şekilde sıralanabilir ( Kırıcı, 2003):

- Bu yöntemi kullanarak kağıt hamuru üretecek fabrikanın kurulum maliyeti oldukça yüksektir.

- Pişirme çözeltisinde kullanılan kükürtlü bileşiklerin pişirme sırasında havayı kirlletmekte ve kötü kokular yaymaktadır.

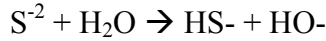
- Pişirme sonrası elde edilen hamurun renginin koyu olması sonucu ağartılması güçleşmektedir.

- Hamurların dövme kabiliyetleri düşük olduğundan dövme işlemi sırasında harcanan enerji artmaktadır.

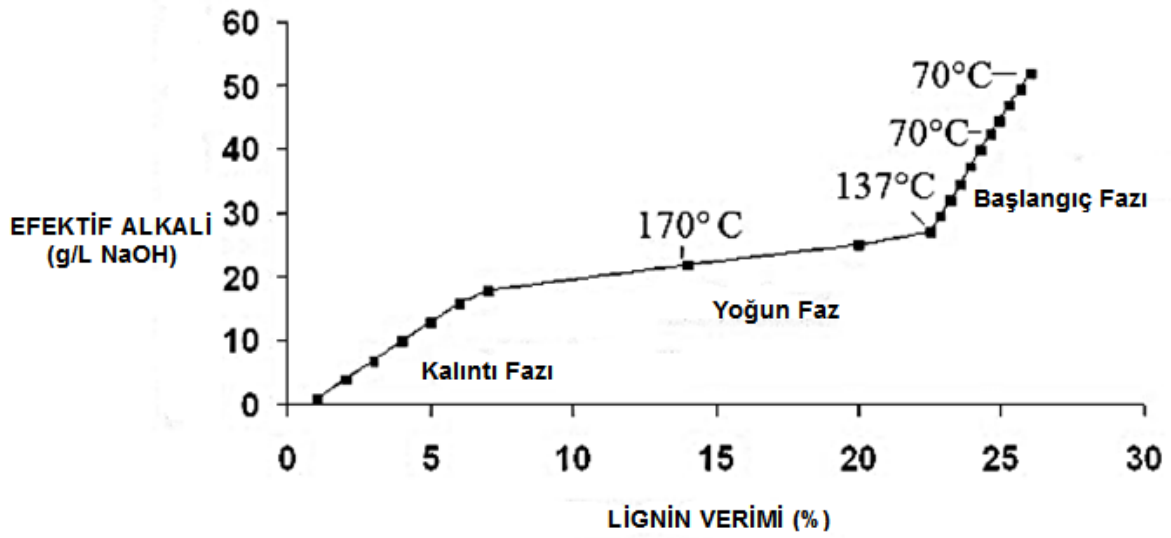
### **Sülfat (Kraft) pişirme yönteminin kimyası**

#### **Lignin reaksiyonları**

Bilindiği üzere Kraft pişirmesinde başlıca kullanılan kimyasal maddeler NaOH ve Na<sub>2</sub>S'dir. Bu kimyasalların kullanıldığı sulu çözeltiler için ise aşağıdaki eşitlik geçerlidir (Sjöstrom, 1993).



Pişirme kimyasalları olarak HS<sup>-</sup> ve HO<sup>-</sup>, lignin fenolik bağlarının ön hidrolizi ve lignin ve karbonhidratların alkalen degradasyonu ile oluşan asitlerin nötralizasyonunda bağımsız birer fonksiyon olarak bilinmektedir (Casey, 1996). Aynı zamanda lignin ile olan bu ana reaksiyonların yanı sıra odundan lignin uzaklaştırma (delignifikasyon) işlemi de hızlanmaktadır. Bu hızlanmaların başlıca nedenleri ligninin indirgenmesi ve lignin fragmentleri veya serbest radikaller arasındaki çapraz bağların sonucunda meydana gelmektedir. Sülfür veya hidrosülfür iyonlarının kraft pişirmesi sırasında önemli birer fonksiyon olduğunu gösteren bulgulardan en önemlisi; benzil alkoller içerisindeki hidroksil grupları gibi reaktif grupları bloke ederek lignin fragmentlerinin kondenzasyonunu azaltmalarıdır. Pişirme işlemi süresince tükenen pişirme reaktifleri önemli miktarda ligninin uzaklaştırmasına ve hamur özelliklerinin iyileştirilmesini sağlar (Kleppe,1970; Sjöstrom, 1993). Kraft pişirme işlemi sırasında üç adet belirgin faz mevcuttur (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Kraft pişirmesinde ligninin delignifikasyonu sonucu oluşan fazlar

İlk aşama olan başlangıç fazında, lignini çözmek için gerekli kimyasal maddeler yonga içerisine girerek lignini parçalamaya başlar. Bu evrede odundan uzaklaştırılan lignin miktarı oldukça azdır. Delignifikasyon reaksiyonlarının arttığı ve odun yongasından aşırı ölçüde ligninin ayrıldığı ikinci faza yoğun faz denilmektedir. Bir süre sonra odundan lignin uzaklaşmasının hızı giderek azalır ve delignifikasyon eğrisi yatayla paralele yakın bir eğim göstermeye başlar. Bu evrede yalnızca hücre çeperi içerisindeki kalıntı lignin çözültüye geçmeye başlar. Kalıntı delignifikasyonu denilen bu aşamada karbonhidrat bozunma reaksiyonları da hızlanmaya başlar (Kleppe, 1970; Casey, 1996; Sjöstrom, 1993) .

### Karbonhidrat reaksiyonları

Kraft pişirmesi sırasında hemiselülozların büyük bir kısmı çözülmektedir. Özellikle galaktoglukomannanlar ksilanlara göre daha fazla etkilenmektedir. Hemiselülozlardaki bu çözünme olayı pişirme sırasında oluşan soyulma ve alkali hidroliz reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Soyulma düşük sıcaklıklarda (>100 °C) hemen başlarken (birincil soyulma), alkali hidrolizi daha yüksek sıcaklıklarda (>140 °C) etkili olmaktadır. Hidrolizden sonra soyulma reaksiyonu (ikincil soyulma) tekrar aktif hale gelmektedir. Prensipte selüloz aynı reaksiyonların serisine uğramaktadır. Bununla birlikte molekül zincirinin uzunluğundan dolayı, selülozun verim kaybı düşük olmaktadır (Kırcı, 2003; Kleppe, 1970).

Kraft pişirmesindeki delignifikasyon ile verim kaybı profili yakından incelendiğinde hemiselülozun büyük bir kısmı henüz ısıtma periyodunda yoğun delignifikasyondan önce

uzaklaşmaktadır. Delignifikasyon ile ilgili diğer şiddetli karbonhidrat çözünmesi pişirmenin sonunda gözlemlenmektedir. Bu nedenle verim kaybına karşı alınacak tedbirler pişirmenin başında ve sonunda yapılmalıdır (Casey, 1979; Fengel ve Wegener, 1989).

Pişirmenin başında meydana gelen soyulma reaksiyonları karbonhidratların aldehit (yarı-asetal) uç gruplarının oksidasyonu veya indirgenmesi ile asgari düzeye getirilebilmektedir. Polisülfür, borlu bileşikler ve antrakinon gibi katkı kimyasalları ile bu uç gruplar stabil karboksil gruplarına dönüştürülerek indirgenebilir. Kullanılan katkı kimyasalları oranlarına bağlı olarak verim %3 ve üzeri yükseltilebilmektedir (Atik ve İmamoğlu, 2006).

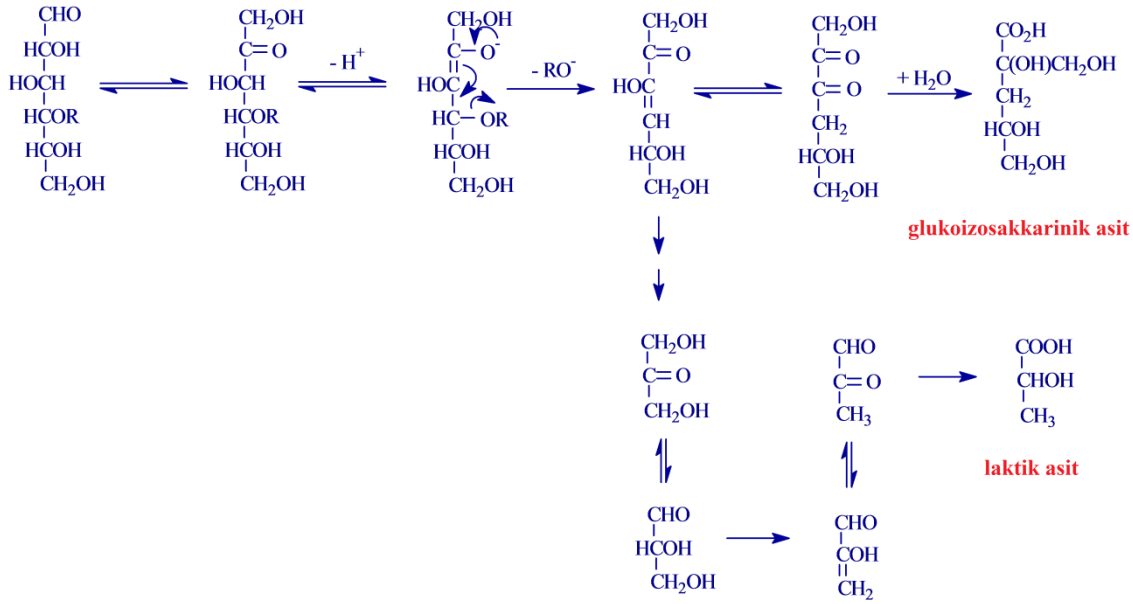
Pişirme esnasında aldehit uç grupların indirgenmeye elverişlidir, ancak ekonomiklik açısından çok uygun değildir. Bu amaçla çok az katkı maddesi kullanılabilir. Borlu bileşikler bu maddelerden birisidir. Ancak verim artırma işlemleri aynı zamanda kimyasal maliyetini de arttırmaktadır. Soyulma reaksiyonunu durdurmak için birçok denemeler yapılmakta ve halen çok sayıda çalışmaya konu olmaktadır (Gülsoy ve Eroğlu, 2011).

Son zamanlarda gelişen teknolojiler ile kraft pişirmelerinde verim açısından ilerlemeler kaydedilmiştir. Bunun başlıca sebepleri ise pişirme işlemlerinde düşük sıcaklık ve alkali oranı kullanılarak ikincil soyulma reaksiyonunu minimize etmektedir. Ancak, verim artışını sağlamak için kullanılan yöntemler her ne olursa olsun, kağıt hamurunun direnç özelliklerini ters yönde etkileyebileceği de unutulmamalıdır (Gülsoy ve ark., 2016).

### **Soyulma reaksiyonu**

Kraft pişirmesinde sıcaklık 100 °C'ye ulaştığında soyulma reaksiyonları (peeling) başlamaktadır. Soyulma reaksiyonu polisakkarit zincirinin indirgen uç kısımlarında başlayarak monomerleri ana zincirden birer birer ayırmaktadır (Şekil 1.7). Bu evrede (birincil soyulma) polimerizasyon derecesinde düşüşler ve verimde azalmalar meydana gelmektedir (Tutuş, 2000).





Şekil 1.7. Kraft pişirmesinde meydana gelen soyulma reaksiyonu

Soyulma reaksiyonu sonucu oluşan asitler kraft pişirmesinde meydana gelen aşırı alkali tüketiminden kaynaklanmaktadır. Selülozun soyulma reaksiyonunda uçtaki glukoz birimi alkalen koşullarda fruktoz tipine izomerize olur. Bu da  $\beta$ -alkoksi eliminasyonu ile koparak ayrılır. Aynı zamanda indirgen bir yeni uç grupta deoksi bir bileşik meydana gelir. Alkalen koşullarda bu deoksi bileşik izomerizasyon yoluyla izosakkarinik aside dönüşür, fakat önemli bir kısmı da fragmentasyonla özellikle yüksek sıcaklıkta gliseraldehid verecektir. Gliseraldehit de çeşitli reaksiyon evreleri sonucu süt asidine dönüşmektedir (Hafizoğlu, 1982).

Birçok araştırmada ortaya konulmuştur ki zincirin stabilizasyonundan önce selülozun soyulma reaksiyonunda 45–65 zincir ünitesi koparak ayrılır. Genellikle bunun soyulma ve stabilizasyon reaksiyonları arasındaki reaksiyon hızı farkından kaynaklandığı kabul edilmektedir (Hafizoğlu, 1982).

### Hidroliz reaksiyonu

Pişirme sırasında selüloza zarar veren ikinci reaksiyon ise hidroliz reaksiyonudur. Alkalin hidroliz reaksiyonları pişirme sırasında sıcaklığın 140 °C'nin üzerine çıkması ile başlar. Bu reaksiyon ile polisakkarit zincirinde kopmalar başlamakta ve dolayısıyla polimerizasyon derecesinde düşüşler meydana gelmektedir. Aynı zamanda molekül zincirindeki soyulma reaksiyonuna karşı hassas olan yeni indirgen uç grupların oluşmasına neden olur. Genel olarak da alkalin hidroliz reaksiyonlarını ikincil soyulma reaksiyonu

takip etmektedir. Zincirlerde meydana gelen kısaltmalar sonucu selülozun çözünürlüğü artmakta ve dolayısıyla verim kayıplarına neden olmaktadır (Hafızoğlu, 1982; Kırıcı, 2003; Tutuş ve ark, 2010).

### **Sülfat yönteminde kullanılan standart terimler**

**Toplam Kimyasal Madde:** Pişirme çözeltisindeki toplam kimyasal madde miktarı çözelti içerisindeki bütün sodyum tuzlarını içine alır. Değişik molekül ağırlığına sahip bu tuzların belirli bir değer altında toplanabilmesi için bütün sodyum tuzlarının sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) cinsine çevrilmesi standart bir uygulama haline gelmiştir (Kırıcı, 2003).

**Toplam Alkali Miktarı:** Sülfat pişirme çözeltisindeki  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonları toplamıdır. Soda pişirme çözeltisinde ise  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  konsantrasyonları toplamına eşittir. Bütün bu maddeler  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden hesaba katılır.

**Aktif Alkali:** Sülfat yönteminde  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  konsantrasyonları toplamı; soda çözeltisinde ise  $\text{NaOH}$  konsantrasyonudur. Hesaplara  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden ilave edilir.

**Toplam Titre Edilebilir Alkali:** Sülfat pişirme çözeltisinde  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  konsantrasyonlarının toplamı; soda yönteminde ise  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  konsantrasyonları toplamıdır.  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden hesaplara dahil edilirler

**Tesirli (Efektif) Alkali:** Çözeltinin hazırlanmasında kullanılan sodyum hidroksit konsantrasyonunun tamamı ile sodyum sülfür konsantrasyonunun yarısının toplamına eşittir ( $\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$ ). Hesaplara yine  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden yansıtılır.

**Sülfidite Oranı:** Kraft pişirme çözeltisi için kullanılan bu ifade sodyum sülfür konsantrasyonunun toplam titre edilebilir alkali konsantrasyonuna oranının yüzde ifadesidir:

**Aktiflik Yüzdesi:** Kraft yönteminde aktif alkali miktarının toplam titre edilebilir alkaliye oranının yüzde olarak ifade edilmesidir. Hesaplamalarda kimyasal madde konsantrasyonları  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsine dönüştürülmelidir.

**İndirgenme Yüzdesi:** Sülfat yönteminde yeşil çözeltinin analizi sonucunda belirlenen sodyum sülfürün, sodyum sülfür ve sodyum sülfat toplamına oranının yüzde ifadesidir. Hesaplamada bütün kimyasallar  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsine dönüştürülerek kullanılır. İndirgeme yüzdesi kimyasal maddelerin geri kazanılmasındaki randıman hesabında kullanılır.

**Siyah Çözelti:** Pişirme sonunda kazandan boşaltılan siyaha yakın koyu renkli çözeltilerdir. Bu çözeltiler hamur yıkayıcı ile hamurdan ayrıldıktan sonra geri kazanma ünitesindeki buharlaştırıcılara oradan da yakma fırınına verilir.

**Yeşil Çözelti:** Yakma fırınından çıkan külün su içinde çözünmesi ile hazırlanan pişirmeye uygun olmayan çözeltilerdir. İçerdiği bazı safsızlıklar nedeniyle yeşilimsi renktedir. Bu çözeltiler kostikleştirme işlemine gönderilir.

**Beyaz Çözelti:** Yeşil çözeltilerin kostikleştirme işlemine tabi tutulması ve elde edilen çözeltilerin temizlenmesi ile hazırlanan pişirmede kullanılacak özellikteki çözeltilerdir.

### **1.1.3.2. Soda (NaOH) yöntemi ile kağıt hamuru üretimi**

Pişirme kimyasalı olarak sodyum hidroksitinin (NaOH) kullanıldığı soda yöntemi, 1851 yılında Burges ve Watts tarafından keşfedilmiştir. İngiltere'de bu yeni süreç için az bir heyecan bulan Burgess, yöntemi 1854 yılında ABD'ye getirmiş ve ilk kağıt hamuru üretimi fabrikası 1866 yılında faaliyete geçmiştir (Tank, 1980; Biermann, 1993). Kraft pişirme yöntemi keşfedildikten sonra ise birçok soda yöntemi kullanan kağıt hamuru fabrikaları sistemlerini Kraft yöntemine uygun hale dönüştürmüştür. Soda yöntemi kolay hamurlaştırılabilen yıllık bitki ve bazı yapraklı ağaç türlerinden kağıt hamuru üretiminde sınırlı bir şekilde kullanılmakta olup ana proses olarak kullanılmamaktadır. Bu yöntemde de Kraft yönteminde olduğu gibi karbonhidratların bozunmasını en aza indiren bazı katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu maddeler antrakinon ve borlu bileşikler gibi kimyasallardır.

Soda yönteminde kimyasal geri kazanımı kraft yöntemine göre daha basittir. Kraft yönteminde kullanılan ana kimyasallardan biri olan  $Na_2S$ , pişirme ve geri kazanım sırasında merkaptanlar ve  $H_2S$  gazları atmosfere bırakıldığı için hoş olmayan kötü kokular meydana gelmektedir. Bunun yanı sıra pişirme sırasında ise aşındırıcı bir özelliğe sahiptir. Bundan dolayı çevreci olarak kurulan birçok fabrika Soda yöntemini kullanmayı tercih etmektedir. Bu yöntemlerle elde edilen kağıt hamurlarından yüksek parlaklık değeri elde etmek için daha az ağartma kimyasalları da kullanılabilir (Misra, 1973; Eroğlu, 1980). Fakat kraft yöntemine oranla kağıt kalitesi ve verim daha düşük, aynı delignifikasyon oranına erişmek için pişirme süresi daha uzun olmaktadır (Eroğlu, 1981).

Yıllık bitkiler ve yapraklı ağaç türlerinden kağıt hamuru üretiminde sülfat ve sülfid yöntemi yerine soda yönteminin kullanılmasının başlıca nedenlerinden biri iğne yapraklı

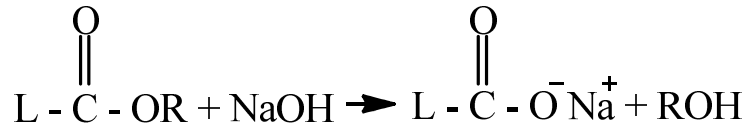
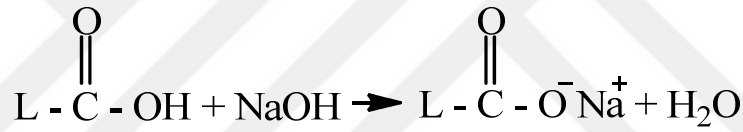
ağaçların pişirme süresinin soda yönteminde çok uzun (6-7 saat) olmasıdır. Bir diğer nedeni ise soda yöntemi kullanılarak iğne yapraklı ağaçlardan üretilen kağıt hamurlarının direnç özellikleri diğer iki yönteme göre oldukça düşüktür. Yapraklı ağaçların lif boyları kısa ve dolayısıyla mukavemet özellikleri iğne yapraklı ağaç liflerine göre daha düşüktür. Ancak yapraklı ağaçlardan elde edilen kağıt hamurlarından matlığı yüksek, hava geçirgenliği daha iyi, yumuşak ve düzgün yüzeyli kağıtlar elde edilmektedir (Smook, 1992).

Bu pişirme yönteminde ligninin NaOH kimyasalı ile çözülme mekanizması henüz tam olarak çözülememiştir. Fakat yapılan birçok tahmine göre ligninin fenolik hidroksil gruplarının aşağıda verilen eşitliğe göre reaksiyona girmektedir (Şekil 1.8) (Robert, 1974).



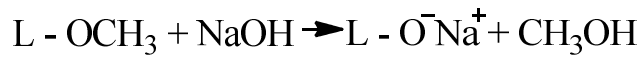
Şekil 1.8. Ligninin fenolik hidroksil gruplarının NaOH ile reaksiyonu

Ya da ligninin asit ve ester grupları ile reaksiyona girdiği düşünülebilir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Lignindeki asit veya ester gruplarının NaOH ile reaksiyonu

Ayrıca ilave hidroksil grupları da alkali metoksil grubunu açığa çıkarabilir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Lignin-NaOH Reaksiyonuna ilave hidroksil gruplarının etkisi

Bu reaksiyonlara ilave olarak delignifikasyonu geciktiren veya engel olan bazı yan reaksiyonlarda gerçekleşebilmektedir. Bunlar, ligninin kendi üzerine çökmesi, karbonhidratlar ile birlikte çökmesi ve artık suyunda çözünen organik bileşiklerin pişirmenin son fazında lifler üzerine absorbe olmasıdır. Bütün bu reaksiyonlardan dolayı bu yöntemle selülozik lifleri ayırmada güçlü bir delignifikasyon yapmak oldukça zordur ve

bu nedenle mukavemet özellikleri orta derecede kağıt hamuru elde edilmektedir (Robert, 1974).

Bu yöntemde de Kraft yönteminde bahsedildiği gibi karbonhidratlar üzerinde soyulma ve hidroliz reaksiyonları görülmektedir.

### **Soda-Hava yöntemi ile kağıt hamuru üretimi**

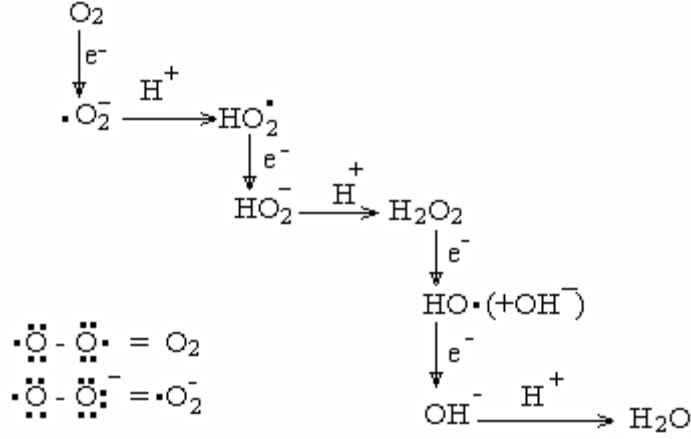
Soda-Oksijen yöntemindeki oluşan maliyeti en aza indirmek için içerisinde oksijen bulunduran ve neredeyse maliyeti olmayan hava da kullanılmaktadır. Bu nedenle Soda-Oksijen pişirme yöntemi yerine genel olarak Soda-Hava yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. Pişirmede kullanılan hava atmosferde bulunan hava olup, yaklaşık %78 Azot, %21 Oksijen ve %1 diğer gazlardan oluşmaktadır.

Kağıt hamuru üretimi için kullanılan metotlardan biri olan Soda-Hava yöntemi, geleneksel soda ve sülfat pişirme yöntemlerine göre bazı avantajlara sahiptir. Bunlar;

- Pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurların parlaklık değerlerinin daha yüksek olması,
- Diğer yöntemlere göre daha seçici delignifikasyon sağlaması,
- Elde edilen kağıt hamurların istenilen parlaklık derecesine getirilmesi için daha az ağartıcı kimyasal kullanılması,
- Kükürtsüz bir pişirme yöntemi olarak su ve hava kirlenmesini azaltmasıdır (Eroğlu, 1980; Kırıcı, 1996).

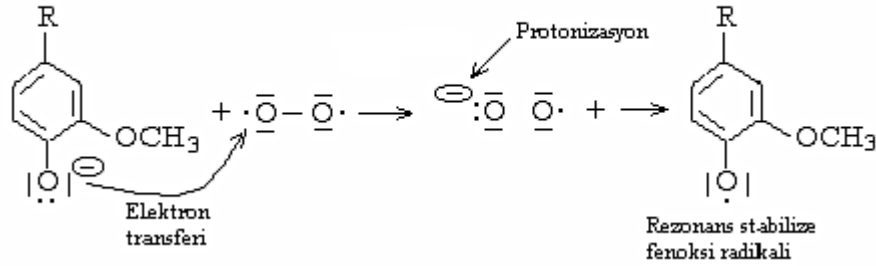
Havanın ihtiva ettiği oksijende çiftlenmemiş iki elektronu bulunmaktadır. Etkileşim sırasında 4 kademe suya indirgenir. Ara ürünler olarak meydana gelen peroksi ve hidroksi radikalleri oldukça güçlü ve spesifik oksitleyicilerdir. Aşağıda Şekil 1.11'de moleküler oksijenin suya indirgenmesi gösterilmektedir (Eroğlu, 1981).

Sürekli elektron alımı nedeniyle oksijenden sırasıyla peroksi radikali, hidrojen peroksit ara ürünleri ve su meydana gelir. Bu bileşenler içerisinde  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$  gibi iyonik formda olanlar ılımlı oksitleyicilerdir. Fakat bunun gibi radikaller kuvvetli oksitleyiciler olup selektif olarak yalnız lignini oksitlemeyip karbonhidratları da oksitlemektedirler (Robert, 1974; Lachenal, 1976).



Şekil 1.11. Moleküler oksijenin suya indirgenmesi

Ligninin, alkali ortamda çözünen oksijenle ilk reaksiyonu fenolat gruplarından itibaren başlar. Yüksek elektron yoğunluğu bulunan bölgeden oksijenle bir elektron transferi gerçekleşir. Böylece, meydana gelen peroksi radikali ya fenolat anyonu ile ya da rezonans yoluyla stabilize olmuş fenoksi radikaliyle reaksiyona girerek peroksi bileşiklerini verirler. Şekil 1.12’de görüldüğü gibi bu bileşikler de yeniden düzenlenerek hidroksi radikallerine çevrilirler (Hafizoğlu, 1982; Çiçekler, 2012).



Şekil 1.12. Fenolik çekirdek üzerine oksijen başlangıç atağı mekanizması

Alkali ortamda, ligninin bazı eter bağları hidrolize uğrayarak fenolik OH grupları meydana gelir. Daha sonra bu fenolik hidroksil gruplarının iyonlaşması sonucunda fenoksi radikalleri oluşur. Böylece lignin, oksidasyona ve degradasyona uğramaktadır. Fenoksi radikalleri rezonans yoluyla stabilize olmaktadır (Robert, 1974).

#### 1.1.4. Biyolojik yöntemlerle kağıt hamuru üretimi

Kağıt üreticilerinin en önemli amaçlarından birisi en az girdi ve maliyet ile daha kaliteli kağıtlar elde etmektir. Kağıt üretimi sırasında harcanan kimyasal ve enerji

girdilerinden elde edilecek tasarruf fabrikaların rasyonel faaliyeti ve sürekliliği bakımından oldukça önemlidir.

1950’li yıllarda beyaz çürüklük mantarlarının kağıt üretiminde değerlendirilebileceği üzerine ilk çalışmalara İsveç’te başlanmıştır. Ancak, bu konu 1980’li yıllarda ön plana çıkmış ve dünya genelinde bir önem kazanarak araştırılmaya başlanmıştır (Eriksson, 1990; Kirk ve ark., 1993). Biyolojik delignifikasyon (Biopulping) üzerine yapılan birçok araştırma sonucunda beyaz çürüklük mantarının çoğunlukla orta lamelde bulunan ligninin yapısını belirli miktarda bozarak yongaların yumuşadığı tespit edilmiştir. Bu yumuşak yongaların mekanik liflendirme işlemleri sırasında yaklaşık %20-45 daha az enerji tükettiği, kimyasal yöntemlerde ise daha az kimyasal madde kullanımı sağladığı ve hatta üretilen kağıtların direnç özelliklerinin daha iyi çıktığı belirtilmiştir (Duran ve ark., 1990; Leatham ve ark., 1990; Şahin, 1997; Scott ve ark., 1998).

Beyaz çürüklük mantarının kağıt üretimi sırasında veya ağartma işlemlerinde kullanılması üzerine yapılan birçok çalışmada yüzlerce hammadde üzerine farklı türlerde beyaz çürüklük mantarları uygulanmış ve karbonhidratlara (selüloz ve hemiselüloz) karşı daha az lignine karşı ise daha çok etkisi olan mantar türleri belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda farklı hammaddelere karşı uygunluğu ve kolay uygulanabilirliği açısından *Ceriporiopsis subvermispora*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Phelibia tremollasa*, *Pleurotus ostreatus*, *Phellinus pini* gibi birkaç mantar çeşidi ön plana çıkmıştır (Blanchette ve ark., 1988; Leatham ve ark., 1990; Şahin, 1997; Scott ve ark., 1998).

#### **1.1.5. Borlu bileşiklerin kağıt hamuru üretiminde değerlendirilmesi**

Doğada element olarak bulunmayan bor, oksijenli bileşikler halinde bulunmaktadır. Ülkemizde bulunan başlıca bor mineralleri ise Kolemanit, Pandemit ve Boraks’tır. Ülkemiz dünyanın en zengin boraks yataklarına sahip olup genellikle orta ve batı kesimlerde yer almaktadır. Bor madeninin çıkarıldığı en önemli yerler ise Balıkesir’de Bigadiç ve Sultançayırı, Eskişehir’de Seyitgazi ve Kütahya bölgeleridir. En değerli madenlerden biri olan Bor rezervlerinin yaklaşık %73’ü ülkemizde bulunmaktadır. Birçok kullanım alanı olan bu madenin yaklaşık 500 farklı alanda kullanıldığı belirtilmektedir. Bu alanların başında jet ve roket yakıtı, tekstil boyaları, deterjan, lehim, fotoğrafçılık, sabun ve kağıt sanayileri yer almaktadır (Çöpür ve Tozluoğlu, 2008; Tutuş ve Çiçekler, 2016).

Kağıt hamuru üretiminde kullanılan borlu bileşiklerin başında borhidrür yer almaktadır. Borhidrür genel olarak pişirme çözeltisine belirli oranlarda ilave edilerek elde edilen hamurun verimini artırmak amacıyla kullanılmakta olup aynı zamanda ağartıcı bir özelliğe sahip olduğu için kağıt hamurlarının ağartılmasında da değerlendirilmektedir.

Borhidrürün alkalin pişirme ortamlarında kullanılması ile verim kaybına neden olan soyulma reaksiyonunu azaltarak verim artışını sağlamaktadır. Kağıt hamuru üretiminde bu zamana kadar yapılan çalışmalarda kullanılan indirgen kimyasallarından en önemlilerinin sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ve sodyum perborat olduğu ( $\text{NaBO}_3$ ) belirtilmiştir. Bu indirgen kimyasalların sudaki çözeltileri alkalin olduğu için alkalin pişirme koşullarında oldukça stabillerdir (Hafizoğlu, 1982).

#### 1.1.5.1. Potasyum Borhidrür'ün ( $\text{KBH}_4$ ) kağıt hamuru üretiminde kullanılması

Potasyum borhidrür ( $\text{KBH}_4$ ), birçok alanda  $\text{NaBH}_4$ 'ün yerine kullanılmaktadır. Özel olarak, tekstil boyalarının, antibiyotiklerin, steroid preparatlarının, vitaminlerin, üretiminde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, organik bileşiklerdeki OH-gruplarının korunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Kağıt hamuru üretiminde yapılan çalışmaların neredeyse tamamında  $\text{NaBH}_4$  kullanılmıştır.  $\text{KBH}_4$ 'ün kullanımı ise çok yenidir.

Aşağıda Çizelge 1.6'da kağıt hamuru üretiminde pişirme çözeltisine  $-\text{BH}_4$  ilave edilerek yapılan çalışmaların bir kısmı verilmiştir.

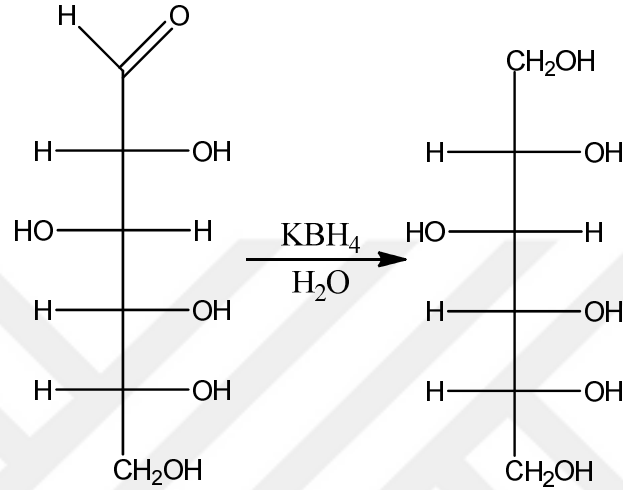
Çizelge 1.6. Pişirme çözeltisine borhidrür ilave edilerek yapılan bazı çalışmaların

Kullanılan Hammadde	Kağıt Hamuru Üretim Yöntemi	Çalışmayı Yapan Araştırmacılar
Huş	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Pettersson ve Rydholm, 1961
Monteri Çamı	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Meller, 1963
Lariks	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Khaustova ve ark., 1971
Buğday sapı	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Tutus ve Alma, 2005
Uludağ Göknarı	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Akgül ve Temiz, 2006
Kavak	Soda- $\text{NaBH}_4$	İstek ve Özkan, 2008
Kızılçam	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Çöpür ve Tozluoğlu, 2008
Ladin	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Tutus ve ark., 2010
Karaçam	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Gülsoy ve Eroğlu, 2011
Buğday sapı	Soda- $\text{NaBH}_4$	Çiçekler, 2012
Kızılçam	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Tutus ve ark., 2012
Trabzon Hurması	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Tutus ve ark., 2014
Kayısı	Kraft- $\text{NaBH}_4$	Tutus ve ark., 2016
Sahilçamı	Kraft- $\text{KBH}_4$	Gülsoy ve ark., 2016

$\text{KBH}_4$  güçlü bir indirgen olduğu için pişirme ortamındaki verim kayıplarını önlemektedir. Pişirme işlemi sırasında  $\text{KBH}_4$  selüloz zincirinin indirgen uçlarındaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek oluşabilecek soyulma reaksiyonunu



önlemektedir. Oluşan bu reaksiyon sadece selülozda değil bunun yanında hemiselülozda da görülmektedir. Dolayısı ile soyulma reaksiyonundan kaynaklanan verim kaybı önlenmekte ve elde edilen hamurun verimi artmaktadır. Aşağıda Şekil 1.13'te  $\text{KBH}_4$ 'ün karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeme reaksiyonu basit bir şekilde verilmiştir (Gülsoy ve ark., 2016).



Şekil 1.13.  $\text{KBH}_4$ 'ün selüloz zincirindeki karbonil gruplarını indirgeme reaksiyonu

Borhidrür kimyasalları ligninin renk grupları üzerinde etkili bir ajandır. Bu nedenle ağartma işlemlerinde lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle  $\text{KBH}_4$ 'de ağartma işlemlerinde ağartıcı olarak kullanılabilir (Sjöström ve Eriksson, 1968; Ni ve ark., 2001).

## 1.2. Atık Kağıtların Geri Dönüşümü

Herhangi bir kullanım alanında işlevini tamamlayan ve atılan her türlü kağıt, karton ve mukavvalara “atık kağıt” denilmektedir. Bu kapsamda, her ne kadar son kullanım yerine gönderilmemiş olsa da, kağıt fabrikalarından çıkan kopuk kağıtlar, dönüşüm sırasında çıkan kırpıntı kağıtlar ve gazete basan matbaalardan çıkan hatalı gazete baskıları ve baskı fazlası gazete kağıtları da atık kağıt olarak kabul edilmektedir. Buna karşılık, tek kullanımlık olarak tasarlanmış ve kullanıldıktan sonra atılan her türlü emici kağıtlar ve temizlik kağıtları hijyen ve sağlık nedenleri ile geri dönüştürülemediğinden ticari anlamda atık olarak bir ekonomik değere sahip değildir. Atık kağıtlar geri dönüştürülebilen ve birçok kağıt türünün imalinde kullanılacak tarzda ekonomik değere sahip, kendi çapında alım-satım pazarı olan önemli bir hammadDEDİR (Bajpai, 2014).

Atık kağıt proses tasarımı, öncelikle işlenecek olan kağıt niteliğine ve son ürün kullanım yerine bağlı olarak farklı şekillerde planlanmakta ve uygulanmaktadır. Diğer yandan, uzaklaştırılması istenen lif dışı materyalin türü ve miktarı, etkin enerji ve proses suyu kullanım isteği ile öngörülen verim düzeyi ve kayıpların geri dönüştürülme isteği gibi birçok faktör proses tasarımına karar vermede belirleyici etkenlerdendir. Bütün bu sayılanlar proses tasarımı için önemli etkenler olmasına rağmen Çizelge 1.7’de gösterildiği gibi genel olarak endüstride 4 temel uygulama şekli vardır (Estes ve Spankgenberg, 1993; Peşman, 2010). Bununla birlikte, en ekonomik geri dönüşüm kağıt türünün kendisinden kendisini üretmektir.

Çizelge 1.7. Dört farklı atık kağıt kategorisi için uygulanan iş akışı ve üretilen kağıt hamurlarının kullanım yerleri

Atık Kağıt Kategorisi	Prosesler	Kullanım Yeri
Karışık Kağıtlar	Hamurlaştırma, Kaba Kir Uzaklaştırma	Gri Karton Üretimi, Kalıp Kartonlar
Oluklu Mukavva Kağıtları	Hamurlaştırma, Kir Uzaklaştırma, Fraksiyonlama, Dispersiyon	Oluklu Mukavva Liner Katı, Torba Kağıdı
Gazete ve Magazin Kağıtları	Hamurlaştırma, Kir Uzaklaştırma, Mürekkep Giderme, Dispersiyon (Ağartma)	Gazete Kağıdı, Dergi kağıdı
Ofis Kağıtları	Hamurlaştırma, Kir Uzaklaştırma, Mürekkep Giderme, Dispersiyon, Ağartma	Yazı Tabı Kağıdı, Temizlik Kağıdı

Farklı türlerdeki atık kağıtların karışımlarından düşük değerde hammadde kaynağı elde edilirken, daha iyi sınıflandırma ve temizleme işlemi yapılarak katma değeri yüksek hammadde kaynağı elde etmek mümkündür (Özden ve İmamoğlu, 2001; Peşman, 2010). Çizelge 1.7’de görüldüğü gibi karışık kağıtlar hariç tüm kağıt kategorileri yine aynı kağıdın üretimi için kullanılmaktadır. Oysa ülkemizde atık kağıtların büyük kısmı oluklu mukavva üretiminde ve karışık kağıtlar olarak değeri fazla olmayan karton üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, atık ofis kağıtları ve atık gazete kağıtları gibi değerli atık kağıt grupları ne yazık ki ülkemizde gri karton ve oluklu mukavva kağıtları üretiminde değerlendirilmekte olup yazı tabı kağıdı ve gazete kağıdı üretimi gerçekleştirilmemektedir.

Aşağıda Çizelge 1.8’de 2016 yılında ülkemiz bölgelerinde oluşan atık kağıt miktarları verilmiştir (AGED, 2018).

Ülkemizde evsel atıkların yaklaşık %13’ünü kağıtlar oluşturmaktadır. 2010 yılında ülkemizde oluşan toplam katı atık miktarı yaklaşık 25 milyon ton iken 2016 yılında 35 milyon tona ulaşmıştır. Katı atık miktarındaki bu yükselişlerin nedeni, nüfustaki artışlar ve teknolojiye ilerlemeler ile açıklanabilir.

Çizelge 1.8. Ülkemizde 2016 yılında oluşan atık kağıt miktarları

Bölgeler	Atık Kağıt (ton/yıl)
Marmara Bölgesi	1.330.598
İç Anadolu Bölgesi	691.464
Ege Bölgesi	556.773
Akdeniz Bölgesi	552.484
Güneydoğu Anadolu Bölgesi	464.613
Karadeniz Bölgesi	417.299
Doğu Anadolu Bölgesi	319.709
Toplam	4.332.940

Aşağıda Çizelge 1.9’da ülkemizde atık kağıtların geri dönüşüm oranları verilmiştir.

Çizelge 1.9. Ülkemizde yıllara göre atık kağıt geri kazanım oranları

Yıl	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Atık kağıt geri kazanım oranı (%)	41.8	44.4	45.1	44.8	46.4	49.2	52.2	54.9

Çizelge 1.8 ve 1.9 incelendiğinde ülkemizde 2016 yılında yaklaşık 2.3 milyon atık kağıt çöplerde çürümekte ve geri kazanılmamaktadır. Her geçen yıl artan katı atık miktarı da düşünüldüğünde önemli bir miktarda atık kağıdın geri kazanılmaması ekonomik açıdan ülkemizi olumsuz etkilemektedir. Zira geri dönüşüm işletmeleri yurt dışından atık kağıt ithal etmektedir.

Oluklu mukavva, paketlenme ve ambalaj kağıtları gibi diğer kağıt türleri işleme girmeden önce geri dönüşüme uygun olup olmadığı kontrol edilir. Kağıtlar atık kağıt bölgelerinden toplanır ve ardından kağıt geri dönüşüm tesislerine gönderilir. Aşağıdaki alt konularda kağıt geri dönüşümünde uygulanan aşamalar ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır (Smook, 1992; Şahin, 2014; Bajpai, 2014; Kocabey, 2015).

### 1.2.1. Atık kağıt toplama işlemi

Geri dönüştürücüler ve kağıt tüccarları, çöp bidonları, kağıt mağazaları, kağıt hurdalıkları vb. toplama noktalarından atık kağıtları toplamaktadırlar. Kağıt geri dönüşüm kutularından toplanır ve büyük geri dönüşüm kutusunda depolanır. Toplama işleminden sonra, tartılır, kalite için derecelendirilir ve geri dönüşümlü kağıt fabrikası tesislerine gönderilir.

Kağıt geri dönüşüm sürecinde bu ilk işlemdir. Kağıt geri dönüşüm kutularından toplandıktan sonra atık kağıdın sıralandığı ve türlerine ve derecelerine ayrıldığı geri dönüşüm tesisine götürülür.

Kağıt fabrikası geri dönüşüm tesisine varışla birlikte, satın alma sözleşmeleri düzenlendiği için kağıtların kalitesi (temizliği ve kağıdın türü) ve miktarı kontrol edilir. Kağıt kalitesinin kontrol edilmesi, atık kağıt türünün kabul edilip edilmediğini veya reddedildiğini belirlemek için de kullanılır. Bazı geri dönüşüm fabrikaları sadece kaliteli atık kağıtları kabul ederken bazıları da karışık atık kağıtları kabul etmektedir.

### **1.2.2. Atık kağıt sınıflandırma işlemi**

Geri dönüşüm tesisine kabul edildikten sonra, atık kağıtlar, kağıt yapımında kullanılan malzemeleri değerlendirerek miktarı ve değerine göre sıralanır. Çoğu durumda, kağıtlar yüzey işlemlerine ve yapısına göre sınıflandırılır. Örneğin, gazeteler gibi çok ince hafif kağıt malzemeleri, kağıt klasörleri gibi kalın kağıt malzemelerden ayrı sınıflandırılmaktadır. Kağıt fabrikaları, geri kazanılan materyallere dayalı olarak farklı kağıt malzemeleri sınıfları ürettiği için sınıflandırma oldukça önemlidir.

### **1.2.3. Atık kağıtları hamurlaştırma işlemi**

Sınıflandırma işleminden sonraki diğer aşama parçalama ve hamurlaştırma işlemleridir. Parçalama işlemi atık kağıtların küçük parçalara ayrılması işlemine denmektedir. Kağıtlar ince parçalara ayrıldıktan sonra su ve kimyasallar ile karıştırılarak hamurlaştırma (pulping) işlemi yapılmaktadır (Holik, 2000; İmamoğlu, 2002).

Kağıt hamuru üretimi için hamurlaştırma işlemi sırasında atık kağıtlara çok miktarda su ilave edilir. Hamurlaştırma işleminden sonra mürekkep, zımba teli, plastik film, yapışkan maddeler ve daha büyük kirlilikleri kağıt hamurundan uzaklaştırmak için kağıt hamurları elekten geçirilir. Hamur süspansiyonun yoğunlaşmasına ve daha sıkı bir son ürünün oluşturulmasına yardımcı olmak için geri dönüştürülmüş atık kağıt hamurları bakir (birincil) hamurlar ile karıştırılmaktadır. Elde edilen kağıt hamurları santrifüjlü temizleyicilere sahip kağıt makinesine yerleştirilir (Cleveland, 1993; Fallows, 1995).

### **1.2.4. Temizleme işlemi**

Sulu süspansiyon içerisinde mevcut olan lifsel olmayan maddelerden veya bant, ip ve tutkal gibi herhangi bir yabancı maddelerden kurtulmak için kapsamlı bir filtreleme prosesine alınmaktadır. Kağıt hamuru, plastik veya metal zımba gibi kirleticilerin santrifüj benzeri bir işlemle uzaklaştırıldığı bir bölme aktarılır. Plastik gibi hafif olan maddeler

üst kısma, metal gibi ağır maddeler ise alt kısma birikir ve buralardan alınarak hamurdan uzaklaştırılır (McKinney, 1995).

### **1.2.5. Mürekkep giderme işlemi (Deinking)**

Birçok atık kağıt türü, yeni kağıt üretimine hazırlanırken mürekkebin uzaklaştırılması amacıyla mürekkep giderme (deinking) işlemine tabi tutulmaktadır. Sisteme gelen kağıdın türüne ve son üründeki gerekliliklere bağlı olarak çeşitli mürekkep giderme teknolojileri kullanılabilir. Mürekkep gidermede kullanılan en yaygın işlemler flotasyon (yüzdürme), yıkamadır ve ağartmadır (Scheldorf ve Strand, 1996; Peşman, 2010).

Flotasyon yönteminde, geri kazanılan kağıt hamurunun içerisine hava verilmesi ve yüzey aktif kimyasalların ilavesi ile mürekkep uzaklaştırma işlemi gerçekleşmektedir. Mürekkep parçacıkları gibi hidrofob (su itici) özellikteki bileşenler hava yardımıyla yüzeye çıkarılır ve daha sonra bu bileşenler raspa yardımı ile yüzeyden alınır. Oldukça yaygın olan bu metot gazete ve magazin gibi grafik kağıtlarından ve ayrıca temizlik kağıtlarının üretiminde kullanılan kağıtlardan mürekkebin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Son zamanlarda oluklu mukavva üretiminde beyaz tabaka için kullanılacak kağıtların geri dönüşümü sırasında flotasyon prosesinin kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır (Morel, 1989; Cleveland, 1993; Borchard, 1999).

Ağartma işleminde, mürekkeplerdeki renklendiriciler yok edilir ve FAS, hidrojen peroksit ve sodyum ditiyonit gibi ağartma kimyasalları kullanılarak kağıt hamurunun parlaklık değeri artırılır. Bu işlem hamurlaştırma sırasında ya da hamurlaştırma sonrasında uygulanmaktadır. Bu işlem geri dönüştürülmüş kağıt hamurlarına uygulanarak istenilen parlaklık derecelerinde temizlik, yazı tabı ve gazete kağıtlarının üretiminde kullanılmaktadır (Ferguson, 1992; McCool, 1993).

Yıkama işlemi ise, geri kazanılan hamurun bir elek üzerinde seyreltilmiş halde yıkanarak hamur içerisindeki mürekkep, mineral dolgu maddeleri ve diğer istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılmasıdır. Lifler elek üzerinde kalırken istenmeyen maddeler filtreleme işlemi ile uzaklaştırılır. Yıkama işlemi sadece küçük parçacıklar halindeki kirliliklerin giderilmesinde daha etkilidir. Mineral dolgu maddeleri temizlik kağıdı üretiminde kaliteyi düşürdüğünden dolayı yaygın olarak bu kağıtların üretiminde yıkama işlemi kullanılmaktadır. Ayrıca ofis kağıtlarından yüksek kalitede kağıtlar üretmek için

kullanılan ek bir aşamadır. Yıkama işlemindeki yüksek verim kaybından dolayı grafik kağıtları üretiminde kullanılması istenmemektedir (Ferguson, 1992; Zaimoğlu, 1993) .

Birçok grafik kağıdı geri dönüştürücüleri iki loplu flotasyon sistemini kullanmaktadır. İyileştirilmiş gazete kağıdı gibi yüksek parlaklıkta kağıt sınıflarının üretilmesinde yükseltgen (peroksit) ve bazen indirgen (ditiyonit) ağartma aşamaları flotasyon ünitelerine yerleştirilmektedir. Bu mürekkep giderme sistemleri genellikle birçok kaynaktaki yazılı kağıtların değerlendirilmesinde kabul görmüş güçlü bir procestir.

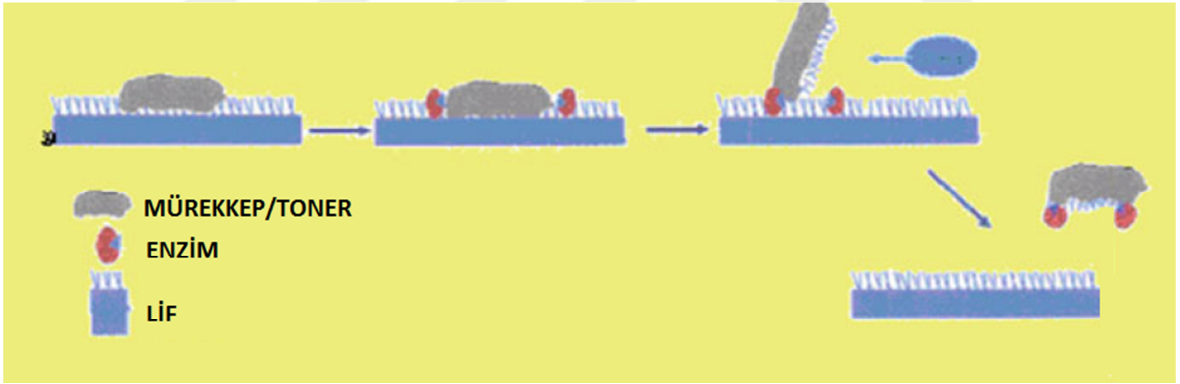
#### **1.2.5.1. Mürekkep Giderme İşlemlerinde Enzim Kullanımı**

Mürekkep giderme işlemlerinde genellikle hemiselülaz, selülaz, lipaz, esteraz, pektinaz ve ligninolitik enzimler kullanılmaktadır (Bajpai ve Bajpai, 1998). Literatürde yapılan çalışmalarda en çok kullanılan ve etkili olan enzimler ise hemiselülaz ve selülaz enzimleridir. Mürekkep giderme işlemi, lif yüzeylerinde bulunan mürekkep parçacıklarını koparıdıktan sonra yıkama veya flotasyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırmayı kapsamaktadır. Enzimatik yaklaşımlar lif yüzeyi veya mürekkep ile etkileşimi içermektedir. Pektinaz, hemiselülaz, selülaz ve ligninolitik enzimler lif yüzeyindeki ya da mürekkep parçacıklarına yakın bağları kopararak yıkama veya yüzdürme işlemi ile mürekkeplerin uzaklaştırılmasında kolaylık sağlamaktadır. Lipaz ve esteraz enzimleri ise bitkisel yağ bazlı mürekkepleri bozarak ortamdan uzaklaştırmaktadır.

Enzimlerin mürekkep giderme işlemlerinde dokuz muhtemel mekanizmasının olduğu belirtilmiştir (Welt ve Dinus, 1995):

- Şekil 1.14'te görüldüğü gibi enzimler lifler arasındaki selülozu depolimerize ve hidroliz ederek birbirinden ayırmaktadır. Mürekkep parçacıkları ayrılan liflerden uzaklaştırılır (Kim ve ark., 1991).
- Enzim uygulaması saçaklanmayı veya bireysel liflerin yüzey katmanlarının uzaklaşmasının artırarak mürekkep-lif bağlarını zayıflatır (Eom ve Ow, 1990).
- Katalitik hidroliz gerekli olmayabilir. Çünkü enzimler optimal olmayan koşullar altında mürekkebi çıkarabilir. Selülazın kendi kendine bağlanması, hamurlaştırma sırasında mürekkebi serbest bırakmak için lif yüzeyini yeterince bozabilir (Woodward ve ark., 1994).
- Selülazlar lif yüzeylerindeki fibrilleri soyarak, süspansiyon içinde mürekkep parçacıklarını serbest hale getirir (Eom ve Ow, 1990).

- Enzim etkileri dolaylı olabilir. Mikrofibriller ve kırıntı elyaflar uzaklaştırılarak serbestlik derecesini iyileştirir ve yıkama veya yüzdürme işlemini kolaylaştırır (Jeffries ve ark., 1994).
- Kırıntı elyaf içeriği enzimatik mürekkep giderme sırasında her zaman azalmamaktadır (Putz ve ark., 1994).
- Enzimatik işlem lifleri ile mürekkep parçacıklarını ayırır ve böylelikle parçaların hidrofobluğu artarak yüzdürme işleminde ayırma işlemini kolaylaştırır (Jeffries ve ark., 1994).
- Mekanik etkinin enzimatik aktivitenin kritik ve ön şart olduğu belirtilmiştir (Zeyer ve ark., 1994). Mekanik etki ile lif yüzeyindeki veya yakınındaki selüloz zincirleri kırılmakta ve böylece enzimatik etkilere karşı hassaslığı artmaktadır.
- Belli bir mürekkep giderme sisteminin bu mekanizmalardan birden fazlasını içermesi muhtemeldir. Bununla birlikte, her bir mekanizmanın nispi önemi, lif içeriğine, mürekkep kompozisyonuna ve enzim karışımına bağlı olmaktadır (Putz ve ark., 1994).

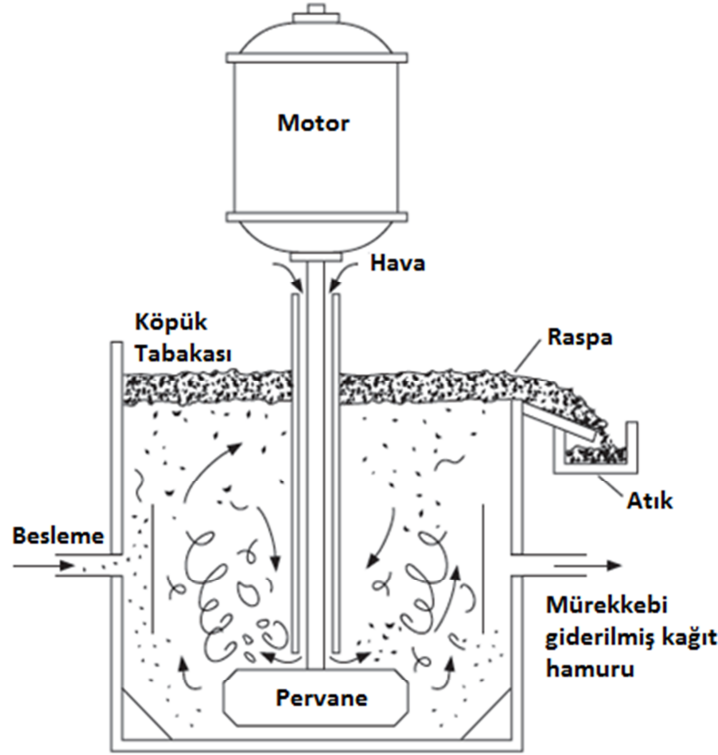


Şekil 1.14. Mürekkep giderme işleminde enzim mekanizması

### 1.2.5.2. Flotasyon (Yüzdürme) işlemi

Flotasyon, kağıt geri dönüşüm süreçlerinde mürekkep ve diğer kirletici maddeleri temizlemek için kullanılır. Mürekkep ve diğer safsızlıkların giderilmesinin yanı sıra, flotasyon, kül, lif ve ince lifler gibi değerli maddeleri de ortadan kaldırmaktadır. Bu, verimi düşürür ve işletmenin karlılığını azaltır (McKinney, 1995b; Kırıcı, 2003; İmamoğlu ve ark., 2009).

Mekanik olarak yüzdürme yoluyla parçacık giderme; gerçek flotasyon ve sürüklenme olmak üzere ikiye ayrılabilir. Gerçek flotasyonda mürekkep parçacıkları gibi hidrofobik partiküller hava kabarcıklarına tutunarak köpük katmanına tutunur. Sürüklenme ise kabarcıklara tutunma eğilimi olmayan hidrofilik (suyu seven) parçacıkları uzaklaştırır (İmamoğlu ve ark., 2009). Bu durumda parçacıklar mekanik olarak hava kabarcıkları ile birlikte köpüğe taşınır (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Basitleştirilmiş flotasyon ünitesi

Mürekkep giderilebilirliğinin değerlendirilmesinde kullanılan testler genel olarak INGEDE (International Association of the Deinking Industry) standartları ile yapılmaktadır. INGEDE Metot 11, belirli bir kağıt-mürekkep kombinasyonunda flotasyon hücresinin mürekkep giderme etkinliğinin ölçülmesinde kullanılan bir laboratuvar testidir. Esas olarak, gazete, magazin ve ofis kağıtları gibi grafik kağıtlarının flotasyon yöntemi ile mürekkep gidermeye uygunluğunu belirlemek için kullanılmaktadır. Yıkama ve ağartma işlemleri olmaksızın flotasyon koşulları ve alkali kağıt hamuru kullanarak mürekkep giderme etkinliğinin değerlendirilmesinde kullanılan önemli bir testtir. Bugün ki kullanımı diğer mürekkep-kağıt kombinasyonlarını değerlendirmek için genişletilmiştir ve tipik olarak laboratuvar koşullarında belirli bir mürekkebin kağıt liflerinden uzaklaştırıldığını derecelendirmek için kullanılabilir (Peşman, 2010; Karahan, 2012) .



Bu nedenle, liflerden mürekkep çıkarma derecesi ve mürekkebin proses suyu sirkülasyon sistemlerinde birikme eğilimi gibi flotasyonla mürekkep giderme ile ilgili parametrelerin tahmin edilmesinde iyi bir tarama testidir. Bu yöntemin her türlü mürekkep giderme fabrikaları için mutlak sonuçlar vermediğine dikkat edilmelidir. Ancak, INGEDE'ye göre kağıt-mürekkep kombinasyonundan mürekkebin uzaklaştırılmasında flotasyon ünitelerinde mürekkep giderme etkinliğinin belirlenmesi asgari bir gerekliliktir (İmamoğlu, 2002; Peşman, 2010; Karahan, 2012).

Birçok geri kazanılmış kağıtların kalitesi için, hedef özelliklere başarı ile ulaşılmasında mürekkep gidermenin önemi oldukça büyüktür. Kağıdın optik özellikleri düşünüldüğünde, mürekkep giderme gereklilikleri hedef kağıt özelliklerine ve mürekkep giderme fabrikalarının proses yeteneklerine bağlıdır.

### **1.3. Kağıt Hamuru Ağartma İşlemleri**

Farklı yöntemlerle hazırlanan ağartılmamış kağıt hamurları, birçok kağıt türünün üretimi için oldukça koyu renkte olup uygun değildir. Genellikle kraft ve soda gibi alkali yöntemlerle elde edilen kağıt hamurları koyu renkte olmaktadır. Bu yöntemlerle elde edilen kağıt hamurları genellikle ambalaj kağıdı üretiminde kullanılmaktadır. Mekanik ve sülfite yöntemi ile elde edilen kağıt hamurları ise genel olarak açık renklidir ve gazete kağıdı gibi kağıtların üretiminde kullanılır. En açık renkli kağıtlar sülfite yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarından üretilen kağıtlardır (Smook, 1992). Hamurun parlaklık değeri onun beyazlığının bir göstergesi olup ağartma işlemlerinin sonuçlarının değerlendirilmesinde bir gösterge şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Parlaklık, 457 nm efektif dalga boyuna sahip belirli bir spektrumlu bant ışığı kullanılarak kağıt hamurundan yapılmış kağıt tabakalarının yansıtmasından hesaplanır. Bu ölçümün bir dezavantajı, dalga boyunun spektrumun viyoleto-mavi alanında bulunması ve ağartılmamış veya yarı ağartılmış kağıt hamurlarının yeterli derecede ölçülememesidir.

Ağartılmamış kraft hamurlarında parlaklık değeri yaklaşık olarak %15 ISO iken tamamen ağartılmış sülfite hamurlarında bu değer yaklaşık olarak %93 ISO'dur. Kağıt hamurunun ağartılması belirlenen parlaklık derecesine ulaşmak için yapılmaktadır ve bunlardan en önemli olanı yazı tabı ve temizlik kağıdı üretiminde kullanılabilmesi için kağıt hamurunun parlaklık değerini arttırmaktır. Lif demetleri ve kabuk parçacıklarının kimyasal kağıt hamurlarından uzaklaştırılması en önemli faydalardandır. Bu işlem kağıt

hamurunun temizliğini artırır. Ağartma işlemi ayrıca ağartılmamış hamurda bulunan kalıntı lignini uzaklaştırarak güneş ışığına maruz kaldığında sararmasını önler. Ayrıca ağartılmamış kağıt hamurunda bulunan reçine ve diğer ekstraktifler ağartma işlemi sırasında uzaklaştırılır ve temizlik kağıdı üretiminde önemli olan emicilik özelliğini iyileştirir. Rayon selülozu ve selüloz asetat gibi yapısı değiştirilmiş selülozların üretimi için selüloz hariç tüm odun bileşenleri uzaklaştırılmalıdır. Bu durumda ağartma işlemi lignin gibi odun ekstraktiflerini ve hemiselülozu da uzaklaştırarak etkili bir temizleme sağlamaktadır (Farr ve ark., 1992; Fredette, 1996).

Kimyasal kağıt hamurlarının kağıt üretim özellikleri ağartma işleminden sonra değişmektedir. Kağıt hamurunda bulunan kalıntı ligninin uzaklaştırılması ile liflerin esneklik ve direnç özellikleri artmaktadır. Diğer taraftan, hemiselüloz içeriğinin azalması ile lifler daha düşük şişme potansiyeline ve bağlanma kabiliyetine sahip olurlar. Şiddetli bir ağartma işlemi yapılırsa lifler zarar görür ve üretilen kağıdın direnci daha düşük olur. Ağartmanın amacı istenilen parlaklık derecesinde kağıt hamuru elde etmek için lignini uzaklaştırmak ve çözmektir (McDonough, 1992; Reeve, 1989; 1996).

Ağartma, çözülmüş materyallerin ekstraksiyonu ve delignifikasyon işlemleri gibi çok kademeli olarak yapılmaktadır. Ekstraksiyon işlemlerini güçlendirmek için ilave oksijen veya hidrojen peroksit bazlı delignifikasyon işlemleri yapılabilir. 20. yüzyılın başlangıcından beri kimyasal kraft hamuru ağartma işlemi, tek aşamalı hipoklorit (H) muamelesinden klor ( $Cl_2$ ), klor dioksit ( $ClO_2$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ve ozon ( $O_3$ ) içeren çok kademeli ağartmalara geçmiştir.

Kimyasal kağıt hamurlarının tek kademe ağartılması ile istenilen delignifikasyon oranı ve parlaklık değeri yeterli olmamaktadır. Bu nedenle ağartma işlemleri birbirlerini takip eden ağartma kademeleri ve yıkama işlemlerinden oluşmaktadır. Ağartma işlemlerinde geleneksel CEHDED kademelerinden beri devamlı olarak gelişmiş ve halen klor içeren veya içermeyen farklı kombinasyonlar kullanılmaktadır. 1930'lar ve 1940'ların başında  $Cl_2$  ve  $ClO_2$  kullanımı ağartma proseslerinde verimliliği belirgin bir şekilde artırmıştır (Rapson ve Strumila, 1979; Reeve, 1996). Hipokloritten çok daha reaktif ve seçici olan  $Cl_2$ , selüloza ve diğer karbonhidratlara daha az etki gösterme eğilimindedir. Kağıt hamurunu hipoklorit kadar ağartmamasına rağmen lignini yoğun bir şekilde degrade ederek ve alkali ekstraksiyonundaki harcanan çözeltiyi kullanarak çoğunu kağıt hamurundan uzaklaştırmaktadır. Koyu kahverenginde olan kraft kağıt hamurlarını istenilen parlaklık düzeyine getirmek için ek ağartma kademeleri gerekmekte olup bu da çok

kademeli ağartma proseslerinin gelişmesine yön vermektedir. Klor dioksit hipokloritten daha etkili bir ağartıcı kimyasal olup kraft prosesinde en etkili kademelerden biridir (Rapson ve Strumila, 1979; Reeve, 1996). 1970 ve 1990 yılları arasında bir dizi marjinal ve radikal yenilikler çevresel etkileri azaltarak sürecin verimliliğini yeniden arttırdı (Reeve, 1996). Oksijen delignifikasyonundaki gelişmeler, pişirme yöntemlerinin genişletilmesi ve modifiye edilmesi, geliştirilmiş proses kontrolü (pH ayarlamaları, geliştirilmiş hamur ve kimyasal karışımı, klor ilavesi) gibi etkenler prosesin ekonomikliğini artırmıştır (Malinen ve Fuhrmann, 1995; McDonough, 1995). Bunun yanı sıra  $Cl_2$  kimyasalına alternatif kimyasallar kullanılarak zararlı klorlu organik bileşiklerin salınımını önemli ölçüde düşürmüştür. Aşağıda Çizelge 1.10'da ağartma kimyasalların görevleri, ekonomiklik özellikleri ve teknolojik etkileri verilmiştir.

Çizelge 1.10'da yer alan bilgiler, kağıt hamuru ağartma teknikleri ve kimyasalları ile ilgili ürün kalitesi ve ekonomikliği üzerine genel bir bilgi sağlamaktadır. Yakın zamana kadar klorin ve klor içerikli ağartma kimyasalları kullanılmadan 90 derece parlaklık değerine ulaşamayacağına inanılmaktaydı. Oksijen bazlı delignifikasyon ve modifiye pişirme yöntemlerinin uygulanması kağıt hamurunun kappa numarasını düşürmekte ve böylelikle ağartma işlemlerinde kullanılan ağartma kimyasalların miktarını azaltmaktadır. Market talepleri ve sıkı kanunlardan dolayı klorsuz ürünler için ağartma endüstrisi ECF ve TCF ağartma uygulamalarına hızlı bir geçiş yapmıştır. Oksijen bazlı kimyasalların hipoklorit,  $Cl_2$  ve  $ClO_2$ 'nin yerine geçmesiyle birlikte, bu eğilimler bölgeler arası farklılıklar göstermektedir (McDonough, 1995; Bajpai, 2014).

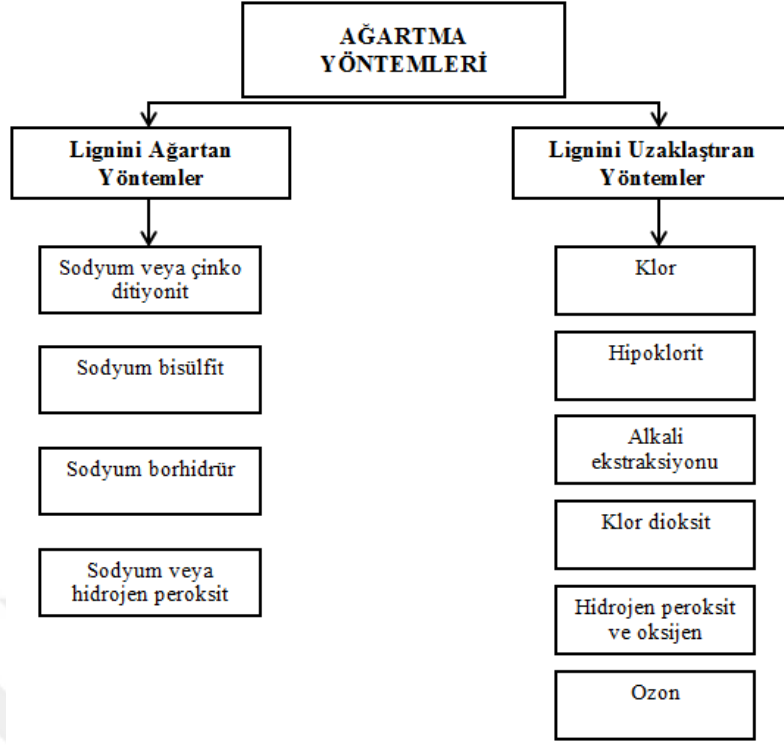
Ağartma işlemlerinde özellikle ekonominin sağlanması açısından hem kullanılan kimyasalların maliyetleri hem de ağartma işlemi sonrası elde edilen hamurun verimi büyük bir önem arz etmektedir. Kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı verimi önemli ölçüde etkilerken bir kısmı da verim üzerinde yok denecek kadar az etki göstermektedir. Verim üzerinde en az katkıyı sağlayan kimyasallar ağartma işlemi sırasında hamur içerisinde bulunan lignini ve diğer renklendirici maddeleri bozmadan sadece renklerini beyazlatmaktadır. Bu yöntemler genellikle kuşe kağıdı ve gazete kağıdı üretiminde değerlendirilmektedir. Bu kağıt türlerinin üretiminde verimin yüksek olması istenmektedir (Bostancı, 1987; Smook, 1992).

Çizelge 1.10. Ağartma kimyasallarının görevleri, avantajları ve dezavantajları

Sembolü	Kodu/Formu	Görevi	Avantajları	Dezavantajları
C	Cl <sub>2</sub> , gaz	Ligninin okside etme ve klorlama	Etkili, ekonomik	Kağıt hamuru direnç kaybına neden olabilme
O	Oksijen, gaz	Ligninin okside etme ve çözünür hale getirme	Düşük kimyasal maliyeti, kloruz atık su kazanımı	Çok miktar gerekli, Pahalı ekipmanlar, Kağıt hamuru direnç kaybına neden olabilme
H	Ca(OCl) <sub>2</sub> veya NaOCl	Ligninin okside etme ve çözünür hale getirme ve parlatma	Üretimi ve kullanımı kolay	Pahalı, Kağıt hamuru direnç kaybına neden olabilme
D	ClO <sub>2</sub>	Ligninin okside etme ve parlatma	Kağıt hamuruna zarar vermeden yüksek parlaklık değeri elde etme	Pahalı
P	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %2-5, sıvı	Ligninin okside etme ve parlatma	Kullanımı kolay, yüksek verimli, düşük maliyetli ekipman	Pahalı, zayıf ağartma
Z	Ozon, gaz	Ligninin okside etme ve çözünür hale getirme ve parlatma	Etkili, kloruz atık su kazanımı	Pahalı, zayıf ağartma
E	NaOH, %5-10, sıvı	Lignini hidroliz etme ve çözünür hale getirme	Etkili ve ekonomik	Kağıt hamurunu koyulaştırma
F	Formamidin Sülfirik Asit (FAS) %0.4-1.5, sıvı	Boya ve renkli bileşenleri renksiz hale getirmede daha etkili	Etkili ve ekonomik	Dezavantajı yok
A	Asit, sıvı	Lignini hidroliz etme ve çözünür hale getirme	Etkili	Pahalı, Kağıt hamuru direnç kaybına neden olabilme
X	Enzim, sıvı	Hamur içerisindeki ksilanları hidroliz etme ve çözünür hale getirme	Etkili ve ekonomik, Bir sonraki ağartma kademesinde yüksek parlaklık sağlama	Dezavantajı yok

Ağartma işlemleri genel olarak aşağıda Şekil 1.16'da gösterildiği gibi sınıflandırılabilir (Bostancı, 1987).

Pişirme sonrası elde edilen kağıt hamurlarının içerisinde bulunan kalıntı lignini uzaklaştıran ağartıcı kimyasal maddeler genellikle oksitleyici yapıdadır. Lignini uzaklaştıran ağartma yöntemleri kullanıldığında elde edilen hamurda verim kayıpları meydana gelmektedir. Ağartma işlemlerinin pişirme işlemlerine göre maliyeti oldukça yüksek olduğu için mümkün olduğunca lignini pişirme işleminde uzaklaştırmakta fayda vardır. Böylece uzaklaşan lignin miktarı arttıkça kağıt hamurunun optik özellikleri iyileşecek ve arzu edilen optik özelliklerde kağıt hamuru elde etmek için gereken ağartma işlemleri ve kimyasalları azalacaktır (Bostancı, 1987; Smook, 1992).



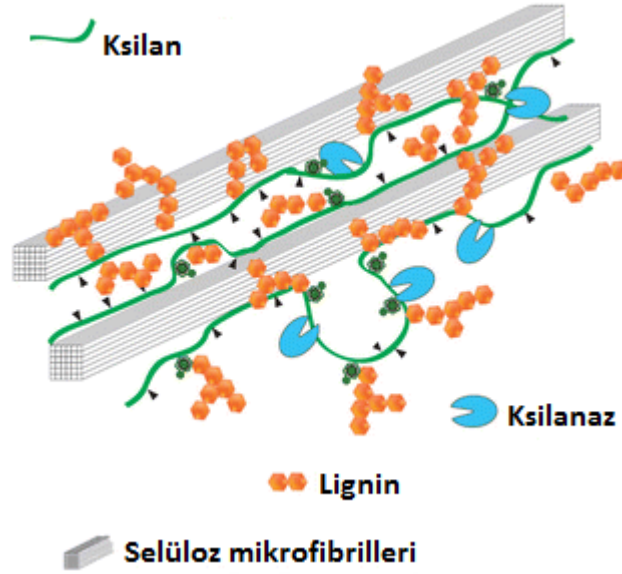
Şekil 1.16. Ağartma işlemlerinin sınıflandırılması

### 1.3.1. Enzim uygulaması (X)

Enzim uygulaması (X), çevre dostu biyolojik bir ağartma yöntemi olup klorlu ağartıcıların kullanımını engelleme ya da azaltmada kullanılmaktadır. Enzimatik ağartmada kullanılan en etkili ve yaygın enzim ksilanaz enzimidir. Ksilanaz kağıt hamurunda bulunan hemiselüloz ve lignin arasındaki kovalent bağlarını kırarak lignin ve kromoforları açığa çıkarmaktadır. Ayrıca, pişirme işlemi sonrasında lifler üzerine yeniden çökelen ksilanı tekrar polimerleşmesini sağlar ve sonraki ağartma kademelerinde ağartıcı kimyasallarını nüfusunu kolaylaştırır (Bajpai ve ark., 1999).

Ksilanaz enziminin çalışma mekanizması tam olarak açıklanamasa da farklı hipotezler ortaya çıkmıştır. İlk hipotez, hamurda pişirme işlemi sonrası çökelmiş halde bulunan ksilanlar, lignine erişimi zorlaştırmaktadır (Şekil 1.17). Ksilanaz enzimleri çökelmiş ksilanları parçalayarak lignine erişimi kolaylaştırmaktadır.

Bir başka hipoteze göre ksilan zincirinin ksilanaz ile bozulması sonucu lignin-karbonhidrat bağları koparılmakta ve böylelikle ağartma kimyasalının kağıt hamuruna erişimi kolaylaşmaktadır. Diğer bir hipotezde ise ksilanazların kromofor içeren ksilanları parçalayarak kromofor gruplarını uzaklaştırdığı belirtilmektedir (Tolan and Canovas, 1992; Zhan ve ark., 2000; Senior ve Hamilton, 1991; Thibault ve ark., 1999).



Şekil 1.17. Ksilanazların ksilanlar üzerine etkisi

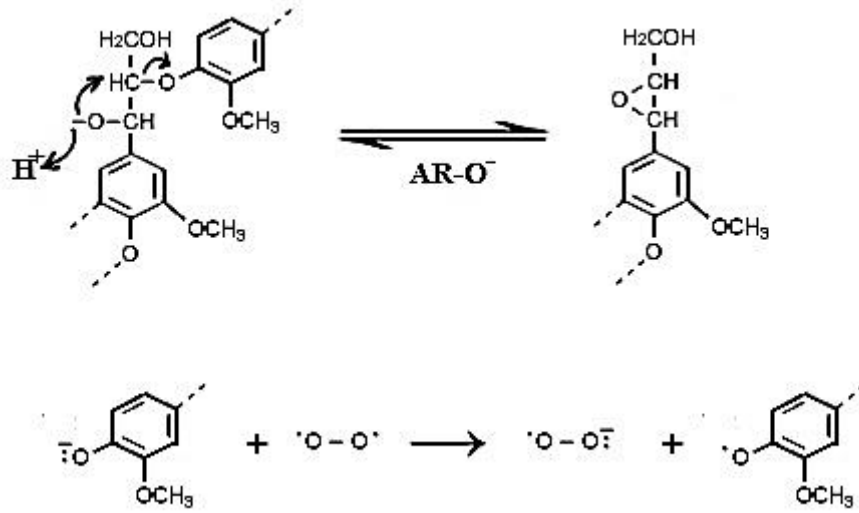
Ksilanazlar, oligosakkaritlerdeki ksilanı ve ksilozu parçalayabilen bir grup karmaşık enzimlerdir. Lignin-karbonhidrat kompleksi (LCC), ksilanın parçalanması sırasında tahrip olur ve daha aktif gruplar ortaya çıkar. Bu arada, lif hücre çeperi gevşer ve ligninin ağartıcı ajanlara ve alkalilere maruz kalmasına yardımcı olur ve bu sayede hamurun ağartılabilirliğini geliştirir (Maan ve Dutt, 2017).

Kağıt hamuru ağartmada enzim kullanımının başlıca amaçları, bir sonraki ağartma kademesinde ligninin uzaklaştırılmasını hızlandırmak ve ağartma işlemlerinde daha az kimyasal kullanarak hem ekonomiklik hem de çevrenin korunmasına katkı sağlamaktır.

### 1.3.2. Oksijen ağartması (O)

Oksijen ağartması (O), alkali ortamda gerçekleşmekte olup klor kullanılmadan yapılan bir ağartma kademesidir. Alkali ve oksijen, pişirme sonrası hamurda kalan kalıntı ligninin bir kısmını çözerek uzaklandırmaktadır. Bu ağartma şekli pişirme ve son ağartma kısımlarında “köprü kademesi” olarak adlandırılmaktadır. Tek kademe oksijen ağartması ile ağartılmamış hamurda bulunan lignin ve renk maddeleri yaklaşık %30-50 oranında azaltılabilmektedir. Çevre dostu ve ekonomik olması oksijen ağartmasının ağartma kademesi olarak kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Avantajlarının yanında diğer ağartma ajanları ile karşılaştırıldığında daha az seçici olması, bu nedenle polisakkaritleri degrade etmesi, kağıt hamurunun viskozitesini düşürmesi ve lif mukavemetini azaltması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Etkili bir oksijen ağartması için alkali bir ortam, yüksek sıcaklık (80-120 °C) ve basınç gerekmektedir (Rapson, 1963; Dence ve Reeves, 1996;

Agarwal ve ark., 1998). Oksijende iki adet eşleşmemiş elektron bulunmaktadır. Bu elektronlar serbest radikal gruplar olarak etkileşime girebilmektedir. Oksijen ağartmasının başlangıç aşamasında ligninde bulunan fenolik hidroksil grupları alkaliler ile reaksiyona girerek fenolat iyonlarına dönüşür. Fenolat iyonları da oksijen ile reaksiyona girerek stabilize fenoksi radikaline ve süper oksit anyonu formuna dönüşür (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Oksijen ağartması sırasında ligninde meydana gelen reaksiyonlar

Daha sonra fenoksi radikalleri kendileriyle veya hidroksil (HO), hidroperoksi (HOO) ve süper oksit (O<sub>2</sub>) gibi oksijen radikalleri ile reaksiyona girerek yan zincir eliminasyonu, halka açılması ve demetoksilasyon reaksiyonları yoluyla farklı organik asitler, karbon dioksit ve diğer düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler üretirler.

### 1.3.3. Alkali ekstraksiyonu (E)

Alkali ekstraksiyonu (E), genel olarak klorlu ağartmalar sonrasında kullanılan bir kademe olup klorlanmış lignin ve diğer renklendirici maddelerin çözünüp tamamen hamurdan uzaklaştırılmasını sağlar. Ekstraksiyon sırasında liflerle birlikte bulunan hemiselülozlar ayrılır, hamur içerisinde kalan reçine ve yağ asitleri sabunlaştırılarak uzaklaştırılır ve lifleri oluşturan polisakkarit zincirlerinin uç kısımlarında degradasyon görülür.

Lignin klorlu bileşiklerle reaksiyona girdikten sonra düşük molekülü suda çözünebilir bileşiklere dönüşür. Yıkama işlemi ile oksidasyona uğramış ligninler kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Ancak, moleküler ağırlığı yeterince düşmemiş okside kalıntı ligninin bir kısmı asidik ortamda uzaklaştırılamamaktadır. Oksidasyon alkali ortamda suda çözünen

bileşik sayısını arttırmaktadır. Fenoller ve karboksilik asitler sodyum tuzu olarak çözünmekte ve böylelikle uzaklaştırılan lignin miktarı artmaktadır. Uzaklaştırılan lignin miktarı arttıkça sonraki ağartma kademesi için daha az miktarda ağartma ajanı gerekir.

Etkili bir ekstraksiyon için gerekli koşullar Berry (1996) tarafından açıklanmıştır. Alkali pH'larda ligninin çözünmesi kolaylaşmakta ve ligninin büyük bir kısmı çok hızlı bir şekilde uzaklaşmaktadır. Yüksek moleküllü ve az okside ligninlerin uzaklaştırma reaksiyonları çok yavaşken tuzların çözünmesi ve lifler üzerinden difüzyonu birkaç dakika sürmektedir. Reaksiyon hızı sıcaklık ve konsantrasyonu bağlıdır. Bir saat süreyle 60 °C sıcaklığın üstünde gerçekleştirilen ekstraksiyonda yüksek verimde lignin uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilirken çok miktarda temiz su kullanımı ve düşük konsantrasyonda uygulanması daha etkili olmaktadır (Suess, 2010).

Alkali ekstraksiyonuna uğramış hamurların yüksek parlaklık derecesine kadar ağartılması kolaylaşmaktadır. Aynı zamanda hamurda daha iyi renk stabilitesi ve temizlik sağlanır. Diğer ağartma kademelerinde kullanılacak kimyasal oranı azalırken hamurlardan elde edilecek kağıtların direnç özelliklerini de iyileştirmektedir (Lindholm, 1994).

#### **1.3.4. Hipoklorit ağartması (H)**

1789 yılında Javalle suyunun (kostik sodada çözülmüş klor), 1799 yılında ise ağartma tozunun (kalsiyum hipoklorit) keşfedilmesiyle hipoklorit odun hamurları ve elbiselerde tercih edilen bir ağartma ajanı olmuştur. Ağartma ajanının kuru formda olması ve ahşap varillerde uzun mesafelere taşınabilmesi ağartma ajanı olarak hipokloriti o dönemde vazgeçilmez kılmıştır. Ayrıca diğer ağartma ajanları ile karşılaştırıldığında daha güçlü bir oksitleyici olması da avantajlarından biridir (Hatch, 1963; Dence ve Reeves 1996).

Hipoklorit ağartmada (H), kalsiyum hipoklorit ve sodyum hipoklorit gibi kağıt hamuru endüstrisinde iki tip yükseltgen ajan kullanılmaktadır. Bu ağartma kademesi genel olarak klorlama ve alkali ekstraksiyonu kademelerinden sonra uygulanmaktadır. Hipoklorit ağartma en eski ağartma yöntemlerindedir. Bu ağartma kimyasalı ligninin bazı kromoforik gruplarını oksitler ve rengini giderir. Ayrıca doğal renklendiricileri, lignini ve diğer kirlilikleri liflerden arındırır. Seçici bir ağartma ajanı olmadığı için sadece lignine değil aynı zamanda selüloza da etki göstermektedir. Hipoklorit kimyasalı klor içerdiği için çevre dostu bir kimyasal olmayıp ağartma sırasında oluşan kloroformları çevreye



bırakmaktadır. Aynı zamanda selüloza zarar vermesi de bir dezavantajdır (Tarakçıoğlu, 1979; Dursun, 2011; Özdemir, 2014).

### **1.3.5. Hidrojen peroksit ağartması (P)**

Hidrojen peroksit (P), TCF ağartma yöntemlerinde kullanılan etkili bir ağartma ajanıdır (Van Lierop ve ark., 1996; Bajpai, 2010). Geniş bir parlaklık yelpazesine ulaşmak için kimyasal, mekanik ve geri dönüştürülmüş kağıt hamurları için uygundur. Bu ajan pH'a bağlı olarak hem yükseltgen hem indirgen olma özelliğindedir. Peroksit kullanımı, uygulama kolaylığı, düşük üretim maliyeti, geliştirilmiş kağıt kalitesi, artan verim yüzdesi ve çevre dostu olması nedeniyle kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde önemli ölçüde artmıştır. Ayrıca peroksit ağartmaları sonucunda elde edilen hamurların parlaklık değerleri stabil kalmaktadır. Ağartma sonrası elde edilen hamurların uzun süre beklemesi sonucu renk özelliklerinde sadece %1 civarında değişiklikler meydana gelmektedir (Li ve ark., 2011).

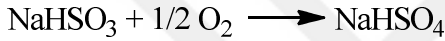
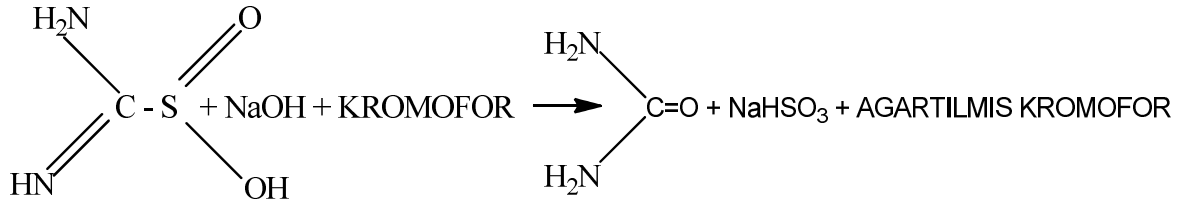
Hidrojen peroksit ile kimyasal kağıt hamurlarının ağartılmasında iki reaksiyon meydana gelmektedir. Birinci reaksiyonda, perhidroksil anyonu ( $\text{HOO}^-$ ) lignin yapısındaki karbonil içeren kromoforların uzaklaştırılmaktadır. İkinci reaksiyonda ise peroksitte meydana gelen ayrışma sonucunda oluşan HO (hidroksil) ve  $\text{O}_2$  (süperoksit) radikaller lignini yapısını bozmakta ve çözerek kağıt hamurundan uzaklaştırmaktadır (Backman ve Gellerstedt, 1993; Anderson ve Amini, 1996). Oksidatif bozunma reaksiyonuyla radikaller ligninin aromatik halkası ile reaksiyona girerek hidrofilik özelliğini ve çözünürlüğünü artırır (Bajpai, 2010). Ağartma işlemi sırasında radikallerin ağartma etkilerinin yanında karbonhidratlara da olumsuz etkileri de vardır. Hidroksil ve süperoksit radikalleri lignin ile reaksiyona girerken aynı zamanda selülozun bozunmasına neden olmaktadır. Bu nedenle selülozun polimerizasyon derecelerinde düşüşler meydana gelmektedir (Dence ve Reeves, 1996).

### **1.3.6. Formamidin sülfirik asit ağartması (F)**

Formamidin Sülfirik Asit (FAS), kimyasalının tiyoüre dioksit ve aminoiminomethan sülfirik asit gibi isimleri de mevcut olup, 1983 yılında alınan bir patent ile atık kağıtların ve mekanik kağıt hamurlarının ağartılmasında tek veya çoklu kademelerde diğer ağartma kimyasalları ile kullanılabilmesi belirtilmiştir (Süss ve Krüger, 1983). FAS ağartma ajanı, özellikle hipokloritin oluşturduğu çevre sorunlarından dolayı, renkli kağıtlarda bulunan

renklerin giderilmesinde ve ağartılmasında hipokloritin yerine kullanılan bir kimyasal olmuştur (İmamoğlu, 2002).

FAS kimyasalı ile atık kağıt hamurları içerisinde bulunan kloroformlar reaksiyona girerek ortaya üre ve sodyum hidrojen sülfid açığa çıkmakta ve sonraki reaksiyonlarda sodyum hidrojen sülfid yükseltgenerek sodyum hidrojen sülfata dönüşmektedir (Şekil 1.19).



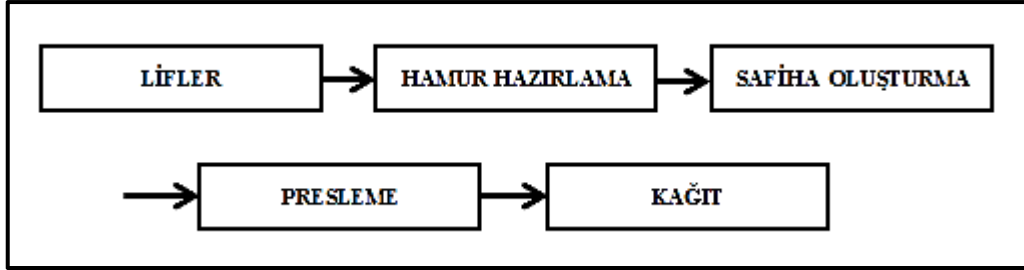
Şekil 1.19. FAS ağartması sırasında oluşan reaksiyonlar

Tüm indirgeyici ağartma kimyasallarında olduğu gibi atmosferik oksijen ile oksitlenir. Ancak, ditiyonit ile karşılaştırıldığında FAS kimyasalı daha dayanıklıdır. FAS'ın havaya karşı diğer kimyasallara göre daha az duyarlı olması kullanımının kolaylığını sağlamaktadır. Fabrikalarda pulper, dispersiyon ünitesi ve ağartma kulelerinde rahatlıkla kullanılabilir (Kronis, 1997). Bu nedenle ağartma işlemlerinde ayrı bir kademe olarak kullanılacağı gibi diğer ağartma kimyasalları ile birlikte de kullanılabilir. Ayrıca, FAS, ditiyonit ile karşılaştırıldığında daha düşük kükürt içeriğine sahiptir. Dolayısıyla beyaz su döngüsündeki kükürt yükü üzerine olumlu bir etkisi olmaktadır. Ağartma atık suyundaki kükürt seviyesi %75'e kadar azaltılabilmektedir. Hidrojen sülfür nedeniyle oluşan kötü kokuların seviyesi FAS kullanımında daha düşüktür (Fallon, 1994). FAS suda çözünebilir ve alkali koşullarda çözünmesi daha kolay olur. FAS'ın alkali çözeltisi yüksek çözünürlüğe sahiptir, ancak sulu çözeltisi hızlı bozunmaktadır. Bu nedenle, FAS alkali çözeltisi ağartma işleminden hemen önce hazırlanıp prosese verilerek etkinliğini kaybetmesi önlenmelidir (Bajpai, 2010).

#### 1.4. Kağıt Üretimi

Kağıt üretimi, işleme tabi tutulan malzemelerin Şekil 1.20'de gösterildiği gibi doğrusal bir akışı içerdiği için anlatılması nispeten basit bir işlemdir. Akış, kağıt

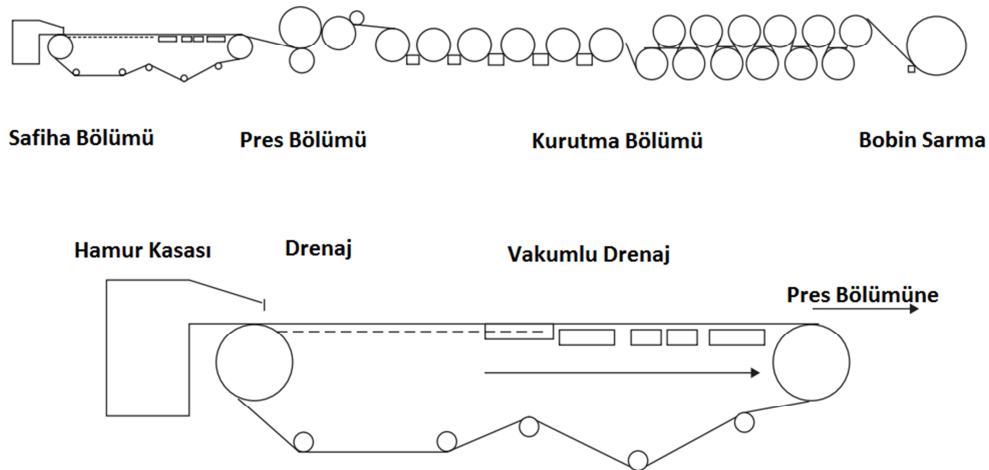
makinesinden çıkan kağıt ile son bulur. İşlem basamakları, kağıt makinesinin kapsadığı, safiha oluşturma, presleme ve kurutma aşamaları ile bir sırayla düzenlenmiştir. Kağıt fabrikanın başka bir kısmında düzenlenmek veya dönüştürücülere sevk etmek üzere son işlem departmanına gönderilir.



Şekil 1.20. Kağıt üretim aşamaları

Kağıt üretimi iki ana prosesten oluşmaktadır: Islak Parti ve Kuru Parti Prosesleri. Islak parti kısmında, temizlenmiş ve/veya ağartılmış kağıt hamurları ıslak safiha haline dönüştürülür. Kuru parti kısmında ise ıslak safiha kurutulur ve çeşitli yüzey işlemleri kağıda uygulanır. Geleneksel kağıt makinesi “Fourdrinier” yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ancak bazı düzeyde kağıtları üretmek için çeşitli modifikasyonlar (çift elek) gerekmektedir (Atkins, 2005).

Fourdrinier kağıt makinesi 3 ana bölümden oluşmaktadır (Şekil 1.21): Safiha bölümü, Pres Bölümü, Kurutma Bölümü. %0.5-1 lif içeren süspansiyonu hareket eden eleğin üzerine bırakan bir kasanın içine pompalanır. Elek üzerinde bulunan süspansiyon içerisindeki su, drenaj ve vakumlar yardımı ile uzaklaştırılarak zayıf ve ıslak kağıt bırakılır. Daha sonra bu kağıt preslenir, ısıtılır ve kurutulur. Böylece istenilen veya gereken şekilde bobinlere devamlı olarak sarılır (Smook, 1992).



Şekil 1.21. Kağıt Makinesi Şematik Diyagramı (Fourdrinier)

Aşağıda kağıt üretiminin aşamaları alt başlıklar halinde sadeleştirilmiş bir şekilde açıklanmıştır.

#### **1.4.1. Formasyon (Safiha) bölümü**

Fourdrinier'in safiha bölümü makinenin ıslak parti kısmı olarak adlandırılmaktadır. Bu bölümde, hamur kasası, formasyon eleği, cetvel ağzı, vakum pompaları, couch silindiri, göğüs silindiri ve dandy silindiri bulunmaktadır (Smook, 1992; Buck, 2006). Kağıt hamuru seviye kasasından, eleklerden ve temizleyicilerden geçerek hamur kasasına pompalanır. Buradan %0.5-1 kesafette elek üzerine serilmeye başlar. Süspansiyondaki su uzaklaştırılarak hareket halindeki sonsuz elek üzerine lifler transfer edilir ve safiha oluşumu başlar. Formasyon bölümünün temel amacı suyu kontrollü bir şekilde uzaklaştırmaktır. Safihada bulunan suyun büyük bir kısmı vakum pompaları vasıtasıyla uzaklaştırılır ve kesafet yaklaşık %2'den %20'ye kadar çıkar.

#### **1.4.2. Pres bölümü**

Çok kolay zarar görebilen kağıt safiha %80-85 su içeriği ile couch silindirinden ayrılır ve kendi ağırlığını çok kısa bir mesafe boyunca taşıyabilir. Bu nedenle, baskı yardımı ile suyu uzaklaştıran pres bölümünün ilk serisi olan dönen keçeli silindirlere aktarılır ve aynı zamanda safiha yoğunluğu ve perdah özellikleri sağlanır. Tüm keçeler, kağıdı aldıkları noktaya geri döndüklerinde gerdirme silindirleri yardımı ile gergin tutulur.

Her preste safiha silindirlerin üzerinde tutulur ve diğer silindire el veya hava yardımı ile transfer edilir. Son presten çıkıp kurutma bölümüne geçtiğinde safiha hala %71-74 oranında su içermektedir. Ancak, safiha burada yeterli dirence sahiptir ve kurutma bölümüne zorlanmadan aktarılabilir (Biermann, 1993).

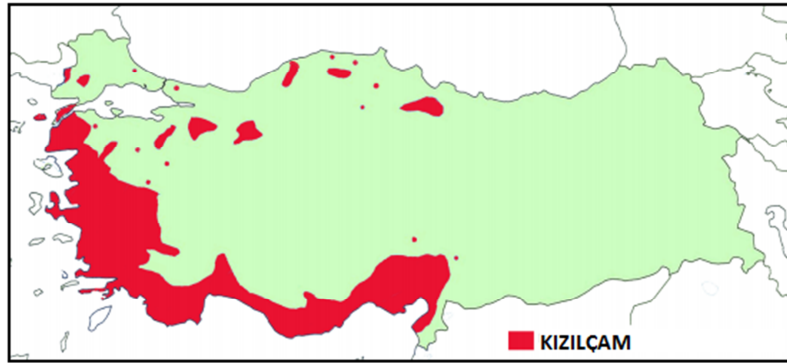
#### **1.4.3. Kurutma bölümü**

Basınç kaybı olmaksızın yoğunlaşmış suyun uzaklaştırılması amacı ile kullanılan kurutucular buharlı ve dengeli olmalı ve çok dikkatli üretilmelidir. Dış yüzeyi mümkün olduğunca parlak (pürüzsüz) olmalıdır. Kurutucular genellikle üst üste gelecek şekilde yerleştirilir. Fakat yerleştirmede üstte bulunan kurutucu altta bulunan iki kurutucunun üstüne denk gelecek şekilde çapraz yapılır. Kurutucuların aynı hızda dönmesini sağlamak için her birinin arkasında birbirlerine bağlı dişliler bulunmaktadır. Kağıt kurutma bölümünden sonra yüzey düzgünlüğü, kalınlık ve parlaklık gibi özelliklerinin ayarlanması

için kalenderlemeye gider. Bu bölümden sonra gerekliyse bazı kuşeleme, sizing ve süper kalenderleme gibi işlemlere tabi tutulduktan sonra kağıt bobin olarak sarılır ve istenilen ebatlara göre ayarlanarak paketleme işlemi yapılır.

### 1.5. Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Hakkında Genel Bilgiler

Türk Çamı (Turkish Pine) olarak da bilinen Kızılçamın (*Pinus brutia* Ten.), genel yayılış alanı Doğu Akdeniz olup en geniş yayılışını Türkiye’de göstermektedir. Bunun yanı sıra yaklaşık 5.4 milyon hektarlık alana yayılış göstermesi ile de iğne yapraklı türler içinde en geniş yayılış alanına sahiptir. Türkiye’de çoğunlukla Akdeniz Bölgesi yetişmekte olup bunu sırasıyla Ege ve Marmara Bölgeleri takip etmektedir (Şekil 1.22). Türkiye dışındaki diğer Doğu Akdeniz ülkelerinde ise Kıbrıs, Ürdün, Irak, Lübnan, Yunanistan ve Suriye ülkeleri arasında da yayılış alanı oldukça geniştir (Mirov, 1967; Neyişçi, 1987; Anşin, 1994; Boydak ve ark., 2006).



Şekil 1.22. Türkiye'de kızılçamın yayılış alanları

Kızılçam, Coniferae sınıfı, Pinaceae familyasının Pinus cinsi içerisinde yer alan ve Türkiye’de doğal yayılışı olan beş çam türünden biri olup beş farklı varyetesi bulunan bir türdür. Kabuğu boz renginde düz bir yapıda olup yaşlandıkça bu yapı yarıklı ve kırmızımsı bir hale dönüşmektedir. Adını aldığı genç sürgünleri kırmızımsı ve tüysüz olup büyümesiyle birlikte yeşilimsi kahverengiye dönüşmektedir (Anşin, 1994; Koparan, 2015).

Ülkemizin en önemli ağaç türlerinden olmasının başlıca nedenleri, yayılış alanı, ekonomik değeri, artım ve büyüme özellikleridir. Daha önce de bahsedildiği gibi yayılış alanı olarak ülkemizde ilk sırada yer alırken hacimsel olarak Anadolu Karaçam’ından sonra ikinci sırada yer almaktadır (Koparan, 2015). Kızılçam, odununun birçok farklı kullanım alanına sahip olmasından dolayı oldukça önemli bir türdür.

2015 yılında ülkemizin orman varlığı yaklaşık 22.3 milyon hektar olduğu belirlenmiştir. İlk sırada yapraklı ağaç türlerinden meşe (5.8 milyon hektar), ikinci sırada ise iğne yapraklı ağaç türlerinden kızılçam (5.6 milyon hektar) yer almaktadır. Orman genel müdürlüğünün yıllık odun üretimi 20 milyon m<sup>3</sup> olup 16.6 milyonu endüstriyel, 3.4 milyonu ise yakacak odun sınıfında yer almaktadır. Ülkemizde odun tüketim miktarı ise yaklaşık 30 milyon m<sup>3</sup>'tür ve 10 milyon m<sup>3</sup>'ü ithal edilmektedir. Endüstriyel odunların yaklaşık %14'ü (2.4 milyon m<sup>3</sup>) ise kağıtlık odun sınıfındadır (OGM, 2016).

Kızılçam odunu endüstriyel olarak birçok farklı alanlarda değerlendirilmektedir. Odunu genel olarak inşaat malzemesi, tarım aletleri, ambalaj sandığı, maden, çit ve tel direkleri ve deniz taşıtlarında geniş çaplı kullanılmakta olup kağıt endüstrisinde kraft metodu kullanılarak kağıt hamuru üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Diğer çam türlerine göre bünyesinde bulundurduğu reçine miktarı oldukça yüksek olup reçine üretiminde değerlendirilen ağaçlardan birisidir. Aynı zamanda tanen üretiminde de kızılçam kabuğu kullanılmaktadır.

#### **1.6. Buğday Bitkisi (*Triticum aestivum*) Hakkında Genel Bilgiler**

Buğdaygiller familyasında yer alan buğday (*Triticum*), bütün dünyada ıslahı yapılan tek yıllık otsu bir bitki cinsidir. Yapılan birçok araştırmaya göre buğday bitkisinin gen merkezi, Anadolu, Kafkasya ve Batı İran olarak kabul edilmiştir. Yetiştirme yeri olarak karasal iklimi tercih etmekte olup un ve yem üretiminde kullanılan temel besim maddesi olarak kabul edilir. *Triticum aestivum* türü hegzaploid grubunun çıplak formlarından en önemlisi olup günümüzde ekonomik değeri olan buğdayların yaklaşık %75'inden fazlası bu türe aittir.

Dünya buğday üretimi bakımından 2016 yılında Çin 131.5 milyon ton buğday üretimi ile ilk sırada yer alırken ülkemiz 20.6 milyon ton ile 11. sırada yer almaktadır. Dünyada buğday üretimi yaklaşık olarak 7.5 milyar ton olup ülkemiz bu miktarın %2.74'lük kısmını karşılamaktadır (FAO, 2018).

Tahıllarda bitki boyu, toprağın yüz kısmı ile başağın en üst kısmı arasındaki uzunluk olarak tanımlanmakta olup ılıman iklimlerde 50-200 cm arasında değişebilmektedir. Ancak boydaki artışa oranla tane veriminde azalış meydana geldiği için bitki boyunun 1 metreyi aşması istenmemektedir.

Yapılan araştırmalara ve tarımcılara göre 1 kg buğday üretilen yerden yaklaşık olarak 2 kg buğday sapı elde edilmektedir (Akgül, 1997; iekler, 2012; Tutus ve çiçekler, 2016). Ülkemiz ve dünyada son 6 yılda üretilen buğday miktarları, verimleri ve ekim alanları aşağıda izelge 1.11’de verilmiştir.

Çizelge 1.11. Dünya ve ülkemizde buğday ekim alanları, verimi ve üretim miktarları

Yıllar	Dünya			Türkiye		
	Ekim Alanı (milyon ha)	Verim (hg/ha)	retim Miktarı (milyon ton)	Ekim Alanı (milyon ha)	Verim (hg/ha)	retim Miktarı (milyon ton)
2012	217.8	30891	672.7	7.50	26723	20.1
2013	218.7	32503	711.0	7.75	28451	22.0
2014	221.3	33152	733.5	7.82	24294	19.0
2015	222.2	33174	737.0	7.84	28803	22.6
2016	220.1	34050	749.5	7.60	27070	20.6
2017	218.5	35312	771.7	7.66	28060	21.5

Çizelge 1.11 incelendiğinde 2017 yılında ülkemizde 21.5 milyon ton buğday üretimi gerçekleştirilmiştir. 1 kg buğday üretiminden 2 kg sap elde edildiği düşünülürse hasat sonrası ülkemizde yıllık 43 milyon ton buğday sapı elde edilmektedir. Ancak, balyama ve taşıma kayıplarının %15 ve hasat sonrası toprak üzerinde kalan anızın da %17 civarında olduğunu düşünürsek yaklaşık %32 oranında bir kayıp söz konusu olup anız yüksekliği ve taşıma şekline bağlı olarak bu oran değişmektedir.

Kısacası 43 milyon buğday sapının yaklaşık olarak %68’i yani 29.2 milyon tonu kullanılabilir. Buğday sapında bulunan boğum, toplam sap ağırlığın yaklaşık %4-5’ini oluşturmakta olup kağıt üretiminde liflerine yeterince ayrılmadığı ve elek artığı olduğu için istenmemektedir.

Kağıt retimi açısından önemli olan özelliklerden bir diğeri ise lif uzunluğu olup iğne yapraklı ağaçlarda 3-7 mm iken yapraklı ağaçlar ve yıllık bitkiler de 0.7-2 mm’dir. Iğne yapraklı ağaçlardan Kızılçam ve yıllık bitkilerden buğday sapının lif morfolojik özellikleri aşağıda izelge 1.12’de verilmiştir (Tutuş ve ark., 2012; Tutuş ve çiçekler 2016).

Çizelge 1.12. Kızılçam odunu ve buğday saplarının lif morfolojik zellikleri

Morfolojik zellikler	Kızılçam	Buğday
Lif uzunluğu (mm)	2.3-5.5	0.7-1.3
Lif Genişliği (µm)	50-70	12-18
Çeper Kalınlığı (µm)	10-15	5-8
Lümen apı (µm)	30-40	2.5-4.5

Lif morfolojik özellikleri kullanılarak hesaplanan bazı parametreler üretilen kağıt hakkında ön bilgi vermektedir. Bu parametreler ise keçeleşme oranı elastiklik oranı, rijidite, runkel sınıflaması, Muhlstep sınıflaması, F faktörüdür.

### 1.7. Yazı tabı kağıdı hakkında genel bilgiler

Yazı tabı kağıtları, üzerine yazı yazılabilir ve baskı yapılabilir nitelikte tutkallanmış 50-100 g/m<sup>2</sup> gramaja sahip kağıtlardır. Kompozisyon itibariyle kimyasal selülozdan veya kimyasal selüloz ile mekaniksel odun hamurundan oluşmaktadır. Ayrıca bu kağıtlara kullanım amacına bağlı olarak kaplama (kuşeleme) işlemi uygulanmaktadır (Yakut, 2012).

Yazı tabı kağıtları; 1, 2 ve 3. hamur kağıtlar, ofset kağıdı, aydınlar kağıdı, printer kağıtları, çizim kağıtları, banknot kağıtları, fotokopi kağıtları gibi çok çeşitli bir yelpazeyi oluşturur. Birinci hamur kağıtlar; 50-100 g/m<sup>2</sup> arasındadır. Genellikle antetli kağıt, kitap, broşür gibi çalışmaların baskısında kullanılır. Aşağıda Çizelge 1.13'te yazı tabı kağıtlarında aranan bazı özellikler verilmiştir (Yakut, 2012).

Çizelge 1.13. Yazı tabı kağıtlarında istenen bazı önemli özellikler

Önemli özellikleri	Neden önemli olduğu
Yüzey mukavemeti	Yüzeyden elyaf kopması tozuma neden olur. Baskıda sorun yaratır.
Boyutsal kararlılık	Isı, toner veya sıvı mürekkep (inkjet) kağıdın ölçülerini değiştirmemeli.
Bağlanma sertliği	Kağıt elde tutulurken kendi ağırlığını taşıyabilmeli.
Yüzey düzgünlüğü	Baskı kalitesini bozduğundan yüzey düzgünlüğü istenir.

Birinci hamur kağıtlar tam ağartılmış iğne yapraklı ve yapraklı ağaç selülozlarının harmanlarından ve dolgu maddelerinden üretilir. İyi bir dövme kontrolü yüksek iç bağlanma özelliği ve iyi formasyon açısından önemlidir.

Son beş yılda ülkemizde ve dünyada yazı tabı kağıdı üretim ve tüketim miktarları aşağıda Çizelge 1.14'te gösterilmiştir (FAO, 2018).

Aşağıda Çizelge 1.14'te belirtilen veriler doğrultusunda ülkemizde yazı tabı kağıdı üretim miktarı tüketim miktarını karşılayamamaktadır. 2017 yılında yaklaşık olarak 900 bin ton yazı tabı kağıdı ithalatı gerçekleşmiştir. Bu miktar ülkemiz üretim miktarının yaklaşık olarak 2.6 katıdır ve bu oran ülkemizin yazı tabı kağıdı açısından dışa bağımlı olduğunu kanıtlamaktadır.



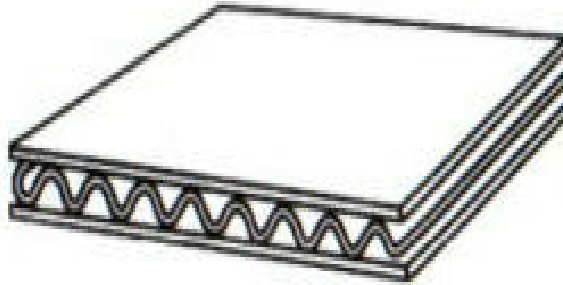
Çizelge 1.14. Ülkemizde ve dünyada yazı tabı kağıdı üretim ve tüketim miktarları

Yıllar	Dünya		Türkiye	
	Üretim Miktarı (ton)	Tüketim Miktarı (ton)	Üretim Miktarı (ton)	Tüketim Miktarı (ton)
2012	106.084.349	104.420.157	331.000	1.179.517
2013	103.894.619	101.607.064	337.000	1.253.834
2014	103.609.111	101.356.270	342.913	1.233.776
2015	101.911.950	99.022.613	345.275	1.221.175
2016	100.074.876	97.898.356	348.826	1.246.826
2017	99.109.768	97.399.623	346.462	1.245.462

Yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılan ağartılmış kısa ve uzun lifler maalesef ülkemizde üretilmemektedir. Bu nedenle hammadde konusunda tamamen dışarıya bağlı bir ülke durumundayız. 2018 yılında TL'nin değer kaybetmesi ve ağartılmış selülozların fiyatının artması yazı tabı kağıdının fiyatını yaklaşık 3 kat arttırmıştır.

### 1.8. Oluklu mukavva kağıdı üretimi hakkında genel bilgiler

Oluklu mukavva, en az iki tabakadan oluşan (bir tabaka düz örtü kağıdı, bir tabaka ondüle kağıdı) tek yüzlü (açık doppel) olabileceği gibi isteğe bağlı olarak 3, 5 ve 7 tabakadan oluşan basınç ve şok etkilerine dayanıklı, genellikle atık kağıtların geri dönüşümü sonrası elde edilen hamurlardan üretilen koruyucu, taşıyıcı ve albeni oluşturması istenen bir malzemedir. Bir başka tanımda ise iki kağıt plaka arasında belirli boyutlarda kalıplarla dalga (ondüle) şekli verilmiş kağıt malzemenin yerleştirilmesi ile oluşan malzemeye oluklu mukavva adı verilmektedir (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. Oluklu Mukavva Katmanları

Oluklu mukavvanın birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar;

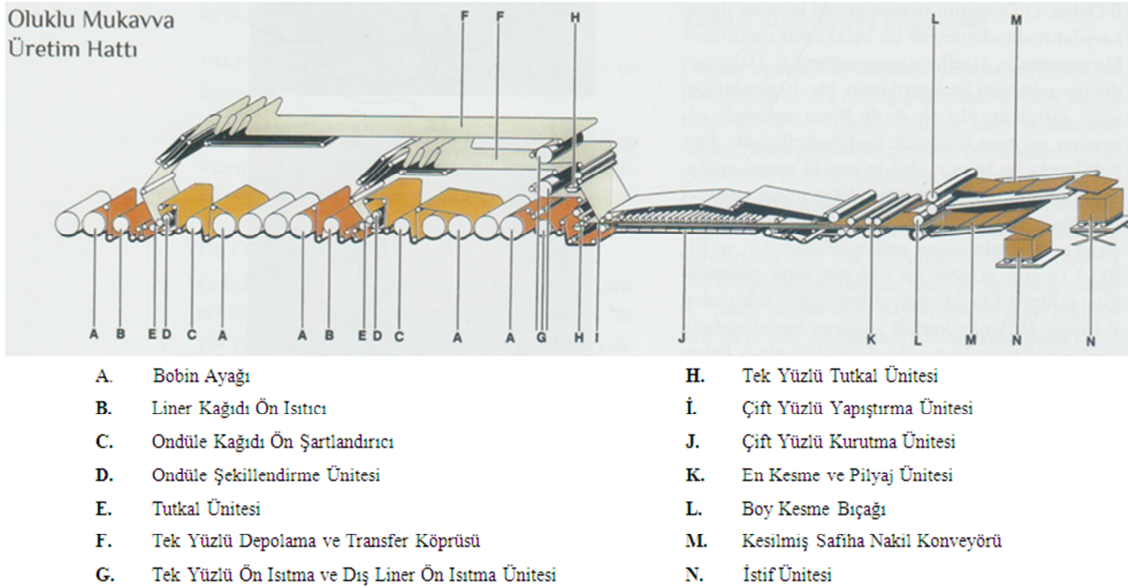
- Ürün türlerine göre ayrı ayrı ve kolaylıkla tasarlanabilir.
- Çevreye daha az zarar verir, ürünün yapısını bozmadan, zarar vermeden depolama ve dağıtma işlemi yapılabilir.
- Üretimi sırasında sağlığa zararlı maddeler kullanılmadığı için insan sağlığını etkilememektedir.

- Temiz bir üretim gerçekleştiği için fabrikayı daha az kirletir ve koku yapmaz.
- Doldurma, boşaltma ve depolama gibi emek gücü isteyen durumlarda tasarruf sağlar.
- Albenisi olan ve çok renkli mükemmel baskısı ile ürünü ve üreticisini tanıtan bir satış elemanı gibi hizmet verir.
- Stok maliyeti olmaz.
- Hafif bir malzeme olduğu için plastik ve tahta kasa gibi ağır malzemelere göre nakliye ücreti daha azdır.
- Kullanıldıktan sonra geri kazanılarak neredeyse %100 hammaddeye dönüşen, çağdaş ve güvenilir bir ambalajdır.

Oluklu mukavva üretiminde katmanlarda kullanılan birçok kağıt çeşidi bulunmaktadır. Bu kağıt türlerinin oluklu mukavva üretiminde kullanımı ne tür bir ambalaj olarak kullanılacağı ve içereceği malzemeye göre değişmektedir. Örtü (liner) kağıdı olarak kraft liner ve test liner kağıtları, ondüle katmanı olarak ise genel olarak fluting kağıtları kullanılmaktadır.

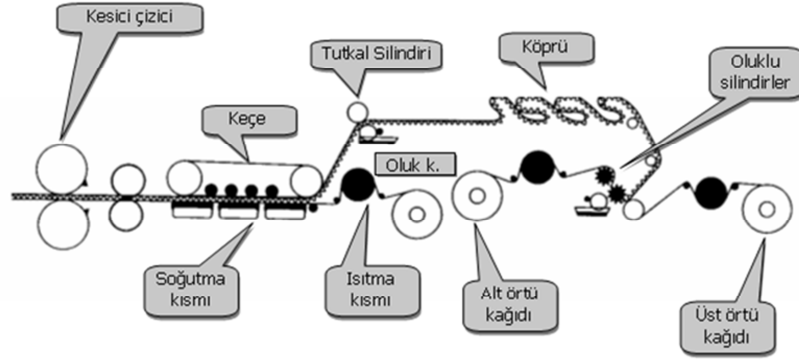
Kraft liner, uzun liflere sahip olan ladin, göknar ve çam gibi iğne yapraklı ağaç odunlarından sülfat yöntemi ile üretilen ve yüksek direnç özelliklerine sahip kağıtlardır. Yapraklı ağaçlardan da elde edilebilir ve en çok kullanılan türü huş odunudur. Sağlamlığından dolayı oluklu mukavvanın iç ve dış yüzeyinde kullanılmaktadır.

Oluklu mukavva üretim makinesi yaklaşık 150 metre boyunda çeşitli işlemlerin yapıldığı ünitelerden meydana gelmektedir (Şekil 1.24). Dar ölçülerden 3.3 metre geniş enlere kadar çalışabilmektedir (OMÜD, 2015).



Şekil 1.24. Oluklu mukavva üretim hattı

Oluklu makinesi yapılan işlemler nedeniyle yaş kısım (wet end) ve kuru kısım (dry end) olarak adlandırılan iki bölümden oluşmaktadır (OMÜD, 2015). Liner (üst ve alt örtü kağıdı) ve ondüle kağıdının (oluk kağıdı) birleşerek oluşturduğu oluklu mukavva levha üretiminin şematik görüntüsü Şekil 1.25’te verilmiştir (Eroğlu ve Usta, 2004).



Şekil 1.25. Oluklu mukavva üretim şeması

### 1.8.1. Oluklu mukavva üretiminde yaygın olarak kullanılan kağıt türleri

Oluklu mukavvayı oluşturan strüktürel elemanlar, yüzlerde kullanılan “Liner”, ondülede kullanılan “Fluting” cinsi kağıtlardır. Liner olarak adlandırılan kağıtlar, istenildiğinde esmer, beyaz veya renklendirilmiş olabilen “Kraft Liner”, “Test Liner” ve “Schrenz”, ondüle kullanılanlar ise “NSSC Fluting”, “Saman Fluting” ve “Schrenz”dir (Önen, 2002).

Test liner, geri kazanılan lifler üzerine esmer veya ağartılmış birincil hamur ya da ikincil hamur ilave edilerek üretilen liner kağıtlarıdır. Kraft liner gibi mukavvanın iç ve dış yüzeyinde kullanılır. Üretimi sırasında çeşitli katkı maddeleri de kullanılarak neme karşı direnci artırılabilir.

Fluting kağıtlar, tamamen geri dönüştürülebilir oluklu mukavva ve ambalaj atıklarından yaklaşık %85 verimle çeşitli temizleme ve eleme kademelerinden geçirilerek üretilmektedir. Isı ve nem ile aldıkları şekli korudukları için oluklu mukavva üretiminde orta kısımda bulunan ondüle kağıdı olarak kullanılmaktadır.

150 yıllık bir geçmişe sahip olan oluklu mukavva, endüstrinin gelişmesi ve nüfusun sürekli artmasıyla beraber mobilya endüstrisinden, gıda, cam, tekstil gibi birçok sektörde nihai ürünlerin tüketiciye zarar görmeden ve kalitesi bozulmadan ulaştırılmasında diğer malzemelere göre sahip olduğu avantajlar nedeniyle ambalaj malzemesi olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle büyümeye başlayan oluklu mukavva sektöründe hammadde ihtiyacı da artmaktadır. Ülkemizde oluklu mukavva üretimi hem maliyet hem

de çevre açısından daha avantajlı olduğu için neredeyse tamamen geri kazanılmış liflerden yapılmaktadır.

Aşağıda Çizelge 1.15'te ülkemizde oluklu mukavva üretim ve tüketim miktarları verilmiştir (SKSV, 2018).

Çizelge 1.15. Son beş yılda ülkemizde oluklu mukavva üretim ve tüketim miktarları

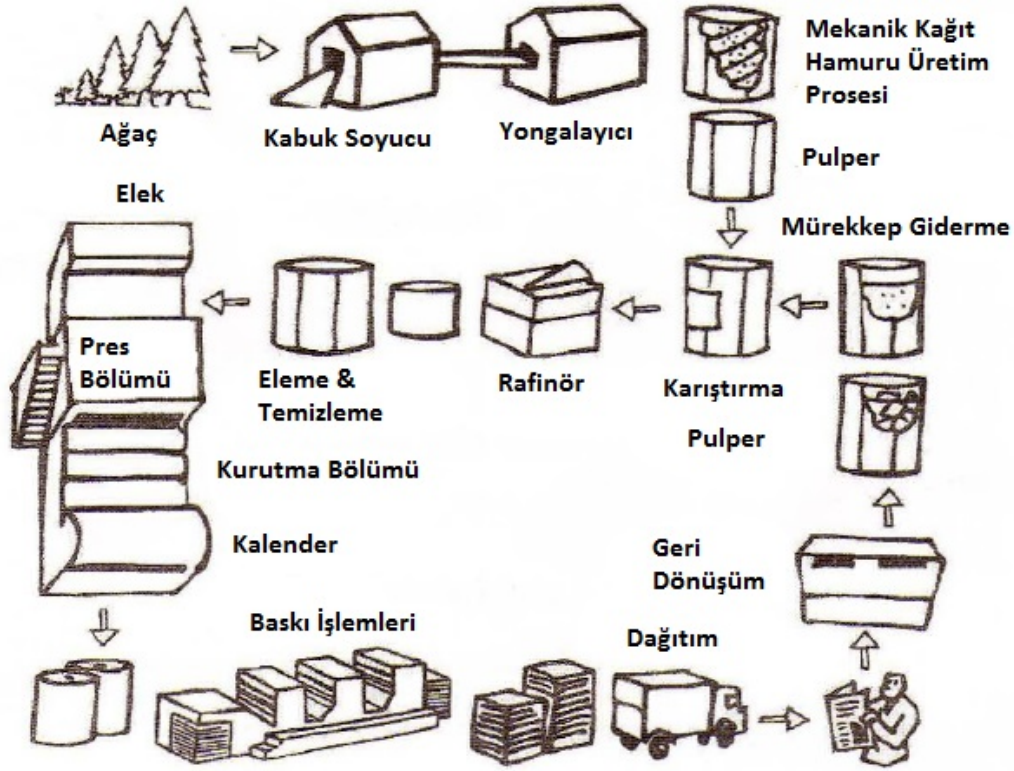
Yıllar	Üretim Miktarı (ton)	Tüketim Miktarı (ton)
2013	1.609.215	2.261.136
2014	1.842.447	2.394.251
2015	2.190.028	2.468.107
2016	2.280.352	2.608.233
2017	2.514.534	2.786.315

### 1.9. Gazete kağıdı hakkında genel bilgiler

Gazete kağıdı, ağırlıklı olarak odun hamurundan oluşan ve çoğunlukla gazete ve diğer yayınları ve reklam materyallerini basmak için kullanılan, düşük maliyetli, arşivlenmeyen bir kağıttır. 1844 yılında Kanada'nın Nova Scotia kentindeki Charles Fenerty tarafından icat edilmiş, genellikle grimsi renkte olup kendine özgü bir dokusu vardır. Genellikle uzun kağıt ağında baskı preslerinde (offset, fleksografik ve tipo) kullanılmakta olup bireysel kağıt olarak kullanılması tercih edilmemektedir (Peter, 2007; Peşman, 2010). Gazete kağıtları, yayımcı ve matbaacılar tarafından düşük fiyatı, güçlü olması ve dört-renkli baskıyı kabul edebilir özellikleri açısından tipik ihtiyaçlarını karşıladığı için tercih edilmektedir.

Gazete kağıdı hamuru genellikle mekanik kağıt hamurları ile üretilmektedir. Herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmadan üretilen hamurlarda lignin uzaklaştırılmamaktadır. Kağıt güneş veya hava ile etkileşimi sonucu kırılğan bir hal alır ve sararır. Bunun başlıca nedeni ise içerisinde ihtiva ettiği yüksek miktarda lignindir. Genel olarak gazete kağıdı üretiminde kullanılan hammadde çeşitli iğne yapraklı ağaçlardır (çoğunlukla ladin, göknar ve çam). Dünya genelinde gazete kağıdı üretimi son zamanlarda geri kazanılmış liflerden de yapılmaktadır (Şekil 1.26).

Özellikle 2018 yılında ülkemizde Türk Lirası'nın döviz karşısında değer kaybetmesi ve Çin'in kağıt ihracatçısı niteliğini bırakarak ithalatçısı olmasından dolayı kağıt fiyatlarında neredeyse %100 artış olmuştur. Bu nedenle ülkemizdeki ulusal gazetelerin büyük bir kısmı gazete kağıdındaki fiyat artışından dolayı gazete basımını durdurmuş ve dijital ortama taşınmıştır.



Şekil 1.26. Basitleştirilmiş gazete kağıdı üretimi şeması

Geri dönüştürülmüş liflerden gazete kağıdı üretimi üst sınırlara sahiptir. Örneğin, atık kağıt fabrikasına gelen bazı lifler hamurlaştırma sırasında sürecin doğurduğu verimsizlikler nedeniyle kaybolmaktadır. Lifler zarar gördüğünden dolayı odun lifleri genellikle 6 kez geri dönüştürülebilir. Artan gazete kağıdı ihtiyacını karşılamak için geri kazanılmış lifler yetersiz kalacağı için bakir lif ilavesi yapmak gerekmektedir.

Aşağıda Çizelge 1.16'da ülkemiz ve dünyada üretilen ve tüketilen gazete kağıdı miktarları verilmiştir (FAO, 2018).

Çizelge 1.16. Dünya ve Türkiye gazete kağıdı üretim ve tüketim miktarları

Yıllar	Dünya		Türkiye	
	Üretim Miktarı (bin ton)	Tüketim Miktarı (bin ton)	Üretim Miktarı (bin ton)	Tüketim Miktarı (bin ton)
2012	30.509	30.338	-	454
2013	28.959	28.743	-	433
2014	26.963	26.859	-	391
2015	24.859	24.855	-	347
2016	23.975	23.956	-	262
2017	22.199	22.525	-	224

Çizelge 1.16'dan anlaşılacağı üzere ülkemiz gazete kağıdı üretimi gerçekleştirilmemektedir. Ancak 2012-2017 yılları arasında yaklaşık 350 bin ton/yıl gazete kağıdı tüketimi gerçekleşmektedir. Bir diğer dikkat çeken ise husus ise 2012 yılındaki

gazete kağıdı tüketiminin 2017 yılında yaklaşık olarak %50.7 oranında azalmasıdır. Bu azalmaların başlıca sebeplerinden birisi yukarıda bahsedildiği gibi dışarıdan hazır alınan gazete kağıtlarının fiyatlarındaki artışlardır.

### **1.10. Çalışmanın Amacı ve Özgün Değeri**

Bu çalışmada amaç, çeşitli atık kağıtların (atık gazete ve ofis kağıtları, eski oluklu mukavva kutu kartonlar), yıllık bitkilerin ve odun liflerinin belirli oranlarda karıştırılarak, gazete, yazı tabı ve oluklu mukavva kağıtları üretiminde değerlendirilmesidir. Aynı zamanda bu lif karışımından elde edilen kağıt hamurları ile kağıtların üretiminde, odun lifine göre daha ekonomik bir yöntem belirlemek ve doğal odundan elde edilen kağıtların özelliğinde yeni ürünler elde etmek de amaçlanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan potasyum borhidrür ( $\text{KBH}_4$ ) daha önce kağıt hamuru üretiminde kullanılmamıştır.  $\text{KBH}_4$  pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen ucunda bulunan karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgemekte ve muhtemel soyulma reaksiyonunu durmaktadır. Böylece, pişirme sırasında meydana gelen verim kaybını en aza indirmektedir. Bu çalışmada  $\text{KBH}_4$  kullanılarak verim artırıcı ve kağıt hamurunun özelliklerini iyileştirici yeni bir yaklaşım amaçlanmıştır.

Ülkemizde yazı tabı kağıdı üretimi için kullanılan ağartılmış selülozlar tamamen yurt dışından ithal edilmektedir. SEKA Afyon Fabrikası kapatılana kadar göl kamışı ve buğday saplarından ağartılmış selüloz üretilmekteydi. Ancak 2003 yılında özelleştirildikten sonra fabrika selüloz üretimi durdurdu. Bu çalışmada ülkemizdeki atık ofis kağıtlarından, kızılçam yongalarından ve buğday saplarından elde edilen kağıt hamurları belirli oranlarda karıştırılarak yazı tabı kağıdı üretimi amaçlanmıştır. Daha önce bu hammaddeler kullanılarak yazı tabı kağıdının üretilmemesi çalışmanın özgünlüğünü göstermektedir.

Ülkemizde gazete kağıdı üretilmemekte olup tamamı yurt dışından ithal edilmektedir. Gazete kağıdı üretiminde genellikle mekanik hamurlar hammadde olarak değerlendirilmektedir. Özellikle kimyasal termomekanik hamurlar (CTMP) fiziksel ve optik özellikler açısından gazete kağıdı üretiminde hammadde olarak ilk sırayı almaktadır. Bu çalışmanın özgünlüğü, kızılçam CTMP ve atık gazete kağıt hamurlarının belirli oranlarda karıştırılarak gazete kağıdı üretilmesidir.

Oluklu mukavva kağıtlarının üretiminde ülkemizde genellikle hammadde olarak atık kağıtlar kullanılmaktadır ve atık kağıt karışım oranları standart değildir. Oluklu mukavva

üretiminde en çok kullanılan test liner ve fluting kağıtlarının üretiminde kızılçam ve buğday saplarından üretilen birincil liflerin eski oluklu mukavva kağıt hamurları ile karışımının kullanılması bu çalışmanın özgünlüğünü ve orijinalliğini göstermektedir.

Mürekkep giderme ve ağartma işlemlerinde kullanılan kimyasalların hava, toprak ve su kirliliğini en aza indirmek için bu çalışmada enzim kullanılmıştır. Mürekkep giderme işlemlerinde selüloz, ağartma işlemlerinde ise ksilanaz enzimi kullanılarak geleneksel yöntemlere göre daha az kimyasal tüketimi sağlayarak istenilen özellikleri elde etmek amaçlanmıştır. Ülkemizde atık ofis ve gazete kağıtları gri karton gibi ürünlere dönüştürüldükleri için fabrikaların hemen hemen hepsinde mürekkep giderme işlemi gerçekleştirilmemektedir. Ağartılmış selülozlar ise dış ülkelere temin edilmekte olup ülkemizde ağartma işlemleri de yapılmamaktadır. Bu kapsamda, enzim kullanılarak atık kağıtların mürekkeplerinin giderilmesi ve kağıt hamurlarının ağartılması çalışmanın özgünlüğünü ifade etmektedir.

Ülkemizde henüz odun, yıllık bitki ve atık kağıt lifleri üzerine ağartma yapılarak gazete kağıdı, yazı-tabı kağıdı gibi kağıtlarının üretimi yapılmamaktadır. Atık kağıt ve yıllık bitki üzerine çeşitli çalışmalar yapılmış ancak ağartılması ve yazı tabı ve gazete kağıdı üretiminde kullanılması ile ilgili bugüne kadar çalışma yapılmamıştır. Bu çalışma kapsamında odun ve yıllık bitkilerden en uygun kağıt hamuru üretim koşullarının ve üretilen hamurların en iyi ağartılma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. En uygun koşullarda üretilen ve ağartılan hamurlar belirli oranlarda karıştırılarak yazı tabı, gazete ve oluklu mukavva kağıdı üretimine uygunluğu araştırılmıştır. Böylece katı atık sorunu yaratan, yakılarak hem doğal kaynak israfına neden olan hem de çevreye zarar veren bu kaynaklar değerlendirilerek hem ülke ekonomisine katkı sağlayacak hem de çevre sorunlarını en aza indirecektir. Çalışmada kullanılan yöntemleri ile üretilecek olan 1 ton ağartılmış, ağartılmamış ve gazete kağıdı hamurunun maliyeti güncel piyasa ile karşılaştırıldığında neredeyse %50 daha düşüktür.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### *Borhidrür*

Gülsoy ve ark., (2016) sahil çamı yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile kağıt hamuru üretmişler ve KHB<sub>4</sub>'ün kağıt hamuru ve kağıt özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarında pişirme çözeltilisine tam kuru hammaddeye göre %0.5, %1, %1.5 ve 2 oranlarında KBH<sub>4</sub> ilavesi yapmışlar ve elde edilen hamurların ve kağıtların özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda %2 KBH<sub>4</sub> kullanıldığında elenmiş veriminin %46.21'den %53.90'a çıktığını tespit etmişlerdir. Elde edilen kağıtların ise parlaklık değerlerinde artışın fiziksel özelliklerde ise düşüşün meydana geldiğini rapor etmişlerdir.

Saraçbaşı ve ark., (2016) "Bazı Çam Türlerinden Kraft Kağıt Hamuru Elde Etme Sürecinde Sodyum Borhidrür İlavesinin Etkileri" başlıklı çalışmalarında Kızılçam ve Monteri Çamından Kraft-NaBH<sub>4</sub> yöntemi ile kağıt hamurları elde etmişler ve NaBH<sub>4</sub>'ün hamur ve kağıt özellikler üzerine etkisini araştırmışlardır. NaBH<sub>4</sub>'ün verim üzerine etkili olduğunu ve kapa numarasını düşürdüğünü belirtmişlerdir.

Tutuş ve Çiçekler, (2016) "Anızların Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Değerlendirilmesi" başlık çalışmalarında soda yöntemini kullanmışlar ve aynı zamanda NaBH<sub>4</sub>'ün etkisini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda NaBH<sub>4</sub>'ün pişirme ortamına ilave edilmesi ile kağıt hamuru veriminin yaklaşık %4.1 oranında arttığını ve üretilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinde gelişmeler olduğunu tespit etmişlerdir.

Tutuş ve ark., (2016) kayısı odununun kağıt hamuru ve kağıt üretiminde değerlendirilmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında Kraft-NaBH<sub>4</sub> yöntemi ile kağıt hamuru üretmişler ve bu hamurların özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmanın sonucunda toplam verimin %34.05 oranında arttığını kapa numarasının ise %31.25 oranında düştüğünü tespit etmişlerdir. Aynı zamanda NaBH<sub>4</sub> kullanımı ile kağıdın optik ve fiziksel özelliklerinde gelişmelerin olduğunu bildirmişlerdir.

Tutuş ve ark., (2011) başka bir çalışmalarında haşhaş saplarından Kraft-NaBH<sub>4</sub> yöntemi ile kağıt hamuru üretmişler ve NaBH<sub>4</sub>'ün etkisini araştırmışlardır. Yaptıkları bu çalışma sonucunda NaBH<sub>4</sub>'ün elenmiş verimi arttırdığını, kapa ve viskozite değerini düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca üretilen kağıtların optik ve fiziksel özelliklerinin de yükseldiğini belirtmişlerdir.



İstek ve Gönteki (2009), “Kraft Pişirme Yönteminde NaBH<sub>4</sub>’ün Kullanımı” başlıklı çalışmalarında NaBH<sub>4</sub> kullanarak sahil çamı yongalarından kağıt hamuru üretmişlerdir. Bu çalışmada, NaBH<sub>4</sub> pişirme işlemlerinde %1, %2 ve %3 oranlarında kullanılmış ve NaBH<sub>4</sub>’ün hamur ve kağıt özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre %3 NaBH<sub>4</sub> kullanıldığında elenmiş verimin %9.97 oranında arttığını kapa numarasının ise %10.1 oranında azaldığını tespit etmişlerdir. Kağıtların mekanik özelliklerinin ise düştüğünü belirtmişlerdir.

Tolga ve ark., (2017) “Bambu’dan Kraft ve Modifiye Kraft Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretimi” başlıklı çalışmalarında pişirme çözültisine NaBH<sub>4</sub> ve antrakinin (AQ) ilave etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda hem AQ hem de NaBH<sub>4</sub>’ün verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Elenmiş verim artarken kapa numarasının düştüğünü belirtmişlerdir. Optimum oranların ise AQ için %0.1, NaBH<sub>4</sub> için ise %0.3 olduğunu gözlemlemişlerdir.

Çöpür ve Tozluoğlu (2008) kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde pişirme ortamına AQ, NaBH<sub>4</sub> ve PS (polisülfid) ilavesinin kağıt hamuru ve kağıt üzerine etkilerini araştırmışlardır. Yaptıkları bu çalışma sonucunda kullanılan kimyasalların toplam verimi arttırdığını kapa numarası ve elek artışı verimini azalttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca NaBH<sub>4</sub>’ün kağıt hamuru parlaklık değerini %66.6 oranında önemli bir derecede arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Akgül ve ark., (2007) kızılçam odunundan Kraft ve Kraft-NaBH<sub>4</sub> yöntemleri ile kağıt hamuru üretmişler ve bu iki yöntemden elde ettikleri hamurların özelliklerini karşılaştırmışlardır. Pişirmelerde %1, %2 ve %3 oranlarına NaBH<sub>4</sub> kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre NaBH<sub>4</sub> kullanılarak üretilen hamurların toplam verimini arttırdığını kapa numarasını düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Aynı zamanda hamur viskozite ve parlaklık değerlerinin NaBH<sub>4</sub> kullanılması ile arttığını fiziksel özelliklerin ise azaldığını gözlemlemişlerdir.

Akgül ve Temiz (2006), Uludağ Göknarı odunundan Kraft-NaBH<sub>4</sub> yöntemi ile kağıt hamuru üretimini gerçekleştirmiş ve optimum pişirme koşullarını belirlemişlerdir. Pişirme ortamına %1, %2 ve %3 oranlarında NaBH<sub>4</sub> ilave etmiş ve her bir hamurun özelliklerini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre NaBH<sub>4</sub>’ün elenmiş verim, viskozite, parlaklık değerlerinde yükselmeler olduğunu fiziksel özelliklerinde ise az miktarda düşüşler olduğunu gözlemlemişlerdir.

### *Geri Dönüşüm ve Mürekkep Giderme*

İmamoğlu 2002 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, yüksek dereceli ağartmalar ile kağıt içerisinde bulunan mürekkep parçacıklarının büyük bir kısmının uzaklaştığını belirtmiştir. Bu nedenle de beyazlık ve parlaklık değerlerinde artışların olduğunu ve anorganik maddelerin uzaklaştırılması ile de opaklık değerlerinde düşüşlerin meydana geldiğini tespit etmiştir. Bunun yanı sıra 10 dakikanın üzerinde uygulanan flotasyon işleminin kağıt hamurunun optik özellikleri üzerine etkisinin kayda değer olmadığını ve aynı zamanda lif ve enerji kaybına yol açtığını açıklamıştır.

Peşman (2010), atık gazete ve magazin kağıtlarının geri dönüşümü sırasında uygulanan hamurlaştırma, mürekkep giderme ve ağartma işlemlerinde kullanılan kimyasalların etkileri üzerine araştırma yapmıştır. Bu çalışmada lif kaybının en düşük olduğu, mürekkep giderme etkinliğinin ve parlaklık değerlerinin en yüksek olduğu parametreyi bulmayı amaçlamıştır. Bu amaç doğrultusunda en az lif kaybını ve en iyi mürekkep giderme etkinliğini 0.001 mol/l kalsiyum klorür ve %1 yağ asidi kullanarak elde ederken, kağıt hamurunun optik özellikleri açısından en iyi değeri %1 aktif oksijen içeren sodyum perboratın alkali ilavesi olmaksızın kullanılması ile elde etmiştir.

Lee ve ark., (2011) yaptıkları bir çalışmada enzimatik ve kimyasal mürekkep giderme işleminin kağıt kalitesi ve atık su karakteristikleri üzerine etkilerini karşılaştırmışlardır. Çalışmalarında atık ofis kağıtları ve atık gazete kağıtlarını geri dönüştürme işleminde kullanmışlar ve enzim olarak selülaz ve ksilanaz (1:5) enzimlerini karışımını, kimyasal olarak ise %2 NaOH ve %2 sodyum silikat kimyasallarını uygulamışlardır. Bu çalışma sonucunda atık ofis kağıtları ve atık gazete kağıtlarında enzimatik ve kimyasal mürekkep giderme işlemi ile parlaklık değerlerinde (1.4-4.7 birim), kopma mukavemetlerinde (1-14%), patlama indisinde (1.2-3.8%) serbestlik derecesinde (1.9-2.9%) ve mürekkep gidermede (31.1-51.2%) iyileşmeler sağlarken opaklık (0.1-2.6%) ve yırtılma indisinde (0.1-9.6%) azalmalar meydana gelmiştir. Aynı zamanda kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD) analizlerinde enzimatik mürekkep giderme işleminin kimyasala göre daha düşük değerler verdiği tespit etmişlerdir. Çalışmalarının sonucu olarak enzimatik mürekkep giderme işleminin kimyasal mürekkep giderme işlemine alternatif olarak yüksek bir potansiyele sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Pathak ve ark., (2011) atık fotokopi kağıtlarında enzimatik ve kimyasal mürekkep giderme işleminin optimizasyonu üzerine bir araştırma yapmışlardır. Kimyasal mürekkep

giderme işleminde NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sodyum silikat ve oleik asit, enzim olarak ise ticari selüloz kullanmışlardır. Mürekkep giderme işlemlerini ise yüzdürme ve yıkama ile yapmışlar ve bu işlemler sonucunda mürekkep giderme etkinliğini ve kağıt hamuru optik ve fiziksel özellikleri karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre enzimatik mürekkep giderme işlemi kimyasal ile karşılaştırıldığında mürekkep giderme etkinliğini %24.6 ve serbestlik derecesini %21.6 oranında artırırken drenajı da %11.5 oranında azaltmıştır. Fiziksel özelliklerde ise kopma ve patlama mukavemetlerinde artışların olduğunu, yırtılma mukavemeti ve parlaklık değerlerinde ise düşüşlerin olduğunu tespit etmişlerdir.

Peşman ve ark., (2014), çalışmalarında hamur hazırlama ve mürekkep giderme işlemlerinde kullanılan hidrojen peroksit yerine sodyum etkisi üzerine bir araştırma yapmıştır. Araştırmalarında yağ bazlı mürekkep kullanılmış atık gazete ve magazin kağıtlarını kullanmışlardır. Hamurlaştırma işlemi sırasında belirli oranlarda hidrojen peroksit, perkarbonat ve perborat kimyasalları ilave etmişlerdir. Degussa tipi flotasyon hücresi kullanarak yüzdürme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda hamurlaştırma sırasında sodyum perkarbonatın hamur parlaklık özelliği üzerine sodyum perborattan daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Aynı şekilde mürekkep giderme işleminde de sodyum perkarbonat mürekkep giderme etkinliği açısından daha etkili olmuştur. Çalışmalarının sonucunda sodyum perkarbonatın hidrojen peroksit ve sodyum perborata göre daha etkili olduğunu ve mürekkep giderme ve hamurlaştırma işlemlerinde kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Akbarpour ve ark., (2013), sodyum silikatın ağıt üretiminde düşük kağıt mukavemeti, düşük retansiyon ve formasyon bozukluğu gibi sorunlar çıkardığını belirtmiş ve bu nedenle yapmış oldukları çalışmada poli-hidroksil akrilik asit ve sodyum tuzu (PHAAS) kullanmışlardır. Eski ofis kağıtları, gazete kağıtları ve magazin kağıtlarını geri dönüşüm işlemlerinde kullanmışlardır. Çalışmaları sonucunda, PHAAS kullanımı ile elde edilen kağıtların parlaklık değerleri iyileşmiş, kirlilik sayısı ve alanı ise azalmıştır. Aynı zamanda serbestlik dereceleri ve kağıt hava geçirgenliğini de arttırdığını belirtmişlerdir.

Singh ve ark., (2012) okul atık kağıtlarının yeniden kullanılması için ksilanopektinolitik enzimleri kullanılarak mürekkep giderme işlemi yapmışlar ve enzimlerin etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarında enzim kullanımının geleneksel mürekkep giderme işlemlerinde kullanılan kimyasal kullanımını %50 oranında azalttığını belirtmişlerdir. Elde ettikleri veriler doğrultusunda enzim kullanımı ile BOD ve COD değerleri sırasıyla %20.15 ve %22.64 oranında azalırken, viskozite, kopma, patlama ve

yırtılma mukavemetinde de sırasıyla %10.71, %7.49, %10.52 ve %6.25 artışın olduğunu tespit etmişlerdir.

Desai ve Iyer (2015), atık gazete kağıtlarının yüksek oranda ksilan içerdiğini ve bu nedenle mürekkep giderme işleminde ksilanaz enziminin kullanılması gerektiğini belirtmişler ve bu çalışmalarında *Aspergillus niger* DX-23 ile hazırladıkları selüloz içermeyen ksilanaz ile atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda, ksilanaz enzimi kullanılarak mürekkebi giderilen atık gazete kağıtlarının parlaklık değerlerinin enzim kullanılmadan mürekkebi giderilen atık gazete kağıtlarının parlaklık değerlerinden yaklaşık %22 daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Zhang ve ark., (2008), eski ve yeni gazete ve magazin kağıtları karışımlarının (7:3) mürekkep giderilmesi işlemlerinde 3 farklı ticari firmadan temin ettikleri selüloz enzimlerini kullanmışlardır. Çalışmalarından elde ettikleri sonuçlara göre enzimatik mürekkep giderme işleminin diğer geleneksel mürekkep giderme işlemlerine (sülfite ve alkali) göre daha az etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak enzim ve sülfite mürekkep giderme işleminin birleştirilmesi ile daha etkili mürekkep giderme işlemi elde edilebileceğini belirtmişlerdir.

Costa ve Rubio (2005), yüzdürme (flotasyon) işlemlerinde kalsiyum sabunları ve yüzey aktif maddelerin etkileri üzerine bir araştırma yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda, mürekkep giderme işleminde flotasyon yönteminin kullanılmasının daha etkili olduğunu, Ca(oleate)<sub>2</sub>'nin SDS (sodium dodecyl sulfate) ile birlikte kullanılmasının yalnız kullanılmasından daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Behin ve Vahed (2007), yüzdürme işlemi ile mürekkep gidermede alkollerde bulunan alkil zincirlerinin etkilerini belirlemek için bir çalışma yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda, yüzdürme işlemi sırasında sabun ve peroksit birleşimi yerine sabun ve alkol birleşiminin kullanılmasının daha etkili sonuçlar doğurduğunu bildirmişlerdir. Sadece alkol kullanımının, sabun-alkol ve sabun hidrojen peroksit kullanımına göre daha yüksek parlaklık değerleri verdiğini tespit etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma ile yüksek parlaklık değerlerinin alkil zincirlerinde bulunan karbon sayısı ile doğru orantılı olduğu sonucuna varmışlardır. Aynı zamanda alkolün, hidrojen peroksit göre liflere daha az zarar verdiğini de belirtmişlerdir.

Durmaz (2010), “Atık Kağıtların Kraft Ambalaj Kağıt Üretiminde Kullanımının Ürün Kalitesine Olan Etkisi” başlıklı tezinde, Kraft kağıt üretiminde atık kağıt kaynaklı selüloz kullanımının kağıt kalitesi üzerine olan etkileri araştırmıştır. Ayrıca kağıt makinesinde kullanılan elyaf tutma kimyasalının en uygun miktarını belirleyerek kağıt kalitesinde artış hedeflemiştir. Çalışmada, üretim esnasında asıl selüloza sırasıyla %14, %15 ve %16 oranlarında atık kağıt hamuru verilmiştir. Çalışma sonucunda, kağıdın kopma ve yırtılma mukavemetleri ile üretimdeki elyaf tutma yüzdesi değerleri göz önünde bulundurulduğunda kraft kağıt üretiminde (70 g/m<sup>2</sup> klupaklı kraft torba) %15 atık kağıt harmanının en uygun harman olduğu sonucuna varılmıştır.

Savitha ve ark., (2009), yapmış oldukları bir çalışmada atık kağıt hamurlarına yapılan enzim ön uygulamaları ile kağıt özelliklerinin modifikasyonu üzerine bir araştırma gerçekleştirmiştir. Üç farklı enzim kullanımı sonucunda, tüm enzimlerin hamurların kappa numaralarını düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Ksilanaz enziminin 5 IU/g miktarında kağıt hamuru ile 60 °C’de %1.5 kesafette 18 saat muamele edilmesi ile parlaklık, kopma ve patlama mukavemeti gibi özelliklerin geliştiğini rapor etmişlerdir.

#### *Enzim Ağartma*

Yoon ve Jung (2014), ksilanaz ve lakkas enzimi kullanarak kraft kağıt hamurlarını ağartmışlar ve bu enzimlerin kağıt hamuru üzerine etkilerini araştırmışlardır. Enzim ağartmasını peroksit ağartma kademesinden sonra gerçekleştirmişler ve ksilanaz ve lakkaz enzimlerinin kağıt hamuru parlaklık derecelerini sırasıyla 2.9 ve 6.5 birim arttırdığını tespit etmişlerdir. Buna paralel olarak da kappa numaralarının da sırasıyla 0.8 ve 2.4 birim azaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışma sonucunda peroksit ağartması sonrası enzim uygulamasının daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Nie ve ark., (2018), selüloz nanofibrillerinin dağılım ve film özellikleri üzerine enzimatik ön işlemin etkilerini belirlemek üzere bir araştırma yapmışlardır. Bu çalışma 6.0 pH, 50 °C’de 2 saat boyunca 5 ve 30 U/g ksilanaz kullanılarak %8 konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir. Yaptıkları çalışma sonucunda lif yüzeylerinde yeni karboksil gruplarının oluştuğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca selüloz nanofibrilleri arasındaki hidrojen bağı sayısının da etkili bir şekilde arttığını gözlemlemişlerdir.

Nair ve ark., (2010), %50 bambu ve %50 şeker kamışı kraft hamurlarının ağartılmasında ksilanaz enzimi kullanmışlardır. Enzim uygulamasını 8.2 pH’ta %3, 5 ve 10 konsantrasyonda, 1, 3 ve 5 saat boyunca, 2, 5, 10 ve 25 U/g ksilanaz kullanarak 40 °C’de

su banyosunda gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda ksilanaz enziminin kağıt hamurlarına herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan uygulanması ile parlaklık değerlerinin artırılabilirdiği ve buna paralel olarak da kappa numaralarının azaltılabildiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca ksilanaz enziminin kullanılması ile sonraki ağartma kademelerinde kullanılacak olan kimyasal miktarlarının da azalacağını belirtmişlerdir.

Valls ve Roncero (2009), oksijen ağartmasına tabi tutulmuş okaliptüs kağıt hamurlarına lakkaz ve ksilanaz enzimi uygulamış ve etkilerini araştırmışlardır. Ksilanaz enzim uygulamasını 7.0 pH'ta, 50 °C'de, %10 konsantrasyonda 3 saat boyunca 3 U/g enzim kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda ksilanaz enzimi ile yapıla ön uygulama sonucunda selüloz liflerinin bir sonraki ajanlar için daha kolay ulaşılabilir olacağını, bu iki enzimin kullanılması ile elde edilen parlaklık değerlerinin kabul edilebilir düzeyde olduğunu ve sonraki kademelerde kullanılacak olan ağartma kimyasallarının miktarının azaltılabileceğini tespit etmişlerdir.

Bermek ve ark., (2000), manganez peroksidaz ve ksilanaz enzimlerini kullanarak kağıt hamuru ağartma işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda bu iki enzimin birlikte kullanılmasının bireysel kullanımından daha etkili olduğunu, iki enziminde kağıt hamuru parlaklık özelliğini iyileştirdiğini, ağartma işlemi sırasında konsantrasyonun %2 ve %8 olması ile enzim etkisinin çok değişmediğini tespit etmişlerdir.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

**Odun:** Bu çalışmada odun hammaddesi olarak ülkemizde geniş bir yayılış alanına sahip olan ve Kahramanmaraş-Ahır Dağı'ndan temin edilen kızılçam odunu kullanılmıştır. Deneme ağaçlarının seçimi sırasında, ağaçlarda yapı bakımından ekstrem özellikler bulunmamasına dikkat edilmiştir. Fazla dallı ve budaklı, anormal tepe çatılı, çürük veya böcek zararına uğramış fertler ile anormal gelişme göstermiş ağaçların alınmamasına dikkat edilmiştir.

**Yıllık Bitki:** Araştırma materyali olarak ülkemizde en geniş yayılış alanına sahip yıllık bitkilerden ticari adı Ceyhan 99 olan Buğday (*Triticum aestivum* L.) sapsarı kullanılmıştır. Sapsar, Kahramanmaraş İl Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü deneme sahalarından temin edilmiştir.

**Atık Ofis Kağıdı:** Bu çalışmada atık ofis kağıtları olarak Kombassan Kağıt A.Ş.'de solvent (flesko) bazlı mürekkep kullanılarak baskı yapılan bobin kağıtları kullanılmıştır. Test kağıtlarına, Marmara Üniversitesi Matbaacılık Bölümü ile yapılan görüşmeler ve konu hakkındaki bilimsel çalışmaların incelenmesi neticesinde Şekil 3.1'de gösterilen baskı modeli uygulanmıştır.



Şekil 3.1. Test kağıtlarına uygulanan baskı modeli

Baskı modeli, solvent baskılı kağıtları genel olarak temsil edecek şekilde farklı büyüklük, ton ve yönlerde basılmış harfler, farklı ton ve yönlerde yapılan zemin baskıları içermektedir.

Gazete Kağıdı: Çalışmada 04 Kasım 2014 tarihli ulusal gazete atıkları kullanılmıştır. Tüm kullanılan gazeteler aynı tarihli olup yapılan işlemlerin standart dışında kalmamasına dikkat edilmiştir.

Oluklu Mukavva: Oluklu mukavva kağıtları 2014 yılında Kahramanmaraş'ın Pazarcık ilçesinde yer alan Göcdiz Oluklu Mukavva Fabrikasından temin edilmiştir.

Kimyasal Termomekanik Kağıt Hamuru (CTMP): Piyasadan temin edilen ve kızılçamdan üretilen peroksit ağartmasına tabi tutulmuş CTMP hamurları kullanılmıştır.

### **3.2. Kimyasal Analiz ve Lif Morfolojik Özelliklere Ait Metotlar**

Bir hammaddenin kağıt hamuru ve kağıt üretimine uygunluğunu belirlemede yapılacak işlemler arasında ilk sırayı genel olarak hammaddenin kimyasal içeriğinin ve lif morfolojik özelliklerinin belirlenmesi almaktadır. Bu işlemler hammaddeden elde edilecek kağıt hamurunun ve kağıtların bazı özelliklerinin tahmin edilmesinde kolaylık sağlamaktadır. Selüloz oranı genel olarak verim, lignin oranı pişirme koşulları ve hemiselüloz oranı ve çeşidi ise hamurun sağlamlığı ve dövülme özellikleri üzerine etkilidir (Eroğlu, 1980).

Bu nedenle, kağıt hamuru üretiminde kullanılan kızılçam yongaları ve buğday sapları kirliliklerinden arındırılarak küçük parçalara getirilmiş ve TAPPI T257 om-85 standardına göre bir değirmende öğütülerek 40 mesh (425 $\mu$ ) ve 60 mesh (250 $\mu$ )'lik eleklerden elenmiş ve 60 mesh elek üzerinde kalan örnekler rutubetleri belirlenerek kimyasal analizlerde kullanılmak üzere depolanmıştır (Anonim, 1992).

Daha sonra örnekler aşağıda belirtilen kimyasal analizlere ilgili standartlara bağlı kalınarak tabi tutulmuştur.

Holoselüloz oranı: Wise'nin klorit metodu (Wise ve Karl, 1962).

Selüloz oranı: Kürschner-Hoffer metodu (Kürschner and Hoffer, 1969).

Lignin oranı: TAPPI T222 om-98 (Anonim, 1992).

Alfa selüloz oranı: TAPPI T203 om-93 (Anonim, 1992).

Kül oranı: TAPPI T211 om-02 (Anonim, 1992).

Toluen-Aseton-Etanol çözünürlük oranı : (Anonim, 2007)

Soğuk ve sıcak suda çözünürlük oranı: TAPPI T207 om-93 (Anonim, 1992).

% 1 lik NaOH'de çözünürlük oranı: TAPPI T 212 om-02 (Anonim, 1992).



Kızılçam odununun ve buğday saplarının lif morfolojik özelliklerinden lif uzunluğunu, lif genişliğini, çeper kalınlığını ve lümen çapını belirlemek için önce örneklere klorit maserasyon metodu uygulanmış ve lifler bireysel hale getirilmiştir. Masere edilen liflerden preparatlar hazırlanmış ve ölçümler Olympus BX-51 marka ekranlı mikroskopta yapılmıştır.

Hammaddelerin kağıt hamuru ve kağıt üretimine uygunluğunda sadece selülozun kimyasal özellikleri veya kolay elde edilişi değil bunun yanı sıra lif morfolojik özellikleri ve bu özellikler kullanılarak hesaplanan lif parametreleri de önemlidir. Elde edilen kağıt özelliklerini etkileyen lif boyutları ve bu boyutlar arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesinde aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır (Bozkurt, 1971; Göksel, 1986; Tank ve ark., 1990; Yaman ve Gencer, 2005).

Keçeleşme Oranı	= Lif Uzunluğu / Lif Genişliği
Elastiklik Katsayısı	= Lümen Genişliği x 100 / Lif Genişliği
Rijidite Katsayısı	= Lif Çeper Kalınlığı x 100 / Lif Genişliği
Mühlstep Oranı	= Lif Çeper Alanı x 100 / Lif Enine Kesit Alanı
Runkel Oranı	= 2 x Lif Çeper Kalınlığı / Lümen Genişliği
“F” Faktörü	= Lif Uzunluğu / Lif Çeper Kalınlığı

### 3.3. Kızılçam Yongaları ve Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Üretimi

Kızılçam yongaları ve buğday saplarının pişirme işlemleri 15 litre kapasiteli, elektrik yardımıyla ısıtılan, dakikada 4 tam devir yapabilen, 20-25 bar basınca dayanıklı ve otomatik kontrol tablosu ile sıcaklığı termostatlı olarak kontrol edilebilen laboratuvar tipi kesintili döner silindirik pişirme kazanında yapılmıştır. Her pişirmede tam kuru 500 gram yonga kullanılmış ve doldurma-boşaltma işlemleri el ile yapılmıştır. Pişirme sıcaklığı kontrol panelinden ayarlandıktan sonra kazan üzerindeki termometre ile de kontrol edilerek  $\pm 2-3$  °C hassasiyetle çalışılmıştır.

Kızılçam yongalarına ve buğday saplarına uygulanan pişirme koşulları aşağıda Çizelge 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.

Pişirme sonucu elde edilen hamurlar 200 mesh’lik elek üzerinde siyah çözelti uzaklaşınca kadar yıkanmıştır. Kimyasallardan arındırılmış kağıt hamurları laboratuvar tipi hamur disintegratöründe belli bir konsantrasyonda 10 dakika süreyle açılarak, yarık

açıklığı 0.15 mm olan sarsıntılı ve vakumlu kağıt hamuru eleğinde elenerek pişmeyen kısımların ayrılmıştır.

Çizelge 3.1. Kızılçam yongalarına uygulanan Kraft-KBH<sub>4</sub> pişirme koşulları

Aktif Alkali Oranı (%)	20, 22, 24
Sülfidite Oranı (%)	23, 25, 27
Toplam Titre Edilebilir Alkali Oranı (%)	26
Potasyum Borhidrür (KBH <sub>4</sub> ) Oranı (%)	0, 0.3, 0.5, 0.7
Sıcaklık (°C)	160
Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi (dk)	40
Süre (dk)	120
Çözelti/Yonga oranı	5/1

Çizelge 3.2. Buğday saplarına uygulanan Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> pişirme koşulları

NaOH oranı (%)	14, 16, 18
Hava Basıncı (bar)	3, 6, 9
Potasyum borhidrür (KBH <sub>4</sub> ) oranı (%)	0, 0.3, 0.5, 0.7
Sıcaklık (°C)	140
Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi (dk)	40
Süre (dakika)	50
Çözelti/Sap oranı	5/1

Sarsıntılı elekten geçip 200 meshlik elek üzerinde kalan hamur %25-30 kurulukta olacak şekilde polietilen poşetlere konularak rutubetin dengelenmesi için 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra hamurun rutubeti TAPPI T 210 cm-86 standart metoduna göre belirlenerek elenmiş verim tayini yapılmıştır. Elek üzerinde kalan pişmemiş kısım da aynı şekilde kurutulmuş tam kuru yonga/sap ağırlığına oranlanarak elek artığı oranı tespit edilmiştir. Elenmiş hamur ve elek artığı oranları toplanarak tam kuru sap/yonga ağırlığına göre hesaplanarak toplam verim bulunmuştur.

### 3.4. Atık Kağıtlardan Kağıt Hamuru Üretimi

#### 3.4.1. Hamurlaştırma işlemleri

Atık ofis ve gazete kağıtları, International Association of the Deinking Industry (INGEDE) (Metot 11p –5.5) standardına uygun biçimde 2x2 cm boyutlarında el ile parçalara ayrılmıştır. Parçalanmış kağıtlar daha sonra ağzı kapatılabilen polietilen poşetler içerisinde ışık ve sıcaklıktan korunarak depolanmış ve hamurlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Hamurlaştırma işleminde hobart tipi hamurlaştırma cihazı kullanılmış ve koşulları aşağıda Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Atık ofis ve gazete kağıtlarını hamurlaştırma koşulları

Kağıt Türü	Atık Ofis Kağıtları			Atık Gazete Kağıtları		
	Devir (kademe)	Kesafet (%)	Süre (dakika)	Devir (kademe)	Kesafet (%)	Süre (dakika)
Hamurlaştırma Koşulları						
Ön İslatma	-	15	10	-	10	10
Hamurlaştırma	1-2	15	22	1-2	10	22

Hamurlaştırma işleminde kullanılan kimyasallar, INGEDE metodunda önerilen (INGEDE metot 11p-4.2) %0.6 sodyum hidroksit, %0.7 hidrojen peroksit, %1.8 sodyum silikat ve %0.8 oleik asitten oluşmaktadır. Aynı zamanda kullanılan kimyasal oranlarının %50'si kullanılarak da hamurlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Atık kağıtların üzerindeki mürekkebin şişirilerek liflerden ayrılması için sodyum hidroksit, kağıtların sararmadan beyazlatılması için hidrojen peroksit, lifler üzerindeki mürekkep parçacıklarının gevşemesi ve tekrardan liflerin üzerine birikmesini engellemek için sodyum silikat ve liflerden sökülen mürekkep parçacıklarını yakalayıp yüzeye taşınması işlemleri için ise oleik asit kullanılmıştır (Kırcı, 2003).

#### 3.4.2. Depolama ve enzim uygulaması

Hobart tipi hamurlaştırıcıdan çıkarılan atık kağıt hamurları aşağıda verilen koşullarda su banyosunda depolanmış (storage) ve belirtilen sürenin sonunda mürekkeplerinin uzaklaştırılması için yüzdürme (flotasyon) ünitesine aktarılmıştır.

Konsantrasyon : 5%

Sıcaklık : 45 °C

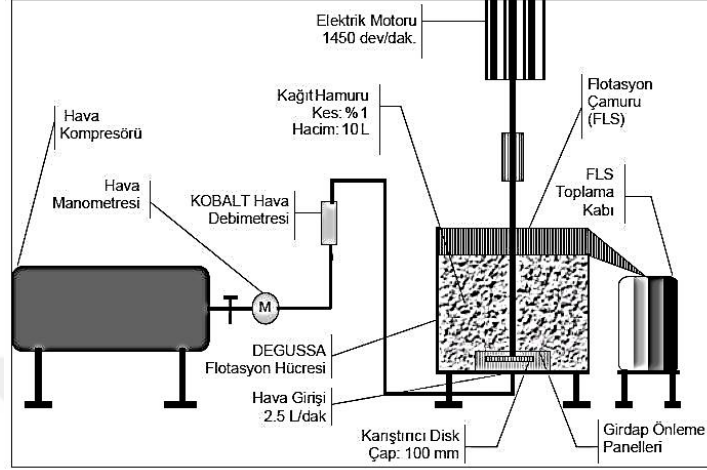
Süre : 60 dk

Mürekkep giderme işlemlerinde kullanılan kimyasal oranını azaltmak ve yeni bir metot geliştirmek için kağıt hamurlarına enzim uygulanmıştır. Bu işlem için selülaz enzimi 2.5-5.0 U/g oranlarında kullanılmış ve kağıt hamurlarına hamurlaştırma işleminden sonraki aşama olan depolama (storage) sırasında uygulanmıştır.

#### 3.4.3. Mürekkep giderme işlemi

Tekrar yazı tabı kağıdı veya gazete kağıdı olarak kullanılacak atık kağıtların geri dönüşümünde, hamurlaştırma ve diğer işlemler ile serbest hale gelen ve suya karışan mürekkebin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Mürekkep giderme işlemi, temel olarak yüzdürme (flotasyon) ve yıkama metodu ile gerçekleştirilmesine rağmen yüzdürme yöntemi, yüksek verimliliği, proses suyunu daha az oranda kirletmesi gibi sebeplerden ötürü daha çok tercih edilmektedir.

Atık ofis kağıtları ve atık gazete kağıtları depolama (storage) işlemi bittikten sonra mürekkeplerinin giderilmesi için flotasyon (yüzdürme) ünitesine aktarılmıştır. Mürekkep giderme işlemleri aşağıda Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilen Degussa Flotasyon Ünitesinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Degussa Flotasyon Ünitesi ve Mürekkep Giderme Prosesi

Atık ofis ve gazete kağıt hamurları Degussa Flotasyon Ünitesinde aşağıda Çizelge 3.4’te verilen koşullarda yüzdürme işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 3.4. Atık kağıtlar için mürekkep giderme koşulları

Yüzdürme Koşulları	
Konsantrasyon	%0.8-1
Sıcaklık	45 °C
Süre	30 dakika
Karıştırma Hızı	1450 dev/dakika
Suyun Sertliği	160 ppm
Hava Girişi	2.5 lt/dakika

Mürekkep giderme işlemi sırasında yüzeyde biriken atık çamur raspa yardımı ile alınmıştır. Yüzdürme işlemi bittikten sonra mürekkebi giderilmiş kağıt hamurlarından su %25-30 katı madde olacak şekilde uzaklaştırılmıştır.

Hamur verimi tayininde, verim hamurlaştırma işlemine başlamadan önce kullanılan tam kuru atık kağıt miktarının yüzdürme işleminden sonra elde edilen mürekkebi giderilmiş tam kuru hamurların miktarına oranı ile hesaplanmaktadır.

Yüzdürme sonrası elde edilen lif, dolgu maddesi, mürekkep ve kirlilik içeren atık çamur tam kuru ağırlığı belirlenmiş olan 125 mm çaplı külsüz filtre kağıdından Buchner Hunisi yardımıyla süzülerek içerisinde bulunan su tamamen uzaklaştırılmıştır. Süzme işleminden sonra yaklaşık %50 konsantrasyonda olan atık çamur kurutma etüvünde ağırlığı

değişmez hal alana kadar  $103 \pm 2$  °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Hamurlaştırma işleminde kullanılan tam kuru atık kağıt miktarı ile oranlanmış ve yüzdesel olarak atık çamur miktarı belirlenmiştir.

#### **3.4.4. Kağıt hamurlarına uygulanan kimyasal analizler**

##### **3.4.4.1. Viskozitesi ve polimerizasyon derecesinin belirlenmesi**

Bir hamur örneğinin polimerizasyon derecesi selülozu çözebilen bir çözücüde çözdürüldükten sonra viskozitesinin ölçülmesiyle belirlenir. Viskozite tayininden önce, hamurda kalan ligninin ölçüm üzerine olumsuz etkisini önlemek için, her bir pişirmenin hamuru klorit delignifikasyonuna uğratılmıştır (Nelson and Irvine, 1992; Kırıcı, 2003). Daha sonra SCAN cm 15 (Anonim, 1973) standardına göre hamur 0.5 M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak hesaplanan bağıl viskozite değeri, Martin' in formülü esasına göre düzenlenen tablo yardımı ile  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  olarak gerçek viskozite değerine dönüştürülmüştür.

Selüloz molekülünü meydana getiren glikoz ünitelerinin sayısına polimerizasyon derecesi denir ve DP olarak kısaltılır. DP, selülozun molekül ağırlığının bir anhidro glikoz ünitesinin ağırlığına bölünmesiyle belirlenir. DP, seyreltik selüloz çözeltisinin viskozitesinin ölçülmesiyle de hesaplanabilir. Dolayısıyla viskozite değeri pişirme ve ağartma sonucu DP azalmasının bir göstergesidir. Ayrıca liflerin çekme dayanımı ve özellikle gerilme yeteneği büyük ölçüde bu liflerin DP' sine bağlıdır (Clark, 1978).

Kağıt hamurunda polimerleşme derecesinin (DP) aşırı ölçüde düşmesi liflerin bireysel sağlamlığını, sonuçta o hamurdan yapılan kağıdın direnç özelliklerinin düşmesine neden olur (Kırıcı, 2003).

Hesaplanan viskozite değeri ile hamurun DP' si (polimerleşme derecesi) arasında aşağıdaki ilişki bulunmaktadır.

$$\text{DP}^{0.905} = 0,75 \times \text{Viskozite}$$

Burada “viskozite”  $\text{cm}^3/\text{g}$  cinsinden belirlenen SCAN cm 15:88 viskozitesidir.

##### **3.4.4.2. Kappa numarasının belirlenmesi**

1 gr tam kuru kağıt hamurunun belli şartlar altında tükettiği 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinin ml miktarı olarak ifade edilen kappa numaralarının belirlenmesinde TAPPI T 236 cm-8 standardı kullanılmıştır (Anonim, 1992; Kırıcı, 2003).

Genel bir kural olarak, kappa numarası ile 0.13 faktörünün çarpılması ile bulunan değer % olarak hamurda kalan Klason ligninini vermektedir (Rdyholm, 1965). Bu nedenle kappa numarası kağıt hamurunda delignifikasyon oranı hakkında fikir verdiği gibi hamurun ağartılabilirlik derecesi için de iyi bir göstergedir. Kalıntı lignin miktarını çıkardıktan sonra geriye kalan karbonhidratlardır.

#### 3.4.4.3. Delignifikasyon oranlarının belirlenmesi

Ağartma işlemine tabi tutulan kağıt hamurlarının delignifikasyon oranları belirlenmiştir. Ağartılmamış hamurların kappa numarası ile ağartma sonrası elde edilen hamurların kappa numarasının farkının ağartılmamış hamur kappa numarasına bölünmesi ile delignifikasyon oranı hesaplanmaktadır.

Her ağartma kademesi sonrasında aşağıda verilen formül kullanılarak hamurların delignifikasyon oranları (%) hesaplanmıştır (Dalarslan ve Doğan, 1996; Gullichsen ve Fogelhom, 2000)

$$\text{Delignifikasyon Oranı (\%)} = \frac{(\text{Başlangıç kappa no} - \text{Nihai kappa no}) * 100}{\text{Başlangıç kappa no}} \quad (3.1)$$

#### 3.4.4.4. Bağlı bozunma derecelerinin belirlenmesi

Viskozite ile kappa numarası arasındaki bağlantıdan reaksiyonun seçiciliği yani belirli bir kappa sayısında selüloz molekülünün parçalanma derecesini tespit etmek mümkündür. En uygun bağlı bozunma değeri viskozitenin yüksek olması ve kappa numarasının düşük olması ile elde edilir.

Hamurların bağlı bozunma derecesi hesaplanırken önce ağartılmamış hamurun viskozitesi, ağartılmış hamurun viskozitesinden çıkarılır, daha sonra ağartılmamış hamurun kappa numarası ile ağartılmış hamurun kappa numarası çıkarılır. Elde edilen viskozite değerinin kappa değerine oranlanması ile bağlı bozunma derecesi hesaplanır (Dalarslan ve Doğan, 1996; Sixta, 2006).

$$\text{Bağlı Bozunma} = \frac{\text{Başlangıç viskozite} - \text{Nihai viskozite}}{\text{Başlangıç kappa no} - \text{Nihai kappa no}} \quad (3.2)$$

### 3.5. Ağartma İşlemleri

#### 3.5.1. Buğday sapları ve kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması

##### 3.5.1.1. Enzim uygulaması (X)

Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile buğday saplarından Kraft- KBH<sub>4</sub> yöntemi ile kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılmasında ilk olarak ön enzim uygulaması gerçekleştirilmiştir. Ön denemeler sonucu elde edilen optimum koşul aşağıda verilmiş ve buğday sapından ve kızılçamdan elde edilen kağıt hamurlarına bu koşulda ön enzim uygulaması yapılmıştır.

Enzim (U/g)	: 5 (buğday sapı hamurları) - 15 (kızılçam hamurları)
pH	: 7
Sıcaklık (°C)	: 40
Konsantrasyon (%)	: 10
Süre (dk)	: 60

Uygulama sonrası enzimin aktivitesini durdurmak için kağıt hamurları 100 °C'de yaklaşık 10 dakika bekletilmiştir ve bir sonraki ağartma işlemine hazırlanmıştır.

##### 3.5.1.2. Oksijen (O) ile ağartma işlemi

Buğday sapları ve kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılmasında ön enzim uygulaması sonrası ilk kademe olarak oksijen ağartması kullanılmıştır. Ağartma işleminde ortama verilen oksijen miktarı 3, 5 ve 7 bar olarak değiştirilmiştir. Enzim ile ön işleme tabi tutulan kağıt hamurları aşağıda verilen oksijen ağartması koşullarında ağartılmıştır.

Oksijen basıncı (bar)	: 3, 5, 7
NaOH oranı (%)	: 3
MgSO <sub>4</sub> oranı (%)	: 0.5
Süre (dakika)	: 60
Sıcaklık (°C)	: 100
Konsantrasyon (%)	: 10

Bu koşullarda ağartılan kağıt hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri belirlenmiştir. Bu kademede ayrıca enzimin etkisinin belirlenmesi için enzim uygulanmamış kağıt hamurlarına da aynı koşullarda oksijen ağartması uygulanmıştır. En iyi sonuçları veren ağartma koşulu ile elde edilen kağıt hamurlarının kappa numaraları belirlenmiş ve bir sonraki kademe olan alkali ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

### 3.5.1.3. Alkali (E) ekstraksiyonu

Kappa numaraları belirlenen kağıt hamurlarına aşağıda verilen koşullarda alkali ekstraksiyonu uygulanmıştır.

Alkali dozajı (%)	: (Oksijen ağartması sonrası kappa no)x0.1+0.5
Sıcaklık (°C)	: 70
Süre (dakika)	: 60
Konsantrasyon (%)	: 12

Bu işlem sonrası yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılacak hamurlara bir sonraki ağartma işlemi için hazırlanmış ve +4 °C'de depolanmıştır.

### 3.5.1.4. Hipoklorit (H) ile ağartma işlemi

Alkali ekstraksiyonundan sonra depolanan kağıt hamurlarına bir sonraki ağartma kademesi olan hipoklorit ağartması yapılmıştır. Optimum hipoklorit ağartma koşulunu belirlemek için buğday saplarından elde edilen kağıt hamurlarına aşağıda verilen koşullarda üç farklı ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Hipoklorit oranı (%)	: 5, 10, 15
Konsantrasyon (%)	: 10
Sıcaklık (°C)	: 60
Süre (dk)	: 60

Ağartılan kağıt hamurlarından yazı tabı kağıdı üretimi için TS 11610:2017 standardında istenilen optik özellikler elde edilemediği için kağıt hamurları tekrar alkali ekstraksiyonuna uğratılmış ve aynı koşullarda tekrar hipoklorit ağartması yapılmıştır.

Enzim uygulamasıyla birlikte 6 kademe (XOEHEH) ağartma işlemine tabi tutulan kağıt hamurları +4 °C'de depolanmış ve yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.

## 3.5.2. Atık ofis kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması

### 3.5.2.1. Enzim uygulaması (X)

Mürekkebi giderilmiş atık ofis kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılmasında ilk olarak ön enzim uygulaması gerçekleştirilmiştir. Farklı pH, sıcaklık ve sürelerde ön denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen optimum koşul aşağıda verilmiştir.

Enzim (U/g)	: 10	Konsantrasyon (%)	: 10
pH	: 7	Süre (dk)	: 60
Sıcaklık (°C)	: 40		



Uygulama sonrası enzimin aktivitesini durdurmak için kağıt hamurları 100 °C'de yaklaşık 10 dakika bekletilmiştir ve bir sonraki ağartma işlemine hazırlanmıştır.

### 3.5.2.2. Oksijen (O) ile ağartma işlemi

Enzim uygulaması sonrası atık ofis kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına bir sonraki kademe olan oksijen ağartma işlemi uygulanmıştır. Uygulanan ağartma koşulları aşağıda verilmiş olup, ön enzim uygulamasının ağartma işlemlerinde bir sonraki kademedeki etkisini tespit etmek için enzim uygulanmamış atık ofis kağıdı hamurlarına da aynı koşullarda oksijen ağartma işlemi uygulanmıştır.

Oksijen basıncı (bar)	: 3, 5, 7
NaOH oranı (%)	: 3
MgSO <sub>4</sub> oranı (%)	: 0.5
Süre (dakika)	: 60
Sıcaklık (°C)	: 100
Konsantrasyon (%)	: 10

Bu koşullarda ağartılan kağıt hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri belirlenmiştir. En iyi sonuçları veren ağartma koşulu ile elde edilen kağıt hamurlarını bir sonraki ağartma kademesi olan formamidin sülfirik asit (FAS) ağartmasına tabi tutulmuştur.

### 3.5.2.3. FAS ile ağartma işlemi

Atık ofis kağıtlarından elde edilen enzim uygulanmış kağıt hamurlarından oksijen ağartma işlemleri sonucu en iyi optik özellikler 7 bar oksijen uygulanarak elde edilmiş ve bu hamurlara aşağıda verilen koşullarda FAS ağartma işlemi uygulanmıştır.

FAS oranı (%)	: 0.4, 0.6, 0.8
NaOH oranı (%)	: FAS oranı / 2
Süre (dakika)	: 60
Sıcaklık (°C)	: 75
Konsantrasyon (%)	: 5

Yukarıda verilen koşullarda 3 farklı ağartma işlemi uygulanan atık ofis kağıdı hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri incelenmiş ve en iyi değerleri veren ağartma koşulundan elde edilen kağıt hamurları bir sonraki ağartma kademesi olan peroksit ağartmasına tabi tutulmuştur.

#### 3.5.2.4. Peroksit (P) ile ağartma işlemi

FAS ağartma kademesi sonrası elde edilen kağıt hamurlarından optimum optik özellikler %0.4 FAS kullanılarak elde edilmiş ve bu ağartma koşulu sonrası elde edilen kağıt hamurlarına aşağıda verilen koşullarda peroksit ağartması uygulanmıştır.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oranı (%)	: 3, 5, 7
NaOH oranı (%)	: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oranı / 0.75
EDTA (%)	: 0.5
MgSO <sub>4</sub> (%)	: 0.5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	: 3
Konsantrasyon (%)	: 12
Süre (dakika)	: 60
Sıcaklık (°C)	: 75

3 farklı koşulda peroksit ağartmasına uğratılan kağıt hamurlarından üretilen kağıtların optik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda atık ofis kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına FAS ağartmasından sonra yapılan peroksit ağartmasının kayda değer bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiş olup, standart ve ekonomiklik de göz önünde bulundurulduğunda atık ofis kağıtlarına FAS ağartmasının yeterli olduğu belirlenmiştir. FAS (%0.4) ağartmasına tabi tutulmuş kağıt hamurları yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılmak üzere polietilen poşetlerde +4 °C'de depolanmıştır.

#### 3.5.3. Atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması

##### 3.5.3.1. Enzim uygulaması (X)

Mürekkebi giderilmiş atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılmasında ilk olarak farklı pH, sıcaklık ve sürelerde enzim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucu elde edilen optimum koşul aşağıda verilmiş ve atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına bu koşulda ön enzim uygulaması yapılmıştır.

Enzim (U/g)	: 15
pH	: 7
Sıcaklık (°C)	: 40
Konsantrasyon (%)	: 10
Süre (dk)	: 60

Ancak enzim uygulaması sonrası uygulanan oksijen ağartması sonrası enzimin bir sonraki ağartma kademesinde etkili olmadığı belirlenmiş ve ağartma işlemlerine enzim uygulanmamış atık gazete kağıt hamurları ile devam edilmiştir.

### 3.5.3.2. Oksijen (O) ile ağartma işlemi

Enzim uygulaması sonrası atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına bir sonraki kademe olan oksijen ağartma işlemi uygulanmıştır. Uygulanan ağartma koşulları aşağıda verilmiş olup, ön enzim uygulamasının ağartma işlemlerinde bir sonraki kademedeki etkisini tespit etmek için enzim uygulanmamış atık gazete kağıdı hamurlarına da aynı koşullarda oksijen ağartma işlemi uygulanmıştır.

Oksijen basıncı (bar)	: 3, 5, 7
NaOH oranı (%)	: 3
MgSO <sub>4</sub> oranı (%)	: 0.5
Süre (dakika)	: 60
Sıcaklık (°C)	: 100
Konsantrasyon (%)	: 10

Bu koşullarda ağartılan kağıt hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda oksijen ağartmasının atık gazete kağıdı hamurlarının parlaklık ve sarılık değerleri üzerine olumsuz bir etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle atık gazete kağıt hamurlarına peroksit ağartması uygulanmıştır.

### 3.5.3.3. Peroksit (P) ile ağartma işlemi

Atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına enzim uygulaması sonrasında aşağıda verilen koşullarda peroksit ağartması uygulanmıştır. Enzim uygulamasının atık gazete kağıtlarının ağartılmasındaki etkisini belirlemek için aynı koşullar enzim uygulanmamış kağıt hamurlarına da uygulanmıştır.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oranı (%)	: 3, 5, 7
NaOH oranı (%)	: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oranı/0.75
EDTA (%)	: 0.5
MgSO <sub>4</sub> (%)	: 0.5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	: 3
Konsantrasyon (%)	: 12
Süre (dakika)	: 60
Sıcaklık (°C)	: 75

Bu ağartma koşulları sonrası elde edilen kağıt hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri tespit edilmiştir. Peroksit ağartması sonrası optimum optik özellikler %7 peroksit kullanımı ile elde edilmiştir. Enzim uygulamasının etkisi incelendiğinde ise enzim uygulanmış hamurların optik özelliklerinin enzim uygulanmayan

hamurların optik özelliklerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle atık gazete kağıtlarının ağartılmasında enzim uygulaması gerçekleştirilmemiştir.

#### **3.5.3.4. FAS ile ağartma işlemi**

Peroksit (%7) ağartma işleminden sonra depolanan hamurlar bir sonraki ağartma işlemine hazır hale getirilmiştir. Bu hamurlara aşağıda verilen koşullarda FAS ağartması uygulanmıştır.

FAS oranı (%)	: 0.4, 0.6, 0.8
NaOH oranı (%)	: FAS oranı / 2
Süre (dakika)	: 60
Sıcaklık (°C)	: 75
Konsantrasyon (%)	: 5

Yukarıda verilen koşullarda 3 farklı ağartma işlemi uygulanan atık gazete kağıdı hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri incelenmiş ve en iyi değerleri veren ağartma koşulundan elde edilen kağıt hamurları gazete kağıdı üretiminde değerlendirilmek üzere +4 °C’de depolanmıştır.

### **3.6. Kağıt Üretimi ve Analizleri**

#### **3.6.1. Test kağıtlarının üretimi**

Yazı tabı kağıdı üretiminde atık ofis kağıtlarından (AOK), buğday saplarından ve kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurları kullanılmıştır. Gazete kağıdı üretiminde kızılçamdan elde edilen kimyasal termomekanik kağıt hamurları (CTMP) ve atık gazete kağıtlarından (AGK) elde edilen kağıt hamurları kullanılmıştır. Ağartılmamış buğday sapı ve kızılçam hamurları ile geri dönüştürülen eski oluklu mukavva (EOM) kağıt hamurları oluklu mukavva üretiminde yaygın olarak kullanılan test liner ve fluting kağıtlarının üretiminde kullanılmıştır. Aşağıda Çizelge 3.5’te üretilen kağıt türlerine göre kağıt hamurlarının karışım oranları, serbestlik dereceleri ve gramajları verilmiştir.

Kızılçam, buğday sapı ve atık kağıtlardan elde edilen kağıt hamurları standart laboratuvar kağıdı formasyonu öncesinde 10 litre hacimli karıştırıcıda % 0.4 kesafete ayarlanmış ve serbestlik tayinleri ISO 5267-1 (Anonim, 1999) metoduna göre Schopper Riegler aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5. Yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıtlarının üretiminde kullanılan kağıt hamuru türleri ve karışım oranları

Kağıt Türü	Yazı Tabı Kağıdı			Gazete Kağıdı		Oluklu Mukavva Kağıdı		
	80±3			50±2		Test Liner	Fluting	
Gramajı (gr/m <sup>2</sup> )	80±3			50±2		110±5	90±4	
Serbestlik Derecesi (SR°)	25±2			50±5		35±3		
Deney No	Kızılçam	Buğday	AOK	Kızılçam CTMP	AGK	Kızılçam	Buğday	EOM
	Karışım Oranları (%)							
1	-	-	100	-	100	-	-	100
2	-	5	95	5	95	-	5	95
3	-	10	90	10	90	-	10	90
4	-	15	85	15	85	-	15	85
5	-	20	80	20	80	-	20	80
6	-	15	75	25	75	-	15	75
7	-	30	70	30	70	-	30	70
8	5	-	95	35	65	5	-	95
9	10	-	90	40	60	10	-	90
10	15	-	85	45	55	15	-	85
11	20	-	80	50	50	20	-	80
12	15	-	75	100	-	15	-	75
13	30	-	70	-	-	30	-	70
14	25	5	70	-	-	25	5	70
15	20	10	70	-	-	20	10	70
16	15	15	70	-	-	15	15	70
17	10	20	70	-	-	10	20	70
18	5	25	70	-	-	5	25	70
19	100	-	-	-	-	100	-	-
20	-	100	-	-	-	-	100	-

Kağıt hamurları üretilen kağıt türüne göre Hollander cihazında dövme işlemine uğratılmış ve Rapid Köthen RK-21 laboratuvar tipi kağıt makinesinde belirli gramajlarda test kağıtları üretilmiştir.

### 3.6.2. Kağıtların optik ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Kağıt hamurlarından elde edilen test kağıtları; KSÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında TAPPI T402 om-88 standardına (Anonim, 1992) göre sıcaklığı 23±1 °C ve bağıl nemi %50±2 olan klima odasında 24 saat kondisyonlandıktan sonra aşağıdaki standartlara bağlı kalınarak aşağıda Çizelge 3.6'da verilen fiziksel ve optik testlere tabi tutulmuştur.

Her bir karışımdan 10 adet test kağıdı üretilmiş ve fiziksel ve optik testlere tabi tutulmuştur. Karışım oranlarının kağıtların optik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi ayrıca uygulanmıştır.

Çizelge 3.6. Kağıtlara uygulanan fiziksel ve optik testler ile kullanılan standartlar

Gramaj (gr/m <sup>2</sup> )	TAPPI T 410 om-88
Kalınlık (μ)	TAPPI T 411 om-89
Hacimlilik (cm <sup>3</sup> /gr) ve Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	TAPPI T 411 om-89
Kopma Uzunluğu (km)	TAPPI T 494 om-01
Patlama İndisi (kPa m <sup>2</sup> /gr)	TAPPI T 403 om-91
Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .gr)	TAPPI T 414 om-88
CCT (Dikey Ezilme Testi-Corrugated Crush Test) (kN.m <sup>-1</sup> )	TAPPI T 824
CMT (Oluklu Düz Ezilme Testi-Concora Medium Test) (N)	TAPPI T 809
RCT (Halkasal Ezilme Testi- Ring Crush Test) (kN.m <sup>-1</sup> )	TAPPI T 818
SCT (Kısa Aralıklı Ezilme Testi-Short Span Compression) (kN.m <sup>-1</sup> )	TAPPI T 826
Parlaklık (%ISO)	ISO/DIS 2470
Beyazlık (%ISO)	ISO 11475
Opaklık (%ISO)	ISO/DIS 2471
Sarılık (E313)	ASTM E313
ERIC (ppm)	ISO 22754

### 3.6.3. Efektif kalıntı mürekkep konsantrasyonu (ERIC) testi

Mürekkebi giderilmiş atık ofis ve gazete kağıt hamurlarından elde edilen test kağıtlarına mürekkep giderme etkinliğini belirlemek için ayrıca efektif kalıntı mürekkep konsantrasyonu (ERIC) testi yapılmıştır. ERIC değeri mürekkebin absorbans değerini vermektedir. Bir başka deyişle, kağıt hamuru içerisinde bulunan mürekkep miktarını ppm olarak vermektedir. Elde edilen ERIC değerleri ile mürekkep giderme etkinliğini belirlemek için aşağıda verilen formül kullanılmıştır.

$$IEERIC = \frac{ERIC_{cup} - ERIC_{dp}}{ERIC_{cup} - ERIC_{unpr}} * 100 \quad (3.3)$$

$IE_{ERIC}$  : Mürekkep giderme etkinliği

$ERIC_{up}$  : Mürekkep giderilmemiş kağıt hamuruna ait ERIC değeri

$ERIC_{dp}$  : Mürekkep giderilmiş kağıt hamuruna ait ERIC değeri

$ERIC_{unpr}$  : Baskısız kağıtlara ait ERIC değeri

### 3.6.4. Görüntü analizi

Atık ofis ve gazete kağıtlarına selülaz enziminin etkisini belirlemek için test kağıtlarının fotoğrafları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) vasıtasıyla temin edilmiş olup örnekler arası karşılaştırma yapılmıştır. SEM görüntüleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, ÜSKİM laboratuvarlarından temin edilmiştir.

### 3.6.5. Leke analiz ölçümü

Mürekkebi giderilen atık ofis kağıtlarına leke analiz ölçümü yapılmıştır. Ölçme işlemi EPSON marka Perfection V850 Pro model cihaz ile yapılmış olup cihazın teknik özellikleri aşağıda Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Leke analiz ölçümünde kullanılan cihazın teknik özellikleri

Maksimum okuma alanı	21.6 cm x 29.7cm
Optik tarama çözünürlüğü	1600x6400 dpi
Renk derinliği	48 Bit
Gri tonlama derinliği	16 Bit
Optik yoğunluk	DMAX 4.0
Tarama metodu	Ayna okuma hareketi
Tarama tipi	Fladbed renkli görüntü tarayıcı

Leke analizi EPSON cihazında taranan görüntüyü analiz eden Verity IA Light and Dark Dirt v2.1 programı kullanılmıştır. Programda en küçük alan  $0.02 \text{ mm}^2$  olarak belirlenmiş ve kirlilik miktarı (ppm), kirlilik sayısı (adet) ve kapladığı alan ( $\text{mm}^2/\text{m}^2$ ) değerleri tespit edilmiştir. Tarama işlemi 1200 dpi’de, 0-190 parlaklık (luminance) arasında ve -30 eşik arka plan (threshold) modunda yapılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Kimyasal Analiz ve Lif Morfolojik Ölçümlerine Ait Bulgular

Aşağıda Çizelge 4.1’de kızılçam odununun, buğday saplarının ve diğer odun ve yıllık bitki türlerinin kimyasal içerikleri verilmiştir. Bu çalışmada buğday sapı ve kızılçam odunu için tespit edilen kimyasal analiz sonuçları daha önce yapılmış olan çalışmalar ile karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların literatürdeki değerlerle uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Buğday sapı, kızılçam odunu, bazı yıllık bitkilere ve odunlara ait kimyasal bileşen oranları

Yıllık Bitki ve Odun Türleri	Kimyasal Bileşenler ve Çözünürlükler (%)									Kaynaklar
	Holoseülüz	Selüloz	Alfa Selüloz	Lignin	Kül	Ekstraktifler	%1’lik NaOH	Sıcak su	Soğuk su	
Buğday sapı	77.99	51.66	39.22	17.56	7.64	5.68	43.23	12.81	9.78	Tespit
Kızılçam	76.64	52.62	45.76	25.16	0.52	5.99	14.90	3.15	2.42	Tespit
Pamuk sapı	75.60	45.48	39.82	18.24	2.52	6.05	30.90	14.25	11.65	Ezici, 2010
Buğday sapı	77.10	52.27	39.62	18.33	7.12	5.48	40.90	12.25	7.65	Tutuş ve Eroğlu, 2003
Çavdar sapı	74.10	51.50	44.40	15.40	3.20	9.20	39.20	13.00	10.20	Usta ve Eroğlu, 1987
Mısır sapı	64.80	45.60	35.60	17.40	7.50	9.50	47.10	14.80	-	Eroğlu ve ark., 1992
Sarıçam	73.67	46.85	-	28.57	0.45	6.71	16.28	3.82	3.42	Tutuş ve ark., 2010
Kızılçam	78.64	54.24	48.56	27.60	0.48	7.65	14.49	2.19	1.14	Tutuş ve ark., 2012
Karaçam	67.46	-	44.60	25.60	-	4.28	9.43	1.69	1.29	Ataç, 2009
İğne Yapraklı A.	63-74	55-61	-	25-32	0.2-0.5	1-5.8	8-10	1-5	0.5-4	Kırcı, 2003
Yapraklı Ağaçlar	72-82	38-55	-	18-26	0.2-0.7	1-6.2	12-25	1-8	0.2-4	Kırcı, 2003

Buğday saplarının holoseülüz, selüloz ve lignin içeriği diğer yıllık bitkiler ile uyum gösterirken kül içeriği yüksek çıkmıştır. Bunun başlıca nedeni ise içeriğinde bulunan silisten kaynaklanmaktadır (Tutuş ve Çiçekler, 2016). Holoseülüz içeriği yapraklı ağaçlar ile benzer özellik gösterirken iğne yapraklı ağaçlara göre daha yüksektir. Bilindiği üzere holoseülüz, selüloz ve hemiselülüzün birleşimi olup, yapraklı ağaçlar ve buğday sapı, iğne yapraklı ağaçlara göre yüksek oranda hemiselülüz içermektedir. Kızılçam odununun kimyasal içerikleri ise literatürde yapılan diğer çalışmalar ile benzer özellik göstermektedir. Yapılan bu çalışmada buğday sapının holoseülüz, selüloz ve lignin içeriği sırasıyla %77.99, %51.66 ve %17.56, kızılçam odununun ise %78.64, %54.24 ve %27.60 olarak tespit edilmiştir.

Aşağıda Çizelge 4.2’de buğday sapları ve kızılçam odunu ve bazı diğer türlerin lif morfolojik özellikleri verilmiştir.



Çizelge 4.2. Buğday sapı, kızılçam odunu ve bazı türlerin lif morfolojik özellikleri

Morfolojik Özellikler	Lif Boyu (mm)	Lif genişliği (µm)	Çeper Kalınlığı (µm)	Lümen Çapı (µm)	Kaynaklar
Türler					
Buğday Sapı	0.89	14.54	5.27	4.00	Tespit
Kızılçam	3.30	38.63	8.54	21.55	Tespit
Buğday Sapı	0.88	14.11	5.15	3.79	Tutuş ve Çiçekler, 2016
Çavdar Sapı	1.15	14.7	4.6	4.2	Usta ve Eroğlu, 1987
Pamuk Sapı	0.81	24.98	4.12	16.75	Tutuş ve ark., 2010
Kanola Sapı	1.19	13.10	2.25	8.60	Tofanica ve ark., 2011
Kızılçam	2.85	52.05	8.21	35.63	Gürboy, 2007
Karaçam	1.21	36.12	4.95	26.23	Akgül ve Tozluoğlu, 2009
İğne Yapraklı A.	2.7-4.6	32-43	-	-	Atchison, 1987
Yapraklı Ağaç	0.7-1.6	20-40	-	-	Atchison, 1987

Kağıt hamuru ve kağıt özelliklerinde kimyasal içerik kadar kullanılan hammaddenin lif morfolojik özellikleri de oldukça etkilidir (Bozkurt ve Erdin, 1989; Serin ve ark., 2017). Çizelge 4.2 incelendiğinde, buğday sapının lif morfolojik özellikleri literatür ile uyum gösterirken aynı zamanda yapraklı ağaçların lif morfolojik özellikleri ile de benzerlik göstermektedir. Kızılçam odununun ise aynı tür için yapılan diğer çalışmalar ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Kağıt üretiminde kullanılacak olan hammaddenin lif özellikleri üretilecek kağıtların bazı fiziksel özelliklerini etkilemektedir (Young, 1981). Metot kısmında bahsedilen lif parametreleri hammaddenin üretilen kağıdın özellikleri hakkında ön bilgiler vermektedir. Aşağıda Çizelge 4.3'te buğday sapı, kızılçam odunu ve diğer türlerin lif morfolojik özelliklerinden elde edilen lif parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Buğday sapı, kızılçam odunu ve bazı bitkilere ait lif parametreleri

	Keçeleşme Oranı	Elastiklik Katsayısı	Rijidite Katsayısı	Runkel Oranı	Mühlistep Oranı	F oranı	Kaynaklar
Buğday Sapı	61.21	27.51	36.24	2.64	92.43	168	Tespit
Kızılçam	85.51	55.78	22.10	0.79	68.87	386	Tespit
Buğday Sapı	62	27	36	2.7	-	170	Tutuş ve Çiçekler, 2016
Tütün Sapı	38.97	69.9	-	-	-	-	Deqing ve ark., 2016
Biberiye Sapı	27.77	32.87	33.57	2.04	89.20	83	Serin ve ark., 2017
Kanola Sapı	91	64	18	0.58	57.69	555	Tofanica ve ark., 2011
Kızılçam	98	61.70	16.97	0.55	61.90	577	Bektaş ve ark., 1999
Sahil çamı	54.9	67.5	-	0.5	-	-	Gülsoy ve Tüfek, 2013
İğne Yapraklı A.	95-120	75	-	0.35	-	-	Smook, 1992
Yapraklı Ağaç	55-75	55-70	-	0.4-0.7	-	-	Smook, 1992

Keçeleşme oranı, hammaddenin kağıt üretimine uygunluğunu tespit etmede kullanılan önemli parametrelerde biridir. Bu oran kağıdın kopma, patlama ve yırtılma mukavemetleri gibi fiziksel özellikleri açısından önem arz etmektedir. Genellikle iğne

yapraklı ağaçlarda bu oranın 70-90, yapraklı ağaçlarda ise 40-60 olması arzu edilir (Tutuş ve Çiçekler, 2016). Bu çalışmada kullanılan buğday sapı ve kızılçam odununun keçeleşme oranı sırasıyla 61.21 ve 85.51 olarak bulunmuş olup keçeleşme oranı açısından istenilen değerler arasındadır. Yapılan diğer çalışmalarda kızılçam keçeleşme oranları 89-98 (Göksel, 1984) ve 77 (Bozkurt ve ark., 1993) olarak tespit etmişlerdir. Lif morfolojik özelliklerin yetiştirme koşullarındaki farklılıklara göre değişiklikler gösterebileceği unutulmamalıdır. Tutuş ve Çiçekler (2016) yapmış oldukları bir çalışmada buğday anızlarının kağıt üretimine uygunluğunu araştırmışlardır. Bu çalışmalarında anız saplarının keçeleşme oranını 60, tüm buğday saplarının keçeleşme oranını 62 olarak bulmuşlardır.

Elastiklik katsayısı, lümen çapı ile lif genişliğinin oranlanması ile hesaplanan bir değer olup çekme direnci ile doğru orantılı bir ilişkisi vardır. Bu oranın artması ile kağıtların çekme (kopma) direnci de artmaktadır. Bu oran genel olarak 4 grupta sınıflandırılmaktadır (Kırcı, 2003);

- I. Grup: 75 ve üstü (çok esnek lifler),
- II. Grup: 50-75 (esnek lifler),
- III. Grup: 30-50 (rijit lifler),
- IV. Grup: 30 ve altı (çok rijit lifler),

Bu değer buğday sapları ve kızılçam odununda sırasıyla 27.51 ve 55.78 olarak bulunmuştur. Bu değerler doğrultusunda buğday sapları IV. grupta (çok rijit lifler), kızılçam ise II. grupta (esnek lifler) yer almaktadır. ,

Rijidite katsayısı, kağıdın fiziksel özellikleri üzerine etkili olup bu değer arttıkça fiziksel özellikler olumsuz etkilenmektedir (Bostancı, 1987; Tofanica ve ark., 2011). Bu çalışmada kullanılan hammaddeler buğday sapı ve kızılçam yongalarının rijidite katsayısı değerleri sırasıyla 36.24 ve 22.10 olarak tespit edilmiştir. Literatür ile kıyaslandığında buğday sapları genel olarak 30-40, kızılçam odunu lifleri ise 15-25 rijidite katsayısına sahiptir (Bektaş ve ark., 1999; Tutuş ve Çiçekler, 2016).

Düşük runkel oranı (1'den küçük) olan lifler esnek lifler olup kağıt üretimi esnasında enine kesitlerinin ezilmesi kolay olup lif-lif bağı oluşumu için geniş yüzeye sahip olurlar. 1'den büyük olan lifler ise rijit kabul edilir ve lifler arası bağlanma sayısı düşük olup kağıtçılıkta istenmemektedir. Bu çalışmada kullanılan buğday sapları ve kızılçam odununun runkel oranları sırasıyla 2.64 ve 0.79 olarak bulunmuştur. Bu doğrultuda

kızılçam odunundan üretilen kağıtların direnç özellikleri runkel oranı 1'den küçük olduğu için daha iyi, buğday saplarının ise 1'den büyük olduğu için daha düşüktür.

Mühlstep oranı ise hücre çeperinin kağıdın fiziksel özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. İnce çeperli lifler kağıt yapımında kolayca ezilerek, kağıdın hem yoğunluğunu, hem de direnç özelliklerini olumlu yönde etkiler (Casey, 1961). Buğday sapları ve kızılçam odunun liflerinde bu oran sırasıyla 92.43 ve 68.87 olarak bulunmuştur.

Mühlstep oran sınıflamasına göre lifler aşağıda sırasıyla verildiği üzere 3'e ayrılmaktadır (Simionescu ve ark., 1964):

1. Mühlstep oranı 30'dan az olan lifler: kurdela şekilli lifler (ribbon-shaped fibers); ince çeperli ve geniş lümenli; keçeleşme özellikleri iyi olan lifler.

2. Mühlstep oranı 31-80 arasında olan lifler: ara formlara sahip silindirik lifler.

3. Mühlstep oranı 81'den büyük olan lifler: çubuk şekilli lifler (rod-shaped fibers). Bu kategorideki liflerin çeper kalınlığı fazla lümen genişliği azdır.

Birinci grupta yer alan lifler kağıt üretimine en uygun lifleri ifade ederken 3. gruptakiler en az uygun olanları işaret etmektedir (Tofanica ve ark., 2011). Bu sınıflandırmaya göre buğday sapları lifleri çubuk şekilli, kızılçam lifleri ise silindirik lifler arasında yer almaktadır.

Lif uzunluğunun çeper kalınlığına oranlanması ile bulunan F faktörü (Fleksibilite) oranının yüksekliği, bu tür liflerden elde edilecek kağıtların esnekliklerinin iyi olacağını belirler. Daha önce yapılan çalışmalarda, F faktörü kızılçam ve bazı ağaç türleri için şu şekilde bulunmuştur; . Kızılçam 606.66, Toros Sediri 410.34 (9), Sahilçamı ilkbahar odunu radyal 745.4, ilkbahar odunu teğet 695.81, Yaz odunu radyal 603.9, Yaz odunu teğet 493.2 (As, 1992). Bu çalışmada kullanılan buğday sapı ve kızılçam odununa ait F faktörü değerleri ise sırasıyla 168 ve 386 olarak bulunmuştur.

#### **4.2. Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular**

Aşağıda Çizelge 4.4'te kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının verim, kappa numarası, viskozite değerleri ve polimerizasyon dereceleri verilmiştir.

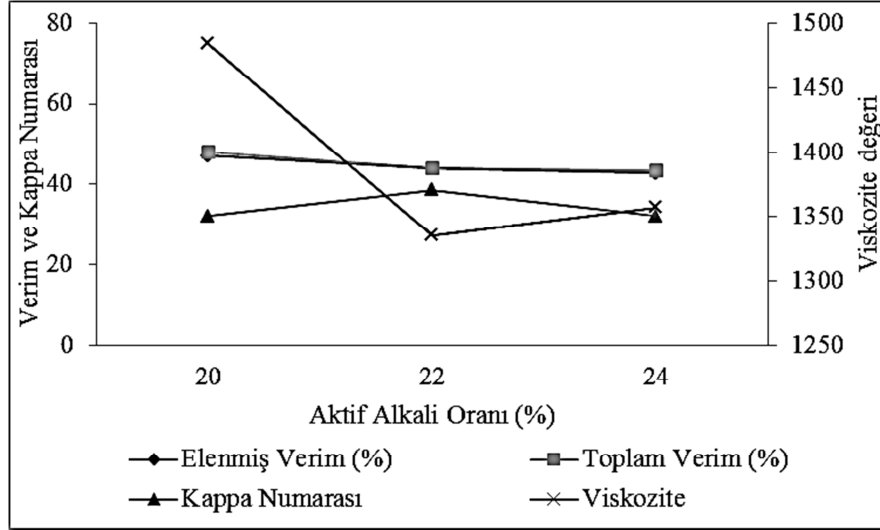
Çizelge 4.4. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarına ait bulgular

Deney No	Aktif Alkali (%)	Sülfidite Oranı (%)	KBH <sub>4</sub> oranı (%)	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Kappa Numarası	Viskozite (cm <sup>3</sup> /gr)	DP
1	20	23	0	44.27	1.23	45.50	42.78	1414	2203
2	20	23	0.3	44.62	0.58	45.20	39.43	1277	1968
3	20	23	0.5	45.02	0.77	45.79	39.66	1364	2118
4	20	23	0.7	45.12	0.86	45.98	39.56	1335	2069
5	20	25	0	42.49	1.44	43.93	40.16	1377	2139
6	20	25	0.3	45.00	0.38	45.38	37.75	1365	2120
7	20	25	0.5	44.47	0.75	45.22	37.97	1327	2055
8	20	25	0.7	45.37	0.59	45.96	37.32	1322	2046
9	20	27	0	42.82	1.56	44.38	37.75	1395	2170
10	20	27	0.3	46.18	0.71	46.89	37.75	1369	2126
11	20	27	0.5	44.96	0.84	45.80	32.23	1409	2195
12	20	27	0.7	47.16	0.93	48.09	31.97	1484	2325
13	22	23	0	43.51	0.35	43.86	44.75	1222	1875
14	22	23	0.3	44.37	0.05	44.42	44.10	1214	1862
15	22	23	0.5	44.08	0.30	44.38	43.31	1276	1968
16	22	23	0.7	44.95	0.27	45.22	41.45	1239	1904
17	22	25	0	42.49	0.43	42.92	40.88	1266	1949
18	22	25	0.3	42.94	0.21	43.15	40.63	1287	1986
19	22	25	0.5	43.48	0.41	43.89	40.34	1266	1951
20	22	25	0.7	43.47	0.23	43.70	40.34	1289	1989
21	22	27	0	41.89	0.10	41.99	44.31	1230	1889
22	22	27	0.3	42.64	0.16	42.80	43.81	1350	2094
23	22	27	0.5	44.90	0.12	45.02	36.33	1419	2212
24	22	27	0.7	43.95	0.06	44.01	38.64	1335	2068
25	24	23	0	41.80	0.30	42.10	39.87	1255	1931
26	24	23	0.3	41.48	0.38	41.86	34.76	1264	1947
27	24	23	0.5	42.82	0.01	42.83	36.64	1200	1838
28	24	23	0.7	43.26	0.08	43.34	35.49	1048	1582
29	24	25	0	41.99	0.12	42.11	39.15	1111	1689
30	24	25	0.3	42.19	0.31	42.50	37.76	1088	1649
31	24	25	0.5	43.56	0.02	43.58	37.68	1093	1658
32	24	25	0.7	43.67	0.02	43.69	34.25	1131	1721
33	24	27	0	42.17	0.07	42.24	42.34	1137	1732
34	24	27	0.3	42.40	0.14	42.54	38.28	1099	1669
35	24	27	0.5	43.41	0.26	43.67	39.86	1300	2008
36	24	27	0.7	42.73	0.69	43.42	32.01	1357	2106

Çizelge 4.4'e göre kağıt hamurlarının özellikleri üzerine yapılan varyans analizi ve duncan testi sonuçları göz önünde bulundurulduğunda optimum pişirme koşulu aktif alkali oranının %20, sülfidite oranının %27 ve KBH<sub>4</sub> oranının %0.7 olduğu 12 nolu pişirme olarak belirlenmiştir. Aktif alkali, sülfidite ve KBH<sub>4</sub> oranlarının etkisini belirlemek için bu koşuldaki oranlar dikkate alınmıştır.

#### 4.2.1. Aktif alkali oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine aktif alkali oranının etkisini belirlemek için sülfidite oranı %27, KBH<sub>4</sub> oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.1'de aktif alkali oranının elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.1. Aktif alkali oranının kağıt hamurlarının verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Şekil 4.1’de aktif alkali oranının artması ile hamur verimleri, kapa numaraları ve viskozite değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir. Aktif alkali oranının %20’den %24’e artırılması ile toplam verim, kapa numarası ve viskozite değerleri sırasıyla %9.7, %17.9 ve %8.6 oranlarında düşüş göstermiştir. Rahmati ve arkadaşları (2010) bambu odunundan kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretmiş ve pişirme koşullarının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmalarında aktif alkali oranını %18, 20, 22 ve 24 olarak değiştirmişler ve aktif alkali oranının artması ile viskozite değerlerinin 987’den 807’ye %18.3 oranında düştüğünü, hamur verimlerinde ve kapa numaralarında da düşüşlerin olduğunu tespit etmişlerdir. Aktif alkali oranının yüksek tutulması ile pişirme sırasında karbonhidratların bozunma oranı da artmaktadır. Bu nedenle hem verim hem de viskozite değerlerinde düşüşler meydana gelmektedir. Abdel-Aal (2013), bonzai ağacı kalıntılarında kağıt hamuru üretimi gerçekleştirmiş ve aktif alkali ve pişirme süresinin bu hamurlar üzerine etkisini araştırmıştır. Yapmış olduğu bu çalışma sonucunda aktif alkali oranının %17’den %23’e çıkarılması ile toplam verim %55.5’ten %48.5’e, kapa numarası 40.1’den 36.9’a düşmüştür. Birçok çalışmada da aktif alkali oranındaki artışların verim, kapa numarası ve viskozite değerlerini düşürdüğü belirtilmiştir (Lopez ve ark., 2000; Yue ve ark., 2016; Zhai ve Zhou, 2014).

Aşağıda Çizelge 4.5’te aktif alkali oranının kağıt hamurlarının verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5. Aktif alkali oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

Özellikler	Aktif Alkali Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Elenmiş Verim (%)	20.00	*44.79a	1.27	42.49	47.16	.004
	22.00	43.56b	0.95	41.89	44.95	
	24.00	42.62c	0.73	41.48	43.67	
Elek Artığı (%)	20.00	0.89b	0.35	0.38	1.56	.000
	22.00	0.22a	0.13	0.05	0.43	
	24.00	*0.20a	0.20	0.01	0.69	
Toplam verim (%)	20.00	*45.68c	1.08	43.93	48.09	.000
	22.00	43.78b	0.94	41.99	45.22	
	24.00	42.82a	0.68	41.86	43.69	
Kappa Numarası	20.00	37.86a	3.09	31.97	42.78	.000
	22.00	41.82b	2.12	38.64	44.75	
	24.00	*37.67a	2.39	34.25	42.34	
Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	20.00	*1369c	53.27	1277	1484	.000
	22.00	1282b	60.00	1214	1419	
	24.00	1173a	98.79	1048	1357	

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

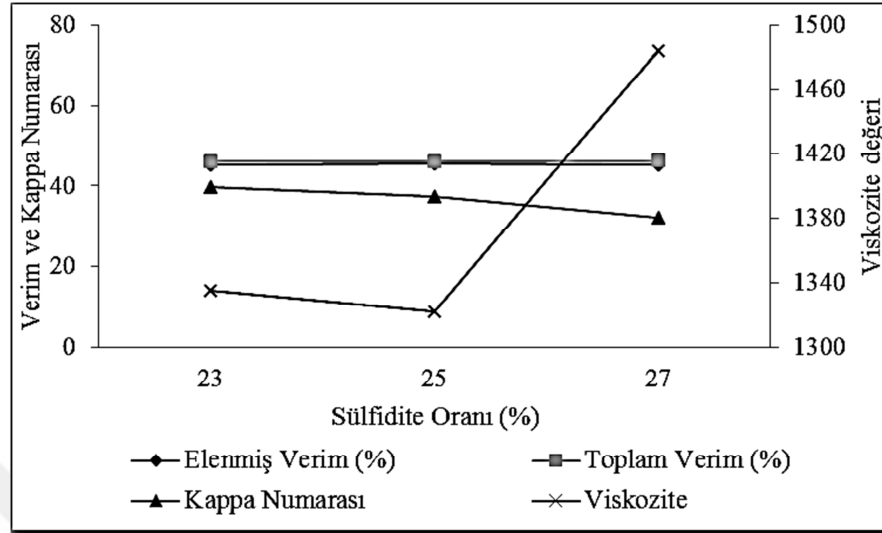
Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre aktif alkali oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.5’te görülmektedir. Duncan testine göre elek artığı üzerinde aktif alkalinin %22 ve %24 oranlarında, kappa numarası üzerinde ise %20 ve %24 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

#### 4.2.2. Sülfidite oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine sülfidite oranının etkisini belirlemek için aktif alkali oranı %20, KBH<sub>4</sub> oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.2’de sülfidite oranının kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.

Şekil 4.2 incelendiğinde, pişirme koşullarından sülfidite oranı arttıkça kappa numarası düşüş göstermiştir. Kappa numarası %23 sülfidite oranının kullanıldığı pişirmede 40 iken bu değer %27 sülfidite kullanılan pişirmede 32’ye düşmüştür. Viskozite değeri ise yaklaşık olarak %10’luk bir artış göstermiştir. Rahmati ve arkadaşları (2010) yapmış olduğu bir çalışmada kraft pişirmesinde aktif alkali ve sülfidite oranının kağıt hamuru özellikleri üzerini etkisini araştırmıştır. Aktif alkali oranını %18, 20, 22, 24, sülfidite oranının ise %0, 5, 10, 15 ve 30 olarak değiştirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre

sülfidite oranını %0'dan %30'a getirdiklerinde toplam verim ve kapa numarası sırasıyla %53.5'ten %49.8'e ve 36.5'ten 29.9'a düşmüştür. Viskozite değerleri ise 987'den 1190'a yükselmiştir.



Şekil 4.2. Sülfidite oranının kağıt hamurlarının verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Kraft pişirmesinde kullanılan  $\text{Na}_2\text{S}$  kimyasalı  $\text{NaOH}$ 'in degrade ettiği selüloz miktarını azaltmakta ve delignifikasyonu hızlandırmaktadır. Kapa numarası hamurda kalan lignin miktarının göstergesidir. Sülfidite oranındaki artışa bağlı olarak delignifikasyon oranı da artmakta ve dolayısıyla uzaklaşan lignin miktarı da artmaktadır. Kalan lignin miktarı ile kapa numarası doğru orantılı olduğu için sülfidite oranı arttıkça kapa numarası azalmaktadır. Yapılan birçok çalışmada sülfidite oranındaki artışların kapa numarasını düşürdüğü tespit edilmiştir (Rahmati ve ark., 2007; Erdönmez, 2010; Saraçbaşı ve ark., 2016). Kızılçam yongaları ile yapılan pişirmelerde sülfidite oranındaki artışlar kapa numaraları üzerine olumlu bir etki göstermiştir.

Aşağıda Çizelge 4.6'da sülfidite oranının kağıt hamurlarının verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre sülfidite oranının kağıt hamuru özellikleri üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıdaki Çizelge 4.6'da görülmektedir. Duncan testine göre ise hamur özellikleri üzerine sülfidite oranının %23, %25 ve %27 oranında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

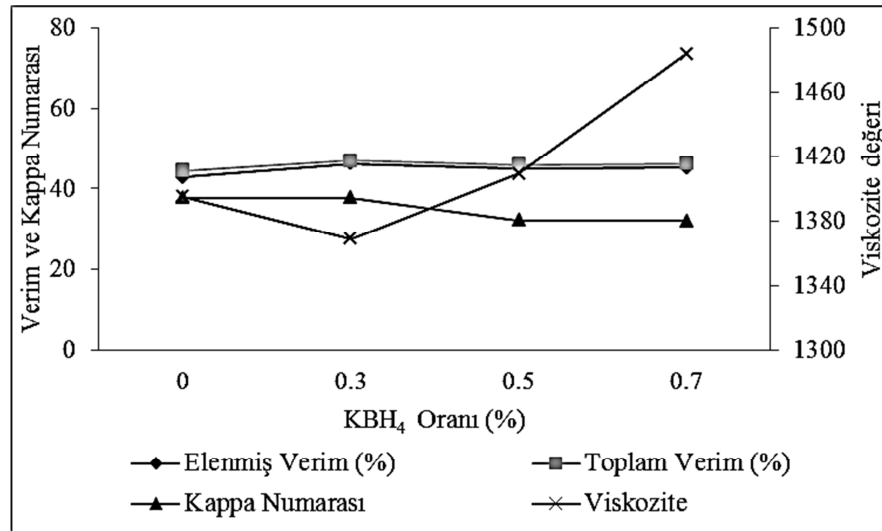
Çizelge 4.6. Sülfidite oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

Özellikler	Sülfidite Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Elenmiş Verim (%)	23.00	*43.78a	1.23	41.48	45.12	.775
	25.00	43.43a	1.09	41.99	45.37	
	27.00	43.77a	1.69	41.89	47.16	
Elek Artığı (%)	23.00	0.43a	0.37	0.01	1.23	.936
	25.00	*0.41a	0.39	0.02	1.44	
	27.00	0.47a	0.47	0.06	1.56	
Toplam verim (%)	23.00	44.21a	1.42	41.86	45.98	.775
	25.00	43.84a	1.17	42.11	45.96	
	27.00	*44.24a	1.91	41.99	48.09	
Kappa Numarası	23.00	40.15a	3.30	34.76	44.75	.392
	25.00	38.69a	1.94	34.25	40.88	
	27.00	*38.52a	3.91	31.97	44.31	
Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	23.00	1259a	92	1048	1414	.158
	25.00	1243a	107	1088	1377	
	27.00	*1323a	115	1099	1484	

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

#### 4.2.3. KBH<sub>4</sub> oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine KBH<sub>4</sub> oranının etkisini belirlemek için aktif alkali oranı %20, sülfidite oranı ise %27 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.3'te KBH<sub>4</sub> oranının kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.3. KBH<sub>4</sub> oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi



Şekil 4.3'te, pişirme ortamına  $\text{KBH}_4$  kimyasalı ilavesi sonucu hem elenmiş verim hem de toplam verimde belirli miktarda artışların olduğu gözlemlenmiştir.  $\text{KBH}_4$  kimyasalı selüloz zincirlerinde meydana gelen soyulma reaksiyonlarını durdurma özelliğine sahip olduğu için elenmiş verimler üzerinde etkili olmuştur.  $\text{KBH}_4$  kappalar numaralarını belirli oranlarda düşürürken viskozite değerlerini de arttırmıştır. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda  $\text{NaBH}_4$  kimyasalının pişirme ortamına belirli oranlarda eklenmesi ile elde edilen hamurların kappalar numaralarında düşüş gözlemlenmiştir (Çöpür ve Tozluoğlu, 2008; Gülsoy ve Eroğlu, 2011; İstek ve Gönteki, 2009). Bunun aksine Gürsoy ve arkadaşları (2016),  $\text{KBH}_4$  kimyasalının kappalar numaralarını arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada ortama  $\text{KBH}_4$  ilavesi ile kızılçam odunlarından elde edilen hamurların kappalar numaraları 40'tan 37'ye yaklaşık %7.5 oranında düşmüştür.

Aşağıda Çizelge 4.7'de  $\text{KBH}_4$  oranının kağıt hamurlarının verim, kappalar numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.7.  $\text{KBH}_4$  oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

Özellikler	$\text{KBH}_4$ Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Elenmiş Verim (%)	0.00	42.60b	0.82	41.80	44.27	.049
	0.30	43.54ab	1.56	41.48	46.18	
	0.50	44.08a	0.80	42.82	45.02	
	0.70	*44.41a	1.37	42.73	47.16	
Elek Artığı (%)	0.00	0.62a	0.61	0.07	1.56	.441
	0.30	*0.32a	0.22	0.05	0.71	
	0.50	0.39a	0.33	0.01	0.84	
	0.70	0.41a	0.36	0.02	0.93	
Toplam verim (%)	0.00	43.23c	1.25	41.99	45.50	.049
	0.30	43.86bc	1.69	41.86	46.89	
	0.50	44.46ab	1.05	42.83	45.80	
	0.70	*44.82a	1.61	43.34	48.09	
Kappalar Numarası	0.00	41.33b	2.37	37.75	44.75	.038
	0.30	39.36ab	3.04	34.76	44.10	
	0.50	38.56ab	3.04	32.23	43.31	
	0.70	*37.23a	3.08	31.97	41.45	
Viskozite ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.00	1267a	108	1111	1414	.897
	0.30	1257a	105	1088	1369	
	0.50	*1294a	103	1093	1419	
	0.70	1282a	128	1048	1484	

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. "\*" işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre  $\text{KBH}_4$  oranının elek artışı ( $p < 0.441$ ) ve viskozite değeri ( $p < 897$ ) hariç diğer özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.7’de görülmektedir.

Duncan testine göre elenmiş verim üzerinde  $\text{KBH}_4$ ’ün %0 ile %0.3 ve %0.3, %0.5 ile %0.7 oranlarında, toplam verim üzerinde  $\text{KBH}_4$ ’ün %0 ile %0.3, %0.3 ile %0.5 ve %0.5 ile %0.7 oranlarında, kapa numarası üzerinde ise %0, %0.3 ile %0.5 ve %0.3, %0.5 ile %0.7 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

#### 4.3. Kızılçam Hamurlarından Elde Edilen Kağıtlara Ait Bulgular

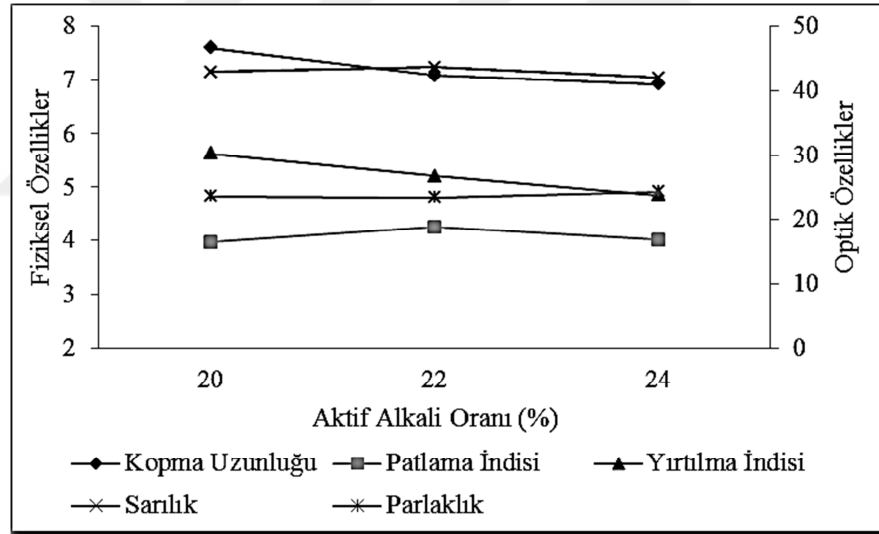
Çizelge 4.8. Kızılçam yongalarından Kraft- $\text{KBH}_4$  yöntemi ile elde edilen kağıtların optik ve fiziksel özellikleri

Deney No	Aktif Alkali (%)	Sülfidite Oranı (%)	$\text{KBH}_4$ oranı (%)	Kopma Uzunluğu (km)	Yırtılma İndisi ( $\text{mN.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ )	Patlama İndisi ( $\text{kPa.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ )	Hacimlilik ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	Yoğunluk ( $\text{g.m}^{-3}$ )	Parlaklık (%ISO)	Beyazlık (%ISO)	Sarılık E313	Opaklığı (%ISO)
1	20	23	0	5.81	5.12	3.12	1.33	0.76	22.01	15.54	45.55	97.57
2	20	23	0.3	5.84	4.95	3.12	1.50	0.67	25.07	18.21	42.01	98.46
3	20	23	0.5	7.78	5.46	4.17	1.44	0.69	23.56	16.99	43.04	97.99
4	20	23	0.7	6.10	5.67	3.13	1.34	0.74	25.20	17.58	40.31	97.69
5	20	25	0	7.71	5.78	4.55	1.41	0.71	22.13	16.45	42.70	98.70
6	20	25	0.3	6.60	5.04	3.40	1.26	0.79	23.36	16.79	43.60	97.34
7	20	25	0.5	7.82	5.06	3.41	1.41	0.71	24.73	18.02	41.73	98.25
8	20	25	0.7	6.50	5.04	3.33	1.36	0.74	24.78	18.05	41.83	98.09
9	20	27	0	7.28	4.63	3.81	1.24	0.81	22.77	16.40	44.32	97.71
10	20	27	0.3	7.42	4.96	3.83	1.16	0.89	24.29	17.67	43.03	97.40
11	20	27	0.5	7.45	5.04	4.10	1.55	0.65	24.27	16.83	42.30	99.03
12	20	27	0.7	7.89	5.63	4.97	1.35	0.74	25.55	17.00	41.94	98.04
13	22	23	0	6.71	5.06	3.75	1.33	0.75	22.49	16.69	43.90	97.42
14	22	23	0.3	6.86	5.15	3.86	1.50	0.67	22.87	16.70	43.59	97.48
15	22	23	0.5	6.90	5.07	3.95	1.43	0.70	23.07	18.55	43.37	97.69
16	22	23	0.7	7.05	5.20	3.99	1.43	0.70	23.47	18.05	43.43	97.57
17	22	25	0	6.56	5.00	3.84	1.46	0.68	22.73	16.60	42.49	97.52
18	22	25	0.3	6.56	5.02	3.96	1.32	0.76	22.40	18.06	43.74	97.02
19	22	25	0.5	6.68	5.10	4.01	1.37	0.73	23.16	18.52	42.89	97.22
20	22	25	0.7	6.89	5.15	4.18	1.35	0.74	24.06	18.81	43.03	98.52
21	22	27	0	6.60	5.01	3.95	1.28	0.78	22.01	16.21	42.57	97.42
22	22	27	0.3	6.86	5.12	3.99	1.18	0.84	22.22	16.64	42.27	97.42
23	22	27	0.5	6.96	5.08	4.03	1.49	0.67	23.15	17.96	42.30	98.52
24	22	27	0.7	7.08	5.21	4.25	1.37	0.73	23.34	18.45	43.64	98.41
25	24	23	0	6.48	4.99	3.85	1.33	0.75	23.55	16.63	42.66	97.40
26	24	23	0.3	6.52	4.98	3.88	1.44	0.69	23.61	17.13	42.26	98.12
27	24	23	0.5	6.79	5.06	3.96	1.46	0.69	23.77	17.35	43.37	97.77
28	24	23	0.7	6.96	5.12	3.99	1.31	0.76	24.33	17.43	42.37	98.52
29	24	25	0	6.38	4.86	3.66	1.35	0.74	23.02	16.05	43.42	98.10
30	24	25	0.3	6.56	4.99	3.78	1.25	0.80	23.57	16.10	43.45	98.42
31	24	25	0.5	6.58	4.76	3.80	1.42	0.71	23.80	16.65	43.38	97.61
32	24	25	0.7	6.75	4.95	3.89	1.35	0.74	24.11	16.66	43.73	98.16
33	24	27	0	6.45	4.75	3.69	1.25	0.80	22.09	16.45	43.10	98.65
34	24	27	0.3	6.57	4.89	3.78	1.20	0.83	23.14	16.84	43.81	97.87
35	24	27	0.5	6.88	4.57	3.99	1.56	0.64	23.36	18.34	43.09	97.27
36	24	27	0.7	6.92	4.85	4.01	1.37	0.73	24.32	18.41	42.04	97.47

Yukarıda Çizelge 4.8’de kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarından elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri verilmiştir. Çizelge 4.8’de elde edilen veriler doğrultusunda ve yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçlarına göre kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile optimum pişirme koşulu 12 nolu deney olarak belirlenmiştir. Kağıt hamuru özelliklerinde olduğu gibi pişirme koşullarının kağıtların optik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelerken 12 nolu pişirme deneyindeki oranlar dikkate alınmıştır.

#### 4.3.1. Aktif alkali oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine aktif alkali oranının etkisini belirlemek için sülfidite oranı %27, KBH<sub>4</sub> oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.4’te aktif alkali oranının üretilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.4. Aktif alkali oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Şekil 4.4’te aktif alkali oranının %20’den 24’e getirilmesi ile elde edilen kağıtların fiziksel özelliklerinde düşüşler meydana gelmiştir. Kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisi değerleri alkali oranının artması ile yaklaşık olarak sırasıyla %20.8, %15.9 ve %19.6 oranlarında azalmıştır. Aktif alkali oranındaki artışların optik özellikler üzerine kayda değer bir etkisi olmamıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda alkali oranındaki belirli artışlardan sonra pişirme sırasında karbonhidratların degrade olmaya başladığı bu nedenle de bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel özelliklerinde düşüşler meydana geldiği

belirtilmiştir (Wai ve ark., 1985; Smook, 1992; Vainio ve Paulapuro, 2007; Rosli ve ark., 2009; Feria ve ark., 2012).

Aşağıda Çizelge 4.9’da aktif alkali oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre aktif alkali oranının patlama indisi ( $p < 0.149$ ) ve opaklık değeri ( $p < 0.231$ ) hariç diğer fiziksel ve optik özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.9’da görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu üzerinde aktif alkali oranının %20 ile %22 ve %22 ile %24 oranlarında, yırtılma indisi üzerinde aktif alkali oranının %20 ve %22 oranlarında, parlaklık değeri üzerinde ise aktif alkali oranının %20 ve %24 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

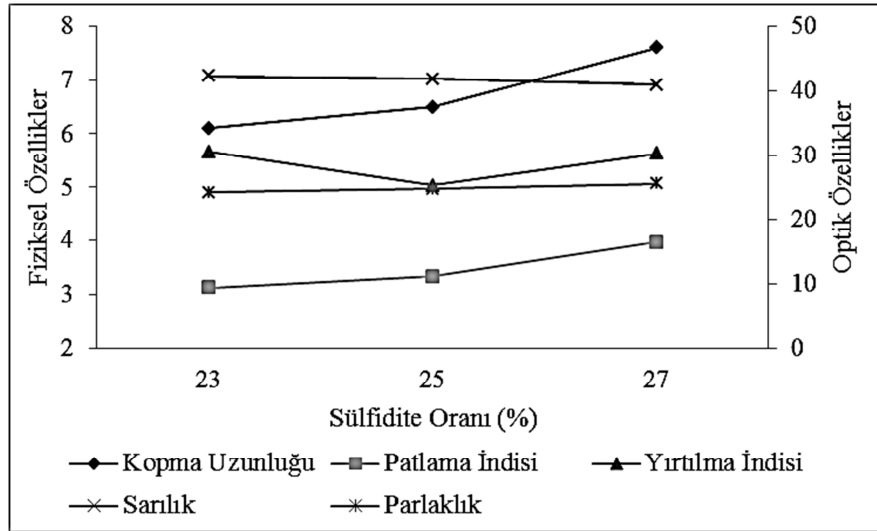
Çizelge 4.9. Aktif alkali oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

Özellikler	Aktif Alkali Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Kopma Uzunluğu (km)	20.00	*7.16a	0.78	5.81	8.10	.040
	22.00	6.81ab	0.18	6.56	7.08	
	24.00	6.65b	0.20	6.38	6.96	
Patlama İndisi ( $\text{kPa.m}^2.\text{g}^{-1}$ )	20.00	3.75a	0.46	3.12	4.55	.149
	22.00	*3.98a	0.14	3.75	4.25	
	24.00	3.86a	0.12	3.66	4.01	
Yırtılma İndisi ( $\text{mN.m}^2.\text{g}^{-1}$ )	20.00	*5.24a	0.35	4.63	5.78	.003
	22.00	5.10a	0.07	5.00	5.21	
	24.00	4.90b	0.15	4.57	5.12	
Parlaklık (%ISO)	20.00	*23.69a	0.94	22.01	25.07	.022
	22.00	22.86b	0.62	22.01	24.06	
	24.00	23.56a	0.62	22.09	24.33	
Opaklık (%ISO)	20.00	*98.02a	0.52	97.34	99.03	.231
	22.00	97.68a	0.51	97.02	98.52	
	24.00	97.95a	0.46	97.27	98.65	

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

#### 4.3.2. Sülfidite oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine sülfidite oranının etkisini belirlemek için aktif alkali oranı %20, KBH<sub>4</sub> oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.5’te sülfidite oranının elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.5. Sülfidite oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Şekil 4.5 incelendiğinde, sülfidite oranının %27'ye getirilmesi ile kağıtların fiziksel özelliklerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Kopma uzunluğu ve patlama indisi değerleri sülfidite oranının %23'ten %27'e getirilmesi ile sırasıyla yaklaşık %16.6 ve %21.2 oranlarında artarken yırtılma indisi değerlerinde sülfidite oranı etkili olmamıştır. Optik özelliklerinden parlaklık değeri yaklaşık olarak %5.3 oranında artarken sarılık değeri ise %3.3 oranında azalmıştır. Kağıt hamurlarında bulunan lignin bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel özelliklerini lif-lif bağlanma oranının azalttığı için düşürmektedir. Kraft pişirmesinde kullanılan  $\text{Na}_2\text{S}$  soda yöntemine göre daha fazla lignin uzaklaştırmaktadır. Bu çalışmada kızılcam yongalarına uygulanan sülfidite oranı attıkça kappa numarası azalmış dolayısı ile lignin miktarı da azalmıştır. Bu sayede sülfidite oranındaki artış ile kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinde iyileşme olmuştur (Rahmati ve ark., 2007; Erdönmez, 2010; Saraçbaşı ve ark., 2016).

Aşağıda Çizelge 4.10'da sülfidite oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre sülfidite oranının kağıdın fiziksel ve optik özellikleri üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıdaki Çizelge 4.10'da görülmektedir. Duncan testine göre de fiziksel ve optik özellikler üzerine sülfidite oranının %23, %25 ve %27 oranında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

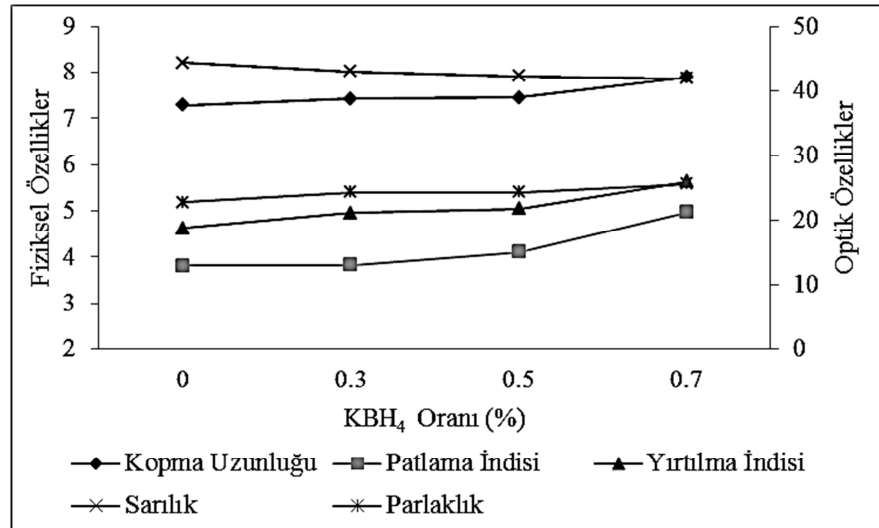
Çizelge 4.10. Sülfidite oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

Özellikler	Sülfidite Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Kopma Uzunluğu (km)	23.00	6.82a	0.66	5.81	8.10	.561
	25.00	6.80a	0.47	6.38	7.82	
	27.00	*7.01a	0.37	6.45	7.59	
Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	23.00	3.81a	0.34	3.12	4.17	.449
	25.00	3.82a	0.35	3.33	4.55	
	27.00	*3.95a	0.15	3.69	4.25	
Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	23.00	5.15a	0.21	4.95	5.67	.482
	25.00	*5.06a	0.25	4.76	5.78	
	27.00	5.02a	0.32	4.57	5.63	
Parlaklık (%ISO)	23.00	*23.50a	0.83	22.01	25.07	.450
	25.00	23.49a	0.85	22.13	24.78	
	27.00	23.13a	0.76	22.01	24.32	
Opaklık (%ISO)	23.00	97.81a	0.38	97.40	98.52	.812
	25.00	97.91a	0.55	97.02	98.70	
	27.00	*97.93a	0.59	97.27	99.03	

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

#### 4.3.3. KBH<sub>4</sub> oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine KBH<sub>4</sub> oranının etkisini belirlemek için aktif alkali oranı %20, sülfidite oranı ise %27 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.6’da KBH<sub>4</sub> oranının elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.6. KBH<sub>4</sub> oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

KBH<sub>4</sub> oranının artması ile kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinde iyileşmelerin olduğu gözlemlenmiştir. Pişirme çözeltisine %0.7 oranında KBH<sub>4</sub> ilavesi le optik

özelliklerden parlaklık değeri yaklaşık %9 oranında artış göstermiştir. Sarılık değerinde ise yaklaşık 1 birimlik bir düşüş meydana gelmiştir. Gülsoy ve ark., (2016) yaptıkları bir çalışmada sahil çamı odunundan  $\text{KBH}_4$  ilaveli kraft pişirmesi yapmışlardır. Elde ettikleri veriler doğrultusunda  $\text{KBH}_4$  oranındaki artışa paralel olarak elde edilen kağıtların optik özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir.

Gülsoy ve Şimşir (2017), eğrelti otlarının kimyasal içeriği, lif morfolojik özellikleri ve kağıt hamuru üretimi hakkında yapmış oldukları bir çalışmada pişirme işlemlerinde  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{KBH}_4$  (%0.5, 1, 1.5, 2) kullanmışlardır. Pişirme ortamına ilave edilen  $\text{KBH}_4$  ve  $\text{NaBH}_4$  kimyasalının kağıtların yırtılma mukavemeti hariç fiziksel ve optik özelliklerini iyileştirdiğini tespit etmişlerdir. Yapılan birçok çalışmada, borlu bileşiklerin pişirme sırasında soyulma reaksiyonunu önleyerek karbonhidratların daha az zarar görmesini sağladığını ve bu nedenle de üretilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin iyileştiği bildirilmiştir (Akgül ve ark., 2007; Çöpür ve Tozluoğlu, 2008; İstek ve Özkan, 2008; İstek ve Gönteki, 2009; Gümüşkaya ve ark., 2011; Erişir ve ark., 2015; Gülsoy ve ark., 2016).

Çizelge 4.11.  $\text{KBH}_4$  oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

Özellikler	$\text{KBH}_4$ Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Kopma Uzunluğu (km)	0.00	6.68b	0.57	5.81	7.71	.018
	0.30	6.6b	0.42	5.84	7.45	
	0.50	7.07a	0.46	6.58	7.82	
	0.70	*7.09a	0.48	6.50	8.10	
Patlama İndisi ( $\text{kPa.m}^2 \text{g}^{-1}$ )	0.00	3.80b	0.37	3.12	4.55	.022
	0.30	3.73b	0.29	3.12	3.99	
	0.50	3.94a	0.22	3.41	4.17	
	0.70	*3.97a	0.27	3.33	4.25	
Yırtılma İndisi ( $\text{mN.m}^2 \text{g}^{-1}$ )	0.00	5.12a	0.32	4.75	5.78	.261
	0.30	4.97a	0.15	4.63	5.15	
	0.50	5.02a	0.24	4.57	5.46	
	0.70	*5.20a	0.28	4.85	5.67	
Parlaklık (%ISO)	0.00	22.53c	0.53	22.01	23.55	.000
	0.30	23.39b	0.89	22.22	25.07	
	0.50	23.54b	0.52	23.07	24.73	
	0.70	*24.02a	0.47	23.34	24.78	
Opaklık (%ISO)	0.00	97.83a	0.52	97.40	98.70	.580
	0.30	97.73a	0.51	97.02	98.46	
	0.50	97.93a	0.59	97.22	99.03	
	0.70	*98.05a	0.40	97.47	98.52	

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yukarıda Çizelge 4.11’de  $\text{KBH}_4$  oranının kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarından üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre  $\text{KBH}_4$  oranının yırtılma indisi ( $p < 0.261$ ) ve opaklık değeri ( $p < 0.580$ ) hariç diğer özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.11’de görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu ve patlama indisi üzerinde  $\text{KBH}_4$ ’ün %0 ile %0.3 ve %0.5 ile %0.7 oranlarında ve parlaklık değeri üzerinde  $\text{KBH}_4$ ’ün %0.3 ve %0.5 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

#### 4.4. Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

Çizelge 4.12. Buğday saplarından Soda-Hava- $\text{KBH}_4$  yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarına ait bulgular

Deney No	NaOH oranı (%)	Hava Basıncı (bar)	$\text{KBH}_4$ oranı (%)	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Kappa Numarası	Viskozite ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )	DP
1	14	3	0	43.12	9.51	52.63	58	464	643
2	14	3	0.3	44.46	8.79	53.25	51	486	677
3	14	3	0.5	45.44	8.36	53.80	42	500	698
4	14	3	0.7	46.09	9.11	55.20	45	569	806
5	14	6	0	45.65	7.74	53.39	47	502	702
6	14	6	0.3	46.62	8.12	54.74	39	520	730
7	14	6	0.5	45.57	8.35	53.92	42	556	786
8	14	6	0.7	46.35	7.87	54.22	39	561	794
9	14	9	0	46.86	7.80	54.66	40	511	716
10	14	9	0.3	46.95	7.92	54.87	37	513	719
11	14	9	0.5	47.05	7.85	54.90	36	515	721
12	14	9	0.7	48.33	7.09	55.42	37	525	737
13	16	3	0	44.22	7.71	51.93	45	442	610
14	16	3	0.3	44.35	8.25	52.60	42	408	559
15	16	3	0.5	45.70	7.76	53.45	45	482	672
16	16	3	0.7	45.10	8.17	53.27	41	481	670
17	16	6	0	46.73	7.11	53.83	45	391	532
18	16	6	0.3	45.76	8.13	53.89	41	378	513
19	16	6	0.5	45.47	8.43	53.90	40	473	657
20	16	6	0.7	45.68	7.04	52.72	39	394	536
21	16	9	0	45.87	6.95	52.82	35	446	615
22	16	9	0.3	46.08	7.69	53.77	37	466	646
23	16	9	0.5	46.47	6.94	53.40	35	469	651
24	16	9	0.7	46.25	6.67	52.91	31	487	678
25	18	3	0	41.56	7.66	49.21	35	453	626
26	18	3	0.3	42.52	7.32	49.84	34	484	674
27	18	3	0.5	42.53	6.82	49.35	41	447	618
28	18	3	0.7	44.49	6.10	50.59	35	456	631
29	18	6	0	44.62	7.22	51.84	29	338	453
30	18	6	0.3	45.38	5.63	51.01	27	355	479
31	18	6	0.5	44.23	7.03	51.26	25	339	455
32	18	6	0.7	45.08	6.35	51.43	30	375	508
33	18	9	0	46.91	6.07	52.99	29	451	524
34	18	9	0.3	45.09	5.66	50.76	28	446	515
35	18	9	0.5	44.04	6.20	50.25	29	415	569
36	18	9	0.7	45.51	6.58	52.09	28	468	549

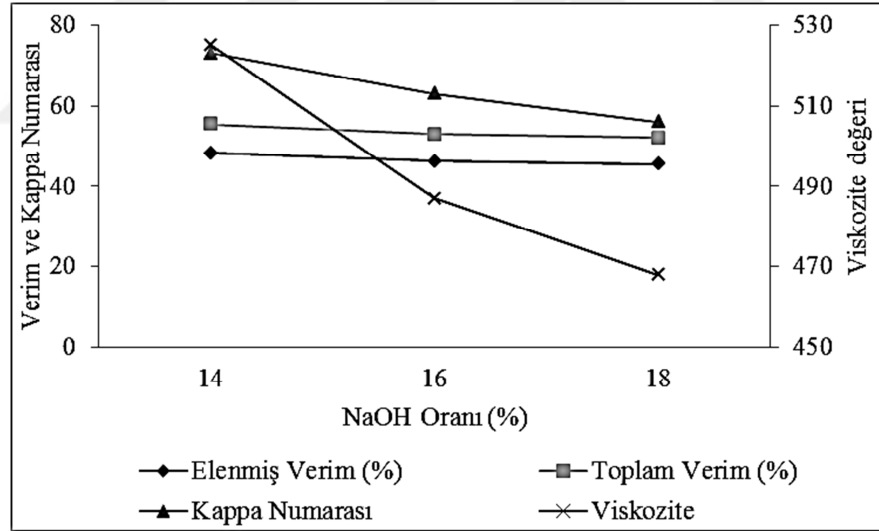


Yukarıda Çizelge 4.12’de buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının verim, kappa numarası, viskozite ve polimerizasyon dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.12’ye göre kağıt hamurlarının özellikleri incelendiğinde ve yapılan varyans analizi ve duncan testi sonuçlarına göre optimum pişirme koşulu NaOH oranının %14, Hava basıncının 9 bar ve KBH<sub>4</sub> oranının %0.7 olduğu 12 nolu pişirme olarak belirlenmiştir. NaOH oranının, hava basıncının ve KBH<sub>4</sub> oranının etkisini belirlemek için bu deneydeki oranlar dikkate alınmıştır.

#### 4.4.1. NaOH oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine NaOH oranının etkisini belirlemek için hava basıncı 9 bar, KBH<sub>4</sub> oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.7’de NaOH oranının elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.7. NaOH oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Şekil 4.7 incelendiğinde NaOH oranının artması ile tüm değerlerde bir azalma meydana gelmiştir. NaOH oranının %14’ten %18’e çıkmasıyla elenmiş verimin yaklaşık olarak %5.8, toplam verimin ise %6 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Schall ve ark., (2009) buğday saplarından Soda-AQ yöntemi ile kağıt hamuru üretmişler ve pişirme süresi ve NaOH (alkali) oranının hamurların özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda NaOH oranının artması ile toplam ve elenmiş verimlerde azalmalar meydana

geldiğini tespit etmişlerdir. Kağıt hamuru üretiminde kullanılan NaOH oranının artması ile selüloz ve hemiselüloz gibi karbonhidratlar zarar görmeye ve degrade olmaya başlamaktadır. Bu nedenle hamur veriminde etkili olan karbonhidratların zarar görmesi ile azalmalar meydana gelmektedir. NaOH oranının artması ile kapa numarası ve viskozite değerlerinde de azalmalar meydana gelmiştir (Şekil 4.7). Oran %14'ten %18'e çıkarıldığında kapa numarası ve viskozite değeri sırasıyla %24.3 ve %25.5 oranlarında azalma göstermiştir. Viskozite değerindeki azalmalar selülozun degrade olmasından kaynaklanırken kapa numarasındaki azalmalar NaOH vasıtasıyla ligninin çözünerek siyah çözelti ile birlikte hamurdan uzaklaştığını göstermektedir.

Aşağıda Çizelge 4.13'te NaOH oranının kağıt hamurlarının verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.13. NaOH oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

Özellikler	NaOH Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Elenmiş Verim (%)	14.00	*46.12a	1.40	43.12	48.33	.004
	16.00	45.64a	0.77	44.22	46.73	
	18.00	44.33b	1.50	41.56	46.91	
Elek Artığı (%)	14.00	8.21c	0.66	7.09	9.51	.000
	16.00	7.57b	0.61	6.67	8.43	
	18.00	*6.55a	0.66	5.63	7.66	
Toplam verim (%)	14.00	*54.33a	0.91	52.63	55.42	.000
	16.00	53.21b	0.62	51.93	53.90	
	18.00	50.89c	1.13	49.21	52.99	
Kapa Numarası	14.00	42.75b	13.03	71	115	.000
	16.00	39.66b	8.74	63	90	
	18.00	*30.83a	9.11	51	83	
Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	14.00	*519a	35.58	458	569	.000
	16.00	443b	39.97	378	487	
	18.00	419b	52.83	338	484	

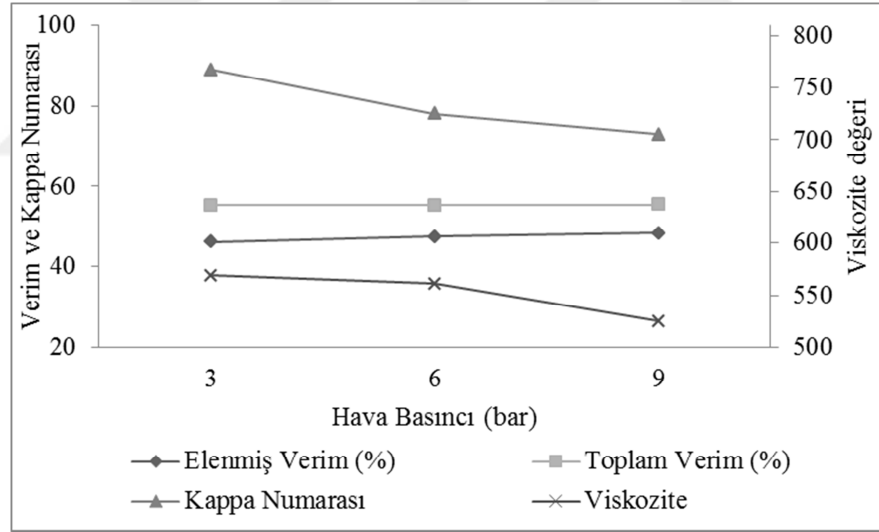
\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. "\*" işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre NaOH oranının kağıt hamurunun tüm özelliklerinde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.13'te görülmektedir. Duncan testine göre elenmiş verim ve kapa numarası üzerinde NaOH'ın %14 ve %16 oranlarında ve viskozite değeri üzerinde NaOH'ın %16 ve %18 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

#### 4.4.2. Hava basıncının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine hava basıncının etkisini belirlemek için NaOH oranı %14, KBH<sub>4</sub> oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.8'de hava basıncının elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.

Şekil 4.8'de hava basıncının artması ile kappa numarası ve viskozite değerinin azaldığı görülmektedir. Hava basıncının 3 bardan 9 bara çıkarılması ile kappa numarası ve viskozite değeri sırasıyla %17.8 ve % 7.7 oranlarında azalmıştır. Elenmiş verim ve toplam verimde ise az miktarda bir artış gözlemlenmiştir. Gençer ve ark., (2005) buğday saplarından kağıt hamuru üretiminde hava ve oksijenin etkisini belirlemek için yapmış oldukları çalışmalarında hava ve oksijenin verim, kappa numarası ve viskozite değeri üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda hava ve oksijenin hamur özellikleri üzerine olumlu bir etki gösterdiğini tespit etmişlerdir.



Şekil 4.8. Hava basıncının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Aşağıda Çizelge 4.14'te hava basıncının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir. Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre hava basıncının toplam verim ( $p < 0.204$ ) ve viskozite değeri ( $p < 0.155$ ) hariç diğer özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.14. Hava basıncının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

Özellikler	Hava Basıncı (bar)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Elenmiş Verim (%)	3.00	44.13b	1.42	41.56	46.09	.000
	6.00	45.68a	0.88	44.23	47.35	
	9.00	*46.28a	1.10	44.04	48.33	
Elek Artığı (%)	3.00	7.96c	0.96	6.10	9.51	.024
	6.00	7.42bc	0.85	5.63	8.43	
	9.00	*6.95a	0.75	5.66	7.92	
Toplam verim (%)	3.00	52.09a	1.93	49.21	55.20	.204
	6.00	53.10a	1.41	51.01	55.22	
	9.00	*53.24a	1.63	50.25	55.42	
Kappa Numarası	3.00	42.83b	13.43	68	115	.003
	6.00	36.9a	14.28	51	93	
	9.00	*33.5a	8.19	56	80	
Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	3.00	472a	39.32	408	569	.155
	6.00	432a	84.77	338	561	
	9.00	*476a	32.37	415	525	

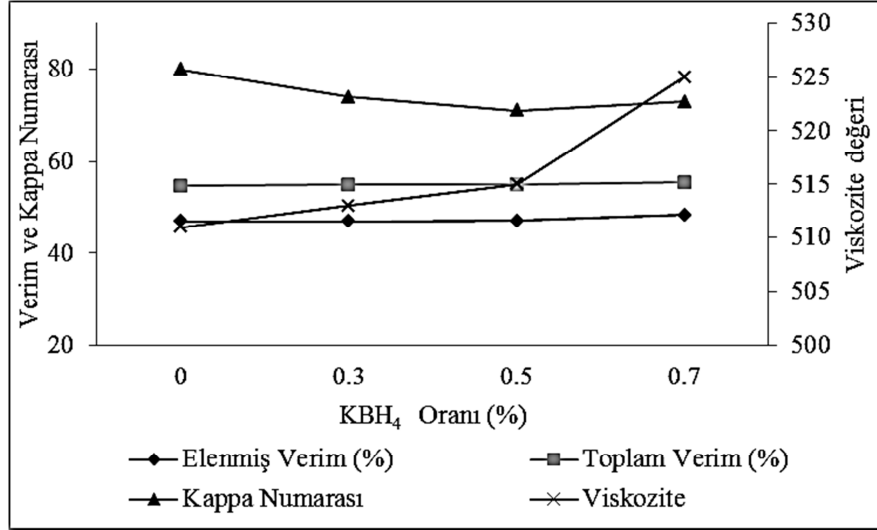
\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Duncan testine göre elenmiş verim ve kappa numarası üzerinde 6 ve 9 bar hava basıncının, elek artığı üzerinde ise 3 ve 6 bar hava basıncının kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

Tutuş (2000) yapmış olduğu bir çalışmada, ortalama 8 barlık bir hava basıncı verildiğinde elenmiş verimin arttığını kappa numarası ve viskozite değerinin ise azaldığını tespit etmişlerdir. Elenmiş verimin artması ve kappa numarasının azalması hava basıncının delignifikasyonu olumlu yönde etkilemesinden kaynaklanırken viskozite değerinin düşmesi ise oluşan basınçtan dolayı karbonhidratların degrade olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde yapılan birçok çalışma bu sonuçları desteklemektedir (El-Ashmawy ve ark, 1977; Tosaka and Hayashi, 1987; Rao ve ark., 1990; Tutuş, 2000; Temiz, 2006).

#### 4.4.3. KBH<sub>4</sub> oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine KBH<sub>4</sub> oranının etkisini belirlemek için NaOH oranı %14, hava basıncı 9 bar (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.9’da KBH<sub>4</sub>’ün elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.9. KBH<sub>4</sub> oranının kağıt hamurlarının verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Şekil 4.9'a göre KBH<sub>4</sub> oranı arttıkça kapa numarası azalırken verim ve viskozite değerleri artmıştır. Pişirme ortamına ilave edilen %0.7 KBH<sub>4</sub> ile elenmiş verim ve viskozite değeri sırasıyla %3.1 ve %2.7 oranlarında artmış, kapa numarası ise %7.5 oranında azalmıştır. Yapılan bir çalışmada pişirme ortamına %2 oranında KBH<sub>4</sub> ilave edilmesi ile elenmiş verimin yaklaşık %14.26, toplam verimin ise %14.41 oranında arttırdığı tespit edilmiştir (Gülsoy ve ark., 2016). KBH<sub>4</sub> selüloz ve hemiselülozları pişirme ortamında koruma etkisine sahip olmasından dolayı hem viskozite değerlerini hem de hamur verimleri arttırmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda borhidrür bileşiklerinin pişirme ortamına ilave edilmesi ile kapa numaralarında düşüşlerin olduğu tespit edilmiştir (İstek ve Gönteki, 2009; Saraçbaşı ve ark., 2016; Tutus ve Çiçekler, 2016; Deniz ve ark., 2017).

Aşağıda Çizelge 4.15'te KBH<sub>4</sub> oranının kağıt hamurlarının verim, kapa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre KBH<sub>4</sub> oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.15'te görülmektedir. Duncan testine göre elenmiş verim, elek artığı ve toplam verim üzerinde KBH<sub>4</sub>'ün %0, %0.3 ve %0.5 oranlarında, viskozite değerleri üzerinde KBH<sub>4</sub>'ün %0.3, %0.5 ve %0.7 oranlarında ve kapa numarası üzerinde KBH<sub>4</sub>'ün %0.3 ve %0.5 oranlarında kullanımında %5 yanlış olma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.15. KBH<sub>4</sub> oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

Özellikler	KBH <sub>4</sub> Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Elenmiş Verim (%)	0.00	45.06b	1.85	41.56	46.91	.032
	0.30	45.25ba	1.35	42.52	46.95	
	0.50	45.17b	1.37	42.53	47.05	
	0.70	*45.99a	1.20	44.49	48.33	
Elek Artığı (%)	0.00	7.53b	0.92	6.07	9.51	.042
	0.30	7.50b	1.13	5.63	8.79	
	0.50	7.53b	0.81	6.20	8.43	
	0.70	*7.22a	0.98	6.10	9.11	
Toplam verim (%)	0.00	52.59b	1.55	49.21	54.66	.038
	0.30	52.75b	1.82	49.84	54.87	
	0.50	52.69b	1.91	49.35	54.90	
	0.70	*53.21a	1.75	50.59	55.42	
Kappa Numarası	0.00	40.33c	18.51	58	115	.003
	0.30	37.33b	14.59	54	102	
	0.50	37.22b	13.13	51	89	
	0.70	*36.11a	11.00	56	89	
Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	0.00	444b	52.96	338	511	.041
	0.30	451a	58.70	355	520	
	0.50	466a	59.57	339	556	
	0.70	*480a	66.80	375	569	

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

#### 4.5. Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıtlara Ait Bulgular

Aşağıda Çizelge 4.16’da buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarından elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri verilmiştir.

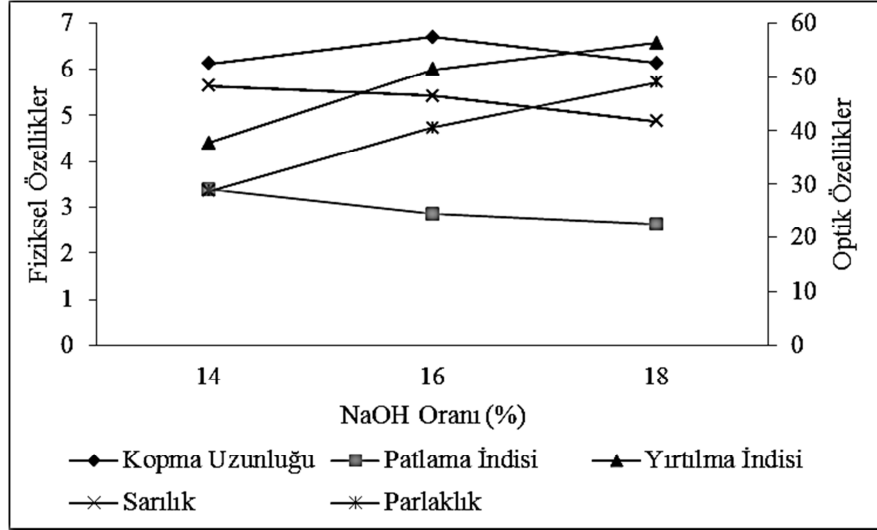
Elde edilen veriler doğrultusunda buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarından elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri incelendiğinde yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçlarına göre optimum pişirme koşulu 12 nolu deney olarak belirlenmiştir. Kağıt hamuru özelliklerinde olduğu gibi pişirme koşullarının kağıdın optik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelerken 12 nolu pişirme deneyindeki oranlar dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.16. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri

Deneç No	NaOH oranı (%)	Hava Basıncı (bar)	KBH <sub>4</sub> oranı (%)	Kopma Uzunluğu (km)	Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Hacimlilik (cm <sup>3</sup> .gr <sup>-1</sup> )	Yoğunluk (gr.m <sup>-3</sup> )	Parlaklık (%ISO)	Beyazlık (%ISO)	Sarılık E313	Opaklık (%ISO)
1	14	3	0	7.05	4.50	3.55	1.35	0.74	19.31	31.28	55.71	97.82
2	14	3	0.3	7.01	3.43	3.99	1.33	0.76	21.86	34.60	52.01	97.16
3	14	3	0.5	6.82	4.01	4.12	1.35	0.74	23.97	39.22	55.00	96.66
4	14	3	0.7	6.93	3.29	4.10	1.35	0.74	23.32	36.60	51.38	97.33
5	14	6	0	6.41	4.50	3.70	1.32	0.76	23.87	37.68	52.16	97.82
6	14	6	0.3	6.57	4.33	3.86	1.35	0.74	24.61	38.38	51.25	98.52
7	14	6	0.5	6.24	4.54	3.78	1.35	0.74	25.35	39.56	51.34	97.88
8	14	6	0.7	6.38	3.96	3.63	1.37	0.73	25.10	38.46	49.50	97.61
9	14	9	0	6.69	4.48	3.80	1.39	0.72	26.36	40.87	50.45	97.89
10	14	9	0.3	6.41	4.00	3.93	1.24	0.81	27.69	41.98	47.95	96.96
11	14	9	0.5	6.80	4.39	3.86	1.40	0.71	27.98	42.48	48.41	97.57
12	14	9	0.7	6.12	4.40	3.39	1.39	0.72	28.67	43.42	48.30	97.63
13	16	3	0	7.38	6.18	3.32	1.44	0.70	38.25	24.04	53.44	97.67
14	16	3	0.3	5.93	5.78	3.18	1.34	0.75	34.65	23.54	45.27	97.64
15	16	3	0.5	6.37	6.72	3.29	1.36	0.73	39.57	26.08	48.30	96.92
16	16	3	0.7	6.47	6.54	2.96	1.48	0.68	42.66	28.42	47.45	97.39
17	16	6	0	5.96	5.46	2.36	1.42	0.70	37.50	23.74	52.74	98.16
18	16	6	0.3	6.20	7.97	2.63	1.35	0.74	42.53	28.36	47.37	97.67
19	16	6	0.5	5.86	5.44	2.93	1.39	0.72	41.40	27.39	48.16	96.40
20	16	6	0.7	6.29	6.83	2.99	1.37	0.73	43.60	28.98	47.74	96.28
21	16	9	0	6.55	5.60	3.18	1.35	0.74	41.42	27.30	48.63	96.72
22	16	9	0.3	5.66	6.84	3.10	1.42	0.71	45.04	29.92	47.47	97.21
23	16	9	0.5	6.12	5.57	2.95	1.34	0.75	41.96	28.02	32.92	97.26
24	16	9	0.7	6.69	6.00	2.86	1.38	0.73	40.57	27.43	46.44	97.35
25	18	3	0	6.01	5.47	3.04	1.36	0.74	37.91	24.42	50.90	96.98
26	18	3	0.3	6.77	6.59	3.15	1.35	0.74	41.18	26.42	50.00	95.84
27	18	3	0.5	7.65	6.45	3.30	1.36	0.74	41.86	27.12	49.85	94.71
28	18	3	0.7	7.37	6.75	3.10	1.32	0.76	40.22	25.72	51.06	94.02
29	18	6	0	6.86	6.71	3.00	1.43	0.70	42.76	28.11	48.22	97.05
30	18	6	0.3	6.69	6.56	3.11	1.36	0.73	44.43	29.38	47.90	95.95
31	18	6	0.5	6.56	5.69	3.06	1.38	0.72	44.35	29.83	46.44	95.93
32	18	6	0.7	6.46	5.54	3.15	1.37	0.73	44.96	30.52	45.42	96.19
33	18	9	0	6.63	6.05	3.06	1.39	0.72	44.08	29.32	47.46	96.42
34	18	9	0.3	6.63	5.82	3.26	1.39	0.72	44.66	31.32	41.97	96.08
35	18	9	0.5	6.52	6.76	3.28	1.44	0.70	45.46	31.51	43.34	96.61
36	18	9	0.7	6.13	6.57	2.63	1.43	0.70	48.96	34.35	41.81	95.96

#### 4.5.1. NaOH oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine NaOH oranının etkisini belirlemek için hava basıncı 9 bar, KBH<sub>4</sub> oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.10'da NaOH oranının elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.10. NaOH oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Şekil 4.10'da NaOH oranındaki artışlara paralel olarak kağıtların optik özelliklerinde iyileşmeler meydana gelmiştir. NaOH oranının %14'ten %16'ya çıkarılmasıyla parlaklık değeri 28.7'den 48.9'ya yükselirken sarılık değeri 48.3'dan 41.8'e düşmüştür. Bambudan kağıt hamuru üretiminin yapıldığı bir çalışmada pişirmelerde kullanılan alkali miktarları %12, %14, %16 ve %18 oranlarında değiştirilmiş ve alkali oranının kağıt hamuru ve kağıt özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda alkali oranının %12'den %18'e çıkarılması ile kağıt hamurlarının parlaklık değerleri 11.7'dan 22.2'e yaklaşık %47'lik bir oranda yükseliş göstermiştir (Deniz ve ark., 2017). Soda pişirmelerinde lignin tamamen uzaklaşmamaktadır. Bu nedenle hamura koyu rengi vermekte ve parlaklık değerlerini düşürüp sarılık değerlerini arttırmaktadır (Behin ve ark., 2008). Alkali oranı arttıkça uzaklaşan lignin miktarı da artmakta ve dolayısıyla üretilen kağıtların parlaklık değerleri artarken sarılık değerleri azalmaktadır. Alkali (NaOH) oranındaki artışların buğday saplarından elde edilen kağıt hamurlarının parlaklık ve sarılık özellikleri üzerine olumlu bir etki gösterdiği yapılan bu çalışma ile tespit edilmiştir.

Fiziksel özelliklerden sadece yırtılma mukavemeti NaOH oranının artması ile yükselirken patlama mukavemeti düşmüş, kopma uzunluğunda değişme olmamıştır. NaOH oranının %14'ten %18'e getirilmesi ile yırtılma indisi yaklaşık %33.0 oranında artarken, patlama indisi %22.4 oranında azalmıştır. Kopma uzunluğunda ise farklı bir durum söz konusudur. NaOH oranının %14'ten %16'ya çıkarılmasıyla kopma uzunluğu değeri yaklaşık %8.52 oranında artarken %18'e çıkarıldığında herhangi bir artışın olmadığı gözlemlenmiştir. NaOH oranındaki artışlar selülozun daha hızlı bozunmasına (degrade) neden olduğu ve seçici delignifikasyonu azalttığı için üretilen kağıtların fiziksel



özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Yue ve ark., 2016). Pişirme sırasında kullanılan yüksek alkali oranı ile lifler içerisine girerek lif-lif bağlanma oranını azaltmakta ve kağıdın mukavemet özelliklerini düşürmektedir (Zhai ve Zhou., 2014). Wang ve ark. (2008) yapmış oldukları bir çalışmada NaOH'in pamuk liflerinin amorf bölgelerinin bağlanma yeteneğini azalttığını rapor etmişlerdir. Hemiselülozlar alkali muamelesi ile kolayca çözünmektedirler. Polisakkarit olan selüloz ve hemiselülozlarda bulunan hidroksil grupları ve hidrojen bağları liflerin birbirleriyle bağlanmasını sağlamaktadır. Soda pişirmelerinde kullanılan NaOH oranının yüksek tutulması selüloz ve hemiselülozların degrade olmasına neden olarak lifler arası bağlanmayı zayıflatmakta ve dolayısıyla kağıtların fiziksel özelliklerini düşürmektedir. Kopma mukavemeti veya uzunluğu genellikle lif mukavemeti ve bağlanması gibi faktörlerden türetilmiş kağıt mukavemetinde yapılan uygulamaların etkilerini göstermede kullanılmaktadır. Yapılan bu çalışmada alkali (NaOH) oranındaki artış kopma uzunluğu üzerine olumsuz etki göstermiştir. Bu nedenle daha önceki çalışmalara dayanarak belirlenen ve %14, 16 ve 18 olarak kullanılan NaOH oranlarından %14'ün kullanılması bu özellikler açısından daha iyi sonuç verebilmektedir.

Aşağıda Çizelge 4.17'de NaOH oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.17. NaOH oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

Özellikler	NaOH Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Kopma Uzunluğu (km)	14.00	*6.62a	0.31	6.12	7.05	.133
	16.00	6.29a	0.46	5.66	7.38	
	18.00	6.61a	0.53	5.77	7.65	
Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	14.00	*3.81a	0.22	3.39	4.12	.000
	16.00	2.98b	0.27	2.36	3.32	
	18.00	3.10b	0.18	2.63	3.30	
Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	14.00	4.15b	0.43	3.29	4.54	.000
	16.00	6.24a	0.76	5.44	7.97	
	18.00	*6.25a	0.50	5.47	6.76	
Parlaklık (%ISO)	14.00	24.84c	2.68	19.31	28.67	.000
	16.00	40.76b	2.88	34.65	45.04	
	18.00	*43.40a	2.85	37.91	48.96	
Opaklık (%ISO)	14.00	*97.57a	0.49	96.66	98.52	.000
	16.00	97.22a	0.56	96.28	98.16	
	18.00	95.98b	0.87	94.02	97.05	

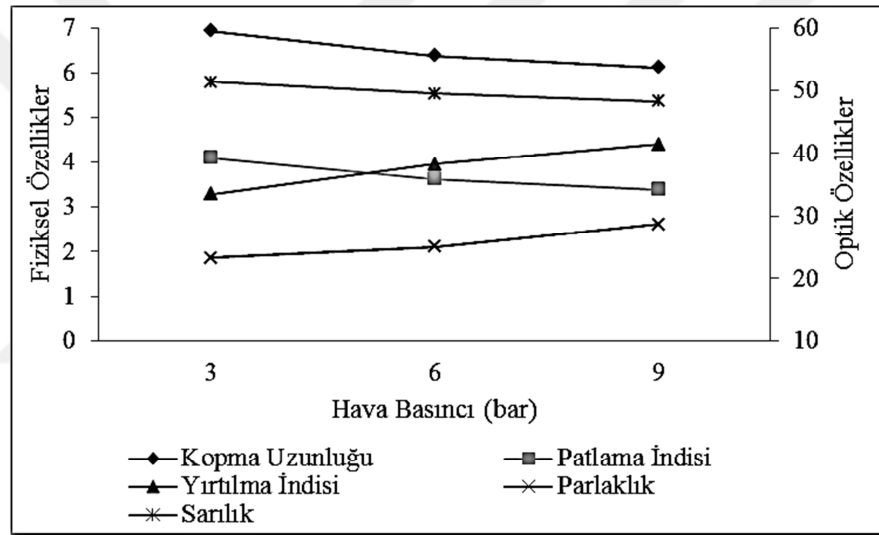
\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre NaOH oranının kopma uzunluğu (p<0.133) hariç diğer fiziksel ve optik özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge

4.17’de görülmektedir. Duncan testine göre patlama indisi üzerinde NaOH’ın %16 ve %18 oranlarında, yırtılma indisi üzerinde NaOH’ın %16 ve %18 oranlarında ve opaklık değeri üzerinde NaOH’ın %14 ve %16 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

#### 4.5.2. Hava basıncının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine hava basıncının etkisini belirlemek için NaOH oranı %14, KBH<sub>4</sub> oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.11’de hava basıncının elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.11. Hava basıncının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Yukarıda Şekil 4.11 incelendiğinde hava basıncının optik özellikler üzerine olumlu fiziksel özellikler üzerine ise genel olarak olumsuz bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Hava basıncının 3 bardan 9 bara çıkarılması ile optik özelliklerden parlaklık değeri yaklaşık %18.7 oranında artarken sarılık değeri ise %5.9 oranında bir azalış göstermektedir. Oksijen yerine ikame olarak kullanılabilen havanın kağıt optik özellikleri üzerine olumlu bir etki gösterdiği yapılan birçok çalışmada rapor edilmiştir (Kolaylı, 1996; Genç, 2003; Fatehi ve ark., 2009).

Fiziksel özelliklerden kopma uzunluğu ve patlama indisinde azalmalar meydana gelirken yırtılma indisinde artışların olduğu görülmektedir. Hava basıncının 3 bardan 9 bara çıkarılması ile kopma uzunluğu %11.7, patlama indisi ise %17.3 oranında azalırken yırtılma indisi %25.2 oranında artmıştır. Fatehi ve arkadaşları (2009), pirinç sapları ile

yapmış oldukları bir çalışmada kağıt hamuru üretiminde soda-hava-antrakinin yöntemini kullanmışlar ve hava basıncının kağıtlarını fiziksel özelliklerinden kopma değerlerini düşürdüğü yırtılma değerlerini ise arttırdığını tespit etmişlerdir. Hava kullanmadan yapmış oldukları pişirmelerden üretilen kağıtların kopma ve yırtılma indisleri sırasıyla 35.3 (Nm/g) ve 2.6 (Nm<sup>2</sup>/kg) iken 7 bar hava kullanarak elde ettikleri kağıtlarda aynı değerler 31.4 ve 6.5 bulunmuştur. Kağıt hamuru üretiminde hava hem fiyat açısından hem de kazandırdığı özellikleri açısından oksijenin yerine de kullanılabilir.

Aşağıda Çizelge 4.18’de hava basıncının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.18. Hava basıncının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

Özellikler	Hava Basıncı (bar)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Kopma Uzunluğu (km)	3.00	*6.73a	0.62	5.77	7.65	.107
	6.00	6.37a	0.29	5.86	6.86	
	9.00	6.41a	0.34	5.66	6.80	
Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	3.00	*3.43a	0.42	2.96	4.12	.396
	6.00	3.18a	0.47	2.36	3.86	
	9.00	3.28a	0.41	2.63	3.93	
Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	3.00	5.48a	1.32	3.29	6.75	.951
	6.00	*5.63a	1.20	3.96	7.97	
	9.00	5.54a	1.00	4.00	6.84	
Parlaklık (%ISO)	3.00	33.73c	8.89	19.31	42.66	.014
	6.00	36.71b	9.05	23.87	44.96	
	9.00	*38.57a	8.34	26.36	48.96	
Opaklık (%ISO)	3.00	96.68a	1.21	94.02	97.82	.517
	6.00	*97.12a	0.93	95.93	98.52	
	9.00	96.97a	0.62	95.96	97.89	

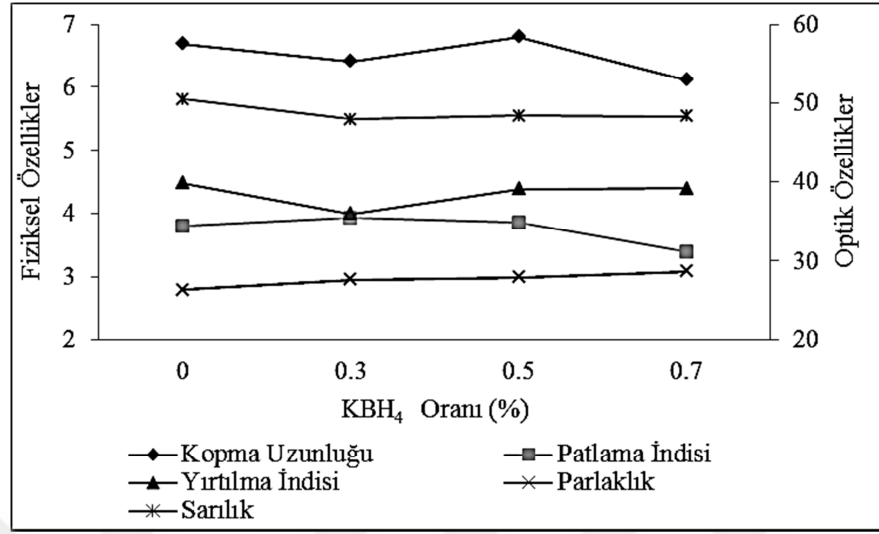
\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre hava basıncının fiziksel ve optik özelliklerde parlaklık değeri hariç (p<0.014) anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıdaki Çizelge 4.18’de görülmektedir. Duncan testine göre ise fiziksel özellikler üzerinde hava basıncı miktarlarının %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Parlaklık değeri üzerine ise belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir.

#### 4.5.3. KBH<sub>4</sub> oranını kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine KBH<sub>4</sub> oranının etkisini belirlemek için NaOH oranı %14, hava basıncı 9 bar (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre

aşağıda Şekil 4.12’de  $\text{KBH}_4$ ’ün elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.12.  $\text{KBH}_4$  oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Şekil 4.12 incelendiğinde ise  $\text{KBH}_4$  oranının kağıtların optik özellikleri üzerine olumlu bir etki gösterdiği tespit edilmiştir.  $\text{KBH}_4$  oranının %0.7’ye çıkarılması ile parlaklık değeri yaklaşık olarak %8.1 oranında artarken sarılık değeri ise %4.3 oranında azalmıştır.  $\text{KBH}_4$ ’ün kağıt parlaklık değerleri üzerine etkisini belirlemek için yapılan bir çalışmada sahil çamından elde edilen kağıt hamurlarının  $\text{KBH}_4$  ilavesi ile parlaklık değerlerinin arttığı rapor edilmiştir (Gülsoy ve ark., 2016). Yine  $\text{NaBH}_4$  ile yapılan bir çalışmada borlu bileşiklerin parlaklık değerleri üzerine olumlu bir etki gösterdiği belirtilmiştir (Gülsoy ve Eroğlu, 2011). Borlu bileşikler ağartıcı özelliklerinin olmasından dolayı parlaklık değerleri üzerine olumlu bir etki göstermektedir. Borlu bileşiklerin parlaklık üzerine olan etkileri birçok çalışma ile de ispatlanmıştır (Tutuş ve Alma, 2005; Akgül ve ark., 2007).

Şekil 4.12’ye göre  $\text{KBH}_4$  oranı arttıkça kopma uzunluğu ve patlama değerleri düşüş gösterirken yırtılma indisinde herhangi bir etkinin olmadığı gözlemlenmiştir. Kopma uzunluğu ve patlama indisi değerleri pişirme ortamına  $\text{KBH}_4$  ilavesi ile sırasıyla %8.5 ve %10.8 oranlarında azalış göstermiştir. Gülsoy ve arkadaşları (2016),  $\text{KBH}_4$ ’ün sahil çamı odunlarından elde edilen kağıt hamuru ve kağıtların özelliklerine etkisi üzerine yapmış oldukları bir çalışmada, pişirme ortamına ilave edilen  $\text{KBH}_4$ ’ün kağıtların kopma, patlama ve yırtılma mukavemetlerini düşürdüğünü rapor etmişlerdir. Başka bir çalışmada ise diğer borlu bileşik olan  $\text{NaBH}_4$ ’ün kağıtların fiziksel özellikleri üzerine negatif bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Akgül ve ark., 2007; Çöpür ve Tozluoğlu, 2008; İstek ve Özkan, 2008). Fiziksel özelliklerdeki bu kayıplar  $\text{KBH}_4$ ’ün pişirme sırasında selüloz

zincirlerindeki soyulma reaksiyonunu önlemesi ve liflerdeki lignini yeteri kadar uzaklaştıramamasından kaynaklanabilmektedir. Lifler üzerinde bulunan lignin, lifleri daha az esnek hale getirmekte ve dolayısıyla mukavemet özelliklerini düşürmektedir.

Aşağıda Çizelge 4.19'da  $\text{KBH}_4$  oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.19.  $\text{KBH}_4$  oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

Özellikler	$\text{KBH}_4$ Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Kopma Uzunluğu (km)	0.00	*6.62a	0.46	5.96	7.38	.557
	0.30	6.32a	0.46	5.66	7.01	
	0.50	6.55a	0.52	5.86	7.65	
	0.70	6.54a	0.40	6.12	7.37	
Patlama İndisi ( $\text{kPa.m}^2 \text{g}^{-1}$ )	0.00	3.22a	0.44	2.36	3.80	.734
	0.30	3.36a	0.46	2.63	3.99	
	0.50	*3.40a	0.43	2.93	4.12	
	0.70	3.20a	0.45	2.63	4.10	
Yırtılma İndisi ( $\text{mN.m}^2 \text{g}^{-1}$ )	0.00	5.44a	0.81	4.48	6.71	.971
	0.30	*5.70a	1.50	3.43	7.97	
	0.50	5.51a	1.02	4.01	6.76	
	0.70	5.54a	1.34	3.29	6.83	
	Toplam	5.55	1.15	3.29	7.97	
Parlaklık (%ISO)	0.00	34.61c	9.03	19.31	44.08	.043
	0.30	36.29b	9.33	21.86	45.04	
	0.50	36.88b	8.56	23.97	45.46	
	0.70	*37.56a	9.36	23.32	48.96	
Opaklık (%ISO)	0.00	*97.39a	0.61	96.42	98.16	.292
	0.30	97.00a	0.90	95.84	98.52	
	0.50	96.66a	0.95	94.71	97.88	
	0.70	96.64a	1.18	94.02	97.63	

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre  $\text{KBH}_4$  oranının parlaklık değeri ( $p < 0.043$ ) hariç diğer fiziksel ve optik özelliklerde anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıdaki Çizelge 4.19'da görülmektedir. Duncan testine göre parlaklık değeri üzerinde  $\text{KBH}_4$ 'ün %0.3 ve %0.5 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

#### 4.6. Atık Ofis Kağıtlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

Aşağıda Çizelge 4.20 ve 4.21'de atık ofis kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen mürekkep giderme etkinliği ( $\text{IE}_{\text{ERIC}}$ ), verim ve atık çamur değerleri ve mürekkebi giderilmiş hamurlardan üretilen kağıtların optik özellikleri verilmiştir.

İlk olarak yüzdürme işlemlerinde en etkin süreyi belirlemek için flotasyon işlemi süresi 10, 30 ve 45 dakika olmak üzere 3 farklı koşulda gerçekleştirilmiştir. INGEDE standardına göre yapılan yüzdürme işlemleri sonucunda Çizelge 4.20’de görüldüğü gibi 10 dk, 30 dk ve 45 dk sonrası elde edilen  $IE_{ERIC}$  değerleri sırasıyla 5.11, 62.04 ve 63.67 olarak tespit edilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlara göre enerji ve zaman kaybı göz önüne alındığında ve Çizelge 4.21’deki optik özellikler de incelendiğinde mürekkep giderme işleminin 30 dk süre ile yapılması en uygun sonuçları vermiştir. Enzim uygulanarak yapılan mürekkep giderme işlemlerinde süre 30 dk olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.20. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme sonrası elde edilen  $IE_{ERIC}$ , verim ve atık çamur değerleri

Kısaltmalar	Açıklama	$IE_{ERIC}$ (%)	Verim (%)	Atık Çamur (%)
Kimyasalsız mürekkebi giderilmemiş	Ksız UP	-	94.30	-
Kimyasallı mürekkebi giderilmemiş	Klı UP	-	93.31	-
Kimyasallı mürekkebi giderilmiş (10 dk)	Klı DP 10dk	5.11	87.85	5.58
Kimyasallı mürekkebi giderilmiş (30 dk)	Klı DP 30dk	62.04	76.78	9.37
Kimyasallı mürekkebi giderilmiş (45 dk)	Klı DP 45dk	63.67	75.80	9.63
Kimyasalsız selüloz yok ph5.5	Ksız+Csız Kontrol	1.81	74.92	3.27
Kimyasalsız 2.5 U/g selüloz ph5.5	Ksız-2.5 U/g Clase	11.94	72.80	4.75
%50 Kimyasallı	%50 Klı	57.39	74.89	6.03
%50 Kimyasallı 2.5 U/g selüloz ph5.5	%50 Klı+2.5 U/g Clase	69.52	69.68	9.34
Kimyasallı 2.5 U/g selüloz ph5.5	Klı-2.5 U/g Clase	74.31	73.15	11.77

Çizelge 4.21. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonrası optik özellikleri

Kısaltmalar	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	Opaklık (%ISO)	ERIC (ppm)
Baskısız-Ksız	76.57±0.2	93.33±0.9	-26.86±0.9	93.35±1.2	154.16±10
Baskısız –Klı	77.16±0.1	94.39±1.0	-27.32±1.0	94.83±1.7	163.14±3
Ksız UP	64.66±1.9	77.66±3.2	-24.58±3.2	96.85±1.6	423.32±31
Ksız DP	65.09±1.4	78.22±2.4	-24.71±2.4	96.22±1.2	414.62±18
Klı UP	69.09±1.6	84.08±2.9	-26.54±2.9	95.66±1.6	319.70±23
Klı DP 10dk	68.84±1.7	82.03±2.7	-17.36±2.7	95.95±1.4	311.71±23
Klı DP 30dk	72.43±0.9	88.70±1.6	-27.41±1.6	95.14±1.1	222.56±13
Klı DP 45dk	72.01±1.1	88.56±2.2	-25.76±1.3	96.27±0.3	220.01±13
Ksız+Csız Kontrol	67.32±1.2	82.25±1.9	-26.98±0.8	96.80±0.4	316.86±14
Ksız-2.5 U/g Clase	67.33±0.9	82.61±1.4	-27.58±0.7	96.28±0.3	301.00±10
%50 Klı	71.63±0.9	87.74±1.4	-27.40±0.5	95.63±0.7	229.85±10
%50 Klı+2.5U/g Clase	71.77±0.9	89.15±1.11	-29.39±0.8	96.21±0.5	200.86±7
Klı-2.5 U/g Clase	72.91±0.6	89.53±0.9	-29.51±0.4	95.55±0.3	203.36±5

Selülaaz enziminin mürekkep giderme etkinliği üzerine etkisini belirlemek için farklı şartlarda mürekkep giderme işlemleri yapılmıştır. INGEDE standardında belirtilen kimyasal miktarlarının tamamı (%100), yarısı (%50) ve kimyasallar kullanılmadan yüzdürme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

%50 kimyasal kullanılan yüzdürme işlemi sonrası elde edilen ERIC değeri 229 ppm iken %50 kimyasal ve 2.5 U/g selülaaz kullanımı ile bu değer yaklaşık olarak %12.7 azalarak 200 ppm'e kadara düşmüştür.  $IE_{ERIC}$  (mürekkep giderme etkinliği) değeri ise selülaaz enzimi kullanılarak yaklaşık olarak %17.4 oranında artış göstermiştir. Chandranupap ve arkadaşları (2017) yaptıkları bir çalışmada noniyonik sürfaktan ve selülaaz enziminin atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme işlemindeki etkisini araştırmışlardır. Enzim kullanmadan yapılan yüzdürme işlemi sonrası kağıtların ERIC değerlerinin yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca enzim ve sürfaktant miktarlarındaki artışın kağıdın optik ve fiziksel özellikleri üzerine negatif bir etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir. %100 kimyasalın kullanıldığı denemede ise ERIC değeri 222.6 ppm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre selülaaz enziminin kullanımı ile hem kimyasal oranı azaltılmış hem de ERIC değeri düşürülerek mürekkep giderme etkinliği artmıştır. Yapılan birçok araştırmada da selülaaz enziminin yüzdürme işleminde kullanılması ile mürekkep giderme etkinliğinin olumlu etkilendiği tespit edilmiştir (Zhang ve ark., 2008; Pathak ve ark., 2011; Gil ve ark., 2013)

Optik özelliklerden beyazlık değeri %50 kimyasal kullanılarak elde edilen kağıtlarda 71.6 iken selülaaz kullanımı ile elde edilen kağıtlarda 71.8 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda selülaaz kullanımının beyazlık üzerine kayda değer bir etkiye sahip olmadığı, selülaaz enziminin koyu bir renge sahip olmasından dolayı %100 kimyasal kullanılarak elde edilen kağıtların beyazlık değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Pathak ve arkadaşları (2011), yaptıkları bir çalışmada kimyasal ve enzimatik mürekkep giderme yaparak atık ofis kağıtlarının bazı özelliklerini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda enzimatik mürekkep giderme sonucu elde edilen kağıtların parlaklık ve beyazlık değerlerinin kimyasal mürekkep gidermeye göre yaklaşık olarak %2.1 oranında azaldığını tespit etmişlerdir. Bunun nedeni, kimyasal mürekkep gidermede kullanılan hidrojen peroksitten, enzimin koyu renkli olmasından ve kaplama ve dolgu pigmentlerinin daha çok uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Aşağıda Çizelge 4.22'de mürekkep giderme işlemi sonrası üretilen kağıtların bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.22. Mürekkep giderme koşullarının atık ofis kağıtların bazı fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Yüzdürme İşlemi	Kopma uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa m <sup>2</sup> /gr)	Hacimlilik (cm <sup>3</sup> /gr)	Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )
%50 Kim.	3.18	2.11	1.68	0.60
%50 Kim.+2.5 U/g Clase	3.06	2.07	1.69	0.60
%100 Kim.	2.73	1.92	1.78	0.56
%100 Kim.+2.5 U/g Clase	3.27	2.25	1.79	0.56

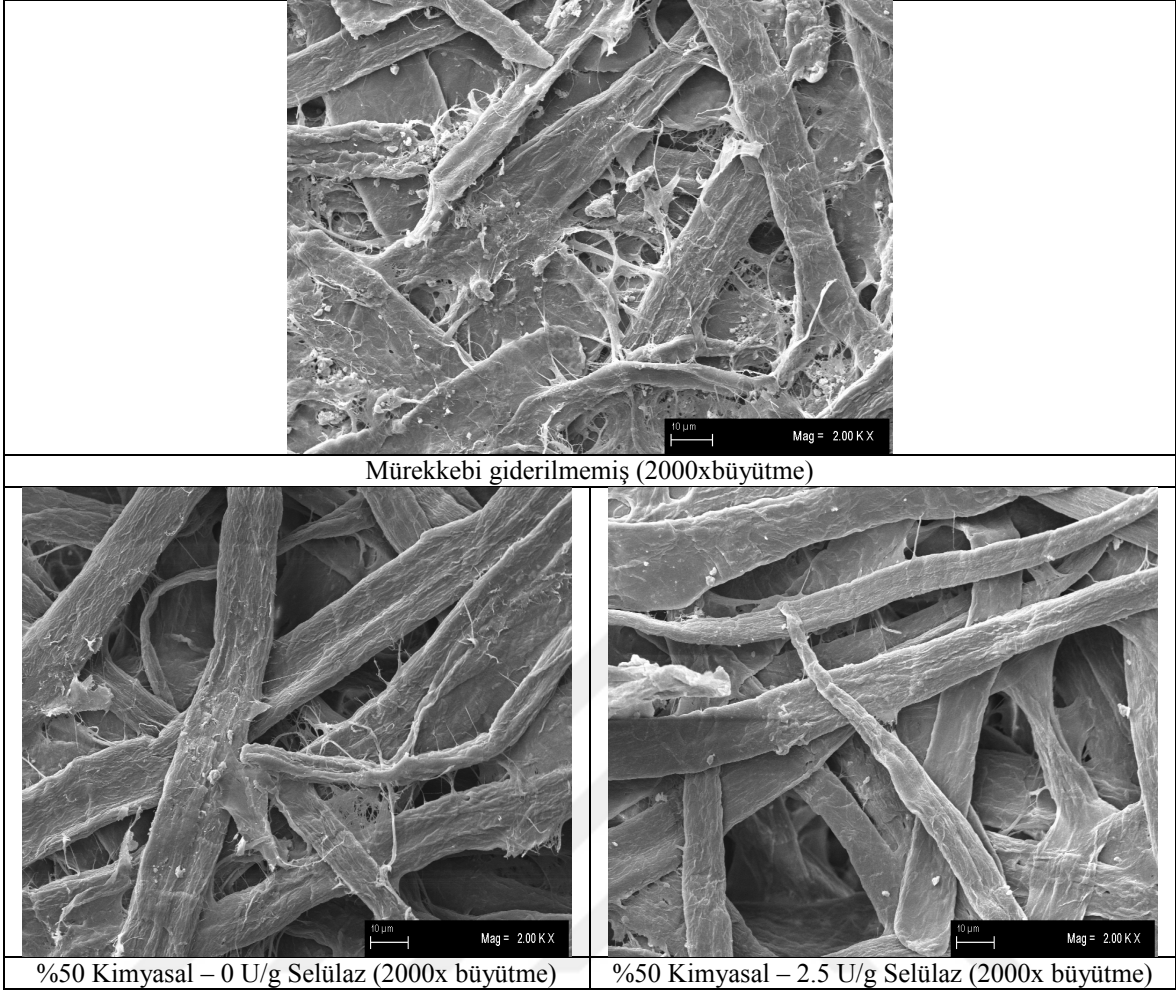
Çizelge 4.22 incelendiğinde %100 kimyasal kullanılarak elde edilen kağıtlarda kopma uzunluğu 2.73 km iken 2.5 U/g selüla ilavesi ile elde edilen kağıtlarda bu değer yaklaşık %16.5 oranında artarak 3.27 km olmuştur. Aynı şekilde patlama indisi değerleri incelendiğinde selüla enziminin mürekkep gidermede 2.5 U/g oranında kullanılması ile yaklaşık %14.7 'lik bir artış göstermiştir. Fiziksel özelliklerin selüla enziminin kullanımı ile artmasının sebeplerinden biri enzimin lif yüzeylerinde fibrillenmeyi sağladığı gibi iç fibrilasyonda sağlaması ve lif-lif bağlarını kuvvetlendirmesidir (Pathak ve ark., 2011). Hacimlilik ve yoğunluk değerleri üzerine selüla enziminin kayda değer bir etkisinin olmadığı bu çalışmada tespit edilmiştir.

#### 4.6.1. Atık ofis kağıtlarına ait SEM görüntüleri

Atık ofis kağıtları hamurlarından mürekkep giderme işleminden sonra elde kağıtların SEM görüntüleri mürekkep giderme koşullarında kullanılan selüla enziminin etkisini belirlemek amacıyla aşağıda Şekil 4.13'te verilmiştir.

Şekil 4.13 incelendiğinde, selüla enziminin lifler üzerinde negatif bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Mürekkep giderme işleminde kullanılan kimyasalların ve selüla enziminin kağıt içerisinde bulunan dolgu maddelerinin büyük bir kısmını uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak atık ofis kağıtlarının mürekkeplerinin uzaklaştırılması sırasında selüla enziminin kullanımının SEM görüntüleri, I<sub>E</sub>ERIC ve optik özellikleri incelendiğinde herhangi bir dezavantaja sahip olmadığı belirlenmiştir.





Şekil 4.13. Farklı koşullarda mürekkebi giderilmiş ve giderilmemiş atık ofis kağıtlarına ait SEM görüntüleri

#### 4.6.2. Atık ofis kağıtlarına ait leke analiz ölçüm sonuçları

Mürekkep giderme işlemlerinden sonra üretilen kağıtlarda kalan lekelerle ilgili analiz sonuçları aşağıda Çizelge 4.23'te verilmiştir. Analizler bir metrekare alandaki sonuçları göstermektedir.

Selülaz enziminin mürekkep giderme işlemlerinde etkisini belirlemek için 6 farklı koşulda (A, B, C, D, E ve F) yüzdürme işlemi gerçekleştirilmiştir. A ve B koşullarında uygulanan yüzdürme işlemi sonrası elde edilen hamurların leke analiz sonuçları incelendiğinde A koşulunda mürekkebi giderilen kağıtlardaki lekelerin toplam kapladığı alan  $2066 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  iken B koşulunda mürekkebi giderilen kağıtların lekelerin kapladığı toplam alan  $1569 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  olarak ölçülmüştür. Yüzdürme işleminde selülaz enzimi yalnız başına kullanıldığında lekelerin kapladığı alan yaklaşık %24 oranında azalmıştır. Bu kağıtların ERIC değerleri karşılaştırıldığında ise A koşulunda mürekkebi giderilen kağıtların ERIC değeri  $414.6 \text{ ppm}$  iken B koşulundaki kağıtlarının ERIC değeri yaklaşık

%23.6 oranında azalarak 316.9 ppm'dir. Bu sonuçlara göre ERIC değeri de leke analiz sonuçları ile örtüşmektedir.

Çizelge 4.23. Atık ofis kağıtlarından mürekkep giderme işlemleri sonrası üretilen kağıtlara ait bir metrekaredeki leke analiz ölçüm sonuçları

Mürekkep Giderme Koşulları	Kimyasal: %0-Selülaz: 0 U/g (A)			Kimyasal: %0-Selülaz: 2.5 U/g (B)		
ERIC (ppm)	414.6			316.9		
Boyut (mm <sup>2</sup> )	Adet	Alan (mm <sup>2</sup> )	ppm	Adet	Alan (mm <sup>2</sup> )	ppm
0.02-0.03	31200	753.44	75400	27200	666.68	66720
0.03-0.04	11200	383.52	38376	6400	217.92	21804
0.04-0.05	5600	246.6	24676	1200	55.92	5596
0.05-0.06	2400	124.72	12480	2000	110.4	11044
0.06-0.07	1600	103.24	10328	1600	101.08	10112
0.07-0.08	800	58.8	5880	800	58.08	5808
0.08-0.09	400	32.96	3300	800	70.24	7028
0.09-0.10	0	0	0	400	38	3801.6
0.10-0.15	800	88.16	8824	400	43.72	4376
0.15-0.20	1200	193.56	19368	400	78.84	7888
0.20-0.25	400	81	8104	0	0	0
0.25-0.30				0	0	0
0.30-0.40				400	127.6	12768
<b>Toplam</b>	<b>55600</b>	<b>2066</b>	<b>206736</b>	<b>41600</b>	<b>1568.5</b>	<b>156946</b>
Mürekkep Giderme Koşulları	Kimyasal: %100-Selülaz: 0 U/g (C)			Kimyasal: %100-Selülaz: 2.5 U/g (D)		
ERIC (ppm)	222.6			203.4		
Boyut (mm <sup>2</sup> )	Adet	Alan (mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	ppm	Adet	Alan (mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	ppm
0.02-0.03	7600	174.88	17504	2400	48.36	4840
0.03-0.04	3200	100.4	10040	2000	62.48	6260
0.04-0.05	1200	57.2	5728	800	33.8	3368
0.05-0.06	800	44.36	4440	0	0	0
0.06-0.07	1200	78.24	7824	0	0	0
0.07-0.08	800	57.72	5776	800	58.08	5800
0.08-0.09	0	0	0	400	34.4	3448
0.09-0.10	0	0	0	400	39.8	3996
0.10-0.15	400	42.04	4220	0	0	0
0.15-0.20	400	62.44	18240	800	120.04	12020
0.20-0.25	800	169.68	16996	400	96.92	9688
<b>Toplam</b>	<b>16400</b>	<b>786.96</b>	<b>90768</b>	<b>8000</b>	<b>493.88</b>	<b>49420</b>
Mürekkep Giderme Koşulları	Kimyasal: %50-Selülaz: 0 U/g (E)			Kimyasal: %50-Selülaz: 2.5 U/g (F)		
ERIC (ppm)	229.85			200.86		
Boyut (mm <sup>2</sup> )	Adet	Alan (mm <sup>2</sup> )	ppm	Adet	Alan (mm <sup>2</sup> )	ppm
0.02-0.03	16800	338.48	33840	4000	97.28	9720
0.03-0.04	6400	208.48	20852	1200	37.48	3760
0.04-0.05	2000	84.72	8480	1600	74.48	7460
0.05-0.06	1200	60.04	6000	0	0	0
0.06-0.07	2400	144.24	14444	800	49.96	4992
0.07-0.08	400	31.36	3144	400	30.24	3020
0.08-0.09	0	0	0	0	0	0
0.09-0.10	800	72.16	7220	800	72.16	7220
0.10-0.15	800	86.72	8672	400	41	4120
0.15-0.20	400	60.8	6088	400	67.4	6764
<b>Toplam</b>	<b>31200</b>	<b>1087</b>	<b>108740</b>	<b>9600</b>	<b>470</b>	<b>47056</b>

Geçen 30 yıl boyunca, mürekkep giderme işleminde kullanılan zararlı kimyasalların yerini tutacak potansiyele sahip olan selüloz, ksilanaz, lakkaz ve lipaz gibi çok sayıda enzim kullanılmaya başlanmıştır (Kim ve ark., 1991; Welt and Dinus, 1995; Bajpai, 1997; Morkbak ve Zimmermann, 1998). Selüloz ve hemiselülozların kağıt yüzeyindeki lifleri soyarak mürekkep parçacıklarını kopardığı kanıtlanmıştır (Welt and Dinus, 1995; Bajpai, 1997).

C koşulu kullanılarak mürekkebi giderilen kağıtlardaki lekelerin kapladığı alan ile D koşuluyla mürekkebi giderilen kağıtlardaki lekelerin kapladığı alanlar sırasıyla 787 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> ve 494 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> iken, ERIC değerleri ise 222.6 ppm ve 203.4 ppm olarak bulunmuştur. Geleneksel yüzdürme işleminde selüloz enzimi ilave edildiğinde lekelerin kapladığı alan ve ERIC değerleri sırasıyla %37.2 ve %8.6 oranlarında azalmıştır. Bugüne kadar sellüloolitik (selüloz hidrolize edebilen) enzimler atık ofis kağıtlarının mürekkebinin giderilmesinde en iyi sonuçları vermiştir. Hem pilot tesisinde hem de fabrika uygulamasında selüloz kullanımı ile kimyasal maliyetin azaldığı, mürekkep ve yapışkanların uzaklaştırılmasının iyileştiği, drenaj ve rantabilitenin geliştiği ve proses suyunun kimyasal ve biyolojik oksijen isteğinin azaldığı kanıtlanmıştır (Heise ve ark., 1996; Tausche, 2002; Saari, 2004).

E koşulu ile mürekkebi giderilen kağıtlar ile F koşulunda mürekkebi giderilen kağıtlara yapılan leke analizi sonucunda lekelerin kapladığı alan sırasıyla 1087 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> ve 470 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>, ERIC değerleri ise 229.9 ppm ve 200.9 ppm olarak bulunmuştur. Selüloz enzim kullanılarak lekelerin kapladığı alan ve ERIC değerleri sırasıyla %56.8 ve %12.6 oranlarında azalmıştır. Çizelge 4.23 incelendiğinde, atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme işlemlerinde selüloz enziminin kullanımının oldukça etkili olduğu görülmektedir. Geleneksel yöntemlerde kullanılan kimyasal miktarının yarıya indirilmesi ve 2.5 U/g selüloz enzimi kullanılması ile mürekkebi giderilen hamurlardan üretilen kağıtlardaki leke analizleri geleneksel yöntemlerde kullanılan kimyasal kullanımına göre oldukça etkili olmuştur. Yaygın olarak kullanılan mürekkep giderme metotları ile fotokopi ve lazer baskılı atık ofis kağıtlarının mürekkebinin giderilmesinde meydana gelen başarısızlıkların üstesinden gelebilmek için enzimatik yaklaşımlar literatürde de önerilmiştir (Jeffries ve ark., 1994).

Enzimatik mürekkep gidermenin potansiyeli değerlendirilmiş ve bir dizi farklı enzim tipi kullanılarak başarılı olduğu kanıtlanmış. Örneğin, yağ bazlı mürekkeplerin çıkarılması, lipazlar ve esterazların eklenmesiyle kolaylaştırılabilirken, selülozlar, hemiselülozlar ve

lignolitik enzimlerin, lif yüzeyinde ya da bağlar arası boşluklarda bulunan mürekkep parçacıklarının uzaklaştırdığına inanılır, böylece sonraki yıkama veya yüzdürme işlemleri ile mürekkebin uzaklaştırılması kolaylaştırılır (Welt ve Dinus, 1995).

Mayeli ve Talaeipour (2010) yaptıkları bir çalışmada mürekkep giderme işlemlerinde selüloz, lipaz enzimleri ve farklı sürfaktant kullanmışlar ve bu maddelerin kağıdın optik ve leke ölçüm testlerini yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar doğrultusunda mürekkep giderme işlemlerinde enzim kullanımının leke sayısını azalttığını tespit etmişlerdir. Enzimler aynı zamanda ayrılan mürekkep parçacıklarının yüzeyinde bulunan küçük lifleri ayırmaktadır. Böylece mürekkepler yüzdürme işlemi sırasında yüzeye kolaylıkla çıkarlar ve raspa yardımı ile kolaylıkla alınır (Kim ve ark., 1991; Mayeli ve Talaeipour, 2010).

Elde edilen bu sonuçlara göre en uygun mürekkep giderme koşulu olarak %50 kimyasal ve 2.5 U/g selüloz enzimi kullanılan mürekkep giderme koşulu belirlenmiş ve bu koşulda mürekkebi giderilen kağıt hamurları ağartma kademelerinde kullanılmıştır.

#### 4.7. Atık Gazete Kağıtlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

Aşağıda Çizelge 4.24 ve 4.25'te atık gazete kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen  $IE_{ERIC}$ , verim ve atık çamur değerleri ve mürekkebi giderilmiş hamurlardan üretilen kağıtların optik özellikleri verilmiştir.

Mürekkep giderme işlemi yapılmadan üretilen kağıtların ERIC değerleri 1615 ppm çıkarken %100 kimyasal kullanılarak mürekkebi giderilen gazete kağıtlarının ERIC değeri yaklaşık %29.7 oranında azalarak 1135 ppm'e düşmüştür.

Çizelge 4.24. Atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme sonrası elde edilen  $IE_{ERIC}$ , verim ve atık çamur değerleri

Kısaltmalar	Açıklama	$IE_{ERIC}$ (%)	Verim (%)	Atık Çamur (%)
Mürekkebi giderilmemiş	UP	-	97.36	-
Kimyasalsız mürekkebi giderilmiş (30 dk)	Ksız DP	11.33	72.41	16.25
Kimyasalsız selüloz yok ph5.5	Ksız+Csız Kontrol	19.54	68.17	15.96
Kimyasalsız 2.5 U/g selüloz ph5.5	Ksız-2.5 U/g Clase	20.59	70.27	18.03
Kimyasallı mürekkebi giderilmiş (30 dk)	%100 Klı DP	29.72	80.74	7.24
Kimyasallı 2.5 U/g selüloz ph5.5	%100 Klı-2.5 U/g Clase	27.36	74.51	7.81
%50 kimyasallı	%50 Klı	29.28	76.55	10.19
%50 Kimyasallı 2.5 U/g selüloz ph5.5	%50 Klı+2.5 U/g Clase	22.43	73.44	9.86

Çizelge 4.25. Atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonrası optik özellikleri

Kısaltmalar	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarıklık (E313)	Opaklık (%ISO)	ERIC (ppm)
UP	43.97±0.7	41.34±0.6	8.09±0.3	99.94±0.1	1615±78
Ksız DP	46.87±0.5	46.51±0.5	9.77±0.7	99.84±0.1	1432±61
%100 Klı DP 30dk	49.04±0.3	45.55±0.3	9.39±0.2	99.77±0.1	1135±35
%50 Klı DP 30dk	47.84±0.5	44.56±0.4	9.15±0.2	99.85±0.1	1242±33
Ksız+Csız Kontrol	45.10±0.4	42.01±0.4	9.32±0.2	99.79±0.1	1338±31
Ksız-2.5 U/g Clase	45.43±0.5	42.35±0.5	9.17±0.1	99.82±0.1	1321±30
50%Klı+2.5U/g Clase	46.01±0.7	42.94±0.7	8.86±0.2	99.93±0.1	1252±86
%100Klı-2.5U/g Clase	48.13±0.8	44.70±0.7	9.33±0.2	99.84±0.1	1173±64

Selülaaz enziminin atık gazete kağıtlarında mürekkep giderme etkinliği üzerine etkisini belirlemek için farklı şartlarda mürekkep giderme işlemleri yapılmıştır. Kimyasal kullanmadan, kimyasallar (%100) kullanılarak, kimyasal oranı yarıya (%50) indirilerek yüzdürme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yüzdürme işlemi atık ofis kağıtlarında olduğu gibi 30 dakika boyunca uygulanmıştır.

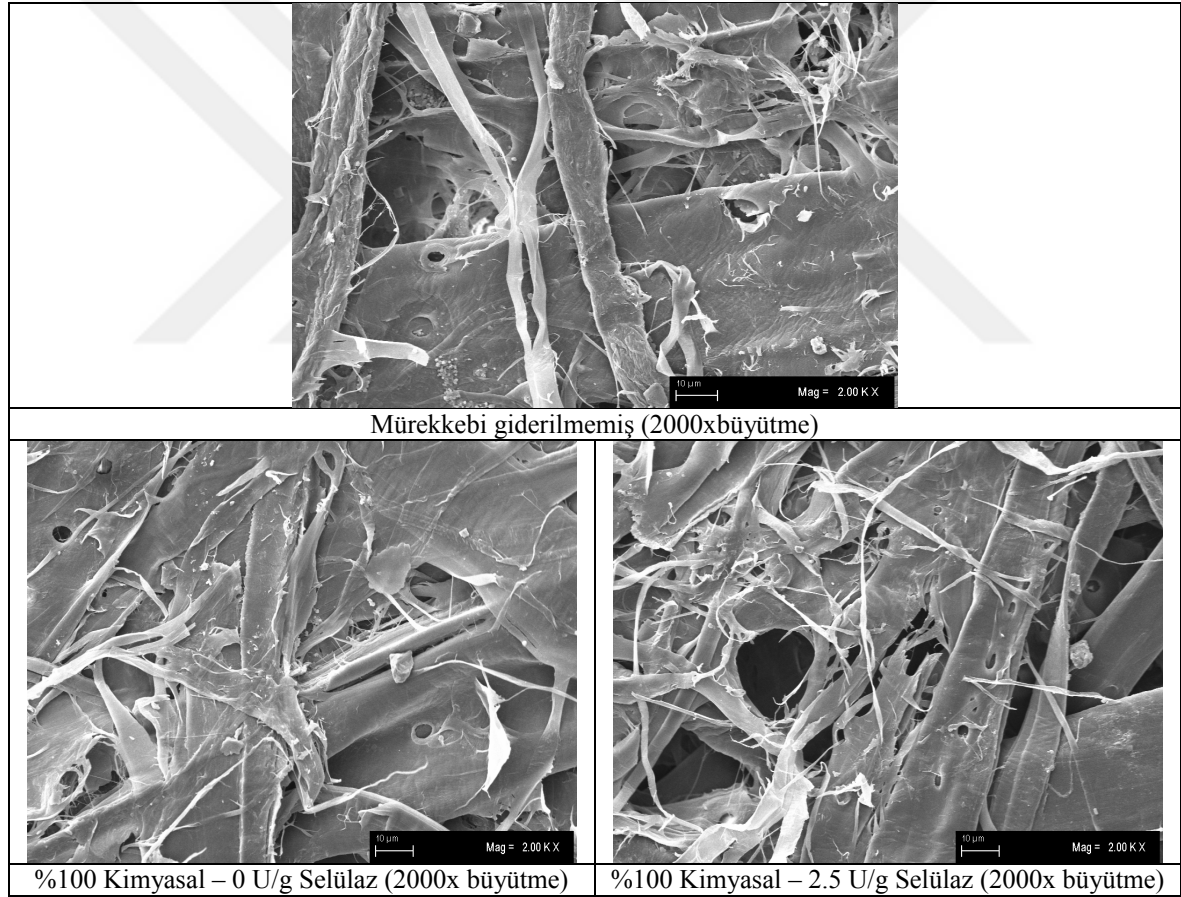
Yukarıda verilen çizelgeler incelendiğinde mürekkep giderme işlemi yapılmadan üretilen kağıtların ERIC değerleri 1615 ppm çıkarken %100 kimyasal kullanılarak mürekkebi giderilen gazete kağıtlarının ERIC değeri yaklaşık %29.7 oranında azalarak 1135 ppm'e düşmüştür. Kimyasal oranının yarıya indirilmesi ile ERIC değerinde artışların olduğu ve beyazlık ve parlaklık değerlerinde de düşüşlerin olduğu gözlemlenmiştir. %100 kimyasal ve 2.5 U/g selülaaz kullanımı ile mürekkebi giderilen kağıtları ve %100 kimyasal kullanımı ile mürekkebi giderilen kağıtların ERIC değerleri karşılaştırıldığında aralarında kayda değer bir farkın olmadığı ve hatta selülaaz kullanımı ile ERIC değerlerinde artışın olduğu görülmektedir. Aynı zamanda selülaaz kullanımı ile kağıtların optik özelliklerinde de azalmalar meydana geldiği gözlemlenmiştir. Zhang ve arkadaşları (2008), eski ve yeni gazete ve magazin kağıtlarının mürekkep giderme işlemi selülaaz enzimi ile yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada enzimatik mürekkep giderme işleminin kimyasal mürekkep giderme işlemine göre daha zayıf kaldığını tespit etmişlerdir. Virk ve arkadaşları (2013) ise atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemlerinde enzimatik ve kimyasal deinking işlemi birleştirmişler ve mürekkep giderme etkinliğini belirlemişlerdir. Çalışmalarında lakkaz ve ksilanaz enzimi kullanmışlar ve kimyasal oranının %50 azaltılması ve enzim kullanılması ile neredeyse kimyasal deinking işlemine eş değer sonuçların alındığını tespit etmişlerdir. Lee ve arkadaşları (2011), atık ofis kağıtları ve atık gazete kağıtları üzerinde pilot boyutlarda enzimatik mürekkep giderme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda enzimatik deinking işleminin atık ofis kağıtlarında etkili olduğunu, atık

gazete kağıtlarında ise geleneksel kimyasal yöntemin daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonucu elde edilen tüm verilere göre en uygun mürekkep giderme koşulu olarak geleneksel kimyasallı mürekkep giderme işleminde kullanılan koşul belirlenmiş ve bu koşulda ağartma ve kağıt üretimi için gerekli olan kağıt hamuru miktarı kadar mürekkep giderme işlemi yapılmıştır.

#### 4.7.1. Atık gazete kağıtlarına ait SEM görüntüleri

Atık gazete kağıtları hamurlarından mürekkep giderme işleminden sonra elde kağıtların SEM görüntüleri mürekkep giderme koşullarında kullanılan selülaz enziminin etkisini belirlemek amacıyla aşağıda Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı koşullarda mürekkebi giderilmiş ve giderilmemiş atık gazete kağıtlarına ait SEM görüntüleri

Atık gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesi sonrası kullanılan kimyasal ve selülaz enziminin lifler üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı Şekil 4.14'te görülmektedir. Mürekkep giderme işleminde kullanılan selülaz enziminin atık gazete kağıdı lifleri üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı ve  $IE_{ERIC}$  değerleri ile optik

özellikleri de incelendiğinde atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemlerinde selüloz enziminin kullanılmasına gerek duyulmadığı anlaşılmıştır.

#### 4.8. Ağartma İşlemlerine Ait Bulgular

##### 4.8.1. Enzim uygulaması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular

Buğday sapı, kızılçam yongaları, atık ofis kağıdı ve atık gazete kağıt hamurlarından üretilen kağıt hamurlarına uygulanan enzim ön ağartmasıyla elde edilen verim ve optik özelliklere ait sonuçlar aşağıda Çizelge 4.26’da verilmiştir.

Kağıt hamurlarına uygulanan ksilanaz enzimi sonrası elde edilen optik özellikler incelendiğinde ön enzim uygulamasının genel olarak kağıt hamurları optik özellikleri üzerine kayda değer bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. Ancak yapılan birçok çalışmada çok kademeli ağartmalarda ön enzim uygulamasının bir sonraki ağartma kademesinde etkili olduğu ve ağartma işlemlerindeki kimyasal tüketimini azalttığı, maliyeti düşürdüğü ve çevre dostu olduğu bildirilmiştir (Bajpai, 1999; Battan ve ark., 2007; Nagar ve ark., 2013).

Çizelge 4.26. Enzim uygulaması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri

Hamur Türü	Enzim (U/g)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarıklık (E313)	Verim (%)
Buğday Sapı	0	43.78b	30.06b	44.41b	94.61
	5	44.41a	32.00a	43.52a	94.00
	10	44.46a	32.04a	43.56a	92.12
	15	44.45a	32.16a	44.16b	90.25
Kızılçam	0	34.99b	25.80b	38.69b	97.52
	5	34.99b	25.85b	38.73b	97.47
	10	34.88b	25.85b	38.85b	97.26
	15	35.10a	25.95a	38.15a	97.12
Atık Ofis Kağıdı	0	74.28a	93.09b	-30.99b	94.66
	5	74.01ab	93.00b	-31.07b	84.50
	10	74.25ab	93.67a	-31.66a	83.46
	15	74.44b	93.90a	-31.64a	83.73
Atık Gazete Kağıdı	0	47.75a	42.36a	15.27b	91.11
	5	47.92a	42.37a	15.54b	86.57
	10	47.86a	42.42a	15.33ab	86.54
	15	48.04a	42.53a	15.08a	86.85

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Bu nedenle bir sonraki ağartma kademesinde ksilanaz enziminin etkisini tespit etmek için Çizelge 4.26’da yapılan istatistiksel analizlerde optimal özelliklere sahip enzim oranları buğday sapı hamurlarına 5 U/g, kızılcım hamurlarına 15 U/g, atık ofis kağıdı hamurlarına 10 U/g ve atık gazete kağıtlarına 15 U/g olarak belirlenmiş ve bu hamurlar oksijen ağartmasına tabi tutulmuştur.

#### 4.8.1.1. Ksilanaz ön ağartmasının bir sonraki ağartma kademesi üzerine etkileri

Genel olarak hemiselülaz enzimlerinin bir sonraki ağartma kademelerinde etkili olduğu belirtildiği için ksilanaz enzimi uygulanmış ve uygulanmamış kağıt hamurları 7 bar oksijen ağartmasına tabi tutulmuş ve bu hamurların verim ve optik özellikleri aşağıda Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.27 incelendiğinde, ksilanaz enzim ön ağartması ile buğday sapından elde edilen kağıt hamurlarının beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %10.12 ve %13.13 oranında artmıştır. Bu değerler kızılcım ve atık ofis kağıdı hamurlarında sırasıyla %2.81-%4.86 ve %2.67-%3.48 oranlarında artarken atık gazete kağıdı hamurlarında %1.32-1.84 oranlarında azalmıştır.

Çizelge 4.27. Enzim uygulanmış ve uygulanmamış kağıt hamurlarının oksijen ağartması sonrası verim ve optik özelliklerine ait bulgular

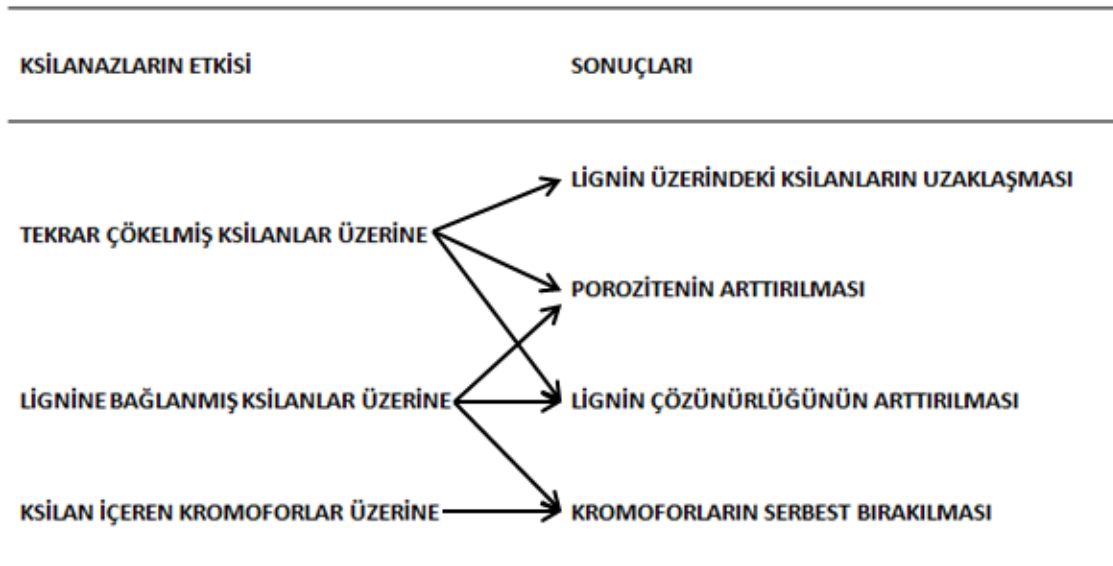
Hamur Türü	Enzim (U/g)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	Verim (%)
Buğday Sapı	0	50.66	35.03	42.96	94.00
	5	55.79	39.63	40.25	94.61
Kızılcım	0	56.53	40.29	40.17	95.59
	15	58.12	42.25	37.80	94.43
Atık Ofis Kağıdı	0	73.91	88.79	-24.63	89.95
	10	75.88	91.88	-25.49	93.06
Atık Gazete Kağıdı	0	49.23	35.84	36.27	88.92
	15	48.58	35.18	36.71	91.28

Atık gazete kağıtlarından elde edilen hamurlar dışında diğer hamurlara enzim ön ağartma işleminin uygulanması sonraki kademelerde olumlu yönde etki sağlamıştır. Atık gazete kağıtlarında mekanik hamur (CTMP) içeriğinin yüksek olması ve dolayısıyla kimyasal hamurlara göre daha fazla lignin ve hemiselüloz içermesi ön enzim uygulamasının etkinliğini engellemiş ve oksijen ağartmada optik özellikler üzerine kayda değer bir etkisi olmamıştır.



Ağartma işlemlerinde hemiselülazların etkisi kağıt hamurundaki hemiselülozların modifikasyonuna dayanmakta olup kimyasal ağartmalarda ligninin uzaklaştırılmasını arttırmaktadır. Ksilanazların etkisinin, tekrar çökelmiş ksilanın kısmi hidrolizinden ya da ksilanın lignin-karbonhidrat (LC) komplekslerinden ayrılmasına bağlı olduğu öne sürülmüştür (Yang ve Eriksson, 1992; Kantelinen ve ark., 1993).

Kağıt hamurlarındaki ksilanın uzaklaştırılmasının, kalıntı lignine nüfuzun kolaylaştırdığını ve böylece sonraki ağartma aşamaları sırasında hamurun ağartılabilirliğini arttırdığı bilinmektedir (Hortling ve ark., 1994). Ayrıca, kağıt hamurlarına uygulanan hemiselülazın kromoforik gruplarını da uzaklaştırdığı belirtilmektedir (Patel ve ark., 1993;). Ksilanazların ksilan üzerine etkileri ve sonuçları aşağıda Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Ksilanaz destekli ağartma mekanizmaları

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda atık gazete kağıt hamurları hariç diğer kağıt hamurlarına yukarıda belirtilen miktarlarda enzim uygulanmıştır.

#### 4.8.2. Oksijen ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular

Kağıt hamurlarına farklı koşullarda uygulanan oksijen ağartması sonucu elde edilen verim ve optik özellikler aşağıda Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.28 incelendiğinde buğday sapı hamurlarının 7 bar oksijen ile ağartılması sonucu beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %25.62 ve %23.84, kızılçam hamurlarında %65.58 ve %63.76 oranlarında artmıştır. Atık ofis kağıtlarında ise beyazlık değeri %2.20

oranında artarken parlaklık değeri %1.91 oranında azalış göstermiştir. Ofis kağıtlarının üretimi sırasında ağartılmış selülozların içerisine bazı dolgu maddeleri ve optik özellikleri iyileştirici kimyasallar ilave edilmektedir. Oksijen ağartması ile bu kimyasallar ve dolgu maddelerinin bir kısmı uzaklaştırıldığı için ağartma sonrası optik özelliklerde kayda değer bir etki yaşanmamıştır. Ancak atık ofis kağıdı hamurları oksijen ağartması sonrası bazı kirliliklerinde arınmış ve hamurda bulunan çözünmemiş mürekkepler dahi uzaklaşmıştır.

Ağartma kademelerinin ilk aşaması olan oksijen alkali ile birlikte pişirme sonrası kağıt hamuru üzerindeki kalıntı ligninlerin bir kısmını elemine ederek hamurdan uzaklaştırmaktadır. Sadece bir oksijen ağartması ile ağartılmamış hamurda bulunan renk maddeleri ve lignin içerikleri yaklaşık %30-50 azalmaktadır (McDonough, 1990, McDonough,1996; Lindstrom, 2003).

Çizelge 4.28. Oksijen ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri

Hamur Türü	Oksijen (bar)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarıklık (E313)	Verim (%)
Buğday Sapı	0	44.41d	32.00d	43.52d	-
	3	51.08c	35.52c	42.80bc	93.03
	5	53.86b	37.64b	41.95b	91.63
	7	55.79a	39.63a	40.25a	90.21
Kızılcım	0	35.10d	25.80d	39.25b	-
	3	47.26c	36.85c	38.56b	94.83
	5	52.15b	39.24b	37.84ab	96.23
	7	58.12a	42.25a	37.80a	95.59
Atık Ofis Kağıdı	0	74.25bc	93.67a	-31.66a	-
	3	74.75b	92.95b	-27.28b	94.15
	5	75.06ab	92.41b	-26.76b	93.45
	7	75.88a	92.88ba	-25.49bc	93.06
Atık Gazete Kağıdı	0	48.04b	42.53a	15.48a	-
	3	48.16b	40.53b	23.44b	91.16
	5	49.12a	37.04c	30.56c	90.18
	7	49.23a	35.84d	36.27d	88.92

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Oksijen ağartmasında kağıt hamuruna koyu renk veren maddeler ve ligninin neredeyse yarısının uzaklaşması ile ağartma sonrası elde edilen hamurların optik özellikleri önemli derecede iyileşmektedir. Bu nedenle bir sonraki ağartma kademelerinde kullanılacak klorlu bileşikler ve diğer ağartma ajanlarının tüketim miktarlarını azaltmakta önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle oksijen ağartma kademesi pişirme ve son ağartma

kademeleri arasında “köprü aşaması” olarak tanımlanır (Gullichsen, 2000; Pikka et al., 2000).

Kağıt hamurlarının farklı koşullarda oksijen ile ağartılması sonucu elde edilen optik özellikler istatistiksel olarak incelendiğinde atık gazete kağıt hamurları hariç diğer kağıt hamurlarının 7 bar oksijen ile ağartılması optimal sonucu vermektedir. Bu nedenle bir sonraki ağartma kademelerinde 7 bar oksijen ile ağartılan kağıt hamurları kullanılmıştır. Atık gazete kağıt hamurları ise peroksit ağartmasına tabi tutulmuştur.

#### 4.8.3. Hipoklorit ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular

Hipoklorit ağartması öncesi oksijen ile ağartılmış kağıt hamurları alkali ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Alkali ekstraksiyonu ile bir önceki ağartmada hamur üzerinde bulunan oksitlenmiş lignin uzaklaştırılmakta ve kalıntı lignin tekrar aktif hale getirilmektedir. Farklı koşullarda hipoklorit ağartması uygulanan buğday sapı ve kızılçam kağıt hamurlarına ait optik özellikler aşağıda Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Hipoklorit ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri

Hamur Türü	Hipoklorit (%)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	Verim (%)
Buğday Sapı	0	55.67c	39.41c	41.20d	-
	5	64.96b	48.42b	30.26c	76.26
	10	71.35a	59.13a	22.51b	74.51
	15	73.16a	62.78a	18.26a	71.26
Kızılçam	0	58.12b	42.25c	37.80d	-
	5	59.49b	48.03b	26.69c	98.44
	10	68.73a	59.26a	18.68b	97.60
	15	70.30a	62.98a	13.99a	96.15

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.29 incelendiğinde kağıt hamurlarına farklı koşullarda uygulanan hipoklorit ağartması ile beyazlık ve parlaklık değerleri buğday sapı hamurlarında sırasıyla %31.42 ve %59.30, kızılçam hamurlarında ise %20.96 ve %49.07 oranlarında artmıştır. Sarılık değerleri ise buğday sapı hamurlarında %55.68, kızılçam hamurlarında ise %62.99 oranlarında azalmıştır. Hipoklorit ağartması genellikle klorlama ve alkali ekstraksiyonundan sonra uygulanmakta olup ligninin kromoforik gruplarını oksitleyerek kağıt hamurundaki renklilikleri bertaraf etmektedir (Reeve, 1996; Berry, 1996). Hipoklorit ağartması uygulanmış kağıt hamurlarının optik özelliklerindeki artışlar incelendiğinde

hipoklorit kimyasalının ligninden kaynaklanan koyulukları oldukça iyi bir şekilde giderdiği tespit edilmiştir.

Buğday sapı ve kızılçam hamurlarının farklı koşullarda hipoklorit ağartması sonucu elde edilen optik özelliklerin TS 11610:2017 standardına göre yazı tabı kağıdı üretimine uygun olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan istatistiksel analizler sonucunda optimal sonuçların elde edildiği %10 hipoklorit kullanılan ağartma sonrası elde edilen kağıt hamurları alkali ekstraksiyonuna uğratılmış ve farklı koşullarda ikinci bir hipoklorit ağartmasına (%5, %10 ve %15) tabi tutulmuştur.

Buğday sapı ve kızılçam kağıt hamurlarına uygulanan ikinci hipoklorit sonrası elde edilen optik özellikler aşağıda Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.30. İkinci hipoklorit ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri

Hamur Türü	Hipoklorit (%)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	Verim (%)
Buğday Sapı	0	71.35c	59.13c	22.51c	-
	5	77.16b	70.26bc	6.66b	75.16
	10	78.91b	72.21b	6.04b	74.36
	15	80.54a	76.23a	4.86a	73.15
Kızılçam	0	68.73c	59.26c	18.68c	-
	5	78.48b	74.84c	5.77c	98.44
	10	80.04a	77.14a	4.67b	98.14
	15	78.84b	75.96b	4.71b	97.22

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

TS 11610:2017 standardında yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılacak ağartılmış kağıt hamurlarında parlaklık değerinin 75-87 ISO olması belirtilmektedir. Çizelge 4.30 incelendiğinde buğday sapı hamurlarının %15 hipoklorit ile ağartılması ile parlaklık değeri 76.2 ISO iken, kızılçam hamurlarının %10 hipoklorit ile ağartılması ile bu değer 77.1 ISO olarak tespit edilmiştir. İlgili standartta yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılacak hamurların parlaklık değerlerinin 75'ten yüksek olması istendiği için bu çalışmada %15 hipoklorit ile ağartılan buğday sapı hamurları ile %10 hipoklorit ile ağartılan kızılçam hamurları yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılmıştır.

#### 4.8.4. Peroksit ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular

Atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına ilk kademe olarak diğer kağıt hamurlarında olduğu gibi oksijen ağartması uygulanmıştır. Ancak elde edilen optik

özellikler incelendiğinde oksijen ağartması ile kağıt hamurlarının beyazlık değeri dışında önemli derecede olumsuz düşüşler meydana gelmiştir. Aşağıda Çizelge 4.31’de eski gazete kağıt hamurlarına uygulanan 7 bar oksijen ağartması sonucu elde edilen verim ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.31. Oksijen ağartması uygulanan atık gazete kağıt hamurlarına ait bazı optik özellikler

Oksijen (bar)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	Verim (%)
0	47.75	42.36	15.27	91.11
7	49.23	35.84	36.27	88.92

Yukarıda Çizelge 4.31’e göre oksijen ağartması ile atık gazete kağıt hamurlarının beyazlık değerleri %3.10 oranında artarken, parlaklık ve sarılık değerleri sırasıyla %15.4 ve %137.5 oranında azalmıştır. Gazete kağıtları yaklaşık olarak %80 mekanik hamur içerdiği için yüksek miktarda lignin ve hemiselüloz içermektedir. Bu nedenle atık gazete kağıt hamurlarına ilk ağartma kademesi olarak oksijen yerine farklı koşullarda peroksit ağartması uygulanmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda Çizelge 4.32’de verilmiştir.

Çizelge 4.32. Atık gazete kağıt hamurlarının peroksit ile ağartılması sonrası elde edilen verim ve optik özelliklerine ait bulgular

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oranı (%)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	Verim (%)
0	47.75c	42.36c	15.27c	-
3	54.26b	45.23b	19.85ab	90.05
5	56.41b	47.22b	19.76ab	89.56
7	58.81a	49.94a	19.70a	88.83

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Yukarıda Çizelge 4.32 incelendiğinde atık gazete kağıtlarına uygulanan peroksit ağartması ile kağıt hamurlarının optik özelliklerinde önemli bir iyileşmenin olduğu gözlemlenmiştir. Ligninin içerdiği kromofor gruplar peroksit ağartması ile yok edilebilmektedir. Hidrojen peroksit ağartması ile alkali koşullar altında perhidroksil grupları (HOO<sup>-</sup>) vasıtasıyla kromoforlar imha edilmektedir (Gratzl, 1987; Süs, 2003; Niehus ve ark., 2012). Dolayısıyla atık gazete kağıtlarına uygulanan %7’lik peroksit ağartması ile kağıt hamurunun beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %23.2 ve %17.9 oranlarında artış göstermiştir. Bu nedenle bir sonraki FAS ağartma kademesinde enzim uygulanmamış ve %7 peroksit ağartması uygulanmış kağıt hamurları kullanılmıştır.

#### 4.8.5. FAS ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular

Atık ofis kağıt hamurlarına oksijen ağartması, atık gazete kağıtlarına ise peroksit ağartması sonrası farklı oranlarda FAS ağartması uygulanmış, elde edilen verim ve optik özellikler aşağıda Çizelge 4.33'te verilmiştir.

Çizelge 4.33'e göre, %0.4 FAS kullanımı ile elde edilen atık ofis kağıt hamurlarının beyazlık ve parlaklık değerlerinde sırasıyla %7.22 ve %1.56 oranlarında artış gözlenirken sarılık değeri ise %30.12 oranında artış göstermiştir. Sarılık değerinde gözlemlenen bu olumsuz etkinin nedeni FAS'ın atık ofis kağıtları içerisinde bulunan çivit boya ve optik beyazlatıcı gibi optik özelliklerden özellikle sarılık değerini düşüren maddeleri hamur içerisinde uzaklaştırmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.33. FAS ağartması sonrası elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri

	FAS Oranı (%)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	Verim (%)
Atık Ofis Kağıdı	0	75.88b	91.88b	-25.49a	-
	0.4	81.36a	93.32a	-17.81b	87.45
	0.6	81.59a	93.76a	-18.11b	85.53
	0.8	81.61a	92.23a	-15.83c	84.68
Atık Gazete Kağıdı	0	58.81c	49.94c	19.70c	-
	0.4	66.02b	58.07b	15.22b	88.78
	0.6	66.30b	59.11b	13.52a	86.52
	0.8	67.06a	60.10a	12.99a	86.86

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

FAS oranındaki artış ile beyazlık değerlerinde kısmi artış yaşanırken sarılık ve parlaklık değerleri olumsuz etkilenmiştir. Çizelge 4.33'te yapılan Duncan testi sonuçlarına göre atık ofis kağıtlarının FAS ağartma işleminde kullanılacak FAS oranının %0.4 olması uygun bulunmuştur. %0.4 FAS ağartmasına tabi tutulan hamurlar bir sonraki peroksit ağartmasında kullanılmıştır.

Atık gazete kağıtlarına uygulanan FAS ağartması ile kağıt hamurunun optik özellikleri olumlu yönde etkilenmiştir. FAS kimyasalının %0.8 oranında kullanılması ile beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %14.03 ve %20.34 oranlarında artarken sarılık değeri sırasıyla %32.87 oranlarında azalmıştır. FAS kimyasalı kağıt hamurlarında bulunan boya maddelerini ditiyonit gibi diğer ağartıcı kimyasal maddelere göre daha etkili şekilde uzaklaştırmaktadır (Deneault ve ark., 1995; Gehr, 1997; Peşman, 2010). Atık kağıtların

ağartılmasında FAS, kağıt hamuru içerisindeki boyar bileşiklerin ağartılmasında birincil ağartma ajanı olduğunu belirtilmektedir (Vincent ve ark., 1997).

Yapılan istatistiksel analizler doğrultusunda FAS ağartmasında optimal sonuçlar atık ofis kağıt hamurlarında %0.4, atık gazete kağıtlarında ise %0.8 FAS kullanımı ile elde edilmiştir. Atık gazete kağıt hamurlarının %0.8 FAS kullanımı ile elde edilen optik özellikler gazete kağıdı üretimi için yeterli olduğu için başka bir ağartmaya tabi tutulmamıştır. %0.4 FAS ağartmasına tabi tutulan atık ofis kağıt hamurları ise farklı koşullarda peroksit ağartmasına tabi tutulmuştur.

Aşağıda Çizelge 4.34'te FAS ağartması sonrası atık ofis kağıtlarına uygulanan peroksit ağartmasından elde edilen kağıt hamurlarına ait verim ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.34. Peroksit ağartması sonrası elde edilen AOK hamurlarının verim ve optik özellikleri

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Oranı (%)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	Opaklık (%ISO)	Verim (%)
0	81.36	93.32	-17.81	96.14	-
3	80.97	94.41	-20.24	95.34	95.76
5	80.77	93.93	-20.03	95.29	95.46
7	80.88	91.44	-19.91	95.27	91.07

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.33 ve 4.34 incelendiğinde, FAS ağartması ile elde edilen kağıt hamurlarının optik özelliklerinin yazı tabı kağıdı üretimi için yeterli olduğu ve bu nedenle bir sonraki ağartma kademesi olan peroksit ağartmasına maliyet açısından gerek duyulmadığı anlaşılmıştır. Atık ofis kağıtlarına son kademe olarak %0.4 FAS ağartması uygulanarak elde edilen kağıt hamurları yazı tabı kağıdı üretimi için +4 °C'de depolanmıştır.

#### 4.8.6. Ağartma işlemlerinin kapa numaraları ve viskozite değerleri üzerine etkileri

Aşağıda Çizelge 4.35'te ağartma işlemleri sonrası kağıt hamurlarının kapa numaraları ve viskozite değerleri ile bu değerlerle hesaplanan delignifikasyon oranları ve bağıl bozunma dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.35 incelendiğinde, kağıt hamurlarına uygulanan ağartma işlemleri sonucu kızılcam, buğday sapı, atık ofis ve gazete kağıdı hamurlarının kapa numaraları sırasıyla

%66.5, %73.7, %70.9 ve %8 oranlarında düşüş göstermiştir. Delignifikasyon oranı metot kısmında (3.4.4.3) belirtildiği gibi nihai ve ilk kappa numaraları ile hesaplanmaktadır.

Ağartma işlemleri ile hamurlarda bulunan kalıntı lignin uzaklaşmakta ve dolayısıyla kappa numarası düşmektedir. En yüksek delignifikasyon oranları kızılcım (%41.0) ve buğday sapı (%54.9) hamurlarında son kademe olan %15 hipoklorit ağartmasında, atık ofis kağıt hamurlarında (%53.0) %0.8 FAS ağartmasında ve atık gazete kağıt hamurlarında (%5.1) ise ilk kademe olan %7 peroksit ağartmasında elde edilmiştir.

Çizelge 4.35. Ağartma işlemleri sonrası elde edilen kağıt hamurlarının kappa numaraları, viskozite değerleri, delignifikasyon oranı ve bağıl bozunma dereceleri

Hamur Türü	Ağartma Koşulları	Kappa No	Viskozite (cm <sup>3</sup> /gr)	Delignifikasyon Oranı (%)	Bağıl Bozunma Derecesi
Kızılcım	Kontrol	42.6	1288	-	-
	15 U/g Enzim	41.2	1269	3.29	13.6
	7 bar O <sub>2</sub>	27.7	1245	32.7	9.19
	%10 Hipoklorit	25.4	1238	8.30	3.04
	Alkali Eks.	22.4	1168	11.8	23.3
	%5 Hipoklorit	17.0	1142	24.1	4.81
	%10 Hipoklorit	15.7	1087	29.9	7.61
	%15 Hipoklorit	13.8	1075	38.4	7.33
Buğday sapı	Kontrol	41.9	896	-	-
	5 U/g Enzim	41.5	875	0.95	15.0
	7 bar O <sub>2</sub>	29.9	801	27.9	15.1
	%10 Hipoklorit	26.9	768	10.0	19.8
	Alkali Eks.	24.2	693	10.0	21.6
	%5 Hipoklorit	13.5	634	44.2	5.02
	%10 Hipoklorit	13.5	582	44.2	11.2
	%15 Hipoklorit	10.9	532	54.9	12.2
Atık Ofis Kağıtları	DP	13.4	746	-	-
	10 U/g Enzim	12.9	734	3.73	24.0
	7 bar O <sub>2</sub>	8.30	724	35.7	2.17
	%0.4 FAS	6.20	677	13.3	22.4
	%0.6 FAS	5.40	650	34.9	25.5
	%0.8 FAS	3.90	623	53.0	22.9
Atık Gazete Kağıtları	DP	100	491	-	-
	%7 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	94.9	421	5.10	13.7
	%0.4 FAS	93.3	401	1.69	12.5
	%0.6 FAS	92.8	388	2.21	15.7
	%0.8 FAS	92.0	372	3.06	16.9

\*\*DP: Mürekkebi giderilmiş atık kağıt hamuru

Ağartma işlemleri sırasında kağıt hamurlarının viskozite değerleri düşüş göstermektedir. Lignini uzaklaştırmak ya da rengini açmak için kağıt hamurlarına



uygulanan ağartma işleminde kullanılan ağartma ajanları ligninin yanında selüloz ve hemiselüloz gibi karbonhidratlara da etki etmektedir. Bu nedenle ağartma kimyasalları lignin ile reaksiyonunun yanı sıra karbonhidratları da bozundurmaktadır (Dence ve Reeve, 1996; Kırıcı ve ark., 2004; Tutuş ve ark., 2009). Selüloz zincirlerinde meydana gelen bu bozunmalardan dolayı hamur viskozite değerleri ve dolayısıyla polimerizasyon dereceleri olumsuz yönde etkilenmektedir.

Viskozite ile kappalar numarası arasındaki bağlantıdan reaksiyonun seçiciliği yani belirli bir kappalar sayısında selüloz molekülünün parçalanma derecesini tespit etmek için metot kısmında (3.4.4.4) verilen bağıl bozunma derecesi formülü kullanılmaktadır. Bağıl bozunma derecesinin yüksek olması viskozite değerlerindeki düşüşlerin kappalar numarasındaki düşüşlerden daha fazla olduğunu belirtmektedir (Dalarslan ve Doğan, 1996; Sixta, 2006). Bir diğer ifadeyle, bağıl bozunma derecesindeki artışlar ağartma işleminde hamur içerisindeki selüloz zincirlerinde görülen depolimerizasyona göre lignin uzaklaştırma reaksiyonlarının daha yavaş gerçekleştiğini belirtmektedir.

Kraft hamurunun oksijen ile ağartılması sırasında sodyum perborat takviyesinin etkisinin araştırıldığı bir çalışmada kraft hamuruna 7 bar oksijen uygulanmıştır. Oksijen ağartması sonrası delignifikasyon oranı %45.6 olarak tespit edilmiştir (Kırıcı ve ark., 2004). Yine aynı çalışmada ağartma işlemi sonrası hamurların bağıl bozunma derecesi 8.20 olarak bulunmuştur. Delignifikasyon oranı ve bağıl bozunma dereceleri üzerine sadece ağartma kimyasalları değil aynı zamanda sıcaklık, süre ve konsantrasyon gibi ağartma koşulları da etki etmektedir. Zira sıcaklık ve sürenin yüksek tutulması selüloz zincirlerinde kopmalara ve dolayısıyla viskozite değerlerinde düşüslere neden olmaktadır. Ağartma işlemlerinde delignifikasyon oranı diğer hamur türlerine göre daha düşük çıkmıştır.

Atık gazete kağıtları çoğunlukla mekanik hamurlardan üretildiği için kappalar numaraları yüksek çıkmaktadır. Çalışmada kullanılan atık gazete kağıtlarının kappalar numarası mürekkep giderme işleminden sonra 100 olarak bulunmuştur. Yüksek lignin içeriğine sahip atık gazete kağıtlarında kağıt hamuru üretim sırasında mekanik işlem uygulandığı için selüloz kimyasal işleme göre daha fazla zarar görmektedir. Bu nedenle polimerizasyon derecesi yani viskozite değeri düşük çıkmaktadır.

#### 4.9. Üretilen Kağıtların Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulgular

##### 4.9.1. Yazı tabı kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri

##### 4.9.1.1. Buğday sapı ve kızılçam hamur oranlarının fiziksel özellikler üzerine etkileri

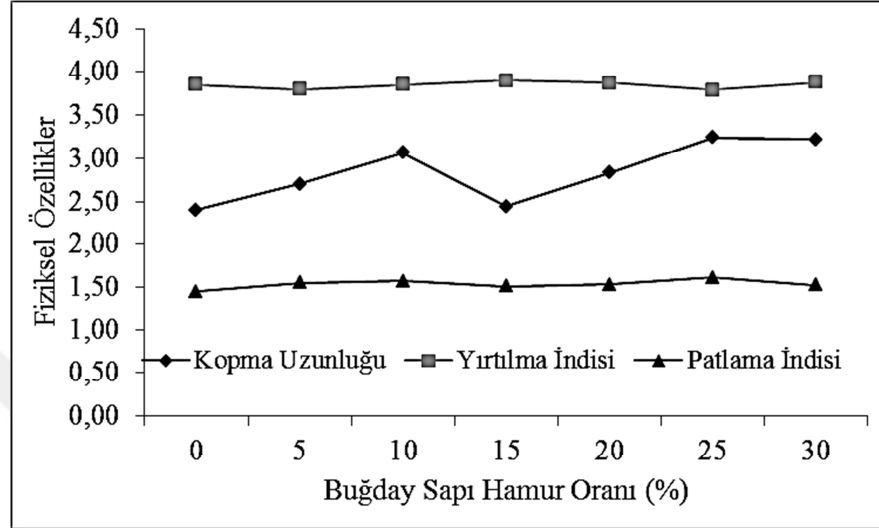
Atık ofis kağıtlarından (AOK), buğday saplarından ve kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının karışımlarından üretilen yazı tabı kağıtlarının bazı fiziksel özellikleri aşağıda Çizelge 4.36'da verilmiştir.

Çizelge 4.36. AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler

Deneş No	AOK Oranı (%)	Buğday sapı Hamuru Oranı (%)	Kızılçam Hamuru Oranı (%)	Kopma Uzunluğu (km)	Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g)	Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Hacimlilik (cm <sup>3</sup> .gr <sup>-1</sup> )	Yoğunluk (gr.cm <sup>-3</sup> )
1	100	-	-	2.40b	3.85a	1.45b	1.66	0.60
2	95	5	-	2.70ba	3.80a	1.55ba	1.64	0.61
3	90	10	-	3.06ba	3.85a	1.57ba	1.63	0.61
4	85	15	-	2.44b	3.90a	1.51ba	1.65	0.61
5	80	20	-	2.83ba	3.87a	1.53ba	1.63	0.61
6	75	25	-	3.24a	3.79a	1.52ba	1.60	0.63
7	70	30	-	3.22a	3.88a	1.61a	1.61	0.62
	Sig.			.067	.719	.153	-	-
1	100	-	-	2.40c	3.85c	1.45ba	1.66	0.60
8	95	-	5	3.01a	3.92cb	1.49ba	1.69	0.59
9	90	-	10	2.81ba	4.00a	1.55a	1.69	0.59
10	85	-	15	2.94ba	4.00cb	1.39cba	1.69	0.59
11	80	-	20	2.58cb	3.64cb	1.34cb	1.68	0.59
12	75	-	25	2.63cb	3.56c	1.34cb	1.67	0.60
13	70	-	30	2.65cba	4.18b	1.22c	1.67	0.60
	Sig.			.036	.057	.007	-	-
1	100	-	-	2.40d	3.85a	1.45ba	1.66	0.60
14	70	25	5	2.74dc	3.60ba	1.32b	1.69	0.59
15	70	20	10	2.99cb	3.79ba	1.37ba	1.62	0.62
16	70	15	15	2.94cb	3.55ba	1.30b	1.68	0.59
17	70	10	20	3.25ba	3.47b	1.42ba	1.60	0.62
18	70	5	25	3.58a	3.77ba	1.51a	1.60	0.63
	Sig.			.005	.183	.092	-	-
19	-	-	100	2.57	4.91	1.45	1.58	0.63
20	-	100	-	3.29	1.88	1.41	1.19	0.85

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

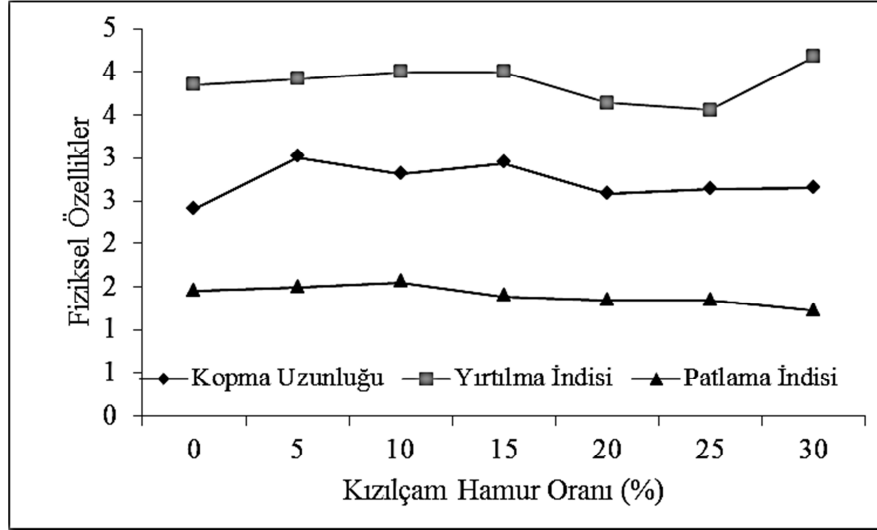
Yazı tabı kağıdı üretiminde AOK'dan elde edilen hamurlara belirli oranlarda buğday sapı hamuru ilave edilmesi ile fiziksel özelliklerden kopma uzunluğunda artışların olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.16). Yazı tabı kağıtlarına %30 oranında buğday sapı hamuru ilavesiyle kopma uzunluğu, yırtılma ve patlama indisi sırasıyla %34.2, %0.8 ve %4.8 oranlarında artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.16. Buğday sapı hamuru oranının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre buğday sapı hamuru oranının yazı tabı kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıda Çizelge 4.36'da görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu üzerinde buğday sapı hamurunun %25 ve %30 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında diğer oranlara göre belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Buğday sapı hamuru katılım oranlarının yırtılma indisi üzerinde belirgin farklılıkların olmadığı, patlama indisi üzerinde ise %30 oranında buğday sapı hamuru kullanımının diğer oranlara göre belirgin bir farklılığın olduğu tespit edilmiştir.

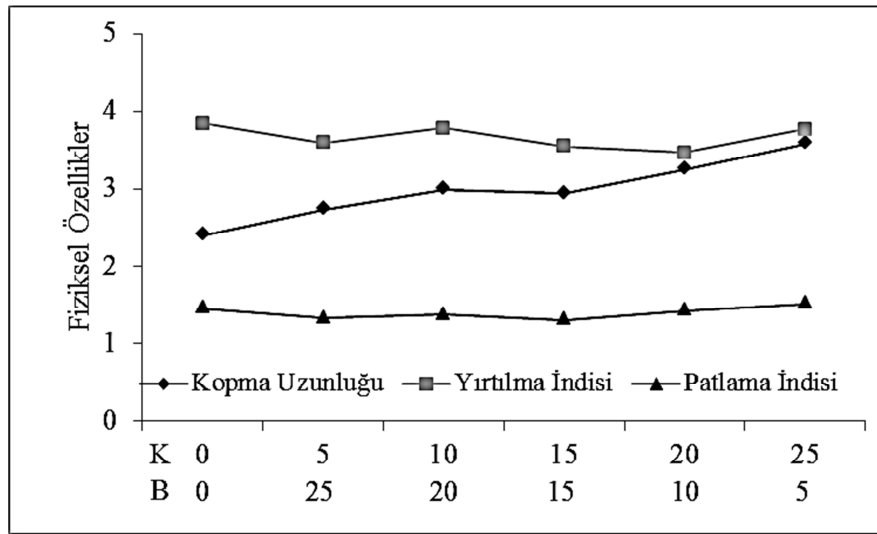
AOK'na belirli oranlarda ilave edilen kızılçam hamurlarının yazı tabı kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine etkileri aşağıda Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Yazı tabı kağıdı üretiminde %15'e kadar kızılçam hamur ilavesi fiziksel özellikleri üzerinde olumlu bir etki sağlarken bu oranın üstünde ilave edilmesi ile fiziksel özellikler tekrar düşüşe geçmiştir. Kopma uzunluğunda en yüksek değer %5 kızılçam hamuru katılımında, patlama indisinde ise %10 kızılçam hamuru ilavesi ile en yüksek değer elde edilmiştir.



Şekil 4.17. Kızılçam hamuru oranının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre kızılçam hamuru oranının yazı tabı kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine yırtılma indisi hariç ( $p < 0.057$ ) anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıda Çizelge 4.36'da görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu üzerinde kızılçam hamurunun %5 oranlarında kullanımında, yırtılma ve patlama indisi üzerinde ise %10 oranında kızılçam hamuru kullanımının diğer oranlara göre belirgin bir farklılığın olduğu tespit edilmiştir.

Aşağıda Şekil 4.18'de AOK'na belirli oranlarda katılan buğday sapı ve kızılçam hamurlarının yazı tabı kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine etkileri gösterilmiştir. Buğday sapı ve kızılçam hamurlarının belirli oranlarda AOK kağıtlarına katılması ile kopma uzunluğu ve patlama indislerinde artışlar olduğu görülmektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Kızılçam (K) ve buğday sapı (B) hamuru oranlarının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre buğday sapı ve kızılçam hamuru karışım oranının yazı tabı kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine kopma uzunluğu hariç ( $p < 0.005$ ) anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıda Çizelge 4.36'da görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu ve patlama indisi üzerinde buğday sapı hamurunun %25 kızılçam hamurunun %5 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında diğer oranlara göre belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.36 ve Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18 incelendiğinde yazı tabı kağıdı üretiminde atık ofis kağıtları ile buğday sapı ve kızılçam hamuru karıştırıldığında en iyi fiziksel özellikler buğday hamuru ilavesi ile elde edilmiştir. Çizelge 4.36'da buğday sapı (%100) ve kızılçam (%100) hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarının kopma uzunlukları, yırtılma ve patlama indisleri sırasıyla 3.29-2.57 km, 1.88-4.91  $\text{kPa.m}^2 \text{g}^{-1}$  ve 1.41-1.45  $\text{kPa.m}^2 \text{g}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Kopma direncini etkileyen en önemli faktörlerden biri lif-lif bağının sayısı ve niteliğidir (Casey, 1960). Lif boyunun kağıtların kopma uzunluğu üzerinde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Ancak bazı araştırmacılar lif boyutlarındaki az değişmelerin kopma direnci üzerinde çok az etkisi olduğuna inanmaktadır. Kopma direnci üzerine lif boyundan ziyade lif genişliği de etkili olmaktadır. Lif boyu kısa ve lif genişliği az olan kağıtların kopma dirençleri yüksek çıkmaktadır (Eroğlu, 2003). Nitekim buğday sapı hamurlarının kopma uzunlukları kısa lifli olmalarına rağmen kızılçam hamurlarından yaklaşık %28 oranında daha yüksek çıkmıştır. Yukarıda ifade edildiği gibi kopma uzunluğu üzerine sadece lif boyu değil aynı zamanda lif genişlikleri de etkilidir. Kızılçam hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarının yırtılma indisi buğday hamurlarından üretilenlere göre yaklaşık 2.5 kat daha yüksek çıkmıştır. Kızılçam hamurlarının lif uzunlukları buğday saplarından yüksek olduğu için lifleri gerilme ve harcanan enerjiyi daha geniş alana yaymakta bu nedenle yırtılma indisi yüksek çıkmaktadır. Patlama indisleri arasında ise belirgin bir farklılık bulunmamaktadır. Patlama direncini etkileyen faktörlerden biri lif boyu diğeri ise iç bağlanmadır (Clark, 1978; Eroğlu, 2003). Kızılçam hamurlar uzun lifli buğday sapları ise kısa liflidir. Patlama değerleri arasındaki benzerliğin buğday sapı hamurlarında iç bağlanmanın daha iyi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### **4.9.1.2. Buğday sapı ve kızılçam hamur oranlarının optik özellikler üzerine etkileri**

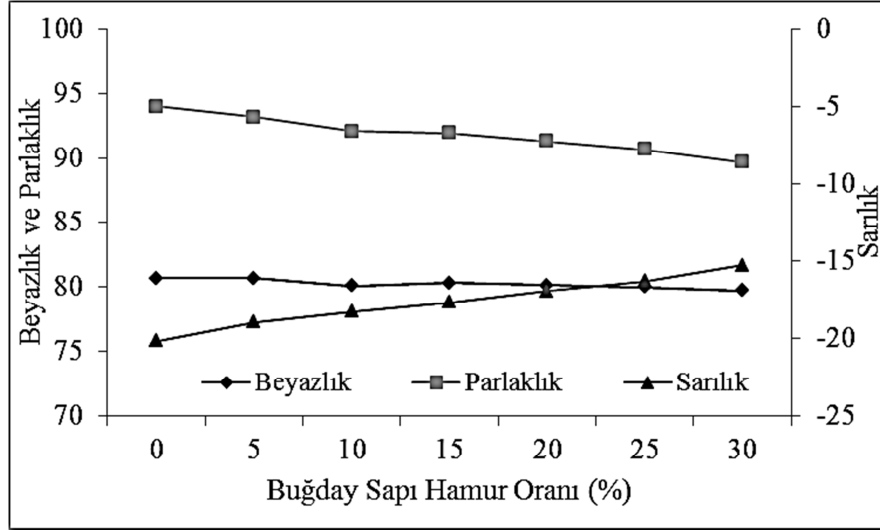
Aşağıda Çizelge 4.37'de AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımlarından üretilen yazı tabı kağıtlarına ait bazı optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.37. AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarına ait bazı optik özellikler

Deney No	AOK Oranı (%)	Buğday sapı Hamuru Oranı (%)	Kızılçam Hamuru Oranı (%)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	ERIC (ppm)
1	100	-	-	80.65a	94.02a	-20.16a	155a
2	95	5	-	80.64a	93.17a	-18.94b	147a
3	90	10	-	80.06ba	92.08b	-18.27c	152a
4	85	15	-	80.28ba	91.94b	-17.68d	151a
5	80	20	-	80.13ba	91.30cb	-16.95e	149a
6	75	25	-	79.98b	90.70c	-16.31f	148a
7	70	30	-	79.69b	89.69d	-15.29g	150a
	Sig.			.026	.000	.000	.421
1	100	-	-	80.65a	94.02a	-20.16a	155b
8	95	-	5	80.28ba	92.70b	-18.83b	152ba
9	90	-	10	80.12ba	91.84c	-17.81c	151ba
10	85	-	15	80.23b	91.32c	-16.82d	146b
11	80	-	20	79.92cb	90.46d	-16.12d	149ba
12	75	-	25	79.88cb	89.93d	-15.32e	146b
13	70	-	30	79.56c	89.10e	-14.59f	148ba
	Sig.			.006	.000	.000	.158
1	100	-	-	80.65a	94.02a	-20.16a	155a
14	70	25	5	79.36c	88.24d	-13.63e	148ba
15	70	20	10	79.56cb	88.72d	-14.02e	145b
16	70	15	15	79.87b	89.48c	-14.65d	144b
17	70	10	20	79.57cb	90.07b	-15.81c	147ba
18	70	5	25	79.86b	89.98cb	-15.36b	143b

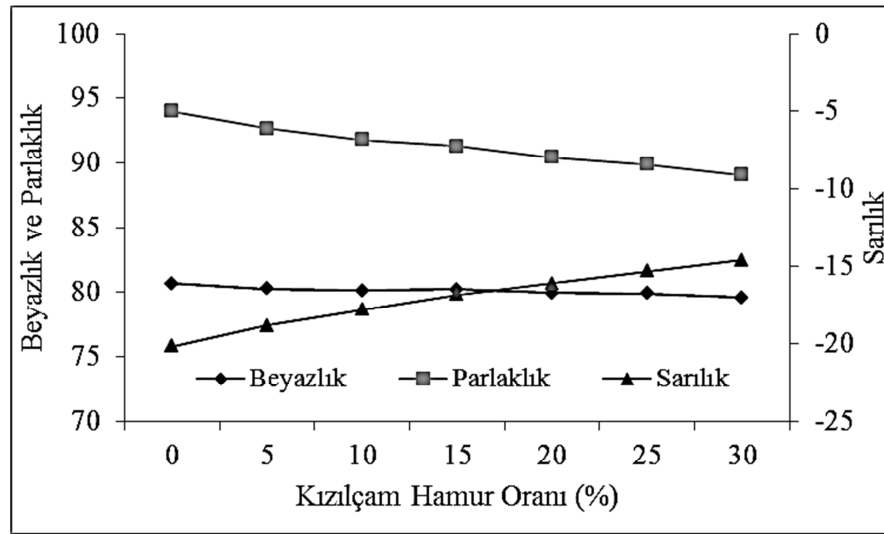
\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Yazı tabı kağıdı üretiminde AOK'dan elde edilen hamurlara belirli oranlarda buğday sapı hamuru ilave edilmesi ile optik özelliklerin düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.19). Yazı tabı kağıtlarına %30 oranında buğday sapı hamuru ilavesiyle beyazlık, parlaklık ve sarılık değerleri sırasıyla %1.2, %4.6 ve %24.2 oranlarında düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 4.19. Buğday sapı hamuru oranının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre buğday sapı hamuru ile ve oranının yazı tabı kağıtlarının optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıda Çizelge 4.37’de görülmektedir. Duncan testine göre yazı tabı kağıtlarının beyazlık değerleri üzerinde AOK hamurları ile %10, %15 ve %20 oranlarında buğday sapı hamurlarının kullanımının %0 ve 5 oranında kullanımı arasında belirgin farklılıkların olmadığı, %25 ve %30 oranlarında buğday sapı kullanımı arasında ise belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Parlaklık değerlerinde ise %10, %15, %20, %25 ve %30 oranlarında buğday hamurunun kullanımı ile %0 ve 5 oranında kullanımı arasında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Yazı tabı kağıtlarının sarılık değerlerinde ise tüm oranlar arasında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir.

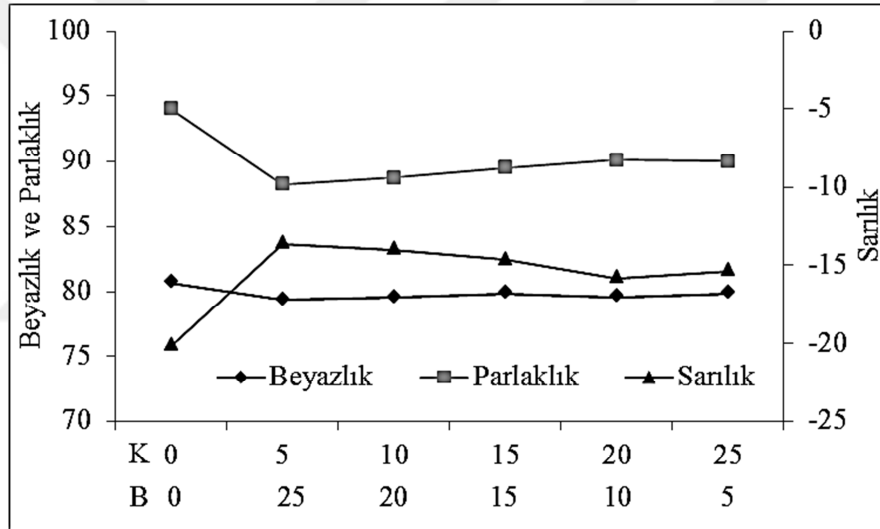


Şekil 4.20. Kızılcām hamuru oranının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi

Yukarıda Şekil 4.20’de AOK ve kızılçam hamuru karışım oranlarının yazı tabı kağıtlarının optik özellikleri üzerine etkileri gösterilmiştir.

Çizelge 4.37’de uygulanan varyans analizi sonuçlarına göre AOK’na ilave edilen kızılçam hamur oranlarının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. “%20-%25- %30”, “%5- %10-%15-%20-%25” ve “%0-%5-%10” oranlarında kızılçam hamur kullanımının kendi aralarında farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Sarılık değerlerinde ise %15 ve %20 kızılçam hamuru kullanımının kendi aralarında belirgin farklılıklarının olmadığı, diğer oranların ise sarılık değerleri üzerine belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir.

Aşağıda Şekil 4.21’de AOK’na belirli oranlarda katılan buğday sapı ve kızılçam hamurlarının yazı tabı kağıtlarının optik özellikleri üzerine etkileri gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Kızılçam ve buğday sapı hamuru oranlarının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre AOK’na belirli oranlarda ilave edilen kızılçam ve buğday hamurlarının yazı tabı kağıtlarının optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 4.37’de belirtilmiştir. Şekil 4.21 de incelendiğinde genel olarak buğday ve kızılçam hamurlarının yazı tabı kağıdı üretiminde kullanımının optik özellikler üzerinde olumsuz bir etkiye neden olduğu anlaşılmaktadır.

AOK (%100), buğday (%100) ve kızılçam (%100) hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarının optik özellikleri karşılaştırıldığında AOK’dan üretilen kağıtların optik özelliklerinin oldukça yüksek olduğu Çizelge 4.37’de de görülmektedir. Bunun başlıca nedenleri atık ofis kağıtlarının bünyesinde optik beyazlatıcı, çivit boya ve dolgu gibi optik



özellikleri iyileştiren maddelerin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu maddeler özellikle parlaklık ve sarılık değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Şener ve Göl, 1990).

TS 11610:2017 standardına göre 80 gramajındaki yazı tabı (ofis kağıtları) kağıtlarının olması gereken minimum bazı fiziksel özellikleri ve parlaklık değerleri aşağıda Çizelge 4.38’de verilmiştir.

Çizelge 4.38. TS 11610:2017 standartlarında 80 gramajındaki yazı tabı kağıtlarına ait fiziksel ve optik özellikler

Fiziksel ve Optik Özellikler	Birimi	Değer
Kopma uzunluğu (enine ve boyuna)	metre	2000-4000
Patlama indisi	(kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	1.3
Hacimlilik	cm <sup>3</sup> .gr <sup>-1</sup>	1.2-1.5
Yoğunluk	gr.cm <sup>-3</sup>	0.6-0.8
Parlaklık	%ISO	86

Çizelge 4.38, Çizelge 4.36 ve 4.37 ile karşılaştırıldığında belirli oranlarda AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımından üretilen 80 gramajındaki yazı tabı kağıtlarının tamamının yoğunluk ve parlaklık değerleri standartlar ile örtüşürken patlama indisi sadece %30 kızılçam hamuru katılarak üretilen kağıtların patlama indisi ile örtüşmemektedir. Kopma uzunluğu açısından laboratuvarında ISO 5269/2 standardında üretilen yazı tabı kağıtlarında enine veya boyuna yön bulunmamakta olup elde edilen kopma uzunluğu değeri ortalamayı temsil ettiği için TS 11610 standardındaki değerlerin ortalaması olan 3000 metre değeri baz alınmıştır. Buna göre Çizelge 4.36 incelendiğinde 3, 6, 7, 8, 15, 17 ve 18 nolu deneylerden üretilen yazı tabı kağıtlarının kopma uzunlukları ilgili standartla örtüşmektedir. Fiziksel özellikler bakımından %100 buğday sapı ve %100 kızılçam hamurundan üretilen yazı tabı kağıtları ilgili standartlar ile örtüşmektedir. Bu kağıtların optik özellikleri standartta belirtilen değerlerden düşüktür. Ancak, yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılan optik beyazlatıcı ve çivit boya kimyasalları ile optik özelliklerden özellikle parlaklık ve beyazlık değerleri istenilen düzeylere getirilebilmektedir (Şener ve Göl, 1990).

## 4.9.2. Oluklu mukavva kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri

### 4.9.2.1. Test liner ve fluting kağıtlarına ait fiziksel özellikleri

Aşağıda Çizelge 4.39'da eski oluklu mukavva (EOM), buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımlarından 110 gramajında üretilen test liner kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.39. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen test liner kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler

Deneç No	EOM Oranı (%)	Buğday sapı Hamuru Oranı (%)	Kızılçam Hamuru Oranı (%)	Kopma Uzunluğu (km)	Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g)	Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	RCT (kN.m <sup>-1</sup> )	SCT (kN.m <sup>-1</sup> )	Hacimlilik (cm <sup>3</sup> .gr <sup>-1</sup> )	Yoğunluk (gr.cm <sup>-3</sup> )
1	100	-	-	3.80b	7.95a	2.61b	0.65a	2.34a	1.64	0.61
2	95	5	-	4.13b	8.35a	2.45b	0.80a	2.52a	1.59	0.63
3	90	10	-	4.04b	8.19a	2.45b	0.78a	2.53a	1.58	0.63
4	85	15	-	4.75a	8.65a	2.90ba	0.84a	2.80a	1.62	0.62
5	80	20	-	4.75a	8.37a	2.89ba	1.01a	2.85a	1.59	0.63
6	75	25	-	5.04a	8.40a	3.28a	0.99a	2.93a	1.55	0.64
7	70	30	-	5.22a	8.17a	3.30a	0.98a	2.99a	1.53	0.65
	Sig.			.003	.051	.959	.248	.329	-	-
1	100	-	-	3.80b	7.95	2.61cba	0.65b	2.34a	1.64	0.61
8	95	-	5	3.66cb	7.55a	2.36c	0.89ba	2.38a	1.64	0.61
9	90	-	10	3.77b	8.91a	2.42cb	0.97a	2.55a	1.65	0.60
10	85	-	15	3.36c	8.28a	2.58cba	0.91ba	2.50a	1.64	0.61
11	80	-	20	4.25a	8.77a	2.93ca	1.00a	2.81a	1.60	0.62
12	75	-	25	4.32a	7.99a	2.87ba	0.86ba	2.52a	1.62	0.62
13	70	-	30	4.24a	8.96a	2.93a	1.00a	2.79a	1.62	0.62
	Sig.			.002	.071	.221	.185	.637	-	-
1	100	-	-	3.80d	7.95a	2.61c	0.65b	2.34b	1.64	0.61
14	70	25	5	4.14dc	9.07a	2.96cb	1.01a	2.65ba	1.56	0.64
15	70	20	10	4.83a	8.46a	3.04ba	1.01a	2.94ba	1.55	0.65
16	70	15	15	4.87a	8.51a	3.30ba	1.00a	2.81ab	1.55	0.64
17	70	10	20	4.39cb	8.26a	3.37ba	1.06a	3.24a	1.58	0.63
18	70	5	25	4.70ba	8.26a	3.44a	1.06a	3.07a	1.56	0.64
	Sig.			.002	.018	.504	.081	.072	-	-
19	-	-	100	5.18	7.77	2.94	1.04	3.68	1.45	0.69
20	-	100	-	7.63	5.79	4.49	1.16	4.38	1.30	0.77

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.39 incelendiğinde buğday sapı ve kızılçam hamurlarının EOM hamurlarına belirli oranlarda katılması ile fiziksel özelliklerin iyileştiği görülmektedir. Yapılan varyans analiz sonuçlarına göre ise buğday sapı ve kızılçam hamurlarının belirli oranlarda EOM

hamurlarına katılarak üretilen test liner kağıtların sadece kopma uzunluğu üzerine anlamlı bir etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Aşağıda Çizelge 4.40'de EOM, buğday sapı ve kızılcım hamurları karışımlarından üretilen 90 gramajındaki fluting kağıtlara ait fiziksel özellikler verilmiştir. EOM hamurları içerisine belirli oranlarda ilave edilen kızılcım ve buğday sapı hamurlarının üretilen fluting kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine olumlu bir etki sağladığı tespit edilmiştir. Bu olumlu etkiler yukarıda bahsedildiği gibi EOM hamur oranının azalması ile kağıt bünyesinde bulunan liflerin boyları ve yüzey alanları artmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.40. EOM, buğday sapı ve kızılcım hamurlarından üretilen fluting kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler

Deney No	EOM Oranı (%)	Buğday sapı Hamuru Oranı (%)	Kızılcım Hamuru Oranı (%)	Kopma Uzunluğu (km)	Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g)	Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	CMT (N)	CCT (kN.m <sup>-1</sup> )	SCT (kN.m <sup>-1</sup> )	Hacimlilik (cm <sup>3</sup> .gr <sup>-1</sup> )	Yoğunluk (gr.cm <sup>-3</sup> )
1	100	-	-	3.44e	8.30a	2.17d	141a	1.09c	1.91c	1.78	0.56
2	95	5	-	3.76ed	8.56a	2.54dc	139a	1.11c	1.88c	1.68	0.59
3	90	10	-	3.90dc	8.17a	2.71cb	153a	1.25cb	2.01cb	1.68	0.60
4	85	15	-	4.16cb	8.72a	2.80cba	152a	1.27cb	2.27a	1.65	0.61
5	80	20	-	4.06dcb	8.22a	2.89cba	162a	1.44b	2.20ba	1.66	0.60
6	75	25	-	4.77a	8.30a	3.22a	163a	1.49ba	2.19ba	1.59	0.63
7	70	30	-	4.34b	8.38a	3.03ba	182a	1.69a	2.36a	1.61	0.62
	Sig.			.001	.951	.010	.287	.004	.011	-	-
1	100	-	-	3.44a	8.30b	2.17b	141a	1.09b	1.91b	1.78	0.56
8	95	-	5	3.41a	8.30ba	2.16b	142a	1.17b	1.86b	1.70	0.59
9	90	-	10	3.52a	7.89b	2.05b	147a	1.18b	2.10ba	1.72	0.58
10	85	-	15	3.52a	8.44ba	2.24ba	141a	1.18b	2.01ba	1.69	0.59
11	80	-	20	3.49a	8.74a	2.26ba	144a	1.27ba	2.04ba	1.63	0.61
12	75	-	25	3.26a	8.66a	2.32ba	149a	1.46a	2.20a	1.62	0.62
13	70	-	30	3.71a	8.62a	2.58a	142a	1.24b	2.22a	1.65	0.61
	Sig.			.659	.156	.100	.947	.052	.080	-	-
1	100	-	-	3.44b	8.30a	2.17b	141c	1.09c	1.91b	1.78	0.56
14	70	25	5	4.23a	8.42a	2.82a	143cb	1.25b	2.08ba	1.66	0.60
15	70	20	10	4.48a	8.79a	2.83a	168ba	1.45a	2.26a	1.65	0.61
16	70	15	15	4.23a	8.73a	2.85a	177a	1.44a	2.28a	1.61	0.62
17	70	10	20	4.30a	8.38a	2.57a	171a	1.42a	2.14ba	1.64	0.61
18	70	5	25	4.61a	8.17a	2.60a	183a	1.56a	2.36a	1.60	0.63
	Sig.			.010	.216	.015	.026	.001	.102	-	-
19	-	-	100	5.03	7.60	2.69	196	1.79	2.79	1.49	0.67
20	-	100	-	7.86	5.20	4.45	268	2.80	3.58	1.31	0.76

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Yapılan varyans analiz sonuçlarına göre EOM hamurlarına belirli oranlarda ilave edilen buğday sapı hamurlarının fluting kağıtlarının fiziksel özelliklerden yırtılma indisi ( $p<0.951$ ) ve CMT ( $p<0.287$ ) değerleri hariç diğer özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 4.40'da görülmektedir. Kızılçam hamurunun belirli oranlarda EOM hamurları ile karıştırılarak üretilen fluting kağıtların fiziksel özellikleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Kızılçam ve buğday sapı hamurlarının birlikte EOM hamurları ile karıştırılarak üretilen fluting kağıtlarının fiziksel özelliklerinde yırtılma indisi ( $p<0.216$ ) hariç diğer özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 4.40'dan anlaşılmaktadır.

Ülkemizde ve dünyada test liner ve fluting kağıt üretimi genel olarak atık kağıtların geri dönüşü ile elde edilen kağıt hamurları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Atık kağıtlardan geri kazanılan lifler literatürde sekonder lifler olarak adlandırılmakta olup tipik olarak hornifikasyona uğrayan liflerin boyları kısalmakta ve esnekliğini kaybederek rijit bir yapı almaktadır. Aynı zamanda liflerin yüzey alanları daralarak lif-lif bağ yapma potansiyellerini kaybederler (McKee, 1971; Clark, 1978; Biermann, 1993; Minor, 1994; Üner ve Şahin, 2004; Şahin, 2014). Sekonder liflerden oluşan EOM kağıt hamurlarının direnç özellikleri kızılçam ve buğday sapı hamurlarına göre daha düşük çıkmıştır. Bunun nedeni yukarıda bahsedildiği gibi EOM kağıt hamurlarının lif boylarının ve yüzey alanlarının bakir hamurlara göre daha düşük olmasıdır.

Aşağıda Çizelge 4.41'te 110 gramajındaki test liner kağıtların TS 12728:2001 standardına göre sahip olması gereken minimum fiziksel özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.41. TS 12728:2001 standartlarında 110 gramajındaki test liner kağıtlarına ait minimum fiziksel özellikler

Fiziksel Özellikler	Birimi	Değer
RCT	kN/m	0.80
SCT	kN/m	2.00
Kopma uzunluğu	Km	4.00
Patlama indisi	kPa.m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	2.30

Çizelge 4.40 ile Çizelge 4.41 incelendiğinde EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımlarından üretilen 110 gramajındaki test liner kağıtların patlama indisleri ve SCT değerleri TS 12728 standardı ile örtüşmektedir. %100 EOM hamurlarından üretilen kağıtların RCT ve kopma uzunluğu değerleri ilgili standartlara göre daha düşük çıkmıştır. Aynı zamanda EOM hamurlarına %5, %10 ve %15 oranlarında kızılçam

hamurlarının ilavesi sonucu üretilen test liner kağıtların kopma uzunlukları yine TS 12728 standardı ile örtüşmemektedir.

Aşağıda Çizelge 4.42’de 90 gramajındaki fluting kağıtların TS 12728:2001 standardına göre sahip olması gereken minimum fiziksel özellikler verilmiştir. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından belirli oranlarda karıştırılması ile üretilen 90 gramajındaki fluting kağıtların fiziksel özellikleri Çizelge 4.42’deki standart değerler ile karşılaştırıldığında sadece 7 ve 18 nolu deneylerden üretilen kağıtların örtüştüğü tespit edilmiştir.

Çizelge 4.42. TS 12728:2001 standartlarında 90 gramajındaki fluting kağıtlarına ait minimum fiziksel özellikler

Fiziksel Özellikler	Birimi	Değer
CMT	N	180
CCT	kN/m	1.30
SCT	kN/m	1.50
Kopma uzunluğu	Km	3.50
Patlama indisi	kPa.m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	2.00

Aynı zamanda %100 buğday sapı ve %100 kızılçam hamurundan üretilen fluting kağıtları ilgili standartlar ile örtüşmektedir. Karışımlardan üretilen kağıtların patlama indisi ve SCT değerleri TS 12728 standardındaki değerler ile uyum içinde olup, buğday sapı hamuru ilave edilen deneylerden üretilen kağıtların kopma uzunlukları da ilgili standartlar ile örtüşmektedir.

#### 4.9.2.2. Test liner ve fluting kağıtlarına ait optik özellikleri

Aşağıda Çizelge 4.43’te EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımlarından üretilen test liner kağıtlarına ait bazı optik özellikler verilmiştir. EOM ile buğday sapı hamurları karışımlarında üretilen kağıtların optik özellikleri incelendiğinde karışım içerisinde buğday sapı hamurlarının oranı arttıkça sarılık değerleri olumsuz yönde etkilenirken beyazlık değerleri %2.6’ya kadar bir artış göstermiştir. Parlaklık değerlerinde ise buğday sapı hamurlarının kayda değer bir etkisi bulunmamaktadır. Kızılçam hamur oranları ise tüm optik özellikleri düşürmüştür. Buğday sapı ve kızılçam hamurları birlikte kullanıldıklarında ise test liner kağıtlarının optik özellikleri üzerine kayda değer bir etkisi olmamıştır.

Çizelge 4.43. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen test liner kağıtlarına ait bazı optik özellikler

Deney No	EOM Oranı (%)	Buğday sapı Hamuru Oranı (%)	Kızılçam Hamuru Oranı (%)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)
1	100	-	-	36.20ba	27.58a	35.74a
2	95	5	-	36.58ba	27.79a	35.86a
3	90	10	-	35.97b	27.12a	36.41a
4	85	15	-	36.17ba	27.05a	37.33b
5	80	20	-	37.01ba	27.66a	37.40b
6	75	25	-	36.53ba	27.16a	37.76cb
7	70	30	-	37.15a	27.46a	38.39c
	Sig.			.131	.439	.000
1	100	-	-	36.20a	27.58a	35.74a
8	95	-	5	35.88a	27.34a	35.54a
9	90	-	10	35.53ba	26.95ba	36.22cba
10	85	-	15	35.29ba	26.73cba	36.39cb
11	80	-	20	34.56c	26.04dcb	36.91dc
12	75	-	25	34.51cb	25.93dc	37.29d
13	70	-	30	34.21cb	25.67d	37.46d
	Sig.			.004	.002	.000
1	100	-	-	36.20ba	27.58a	35.74a
14	70	25	5	35.06c	26.43dc	36.91b
15	70	20	10	35.08c	26.30d	37.19cb
16	70	15	15	36.19ba	27.07cba	37.50cb
17	70	10	20	35.97ba	26.79dcb	37.70c
18	70	5	25	36.75a	27.31ba	37.87c
	Sig.			.001	.006	.000
19	-	-	100	29.51	21.35	41.52
20	-	100	-	39.60	26.55	47.20

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.43'te yapılan varyans analiz sonuçlarına göre buğday sapı hamuru ilavesinin sarılık değeri ( $p < 0.000$ ) hariç beyazlık ve parlaklık değerleri üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Kızılçam hamurunun kendi başına ve buğday sapı hamurları ile birlikte EOM hamurlarına belirli oranlarda ilave edilmesiyle üretilen test liner kağıtların optik özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Kızılçam (%100) ve buğday sapı (%100) hamurlarından üretilen test liner kağıtların optik özellikleri incelendiğinde buğday sapı hamurlarının beyazlık ve parlaklık değerleri kızılçam hamurlarından sırasıyla %34.2 ve %24.4 oranında daha yüksek çıkmıştır. Sarılık

değeri ise buğday sapı hamurlarının %12 oranında kızılçam hamurlarından daha düşük çıkmıştır. Buğday sapından elde edilen hamurlar soda-hava yöntemi ile elde edildiği için optik özellikleri kraft yöntemi ile elde edilen kızılçam hamurlarından daha iyi olmaktadır.

Aşağıda Çizelge 4.44'te ise EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarının belirli oranlarda karıştırılması ile üretilen fluting kağıtların optik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.44. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen fluting kağıtlarına ait bazı optik özellikler

Deneç No	EOM Oranı (%)	Buğday sapı Hamuru Oranı (%)	Kızılçam Hamuru Oranı (%)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)
1	100	-	-	36.40c	27.83a	35.46a
2	95	5	-	36.28c	27.54a	36.08b
3	90	10	-	36.53cb	27.59a	36.49cb
4	85	15	-	36.72cb	27.60a	36.88c
5	80	20	-	36.58cb	27.27a	37.61d
6	75	25	-	37.54a	27.97a	37.6d9
7	70	30	-	37.24ba	27.52a	38.44e
	Sig.			.016	.440	.000
1	100	-	-	36.40a	27.83a	35.46a
8	95	-	5	35.77b	27.20b	35.93ba
9	90	-	10	35.73b	27.14b	36.21cb
10	85	-	15	35.49cb	26.92cb	36.39dcb
11	80	-	20	34.98dc	26.41dc	36.77edc
12	75	-	25	34.81ed	26.28d	36.89ed
13	70	-	30	34.35e	25.86d	37.17e
	Sig.			.000	.000	.000
1	100	-	-	36.40b	27.83a	35.46a
14	70	25	5	34.83e	26.11d	37.43b
15	70	20	10	35.45d	26.54c	37.41b
16	70	15	15	35.93c	26.81c	37.70cb
17	70	10	20	36.83a	27.41b	37.91cb
18	70	5	25	36.87a	27.33b	38.20c
	Sig.			.000	.000	.000
19	-	-	100	29.17	21.08	41.84
20	-	100	-	40.05	26.88	47.25

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.44'e göre EOM hamurlarına buğday sapı ve kızılçam hamuru ilavesinin fluting kağıtların optik özellikleri üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ancak, yapılan varyans analiz sonuçlarına göre buğday sapı hamuru

ilavesinin parlaklık değeri ( $p < 0.440$ ) hariç beyazlık ve sarılık değerleri üzerinde anlamlı bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Kızılçam hamurunun kendi başına ve buğday sapı hamurları ile birlikte EOM hamurlarına belirli oranlarda ilave edilmesiyle üretilen fluting kağıtların optik özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Fluting kağıtlarındaki kızılçam ve buğday sapı hamur oranlarının optik özellikler üzerine oluşturduğu bir etki yukarıda test liner kağıtlarında da açıklandığı gibi pişirme yöntemlerinden kaynaklanmaktadır.

#### 4.9.3. Gazete kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri

Atık gazete kağıt hamurları (AGK) ve kızılçam CTMP karışımlarından üretilen gazete kağıtların bazı fiziksel özellikleri aşağıda Çizelge 4.45’de verilmiştir.

Çizelge 4.45. AGK ve CTMP hamurlarından üretilen gazete kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler

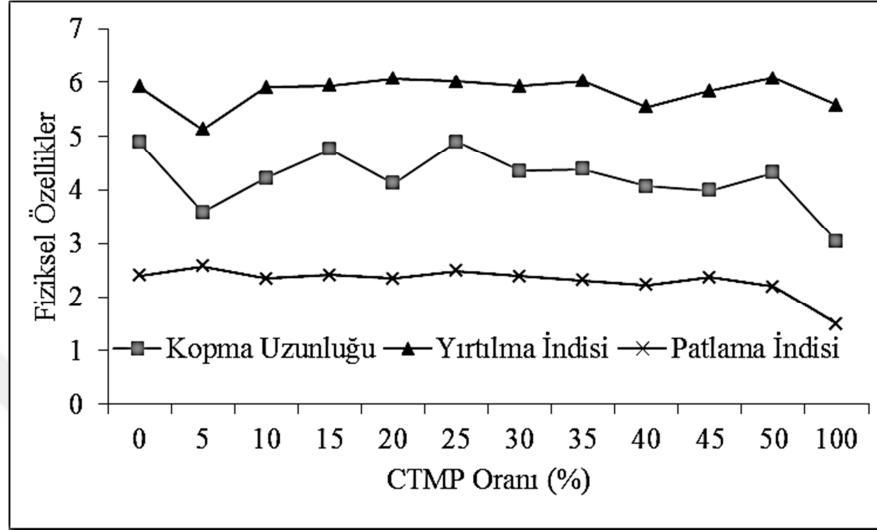
Deney No	AGK Oranı (%)	CTMP Oranı (%)	Kopma Uzunluğu (km)	Yırtılma İndisi ( $mN \cdot m^{-2} \cdot g$ )	Patlama İndisi ( $kPa \cdot m^2 \cdot g^{-1}$ )	Hacimlilik ( $cm^3 \cdot gr^{-1}$ )	Yoğunluk ( $gr \cdot cm^{-3}$ )
1	100	-	4.89a	5.92a	2.40a	1.77	0.57
2	95	5	3.59a	5.13b	2.57a	1.75	0.57
3	90	10	4.22a	5.90a	2.35a	1.74	0.57
4	85	15	4.76a	5.94a	2.41a	1.72	0.58
5	80	20	4.12a	6.07a	2.34a	1.80	0.56
6	75	25	4.90a	6.01a	2.49a	1.82	0.55
7	70	30	4.36a	5.93a	2.39a	2.01	0.51
8	65	35	4.39a	6.03a	2.31a	1.88	0.53
9	60	40	4.07a	5.54ba	2.23a	1.90	0.53
10	55	45	3.99a	5.84a	2.37a	1.79	0.56
11	50	50	4.32a	6.08a	2.19a	1.86	0.54
12	-	100	3.04a	5.58ba	1.49b	2.17	0.46
	Sig.		.509	.043	.004	-	-

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.45’te atık gazete kağıtları (1 nolu deney) ile kızılçam CTMP kağıtları (12 nolu deney) karşılaştırıldığında atık gazete kağıtlarının kopma uzunluğu, patlama indisi ve yırtılma indisi CTMP kağıtlarından sırasıyla %60.8, %61.0 ve %6.1 oranında daha yüksek çıkmıştır (Şekil 4.22). Genel olarak atık gazete kağıtları CTMP gibi mekanik hamur gibi odunun tamamını kapsayan lifleri içermektedir. Aynı zamanda sağlamlık gibi direnç



özelliklerini iyileştirmek için %25-30 oranında kraft veya sülfite yönteminden elde edilen kimyasal kağıt hamurları kullanılmaktadır (Peşman, 2010). Atık gazete kağıtlarından üretilen kağıtların fiziksel özelliklerinin CTMP hamurlarından daha yüksek çıkması içerdiği kimyasal hamurdan kaynaklanmaktadır. CTMP kağıtlarının hacimliliği atık gazete kağıtlarından yüksek çıkarken yoğunluk değerleri ise düşük çıkmıştır.



Şekil 4.22. CTMP oranının gazete kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre AGK oranının kopma uzunluğu ( $p < 0.509$ ) hariç patlama ve yırtılma indisleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.45'te görülmektedir. Duncan testine göre patlama indisi üzerinde AGK oranının %0 ve %75 oranları dışında, yırtılma indisi üzerinde ise %95 oranı dışında diğer oranlarda kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

Aşağıda Çizelge 4.46'da atık gazete ve CTMP hamurları karışımlarından üretilen gazete kağıtlarına ait bazı optik özellikler verilmiştir.

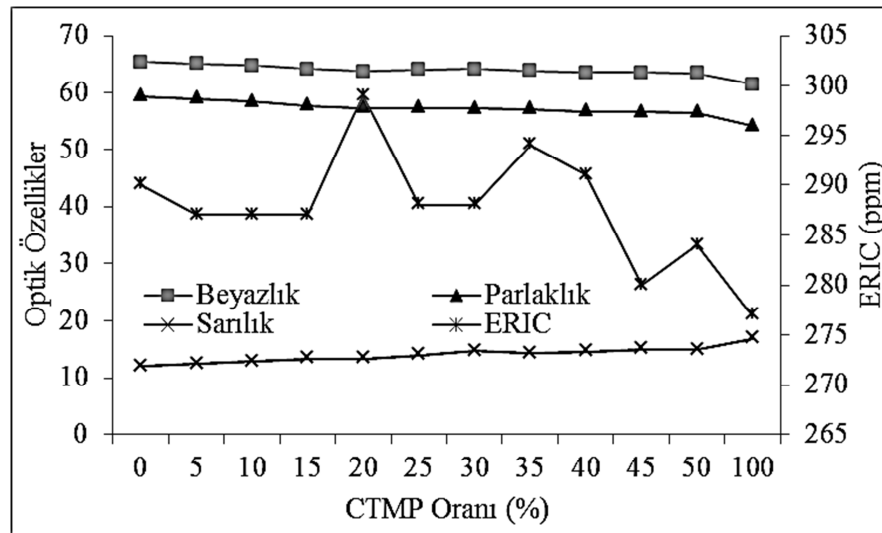
Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre AGK oranının beyazlık, parlaklık, sarılık ve ERIC değerleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.46'da görülmektedir. Atık gazete kağıtları hamurlarının peroksit ağartması sonrası mürekkep ve boya gibi kirliliklerin uzaklaştırılması için ek kademe olarak FAS ile ağartılması sonucu optik özelliklerinin CTMP kağıtlarından daha iyi çıktığı düşünülmektedir. ERIC değerindeki yükseklik ise atık gazete hamurlarında uzaklaştırılmayan mürekkep parçacıklarının bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.46. AGK ve CTMP hamurlarından üretilen gazete kağıtlarına ait bazı optik özellikler

Deneş No	AGK Oranı (%)	CTMP Oranı (%)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	ERIC (ppm)
1	100	-	65.49a	59.44a	12.03a	290cba
2	95	5	65.20a	58.99ba	12.47ba	287cba
3	90	10	64.88a	58.53b	12.90cb	287cba
4	85	15	64.27cb	57.79c	13.33c	287cba
5	80	20	63.83dcb	57.40c	13.40c	299c
6	75	25	64.11dcb	57.41c	14.00d	288cba
7	70	30	64.29b	57.21c	14.65fe	288cba
8	65	35	63.95dcb	57.19edc	14.26ed	294cba
9	60	40	63.62dc	56.75ed	14.59fe	291cb
10	55	45	63.62dc	56.59ed	15.01f	280ba
11	50	50	63.50d	56.57e	14.87f	284cba
12	-	100	61.62e	54.20f	16.85g	277a
	Sig.		.000	.000	.000	.128

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.46'da 1 ve 12 nolu deneyler karşılaştırıldığında atık gazete hamurlarından üretilen kağıtların beyazlık, parlaklık ve ERIC değerleri CTMP hamurlarından üretilenlerden sırasıyla %6.3, %9.7 ve %4.7 daha yüksek, sarılık değerleri ise %28.6 daha düşük çıkmıştır (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. CTMP oranının gazete kağıtlarının optik özellikleri üzerine etkisi

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kızılçam yongalarından, buğday saplarından ve atık kağıtlardan elde edilen kağıt hamurları karışımlarından gazete, yazı tabı, test liner ve fluting kağıtlarının üretimi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında kızılçam ve buğday saplarından  $\text{KBH}_4$  ilaveli pişirmeler yapılarak optimum pişirme koşullarını, atık ofis ve gazete kağıtlarından optimum mürekkep giderme koşullarını, kızılçam, buğday sapı ve atık kağıtlardan optimum koşullarda elde edilen bu hamurların yazı tabı ve gazete kağıdı üretiminde standartlara uygun optimum fiziksel ve optik özellikleri sağlayan ağartma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda çalışma dört bölüm halinde kurgulanmıştır.

İlk bölümde kızılçam yongaları ve buğday saplarından kimyasal kağıt hamuru eldesinde pişirme çözeltisine belirli oranlarda  $\text{KBH}_4$  kimyasalı ilave edilmiş ve bazı koşullarda değiştirilerek her bir hammadde için 36 toplamda 72 adet pişirme deneyi gerçekleştirilmiştir. Pişirme deneyleri sonucunda optimum koşullar belirlenmiş ve  $\text{KBH}_4$  ve pişirme koşullarının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. İkinci bölümde atık ofis ve gazete kağıtlarının geri dönüşümünde geleneksel kimyasal yöntemlerde kullanılan kimyasalların ve selüloz enziminin mürekkep giderme etkinliği, optik özellikler, leke analiz sonuçları ve verim üzerine etkileri araştırılmıştır. Üçüncü bölümde ise elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması üzerine ağartma koşulları ve ksilanaz enziminin kağıt hamurlarının optik özellikler üzerine etkileri araştırılmıştır. Son bölümde ise yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıdı üretiminde kullanılacak birincil ve ikincil lif karışımlarının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu nedenle çalışmanın tamamını kapsayacak şekilde elde edilen sonuçlar dört ana başlık altında incelenmiştir.

### 5.1. Optimum Pişirme Koşullarının Belirlenmesi ve Pişirme Koşullarının Etkileri

Kızılçam yongaları ve buğday saplarından kağıt hamuru üretiminde farklı pişirme koşullarının ve  $\text{KBH}_4$ 'ün kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Buğday saplarından Soda-Hava- $\text{KBH}_4$ , kızılçam yongalarından Kraft- $\text{KBH}_4$  yöntemleriyle kağıt hamuru üretiminde optimum pişirme koşullarını tespit etmek amacıyla pişirme koşullarının kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir.

### 5.1.1. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile optimum pişirme koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.1’de kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri verilmiş ve yapılan Duncan testine göre optimum pişirme koşulları belirlenmiştir.

Çizelge 5.1. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri ve Duncan test sonuçları

Özellikler	Aktif Alkali Oranı (%)		Sülfidite oranı (%)		KBH <sub>4</sub> Oranı (%)	
	20.00	*44.79a	23.00	*43.78a	0.00	42.60b
Elenmiş Verim (%)	22.00	43.56b	25.00	43.43a	0.30	43.54ab
	24.00	42.62c	27.00	43.77a	0.50	44.08a
	-	-	-	-	0.70	*44.41a
	20.00	0.89b	23.00	0.43a	0.00	0.62a
Elek Artığı (%)	22.00	0.22a	25.00	*0.41a	0.30	*0.32a
	24.00	*0.20a	27.00	0.47a	0.50	0.39a
	-	-	-	-	0.70	0.41a
	20.00	*45.68a	23.00	44.21a	0.00	43.23c
Toplam verim (%)	22.00	43.78b	25.00	43.84a	0.30	43.86bc
	24.00	42.82c	27.00	*44.24a	0.50	44.46ab
	-	-	-	-	0.70	*44.82a
	20.00	37.86a	23.00	40.15a	0.00	41.33b
Kappa Numarası	22.00	41.82b	25.00	38.69a	0.30	39.36ab
	24.00	*37.67a	27.00	*38.52a	0.50	38.56ab
	-	-	-	-	0.70	*37.23a
	20.00	*1369c	23.00	1.259a	0.00	1267a
Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	22.00	1282b	25.00	1.243a	0.30	1257a
	24.00	1173a	27.00	*1.323a	0.50	*1294a
	-	-	-	-	0.70	1282a
	20.00	*7.16a	23.00	6.82a	0.00	6.68b
Kopma Uzunluğu (km)	22.00	6.81ab	25.00	6.80a	0.30	6.6b
	24.00	6.65b	27.00	*7.01a	0.50	7.07a
	-	-	-	-	0.70	*7.09a
	20.00	3.75a	23.00	3.81a	0.00	3.80b
Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	22.00	*3.98a	25.00	3.82a	0.30	3.73b
	24.00	3.86a	27.00	*3.95a	0.50	3.94a
	-	-	-	-	0.70	*3.97a
	20.00	*5.24a	23.00	5.15a	0.00	5.12a
Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	22.00	5.10a	25.00	*5.06a	0.30	4.97a
	24.00	4.90b	27.00	5.02a	0.50	5.02a
	-	-	-	-	0.70	*5.20a
	20.00	*23.69a	23.00	*23.50a	0.00	22.53c
Parlaklık (%ISO)	22.00	22.86b	25.00	23.49a	0.30	23.39b
	24.00	23.56a	27.00	23.13a	0.50	23.54b
	-	-	-	-	0.70	*24.02a
	20.00	*98.02a	23.00	97.81a	0.00	97.83a
Opaklık (%ISO)	22.00	97.68a	25.00	97.91a	0.30	97.73a
	24.00	97.95a	27.00	*97.93a	0.50	97.93a
	-	-	-	-	0.70	*98.05a
	Optimum Koşul	20.00		27.00		0.70

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Aktif alkali oranının kağıt hamurunun verim ve kimyasal özellikleri üzerinde istatistiksel olarak daha etkili olduğu Çizelge 5.1’de görülmektedir. Aktif alkali oranında ki artışa bağlı olarak hamur verimlerinde, viskozite değerlerinde ve fiziksel özelliklerde azalmalar meydana gelmektedir. Kraft-KBH<sub>4</sub> pişirmelerinde aktif alkali oranının düşük tutulması maliyet, çevre ve verim açısından oldukça önemlidir. Zira aktif alkali oranındaki artışlarla birlikte kullanılan kimyasal miktarları da artmakta olup maliyeti arttırmakta ve su ve hava kirliliğini olumsuz etkilemesinin yanında üretilen hamurun verimi ve viskozitesi de düşmektedir.

Sülfidite oranının kağıt hamurunun özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı Çizelge 5.1’den anlaşılmaktadır. Sülfidite oranı genel olarak kullanılan Na<sub>2</sub>S miktarını etkilemektedir. Kraft pişirmesinde kullanılan Na<sub>2</sub>S delignifikasyonu hızlandırdığı için selüloz ve hemiselüloz gibi karbonhidratlara zarar veren NaOH gibi kimyasalların etkinliğini azaltmakta ve özellikle kağıt hamurlarının viskozite ve kapa numaralarını olumlu yönde etkilemektedir. Karbonhidratlardaki bozunmalar azaldıkça üretilen kağıtların fiziksel özellikleri iyileşmektedir. Çizelge 5.1’de de sülfidite oranındaki artışa bağlı olarak bahsedilen özellikler üzerindeki etkileri görülmektedir.

KBH<sub>4</sub>’ün hamur özelliklerinden verim, kapa numarası, kopma uzunluğu, patlama indisi ve özellikle parlaklık değeri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıda Çizelge 5.1’de yapılan Duncan testine göre anlaşılmaktadır. KBH<sub>4</sub>, pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen uçlarındaki karbonil gruplarını hidroksil gruplarına indirgeyerek oluşabilecek soyulma reaksiyonunu önlemektedir. Dolayısı ile soyulma reaksiyonundan kaynaklanan verim kaybı önlenmekte ve elde edilen hamurun verimi artmaktadır. Borlu bileşikler aynı zamanda ağartıcı etkiye sahip olduğu için ağartma işlemlerinde de değerlendirilmektedir. Pişirme sırasında beyaz çözeltiye ilave edilen KBH<sub>4</sub> ile elde edilen hamurların parlaklık değerleri olumlu yönde etkilenmektedir.

Yukarıda yapılan değerlendirmelere ve Çizelge 5.1’e göre kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde kimyasal, fiziksel ve optik özellikler açısından optimum pişirme koşulu aşağıda verilmiştir.

Aktif alkali oranı	: %20
Sülfidite oranı	: %27
Toplam Titre Edilebilir Alkali oranı	: %26
Potasyum Borhidrür (KBH <sub>4</sub> ) oranı	: %0.7
Sıcaklık	: 160 °C
Süre	: 120 dakika
Çözelti/Yonga oranı	: 5/1

### 5.1.2. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile optimum pişirme koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.2’de buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri verilmiş ve yapılan Duncan testine göre optimum pişirme koşulları belirlenmiştir.

Çizelge 5.2. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH<sub>4</sub> yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri ve Duncan test sonuçları

Özellikler	NaOH Oranı (%)		Hava Basıncı (bar)		KBH <sub>4</sub> Oranı (%)	
	14.00	*46.12a	3.00	44.13b	0.00	45.06b
Elenmiş Verim (%)	16.00	45.64a	6.00	45.68a	0.30	45.25ba
	18.00	44.33b	9.00	*46.28a	0.50	45.17b
	-	-	-	-	0.70	*45.99a
	-	-	-	-	-	-
Elek Artığı (%)	14.00	8.21c	3.00	7.96c	0.00	7.53b
	16.00	7.57b	6.00	7.42bc	0.30	7.50b
	18.00	*6.55a	9.00	*6.95a	0.50	7.53b
	-	-	-	-	0.70	*7.22a
Toplam verim (%)	14.00	*54.33a	3.00	52.09a	0.00	52.59b
	16.00	53.21b	6.00	53.10a	0.30	52.75b
	18.00	50.89c	9.00	*53.24a	0.50	52.69b
	-	-	-	-	0.70	*53.21a
Kappa Numarası	14.00	42.75b	3.00	42.83b	0.00	40.33c
	16.00	39.66b	6.00	36.9a	0.30	37.33b
	18.00	*30.83a	9.00	*33.5a	0.50	37.22b
	-	-	-	-	0.70	*36.11a
Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	14.00	*519a	3.00	472a	0.00	444b
	16.00	443b	6.00	432a	0.30	451a
	18.00	419b	9.00	*476a	0.50	466a
	-	-	-	-	0.70	*480a
Kopma Uzunluğu (km)	14.00	*6.62a	3.00	*6.73a	0.00	45.06b
	16.00	6.29a	6.00	6.37a	0.30	45.25ba
	18.00	6.61a	9.00	6.41a	0.50	45.17b
	-	-	-	-	0.70	*45.99a
Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	14.00	*3.81a	3.00	*3.43a	0.00	7.53b
	16.00	2.98b	6.00	3.18a	0.30	7.50b
	18.00	3.10b	9.00	3.28a	0.50	7.53b
	-	-	-	-	0.70	*7.22a
Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	14.00	4.15b	3.00	5.48a	0.00	52.59b
	16.00	6.24a	6.00	*5.63a	0.30	52.75b
	18.00	*6.25a	9.00	5.54a	0.50	52.69b
	-	-	-	-	0.70	*53.21a
Parlaklık (%ISO)	14.00	24.84c	3.00	33.73a	0.00	40.33c
	16.00	40.76b	6.00	36.71a	0.30	37.33b
	18.00	*43.40a	9.00	*38.57a	0.50	37.22b
	-	-	-	-	0.70	*36.11a
Opaklık (%ISO)	14.00	*97.57a	3.00	96.68a	0.00	444a
	16.00	97.22a	6.00	*97.12a	0.30	451a
	18.00	95.98b	9.00	96.97a	0.50	466a
	-	-	-	-	0.70	*480a
Optimum Koşul	14.00		9.00		0.70	

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

NaOH oranının kağıt hamurunun kopma uzunluğu hariç diğer özellikleri üzerinde istatistiksel olarak daha etkili olduğu Çizelge 5.2'de görülmektedir. Pişirme ortamında NaOH oranındaki artışlar verim, viskozite değeri, kapa numarası ve patlama indisi değerlerini düşürürken, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerini yükseltmiştir. NaOH pişirme sırasında orta lamelde bulunan lignini uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Ancak sadece lignin üzerinde değil aynı zamanda selüloz ve hemiselüloz gibi karbohidratları da degrade etmektedir. Bu nedenle selüloz zincir uzunlukları kısalmakta ve verimi etkileyen hemiselülozlarda uzaklaşmaktadır. Üretilen kağıtların fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz bir etki oluşturmaktadır. Bu nedenle Soda pişirmelerinde NaOH oranının yüksek tutulmaması gerekmektedir.

Soda yönteminde kullanılan hava basıncının kağıt hamuru özellikleri üzerine parlaklık değeri hariç ( $p < 0.014$ ) istatistiksel olarak anlamlı bir etkisinin olmadığı Çizelge 5.2'de görülmektedir. Ancak genel olarak bakıldığında hava basıncındaki artışlar verim, kapa numarası ve viskozite değerlerinde de olumlu bir etki sağlamıştır. Hava basıncı içerisinde ihtiva ettiği %21 oranındaki oksijen sayesinde kağıt hamurlarının parlaklık değerlerini arttırmakta ve kapa numaralarını düşürmektedir. Hava basıncı çok düşük maliyette olduğu ve özellikle soda pişirme yöntemlerinde kullanılarak üretilen hamurların özelliklerini önemli yönde etkilediği için tercih edilmektedir.

Soda-Hava yönteminde  $\text{KBH}_4$  kimyasalının kullanımı ile kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 5.2'de görülmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi  $\text{KBH}_4$  hem ağartıcı hem de verim arttırıcı bir etkiye sahiptir. Bu nedenle pişirme ortamlarına ilave edilmesiyle kağıt hamurlarının fiziksel ve optik özellikleri üzerine olumlu bir etki oluşturmaktadır.

Yukarıda yapılan değerlendirmelere ve Çizelge 5.2'ye göre buğday saplarından Soda-Hava- $\text{KBH}_4$  yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde kimyasal, fiziksel ve optik özellikler açısından optimum pişirme koşulu aşağıda verilmiştir.

NaOH oranı	: %14
$\text{KBH}_4$ oranı	: %0.7
Hava basıncı	: 9 bar
Sıcaklık	: 140 °C
Süre	: 50 dakika
Çözelti/sap oranı	: 5/1

Ülkemizde kağıt hamuru üretimin büyük bir kısmı atık kağıtların geri dönüşümünden sağlanmaktadır. Bunun başlıca nedenlerinden biri ise ülkemizde odun ve yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretimi yapan Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikalarının (SEKA) 1998 yılında

özelleştirme kapsamına alınması ve 2004 yılında da üretim faaliyetlerini durdurmasından kaynaklanmaktadır. Ülkemizde odun ve yıllık bitkiler kullanılarak üretilen kağıt hamuru miktarı yaklaşık 110 bin ton olup üretimin büyük bir kısmı Zonguldak Çaycuma'da bulunan özel bir işletmede gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle ülkemizde birincil lif üretiminin gerçekleştirilmemesi büyük bir sorun oluşturmaktadır. Zira ağartılmış ve ağartılmamış lif ülkemizde tamamen dışarıdan ithal edilmektedir.

Buğday sapı ve kızılçam odunu ülkemizde yeterli miktarda bulunmakta ancak kağıt hamuru üretiminde değerlendirilmemektedir. Bu önemli hammadde kaynaklarının değerlendirilmemesi ile birincil lif temininde tamamen dışa bağımlı bir ülke konumuna gelmiş durumundayız. Bu durum ülkemizi ekonomik açıdan tamamen olumsuz etkilemekte olup her geçen gün artan kağıt ve karton tüketimi dikkate alındığında önemli cari açıklar meydana gelmektedir.

Çalışmada yaklaşık %50 verim ile hem buğday sapı hem de kızılçam yongalarından birincil lif üretimi gerçekleştirilmiş olup aynı zamanda KBH<sub>4</sub> kullanılarak bu liflerin kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri iyileştirilmiştir. Zira en değerli madenlerden biri olan Bor rezervlerinin yaklaşık %73'ü ülkemizde bulunmaktadır. Dolayısıyla ülkemizde bol miktarda bulunan buğday sapı, kızılçam odunu ve borlu bileşikler kullanılarak üretilecek birincil lifler ülke ekonomisine doğrudan katkı sağlayacak ve ithal edilen kağıt hamuru miktarlarını düşürerek dışa olan bağımlılığımızı oldukça azaltacaktır.

## **5.2. Optimum Yüzdürme Koşullarının Belirlenmesi ve Yüzdürme Koşullarının Etkileri**

Atık ofis ve gazete kağıtlarının geri dönüştürülmesinde mürekkep giderme koşulları ve kullanılan kimyasal miktarları ve selülaz enziminin mürekkep giderme etkinliği, verim ve optik özellikler üzerine etkileri incelenmiştir.

Atık ofis ve gazete kağıtlarının mürekkeplerini giderme işlemlerinde optimum koşulu belirlemek ve selülazın kağıt hamurları özellikleri üzerine etkilerini belirlemek için 6 farklı koşulda mürekkep giderme işlemi gerçekleştirilmiştir. Mürekkep giderme işleminde INGEDE metodunda belirtilen kimyasal miktarlarının tamamı (%100) ve yarısı (%50) kullanılmıştır.



### 5.2.1. Atık ofis kağıtları için optimum mürekkep giderme koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.3'te farklı koşullarda mürekkebi giderilen atık ofis kağıt hamurlarının mürekkep giderme etkinlikleri, lekelerin kapladığı alanlar ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 5.3. Atık ofis kağıtlarının farklı koşullarda mürekkebinin giderilmesi sonucu elde edilen bazı özellikleri

Mürekkep Giderme Koşulları	IE <sub>ERIC</sub> (%)	Leke Alanı (mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarılık (E313)	ERIC (ppm)
Kimyasal: %0 Selüla: 0 U/g	1.81	2066	67.32	82.25	-26.98	317
Kimyasal: %0 Selüla: 2.5 U/g	11.9	1569	67.33	82.61	-27.58	301
Kimyasal: %100 Selüla: 0 U/g	62.0	787	72.43	88.70	-27.41	223
Kimyasal: %100 Selüla: 2.5 U/g	74.3	494	72.91	89.53	-29.51	203
Kimyasal: %50 Selüla: 0 U/g	57.4	1087	71.63	87.74	-27.40	230
Kimyasal: %50 Selüla: 2.5 U/g	69.5	470	71.77	89.15	-29.39	201

Çizelge 5.3 incelendiğinde, kimyasal kullanılmadan gerçekleştirilen mürekkep giderme işlemi sonrası tespit edilen mürekkep giderme etkinliği (IE<sub>ERIC</sub>) %1.81, sadece selüla enzimi kullanıldığında ise bu değer 6.5 kat artarak %11.9'a çıkmıştır. Üretilen kağıtlarda lekelerin kapladığı alanlar ise sırasıyla 2066 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> ve 1569 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> olarak tespit edilmiştir. Optik özellikleri karşılaştırıldığında ise ERIC değeri hariç diğer özellikler arasında belirgin bir fark yoktur. Kimyasalsız ve sadece selüla enzimi kullanılarak yapılan mürekkep gidermeler, %100 kimyasal kullanılarak yapılan mürekkep giderme işlemi ile karşılaştırıldığında yetersiz olduğu Çizelge 5.3'te görülmektedir. Bu nedenle mürekkep giderme işlemlerinde kimyasal kullanılmaması ve sadece selüla enzimini kullanılması yetersiz kalmaktadır.

INGEDE metodunda belirtilen kimyasallar (%100) kullanılarak mürekkep giderme işlemi gerçekleştirildiğinde IE<sub>ERIC</sub> değeri %62, bu kimyasallara ek olarak selüla enzimi kullanıldığında ise bu değer %74.3 olarak bulunmuştur. Üretilen kağıtlardaki lekelerin kapladıkları alan ise selüla enzimi kullanılarak yaklaşık %37 oranında azalmıştır. Optik özellikler üzerinde selüla enzimin kayda değer bir etkisi olmamasına rağmen ERIC değeri yaklaşık olarak %9 oranında düşmüştür. Yüksek mürekkep giderme etkinliğinin ve düşük

ERIC değerinin istendiği yüzdürme işlemlerinde selüloz enziminin kullanımı oldukça önemli bir fayda sağlamaktadır.

Standartlarda belirtilen kimyasal oranının yarıya (%50) indirilmesi ile yapılan mürekkep giderme işlemi sonrası  $IE_{ERIC}$  değeri, lekelerin kapladığı alan ve ERIC değerleri sırasıyla %57.4,  $1087 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  ve 230 ppm olarak tespit edilmiştir. Bu değerler %100 kimyasal kullanılan mürekkep gidermeler ile karşılaştırıldığında %62,  $787 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  ve 223 ppm çıkmıştır. Ancak %50 kimyasal kullanılan mürekkep giderme işlemine 2.5 U/g selüloz enzimi ilave edildiğinde bu değerler sırasıyla %12, %40.2 ve %9.9 oranında artış göstermiştir.

Mürekkep giderme işlemlerinde kullanılan kimyasal miktarının yarıya indirilmesi ile hem ekonomiklik sağlanacak hem de atık suların katı madde miktarı, kimyasal ve biyolojik oksijen isteği azalacaktır. Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.3'e göre atık ofis kağıtlarının optimum mürekkep giderme koşulları aşağıda Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderilmesinde kullanılan optimum pişirme koşulları

Koşullar	Sıcaklık (°C)	Kesafet (%)	Süre (dk)	Selüloz (U/g)	NaOH Oranı (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Oranı (%)	Oleik Asit (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> oranı (%)
Hamurlaştırma	45	15	22	-	0.3	0.35	0.4	0.9
Depolama	45	5	60	2.5	-	-	-	-
Mürekkep G.	45	0.8-1.0	30	-	-	-	-	-

### 5.2.2. Atık gazete kağıtları için optimum mürekkep giderme koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.5'te farklı koşullarda mürekkebi giderilen atık gazete kağıt hamurlarının mürekkep giderme etkinlikleri, lekelerin kapladığı alanlar ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 5.5 incelendiğinde kimyasal kullanılmadan gerçekleştirilen mürekkep giderme işlemlerinde  $IE_{ERIC}$  değeri %19.5 çıkarken selüloz ilavesi ile bu değer %20.6 ya yükselmiştir. Selüloz enziminin kendi başına kullanılması optik özellikler ve ERIC değerleri üzerine kayda değer bir etki göstermemiştir.

Selüloz enzimi %100 kimyasallar ile kullanılarak mürekkep giderme işlemi gerçekleştirildiğinde ise  $IE_{ERIC}$  değeri %27.4 ERIC değeri ise 1173 ppm olarak bulunmuştur. Enzim kullanılmayan kimyasallı mürekkep giderme işlemi ile karşılaştırıldığında ise optik özellikler ve  $IE_{ERIC}$  değerlerinin düştüğü ERIC değerlerinin ise

yükseldiği tespit edilmiştir.  $IE_{ERIC}$  değeri selüloz kullanımı ile yaklaşık %7.7 oranında düşerken, ERIC değeri ise %3.3 oranında artmıştır.

Çizelge 5.5. Atık gazete kağıtlarının farklı koşullarda mürekkebinin giderilmesi sonucu elde edilen bazı özellikleri

Mürekkep Giderme Koşulları	$IE_{ERIC}$ (%)	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarıklık (E313)	ERIC (ppm)	Verim (%)
Kimyasal: %0 Selüloz: 0 U/g	19.5	45.10	42.01	9.32	1338	68.17
Kimyasal: %0 Selüloz: 2.5 U/g	20.6	45.43	42.35	9.17	1321	70.27
Kimyasal: %100 Selüloz: 0 U/g	29.7	49.04	45.55	9.39	1135	80.74
Kimyasal: %100 Selüloz: 2.5 U/g	27.4	48.13	44.70	9.33	1173	74.51
Kimyasal: %50 Selüloz: 0 U/g	29.3	47.84	44.56	9.15	1242	76.55
Kimyasal: %50 Selüloz: 2.5 U/g	22.4	46.01	42.94	8.86	1252	73.44

Kimyasal oranı %50 azaltıldığında ise %100 kullanıma göre optik özelliklerden beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %2.5 ve %2 oranında azalırken ERIC değeri ise %9.4 oranında yükselmiştir. Selüloz enzimi ilavesi ile  $IE_{ERIC}$ , beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %23.5, 3.8 ve 3.6 oranında düşüş göstermiştir.

Atık gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde selüloz enzimi atık ofis kağıtlarındaki kadar etkili olmamıştır. Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.5'e göre atık gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinin optimum koşullar aşağıdaki Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderilmesinde kullanılan optimum pişirme koşulları

Koşullar	Sıcaklık (°C)	Kesafet (%)	Süre (dk)	Selüloz (U/g)	NaOH Oranı (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Oranı (%)	Oleik Asit (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> oranı (%)
Hamurlaştırma	45	10	22	-	0.6	0.7	0.8	1.8
Depolama	45	5	60	-	-	-	-	-
Mürekkep G.	45	0.8-1.0	30	-	-	-	-	-

### 5.3. Optimum Ağartma Koşullarının Belirlenmesi ve Ağartma Koşullarının Etkileri

#### 5.3.1. Kızılçam hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.7'de kızılçam hamurlarına belirli koşullarda uygulanan ağartma işlemleri sonrası elde edilen verim ve optik özellikler verilmiştir.

Belirli miktarlarda kızılçam hamurlarına uygulanan ksilanaz enziminin kağıt hamuru optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 5.7'den anlaşılmaktadır. Duncan testi sonuçlarına göre 15 U/g ksilanaz kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Enzim miktarının 0, 5 ve 10 U/g kullanımında ise belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Kızılçam hamurlarına uygulanan 15 U/g ksilanaz enzimi optimum sonuçları vermektedir.

Çizelge 5.7. Ağartma işlemleri sonrası kızılçam hamurlarına ait optik özellikler

Ağartma Koşulları		Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarıklık (E313)	Verim (%)
Enzim (U/g)	0	34.99b	25.80b	38.69b	97.52
	5	34.99b	25.85b	38.73b	97.47
	10	34.88b	25.85b	38.85b	97.26
	15	35.10a	25.95a	38.15a	97.12
Oksijen (bar)	0	35.10d	25.80d	39.25b	-
	3	47.26c	36.85c	38.56b	94.83
	5	52.15b	39.24b	37.84ab	96.23
	7	58.12a	42.25a	37.80a	95.59
1. Hipoklorit (%)	0	58.12b	42.25c	37.80d	-
	5	59.49b	48.03b	26.69c	98.44
	10	68.73a	59.26a	18.68b	97.60
	15	70.30a	62.98a	13.99a	96.15
2. Hipoklorit (%)	0	68.73c	59.26c	18.68c	-
	5	78.48b	74.84c	5.77c	98.44
	10	80.04a	77.14a	4.67b	98.14
	15	78.84b	75.96b	4.71b	97.22

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Enzim uygulanmış kağıt hamurlarının farklı koşullarda oksijen ile ağartılmasının kağıt hamurları optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 5.7'de görülmektedir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre beyazlık ve parlaklık değeri üzerine 3, 5 ve 7 bar oksijen uygulamasında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Sarılık değeri üzerine ise 0, 3 ve 5 bar oksijen kullanımında ve 5 ve 7 bar oksijen kullanımında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Buğday sapı hamurlarında olduğu gibi, oksijen ağartmasının ekonomik olması ve kızılçam hamurlarının optik özelliklerini iyileştirmesinden dolayı hamurlarının ağartılmasında 7 bar oksijenin kullanılması en iyi sonuçları vermektedir.

Kızılçam hamurlarının farklı koşullarda hipoklorit ile ağartılması sonucu elde edilen optik özellikler buğday sapı hamurlarında da olduğu gibi ilgili standartlar ile

örtüşmemektedir. Duncan testi sonuçları incelendiğinde hipoklorit oranının beyazlık ve parlaklık değeri üzerine %10 ve %15 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle ikinci hipoklorit ağartmasına %10 hipoklorit ile ağartılan kağıt hamurları uğratılmıştır. İkinci hipoklorit ağartması sonucunda ise standartlarda istenen minimum parlaklık değerini %10 ve %15 hipoklorit ile ağartılan kızılçam hamurları vermiştir. Ekonomiklik ve çevre sorunları göz önünde bulundurulduğunda yazı tabı kağıdı üretiminde %10 hipoklorit ile ağartılan kağıt hamurları kullanılmıştır.

Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.7'ye göre yazı tabı kağıdı üretimi için kullanılacak kızılçam hamurlarının optimum ağartma koşulları aşağıda verilmiştir.

Ksilanaz Enzim Miktarı	: 15 U/g
Oksijen Basıncı	: 7 bar
Alkali Ekstraksiyonu	: %5
1. Hipoklorit Oranı	: %10
Alkali Ekstraksiyonu	: %5
2. Hipoklorit Oranı	: %10

### 5.3.2. Buğday sapı hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.8'de buğday sapsarı hamurlarına belirli koşullarda uygulanan ağartma işlemleri sonrası elde edilen verim ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 5.8. Ağartma işlemleri sonrası buğday sapı hamurlarına ait optik özellikler

Ağartma Koşulları		Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarıklık (E313)	Verim (%)
Enzim (U/g)	0	43.78b	30.06b	44.41b	94.61
	5	44.41a	32.00a	43.52a	94.00
	10	44.46a	32.04a	43.56a	92.12
	15	44.45a	32.16a	44.16b	90.25
Oksijen (bar)	0	44.41d	32.00d	43.52d	-
	3	51.08c	35.52c	42.80bc	93.03
	5	53.86b	37.64b	41.95b	91.63
	7	55.79a	39.63a	40.25a	90.21
1. Hipoklorit (%)	0	55.67c	39.41c	41.20d	-
	5	64.96b	48.42b	30.26c	76.26
	10	71.35a	59.13a	22.51b	74.51
	15	73.16a	62.78a	18.26a	71.26
2. Hipoklorit (%)	0	71.35	59.13	22.51	74.51
	5	77.16b	70.26bc	6.66b	75.16
	10	78.91b	72.21b	6.04b	74.36
	15	80.54a	76.23a	4.86a	73.15

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 5.8 incelendiğinde, buğday sapı hamurlarına uygulanan ksilanaz enziminin yapılan Duncan testi sonucunda optik özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu görülmektedir.

Ksilanaz enzimi kağıt hamurunda bulunan hemiselüloz ve lignin arasındaki kovalent bağlarını kırarak lignin ve kromoforları açığa çıkarmaktadır. Ayrıca, pişirme işlemi sonrasında lifler üzerine yeniden çökelen ksilanı tekrar polimerleşmesini sağlamak ve sonraki ağartma kademelerinde ağartıcı kimyasallarını nüfusunu kolaylaştırmaktadır. Ancak, hamur içerisinde bulunan hemiselülozları çözerek verim kaybına da neden olmaktadır. Çizelge 5.8 incelendiğinde beyazlık ve parlaklık değerleri üzerine ksilanaz enziminin 5, 10 ve 15 U/g kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Sarılık değerlerinde ise 5 ve 10 U/g kullanımında ve 0 ve 15 U/g kullanımında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Ksilanaz enziminin 5, 10 ve 15 U/g kullanımı ile kağıt hamur verimi sırasıyla %0.6, %2.6 ve %4.6 oranında azalmıştır. Yapılan bu değerlendirmeler sonucunda buğday sapı hamurlarına 5 U/g ksilanaz enziminin uygulanması optimum sonuçları vermektedir.

Oksijen ağartmasının buğday sapı kağıt hamurlarının optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 5.8'de görülmektedir. 7 bar oksijen kullanımı ile buğday saplarının beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla 11.38 ve 7.63 birim artarken sarılık değeri ise 3.27 birim azalmıştır. Çevre dostu ve ekonomik olması oksijen ağartmasının ağartma kademesi olarak kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Ekonomik olması ve buğday sapı hamurlarının optik özelliklerini iyileştirmesinden dolayı buğday sapı hamurlarının ağartılmasında 7 bar oksijenin kullanılması en iyi sonuçları vermektedir.

Farklı koşullarda hipoklorit ağartmasının kağıt hamurlarının optik özellikleri üzerine etkisi incelendiğinde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıda Çizelge 5.8'de görülmektedir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre beyazlık ve parlaklık değeri üzerine %10 ve %15 hipoklorit kullanımında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Farklı oranlarda hipoklorit ağartması sonrası elde edilen verimler sırasıyla %76.3, %74.5 ve %71.26 oranlarında bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlara göre yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılacak olan buğday sapı hamurlarının optik özellikleri ilgili standarda uymamaktadır. Bu nedenle Duncan testi sonuçları ve ekonomiklik göz önünde bulundurularak %10 hipoklorit ağartmasına uğratılmış hamurlar önce alkali ekstraksiyonuna daha sonra tekrar farklı koşullarda (%5, %10 ve %15) ikinci bir hipoklorit ağartmasına tabi tutulmuşlardır. İkinci hipoklorit ağartması sonucunda ise standartlarda istenen minimum parlaklık değerini

%15 hipoklorit ile ağartılan buğday sapı hamurları vermiştir. Bu nedenle yazı tabı kağıdı üretiminde bu koşulda ağartılan kağıt hamurları kullanılmıştır.

Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.8'e göre yazı tabı kağıdı üretimi için kullanılacak buğday sapı hamurlarının optimum ağartma koşulları aşağıda verilmiştir.

Ksilanaz Enzim Miktarı	: 5 U/g
Oksijen Basıncı	: 7 bar
Alkali Ekstraksiyonu	: %5
1. Hipoklorit Oranı	: %10
Alkali Ekstraksiyonu	: %5
2. Hipoklorit Oranı	: %15

### 5.3.3. Atık ofis kağıt hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.9'da atık ofis kağıt (AOK) hamurlarına belirli koşullarda uygulanan ağartma işlemleri sonrası elde edilen verim ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 5.9. Ağartma işlemleri sonrası atık ofis kağıt hamurlarına ait optik özellikler

Ağartma Koşulları	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarıklık (E313)	Verim (%)	
Enzim (U/g)	0	74.28a	93.09b	-30.99b	94.66
	5	74.01ab	93.00b	-31.07b	84.50
	10	74.25ab	93.67a	-31.66a	83.46
	15	74.44b	93.90a	-31.64a	83.73
Oksijen (bar)	0	74.25bc	93.67a	-31.66a	-
	3	74.75b	92.95b	-27.28b	94.15
	5	75.06ab	92.41b	-26.76b	93.45
	7	75.88a	92.88ba	-25.49bc	93.06
FAS (%)	0	75.88b	91.88b	-25.49a	-
	0.4	81.36a	93.32a	-17.81b	87.45
	0.6	81.59a	93.76a	-18.11b	85.53
	0.8	81.61a	92.23a	-15.83c	84.68

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 5.9 incelendiğinde enzim uygulamasının AOK kağıt hamurları üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Duncan testi sonuçlarına göre beyazlık değerleri üzerine 0, 5 ve 10 U/g ile 5, 10 ve 15 U/g enzim kullanımında, parlaklık değerleri üzerine 10 ve 15 U/g ile 0 ve 5 U/g enzim kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Ksilanaz enzimi bir sonraki ağartma kademesi olan oksijen ağartmasında etkili olduğu için Çizelge 5.9'a ve Duncan testi sonuçlarına göre 10 U/g enzim kullanımı optimum sonuçları vermiştir.

Oksijen ağartması ile atık ofis kağıtlarının beyazlık ve parlaklık değerleri artarken sarılık değerleri olumsuz yönde etkilenmiştir. Atık ofis kağıtları sarılık değerini düşüren optik beyazlatıcı ve çivit boya gibi maddeler içerdiği için oksijen ağartması kademesinde bu maddeler uzaklaşmakta ve dolayısı ile sarılık değerleri olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu nedenle başta bu işleme gerek duyulmadığı düşünülse de bir sonraki ağartma kademesi olan FAS ağartmasında daha çok mürekkep ve boyar maddeler uzaklaştırıldığı için oksijen ağartmasının faydası bu kademedede anlaşılmaktadır. Bu nedenle yapılan değerlendirmeler ve Duncan testi sonuçlarına göre atık ofis kağıtlarının ağartılmasında 7 bar oksijen kullanımı en uygun koşul olarak kabul edilmiştir.

Oksijen ağartması sonrası AOK hamurlarının farklı oranlarda FAS ağartmasına uğratılmasının optik özellikler üzerine anlamlı bir etkiye sahip olduğu yukarıda Çizelge 5.9'da görülmektedir. FAS ağartması ile AOK hamurlarında bulunan mürekkep ve boyar maddelerin büyük bir kısmı uzaklaştırılmaktadır. Bu sayede daha temiz kağıt hamurları elde edilmektedir. AOK hamurlarının ağartılmasında beyazlık ve parlaklık üzerine %0.4, %0.6 ve %0.8 FAS kullanımında, sarılık değerleri üzerine ise %0.4 ve %0.6 FAS kullanımında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Sarılık değerlerindeki düşüşler daha önce de bahsedildiği gibi AOK hamurlarının içerdiği optik beyazlatıcı ve çivit boyaların uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan değerlendirmelere göre AOK hamurlarının ağartılmasında %0.4 FAS kullanımı optimum sonuçları vermektedir.

FAS ağartması ile elde edilen kağıt hamurlarının optik özelliklerinin yazı tabı kağıdı üretimi için yeterli olduğu ve bu nedenle bir sonraki ağartma kademesi olan peroksit ağartmasına gerek duyulmadığı anlaşılmıştır. Atık ofis kağıtlarına son kademe olarak %0.4 FAS ağartması uygulanarak elde edilen kağıt hamurları yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılmıştır.

Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.9'a göre yazı tabı kağıdı üretimi için kullanılacak AOK hamurlarının optimum ağartma koşulları aşağıda verilmiştir.

Ksilanaz Enzim Miktarı	: 10 U/g
Oksijen Basıncı	: 7 bar
FAS Oranı	: %0.4

#### **5.3.4. Atık gazete hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi**

Aşağıda Çizelge 5.10'da atık gazete kağıt (AGK) hamurlarına belirli koşullarda uygulanan ağartma işlemleri sonrası elde edilen verim ve optik özellikler verilmiştir. AGK



hamurlarına belirli oranlarda enzim uygulamasının kağıt hamurlarının optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı Çizelge 5.10'da görülmektedir.

Çizelge 5.10. Ağartma işlemleri sonrası atık gazete kağıt hamurlarına ait optik özellikler

Ağartma Koşulları	Beyazlık (%ISO)	Parlaklık (%ISO)	Sarıklık (E313)	Verim (%)	
Enzim (U/g)	0	47.75a	42.36a	15.27b	91.11
	5	47.92a	42.37a	15.54b	86.57
	10	47.86a	42.42a	15.33ab	86.54
	15	48.04a	42.53a	15.08a	86.85
Peroksit (%)	0	47.75c	42.36c	15.27c	-
	3	54.26b	45.23b	19.85ab	90.05
	5	56.41b	47.22b	19.76ab	89.56
	7	58.81a	49.94a	19.70a	88.83
FAS (%)	0	58.81c	49.94c	19.70c	-
	0.4	66.02b	58.07b	15.22b	88.78
	0.6	66.30b	59.11b	13.52a	86.52
	0.8	67.06a	60.10a	12.99a	86.86

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Duncan testi sonuçlarına göre sarılık değeri üzerine 0, 5 ve 10 U/g ile 10 ve 15 U/g ksilanaz enzimi kullanıldığında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Bir sonraki ağartma kademesindeki etkisinin belirlenmesi için AOK hamurlarına 15 U/g enzim uygulanmıştır. Ancak sonraki kademedeki optik özellikler incelendiğinde AGK hamurlarına enzim uygulamasının herhangi bir etkisinin olmadığı ve hatta bu değerleri olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir (Çizelge 4.26). Bu nedenle AGK hamurlarının ağartılmasında enzim uygulaması gerçekleştirilmemiştir.

AGK hamurlarına ilk kademedeki oksijen ağartması uygulanmış ancak ağartma sonrası elde edilen kağıt hamurlarının optik özelliklerinde belirgin düşüşler olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.27). Bu nedenle oksijen kademesi yerine peroksit ağartma kademesi kullanılmıştır. AGK hamurlarının farklı koşullarda peroksit ile ağartılması sonucu elde edilen optik özellikler üzerine peroksit ağartmasının anlamlı bir etkisini olduğu yukarıda Çizelge 5.10'da görülmektedir. Duncan testi sonuçlarına göre beyazlık ve parlaklık üzerine %7 peroksit kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle AGK hamurları optimum sonuçları veren %7 peroksit ağartmasına uğratılmış ve bir sonraki ağartma kademesi olan FAS ağartmasında bu hamurlar kullanılmıştır.

Duncan testi sonuçları incelendiğinde optik özellikler üzerine %0.8 FAS kullanımında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. AGK hamurlarının %0.8 Fas ile ağartılması ile beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %14 ve %20.3 oranlarında artarken sarılık değeri %34 oranlarında azalmıştır. Çizelge 5.10 ve yapılan değerlendirmeler dikkate alındığında %0.8 FAS ağartması optimum sonuçları vermiştir.

Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.10'a göre gazete kağıdı üretimi için kullanılacak AGK hamurlarının optimum ağartma koşulları aşağıda verilmiştir.

Peroksit Oranı : %7  
FAS Oranı : %0.8

#### 5.4. Birincil ve İkincil Liflerin Optimum Karışım Oranlarının Belirlenmesi

Birincil ve ikincil liflerin farklı oranlarda karışımlarının üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum karışım oranlarının belirlenmesi için yazı tabı kağıdı üretiminde atık ofis kağıt hamurlarına belirli oranlarda katılan ağartılmış buğday sapı ve kızılçam hamurlarının, test liner ve fluting kağıdı üretiminde eski oluklu mukavva kağıt hamurlarına belirli oranlarda ilave edilen buğday sapı ve kızılçam hamurlarının, gazete kağıdı üretiminde ise belirli oranlarda CTMP liflerinin ilavesinin kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir.

##### 5.4.1. Yazı tabı kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi

Ağartılmış buğday sapı ve kızılçam hamurları ile AOK hamurları belirli oranlarda karıştırılarak üretilen yazı tabı kağıtlarının Çizelge 4.38'de belirtilen TS 11610:2017 standartlarına göre Çizelge 4.36 ve Çizelge 4.37 incelendiğinde uygun karışım oranları aşağıda Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Yazı tabı kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları

	Atık Ofis Kağıdı Hamuru (%)	Buğday Sapı Hamuru (%)	Kızılçam Hamuru (%)
1	90	10	-
2	75	25	-
3	70	30	-
4	95	-	5
5	70	5	25
6	70	10	20

Çizelge 5.11 incelendiğinde, birincil ve ikincil liflerden 6 farklı karışım oranı ile standartlara uygun yazı tabı kağıdı üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Ülkemizde yazı tabı kağıdı üretimi için kullanılan ağartılmış liflerin tamamı yurt dışından ithal edilmektedir. Aynı zamanda ülkemizin yazı tabı kağıdı üretim ve tüketim miktarları karşılaştırıldığında 2017 yılında 346.462 ton üretim gerçekleştirilirken tüketim miktarı bunun 3.5 katı daha fazla olup yaklaşık 1.25 milyon tondur. Bu veriler incelendiğinde ülkemiz yazı tabı kağıdı için hem dışarıdan hammadde hem de nihai ürün olan yazı tabı kağıdı ithal etmektedir. Dolayısıyla yazı tabı kağıdı açısından ülkemiz tamamen dışarıya bağlıdır. 2018 yılında gerçekleşen Türk Lirası'nın döviz karşısındaki kaybı ve Çin'in ihracat yerine ithalata başlamasıyla ağartılmış selüloz fiyatındaki artış ülkemizde yazı tabı kağıdının fiyatını neredeyse 3 kat arttırmıştır. 2015 yılında bir ton ağartılmış selüloz yaklaşık 1.600 TL'den ithal edilirken 2018 yılında selülozun fiyatı 5.000 TL'ye kadar çıkmıştır. Ülkemizin ağartılmış selüloz temininde dışarı bağımlı olduğu için döviz kurundaki oynamalardan dolayı üç yılda yaklaşık ton başına 3.400 TL fark ödemiştir. Üretilen yazı tabı kağıdı miktarının yaklaşık 350 bin ton olduğu düşünülürse bu fark ekonomik açıdan oldukça ciddi bir anlam ifade etmektedir.

Ülkemizde atık kağıtlar genellikle oluklu mukavva kağıtları, gri karton, alçıpan kağıdı ve masura gibi kağıtların üretiminde değerlendirilmekte olup yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılmamaktadır. Ayrıca, geri dönüşüm fabrikaları ile yapılan görüşmeler doğrultusunda atık ofis kağıtlarının diğer kağıtlardan daha ucuza alınmakta olduğu tespit edilmiştir. Son derece önemli ve değerli olan atık ofis kağıt kağıtları genellikle gri karton üretiminde değerlendirilmektedir. Gri kartonun tonunun satış fiyatı ise yaklaşık 1.850 TL'dir. Dolayısıyla 5.000 TL değerindeki atık ofis kağıdı geri dönüştürülerek 1.850 TL değerindeki gri kartona dönüştürülmektedir. Hammaddeyi dışarıdan ithal ederek yüksek miktarlarda ekonomiye zarar verirken, ülkemizde bulunan atık ofis kağıtlarından ofis kağıdı üretmek yerine ambalaj kağıtları üretilerek katma değeri düşük ürünlere dönüştürülmektedir.

Yapılan bu tez çalışması ile atık ofis kağıtlarının geri dönüştürülerek tekrar yazı tabı kağıdı üretiminde değerlendirilmesi için hamurlaştırma, mürekkep giderme ve üç kademe ağartma işlemi yeterli olmaktadır. Ülkemizde atık ofis kağıt hurdalarının tonu yaklaşık 400 TL'ye satılmaktadır. Dolayısıyla atık ofis kağıtlarından tekrar yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılan kimyasallar ve tüketilen enerji miktarı dikkate alınırca yaklaşık 2.500 TL/ton maliyet oluşmaktadır. Dışarıdan alınan ağartılmış selüloz fiyatının neredeyse yarısı ile ülkemizdeki atık ofis kağıtlarından tekrar ağartılmış selüloz elde edilebilmektedir.

İkincil lifler geri dönüşüm esnasında kısalmakta ve gevreklemektedir. Bu nedenle direnç özellikleri birincil liflere göre daha düşük çıkmaktadır. Atık ofis kağıtlarından yazı tabı kağıdı üretiminde meydana gelebilecek direnç kayıpları sağlamlık veren kimyasallar ya da birincil lif ilavesi ile giderilebilmektedir. Bu çalışmada da kullanılan ve ülkemizde oldukça fazla miktarda üretilen ve yetişen buğday sapları ve kızılçam odunlarından üretilen ağartılmış selülozlar atık ofis kağıtlarına belirli oranlarda ilave edilerek geri dönüşüm sırasında azalan direnç özellikleri bertaraf edilebilmektedir.

#### 5.4.2. Oluklu mukavva kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi

Ağartılmamış buğday sapı ve kızılçam hamurları ile EOM hamurları belirli oranlarda karıştırılarak üretilen 110 gramajındaki test liner kağıtlarının Çizelge 4.41’de belirtilen TS 12728:2001 standartlarına göre Çizelge 4.39 ve Çizelge 4.43 incelendiğinde uygun karışım oranları aşağıda Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Test liner kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları

	Eski Oluklu Mukavva Hamuru (%)	Buğday Sapı Hamuru (%)	Kızılçam Hamuru (%)
1	95	5	
2	90	10	
3	85	15	
4	80	20	
5	75	25	
6	70	30	
7	80	-	20
8	75	-	25
9	70	-	30
10	70	25	5
11	70	20	10
12	70	15	15
13	70	10	20
14	70	5	25

Çizelge 5.12 incelendiğinde, birincil ve ikincil liflerden 14 farklı karışım oranı ile standartlara uygun 110 gramajında test liner kağıdı üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca sadece buğday sapı (%100) ve kızılçam (%100) hamurlarından üretilen test liner kağıtları Çizelge 4.41’de verilen ilgili standartlar ile örtüşmektedir.

Ağartılmamış buğday sapı ve kızılçam hamurları ile EOM hamurları belirli oranlarda karıştırılarak üretilen 90 gramajındaki fluting kağıtlarının Çizelge 4.42’de belirtilen TS 12728:2001 standartlarına göre Çizelge 4.40 ve Çizelge 4.44 incelendiğinde uygun karışım

oranları aşağıda izelge 5.13’de verilmiştir. Çizelge 5.13 incelendiğinde, birincil ve ikincil liflerden sadece 2 farklı karışım oranı ile standartlara uygun 90 gramajında fluting kağıdı üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Çizelge 5.13. Fluting kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları

	Eski Oluklu Mukavva Hamuru (%)	Buğday Sapı Hamuru (%)	Kızılçam Hamuru (%)
1	70	30	-
2	70	5	25

Karışım oranları sonucu üretilen kağıtların büyük bir çoğunluğunun CMT ve CCT değerleri standartlarda minimum değerler ile örtüşmemektedir. Ancak, sadece buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen fluting kağıtları izelge 4.42’de belirtilen standartlar ile örtüşmektedir.

Ülkemizde daha önce bahsedildiği gibi çoğunlukla atık kağıtlar oluklu mukavva kağıtlarının üretiminde değerlendirilmektedir. Ancak, atık kağıtlar kalitesi ve özelliklerine göre en fazla 4-6 kez geri dnştşlebilir. Geri dönüşüm sırasında meydana gelen hornifikasyon olarak da adlandırılan liflerin bağ yapma kabiliyeti ve yüzey alanları azalmaktadır. Dolayısıyla üretilen kağıtların direnç özellikleri düşmekte ve geri dönüşüm sayısı arttıka istenilen özellikleri elde etmek zorlaşmaktadır. Bu nedenle, oluklu mukavva kağıdı üretiminde direnç arttırıcı kimyasallar kullanılmakta olup hem mali hem de çevresel sorunlar artmaktadır.

Yapılan bu çalışmada geri dnştşlen eski oluklu mukavvalardan üretilen test liner ve fluting kağıtların direnç özellikleri buğday sapı ve kızılçam hamurlarından elde edilen kağıtlardan daha düşük çıkmaktadır. Ayrıca, TS 12728:2001 standardında belirtilen minimum değerlerin altında fiziksel özelliklere sahiptir. Bu nedenle eski oluklu mukavvaların tek başına kullanılmasıyla üretilen test liner ve fluting kağıtların piyasaya arzı ve alıcı bulması oldukça zordur. Bu çalışmada buğday saplarından ve kızılçam yongalarından elde edilen ağartılmamış kağıt hamurları eski oluklu mukavva ile belirli oranlarda karıştırılarak test liner ve fluting kağıtları üretilmiştir. Üretilen kağıtların özellikleri incelendiğinde büyük bir kısmının ilgili standartlarda belirtilen değerlerin üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Ülkemizde atık kağıtların geri kazanım oranı 2010 yılında %41.8 iken 2017 yılında bu oran 55’e kadar çıkmıştır. Dolayısıyla lkemizde tüketilen kağıtların neredeyse yarısı geri kazanılabilmektedir. Bu nedenle her geçen yıl ülkemizde atık kağıt temininde sıkıntı

yaşanmakta olup bu sıkıntı ağartılmış selülozda olduğu gibi yine dışarıdan ithal edilerek giderilebilmektedir. Ülkemizde geri dönüşüm oranının arttırmak için yapılan çalışmaların arttırılması, toplumun bilinçlendirilmesi ve geri dönüşüme teşviğin arttırılması gerekmektedir.

Ülkemizde birincil lif üretimi yıllık 120 ton olup bu miktar kağıt üreticileri için oldukça azdır. Çalışmada da kullanılan buğday sapı ve kızılçam yongaları değerlendirilerek yıllık üretim kapasitesinin arttırılması kağıt üreticilerin taleplerinin karşılanmasında ve ekonominin geliştirilmesinde önemli bir yer tutacaktır. Zira geri dönüşüm sırasında liflerde meydana gelen hornifikasyon olayından dolayı gün geçtikçe istenilen direnç özellikleri sağlanamayacak ve birincil life ihtiyaç duyulacaktır.

#### **5.4.3. Gazete kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi**

Yapılan bu çalışma sonucunda, atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının hem optik hem de fiziksel özellikleri oldukça iyi olmasından dolayı CTMP hamurları ile yapılan tüm karışımlarından elde edilen gazete kağıtlarının istenilen özellikleri verdiği tespit edilmiştir. Sadece CTMP ile üretilen gazete kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri istenilen düzeyin altında kalmaktadır.

SKSV'den alınan veriler doğrultusunda ülkemizde gazete kağıdı üreten ve ithal eden SEKA fabrikalarının özelleştirilmesinden ve kapatılmasından sonra gazete kağıdı üretilmemektedir. Ülkemizde 2017 yılında yaklaşık 224 bin ton gazete kağıdı tüketimi gerçekleştirilmiş olup tamamı ithal edilmiştir. Gazete kağıdı yaklaşık 1.100 TL/ton ile ülkemize ithal edilmektedir. Ülkemiz gazete kağıdı için yıllık 288 milyar TL harcayarak ülke ekonomisini olumsuz etkilemekte ve dışa bağımlılığından dolayı döviz kurundaki oynamalardan hemen etkilenmektedir. Zira 2018 yılı bunun bir göstergesi olup bu yılda döviz kurlarındaki yüksek artış ve TL'nin değer kaybı ile birçok ulusal gazete firmaları gazete kağıtlarındaki fiyat artışlarından dolayı basımı durdurmuş bir kısmı da dijital ortama taşınmıştır.

Gelişmiş ve gelişmekte olan birçok ülkede en fazla geri dönüşümü yapılan ürün oluklu mukavva ve kartondan sonra gazete kağıdıdır. Ülkemizde ise maalesef atık gazete kağıtları ofis kağıtlarında olduğu gibi gri karton gibi kağıtların üretiminde değerlendirilmektedir. Atık kağıtların kendisinden kendisinin üretilmesi anlayışıyla atık gazete kağıtlarından tekrar gazete kağıdı üretilmesi hem maliyet açısından uygun olmakta hem de dışa bağımlılığı azaltmaktadır.

Gazete kağıdı üretiminde çoğunlukla CTMP gibi mekanik hamurlar kullanılmakta olup istenilen direnç ve baskı özelliklerini sağlamak için belirli miktarda kimyasal hamur ilavesi de yapılmaktadır. Mekanik yöntemlerle kağıt hamuru üretimi oldukça kolay olup %90-98 verimde çalışılabilmektedir. Ülkemizde yıllık bitkilerden ve odunlardan CTMP hamurları üretilmemektedir. Çevre dostu ve ekonomik olan bu yöntem ile üretilecek kağıt hamurlarından gazete kağıdı üretimi ülke ekonomisi ve dışa bağımlılık açısından oldukça önemlidir.

### 5.5. Maliyet Analizi

Aşağıda Çizelge 5.14'te çalışmadaki yöntemler kullanılarak 1 ton gazete kağıdını, ağartılmış ve ağartılmamış kağıt hamurlarını üretmek için belirlenmiş yaklaşık maliyet değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.14. Çalışmadaki yöntemler kullanılarak üretilecek 1 ton ağartılmış, ağartılmamış ve gazete kağıt hamur üretiminin yaklaşık maliyeti

Hamur Çeşidi	Ağartılmış Hamur		Ağartılmamış Birincil Hamur	Gazete Kağıdı
	Odun ve Yıllık Bitki	Atık Ofis Kağıdı	Odun ve Yıllık Bitki	Atık Gazete Kağıdı
Hammadde	500	600	500	300
Enzim ve Kimyasal	1000	300	500	150
Su ve Elektrik	200	110	200	75
İşçilik	200	150	200	100
Genel Yönetim Giderleri	40	40	40	40
Diğer Üretim Giderleri	70	70	70	70
Finansman ve Amortisman	50	50	50	50
Toplam	2060	1320	1560	785
Güncel Piyasa Fiyatları	5000-5500		2500-3000	1100-1300

Çalışmada kullanılan yöntemler ile odun ve yıllık bitkilerden üretilecek 1 ton ağartılmış kağıt hamurunun üretim maliyeti güncel piyasa ile karşılaştırıldığında yaklaşık %59, atık ofis kağıtlarından elde edildiği takdirde ise yaklaşık %74 daha düşüktür. Ağartılmamış hamur üretiminde ise güncel piyasanın neredeyse yarısı kadar maliyet çıkmaktadır. Yine gazete kağıdı üretiminde çalışmada kullanılan yöntemler kullanıldığında piyasa değerinden yaklaşık %35 daha düşük maliyet ile istenilen özelliklerde gazete kağıdı üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

## 5.6. Öneriler

1. Ağartılmış ve ağartılmamış birincil liflerin ithal edilmek yerine ülkemizde bol miktarda bulunan buğday saplarından ve kızılçam odunundan üretilerek hem ülke ekonomisine katkı sağlayabilir hem de dışa bağımlılığı azaltabilir.
2. Bor madeni açısından oldukça zengin olan ülkemizde  $\text{KBH}_4$  gibi borlu bileşikler birincil lif üretiminde ve ağartma işlemlerinde değerlendirilerek katma değeri yüksek ürünler elde edilebilir.
3. Yurt dışından yüksek fiyatlar ile ithal edilen ağartılmış lifler yerine ülkemizde hali hazırda bulunan atık ofis kağıtlar, geri dönüşüm sistemine mürekkep giderme ve ağartma ünitelere kurularak tekrar ağartılmış lif olarak elde edilebilir.
4. Ülkemizde üretilmeyen gazete kağıtları, atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonrası ağartılması ile tekrar elde edilerek ithalat miktarı azaltılabilir.
5. Atık kağıtların geri dönüşüm sayısı arttıkça üretilen kağıtların direnç özellikleri azalmaktadır. Tüketilen kağıt ve karton miktarının ülkemizde yıl geçtikçe arttığı düşünülürse ileride geri dönüşüm sonrası üretilen kağıtların hem verim hem de direnç özellikleri azalabilir. Bu nedenle atık kağıtlar ile birincil liflerin karışımı direnç ve verimde meydana gelen kayıpları önleyebilir.
6. Atık kağıtlardan çoğunlukla üretilen oluklu mukavva kağıtlarının üretimi sırasında çok miktarda kullanılan kimyasallar, birincil lif ilavesi ile daha az kullanılabilir. Böylece hem su ve toprak kirliliği hem de kimyasal maliyeti azaltılabilir.
7. Mürekkep giderme ve ağartma işlemlerinde kullanılan enzimler kombine şeklinde ya da sıralı bir şekilde uygulanarak daha etkin bir sonuç elde edilebilir.
8. Çevre dostu ve biyolojik olan enzimlerin kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde değerlendirilmesi hem maliyeti düşürmekte hem de kullanılan kimyasal madde miktarını azaltarak çevre kirliliğini azaltmaktadır. Bu nedenle özellikle ağartma işlemlerinde çeşitli enzimler kullanılabilir.



## KAYNAKLAR

- Abdel-Aal, M.A., 2013. Effect of cooking time, active alkali concentration and refining process on the pulping and papermaking properties of buttonwood residues (*Conocarpus erectus* L.). *World Applied Sciences Journal*, 27(1):01-09.
- Agarwal, S., Genco, J.M., Miller, W., 1998. Medium-consistency oxygen delignification kinetics and tower design. In Brogdon, B. (ed.), *Innovative Advances in the Forest Products Industries*, AIChE Symposium Series No. 319, 94, pp. 32–46.
- AGED, 2018. 2016 Bölgesel Atık Kağıt Geri Dönüşüm Bilgi Sistemi (GBS) Raporu. Atık Kağıt ve Geri Dönüşümcüler Derneği ve İktisadi İşletmesi, İstanbul.
- Akbarpour, I., Ghaffari, M., Ghasemian, A., 2013. Deinking of Different Furnishes of Recycled MOW, ONP, and OMG Pulps in Silicate-Free Conditions Using Organic Complex of PHAAS , *Bioresources*, 8(1), 31-44.
- Akgül, M., 1997. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Organosolv Yöntemle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Akgül, M., Çöpür, Y., Temiz, S., 2007. A comparison of kraft and kraft-sodium borohydrate brutia pine pulps. *Building and Environment*, 42(7): 2586-2590.
- Akgül, M., Temiz, S., 2006. Determination of Kraft-NaBH<sub>4</sub> pulping conditions of Uludağ fir (*Abies bornmulleriana* Mattf.). *Pakistan Journal of Biological Science*, 9(13): 2493-2497.
- Anderson, J.R., Amini, B., 1996. Hydrogen Peroxide Bleaching. In: Dence, C.W., Reeve, D.W. (Eds.), *Pulp Bleaching-Principles and Practice*. Tappi Press, Atlanta, p. 411.
- Anonim, 1973. SCAN-test standards, Viscosity in cupri-ethylenediamin (CED) solution, SCAN-CM 15:88. Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee, Stockholm.
- Anonim, 1992. TAPPI Test Methods 1992-1993, Tappi Press, Atlanta, Georgia, USA.
- Anonim, 1999. ISO-5267-1, Pulps-Determination of drainability, Part 1: Schopper Riegler method, Second edition.
- Anonim, 2007. ASTM D1107-96 (2007), Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood.
- Anşin, R., 1994. Tohumlu Bitkiler Gymnospermae. KTÜ Orman Fakültesi Yay., No: 122/15, 262 s, Trabzon.
- As, N., 1992. Pinus Pinaster değişik ırklarının fiziksel, mekanik ve teknolojik özellikleri üzerine etkisi. İ.Ü. Fen Bil. Enst., Or. End. Müh. ABD, Odun Mek. ve Tek. Program›, Doktora Tezi, İstanbul.
- Ataç, Y., 2009. Bazı yapraklı ve iğne yapraklı ağaçların öz ve diri odunlarının kağıt özellikleri yönünden incelenmesi. Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Atchison, J.E., 1987. Data on non-wood plant fibers. In the secondary fibers and non-wood pulping, 3rd ed., ed. F. Hamilton, Chap. 3. Atlanta, GA: TAPPI Press.

- Ateş, S., 1999. Buğday (*Triticum durum* L.) Saplarından Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Atik, C., İmamoğlu, S., 2006. Odun yongalarının beyaz çürüklük mantar ile ön işlem yapılmasının polisülfür antrakininon kraft kağıt hamurunun dövme ve kağıt özelliklerine etkisi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 56(2): 93-107.
- Atkins, J., 2005. The forming section: beyond the fourdrinier. *Solutions!*, March, pp. 28–30.
- Backman, L., Gellerstedt, G., 1993. Reactions of Kraft Pulp with Alkaline Hydrogen Peroxide. In: *Proceedings, 7<sup>th</sup> International Symposium Wood and Pulping Chem*, vol. 1. p. 223.
- Bajpai, P., 1997. Enzymatic deinking. *Adv. Appl. Microbiol.*, 45:241-69.
- Bajpai, P., 1999. Application of enzymes in the pulp and paper industry. *Biotechnol. Progress*, 15 (2):147-157.
- Bajpai, P., 2010. *Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper*. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Canada.
- Bajpai, P., 2014. *Management of Pulp and Paper Mill Waste*. Springer Science + Business Media, New York.
- Bajpai, P., Bajpai, P.K., Kondo R., 1999. Pulp Bleaching with Xylanases. In: *Biotechnology for Environmental Protection in the Pulp and Paper Industry*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Barrett, T.H., 2008. *The Woman Who Discovered Printing*, Great Britain: Yale University Press.
- Battan, B., Sharma, J., Dhiman, S.S., Kuhad, R.C., 2007. Enhanced production of cellulasefree thermostable xylanase by *Bacillus pumilus* ASH and its potential application in paper industry. *Enzyme Microbial Technol.*, 41(6–7): 733-739.
- Behin, J., Mikaniki, M., Fadaei, Z., 2008. Dissolving pulp (alpha-cellulose) from corn stalk by kraft process. *Iranian J. Chem. Eng.*, 5:14-28.
- Behin, J., Vahed, S., 2007. Effect of alkyl chain in alcohol deinking of recycled fibers by flotation process, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 297(1), 131-141.
- Bektaş, İ., Tutuş, A., Eroğlu, H., 1999. A study of the suitability of calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) for pulp and paper manufacture. *Tr J Agric For* 23(3): 589-597.
- Bermek, H., Li, K., Eriksson, L., 2000. pulp bleaching with manganese peroxidase and xylanase: A synergistic effect. *Tappi Journal* 2000: 1-11.
- Berry, R., 1996. Oxidative Alkaline Extraction. In: *PulpBleaching: Principles and Practice*. C.W. Dence and D.W. Reeve, Eds., TAPPI Press: Atlanta, 1996.
- Biermann, C.J., 1993. *Essentials of Pulping and Papermaking*. San Diego: Academic Press, Inc. ISBN 0-12-097360-X.
- Bissoon, S., Christov L., Singh, S., 2002. Bleachboosting effects of purified xylanase from *Thermomyces lanuginosus* SSBP on bagasse pulp. *Process Biochem* 37: 567-572

- Blanchette, R.A., Burnes, T.A., Leatham, G.F., Effland, M.J., 1988. Selection of whiterot fungi for biopulping. *Biomass* 15:93-101.
- Borchardt, J.K., 1999. An Introduction to Deinking Chemistry, In: Paper Recycling Challenge-Deinking and Bleaching, 18-30.
- Bostancı, Ş., 1987. Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi. KTÜ Orman Fak., Yay.No. 114 / 13, Trabzon.
- Boydak, M., Dirik, H., Çalikoğlu, M., 2006. Kızılcımın (*Pinus brutia* Ten.) Biyolojisi ve Silvikültürü.Ormancılığı Geliştirme ve Orman Yangınları ile Mücadele Hizmetlerini Destekleme Vakfı Yay., 364 s, Ankara.
- Bozkurt, Y., 1971. Doğu Ladini (*Picea orientalis* Link. et Carr.) ile Toros Karaçamı (*Pinus nigra* var. *caramanica* (Loud.) Rehd.)'dan birer ağaçta lif morfolojisi üzerine denemeler. İ.Ü. Orman Fak. Derg., Seri A, 21(1): 70-93.
- Bozkurt, Y., Erdin, N., 1989. Odunsu lifler ve tanımı. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi, Seri B, 39(4).
- Bozkurt, Y., Göker, Y., Erdin, N., As, N., 1993. Datça kızılçamında anatomik ve teknolojik özellikler. Uluslararası Kızılcım Sempozyumu Bildiriler Metni. O.G.M. Baskı Tesisleri. s.628-635, Marmaris-Muğla.
- Buck, R.J., 2006. Fourdrinier: principles and practices. In:Tappi Papermakers Conference, 24-28 April, Session 15 13 pp, Atlanta.
- Casey, J.P., 1960. Pulp and Paper Vol:3, Interscience Publisher Inc., Newyork.
- Casey, J.P., 1961. Pulp and Paper. Vol:2, Papermaking, Second Print, Interseience publ., New York.
- Casey, J.P., 1979. Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, John Wiley and sons, Vol:1.
- Casey, J.P., 1996. Pulp and Paper, Vol I-III, Interscience Publishers Inc.
- Chandranupap, P., Somsri, K., Chandranupap, P., 2017. Effects of cellulase enzyme and nonionic surfactant on deinking of xerographic and laser-printed paper. Pure and Applied Chemistry International Conference, 2-3 Şubat, Bangkok-Tayland.
- Clark, J.A., 1978. Pulp Technology, Mille Freeman Publications, Inc. California.
- Cleveland, F.C., 1993. Pulping of Secondary Fibre. In: Secondary Fibre Recycling, Edited by Spangenberg. Tappi Press, Atlanta, 91-100.
- Cooper, W., Kurdin, J.A., 1987. Acronyms for Mechanical Pulp: Understanding the Alphabet Soup. Tappi Journal.
- Costa, C.A., Rubio, J., 2005. Deinking flotation: influence of calcium soap and surface-active substances, *Minerals EGINEERING*, 18(1), 59-64.
- Çiçekler, M., 2012. Anızların (Buğday Sapları) Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Çöpür, Y., Tozluoğlu, A., 2008. A comparison of kraft, PS, kraft-AQ and kraft-NaBH<sub>4</sub> pulps of Brutia pine. *Bioresource Technology*, 99(5):909-913.
- Dalarlan, C. ve H. Doğan, 1996. Saman+Kamış Selülozunun Oksijen ile Beyazlatılması. Lokman Hekim Sağlık Vakfı Yıllık Bülteni, s. 41-50, İstanbul.

- Dence, C.W., Reeves, D.W., 1996. Pulp Bleaching-Principles and Practice, Vol:1. Tappi Press, Atlanta, 512 p.
- Deneault, C., Robert, S., Leduc, C.L., 1995. Formamidine sulfinic acid used as a bleaching chemical on softwood TMP. Res. Chem. Intermed., 21(3-5): 521-533.
- Deniz, İ., Okan, O.T, Serdar, B., Şahin, H.İ., 2017. Kraft and modified kraft pulping of Bamboo (*Phyllostachys bambusoides*). Drewno, 60(600):79-94.
- Deqing, Z., Ya, D., Guanglin, F., Jie, Y., Lanlan, T., Jun, L., 2016. Chemical composition, fiber morphology and biological structure of tobacco stalks. Product Technology, Vol. 49: 80-86.
- Desai, D.I., Iyer, B.D., 2015. Biodeinking of old newspaper pulp using a cellulase-free xylanase preparation of *Aspergillus niger* DX-23, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 5(1), 78-85.
- Diesen, M., 1998. Economics of the Pulp and Paper Industry. In: Papermaking Science and Technology Series, Book 1. Published In Cooperation with The Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, Helsinki.
- Duran, N., Ferraz, A., and Mansilla, H., 1990. Biopulping : a new view on wood delignification. Arg. Biol. Tech. 33(2):295-315.
- Durmaz, L., 2010. Atık Kağıtların Kraft Ambalaj Kağıt Üretiminde Kullanımının Ürün Kalitesine Olan Etkisi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak.
- Dursun, S., 2011. Ht (High Temperature) Prosesinde Sodyum Klorit ile Pamuk Kasarı Şartlarının Geliştirilmesi. Lisans Bitirme Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü. Sakarya.
- El-Ashmawy, A. E., Fadl, M. H., Saleh, T. M., El-Meadawy, S. A., 1970. Soda-Oxygen Pulping of Bagasse and Rice Straw. Tappi, 60:109-111.
- Eom, T.J., Ow, S.S.K., 1990. Process for Removing Printing Ink from Wastepaper. German Patent GB 3,934,772.
- Erdönmez, İ., 2010. Kanola (*Brassica napus* L. ) saplarından modifiye kraft yöntemi ile kağıt hamuru ve kağıt üretimi üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Düzce Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce.
- Eriksson, K.E.L., 1990. Biotechnology in the pulp and paper industry. Wood Sci. Technol, 24:79-101.
- Erişir, E., Gümüşkaya, E., Kirci, H., Misir, N., 2015. Alkaline sulphite pulping of Caucasian spruce (*Picea orientalis* L.) chips with additions of NaBH<sub>4</sub> and ethanol. Drewno, 58(194):89-102.
- Eroğlu, H., 1980. O<sub>2</sub>-NaOH yöntemiyle buğday (*Triticum aestivum* L.) saplarından kağıt hamuru elde etme olanaklarının araştırılması, Doçentlik Tezi, Trabzon.
- Eroğlu, H., 1981. Oksijen alkali yöntemiyle odun yongalarının pişirilmesi ve kağıt hamurlarının ağartılması, KTÜ Orman Fakültesi Dergisi, Sayı 2, 314-315, Trabzon.
- Eroğlu, H., 1986. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, Yayın No: 90/6, Ders Notları 623 sayfa, Trabzon.

- Eroğlu, H., 2003. Kağıt ve Kağıt Fiziği Ders Notları, 144 sayfa, Trabzon.
- Eroğlu, H., Usta, M., 2004. Kağıt ve Karton Üretim Teknoloğisi. Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı, Cilt I-II, Trabzon, 839s.
- Eroğlu, H., Usta, M., Kırıcı, H., 1992. A Review of Oxygen Pulping Conditions of Some Non-Wood Plant Growing in Turkey, Tappi Pulping Conference, 215-22.
- Estes, T.K., Spankgenberg, R.J., 1993. Flowsheet Considerations in Secondary Fibre Recycling, edit by Spankgenberg, R.J. Tappi Press, Atlanta.
- Ezici, A.C., 2010. Pamuk saplarından (*Gossypium hirsutum* L.) kraft -sodyumborhidrür yöntemiyle kağıt hamuru ve kağıt üretim koşullarının belirlenmesi. Doktora Tezi, K.S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Fallon, K.C., 1994. In situ formation of formamidine sulfinic acid: an oxidative/reductive bleaching process for recycled fiber. In: TAPPI Pulping Conf. Proceedings, San Diego, p. 263.
- Fallows, J.D., 1995. Pulper and Pulper Screens. In Deinking Short Course, Atlanta, Tappi Press, pp 39-72.
- FAO, 2018. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT statistics database, erişim: <http://www.fao.org/faostat/en/>
- Farr, J.P., Smith, W.L., Steichen, D.S., 1992. Bleaching agents (survey). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., Vol. 4, Grayson M (ed.). Wiley, New York, p. 271.
- Fatehi,P., Tutus, A., Xiao, H., 2009. Influence of Soda-Air-AQ Pulping of Straw on Silica Precipitation, Paper Strength, and Performance of CPVA as a Dry Strength Additive. Ind. Eng. Chem. Res. 48:10190-10195
- Fengel, D., Wegener, G., 1989. Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter.
- Ferguson, L.D., 1992. Deinking Chemistry: Part 2. Tappi Journal, 75,8,49-57
- Feria, M.J., García, J.C., Pérez, A., Gomide, J.L., Colodette, J.L., López, F., 2012. Process optimization in kraft pulping, bleaching, and beating of leucaena diversifolia. BioResources, 7(1):283-297.
- Fredette, M.C., 1996. Pulp bleaching: principles and practice. Bleaching Chemicals: Chlorine Dioxide, Dence CW and Reeve DW (eds.). Tappi Press, Atlanta, p. 59.
- Gehr, V., 1997. Bleaching of secondary fibre stocks - What can the white magic achieve. Papier, 51(11): 580-585.
- Gençer, A., 2003. Buğday Saplarından (*Triticum aestivum* L.) KOH-Hava yöntemiyle kağıt Hamuru Üretimi ve Atık Suların Gübre Olarak Kullanım Olanaklarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Gençer, A., Eroğlu, H., Deniz, İ., 2005. Oksijen ve Havanın KOH ajanı Kullanılarak buğday Saplarından Kağıt Hamuru Üretimine Etkisi. ZKÜ Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 7(7):9-13.

- Gil, H.H.A., Dovale, A.M., Chala, V., Munoz, O.A., Casas, A.E., Quintana, G.C., Velasquez, J.A., 2013. Study of the enzymatic/neutral deinking process of waste photocopy paper. *O Papel*, 74(8): 61-65.
- Göksel, E., 1984. Kızılçam lif morfolojisi ve odunundan sülfat sellülozu elde etme Olanakları Üzerine Araştırmalar. İ.Ü. Yayın No: 3204, Orman Fakültesi Yayın No: 364, s.99, İstanbul.
- Göksel, E., 1986. Pamuk Saplarının Selüloz ve Kağıt Endüstrisinde Kullanım Olanakları Üzerine Araştırmalar. İ.Ü. Orman Fak. Derg. Seri A, 36(1): 38-54.
- Gratzl, J.S., 1987. Abbaureaktionen von Kohlenhydraten und Lignin durch chlorfreie Bleichmittel-Mechanismen sowie Möglichkeiten der Stabilisierung. *Das Papier* 41: 120-130.
- Gullichsen, J., 2000. Fiber Line Operations. In: Gullichsen, J., Fogelholm, C.-J. (Eds.), *Chemical Pulping-Papermaking Science and Technology*. Fapet Oy, Helsinki, Finland: Book 6A, p. A19.
- Gullichsen, J., Fogelholm, C.J., 2000. *Chemical Pulping, Book 6*. Published in Cooperation with the Finnish Paper's Engineers Association and TAPPI, Helsinki- Finland.
- Gülsoy S.K., Eroğlu H., 2011. Influence of sodium borohydride on kraft pulping of European black pine as a digester additive. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(4): 2441-2444.
- Gülsoy S.K., Oğuz, S., Uysal, S., Şimşir, S., Tas, M., 2016. The Influence of Potassium Borohydride (KBH<sub>4</sub>) On Kraft Pulp Properties of Maritime Pine. *Journal of Bartın Faculty of Forestry*, 18(2): 103-106.
- Gülsoy, S.K., Tüfek, S., 2013. Effect of chip mixing ratio of *Pinus pinaster* and *Populus tremula* on kraft pulp and paper properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(6):2304-2308.
- Gümüşkaya, E., Erişir, E., Kirci, H., Misir, N., 2011. The effect of sodium borohydride on alkaline sulfi te-anthraquinone pulping of pine (*Pinus pinea*) wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(13):8340-8343.
- Gürboy, B., 2000. Kağıdın Tarihçesi. *Laminart*, Sayı 8, Haziran-Temmuz 2000.
- Gürboy, B., 2007. Kuzey Kıbrıs'ta doğal olarak yetişen kızılçam (*Pinus brutia* ten.)'in lif morfolojisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi* , A(2): 119-127.
- Hafizoğlu, H., 1982. Orman Ürünleri Kimyası. KTÜ Orman Fakültesi, KTÜ Basımevi, Trabzon, 52:100-101.
- Hatch, R.S., 1963. *History of Bleaching*. Monograf No. 27, (W.H. Rapson, Ed.), Tappi Press, Atlanta, pp:1-7.
- Heise, O.U., Unwin, J.P., Klungness, J.H., Fineran, W.G., Sykes, M., Abubakr, S., 1996. Industrial scaleup of enzyme-enhanced deinking of nonimpact printed toners. *Tappi J.*, 79(3):207-212.
- Holik, H., 2000. Unit operation and Equipment in Recycled Fibre Processing in Recycled Fibre and Deinking Edit by Göttsching, L., Fapet Oy Publishing, Helsinki, 91-205.

- Hortling, B., Korhonen, M., Buchert, J., Sundquist, J., Viikari, L., 1994. The leachability of lignin from kraft pulps after xylanase treatment. *Holzforschung* 48: 441–446.
- Huş, S., 1969. Orman Mahsülleri Kimyası, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No. 1451, O.F. Yayın No. 150, İstanbul.
- İmamoğlu, S., 2002. Atık Kağıt Hamurlarının Formamidin Sülfirik Asit (FAS) ile Ağartılması. Doktora Tezi. İstanbul Üniversitesi. İstanbul.
- İmamoğlu, S., Kırıcı, H., Atik, C., Karademir, A., Aydemir, C., Peşman, E., 2009. Ofis Kağıtları Üzerine Ofset Baskı Makinesinde Basılan CMYK Renk Sistemine Ait Zemin Baskı Mürekkeplerinin Flotasyon Esaslı Sistemle Giderilmesi: Tübitak Kariyer, Proje No:106M292.
- İstek, A. ve Özkan, İ. 2008. Effect of sodium borohydride on *Populus tremula* L. kraft pulping. *Turkish of Journal Agriculture Foresryt*, 32: 131–136.
- İstek, A., Gönteki, E., 2009. Utilization of sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) in kraft pulping process. *Journal of Environmental Biology*, 30(6): 951-953.
- Jeffries, T.W., Klungness, J.H., Sykes M.S., Rutledge-Cropsey, K.R., 1994. Comparison of Enzyme-Enhanced with Conventional Deinking of Xerographic and Laser-Printed Paper. *Tappi Journal*, Vol. 77, no. 4, April 1994, p. 173.
- Kantelinen, A., Hortung, B., Sundquist, J., Linke, M., Viikari, M., 1993. Proposed mechanism of the enzymatic bleaching of kraft pulp with xylanases. *Holzforschung*, 47(4): 318-324.
- Karahan, S., 2012. Ultrasonik Enerji ve Enzim Kullanımının Lazer Baskılı Ofis Kağıtlarından Yüzdürme Esaslı Mürekkep Giderme İşlemi Üzerine Etkileri. Doktora Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş
- Khaustova, L.G., Ioffe, G.M., Pen, R.Z. ve Ignat'eva, N.I., 1971. Pulp from larchwood: kraft cooks of larchwood with liquors containing reducing agents and sulfur. *Izv. VUZ, Lesnoi Zh.* 14(3): 101–106.
- Kırıcı, H., 1996. Soda-Oksijen Yöntemiyle Göl Kamışından (*Phragmites communis* L.) Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, KTÜ Araştırma Fonu, No: 95.113.002.6, Trabzon.
- Kırıcı, H., 2003. Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, K.T.Ü., Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No:63.
- Kırıcı, H., Peşman, E., Kalyoncu, E.E., 2004. Kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu kademesinin sodyum perborat monohidrat ile takviye edilmesi. 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Sempozyumu, s:339-343, 23-25 Eylül, Eskişehir.
- Kim, T.J., Ow, S.S.K., Eom, T.J., 1991. Enzymatic Deinking Method of Waste Paper. *Tappi Pulping Conference*, Orlando FL.
- Kim, T.J., Ow, S.S.K., Eom, T.J., 1991. Enzymatic deinking method of waste paper. In *TAPPI Pulping Conference Proceeding*, 1023-1030.
- Kirk, T.K., Koning, J.W., Burgess, R. R., Akhtar, M., 1993. Biopulping : A glimpse of the future. *Forest Products Laboratory Research Paper*.
- Kleppe, P.J., 1970. *Kraft Pulping*, *Tappi*, 53(1), s: 35-47.

- Kocabey, Y., Otokopi Kağıtlarının Mürekkep Giderme Etkinliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Kolaylı, S., 1996. Soda-Hava Yöntemiyle Göl Kamışından (*Phragmites communis* L.) Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Koparan, İ., 2015. Kızıldağ (Pinus brutia ten.) ve Karaçam (Pinus nigra subsp. pallasiana) Kabuklarının Malçlama Tekniği Olarak Kullanım Olanakları. Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kramer, K.J., Masanet, E., Xu, T., Worrell, E., 2009. Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for the Pulp and Paper Industry: An ENERGY STAR® Guide for Energy and Plant Managers. Unknown Publisher.
- Kronis, J.D., 1997. Optimum conditions play major role in recycled fiber bleaching with FAS. In: Patrick, K.L. (Ed.), *Advances in Bleaching Technology*. Miller Freeman Books, CA, p. 104.
- Kurschner K., Hoffer. A., 1969. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Zellulose in Hölzern und Zellstoffen. *Technologie und Chemie der Papier- u. Zellstoff-Fabrikation*. 26: 125-139.
- Lachenal, D. (1976). Mécánismes Reactionels des Constituantts du Bois Au Cours des Cuissons Soude-Oxygene. *Synthese Bibliographique*, Atip, 30(6):203-212.
- Leask, R.A., Kocurek, M.J., 1987. *Mechanical Pulping (Volume 2 of Pulp and Paper MAnufacture Series)* Joint Textbook Committee.
- Leatham, G.F., Myers, G.C., Wegner, T.H., 1990. Biomechanical pulping of aspen chips: energy savings resulting from different fungal treatments. *Tappi J.* 73(5):197.
- Lee, C.K., Ibrahim, D., Ibrahim, C.O., Wan Rosli, W.D., 2011. Enzymatic and Chemical Deinking of Mixed Office Wastepaper and Old Newspaper: Paper Quality and Effluent Characteristics, *Bioresources*, 6(4), 3859-3875.
- Li, L., Lee, S., Lee, H., Youn, H., 2011. Hydrogen Peroxide Bleaching of Hardwood Kraft Pulp with Adsorbed Birch Xylan and Its Effect on Paper Properties. *Bioresources*, 6(1): 721-736.
- Lindholm, C.A., 1994. Alkaline extraction of ozone-bleached pulp, Part 5. Chlorine dioxide bleaching after various extraction treatments. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 9(1): 31-36.
- Lindstrom, L.A., 2003. Impact on Bleachability and Pulp Properties by Environmentally Friendly Bleaching Concepts. In: *Metso Paper Pulping Technology Seminar*. Hyderabad, India.
- Lopez, F., Ariza, J., Perez, I., Jmenez, L., 2000. Comparative study of paper sheets from olive tree wood pulp obtained by soda, sulphide or kraft pulping. *Bioresource Technology*, 71:83-86.
- Maan, P., Dutt, D., 2017. Reduction in pollution load in terms of AOX by using xylanase enzyme in bio-bleaching studies of *C. equisetifolia*. *Environ. Ecol.* 35: 1159-1163.
- Malinen, R., Fuhrmann, A., 1995. Recent trends in bleaching of chemical pulp. *Pap Puu*, 77(3): 78-83.



- Martin, N., Anglani, N., Einstein, D., Khrusvh, M., Worrell, F., Price, I.K., 2000. Opportunities to improve energy efficiency and reduce greenhouse gas emission in U.S. Pulp and Paper Industry. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, Report LBNL-46141.
- Mathur, S., Kumar, S., Rao N.J., 2005. Xylanase prebleaching of chemical pulps. *IPPTA J* 17(4):35-47
- Mayeli, N., Talaeipour, M., 2010. Effect of different HLB value and enzymatic treatment on the properties of old newspaper deinked pulp. *Bioresources*, 5(4): 2520-2534.
- McCool, M.A., 1993. Flotation Deinking in Secondary Fibre Recycling edited by Spankgenberg, R.J. Tappi Pres, Atlanta
- McDonough, T., 1992. Bleaching agents (pulp and paper). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4<sup>th</sup> ed., Grayson M. (ed.). Wiley, New York, p. 301.
- McDonough, T.J., 1990. Oxygen Delignification. In: *Tappi Bleach Plant Operations Short Course*. Hilton Head, SC.
- McDonough, T.J., 1996. Oxygen Delignification. In: Dence, C.W., Reeve, D.W. (Eds.), *Pulp Bleaching Principles and Practice*. Tappi Press, Atlanta, p. 213.
- McKee, R.C., 1971. Effect of repulping on sheet properties & fiber characteristics. *Paper Trade Journal*: 155 (5): 34.
- McKinney, R.W.J., 1995. *Technology of paper recycling*. BLACKIE A&P, pp: 401, ISBN 0-7514-0017-3.
- McKinney, R.W.J., 1995b. Wastepaper Preparation and Contaminant Removal: In *Technology of Paper Recycling*, Ed. McKinney, R.W.J., Blackie Academic and Professional Publication, London, 48-124.
- Meller, A., 1963. Retention of polysaccharides in kraft pulping. Part 1. The effect of borohydride treatment of *Pinus radiata* wood on its alkali stability. *Tappi*, 46(5): 317-319.
- Minor, J., 1994. Hornification. its origin and meaning. *Progress in Paper Recycling*, 3(2): 93-95.
- Mirov, N.T., 1967. *The Genus Pinus*. The Ronald Press Company, p 254, New York. (pp 602).
- Misra, N.D., 1973. A tentative method of grading hardwoods for chemical grade pulp. *Indian Pulp Pap.*, 27(10), 7-10.
- Morel, P.L., 1989. Secondary Fibre for Newsprint. *Proceedings of Tappi Pulping Conference*, Tappi Pres, Atlanta, 367-372.
- Morkbak, A., Zimmermann, Z., 1998. Deinking of mixed office paper, old newspaper and vegetable oil-based ink printed paper using cellulases, xylanases and lipases. *Prog. Paper Recycl.*, 8(2):14-21.
- Motta, F.L., Andrade, C.C.P., Santana, M.H.A., 2013. A review of xylanase production by the fermentation of xylan: classification, characterization and applications. *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization*, InTech.

- Nagar, S., Jain, R.K., Thakur, V.V., Gupta, V.K., 2013. Biobleaching application of cellulase poor and alkali stable xylanase from *Bacillus pumilus* SV-85S. *Biotech.* 3(4): 277-285.
- Nair, S.G., Sinphu, R., Shashidhar, S., 2010. Enzymatic bleaching of kraft pulp by xylanase from *Aspergillus sydowii* SBS 45. *Indian J Microbiol*, 50: 332-338.
- Nelson, P.J., Irvine, G.M., 1992. Tearing resistance in soda-AQ and kraft pulps, *Tappi Journal*, 75(1): 163-166.
- Neyişci, T., 1987. Kızılçamın Ekolojisi (Ed. Erol Öktem). Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yay., El Kitabı Dizisi 2, s. 23-56.
- Ni, Y., Sommerville J., van Heiningen A.R.P., 2001. Bleaching of recycled fibers by adding sodium borohydride to a peroxide reinforced oxygen stage. *Tappi Journal* 84(6):67.
- Nie, S., Zhang, K., Lin, X., Zhang, C., Yan, D., Liang, H., Wang, S., 2018. Enzymatic pretreatment for the improvement of dispersion and film properties of cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 181(2018): 1136-1142.
- Niehus, L., Henniges, U., Horsky, M., Prohaska, T., Potthast, A., Brückle, I., 2012. Reducing the risks of hydrogen peroxide bleaching in presence of iron ions in paper. *Restaurator*, 33:355-394.
- OGM, 2016. Oduna Dayalı Orman Ürünlerinin Üretim ve Pazarlama Faaliyetleri-2016. Orman Genel Müdürlüğü İşletme ve Pazarlama Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- OMÜD, 2015. Oluklu Mukavva Sanayicileri Derneği, Oluklu Mukavva El Kitabı. İstanbul.
- Önen, M.H., 2002. Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş., Sektörel Araştırmalar. Oluklu Mukavva Ambalaj Ürünleri.
- Özdemir, A., 2014. Linter Selülozun Ağartılması ve Temizlik Kağıdı Üretiminde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- Özden, Ö., İmamoğlu, S., 2001. The Impact of Secondary Fibre on Corrugated Board and Wastepaper Classification System. 2<sup>nd</sup> International Packaging Courses and Exhibition Proceedings, İzmir, 277-288.
- Patel, R.N., Grabski, A.C., Jeffries, T.W., 1993. Chromophore release from kraft pulp by purified streptomyces roseiscleroticus xylanases. *Appl Microbiol. Biotechnol.* 39(3): 405-412.
- Pathak, P., Bhardwaj, N.K., Singh, A.K., 2011. Optimization of chemical and enzymatic deinking of photocopier waste paper. *Bioresources*,6(1): 447-463
- Peşman, E., 2010. Atık Gazete ve Magazin Kağıtlarının Mürekkep Uzaklaştırma ve Ağartma Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Peşman, E., İmamoğlu, S., Kalyoncu, E.E., Kırcı, H., 2014. The Effects of Sodium Percarbonate and Perborate Usage on Pulping and Flotation Deinking Instead of Hydrogen Peroxide, *Bioresources*, 9(1), 523-536.
- Peter, B., 2007. Charles Fenerty and his Paper Invention. Toronto: Peter Burger, 2007. ISBN 978-0-9783318-1-8 pp.44-45.

- Pettersson, S.E., Rydholm, S.A., 1961. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps, Part 3. *Svensk Papperstidning*, 64(1): 4-17.
- Pikka, O., Vessala, R., Vilpponen, A., Dahllof, H., Germgard, U., Norden, S., 2000. Bleaching Applications. In: Gullichsen, J., Fogelholm, C.-J. (Eds.), *Chemical Pulping-Papermaking Science and Technology*. Fapet Oy, Helsinki, Finland: Book 6A, p. A19.
- Poşul, S., Görçelioğlu, E., 2004. Kağıt, Kitap ve Kütüphaneler. *İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi*, 54(2): 83-96.
- Putz, H.J., 2006. Recovered paper and recycled fibers, *Handbook of Pulp* (pp. 1147-1203). KGaA, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Putz, H.J., Renner, K., Gottsching, L., Jokinen, O., 1994. Enzymatic Deinking in Comparison with Conventional Deinking of Offset News. *Tappi Pulping Conference*, San Diego CA.
- Rahmati H., Ebrahimi P., Sedghi M., 2010. Effect of cooking and oxygen-delignification on *Bambusa tulda* kraft pulping. *Indian Journal of Chemical Technology* 17: 74-77.
- Rahmati, H., Navaee-Ardeh, S., Aminian, H., 2007. Influence of sulfidity and active alkali charge on the properties of pulp produced from *Eucalyptus camaldulensis*. *Journal of Plant Sciences* 2(6):600-606
- Rao, N. J., Ray, A. K., Kumar, N., Arota, A. K., Mehrotta, A., 1990. Soda Oxygen Delignification of Rice Straw. *Pulping Conference*, Tappi Press, New Delhi, pp. 499-505.
- Rapson, W.H., 1963. *The Bleaching of Pulp-Tappi Monograph 27*, Tappi Press, New York.
- Rapson, W.H., Strumila, G.B., 1979. *The bleaching of pulp. Chlorine Dioxide Bleaching*, 3rd ed., Singh RP (ed.). Tappi Press, Atlanta, p. 113.
- Reeve, D.W., 1989. Bleaching chemicals. *Pulp and Paper Manufacture, Alkaline Pulping*, Vol. 5, Kocurek, M.J., (ed.). Joint Textbook Committee of the Paper Industry, USA, p. 425.
- Reeve, D.W., 1996. Introduction to the principles and practice of pulp bleaching. *Pulp Bleaching: Principles and Practice*, Dence CW and Reeve DW (eds.). Tappi Press, Atlanta.
- Robert, A., 1974. O<sub>2</sub>-NaOH des Pates Cellulosiques, *Revue Annual des Eleves Ingenieurs de L' EFP. Grenoble Synthèse Bibliographique*, s. 13-20.
- Rosli, W.D.W., Mazlan, I., Law, K.N., 2009. Effects of kraft pulping variables on pulp and paper properties of *Acacia mangium* kraft pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 43(1-3):9-15.
- Rydholm, L.J., 1965. *Pulping Processes*, Interscience Publishers, London, U.K.
- Saari, J., New process engineering for deinking. In: *Proceeding of 8th Pira International Conference*, February 17-18, Prague; Paper 9, pp. 1-15.
- Sahin, H.T., 1997. New approaches for pulping of jüte. MSc theses, University of Wisconsin, WI.

- Saraçbaşı, A., Şahin, H.T., Karademir, A., 2016. Bazı Çam Türlerinden Kraft Kağıt Hamuru Elde Etme Sürecinde Sodyum Borhidrür İlavesinin Etkileri. *Ormancılık Araştırma Dergisi*, 1(4): 134-143.
- Savitha, S., Sadhasivam, S., Swaminathan, K., 2009. Modification of paper properties by the pretreatment of wastepaper pulp with *Graphium putredinis*, *Trichoderma harzianum* and fusant xylanases. *Bioresource Technology*, 100: 883-889.
- Schall, N., Kruger, E., Blum, R., Rubenacker, M., 2009. Soda-AQ pulping of wheat straw and its blending effect on old corrugate cardboard (OCC) pulp properties. *Tappsa J.*, 35-39.
- Scheldorf, J.M. ve Strand, B.C., 1996. Strand, Simulation of Ink Removal at a Newsprint Deinking Facility. *Tappi Journal*, 79,12.
- Scott, G.M., Akhtar, M., Lentz, M.J., Kirk, T., Swaney R., 1998. New technology for papermaking: commercializing biopulping. *Tappi J.* 81(1):220-225.
- Senior, D.J., Hamilton, J., 1991. Use of Xylanase to Decrease the Formation of AOX in Kraft Pulp Bleaching. In: *Proceedings Environ. Conf. of the Technical Section, Canadian Pulp and Paper Association. Quebec, Canada*, p. 63.
- Serin, Z., Ateş, N., Cavunt, A., 2017. Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) saplarının kağıt hamuru ve kağıt üretimine uygunluğunun değerlendirilmesi. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 18(2):155-159.
- Simionescu, C.I., Grigora, S., Cernătescu-Asandei, A., 1964. *Chemistry of wood in R.P.R. Bucharest. Academy of Popular Republic of Romania Publishing House, Romania.*
- Singh, A., Yadav, R.D., Kaur, A., Mahajan, R., 2012. An ecofriendly cost effective enzymatic methodology for deinking of school waste paper, *Bioresource Technology*, 120(1), 322-327.
- Sixta, H., 2006. *Handbook of Pulp. Primera Edicion, Volume 1, Editorial: Wiley-VCH.*
- Sjöström E., Eriksson E. 1968: The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brightness stability of bleached pulps. *Tappi Journal* 51:16-19
- Sjöström, E., 1993. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications . Academic Press . ISBN 0-12-647480-X.*
- SKSV, 2018. *Selüloz ve Kağıt Sanayii Vakfı, Yıllık Sektör Raporları, İstanbul.*
- Smook, G.A, 1992. *Handbook for pulp and paper technologists, 2nd edn. Angus Wilde Publications, Vancouver, p 419.*
- Stromer, W., 1960. Das Handelshaus der Stromer von Nürnberg und die Geschichte der ersten deutschen Papiermühle. *Vierteljahrschrift für Sozial und Wirtschaftsgeschichte*, 47: 81-104.
- Stromer, W., 1993. Große Innovationen der Papierfabrikation in Spätmittelalter und Frühneuzeit. *Technikgeschichte*, 60(1): 1-6.
- Suess, H.U., 2010. *Pulp Bleaching Today. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/New York.*

- Süss, H.U., 2003. Bleaching, IN: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, M. Bohnet, C.J. Brinker, N. Cornils (eds), 6<sup>th</sup> Edition, Weinheim: Wiley-VCH, 411-424.
- Süss, H.U., Krüger, H., 1983. German Patent DE 3309956 C1.
- Şahin, H.T., 2014. Geri kazanılmış sekonder liflerin yeniden kullanılması üzerine bir inceleme. SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, 15: 183-188.
- Şener, M.E., Göl, İ., 1990. Optik beyazlatıcıların tekstilde kullanımı. Tekstil ve Makina, Yıl:4, Sayı:22, 211-217.
- Tank, T., 1980. Selüloz Üretimi Bakımından Doğu Çınarı (*Platanus orientalis* L.) Odununun Bazı Özellikleri Üzerine Araştırmalar, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, No:2779/290, 77.
- Tank, T., Göksel, E., Cengiz, M., Gürboy, B., 1990. Hızlı Gelişen Bazı İğne Yapraklı Ağaç Türlerinin Lif ve Kağıt Teknolojisi Yönünden İncelenmesi. İ.Ü. Orman Fak. Derg., Seri A, 40(1): 40-50.
- Tarakçıoğlu, I., 1979. Tekstil Terbiyesi ve Makineleri, Cilt 1, Ege Üniversitesi.
- Tausche, J.G., 2002. Mill-scale benefits in enzymatic deinking. In: Proceeding of Pira 7th international recycling technology conference, Brussels, Belgium; Paper 7, pp. 1-3.
- Temiz, S., 2006. Kraft-NaBH<sub>4</sub> Yöntemiyle Uludağ Gökmarı (*Abies bornmuelleriana* mattf.) ve Kızılçam (*Pinus brutia* ten.) Odunlarından Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce.
- Thibault, L., Tolan, J., White, T., Yee, E., April, R., Sung, W., 1999. Use of an engineered xylanase enzyme to improve ECF bleaching at weyenhäuser Prince Albert. In: 85th Annual Meeting. Montreal, Canada., p. B263.
- Thompson, S., 1978. Paper Manufacturing and Early Books. Annals of the New York Academy of Sciences, 314: 167-176.
- Tofanica, B.M., Cappelletto, E., Gavrilescu, D., Mueller, K., 2011. Properties of Rapeseed (*Brassica napus*) stalks fibers. Journal of Natural Fibers, 8: 241-262.
- Tolan, J.S., Canovas, R.V., 1992. Pulp Pap. Can. 93 (5), 39.
- Tosaka, K., Hayashi, J., 1987. Alkali-Oxygen Pulping of Rice Straw, International Oxygen Delignification Conference. Atlanta, New Orleans, pp. 337-344.
- Tsien, T., 1985. Paper and Printing, Joseph Needham, Science and Civilisation in China, Chemistry and Chemical Technology, Vol. 5 part 1, Cambridge University Press.
- Tutuş A., Çiçekler, M., 2016. Evaluation of Common Wheat Stubbles (*Triticum aestivum* L.) for Pulp and Paper Production. Drvna Industrija, 67(3):271-279.
- Tutuş, A., 2000. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Soda-Oksijen, Soda-Antrakinin ve Soda Yöntemlerinin Silis Problemi ve Diğer Yönlerden Araştırılması, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bartın.
- Tutuş, A., Alma, M.H., 2005. Borlu bileşiklerin kağıt hamuru ve ağartmada kullanılması, I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 28-29 Nisan 2005, s. 399-403, Ankara.

- Tutuş, A., Ateş, S. ve Deniz, İ., 2010. Pulp and paper production from spruce wood with kraft and modified kraft methods. *African Journal of Biotechnology*, 9(11): 1648-1654.
- Tutuş, A., Çiçekler, M., Ayaz, A., 2016. “Kayısı (*Prunus armeniaca* L.) odunu yongalarının kağıt hamuru ve kağıt üretiminde değerlendirilmesi,” *Turkish Journal of Forestry*, 17(1): 61-67.
- Tutuş, A., Çiçekler, M., Deniz, İ., 2012. “Yanmış Kızılcım Odunlarının Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Kullanılması”, *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, Özel Sayı*, s:90-95.
- Tutuş, A., Çiçekler, M., Karatas, B., 2011. Pulp and Paper Production by Kraft-Sodium Borohydride Method from Poppy Stems. II. International Non-Wood Forest Products Symposium, pp.183-190, 8-10 Eylül 2011, Isparta/Turkey.
- Tutuş, A., Çiçekler, M., Özdemir, F., Yılmaz, U., 2014. “Kahramanmaraş Koşullarında Yetişen Trabzon Hurma Ağacı (*Diospyros kaki*)’nın Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Değerlendirilmesi,” II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu, s:775-784, 22-24 Ekim, Isparta.
- Tutuş, A., Eroğlu, H., 2003. A Practical Solution to Silica Problem in Straw pulping, *APPITA Journal*, Vol:56, Number:2, pp. 111-115, Australia.
- Tutuş, A., Kırıcı, H., Alma, M.H., Deniz, İ., Karademir, A., 2009. Buğday Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimi ve Oksijen-Sodyum Perborat Monohidrat vle Ağartılması. Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Proje no: BOREN-2006-Ç-01.
- Tutuş, A., Kurt, R., Alma, M.H., Meriç, H., 2010. Sarıçam odununun kimyasal analizi ve termal özellikleri. III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 20-22 Mayıs, Cilt:V, 1845-1851.
- Usta, M., Eroğlu, H., 1987. Soda-oxygen pulping of rye straw, nonwood plant fiber pulping conference, November, Tappi Press, Progress Report, No. 18, pp.113-118, Washington.
- Üner, B., Şahin, H.T., 2004. Geri dönüşümde yaş pres vekurutmanın lif özelliklerine etkisi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, Seri A*, 1:145-158.
- Vainio, A.K., Paulapuro, H., 2007. Interfiber bonding and fiber segment activation in paper. *BioResources*, 2(3):442-458.
- Valls, C, Roncero, M.B., 2009. Using both xylanase and laccase enzymes for pulp bleaching. *Bioresour Technol.*, 100(6):2032-2039.
- Van Lierop, B., R., Berry, Audet, A., Roy, B., Scackford, L., 1996. The PHT Process: High Temperature Alkaline PeroxideBrightening of Kraft Pulps. International Pulp Bleaching Conference Proceedings. TAPPI Press, Atlanta. p. 303.
- Vincent, A.H.D., Khong, C., Rizzon, E., 1997. FAS (thiourea) bleaching of recycled pulp. *Appita J.*, 50(5): 393-399.
- Virk, A.P., Puri, M., Gupta, V., Capalash, N., Sharma, P., 2013. Combined enzymatic and physical deinking methodology for efficient eco-friendly recycling of old newsprint. *PLoS One*, 8(8): 1-8.

- Wai, N.N., Nanko, H., Murakami, K., 1985. A morphological study on the behavior of bamboo pulp fibers in the beating process. *Wood Science and Technology*, 19(3):211-222.
- Wang, Y., Zhao, Y.L., Deng, Y.L., 2008. Effect of enzymatic treatment on cotton fiber dissolution in NaOH/urea solution at cold temperature. *Carbohydr Polym.* 72:178-184.
- Welt, T., Dinus, R.J., 1995. Enzymatic deinking-a review. *Prog. Paper Recycl.*, 4(2):36-47.
- Welt, T., Dinus, R.J., 1995. Enzymatic Deinking- A Review. *Progress in Paper Recycling*, Vol. 4, no. 2, February 1995, p. 36.
- Wilkinson, E., 2012. *Chinese History: A New Manual*. Harvard University Asia Center for the Harvard-Yenching Institute.
- Wise, E.L., Karl, H.L., 1962. *Cellulose and Hemicelluloses in Pulp and Paper Science and Technology*. Vol. 1. Pulp. Earl. C.L. (Ed.). McGraw Hill-Book Co., New York.
- Woodward, J., Stephan, L.M., Koran, L.J., Wong, K.K.Y., Saddler, J.N., 1994. Enzymatic Separation of High-Quality Uninked Pulp Fibers from Recycled Newspaper. *Biotechnology*, Vol. 12, no. 9, p. 905.
- Yakut, A., 2012. Geri Dönüştürülebilir Kullanılmış Kağıttan Yeni Kağıt Üretimini İrdelenmesi. *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, A(2): 149-155.
- Yaman, B., Gencer, A., 2005. Trabzon Koşullarında Yetiştirilen Kiwi (*Actinidia deliciosa* (A. hev.) C. F. Liang & A. R. Ferguson)'nin Lif Morfolojisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Seri: A, Sayı: 2, s: 149-155, Isparta.
- Yang, Y.L., Eriksson, K.-E.L., 1992. Use of hemicellulolytic enzymes as one stage in bleaching of kraft pulps. *Holzforschung*, 46: 481-488.
- Yoon, C., Jung, H., 2014. Bleaching of kraft pulp with xylanase and laccase-mediator system. *Journal of Korea TAPPI*, 46(1): 1-10.
- Yue, F., Chen, K., Fachuang, L., 2016. Low temperature soda-oxygen pulping of bagasse. *Molecules*, 21(1):85-97.
- Zaimoğlu S., 1993: Atık Kağıt ve Mürekkep Giderme. *SEKA Dergisi Sayı 46*.
- Zeyer, C., Joyce, T.W., Heitmann, J.A., Rucker, J.W., 1994. Factors Influencing Enzyme Deinking of Recycled Fiber. *Tappi Journal*, Vol. 77, no. 10, p. 169.
- Zhai, R., Zhou, X., 2014. Enhanced effect of NaOH/Thiourea/Urea aqueous solution on paper strength of high yield pulp. *Bioresources*, 9(2):2154-2166.
- Zhan, H., Yue, B., Hu, W., Huang, W., 2000. *Cellulose Chem. Technol.* 33 (1-2), 53.
- Zhang, X., Renaud, S., Paice, M., 2008. Cellulase deinking of fresh and aged recycled newsprint/magazines (ONP/OMG). *Enzyme and Microbial Technology*, 43(2): 103-108.

## EK ÇİZELGELER

Ek Çizelge 1. Buğday saplarından Soda-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre kopma uzunluğu (km) değerleri

Pişirme No.	DÖVME KADEMELERİ					
	20±5 SR <sup>o</sup>		35±5 SR <sup>o</sup>		50±5 SR <sup>o</sup>	
	x	s	x	s	x	s
1	5.66	0.060	7.05	0.069	7.52	0.081
2	5.33	0.052	7.01	0.054	7.78	0.082
3	6.00	0.085	6.82	0.054	7.08	0.054
4	5.76	0.067	6.93	0.072	7.85	0.087
5	5.35	0.055	6.41	0.058	7.78	0.066
6	5.15	0.052	6.57	0.056	7.79	0.069
7	5.46	0.065	6.24	0.057	7.56	0.065
8	5.60	0.060	6.38	0.076	7.39	0.060
9	5.78	0.085	6.69	0.076	7.28	0.052
10	5.04	0.075	6.41	0.075	7.66	0.058
11	5.15	0.089	6.80	0.075	7.66	0.073
12	5.39	0.068	6.12	0.077	7.92	0.062
13	5.17	0.077	7.38	0.075	7.94	0.071
14	5.70	0.083	5.93	0.078	7.61	0.073
15	5.98	0.053	6.37	0.056	7.58	0.057
16	5.85	0.084	6.47	0.089	7.73	0.084
17	5.33	0.076	5.96	0.087	7.05	0.085
18	5.23	0.082	6.20	0.051	7.82	0.076
19	5.48	0.080	5.86	0.057	7.31	0.083
20	5.50	0.059	6.29	0.069	7.74	0.084
21	5.09	0.052	6.55	0.059	7.39	0.067
22	5.61	0.058	5.66	0.078	7.95	0.060
23	5.85	0.088	6.12	0.089	7.33	0.072
24	5.50	0.056	6.69	0.076	7.18	0.060
25	5.33	0.055	6.01	0.072	7.65	0.055
26	5.25	0.065	5.77	0.053	7.84	0.060
27	5.33	0.085	7.65	0.064	7.19	0.062
28	5.13	0.056	7.37	0.058	7.99	0.076
29	5.29	0.055	6.86	0.080	7.76	0.081
30	5.89	0.065	6.69	0.070	7.40	0.058
31	5.40	0.063	6.56	0.065	7.21	0.054
32	5.88	0.089	6.46	0.074	7.87	0.059
33	5.55	0.083	6.63	0.053	7.85	0.084
34	5.64	0.054	6.63	0.073	7.07	0.080
35	5.17	0.075	6.52	0.087	7.11	0.052
36	5.12	0.089	6.13	0.057	7.37	0.084



Ek Çizelge 2. Buğday saplarından Soda-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre patlama indisi (kPa.m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) değerleri

Pişirme No.	DÖVME KADEMELERİ					
	20±5 SR <sup>o</sup>		35±5 SR <sup>o</sup>		50±5 SR <sup>o</sup>	
	x	s	x	s	x	s
1	2.52	0.35	3.55	0.32	4.57	0.26
2	2.88	0.31	3.99	0.22	4.12	0.34
3	2.91	0.38	4.12	0.40	4.49	0.22
4	2.29	0.24	4.10	0.36	4.95	0.35
5	2.40	0.33	3.70	0.29	4.59	0.30
6	2.69	0.27	3.86	0.26	4.69	0.36
7	2.58	0.33	3.78	0.39	4.28	0.39
8	2.12	0.29	3.63	0.24	4.34	0.30
9	2.76	0.29	3.80	0.40	5.00	0.32
10	2.63	0.41	3.93	0.21	4.47	0.27
11	2.04	0.29	3.86	0.37	4.96	0.32
12	2.30	0.23	3.39	0.37	4.25	0.31
13	2.36	0.23	3.32	0.41	4.02	0.34
14	2.49	0.30	3.18	0.21	4.79	0.30
15	2.34	0.25	3.29	0.40	4.37	0.22
16	2.85	0.29	2.96	0.31	4.13	0.28
17	2.60	0.23	2.36	0.30	4.24	0.30
18	2.77	0.27	2.63	0.36	4.48	0.36
19	2.36	0.32	2.93	0.28	4.82	0.35
20	2.31	0.41	2.99	0.28	4.77	0.22
21	2.86	0.30	3.18	0.36	4.60	0.34
22	2.29	0.29	3.10	0.28	4.23	0.22
23	2.28	0.31	2.95	0.40	4.67	0.37
24	2.64	0.25	2.86	0.32	4.00	0.22
25	2.04	0.39	3.04	0.22	4.35	0.40
26	2.60	0.35	3.15	0.34	4.18	0.31
27	2.73	0.40	3.30	0.36	4.12	0.32
28	2.62	0.34	3.10	0.29	4.01	0.27
29	2.63	0.24	3.00	0.33	4.43	0.27
30	2.19	0.40	3.11	0.21	4.06	0.40
31	2.07	0.21	3.06	0.23	4.72	0.26
32	2.55	0.35	3.15	0.31	4.59	0.35
33	2.67	0.31	3.06	0.23	4.84	0.23
34	2.53	0.36	3.26	0.38	4.82	0.24
35	2.53	0.37	3.28	0.33	4.91	0.35
36	2.61	0.26	2.63	0.34	4.73	0.39

Ek Çizelge 3. Buğday saplarından Soda-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre yırtılma indisi (mN.m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) değerleri

Pişirme No.	DÖVME KADEMELERİ					
	20±5 SR <sup>o</sup>		35±5 SR <sup>o</sup>		50±5 SR <sup>o</sup>	
	x	s	x	s	x	s
1	3.23	0.29	4.50	0.32	4.85	0.35
2	3.22	0.41	3.43	0.22	4.94	0.43
3	3.46	0.27	4.01	0.40	4.67	0.32
4	3.24	0.23	3.29	0.36	6.45	0.31
5	3.46	0.30	4.50	0.29	6.00	0.48
6	3.15	0.21	4.33	0.26	4.56	0.23
7	3.07	0.23	4.54	0.39	6.25	0.34
8	3.67	0.27	3.96	0.24	6.22	0.38
9	3.01	0.41	4.48	0.40	5.39	0.39
10	3.13	0.25	4.00	0.21	5.13	0.30
11	3.26	0.28	4.39	0.37	6.37	0.38
12	3.59	0.37	4.40	0.37	4.11	0.21
13	3.24	0.29	6.18	0.41	5.32	0.35
14	3.45	0.49	5.78	0.21	5.88	0.37
15	3.03	0.26	6.72	0.40	5.20	0.49
16	3.76	0.34	6.54	0.31	6.21	0.21
17	3.32	0.49	5.46	0.30	6.43	0.31
18	3.55	0.38	7.97	0.36	5.57	0.25
19	3.36	0.20	5.44	0.28	6.80	0.49
20	3.06	0.43	6.83	0.28	5.41	0.45
21	3.41	0.45	5.60	0.36	5.30	0.35
22	3.89	0.44	6.84	0.28	4.87	0.40
23	3.26	0.25	5.57	0.40	5.34	0.44
24	3.16	0.41	6.00	0.32	6.40	0.33
25	3.71	0.29	5.47	0.22	5.51	0.37
26	3.55	0.42	6.59	0.34	4.34	0.41
27	3.13	0.26	6.45	0.36	4.72	0.31
28	3.60	0.46	6.75	0.29	5.74	0.39
29	3.91	0.50	6.71	0.33	6.22	0.22
30	3.88	0.36	6.56	0.21	6.59	0.28
31	3.64	0.40	5.69	0.23	6.27	0.25
32	3.17	0.28	5.54	0.31	6.66	0.29
33	3.86	0.40	6.05	0.23	4.99	0.22
34	3.89	0.42	5.82	0.38	5.46	0.34
35	3.39	0.42	6.76	0.33	5.28	0.44
36	3.35	0.29	6.57	0.34	5.85	0.48

Ek Çizelge 4. Buğday saplarından Soda-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre parlaklık (%ISO) değerleri

Pişirme No.	DÖVME KADEMELERİ					
	20±5 SR <sup>0</sup>		35±5 SR <sup>0</sup>		50±5 SR <sup>0</sup>	
	x	s	x	s	x	s
1	20.46	0.51	19.31	0.46	17.99	0.70
2	22.15	0.69	21.86	0.59	20.33	0.58
3	24.36	0.64	23.97	0.46	22.57	0.62
4	24.75	0.61	23.32	0.54	22.05	0.66
5	23.99	0.54	23.87	0.51	22.86	0.66
6	25.03	0.47	24.61	0.51	22.67	0.40
7	25.98	0.54	25.35	0.57	24.34	0.42
8	25.65	0.64	25.10	0.54	23.44	0.52
9	27.25	0.68	26.36	0.56	24.73	0.46
10	28.36	0.54	27.69	0.56	26.65	0.46
11	28.96	0.68	27.98	0.41	26.48	0.43
12	28.95	0.60	28.67	0.68	27.33	0.65
13	39.26	0.62	38.25	0.44	36.31	0.65
14	36.52	0.45	34.65	0.64	33.23	0.62
15	40.23	0.44	39.57	0.42	38.27	0.62
16	43.01	0.54	42.66	0.58	41.50	0.55
17	38.62	0.62	37.50	0.65	36.20	0.54
18	43.00	0.48	42.53	0.45	41.30	0.58
19	42.20	0.49	41.40	0.50	39.70	0.69
20	44.32	0.45	43.60	0.69	42.50	0.69
21	41.86	0.62	41.42	0.64	39.81	0.67
22	46.25	0.48	45.04	0.50	43.73	0.63
23	42.56	0.48	41.96	0.58	40.03	0.54
24	41.28	0.47	40.57	0.61	39.49	0.49
25	38.65	0.45	37.91	0.59	36.41	0.64
26	42.15	0.46	41.18	0.67	40.06	0.51
27	42.25	0.64	41.86	0.57	39.97	0.68
28	41.34	0.41	40.22	0.67	39.06	0.65
29	43.26	0.51	42.76	0.62	41.71	0.61
30	44.56	0.48	44.43	0.68	42.57	0.57
31	44.99	0.54	44.35	0.44	42.46	0.67
32	45.68	0.52	44.96	0.46	43.34	0.54
33	45.39	0.45	44.08	0.58	42.60	0.41
34	45.45	0.49	44.66	0.66	43.38	0.43
35	46.78	0.42	45.46	0.58	44.08	0.61
36	49.56	0.46	48.96	0.56	47.69	0.60

Ek Çizelge 5. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre kopma uzunluğu (km) değerleri

Pişirme No.	DÖVME KADEMELERİ					
	20±5 SR <sup>o</sup>		35±5 SR <sup>o</sup>		50±5 SR <sup>o</sup>	
	x	s	x	s	x	s
1	2.57	0.064	4.04	0.072	5.81	0.071
2	3.18	0.054	4.61	0.073	5.84	0.070
3	4.24	0.077	6.15	0.060	7.78	0.073
4	5.11	0.071	6.64	0.090	8.10	0.074
5	4.62	0.052	6.27	0.054	7.71	0.062
6	3.66	0.088	5.04	0.056	6.60	0.052
7	4.94	0.083	6.59	0.089	7.82	0.090
8	3.57	0.061	5.16	0.054	6.50	0.069
9	4.40	0.086	6.23	0.067	7.42	0.090
10	3.60	0.060	5.59	0.081	7.45	0.063
11	3.84	0.057	5.39	0.061	7.28	0.083
12	4.57	0.087	5.92	0.076	7.59	0.081
13	3.63	0.069	5.38	0.086	6.71	0.078
14	3.44	0.065	5.42	0.060	6.86	0.065
15	3.49	0.055	4.99	0.072	6.90	0.051
16	3.74	0.063	5.27	0.082	7.05	0.082
17	3.27	0.066	4.75	0.076	6.56	0.056
18	3.73	0.056	5.11	0.079	6.56	0.075
19	3.49	0.070	4.84	0.090	6.68	0.087
20	3.99	0.085	5.27	0.055	6.89	0.076
21	3.52	0.052	4.72	0.058	6.60	0.087
22	4.29	0.075	5.69	0.086	6.86	0.052
23	3.28	0.052	5.11	0.053	6.96	0.075
24	4.26	0.072	5.54	0.089	7.08	0.059
25	3.26	0.067	5.18	0.064	6.48	0.087
26	2.63	0.059	4.60	0.059	6.52	0.082
27	3.76	0.069	5.04	0.057	6.79	0.084
28	4.20	0.084	5.81	0.054	6.96	0.090
29	4.06	0.086	5.28	0.076	6.38	0.082
30	4.14	0.051	5.26	0.058	6.56	0.072
31	3.02	0.073	4.91	0.061	6.58	0.051
32	3.65	0.060	4.89	0.083	6.75	0.085
33	3.48	0.059	4.76	0.078	6.45	0.052
34	3.27	0.071	4.94	0.064	6.57	0.060
35	3.80	0.088	5.72	0.080	6.88	0.081
36	3.94	0.076	4.97	0.057	6.92	0.057

Ek Çizelge 6. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre patlama indisi (kPa.m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) değerleri

Pişirme No.	DÖVME KADEMELERİ					
	20±5 SR <sup>o</sup>		35±5 SR <sup>o</sup>		50±5 SR <sup>o</sup>	
	x	s	x	s	x	s
1	2.14	0.13	2.38	0.23	3.12	2.16
2	1.74	0.12	2.50	0.16	3.12	2.35
3	1.72	0.26	2.59	0.18	4.17	2.68
4	2.35	0.13	3.34	0.17	4.13	1.17
5	3.06	0.29	3.57	0.17	4.55	1.91
6	2.75	0.13	2.83	0.19	3.40	2.30
7	0.88	0.25	1.79	0.16	3.41	1.53
8	1.64	0.25	2.62	0.30	3.33	2.55
9	2.09	0.21	2.88	0.13	3.81	1.40
10	3.72	0.29	3.74	0.12	3.83	2.04
11	2.70	0.22	2.92	0.27	4.10	1.18
12	1.48	0.22	2.33	0.24	3.97	1.33
13	2.13	0.26	3.08	0.29	3.75	1.28
14	3.41	0.26	3.46	0.14	3.86	1.40
15	3.20	0.21	3.78	0.14	3.95	1.52
16	2.80	0.21	3.57	0.28	3.99	2.15
17	2.62	0.17	3.51	0.21	3.84	1.17
18	2.08	0.22	2.51	0.20	3.96	2.43
19	3.17	0.30	3.79	0.13	4.01	2.47
20	2.39	0.16	2.91	0.16	4.18	1.61
21	2.59	0.21	2.95	0.12	3.95	2.73
22	2.46	0.28	3.30	0.25	3.99	2.62
23	1.93	0.21	2.68	0.22	4.03	2.34
24	2.89	0.28	3.15	0.27	4.25	1.34
25	2.90	0.23	3.05	0.18	3.85	2.99
26	2.81	0.22	3.39	0.16	3.88	1.65
27	2.82	0.18	3.22	0.12	3.96	2.48
28	3.10	0.21	3.50	0.29	3.99	2.12
29	2.01	0.14	2.21	0.30	3.66	1.90
30	2.88	0.20	3.29	0.17	3.78	1.18
31	2.16	0.24	2.56	0.23	3.80	1.82
32	3.21	0.24	3.65	0.17	3.89	1.52
33	1.97	0.14	2.63	0.29	3.69	1.72
34	3.01	0.16	3.54	0.12	3.78	1.17
35	2.53	0.18	3.45	0.25	3.99	2.52
36	3.68	0.20	3.82	0.24	4.01	1.00

Ek Çizelge 7. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre yırtılma indisi (mN.m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) değerleri

Pişirme No.	DÖVME KADEMELERİ					
	20±5 SR <sup>0</sup>		35±5 SR <sup>0</sup>		50±5 SR <sup>0</sup>	
	x	s	x	s	x	s
1	3.42	0.17	3.57	0.26	5.12	0.35
2	3.75	0.30	4.22	0.03	4.95	0.45
3	4.20	0.23	4.97	0.11	5.46	0.18
4	3.55	0.04	3.76	0.05	5.67	0.27
5	4.44	0.35	4.51	0.31	5.78	0.49
6	4.08	0.24	4.75	0.38	5.04	0.35
7	4.50	0.30	4.52	0.00	5.06	0.38
8	3.51	0.23	4.17	0.11	5.04	0.22
9	3.59	0.36	4.19	0.39	5.51	0.14
10	2.08	0.15	2.86	0.33	4.63	0.15
11	4.20	0.22	4.99	0.20	5.04	0.22
12	5.19	0.14	5.46	0.11	5.63	0.17
13	3.71	0.07	4.65	0.16	5.06	0.12
14	3.77	0.30	3.80	0.17	5.15	0.18
15	2.97	0.34	3.35	0.10	5.07	0.19
16	3.09	0.35	3.22	0.29	5.20	0.43
17	3.26	0.07	3.95	0.20	5.00	0.30
18	3.15	0.20	4.01	0.10	5.02	0.38
19	2.30	0.14	3.18	0.04	5.10	0.44
20	4.17	0.22	4.86	0.01	5.15	0.45
21	3.12	0.31	3.93	0.09	5.01	0.26
22	4.22	0.30	4.81	0.06	5.12	0.32
23	4.30	0.18	4.89	0.15	5.08	0.29
24	4.24	0.21	4.74	0.39	5.21	0.45
25	4.66	0.16	4.69	0.05	4.99	0.30
26	4.10	0.31	4.34	0.21	4.98	0.38
27	3.33	0.12	3.69	0.11	5.06	0.15
28	3.25	0.33	3.34	0.32	5.12	0.12
29	3.47	0.03	4.31	0.23	4.86	0.22
30	2.64	0.17	3.34	0.27	4.99	0.28
31	4.45	0.30	4.59	0.27	4.76	0.38
32	3.27	0.11	3.66	0.18	4.95	0.43
33	2.93	0.01	3.49	0.30	4.75	0.32
34	4.16	0.04	4.73	0.36	4.89	0.41
35	3.51	0.38	4.01	0.02	4.57	0.21
36	3.00	0.30	3.39	0.33	4.85	0.16

Ek Çizelge 8. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH<sub>4</sub> yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre parlaklık (%ISO) değerleri

Pişirme No.	DÖVME KADEMELERİ					
	20±5 SR <sup>0</sup>		35±5 SR <sup>0</sup>		50±5 SR <sup>0</sup>	
	x	s	x	s	x	s
1	24.11	0.52	22.16	0.64	22.01	0.80
2	26.35	0.78	25.54	0.73	25.07	0.50
3	25.12	0.81	24.33	0.52	23.56	0.59
4	24.52	0.68	24.40	0.75	24.20	0.79
5	23.61	0.79	22.20	0.51	22.13	0.73
6	24.73	0.50	24.03	0.77	23.36	0.79
7	25.44	0.65	24.75	0.72	24.73	0.80
8	26.57	0.55	25.44	0.60	24.78	0.53
9	23.52	0.67	23.36	0.62	22.77	0.78
10	25.23	0.60	25.07	0.64	24.29	0.76
11	25.88	0.73	24.06	0.53	23.27	0.66
12	24.89	0.61	23.82	0.57	23.55	0.79
13	24.69	0.68	23.43	0.67	22.49	0.77
14	23.89	0.54	22.90	0.63	22.87	0.71
15	24.72	0.60	23.45	0.73	23.07	0.76
16	24.81	0.53	23.60	0.79	23.47	0.75
17	23.69	0.67	23.42	0.79	22.73	0.79
18	24.01	0.68	23.26	0.61	22.40	0.63
19	24.09	0.62	24.04	0.50	23.16	0.69
20	25.85	0.57	24.75	0.72	24.06	0.63
21	23.52	0.51	22.82	0.73	22.01	0.76
22	23.00	0.72	22.81	0.61	22.22	0.68
23	25.41	0.66	23.74	0.67	23.15	0.81
24	24.50	0.76	23.84	0.68	23.34	0.60
25	23.69	0.76	23.58	0.76	23.55	0.54
26	24.47	0.51	23.85	0.53	23.61	0.76
27	26.05	0.73	24.12	0.72	23.77	0.66
28	25.03	0.61	24.42	0.52	24.33	0.63
29	25.18	0.63	23.86	0.58	23.02	0.79
30	24.87	0.72	24.27	0.66	23.57	0.60
31	24.03	0.53	23.94	0.71	23.80	0.56
32	24.66	0.62	24.50	0.69	24.11	0.51
33	23.19	0.75	22.64	0.61	22.09	0.73
34	25.52	0.64	23.71	0.70	23.14	0.57
35	24.08	0.58	23.86	0.51	23.36	0.50
36	24.73	0.53	24.70	0.51	24.32	0.79

Ek Çizelge 9. Atık ofis kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen kağıtların L, a ve b değerleri

	L	a	b
Bsüz-Ksüz	90.06±0.3	3.69±0.1	-13.71±0.6
Bsüz-Klı	90.39±0.4	3.73±0.1	-13.91±0.7
Ksüz UP	84.30±0.5	3.25±1.0	-11.95±0.8
Ksüz DP	84.39±0.2	3.24±0.9	-12.02±0.6
Klı UP	86.55±0.2	3.51±0.8	-13.10±0.8
Klı DP 10dk	86.42±0.3	3.14±0.8	-11.69±0.7
Klı DP 30dk	88.17±1.6	3.50±0.4	-13.65±0.5
Klı DP 45dk	87.30±0.6	3.58±0.1	-12.89±0.6
Ksüz+Csüz Kontrol	85.66±0.6	3.73±0.1	-13.26±0.4
Ksüz-2.5 U/g Clase	85.67±0.4	3.81±0.1	-13.53±0.3
%50 Klı	87.79±0.4	3.69±0.1	-13.66±0.3
%50 Klı+2.5U/g Clase	87.86±0.5	4.08±0.1	-14.64±0.3
Klı-2.5 U/g Clase	87.97±0.3	4.09±0.1	-14.71±0.2

Ek Çizelge 10. Atık gazete kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen kağıtların L, a ve b değerleri

	L	a	b
UP	72.21±0.5	-0.65±0.1	3.67±0.1
Ksüz DP	74.11±0.3	-0.83±0.1	4.57±0.3
%100 Klı DP 30dk	75.48±0.2	-0.98±0.1	4.52±0.1
%50 Klı DP 30dk	74.7±0.3	-0.94±0.1	4.36±0.1
Ksüz+Csüz Kontrol	72.96±0.3	-0.79±0.1	4.29±0.1
Ksüz-2.5 U/g Clase	73.17±0.3	-0.83±0.1	4.26±0.1
50%Klı+2.5U/g Clase	73.55±0.4	-0.94±0.1	4.18±0.1
%100Klı-2.5U/g Clase	74.91±0.5	-1.01±0.1	4.48±0.1



## ÖZGEÇMİŞ

### KİMLİK BİLGİLERİ

Adı ve Soyadı : Mustafa ÇİÇEKLER  
Doğum Tarihi : 15.05.1987  
Yabancı Dili : İngilizce  
Uzmanlık Alanı : Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi, Lif ve Kağıt Teknolojisi, Kağıt Hamuru Ağartma, Mürekkep Giderme, Geri Dönüşüm

### AKADEMİK UNVANLARI (Üniversitesi ve Tarihi)

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi 2005–2010  
Yüksek Lisans : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi 2010-2012  
Doktora : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi 2013-2019

### BİLİMSEL ÇALIŞMALARI

Bilimsel Yayınları : 66 adet (Detayları ekte sunulmuştur)  
Atıfları : Bilimsel çalışmalarına toplam 90 adet atıf yapılmıştır.

### AKADEMİK VE İDARİ GÖREVLERİ-TARİHLERİ

Araştırma Görevlisi – Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 2011-

### ÖDÜLLER

Fakülte Birinciliği, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2010.  
Tübitak Bilimsel Yayın Teşvik Ödülü – 3 Kez.

### BİLİMSEL YAYINLARI

#### **1. Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan ve SCI Listelerinde Yer Alan Makaleleri**

1. Tutus, A., Ozdemir, A., **Cicekler, M.**, 2017. “Evaluation of Linter Cellulose as an Alternative Raw Material for Tissue Paper Production,” *Drvna Industrija*, 68(4), 291-298.
2. Tutus, A., **Cicekler, M.**, 2016. “Evaluation of Common Wheat Stubbles (*Triticum aestivum* L.) for Pulp and Paper Production,” *Drvna Industrija*, 67(3), 271-279.
3. Comlekcioglu, N., Tutus, A., **Cicekler, M.**, Canak, A., Zengin, G., 2016. “Investigation of Isatis Tinctoria and Isatis Buschiana Stalks as Raw Materials for Pulp and Paper Production,” *Drvna Industrija*, 67(3), 249-255.
4. Tutus, A., Kazaskeroglu, Y., **Cicekler, M.**, 2015. “Evaluation of Tea Wastes in Usage Pulp and Paper Production,” *Bioresources*, 10(3), 5407-5416, USA.
5. Comlekcioglu, U., Tutus, A., **Cicekler, M.**, Gunes, M., Aygan, A., 2014. “Application of recombinant xylanase from *Orpinomyces* sp. in elemental chlorine-free bleaching of kraft pulps,” *Romanian Biotechnological Letters*, 19(1), 8941-8950, Romania.

#### **2. Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanmış Makaleleri**

1. Akgul, M., Erdonmez, I., **Cicekler, M.**, Tutus, A., 2018. The Investigations on Pulp and Paper Production with Modified Kraft Pulping Method from Canola (*Brassica napus* L.) Stalks. *Kastamonu Univ., Journal of Forestry Faculty*, 18(3): 357-365

2. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Özkan, H.G., 2017. Fireproof Paper Production from Turkish Red Pine (*Pinus brutia* Ten.) with Using Fire Retardants. *Kastamonu Univ., Journal of Forestry Faculty*, 17(2): 275-281. (DOI: 10.17475/kastorman.285252)
3. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Küçükbey, N., 2016. Pulp and Paper Production from Bitter Orange (*Citrus aurantium* L.) Woods with Soda-AQ Method. *Kastamonu Univ., Journal of Forestry Faculty*, 16(1): 14-18. (DOI: 10.17475/kujff.29775)
4. Tutus, A., Demir, N., **Cicekler, M.**, Serin, H., 2018. Investigation of physical risk factors in Kahramanmaraş Paper Mill. *Turkish Journal of Forestry*, 19(3): 330-335. DOI: 10.18182/tjf.414136
5. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Cali, A., 2016. Tissue Papers in Turkey and Some Physical and Optical Properties. *Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences*, 20(1): 98-102. DOI: 10.19113/sdufbed.98003
6. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Ayaz, A., 2016. Kayısı (*Prunus armeniaca* L.) odunu yongalarının kağıt hamuru ve kağıt üretiminde değerlendirilmesi. *Turkish Journal of Forestry*, 17(1): 61-67. DOI: 10.18182/tjf.29700
7. Ozdemir, F., Tutus, A., Bektas, İ., **Cicekler, M.**, 2015. Fıstıkçamı ve yalancı akasya türlerinde öz odun - diri odun kısımlarında hücreler arasındaki morfolojik farklılıkların belirlenmesi. *Turkish Journal of Forestry*, 16(1): 60-64. (DOI: 10.18182/tjf.60594)
8. Karademir, A., Varlıbaş, H., **Cicekler, M.**, 2013. Kağıt Üretiminde CaCO<sub>3</sub> dolgu maddesinin tutunması üzerine bir araştırma. *Süleyman Demirel Üniversitesi Dergisi*, 14(1): 48-52, Isparta.
9. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Deniz, İ., 2012. Yanmış Kızılçam Odunlarının Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Kullanılması. *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Özel Sayı, s:90-95.

#### 4. Diğer Bilimsel Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Şahin, H.T., Filiz, M., Kaya, A.İ., Sütçü, A., Usta, P., **Cicekler, M.**, Bozkurt, C., 2011. "Ahşap Esaslı Malzemelerden Formaldehit Emisyonu ve Etkileri," *Laminart*, Nisan-Mayıs 2011, Sayı 73, 116-119.

#### 5. Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan Bildirileri

1. Tutuş, A., **Çiçekler, M.**, 2018. Erdemli İlçesinde Yetişen Lamas Limon Ağacı Odununun Kimyasal ve Morfolojik Özelliklerinin Araştırılması. *Uluslararası Erdemli Sempozyumu*, pp: 894-899, 19-21 Nisan, Mersin/Turkey.
2. Tutuş, A., Kılılı, U., Günderen, F., **Çiçekler, M.**, 2018. Kuşe Karton Üretimi Üzerine Bir Araştırma. *Uluslararası Artvin Sempozyumu*, pp: 937-948, 18-20 Ekim, Artvin/Turkey.
3. Özdemir, A., Tutuş, A., **Çiçekler, M.**, 2018. Pıtrak (*Xanthium strumarium* L.) Bitkisinin Kağıt Hamuru ve Kağıt Endüstrisinde Kullanılabilirliği. *Uluslararası Artvin Sempozyumu*, pp: 949-961, 18-20 Ekim, Artvin/Turkey.
4. Özdemir, A., Tutuş, A., **Çiçekler, M.**, 2018. Kaparinin (*Capparis spinosa*) Orman Ürünleri Endüstrisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *Uluslararası Artvin Sempozyumu*, pp: 962-972, 18-20 Ekim, Artvin/Turkey.
5. **Çiçekler, M.**, Kılılı, U., Tutuş, A., 2018. Ambalaj Kartonların Üretiminde Doğal Kolofan Kullanımının Araştırılması. *4<sup>th</sup> International Non-wood Forest Products Symposium*, pp: 250-257, 4-6 Ekim, Bursa/Turkey.
6. Tutus, A., Serin, Z., Ozdemir, A., **Cicekler, M.**, 2018. Evaluation of Maritime Pine Rosin in Photocopy Paper Production. *4<sup>th</sup> International Non-wood Forest Products Symposium*, pp: 258-265, 4-6 Ekim, Bursa/Turkey.

7. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Killi, U., Kaplan, M., 2018. Comparison of GCC and PCC as Coating Material in Paper Production. *1<sup>st</sup> International Technology Sciences and Desing Symposium*, pp. 1822-1829, 27-29 June, Giresun.
8. Tutus, A., Ozdemir, A., Bozkurt, F., Erkan, S., Birbilen, Y., **Cicekler, M.**, 2018. Evaluation of Egg Shells in Wallpaper Production. *1<sup>st</sup> International Technology Sciences and Desing Symposium*, pp. 1822-1829, 27-29 June, Giresun.
9. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Kiziltepe, A., 2018. Waste Paper Recycling: Contributions to Giresun and Turkey Economies. *1<sup>st</sup> International Technology Sciences and Desing Symposium*, pp. 1822-1829, 27-29 June, Giresun.
10. **Çicekler, M.**, Tutuş, A., 2018. Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri Üzerine Potasyum Borhidrürün Etkisi. *1<sup>st</sup> International Mediterranean Symposium*, pp. 221-228, 01-03 Kasım, Mersin.
11. Bektas, I., Kilic Ak, A., **Cicekler, M.**, Tutus, A., 2017. Effects of Different Drying Environments on The Dimensional Stability of Eucalyptus Wood. *International Symposium on New Horizons in Forestry (ISFOR)*, pp. 334-336, 18-20 October, Isparta.
12. Tutus, A., Gultekin, S., **Cicekler, M.**, 2017. Effects of Different Starch Applications on The Properties of Test Liner Paper. *International Symposium on New Horizons in Forestry (ISFOR)*, pp. 318-321, 18-20 October, Isparta.
13. Tutus, A., Yilmaz, U., **Cicekler, M.**, 2017. Effects of Physical Properties of Some Papers on Offset Printing Quality. *IV. International Multidisciplinary Eurasian Congress (IMCOFE)*, Vol: 2, pp. 209-215, 23-25 August, Rome.
14. Altuntas, E., Salan, T., Ozdemir, F., Kucuk, I., **Cicekler, M.**, Arıkan, K. A., 2017. Evaluation of Perlite and Lignocellulosic Wastes in Wood Plastic Composite Production. *IV. International Multidisciplinary Eurasian Congress (IMCOFE)*, Vol:3, pp. 512-517, 23-25 August, Rome.
15. Bektas, I., Kilic Ak, A., **Cicekler, M.**, Tutus, A., 2017. Comparison of natural dried eucalyptus wood fiber morphology in different conditions. *IV. International Multidisciplinary Eurasian Congress (IMCOFE)*, Vol:2, pp. 365-368, 23-25 August, Rome.
16. Ozdemir, F., Altuntas, E., **Cicekler, M.**, Ayırlmis, N., Cot, A., Tutus, A., 2017. Effect of Sepiolite Mineral on some Physical and Mechanical Properties of Polypropylene Based Plastic Composite Panels. *IV. International Multidisciplinary Eurasian Congress (IMCOFE)*, Vol:3, pp. 505-511, 23-25 August, Rome.
17. Odabas Serin, Z., Unaldi, E., **Cicekler, M.**, 2017. Oleoresin yield of Pinus brutia Ten. in Turkey: Effect of tree diameter, type of stimulant chemicals and concentration rate. *IV. International Multidisciplinary Eurasian Congress (IMCOFE)*, Vol:3, pp. 223-227, 23-25 August, Rome.
18. Tutus, A., Sozbir, T., **Cicekler, M.**, 2017. Characterization of some commercial retention aids and their effects on the fluting paper properties. *International Taşköprü Pompeiopolis Science Culture Research Symposium*, pp. 1691-1696, 10-12 April, Kastamonu.
19. Tutus, A., Yazici, M., **Cicekler, M.**, 2017. Antibacterial Paper Production. *International Taşköprü Pompeiopolis Science Culture Research Symposium*, pp. 1642-1649, 10-12 April, Kastamonu.
20. Tutus, A., **Cicekler, M.**, 2017. Atık Kağıt Geri Kazanımı ve Kastamonu Ekonomisine Katkısı. *International Taşköprü Pompeiopolis Science Culture Research Symposium*, pp. 1697-1702, 10-12 April, Kastamonu.
21. Tutus, A., Sozbir, T., **Cicekler, M.**, 2016. Effects of Some Retention Chemicals on Physical Properties of Some Packing Papers. *International Forestry Symposium*, pp. 658-662, 7-10 December, Kastamonu/Turkey.

22. **Cicekler, M.**, Tutus, A., Ozdemir, F., 2016. Resin Impregnation of Decor Papers and Comparison of Physical Properties. *2<sup>nd</sup> International Furniture Congress*, pp. 364-366, 13-15 October, Muğla/Turkey.
23. Tutus, A., Ozdemir, F., **Cicekler, M.**, 2016. Effects of Resin Impregnation Rates on Physical Properties of Balance Papers. *2<sup>nd</sup> International Furniture Congress*, pp. 495-497, 13-15 October, Muğla/Turkey.
24. Ozdemir F., Tutus, A., **Cicekler, M.**, 2016. Effect of Dolomite Mineral on Surface Roughness of High Density Fiberboard (HDF). *2<sup>nd</sup> International Furniture Congress*, pp. 498-501, 13-15 October, Muğla/Turkey.
25. **Cicekler, M.**, Tutus, A., Kızılbagli, N., 2016. Increasing of Packing Papers Water Resistance by Using Some Chemicals. *1<sup>st</sup> International Mediterranean Science and Engineering Congress*, pp. 586-590, 26-28 October, Adana/Turkey.
26. Tutus, A., Karatas, B., **Cicekler, M.**, 2016. Pulp and Paper Production from Hemp by Modified Kraft Method. *1<sup>st</sup> International Mediterranean Science and Engineering Congress*, pp. 1036-1042, 26-28 October, Adana/Turkey.
27. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Sevinç, G., 2016. Tekstil Atıklarından Yazı-Tabı Kağıdı Üretimi. *1<sup>st</sup> International Mediterranean Science and Engineering Congress*, pp. 578-585, 26-28 October, Adana/Turkey.
28. Tutus, A., Gultekin, S., **Cicekler, M.**, 2016. Effects of Using Starch at Size Press on Physical and Optical Properties of Some Packing Papers. *1<sup>st</sup> International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences*, pp. 111-115, 21-22 April, Afyon/Turkey.
29. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Ozdemir, A., Altaş, A., 2014. Geven Otuunun (*Astragalus membranaceus*) Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Değerlendirilmesi. *3<sup>rd</sup> International Non-wood Forest Products Symposium*, pp: 323-331, 8-10 Mayıs, Kahramanmaraş/Turkey.
30. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Gultekin, S., 2014. Oluklu Mukavva Kutu Karton Kağıt Üretiminde Reçine Kullanılarak Suya Karşı Mukavemetlerinin Artırılması. *3<sup>rd</sup> International Non-wood Forest Products Symposium*, pp: 618-623, 8-10 Mayıs, Kahramanmaraş/Turkey.
31. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Ozdemir, A., 2013. Effects of Ultrasound on Pulp Bleaching. *European Conference in Technology and Society Symposium (EuroTecs 2013)*, pp:73-75, 27-28 Haziran 2013, Sarajevo/Bosnia and Herzegovina, (2013).
32. **Cicekler, M.**, Ozdemir, A., Tutus, A., Pulp and Paper Production from Wasp Combs. *European Conference in Technology and Society Symposium (EuroTecs 2013)*, pp:60-61, 27-28 Haziran 2013, Sarajevo/Bosnia and Herzegovina.
33. Tutus, A., Demir, N., **Cicekler, M.**, 2013. Evaluation of Waste Papers in Producing Newspaper. *International Caucasian Forestry Symposium*, pp.894-897, 24-26 Ekim 2013, Artvin/Turkey.
34. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Ozdemir, A., Okan, O.T., 2013. Effects of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) on Optical Properties of Waste Paper. *International Caucasian Forestry Symposium*, pp.884-887, 24-26 Ekim 2013, Artvin/Turkey.
35. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Kazaskeroglu, Y., Müdüroğlu, M., 2012. Effects of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) on Optical and Physical Properties of Paper. *8<sup>th</sup> International Industrial Minerals Symposium*, pp:147-152, 29-30 Kasım 2012, İstanbul/Turkey.
36. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Karatas, B., 2011. Pulp and Paper Production by Kraft-Sodium Borohydride Method from Poppy Stems”, *II. International Non-Wood Forest Products Symposium*, pp.183-190, 8-10 Eylül 2011, Isparta/Turkey.

## 6. Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan Posterleri

1. Tutus, A., Demir, N., **Cicekler, M.**, Serin, H., 2017. Risk assessment for Kahramanmaraş paper mill. *International Symposium on New Horizons in Forestry (ISFOR 2017)*, pp. 468, 18-20 October, Isparta (Poster).
2. Sahin, H.T., Sutcu, A., Tutus, A., **Cicekler, M.**, 2012. Chemical Treatment of Secondary Cellulose Fibers For Property Development. *The 11<sup>th</sup> Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium (BIOCOMP2012)*, pp.545-549, 27-30 November 2012, Shuzioka/Japan, (Poster).

## 7. Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Bildirileri

1. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Killi, U., 2015. Atık Ofis Kağıtlarından Temizlik Kağıdı Üretimi. 7. *Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi -UKAY'2015*, s:201-215, 14-16 Ekim, Gaziantep.
2. Tutus, A., **Cicekler, M.**, Ozdemir, F., Yilmaz, U., 2014. Kahramanmaraş Koşullarında Yetişen Trabzon Hurma Ağacı (*Diospyros kaki*)'nın Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Değerlendirilmesi. *II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu*, s:775-784, 22-24 Ekim, Isparta.
3. Karademir, A., Varlibas H., **Cicekler, M.**, Tutus, A., Imamoglu, S., 2011. Beyaz Kağıt Üretiminde Dolgu Maddesi Tutunma Denemeleri. *I. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu*, s:187-194, 26-28 Ekim, Kahramanmaraş.

## 8. Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Posterleri

1. Ozdemir, F., Tutus, A., **Cicekler, M.**, 2014. Türkiye'de Atık Kağıtların Geri Kazanılması ve Kullanımı. *II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu*, s.1087, 22-24 Ekim, Isparta (Poster).
2. Ozdemir, F., Tutus, A., **Cicekler, M.**, 2014. Isıl İşlemin Düşük Yoğunluklu Lif levhanın Vida Tutma Direnci Üzerine Etkileri. *II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu*, s. 1076, 22-24 Ekim, Isparta (Poster).

## 9. Proje Pazarlarında Sunulan Posterleri

1. Tutus, A., Bektas, B., **Cicekler, M.**, 2018. Atık Kağıt ve Buğday Sapı Hamur Karışımlarından Ambalaj Kartonü Üretimi. *Düzce-Bolu Arge Proje Pazarı*, pp. 39, 18 Nisan, Düzce (Poster)
2. Kilic Ak, A., **Cicekler, M.**, Bektas, B., Tutus, A., 2018. Atık Kağıtlardan Sandviç Levha Üretimi. *Düzce-Bolu Arge Proje Pazarı*, pp. 45, 18 Nisan, Düzce (Poster)
3. Kılılı, U., Tutus, A., **Cicekler, M.**, Ozdemir, F., 2017. Atık Ofis Kağıtları ve Yumurta Kabuklarından Yazı-Tabı Kağıdı Üretimi. *Harran I. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı*, pp.182, 12 Mayıs, Harran/Şanlıurfa (Poster).

## 10. Projeler

1. KSÜ-BAP : Anızların (Buğday saptarı) Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Değerlendirilmesi, 2011-2012
2. KSÜ-BAP : Odun, Yıllık Bitki ve Atık Kağıt Lif Karışımlarının Gazete Kağıdı, Yazı-Tabı Kağıdı ve Oluklu Mukavva Üretiminde Kullanılması, 2014-2019
3. KSÜ-MAP: Doğal Kurutulmuş Okaliptüs Odunu Özelliklerinin Araştırılması, 2018-Devam Ediyor