



**T.C**

**DÜZCE ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORMAN ENDÜSTRİSİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MELEZ KAVAK ODUNUNDAN (*POPULUS EURAMERİCANA*)**

**KAĞIT HAMURU ÜRETİMİNDE ÖN MUAMELE İŞLEMLERİNİN SODA VE**

**MODİFİKASYONLARI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Serkan DEMİR**

**OCAK 2014**

**DÜZCE**

## **KABUL VE ONAY BELGESİ**

Serkan DEMİR tarafından hazırlanan “MELEZ KAVAK (Populus Euramericana (I-214) Odunundan Kağıt Hamuru Üretiminde Ön muamele İşlemlerinin Soda ve Modifikasyonları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun ..... tarih ve ..... sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından ..... Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Üye  
(Tez Danışmanı)  
Prof. Dr. Mehmet AKGÜL  
Düzce Üniversitesi

Üye  
Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR  
Düzce Üniversitesi

Üye  
Doç. Dr. Birol Üner  
Süleyman Demirel Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : .....

## **ONAY**

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Serkan DEMİR’in Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

OCAK-2014

(İmza)

Serkan DEMİR

## TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında, değerli bilimsel uyarı ve önerilerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Mehmet AKGÜL'E teşekkür etmeyi bir görev bilirim.

Her zaman değerli görüş ve tecrübelerinden yararlandığım Hocalarım Sayın Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR, Arş. Grv. Ömer ÖZYÜREK, Yrd. Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU ve İstanbul Üniversitesinde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Celil ATİK ve Arş. Grv. Ahsen Ezel BİLDİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi, Düzce Üniversitesi'ne ve çalışmamızın gerçekleşmesinde gerekli enzimleri temin eden Novozyme firmasına da teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca yüksek lisans öğrenimimde beni '1001 projesi yüksek lisans bursiyeri' olarak destekleyen TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisansda da hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan babam Abdulmuttalip DEMİR, annem Lale Demir ve kardeşlerim Büşra ve Ayşenur Demir'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu proje TÜBİTAK (Proje No: 110O558) tarafından desteklenmiştir.

**10 Ocak 2014**

**Serkan DEMİR**

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
TABLO LİSTESİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xvi
ÖZET .....	1
ABSTRACT .....	3
EXTENDED ABSTRACT .....	5
1. GİRİŞ.....	9
2. GENEL BİLGİLER.....	11
2.1. KAĞIDIN TARİHÇESİ.....	11
2.1.1 Kâğıt Çeşitleri.....	13
2.2 TÜRKİYE VE DÜNYADAKİ ODUN HAMMADDESİ DURUMU .....	14
2.2.1. Hızlı Gelişen Ağaç Türleri.....	15
2.3. SODA (NAOH) HAMURU ÜRETİMİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER...16	
2.4. MELEZ KAVAK (POPULUS EURAMERICANA) AĞACININ KAĞIT HAMURU ÜRETİMİNDE KULLANIM NEDENLERİ .....	19
2.5. KAĞIT YAPIMINDA KULLANILAN KİMYASALLAR HAKINDA GENEL BİLGİLER .....	20
2.5.1. Sodyum Borhidrür (NaBH <sub>4</sub> ) .....	20
2.5.1.1 Dünya 'da ve Türkiye 'de Bor Cevrehi Rezerv Dağılımı .....	22
2.5.1.2. Sodyum borhidrür (NaBH <sub>4</sub> ) 'ün Kullanım Alanları ve Kağıt Pişirmede Kullanılması: .....	23
2.5.2. Anthraquinone (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) .....	25
2.5.3 Oksalik Asit (COOH) <sub>2</sub> .....	27

2.5.4. Etanol - Etil Alkol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O) .....	29
2.5.5. Enzimler .....	30
2.5.5.1. Enzimlerin Kağıt Endüstrisinde Kullanımı .....	31
2.6. ÖN MUAMELELİ KAĞIT HAMURU ÜRETİMİ .....	32
2.6.1. Polisülfür .....	32
2.6.2. Anthraquinone (AQ) .....	33
2.6.3 NaBH <sub>4</sub> .....	34
2.6.4. Enzimler .....	34
2.6.4.1. Ksilanaz .....	35
2.6.4.2. Lakkaz .....	36
2.6.4.3. Proteaz .....	37
2.6.4.4. Amilaz .....	37
2.6.4.5. Selüloz .....	38
2.6.4.6. Lipaz .....	40
2.7. ÇALIŞMANIN AMACI .....	41
2.8. LİTERATÜR ÖZETİ .....	42
3. MATERYAL VE METOD .....	44
3.1 MATERYAL .....	44
3.1.1. Hammadde .....	44
3.1.2. Enzim .....	44
3.1.3. Hammadde Temini ve Standartlara Göre Yongaların Hazırlanması .....	44
3.1.4. Melez Kavak Klonu ( <i>Populus Euramericana</i> ) .....	45
3.1.4.1. I-214 Melez Kavak Klonunun ( <i>Populus X Euramericana</i> ) Kimyasal, Fiziksel ve Mekanik Özellikleri .....	46
3.2 METOD .....	47
3.2.1 Kimyasal Analizler .....	48
3.2.1.1. Rutubet Tayini .....	48
3.2.1.2. Selüloz Tayini .....	49
3.2.1.3. Holoselüloz Tayini .....	49
3.2.1.4. Alfa Selüloz Miktarının Belirlenmesi .....	50
3.2.1.5. Lignin Tayini .....	51
3.2.1.6. Odundaki Kül Oranı .....	52
3.2.1.7. Alkol-Benzen 'de Çözünürlük .....	52

3.2.1.8. %1 Sodyum Hidroksitte Çözünürlük .....	52
3.2.1.9. Soğuk Suda Çözünürlük .....	53
3.2.1.10. Sıcak Suda Çözünürlük .....	53
<b>3.2.2. Hamur ve Kâğıt Eldesinde Uygulanan Metodlar.....</b>	<b>54</b>
3.2.2.1. Hamurun Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler .....	54
3.2.2.2 Pişirme Çözültisinin Hazırlanması ve Pişirme .....	54
<b>3.2.3. Ön İşlem Uygulamaları.....</b>	<b>56</b>
3.2.3.1. Etil alkol uygulaması .....	58
3.2.3.2. Oksalik asit uygulaması .....	58
3.2.3.3. Sodyum Borhidrür uygulaması .....	58
3.2.3.4. Enzim uygulamaları ve aktivite belirlenmesi .....	58
<b>3.2.4. Ön İşlem Sonrası Pişirme Uygulamaları .....</b>	<b>64</b>
3.2.4.1. İndirgenmiş şeker analizi .....	64
3.2.4.2. Kağıt hamurlarının Kimyasal Testleri .....	65
3.2.4.3. Kappa Numarasının Tayini .....	65
3.2.4.4. Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi .....	69
<b>3.2.5. Elde kağıt yapımı .....</b>	<b>69</b>
<b>3.2.6. Kâğıdın Fiziksel ve Optik Özelliklerini Belirlemede Kullanılan</b>	
<b>Yöntemler.....</b>	<b>71</b>
3.2.6.1. Fiziksel Direnç Testleri .....	72
3.2.6.2. Optik testler .....	76
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>78</b>
<b>4.1 KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULAR .....</b>	<b>78</b>
<b>4.2. OPTİMUM PİŞİRME DENEMELERİNE AİT BULGULAR.....</b>	<b>82</b>
<b>4.3 ÖN MUAMELE GÖRMÜŞ KAVAK ODUNU YONGALARINDAN SODA</b>	
<b>VE MODİFİYELERİ İLE ÜRETİLEN KAĞIT HAMURLARINA AİT</b>	
<b>DEĞERLENDİRMELER .....</b>	<b>86</b>
4.3.1. Sodyum Bor Hidrür Ön İşlemi Ait Bulgular .....	87
4.3.2. Etil Alkol Ön İşlemine Ait Bulgular .....	89
4.3.3. Oksalik Asit Ön İşlemine Ait Bulgular .....	91
4.3.4 Ksilanaz Enzimi ön işlemine ait bulgular .....	92
4.3.5. Lakkaz Enzimi ön işlemine ait bulgular .....	93

<b>4.4.ÖN MUAMELE GÖRMÜŞ KAVAK ODUNU YONGALARINDAN SODA VE MODİFİYELERİ İLE ÜRETİLEN KAĞITLARIN FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNE AİT DEĞERLENDİRMELER.....</b>	<b>104</b>
<b>4.4.1. Ön Muameleli Soda ve Modifiyeleri ile Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....</b>	<b>107</b>
4.4.1.1. Oksalik Asit Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	108
4.4.1.2. Etil Alkol Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	108
4.4.1.3. Sodyum Bor hidrür Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	109
4.4.1.4. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	109
4.4.1.5. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	110
<b>4.4.2 Ön Muameleli Soda ve Modifiyeleri ile Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....</b>	<b>110</b>
4.4.2.1. Oksalik Asit Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....	111
4.4.2.2. Etil Alkol Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	112
4.4.2.3. Sodyum Bor hidrür Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....	112
4.4.2.4. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....	113
4.4.2.5. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....	113
<b>4.4.3. Ön Muameleli Soda ve Modifiyeleri ile Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi .....</b>	<b>114</b>
4.4.3.1. Oksalik Asit Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	114
4.4.3.2. Etil Alkol Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	115



4.4.3.3. Sodyum Bor hidrür Ön Muameleli soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	116
4.4.3.4. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	116
4.4.3.5. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	117
<b>4.4.4. Ön Muameleli Soda ve Modifiyeleri ile Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi.....</b>	<b>117</b>
4.4.4.1. Oksalik Asit Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi .....	118
4.4.4.2. Etil Alkol Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi.....	119
4.4.4.3. Sodyum Bor hidrür Ön Muameleli soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi .....	119
4.4.4.4. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi .....	120
4.4.4.5. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi .....	120
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>122</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>124</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>138</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1. Lignin fenolik hidroksil gruplarının reaksiyonu	18
Şekil 2.2. Ligninin asit veya ester gruplarını ile reaksiyonu	18
Şekil 2.3. Reaksiyonda ilave hidroksil grupların reaksiyonu	19
Şekil 2.4. Sodyum borhidrür'üm kimyasal yapısı ve özellikleri	20
Şekil 2.5. Bor'un kristal yapısı	21
Şekil 2.6. NaBH <sub>4</sub> aldehit keton gruplarını hidroksil gruplarına indirgeme reaksiyonu	24
Şekil 2.7. Antrakininun kimyasal yapısı ve özellikleri	25
Şekil 2.8. Antrakininun oksidasyonu, antrakininun ve sodyum borhidrür'ün yükseltgeme ve indirgenme reaksiyonları	26
Şekil 2.9. Oksalik asitin kimyasal yapısı ve özellikleri	27
Şekil 2.10. Etanol'un kimyasal yapısı ve özellikleri	29
Şekil 2.11. Enzimin molekül mekanizmasının görünümü	31
Şekil 3.1. I-214 Melez Kavak klomu (Populus x Euramericana)	45
Şekil 3.2. Pişirme kazanı	55
Şekil 3.3. PFI Değermeni	70
Şekil 3.4. RapidKöthen elde kağıt yapma makinası	70
Şekil 3.5. Kağıt numunelerinin testlere hazırlanması	71
Şekil 3.6. Zwick/Roell çekme test cihazı	73

Şekil 3.7. Zwick/Roell patlatma test cihazı	75
Şekil 3.8. Elmendorf cihazı	76
Şekil 3.9. Elrepho 2000 opaklık, parlaklık, beyazlık test cihazı	77
Şekil 4.1. Pişirme süresi ve Altif alkali oranının elenmiş verim üzerine etkisi	83
Şekil 4.2. Aktif alkali oranının kappa numarası üzerine etkisi	84
Şekil 4.3. KSopt, AQ ve PS ilaveli pişirmelerin verim ve kappa numarası üzerine etkisi	85
Şekil 4.4. Aktif alkali miktarının hamur birleşenleri üzerine etkisi	86
Şekil 4.5. NaBH <sub>4</sub> ile ön muamele edilen yongaların verimleri	87
Şekil 4.6. Etil Alkol ile ön muamele edilen yongaların verimleri	89
Şekil 4.7. Oksalik asit ile ön muamele edilen yongaların verimleri	91
Şekil 4.8. Ksilanaz enzimi ile ön muamele edilen yongaların verimleri	92
Şekil 4.9. Lakkaz enzimi ile ön muamele edilen yongaların verimleri	93
Şekil 4.10. NaH <sub>4</sub> ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri	98
Şekil 4.11. Etil Alkol ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri	98

Şekil 4.12. Oksalik asit ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri	99
Şekil 4.13. Ksilanaz enzimi ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri	99
Şekil 4.14. Lakkaz enzimi ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri	100
Şekil 4.15. Oksalik ile muamele yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların vizkozite değerleri ile verim arasındaki korelasyon	100
Şekil 4.16. Etil alkol ile muamele yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların vizkozite değerleri ile verim arasındaki korelasyon	101
Şekil 4.17. Sodyum Borhidrür ile muamele yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların vizkozite değerleri ile verim arasındaki korelasyon	101
Şekil 4.18. Ksilanaz enzimi ile muamele yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların vizkozite değerleri ile verim arasındaki korelasyon	102
Şekil 4.19. Lakkaz enzimi ile muamele yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların vizkozite değerleri ile verim arasındaki korelasyon	102

Şekil 4.20. Ön muamele görmüş soda pişirmelerinin bazı kimyasal özellikleri ve çözünürlük değerleri	103
Şekil 4.21. Soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin kopma uzunluğu değerleri	107
Şekil 4.22. Oksalik asit ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin kopma uzunluğu üzerine etkisi	108
Şekil 4.23. Etil alkol ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin kopma uzunluğu üzerine etkisi	108
Şekil 4.24. Sodyum Borhidrür ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin kopma uzunluğu üzerine etkisi	109
Şekil 4.25. Ksilanaz enzimi ile ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin kopma uzunluğu üzerine etkisi	109
Şekil 4.26. Lakkaz enzimi ile ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin kopma uzunluğu üzerine etkisi	110
Şekil 4.27. Soda optimum pişirmesi ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin patlama indisleri üzerine etkisi	111
Şekil 4.28. Oksalik asit ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmelerin patlama indisleri üzerine etkisi	111
Şekil 4.29. Etil alkol ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmelerin patlama indisleri üzerine etkisi	112
Şekil 4.30. Sodyum Borhidrür ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmelerin patlama indisleri üzerine etkisi	112

Şekil 4.31. Ksilanaz enzimi ile ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmelerin patlama indisleri üzerine etkisi	113
Şekil 4.32. Lakkaz enzimi ile ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmelerin patlama indisleri üzerine etkisi	113
Şekil 4.33. Soda optimum pişirmeleri ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi	114
Şekil 4.34. Oksalik asit ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi	115
Şekil 4.35. Etil alkol ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi	115
Şekil 4.36. Sodyum Borhidrü ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi	116
Şekil 4.37. Ksilanaz enzimi ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi	116
Şekil 4.38. Lakkaz enzimi ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi	117
Şekil 4.39. Soda optimum pişirmesi ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin parlaklık değerleri üzerine etkisi	118
Şekil 4.40. Oksalik asit ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin parlaklık indisi üzerine etkisi	118
Şekil 4.41. Etil alkol ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin parlaklık indisi üzerine etkisi	119

Şekil 4.42.Sodyum Borhidrür ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin parlaklık indisi üzerine etkisi	119
Şekil 4.43. Ksilanaz enzimi ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin parlaklık indisi üzerine etkisi	120
Şekil 4.44. Lakkaz enzimi ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin parlaklık indisi üzerine etkisi	120

## ÇİZELGE LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Çizelge 2.1. Bölgere göre endüstriyel plantasyonlar kullanılabilircek ağaç türleri	15
Çizelge 2.2. Dünya Bor Rezervi	22
Çizelge 3.1. I-214 Melez klonu odununun kimyasal özellikleri	47
Çizelge 3.2. I-214 Melez klonu odununun fiziksel ve mekanik özellikleri	47
Çizelge 3.3. Kappa tayini için düzeltme tablosu	68



## TABLO LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 3.1. Klavuz pişirmesinin tayini için uygulanan ön pişirme planı	56
Tablo 3.2. Soda pişirmelerinde ön muamele deneme parametreleri	57
Tablo 4.1. Kavak odununun Analizlerine ve Çözünürlüklerine ait bulgular	78
Tablo 4.2. Bazı yapraklı ağaçlardaki Kimyasal Analiz sonuçları	79
Tablo 4.3. Kavak odunu dış kabuğunun kimyasal analizleri ve çözünürlüklerine ait bulgular	80
Tablo 4.4. Kavak odunu İç kabuğunun kimyasal analizlerine ve çözünürlüklerine ait bulgular	80
Tablo 4.5. Kavak odunu dış ve iç kabuğu ile bazı yapraklı ağaç kabuklarının kimyasal birleşenleri ve çözünürlük değerlerine ait bulgular	81
Tablo 4.6. Kavak odunundan soda yöntemiyle elde edilen hamurların verimleri ve bazı kimyasal özellikleri	82
Tablo 4.7. NaBH <sub>4</sub> ün ön muamele deneme parametreleri verim ve şeker analizi	87
Tablo 4.8. Etil alkol ön muamele deneme parametreleri verim ve şeker analizi	89
Tablo 4.9. Oksalik asit ön muamele deneme parametreleri verim ve şeker analizi	91
Tablo 4.10. Ksilanaz enzimi ile ön muamele deneme parametreleri verim ve şeker analizi	92

Tablo 4.11. Lakkaz nzimi ile ön muamele deneme parametreleri verim ve şeker analizi	93
Tablo 4.12. Ön hidrolize uğramış kavak odunu yongalarının bazı kimyasal analizlerine ve çözünürlüklerine ait bulgular	94
Tablo 4.13. Ön muamele görmüş kavak odunu yongalarından soda yöntemi ile elde edilen hamurların verimleri ve bazı kimyasal özellikleri	96
Tablo 4.14. Ön muamele görmüş kavak odunu yongalarından soda yöntemi ile elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri	105
Tablo 4.15 Ön muamele görmüş kavak odunu yongalarından soda yöntemi ile elde edilen kağıtların optik özellikleri	106

## SİMGELER VE KISALTMALAR

AA	: Aktif alkali
AQ	: Antrakinon
DNS	: Dinitrosalisilik asit
DP	: Depolimerizasyon derecesi
EA	: Etil alkol
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
IU	: Uluslararası enzim aktivitesi birimi
KS	: Kimyasal Soda kamuru
kPa	: Kilo Paskal
KSLNZ	: Ksilanaz
kWh	: Kilovat saat
LKKZ	: Lakkaz
M	: Molarite
mPa.s	: Mili Paskal.saniye
OA	: Oksalik asit
°C	: Santigrad Derece
PD	: Polimerizasyon Derecesi
pH	: Potansiyel Hidrojen
PS	: Polisülfür
RPM	: Devir DakikaSR°: Şoper Rigler derecesi
TAPPI	: ABD Kağıt ve Selüloz Endüstrisi Teknik Birliği
TM	: Tutunum Maddesi
TS	: Türk Standardı
DBI	: Direk Sodyum Bor Hidrür Enjeksiyon Yöntemi

## ÖZET

### MELEZ KAVAK ODUNUNDAN (*POPULUS EUROAMERICANA*) KAĞIT HAMURU ÜRETİMİNDE ÖN MUAMELE İŞLEMLERİNİN SODA VE MODİFİKASYONLARI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Serkan DEMİR

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mehmet AKGÜL

OCAK 2014, 138sayfa

Bu çalışmada, Melez kavak (*Populus Euramericana*) yongalarından soda ve modifiyeleri ile kağıt hamuru üretilmiştir. Modifiye kimyasalları olarak antrakinon (AQ) ve polisülfür (PS) kullanılmıştır. Ön hidroliz yapılacak en uygun pişirmeyi belirlemek amacı ile toplam 6 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. Ön hidroliz için, oksalik asit (OA), etil alkol (EA), sodyum borhidrür kimyasalları ile ksilanaz ve lakkaz enzimleri kullanılmıştır. Modifiye, ön hidroliz kimyasalları ve enzimlerin üretilen hamur ve kağıtların kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

5/1 sabit çözelti/yonga oranında yapılan kağıt hamuru pişirmeleri, laboratuvar tipi döner kazanda, eşit ortam ve proses suyu sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Her pişirmenin hamuru ayrı bir polietilen torbaya konulup hamurun rutubeti TAPPI T 264 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş hamur verimleri tayin edilmiştir. Ön hidroliz için kullanılacak optimum pişirmeyi belirlemek amacı ile toplam 6 adet pişirme yapılmıştır. Pişirmeler sonucunda elde edilen hamurların elenmiş verim, kapa numarası, viskozite değerleri dikkate alınarak 4 nolu pişirme (%20 NaOH, 170°C, 120 dak.) kılavuz pişirme olarak seçilmiştir. Bu pişirme koşullarına %0.1 Antrakinon (AQ) %4 Polisülfür (PS) ilave edilmiş ve 2 adet daha pişirme yapılmıştır.

Bu şartlarda maksimum hamur verimi elde edilmiştir. Elde edilen hamur verimi KS4 için 48,78, KS7 50,36 ve KS8 50,14'tür. Bu hamurların DP'leri ise sırası ile 1175, 936 ve 957 olarak belirlenmiştir.

Soda, soda antrakinon, soda polisulfür hamurlarına ön işlemlerin eklenmesi ile lignin oranının düştüğü ya da aynı kalmasına rağmen DP de artma gözlenmiştir. Uygulanan ön işlemlerin fiziksel ve mekanik özellikleri iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Oksalik asit ve etanol ile yapılan ön muameleli hamurların toplam veriminde değişiklik olmamasına rağmen, viskoziteleri yükselmiştir. Ksilanaz ve lakkaz enzimiyle yapılan işlemlerde bu durum daha da belirginleşmiştir. Üretilen hamurların özellikleri, geleneksel pişirmelere göre oldukça farklı, daha yüksek verime sahiptir.

**Anahtar Kelimeler:** AQ, Etanol, Hamur Verimi, Kappa number, Ksilanaz, Kavak odunu, Lakkaz, Oksalik asit, Paper properties, PS, Soda Hamuru, Sodyum Bor Hidrür, Viscosity.

## ABSTRACT

### THE EFFECTS OF PRETREATMENTS ON PULP AND PAPER PROPERTIES OF SODA AND MODIFIED COOKS FROM POPLAR WOOD (*POPULUS EUROAMERICANA*)

Serkan DEMİR

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Forest Industrial  
Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mehmet AKGÜL

January 2014, 138 pages

In this study, pulp was produced with soda and modified soda process using hybrid poplar (*Populus Euramericana* (I-214)) chips. In modified soda process, Anthraquinone (AQ) and Polysulfide (PS) were used. For determining the most appropriate cooking condition, a total of 6 different cooking were made with pre-hydrolysis. For pre-hydrolysis, xylanase and laccase enzymes are applied with Oxalic Acid (OA), Ethyl Alcohol (EA), Sodium Borohydride chemicals. Modified cooking condition, effects of chemicals for pre- hydrolysis and enzymes were examined on chemical, physical, and the optical properties of pulp and paper produced.

Cooking liquor to chip ratio was fixed to 5/1 pulp prepared in lab-type rotary drum under ambient conditions of temperature and process water was carried out. Pulp of each cooking was placed separate polyethylene bag, moisture of pulp were identified according to TAPPI T 264 om-88 standard method and screened pulp yields were determined. For determining optimum cooking conditions, a total of 6 pieces of cooking were made. 4 of the cooking (20% NaOH, 170 ° C, 120 min.) have been selected as the cooking grid taking into account of screened yield, kappa number, viscosity values. Selected cooking conditions was also modified with the addition of 0.1% Anthraquinone (AQ) 4% polysulfide (PS) separately and additional 2 more cooking scenarios were added. The maximum yield of pulp acquired from KS7 (50.36%) and KS8 (50.14%) respectively. The DP of the selected pulp was 1175, 936 and 957 respectively. Control cooking condition yield 48.78% (KS4).

When pre-treatment was added to Soda, Soda Anthraquinone, soda Polysulfide pulping process, lignin amount was decreased. DP values remained the same or increased compared to control. In addition to that, the physical and mechanical properties were also improved with Pre-treatment. Total yield was not changed on pulps pre-treated with oxalic acid and ethanol. However, viscosities increased.

In the process with Xylanase and laccase enzymes, this situation is even more evident. Produced pulp properties was quite different than a traditional cook, and process has a higher efficiency.

**Keywords:** AQ, Ethenol, Kappa number, Laccase, Paper properties, Poplar wood, PS, Pulp soda, Pulp yield, Sodium Borohydride, Oxalic acid, xylanase, Viscosity.

## EXTENDED ABSTRACT

### THE EFFECT OF PRETREATMENTS ON PULP AND PAPER PROPERTIES OF SODA AND MODIFIED COOKS FROM POPLAR WOOD (*POPULUS EUROAMERICANA*)

Serkan DEMİR

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Forest Industrial  
Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet AKGÜL

January 2014, 138 pages

#### 1. INTRODUCTION:

The purpose of this study, the hybrid poplar wood chips traditional soda, soda-AQ and soda-PS method to produce pulp. In this production, the pretreatment chemicals, oxalic acid, organosolv (ethyl alcohol), sodium borohydride and enzymes utilized. Pre-treatment, the pulp yield, kappa number, viscosity effect on the paper with physical and optical properties have been determined. With this purpose, optimum cooking conditions of wood chips (yield, kappa, and direct be optimal in terms of the average characteristics) are determined in the cooking conditions, from the first 6 cooking, KS4, KS4-AQ, KS4-PS that were optimum resultant, With pre-treatments were determined to be optimal (oxalic acid, ethanol, NaBH<sub>4</sub>, enzyme) pre-treatment and soda, pre-treatment and pre-treatment and soda and soda-AQ-PS were supplemented cooking made. And pre-treatment effects on the pulp and paper specifications of this are put forward.

#### 2. MATERIAL AND METHODS:

As a raw material used in this study, poplar (*Populus x Euramerica*) woods which are grown basin of Düzce, Sakarya, Kocaeli were provided for ages 10-12. *Laccase* and *xylanase* enzymes are used were supplied from Novozym Inc.

Then chemical components of *Populus Euramericana* wood of samples that used in the study, holocellulose, alpha-cellulose and lignin determinations, and then resolutions of they were determined cold water, the hot water, alcohol-benzene, 1% NaOH solubilities.



The study *euramericana populus* (I-214) using a chemical wood pulp, soda and modifications of the methods of production are determined and produced yields of pulps produced using the standard paper tests were performed on the papers.

Cooking of pulp, 5/1 solution / chip rate used, 15 liters capacity, 25 kg/cm<sup>2</sup> pressure resistant, electrically heated, automatic temperature control, the laboratory-type rotary drum up to 4 times speed, equal to ambient temperature in the process of water and was.

Before the start applications with pre-hydrolysis, to determine the optimum conditions for cooking on the outcome of six major, screened pulp yield and kappa number of reject on the assessments to be made in conjunction with other data.

Chips are applied to the front of hydrolysis for enzymes, 100 g, 400 g for ethanol and other pre-treatment chemicals for mining 600g (oven-dry) to be put into polyethylene bags.

Pre-treated with oxalic acid, ethanol, sodium borohydride and Enzyme operations were applied. After the pre-treatment in cooking applications under reduced sugar analysis, chemical tests pulp, kappa and viscosity were determined.

Poplar (*Populus Euramecana*) wood of chips trial papers obtained by baking a variety of conditions, breaking length, burst resistance, tear resistance, thickness, tensile strength, elongation, opacity, whiteness tests were applied.

### **3. RESULTS AND DISCUSSIONS:**

Poplar wood raw material used in this study, along with some of the chemical compositions of inner and outer barks and values of solubility were determined.

To achieve the optimum, 6 cooking was made. 18% and 20 mm, temperature of 170 0C, 60, 90 and 120 minutes of cooking with cooking times, the optimum dough KS4 having the highest yield (48.90%) is selected and in addition to these cooking in optimum condition cooking were made to adding KS4-AQ and KS4-PS. These additions were to increase yield of pulp. Paper has been to increase the efficiency of the additions. Respectively, increasing yield were increased to 50.43% and 50.59% values.

Optimum pre-treatment conditions,OB1 for the sodium borohydride, ÖA4 for ethyl alcohol, ÖO3 for Oxalic acid, ÖK3 for xylanase, ÖL2 for laccase was selected as the optimum conditions. As a result of pre-treatment applied in chemical analysis and the resolution of some of the poplar wood chips were investigated.

Cooking were obtained is OA-KS4, Ethanol-KS4, NaBH4-KS4, Xylanase-KS4 and laccase-KS4 cooking as a result of chips that were applied pre-treatment *combination* with optimum condition (KS4) and for each cooking, 18 cooking were made and yields of pulp were determined with cooking were addition AQ and PS.

Pulp with the highest yield of 50.54% was obtained from the KS4-NaBH4-AQ cooking. The lowest pulp yield with 42.16% was obtained from the KS4-Laccase-PS cooking. According to the process of pre-treatment with NaBH4 optimal contingent increase in yield was 0.81%. However, the AQ and PS applications NaBH4 modified by the application of soda was increased by around 1.76%.

Pulps obtained from the papers, burst, tear, tensile, brightness and thickness tests were performed. Explosion index KS4-OA-PS bake the highest value of 6.75, the highest value of the index tearing KS4-PS bake with 6,809, breaking index KS4-Lakkaz-PS bake with the highest value obtained from 12,079 papers were identified.

#### **4. CONCLUSION AND OUTLOOK:**

Taking into account that in our country, a large portion of the world's boron reserves, mobilizing their idle resources, in terms of the evaluation of boron-based chemicals, pulp industry, especially in terms of increased efficiency and bleaching was due to be appropriate.

Recovery is much simpler in soda method. Article Na<sub>2</sub>S is used in sulfate method during cooking and recovery when the mercaptans and H<sub>2</sub>S atmosphere are let is spreading unpleasant odor.

Enzymes, when bonds of lignin-carbohydrate are broke, remove of lignin provides. Carbohydrates are less damaging.

In soda bake with pre- hydrolysis, when  $\text{NaBH}_4$  is used, kappa number has decreased to 11,25 than 15.03. When Ethyl alcohol is used, kappa number, the optimal conditions were found to have lower values. In pulping that oxalic acid is used, Kappa number was found to higher than the optimal conditions. On the other hand, in pulping that PS is used kappa values were markedly higher than the other pulping.

Soda and modified processes have improved physical and mechanical properties were determined. It shows the hydrolysis process can be applied.

Pre-hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$  as the chemical used to cook compared to other applications yield, kappa number and viscosity values, it is clear that the option of considering the most appropriate pre-hydrolysis.

# 1. GİRİŞ

Kâğıt, suda seyreltik bir selüloz süspansiyonundan ince bir eleğin üzerine muntazam bir selüloz elyafı tabakası sermek sureti ile üretilir. Bu ince elek suyun akmasını sağlar, fakat birbirine karışmış elyafı tutar. Elekten ayrılan bu elyaf tabakası sıkıştırılıp (preslenip) kurutulduğu zaman, hidrojen bağlarının oluşumu ile sağlamlık ve diğer özellikleri olan bir safiha elde edilir ki bu safihaya kâğıt adı verilir.

Kağıt kültürel ve sanayi alanındaki kullanımı ile günümüzün en önemli ihtiyaç maddelerinden birisini oluşturmaktadır. Kağıt hamuru ve kağıt üretimini gerçekleştiren ve kısacası " Kağıt Endüstrisi" denilen endüstri kolu en eski endüstrilerden biridir (Gavcar vd. 1996). Hızlı nüfus artışı ile birlikte odun hammaddesine olan ihtiyacın hızlı bir şekilde arttığı ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkeler için kağıtlık odun ihtiyacı gelecekte çok önemli bir sorun haline gelecektir (Kırcı 1996). Bundan dolayı var olan orman kaynaklarımızın sürdürülebilir bir şekilde ve çok verimli bir tarzda değerlendirilmesi gerekmektedir.

Dünya orman servetinin % 31'i iğne yapraklı % 69'u yapraklı ağaçlardan oluşmaktadır. Dolayısıyla, yapraklı ağaç ormanları iğne yapraklı ormanlardan iki kat daha fazladır (Bozkurt ve Erdin 1989). Kağıt ve karton sanayi açısından iğne yapraklı orman ağaçlarının ayrı bir önemi vardır (Anonim 2000). Kağıt hamuru üretimi için en elverişli olan ve en çok kullanılan hammadde 3-5 mm uzunluğunda ve 30-50 mikron genişliğinde lifsel hücreler içeren iğne yapraklı ağaç odunlarıdır. Günümüzde iğne yapraklı ağaçların aşırı tüketilmesi sonucu yapraklı ağaç türlerinin kağıt endüstrisinde kullanımında artış kaydedilmiştir (Rydholm 1965).

Son dönemlerde odun hammaddesinin kullanım oranının iyice artması ve buna karşılık vermekte zorlanan dünya orman alanları, insanların hammadde temini açısından daha hızlı büyüyen ağaç türlerine doğru yönelmesini sağlamıştır.

Hızlı büyüyen ağaç türleri açısından kavak ağacı türleri kâğıtçılık açısından uygun bulunmuştur. Kavak ağacı türleri arasından melez kavak (*Populus Euramericana* (I-214) kâğıt üretimi açısından en uygun türdür.

Aralama veya kesim zamanından sonra ormanda öncü tür olarak yetişmesi, diğer türlere nazaran daha kolay büyümesi, liflerinin inceliği ve uzunluğunu, ayrıca diğer kavak türlerine göre daha hızlı büyüyen ve hammadde açığını daha çabuk şekilde kapatabileceğinden bu tezde hammadde olarak kullanılmıştır.

Kavak ağacından üretilecek olan kâğıt hamuru üretim yöntemi olarak soda yöntemi seçilmiştir. Bu yöntem kimyasal yöntemler arasında çevreye en az zarar veren yöntemdir. Sülfat yönteminde oluşan kötü kokular ve çevre kirliliği bu yöntemde nispeten azdır.

Bu çalışmanın amacı; kavak odunu yongalarını oksalik asit, etil alkol, sodyum borhidrür kimyasalları ve enzimler ile ön muamele işlemine tabi tutarak, geleneksel soda pişirmesi dışında Soda-AQ, Soda-Polisülfür, yöntemleri ile de pişirmeler gerçekleştirilmiştir. Ön muamele uygulanan pişirmelerin verimleri, yapılan kâğıt ve kâğıt testlerine etkileri araştırılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. KAĞIDIN TARİHÇESİ

Aslında M.Ö. 4000 yıllarında Mısır'da bulunan Cyperius (papirüs) denilen bitkinin sapı uygun boyutlarda kesilip bir tahta üzerine dizilip, sulu vaziyette tokmaklanarak bir çeşit kâğıt üretilmekteydi. Yapılışı ve özelliği bakımından bugünkü kâğıttan farklı olmakla beraber, kâğıt ismi bu papirüs kâğıdından kalmıştır.

Papirüsle beraber, çeşitli hayvan derilerinden yapılan pergament (parşömen) kâğıdı da tarih boyunca kullanılmıştır. Parşömen, bugün bile kullanılan, yazı yazmaya ve resim yapmaya çok elverişli, uzun ömürlü bir kâğıt çeşididir



Kağıt ilk olarak yazı yazma amacı ile kil tabletlerinde yerini almıştır. Benzer bir amaçla kullanılmış olmasına ve batı dillerinde kağıda adını vermiş olmasına karşın, papirüs, teknik açıdan kağıt olarak değerlendirilemez. Çünkü, papirüsün oluşturulması, bitki elyaflarının ayrıştırılıp, elde edilen elyafların yeniden kağıt levhalarına dönüştürülmesi sürecini içermez.

Bu anlamda kağıt imalatı ilk kez M.S. 105'te Çin'de gerçekleştirilmiş ve buradan da Japonya'ya, oradan da Orta Asya ve Orta Doğu yolu ile Avrupa'ya yayılmıştır. Avrupa'da kağıt üretimi, İspanya'da 1150, Fransa'da 1189, Almanya'da 1320 ve İngiltere 'de 1494'te gerçekleşmiştir. Diğer taraftan kağıt Atlantik Okyanusunu 1690 yılında aşmış, Kanada'da ise 1803 yılında ilk üretim gerçekleşmiştir. (www.mopak.com.tr)

Kağıt yapımında ilk sorun hamurun liflendirilmesi olmuştur. İlk zamanlar bu sorun lifleri taşlar arasında ovarak, daha sonrada havan ve tokmaklarla çözülmüştür.

Hollandalılar önce “Kapperij” denen bir çeşit didici ve birçok inip kalkan çekiçlerden oluşmuş bir aleti kullandılar. Sonra Hollandalılar 1660 yılında hollenderi bulmuşlar ve 1660-1673 yılları arasında geliştirmişlerdir. Hollander modern rafinörlerin atası olup yakın zamana kadar geniş ölçüde kullanılmıştır. (www.mopak.com.tr)

18. yüzyılda ortaya çıkan endüstriyel ve kimyasal devrimler etkisini kağıt sektöründe de göstermiştir. 1798 yılında Essones ve kağıtçılıkta çalışan L.N.Robert sürekli ve mekanik olarak çalışan Fourdrinier kağıt makinesini bulmuşlardır. 1818 yılında Canson sonsuz eleğin altındaki emici kasaları bulmuştur. 1840 yılında Fredrich G.Keller adlı Alman bir bilgin öğütülmüş odun liflerinden kağıt yapan bir makinenin ilk kez patentini almıştır.

Fikir üretimi, haberleşme ve iletişim için kaçınılmaz olan kağıt 1804 yılına kadar elle yapılmıştır. Endüstriyel devrim sonucu kağıt ihtiyacı arttığından artık paçavra hammadde olarak yetmez olmuştur. Dolayısı ile yeni lifsel kaynaklar aranmaya başlamıştır. Odundan endüstriyel olarak kağıt yapımı 1870-1880 yıllarında başlamıştır.

Malazgirt savaşı ile Anadolu'ya yerleşen Türklerin burada Kağıthaneler kurdukları bilinmektedir. Haçlı seferleri sırasında, Fransız ve İtalyanlar kağıtçılığı Türklerden öğrenerek ülkelerine götürmüşlerdir. (www.mopak.com.tr)

İstanbul'da 1453 yılında Kağıthane köyünde kurulan tarihi Kağıthane III.Selim döneminde aralıklı olarak işletilmiştir. II.Beyazıt zamanında Bursa'da bir Kağıthane kurulmuş, 1486 yılından 1520 yılına kadar çalışmıştır. Matbaanın kuruluşundan sonra artan kağıt ihtiyacı dolayısı ile 1476 yılında Yalova'nın Elmalık köyünde Yalakabad kağıthanesi kurulmuş ve 19. yüzyılın yarısına kadar başarı ile çalışmıştır. 1803 yılında Beykoz yakınındaki Hünkar iskelesine yeni bir Kağıthane kurulmuş ve II. Mahmut zamanında bu Kağıthane çok gelişmiştir. (www.mopak.com.tr)

Burada yapılan kağıtlarda “İstanbul” filigranı, kuruluş tarihi ve işletme yılı bulunmaktaydı. Avrupa'da kağıt yapımının makineleşmesinden sonra Osmanlı Hükümeti İzmit'te bir kağıt fabrikası kurulmasına karar vermiş, fakat bu teşebbüs gerçekleşmemiştir. Osmanlılar devrinde makine ile kağıt yapan ilk kağıt fabrikası, özel teşebbüs tarafından 1886 yılında İzmir'in Halkapınar semtinde kurulmuş,

buhar makinesi ile işleyen ve hammadde olarak paçavra kullanılan bu fabrika, kapitülasyonlar sebebi ile 6 ay sonra kapanmıştır.1887 yılında başmabeyinci Osman Bey Beykoz'da Hamidiye kağıt fabrikasını kurmuş, dört makinesi olan bu fabrika 1915 yılına kadar çalışmıştır. (www.mopak.com.tr)

Cumhuriyet devrinde etüt ve projeleri kağıt mühendisi Mehmet Ali Kağıtçı tarafından hazırlanan ilk kağıt ve karton fabrikasının temeli 1934 yılında İzmit'te atılmıştır. İnşaat ve montajı 20 ay sürmüş ve ilk kağıt 18 Nisan 1936'da üretilmiştir. Bu ilk kağıt fabrikasının 1934 yılındaki adı Sümerbank Selüloz Sanayi Müessesesi, 1955 yılında Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikaları İşletmesi (SEKA) olmuştur. (Tank 1998, Anonim webhatti).

İzmit'te SEKA' ya bağlı yedi kağıt ve karton fabrikasının yanı sıra, Mekanik Odun Hamuru Tesisleri, Oluklu Mukavva, Odun Selülozu Fabrikası, Saman Selülozu Fabrikası, Klor Alkali Fabrikası, kuvvet santrali, su tesisleri ve atölyeler vardır. (Tank, 1998; Anonim, webhatti). SEKA'nın Zonguldak-Çaycuma kuruluşu 1970' te işletmeye açılmıştır. Batı Karadeniz Bölgesinin göknar, çam ve kayın ağaç odunlarının değerlendirildiğinde fabrika torba kağıdı, oluklu yüzey kağıdı (Kraftliner) için kraft ve oluklu iç kağıdı ( Fluting ) içinde (NSSC) hamuru üretmek üzere kurulmuştur.

Giresun-Aksu'daki mekanik odun hamuru ve gazete kağıdı tesisi ile 1971'de açılan Muğla-Dalaman'daki tesisler de SEKA'ya bağlıdır. Dalaman' daki tesiste sülfat ve viskoz selülozu, tabii kağıt ve karton imal edilmektedir (Tank 1998, Anonim webhatti).

SEKA'ya bağlı diğer tesis ve müesseseler de 1975' ten sonra hizmete açılan Afyon Beyaz Saman Selülozu Tesisi, Balıkesir Selüloz Kâğıt Tesisleri, Antalya Kraft Selülozu ve Kraft Kağıdı Tesisleri, Akdeniz (İçel), Kastamonu, Bolu müesseseleridir. 1936 yılında 10.000 ton olan kağıt üretimimiz, 1992 yılında 932.000 tona ulaşmıştır. Bu miktarın yarısını SEKA üretmekte, diğer yarısını da özel sektör üretmiştir. (Tank 1998, Anonim, webhatti).

### **2.1.1 Kâğıt Çeşitleri**

Hayatın her safhasında çok çeşitli maksatlarla kullanılan kâğıt, ağırlığına (gramajına), kullanılan hamurun cinsine, dolayısıyla yırtılma ve patlama mukavemetine ve buna benzer diğer özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılabilir.



Fakat genel hatları ile Şu Şekilde tasnif etmek m¼mk¼nd¼r:

1. Yazı tabı kâğıtları (1, 2 ve 3. hamur kâğıtlar, ofset kâğıdı, aydıngeer kâğıdı vb.),
2. Sargılık kâğıtlar,
3. Kraft torba veya çimento torba kâğıdı,
4. Temizlik kâğıtları ve sıhhî kâğıtlar, tuvalet kâğıdı,
5. İnce özel kâğıtlar (sigara kâğıdı vb.),
6. Oluklu mukavva kâğıtları (kraft kâğıdı, yüzey kâğıdı, atık kâğıt yüzey kâğıdı, oluklu katı kâğıdı),
7. Kartonlar.

Bir başka sınıflandırma ise:

1. Kültürel kâğıtlar,
2. Endüstriyel kâğıtlar Şeklinde olabilir.

## **2.2 TÜRKİYE VE DÜNYADAKİ ODUN HAMMADDESİ DURUMU**

Dünyada hızla artan nüfus, Őehirleşme, sanayileşme ve tüketim alışkanlıklarının değişerek artması genelde doğal kaynakların özelde ise orman kaynaklarının bilinçsizce kullanımı sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Ülkemizde ormanların giderek azalmasına karşılık orman endüstri kuruluşlarının sayısı ve orman endüstri ürünlerine olan talep hızla artmaktadır.

Halen 3.4 milyar hektar alana sahip bulunan orman kaynakları dünya yüzeyinin yaklaşık %27'sini kaplamaktadır. Dünya ormanlarından yıllık toplam odun üretimi 3.4 milyar m<sup>3</sup> dolayında gerçekleşmektedir. Odun ve odun ürünlerinin dünya ekonomisine katkısı 4 milyar \$ (dünya toplam brüt yıllık üretim değerinin yaklaşık %2'si) civarındadır.

Endüstriyel odun tüketimi 1,5 milyar m<sup>3</sup> dolayında olup, bu tüketimin yaklaşık %70'i gelişmiş ülkelerde olmaktadır. Endüstriyel odun üretiminin yaklaşık % 60'ı tomruk ve direk, % 30'u lif-yonga ve kağıtlık odun ve geri kalan % 10'u diğer endüstriyel odun olarak gerçekleşmektedir. Toplam endüstriyel odun üretiminin %40'ı Kuzey Amerika, %25'i Avrupa ülkelerinde gerçekleşmektedir (Güngör 2004).

Endüstriyel odun kereste üretiminde kullanılan tomruk, levha imalatında kullanılan lif, yonga odunu, kağıt ve karton üretimi için odun selülozunda kullanılan kağıtlık odun, maden ocaklarında değerlendirilen maden direği, enerji nakil hatları ve haberleşmede kullanılan tel direği ile kutu ve sandık imalatında kullanılan ambalajlık odun olarak sınıflandırılmaktadır.

Ülkemizde ağırlığı doğal işletme ormanları olmak üzere, 2000 yılında üretilen toplam 9,9 milyon m<sup>3</sup> endüstriyel odunun, % 48'i tomruk, % 19'u lif ve yonga odunu, % 15'i kağıtlık odun, % 4'ü maden direk, % 2'si tel direk ve % 12'si ambalajlık odundur. Avrupa Topluluğu ülkelerinde son yıllarda ortalama 220 milyon m<sup>3</sup> endüstriyel odun üretimi yapılmaktadır (Konukçu 2001).

Ülkemizde, hızlı gelişen ağaç türleri ile endüstriyel orman plantasyon tesisi yatırımları teşvik edilmez ve yaygınlaştırılmaz ise; odun hammaddesi üretim açığımızın 2020 yılında da 42 milyon m<sup>3</sup>/yıl düzeyinin üzerine çıkacağı beklenmektedir (Birler 2006).

### 2.2.1. Hızlı Gelişen Ağaç Türleri

Ülkemizde bölgelere göre endüstriyel plantasyonlarda kullanılacak yerli ve yabancı ağaç türleri, ırkları (orijinleri) ve klonları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Bölgelere Göre Endüstriyel Plantasyonlarda Kullanılacak Ağaç Türleri, (Birler,2006).

Bölgeler	Ağaç türünün			
	Türkçe	İsmi	Orjini	Klonu
Doğu Karadeniz Bölgesi	Kızıl ağaç	<i>Abies barbata</i>	Türkiye (D.K.deniz)	--
	Radiata çamı	<i>Pinus radiata</i>	İspanya - Y.Zelanda	--
	Sahil çamı	<i>Pinus pinaster</i>	Korsika	--
Orta ve Batı Karadeniz ve Marmara Bölgeleri	Melez kavak	<i>Populus deltoides</i>	İtalya	Samsun
	Melez kavak	<i>P.x. euramaricana</i>	İtalya	1-45/51
	Melez kavak	<i>P.x. euramaricana</i>	İtalya	1-214
	Sahil çamı	<i>Pinus pinaster</i>	Korsika	--
Ege Bölgesi	Radiata çamı	<i>Pinus radiata</i>	Y.Zelanda	--
	Kızıl çam	<i>Pinus brutia</i>	Türkiye	--
	Fıstık çamı	<i>Pinus pinea</i>	Türkiye (Kozak)	--
	Arizona servisi	<i>Cup. arizonica</i>	USA	--
	Sahil çamı	<i>Pinus pinaster</i>	Korsika	--
	Melez kavak	<i>P.x. euramaricana</i>	İtalya	1-214
	Kızıl çam	<i>Pinus brutia</i>	Türkiye	--
Akdeniz Bölgesi	Fıstık çamı	<i>Pinus pinea</i>	Türkiye (Kozak)	--
	Okaliptus	<i>Eu. camaldulensis</i>	Avustralya	--
	Okaliptus	<i>Eu. camaldulensis</i>	Lake Albacutya	--
	Okaliptus	<i>Eu. camaldulensis</i>	Willuna (7046)	--
	Okaliptus	<i>Eu grandis</i>	Avustralya	--
Orta, Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri	Melez kavak	<i>P.x. euramaricana</i>	İtalya	1-214
	Karakavak	<i>Populus nigra</i>	Türkiye	Anadolu
	Karakavak	<i>Populus nigra</i>	Türkiye	Gazi
	Karakavak	<i>Populus nigra</i>	Türkiye	77/10
	Karakavak	<i>Populus nigra</i>	Türkiye	67/1
Melez kavak	<i>P.x. euramaricana</i>	İtalya	1-214	

Bu türler arasında, hızlı gelişen türlerden biri olan *Populus euramericana* "I-214" melez kavak klonu en önemli türlerden biridir.

### **2.3. SODA (NAOH) HAMURU ÜRETİMİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER**

Soda yöntemi 1851 yılında Burgess ve Watts tarafından İngiltere' de icat edilen ve pişirme kimyasalı olarak sodyum hidroksit kullanılan bir kimyasal kağıt hamuru üretim yöntemidir. (Tank 1998)

Bu yeni proses İngiltere' de çok az bir ilgi gördüğü için Burgess 1854 yılında bu metodu A.B.D.'ne götürdüğü ve ilk soda yöntemi ile çalışan kağıt fabrikası 1866 yılında kurulmuştur. Kraft yönteminin keşfedilmesinden sonra soda yöntemi ile çalışan fabrikaların birçoğu kraft yöntemine dönüştürülmüştür.

Soda yöntemi hala yıllık bitkiler ve sert odunlar gibi kolayca kâğıt hamuru haline dönüştürülebilen maddeler için sınırlı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu metot da antrakinin karbonhidrat degradasyonunu azaltmak için katkı maddesi olarak kullanılabilir. Soda yönteminde pişirme esnasında oksijenin kullanımı gelişmelerden biridir (Biermann 1993).

Soda yönteminde geri kazanma daha basit olmaktadır. Sülfat yönteminde  $Na_2S$  maddesi kullanıldığından pişirme ve geri kazanma sırasında çıkan merkaptanlar ve  $H_2S$  atmosfere bırakıldığından hoş olmayan koku yayılmaktadır. Ayrıca sülfat yönteminde kullanılan kimyasal maddelerin aşındırıcılık özellikleri de vardır. Bu nedenle son yıllarda soda yöntemi kullanılmaya doğru bir meyil vardır. Ayrıca bazı hallerde soda yöntemi ile elde edilen kağıt hamurundan daha az ağartma maddesi kullanılarak yüksek parlaklık derecesi elde edilmektedir (Mısra 1972, Eroğlu 1980).

Soda yöntemi hava kirlenmesi yapmamakta, fakat kraft yöntemine oranla kağıt kalitesi ve verim daha düşük, aynı delignifikasyon oranına erişmek için pişirme süresi daha uzun olmaktadır (Eroğlu 1981).

Soda yönteminde genellikle yapraklı ağaç odunları kullanılır. Bunun nedeni ise iğne yapraklı odunların pişirilmesi yapraklı ağaçlarınkine göre daha uzun süre (6-7 saat) ve daha şiddetli şartlara gerek duyulmaktadır.

Soda yöntemi ile iğne yapraklı ağaç odunlarından üretilen hamurlar sülfat ve sülfat yöntemi ile üretilen hamurlara oranla daha zayıftır.

Yapraklı ağaçlardan soda yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının lif boyu kısa ve mukavemet özellikle düşüktür. Ancak bu hamurlardan matlığı yüksek (opaklık), hava geçirgenliği yüksek, oldukça yumuşak ve düzgün yüzeyli baskı kağıtları elde edilir.

Yıllık bitkilerden kâğıt hamuru üretmek amacıyla kurulan fabrikalarda çoğunlukla soda yöntemi tercih edilmektedir. Bunun nedeni pişirme kimyasallarının ve ısının etkili bir şekilde geri kazanabilmesinde geleneksel doldurulup boşaltılan tip (batch) pişirme kazanlarında ağırtılabilir nitelikte kâğıt hamuru üretimine uygun olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yöntemin en önemli sakıncası fabrika atık sularından kaynaklanan çevre kirliliğinin önlenmesi pahalı bir yatırım olan geri kazanma sisteminin kurulma zorunluluğudur.

Buna ilaveten yıllık bitki bünyesinde doğal olarak bulunan silis ve silikatlar üretimin her aşamasında ve özellikle geri kazanma sisteminde birikerek bakım masraflarının artmasına neden olmaktadır (Tutuş 2000)

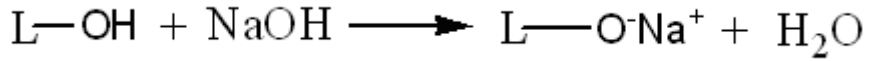
Soda pişirme yöntemi dünya üzerinde yıllık bitkilere uygulanan en yaygın tekniktir. Sabit silindirik kazanlar yanında döner küresel kazanlarla da pişirme yapılmaktadır. Bu yöntemle ağırtılabilir kalitede bir hamur elde etmek için kuru sap ağırlığına oranla % 10-12 NaOH' a ihtiyaç vardır. Uygulanacak sıcaklık süreye bağlı olup 130-140 °C gibi düşük sıcaklık seviyelerinde; 170 °C gibi yüksek sıcaklık seviyelerine göre daha uzun reaksiyon süresi gerekmektedir. Hammadde olarak ekin sapları kullanıldığında elde edilecek hamurun özelliklerine göre aşağıdaki pişirme koşulları önerilmektedir (Jeyasingam 1987).

- Alkali miktarı : % 10–12
- Sıcaklık : 150–170 °C
- Pişirme süresi : 2,5–3 saat
- Çözelti /sap oranı : 2/1, 3/1

Kimyasal hamur üretiminde amaç odundaki lifleri bir arada tutan ve çoğunlukla ligninden oluşan orta lameli kimyasal yolla çözerek (delignifikasyon=lignin giderme) lifleri bireysel hale getirmektir.

Bu işlem sırasında hücre çeperi içerisindeki lignin ve hemiselülozların büyük bir kısmı da çözüldüğünden bireysel hale geçen liflerin esnekliği de artar. Lifleri serbest hale getirmek için mekanik enerji kullanılmadığından, lifler üzerinde mekanik hasar bulunmaz. Dolayısıyla, mekanik ve yarı kimyasal hamurlara göre, kimyasal hamurdan yapılan kâğıtlar daha sağlam lifler arası bağ yapar ve kâğıdın direnç özellikleri yüksek olur (Kırcı 2000).

Ligninin soda tarafından çözülme mekanizması iyi bilinmemektedir. Ancak ligninin fenolik hidroksil gruplarının aşağıdaki formüle göre reaksiyona girdiğini düşünmek doğru olacaktır (şekil, 2.1).



**Şekil 2.1.** Ligninin fenolik hidroksil gruplarının reaksiyonu.

Veya ligninin asit ve ester grupları ile reaksiyona girdiği düşünülebilir. (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2.** Ligninde bulunan asit yada eter gruplarının alkali ile reaksiyonu

İlave hidroksil gruplarda alkali metoksil grubunu açığa çıkarabilir. (şekil, 2.3).



**Şekil 2.3.** Reaksiyonda ilave hidroksil grupların reaksiyonu.

Bu ihtimal artık sularında metil alkol ve OCH<sub>3</sub> gruplarının doğal ligninden az olmasıyla da doğrulanmaktadır. Diğer taraftan OH gruplarınca zengin olan alkali çözelti karbonhidratlar ile lignin arasındaki bağla hidrolize olmasına da neden olur (Robert 1969).

Soda yönteminde bu ana reaksiyonlara paralel olarak delignifikasyonu geciktiren veya tamamen engel olan bir takım yan reaksiyonlarda gerçekleşmektedir.

- Ligninin kendi üzerine çökmesi,
- Ligninin karbonhidratlar ile birlikte çökmesi,
- Artık suyunda çözünen organik bileşikler pişmenin son fazında lifler üzerine absorbe olması.

Bütün bu nedenlerden dolayı soda yöntemiyle selülozik lifleri aşındırmada kuvvetli bir delignifikasyon yapmak mümkün değildir ve bunun sonucu olarak mekanik özellikleri orta derecede olan kâğıt hamuru elde edilir (Robert 1969).

#### **2.4. MELEZ KAVAK (POPULUS EURAMERICANA) AĞACININ KAĞIT HAMURU ÜRETİMİNDE KULLANIM NEDENLERİ**

Günümüzde ve gelecekte kağıt endüstrisi üç ana sorunla karşı karşıyadır:

- Hammadde temini,
- Enerji tüketiminin artması, rasyonel kullanımı ve değişik enerji kaynaklarından yararlanma,
- Çevre kirlenmesinin en az düzeyde indirilmesi, az kirlen tekniklerin geliştirilmesi.

Bu sorunlar içinde en önemlisi, kuşkusuz hammadde teminidir. Bununla birlikte, sorunun çözümü için kullanılacak bazı olanaklar vardır. Bu çözümler şunlardır;

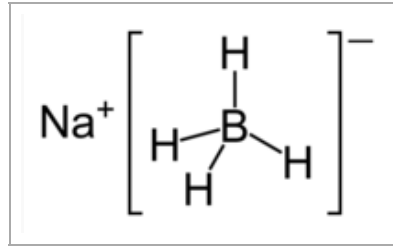
Boş alanlar ağaçlandırılarak odun hammaddesinin üretiminin arttırılması, hızlı gelişen türlerin yetiştirilmesi ve dolayısıyla idare sürelerinin kısaltılarak kağıtlık odunun üç katına varan daha kısa sürede elde edilmesi (Eroğlu 1980).

Yakın bir zamana kadar sanayide kullanılacak iyi bir odun vermediği düşünülerek, *P. euramericana* (I-214) ağacına ormanlarımızda istenmeyen bir tür olarak bakılmaktaydı. Son zamanlarda yapılan araştırmalar ve ihtiyaçlar sonucu *P. euramericana* (I-214) ormancılıkta yerini almaya başlamıştır. Çürüklüğe dayanıklı, hızlı büyüyen formların yaşadığı tespit edilmiştir. Ambalaj, inşaat malzemeleri, selüloz, kâğıt, lif levha vb. alanlarda kullanımı için iyi kalitede ve sağlam bir hammadde kaynağıdır.

## 2.5. KAĞIT YAPIMINDA KULLANILAN KİMYASALLAR HAKINDA GENEL BİLGİLER

### 2.5.1. Sodyum Borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ )

#### Sodium borohydride



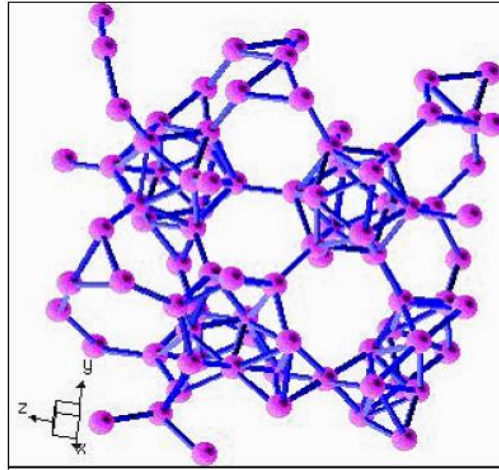
Sistematik adı	Sodium tetrahydroborate
Molekül formülü	$\text{NaBH}_4$
Molekül kütlesi	37.83 g/mol
Erime noktası	400 °C
Kaynama noktası	500 °C (dec.)
Ayrışma sıcaklığı	>400 °C (dec.)
Yoğunluk	1.0740 g cm <sup>-3</sup>

Şekil 2.4. Sodyum bor hidrür'ün kimyasal yapısı ve özellikleri

Uygarlığın ilk günlerinden günümüze kadar değişik alanlarda; antiseptik, dezenfektan ve ilaç olarak, seramik ve cam endüstrisinde ve mumyalama işleminde kullanılmış olan bor, bugünde tıp ve cam, kimya ve deterjan, seramik ve polimerik maddeler, metalürji ve inşaat, gıda ve tarım gibi alanlara ek olarak uzay ve hava araçları, askeri araçlar, füzeler, radarlar, iletişim teknolojileri, nano teknolojiler olmak üzere 250' yi aşan birçok alanda kullanılmaktadır (Özdem 1997).

Bor bileşikleri binlerce yıldır bilinmesine rağmen elementer borun keşfi 1808 yılında Sir Humphry ve Gay Lussac tarafından keşfedilmiştir. Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak doğudan borak ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlarında boru, mumyalamada, tıpta ve metalürji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet göllerinden elde edilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar ise boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk olarak Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır (Çalık 2002).

$\text{NaBH}_4$  elementi doğada serbest halde bulunmaz. Yapay  $\text{NaBH}_4$  ise amorf ve kristal yapıda elde edilebilir. Amorf  $\text{NaBH}_4$  siyah veya kahverengi toz şeklinde, kristal  $\text{NaBH}_4$  ise siyah, sert ve kırılımandır.



**Şekil 2.5.** Bor 'un kristal yapısı

$\text{NaBH}_4$ , 1808 yılında Fransız bilim adamları Joseph Louis Gay-Lussac ve Louis Jacques Thenand ile İngiliz bilim adamı Sir Humphrey Davy, bor elementini ayırtırmayı



başararak, bor elementini keşfetmiştir. Ancak %99 saflıktaki ilk kristalize bor; bromit veya klorit formlarının tantalyum filamentleri vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona girmesiyle elde edilmesi 1909 yılında gerçekleştirilmiştir (Pehlivan ve Çetinkaya 2003).

#### 2.5.1.1 Dünya'da ve Türkiye'de Bor Cevrehi Rezerv Dağılımı

Dünya Bor cevheri rezervlerinin %72'sini Türkiye, %6.8' ini ABD ve %8.5'ini Rusya'da yer almaktadır. (Çizelge 2.1) Türkiye rezerv ve cevher kalitesi açısından çok önemli bir paya sahip olmasına karşın bor üretimi ve ticareti ABD'nin elinde bulunmaktadır. Buna rağmen Türkiye dünya ham bor tüketiminin %95'ini karşılamaktadır.

**Çizelge 2.2.** Dünya Bor Rezervi (Bin Ton – B 2 O 3) (Etimaden, 2006)

Ülke	Görünür Rezerv	Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv	Pay (%)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72.20
A.B.D	40.000	40.000	80.000	6.80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8.50
Çin	27.000	9.000	36.000	3.10
Şili	8000	33.000	41.000	3.50
Peru	4.000	18.000	22.000	1.90
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1.60
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1.30
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0.80
Sırbistan	3.000	0	3.000	0.30
Toplam	369.000	807.000	1.176.000	100

Endüstride kullanılan  $\text{NaBH}_4$ 'un başlıca özellikleri ise şunlardır (Özpeker 2001);

- Güçlü bir beyazlatıcıdır.
- Lekeleri çözer.
- pH' yı dengeler, suyu yumuşatır ve yağları parçalar
- Aktif oksijeni dengeler.
- Anti bakteriyeldir.

#### 2.5.1.2. Sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) 'ün Kullanım Alanları ve Kağıt Pişirmede Kullanılması:

Bor ürünleri tıp ve cam, kimya ve deterjan, seramik ve polimerik maddeler, metalurji ve inşaat, gıda ve tarım gibi alanlara ek olarak uzay ve hava araçları, askeri araçlar, füzeler, radarlar, iletişim teknolojileri, nano teknolojiler ve enerji olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır.

Yüzlerce bilim adamının “21. yüzyılın petrolü” diye tanımladığı ve uzay teknolojilerinden, bilişim sektörüne, nükleer teknolojiden savaş sanayisine kadar pek çok alanın vazgeçilmez hammadde durumuna gelen bor madeni ülkemizin ve çocuklarımızın geleceği konumundadır. Bu zenginliğin ekonomik ve stratejik önemini farkına varmamız, bu günümüzü ve yarınımızı daha iyi değerlendirmemizi sağlayacaktır. Deterjan sanayisinden uzay teknolojisine kadar, yüzlerce değişik alanda kullanılan bor minerali, petrol ve doğal gaz kadar büyük bir stratejik öneme sahiptir.

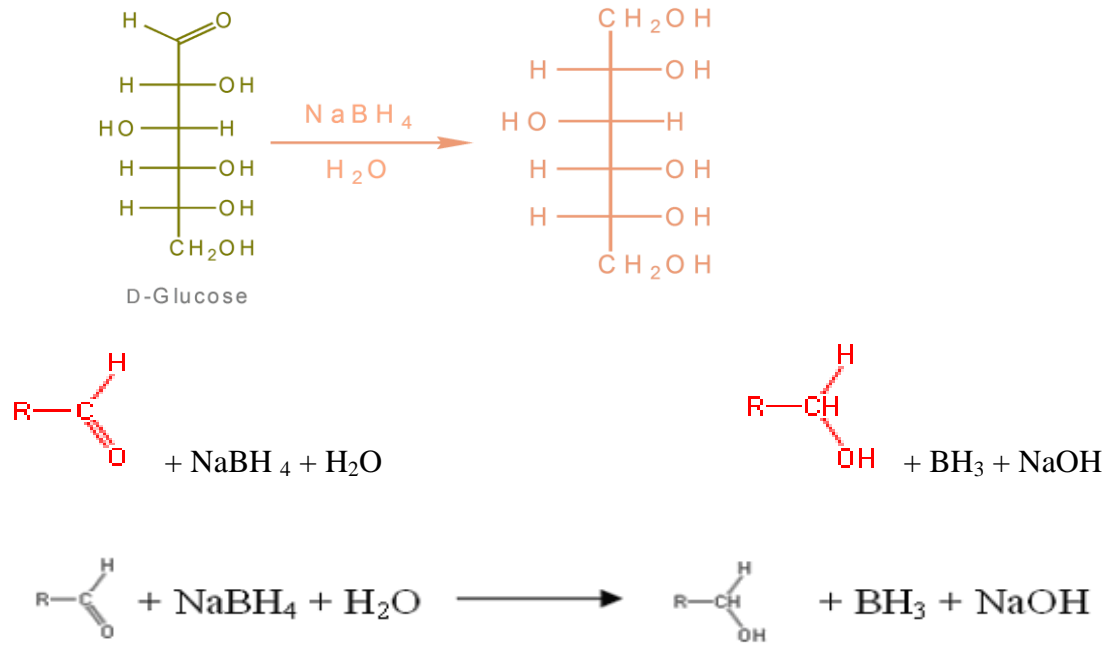
Bor yanıcı olmasına rağmen tutuşma sıcaklığı yüksektir. Yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi, çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda bileşiklerinin (borik asit, boraks, pentahidrat gibi) yangın geciktirici özelliklerinden dolayı, bor düşük maliyetli selülozik yalıtım malzemesinde kullanılmaya başlamıştır.

Bu malzemeler sadece yangına karşı dayanıklılığın yanında bakterilere karşı zehirleyici, sıçanların, farelerin ve böceklerin iştahlarını kapatıcı bir nitelik sağlamaktadır, (Pehlivan ve Çetinkaya 2003).

Viskozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkalen çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolayca depolimerize olduğundan dikkat çekicidir.

Bununla birlikte NaBH<sub>4</sub>'ün indirgenmesi sonucu selülozun uç grupları da indirgenerek alkalen çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil duruma gelir. (Lierop A.Skothos 1996).

Sodyum borhidrürün indirgen uç grupları ve diğer aldehit keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirmesiyle, ağartılmış selülozun sararma eğilimi de azalmış olur (Şekil2.6).

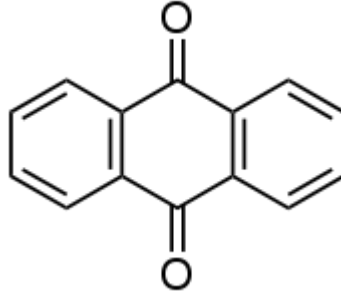


Şekil 2.6. NaBH<sub>4</sub>'ün aldehit keton gruplarını hidroksil grubuna indirgeme reaksiyonu

Alkali pişirmede selülozun karbonil grupları hidroksil gruplarına indirgenebilir ve pişirme esnasında katalizör görevi üstlenerek işlem sıcaklığını ve pişirme süresinin azalmasını sağlamaktadır (Hafizoğlu 1982, Tutuş 2004).

## 2.5.2. Anthraquinone (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)

Anthraquinone



Sistematik adı	Anthraquinone
Molekül formülü	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Molekül kütlesi	208.21 g mol <sup>-1</sup>
Erime noktası	286 °C
Kaynama noktası	379.8 °C
Yoğunluk	1.308g/cm <sup>3</sup>

Şekil 2.7. Antrakinonun kimyasal yapısı ve özellikleri

Kağıt sektöründe orman ürünlerinden maksimum şekilde yararlanabilmek için verimin artırılması şarttır. Verim artırılırken kullanılan yöntemlerin ekonomikliği, kullanılabilirliği, çevreye verdiği zararın minimuma indirilmeside dikkate alınmalıdır.

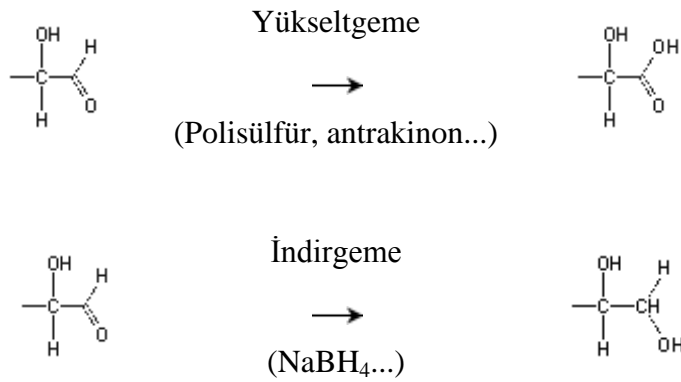
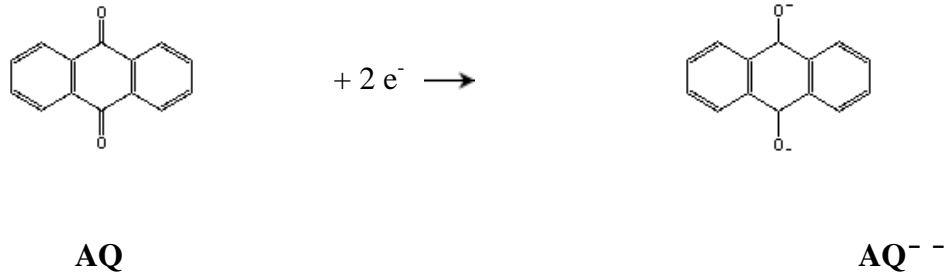
Holton tarafından yapılan çalışmada ise antrakinonun sadece soda yönteminde değil kraft yönteminde de verim artışına neden olduğu gözlemlenmiştir (Holton 1977)

Verim artışı, hamur içindeki hemiselüloz artışına bağlıdır. Bu durum büyük ihtimalle yırtılma direncinde azalmaya sebep olmaktadır. Çünkü artan hemiselüloz oranı, artan bağlanma verecektir. Yırtılma direncinde ki bu düşüş, artan hemiselüloz oranınının tipik bir sonucudur (Kocurek 1989, Ateş ve Kırıcı 2001'den).

Polisakkarit zincirinin indirgen ucundan başlayan soyulma reaksiyonu ile monomerler ana zincirden birer birer ayrılır. Birincil soyulma denen bu reaksiyon sonucunda verim kaybı ve polimerleşme derecesinde (DP) düşüş meydana gelir. Soyulma reaksiyonu polisakkarit zincirinin indirgen ucunda meta-sakkarinik asit uç grubu oluşuncaya kadar durdurma (stopping) reaksiyonu devam eder ve sonuçta zincir kararlı hale gelir (Kırcı 2000).

Selüloz zincirlerindeki soyulma reaksiyonunu hem indirgenme hem de yükseltgenme reaksiyonu yoluyla engellenebilir. Antrakinon' un bir yükseltgenme reaksiyonuna sebep olduğu düşünülürse verim artışı için uygun bir bileşik olduğu ortaya çıkar (şekil 2.8).

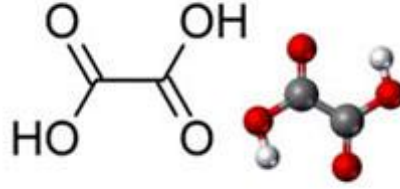
Antrakinon (AQ) oksidasyonu:



**Şekil 2.8.** Antrakinon oksidasyonu, antrakinonun ve sodyum bor hidrür'ün yükseltgeme ve indirgenme reaksiyonları

### 2.5.3 Oksalik Asit (COOH)<sub>2</sub>

#### OKSALİK ASİT



Sistemik adı	Oksalik Asit
Molekül formülü	(COOH) <sub>2</sub>
Erime noktası	189°C

**Şekil 2.9.** Oksalik asitin kimyasal yapısı ve özellikleri

Pek çok bitkide doğal olarak bulunmaktadır. Özellikle ıspanakta bulunan idrarda toplanarak böbrek taşı oluşumuna sebebiyet veren asittir. Tüm bitkilerde üretilen metabolizma artığıdır. Asidin kalsiyum ile tuzu oluşturularak bitkiye zararsız hale getirilir. Oluşan kalsiyum oksalat kristallerine billur adı verilir. Domateste bolca bulunur. Peynirle birlikte domates yendiğinde kalsiyum emilmesini azaltır. Ayrıca insan vücudu hücrelerinde doğal olarak oluşur. Oksalik asit içeriği yüksek ürünlerin tüketimi özellikle kalsiyum eksikliği olmak üzere beslenme eksikliğiyle sonuçlanır. Oksalik asit güçlü bir asittir. Suda, alkol ve eterde çözünür. Yüksek dozları ölümcüldür. Diyetle oksalik asit ve oksalatların yüksek düzeyleri sindirim sisteminin irritasyonuna önderlik eder (özellikle mide ve böbrek). Oksalik asit ve oksalatlar böbrek taşlarını oluşturabilirler.

**Kullanım alanları:** En bilinen uygulaması ahşap ağartma ajanı olarak kullanımıdır. Ahşapların dışı maruz bırakıldıktan sonra koyu griye dönme eğilimi gösterir ve oksalik asit çözeltileri karanlık (sönük, kirli) ahşabı aydınlatmak ve parlatmak için kullanılır. Ahşap mobilyanın tekrar terbiyesinde, oksalik asit soy(ul)madan sonra aydınlatma için kullanılabilir.

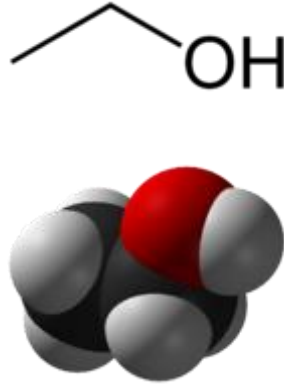
Diğer kullanımları;

- Nadir (az bulunur) toprak metalleri işlemede çöktürme ajanı olarak,
- İlaç sanayiinde; saflaştırma ajanı olarak,
- Tekstil sanayiinde ağartıcı olarak, ahşap hamuru ağartıcı olarak,
- Metal sanayiinde pas uzaklaştırıcı olarak (demir ile çözünebilen şelatlar oluşturabilme gücü sayesinde kan ve pas lekelerinin ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılmasını sağlayabilmektedir),
- Ticari pas gidericilerde tüplerden ve lavabolardan pas lekelerini gidermek için kullanılır,
- Sürterek parlatma ajanı olarak (mermer cilalama gibi),
- Fotoğraf için indirgeme ajanı ve mürekkep uzaklaştırıcı olarak kullanılır,
- Kaya toplayıcıları, temiz mineral numuneleri,
- Gıda, sert su, mürekkep ve pas lekelerini tesisat ve dokulardan uzaklaştırmak için,
- Atık su işleme sanayiinde kalsiyum iyonlarını sudan uzaklaştırmada kullanılmaktadır.

Oksalik asit, mekanik hamurlar öncesi odun yongalarına ön işlem olarak uygulandığında % 20 daha az enerji ve daha güçlü bir kağıt üretimi sağlar. Ne yazık ki elde edilen kağıtlar da parlaklık ve oposite azalması meydana gelmektedir. Elde edilen hamurlar daha iyi lif özellikleri, daha yüksek direnç özellikleri ve aynı zamanda rafinasyon için enerji tasarrufu sağlar. Ön muamele kimyasalı olarak oksalik asit kullanmanın avantajı mekanik hamur liflerinin direnç değerleri yükselmektedir. Pahalı kimyasallar açısından tasarruf sağlar. Direnç artımına ilave olarak, rafinasyonda elektrik enerjisi tasarrufu ve kirlilik kontrol değerlerinde azalma sağlanmıştır. Bununla birlikte % 3-3.5 odun kaybı söz konusu olmuştur (Swaney ve ark., 2001; Klungness ve ark. 2003).

#### 2.5.4. Etanol - Etil Alkol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)

Etanol - Etil Alkol



Sistematik adı	ETANOL
Molekül formülü	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
Molekül kütlesi	46.06844(232) g/mol
Erime noktası	-114.3 °C (158.8 K)
Kaynama noktası	78.4 °C (351.6 K)
Yoğunluk	0.789 g/cm <sup>3</sup> , sıvı

**Şekil 2.10.** Etenol'un kimyasal yapısı ve özellikleri

Etanol, etil alkol ya da bitkisel alkol olarak da bilinir, renksiz ve yanıcı bir kimyasal bileşik. Alkollü içkilerin büyük bir kısmında bulunur. Kimyasal formülü C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O olup C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH olarak da ifade edilmektedir. Alkollü içkilerde bulunan bu madde, halk arasında ispirto olarak tanınır. Etil alkol, alkol mayalanmasıyla elde edilir: Glikoz, zimas enzimi ile katalizlenerek etil alkol ve karbon dioksite dönüşür. Bu mayalanmayla en çok % 12'lik alkol elde edilir. (www.ansiklopedim.net)

Ayrımsal damıtmayla bu oran % 96'ya çıkarılabilir. Renksiz, hoş kokulu, su ile her oranda karışabilen bir sıvıdır. Eksi 112°C'ta donar, 78°C'ta kaynar.



Etil alkol, içki, ispirto ve kolonya dışında, birçok organik maddenin sentezinde, ayrıca çözücü ve yakacak olarak da kullanılır.

Endüstriyel amaçlı etanol, petrol ürünlerinden, çoğunlukla etilenin, sülfürik asitle katalitik hidrasyonundan elde edilmektedir. Bu süreç, alkollü içeceklerle ilişkili, geleneksel fermantasyon yönteminden daha ekonomiktir. Aynı zamanda, eten ya da asetilen aracılığıyla, kalsiyum karpit, kömür, doğal gaz ve diğer kaynaklardan da elde edilebilir.

Etanol, şeker kamışı, şeker pancarı, gine mısırı, dallı darı, arpa, kenevir, Hibiscus cannabinus, (tatlı) patates, ayçiçeği, meyveler, melas, kesik süt, mısır, mısır koçanı, hububat, buğday, tahta, kâğıt, saman, pamuk ve diğer biyokütleler ile çeşitli selüloz atıkları gibi pek çok farklı besin kaynağından elde edilebilir. Şeker kamışından etanol üretmek, mısıra göre daha verimlidir.

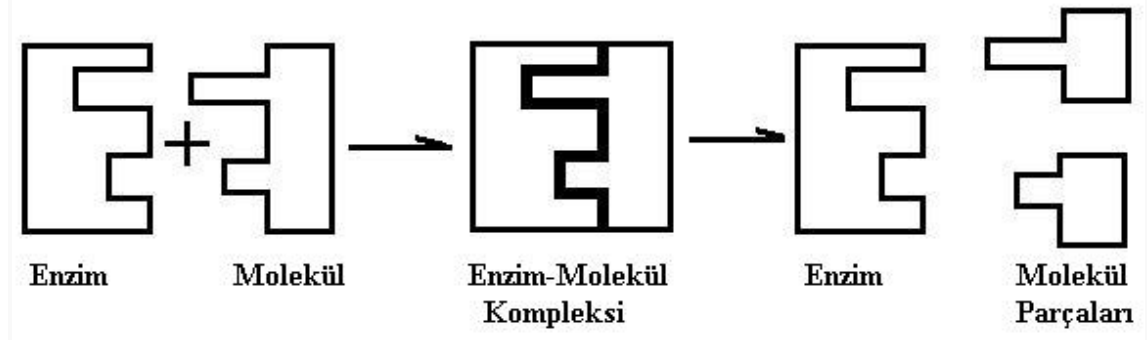
Kullanacağımız bir ön muamele işlemi olarak seçilen organosol (etil alkol) metodun da ise yüksek sıcaklıkta ve kısa süreli uygulanan işlemle hem ligninin bir kısmının uzaklaştırılması, hem de polisakkaritlerden özellikle hemiselüloz şekerlerinin hidrolizi ile ortaya çıkan asitler (asetik ve formik asit gibi) katalizör görevi görerek, elde edilecek liflerin daha kaliteli, daha az lignin içeriğine sahip ve daha fazla verime sahip olmasını sağlamaktadır (Akgül 2001). Akgül ve Kırıcı (2009)' ün yaptığı bir çalışmada alkolün selülozu koruduğu ve daha yüksek verimli hamurlar elde edilebileceği tespit edilmiştir.

### **2.5.5. Enzimler**

Enzimler, karbon, oksijen, hidrojen ve azottan oluşan, yaşayan micro organizmalar (bakteriler, virüsler, mantarlar) tarafından salgılanan protein ve molekül olarak sınıflandırılan katalitik kimyasal yapılardır. Hücre içerisinde meydana gelen binlerce tepkimenin hızını ve özgülüğünü düzenlerler. Çok defa hücre dışında da etkinliklerini korurlar. Solunumun, büyümenin, kas kasılmasının, sinirdeki iletimin, fotosentezin, azot bağlanmasının, deaminasyonun, sindirim işlemlerinin temelini oluştururlar.

Büyük ve kompleks yapıları vardır. Enzimler katalizör olarak, kimyasal reaksiyonları hızlandırmada ve bir molekülü diğer bir moleküle dönüştürmede kullanılır.

Bu işlevi az bir miktar enzim kendisi değişikliğe uğramadan yerine getirir. Her reaksiyon için özel bir enzim vardır. Yalıtılan enzimlerin tümü protein yapısındadır ya da protein kısmı bulundurlar. Enzimler, çözdükleri ve parçaladıkları molekül isimlerinin sonuna “-az” eki getirilerek ya da katalizlediği tepkimenin çeşidine göre adlandırılır. Mesela selülozu (cellulose) hidroliz eden enzim selülaz, ksilani (xylan) hidrolize eden ise ksilaz diye isimlendirilir (Lafferty ve Rowe 1994).



Şekil 2.11. Enzim-Molekül mekanizmasının görünümü.

Enzimler günümüzde tıpta, gıda, tekstil, deri sektöründe ve birçok endüstriyel malzemelerin üretim ve işlenmesinde ve çeşitli toksik atıkların muamelesinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar enzimlerin kullanım alanlarının daha da artacağını göstermektedir

#### 2.5.5.1. Enzimlerin Kağıt Endüstrisinde Kullanımı

Kağıt Endüstrisi deyimi ile, hammadde olan odun ve hurda kağıdın işlenmesinden, ağartılmasından, kağıdın yapımı ve atık suyun arıtılmasını da içine alan işlemler zinciri kastedilmektedir.

Kağıt hamuru fabrikaları atık sularının enzimlerle ıslah edilmesi işlemi, diğer üretim aşamalarına göre çok önceden başlamıştır. Kağıdı oluşturan doğal polimerlerin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) enzimlerle işlenebilirliği konusundaki çalışmalar çok eski değildir. Kağıt üretim işleminde lignin, istenmeyen bir madde olarak kimyasal hamur üretmede ve ağartma işlemlerinde hamurdan uzaklaştırılmaya çalışılır.

## 2.6. ÖN MUAMELELİ KAĞIT HAMURU ÜRETİMİ

Selüloz endüstrisi ön işlemleri pişirme veya ağartma kademelerinde kullanarak çevre dostu yöntemlerden kazanç sağlama eğilimindedir. Ön işlem, pişirmeden önce odun yongalarının ön işlem kimyasal maddeleriyle işlemini kapsamaktadır. Ön işlem sonrasında soda pişirme işlemi uygulanmaktadır. Ön işlem ile pişirme sırasında daha az kimyasal madde kullanma, geri kazanma yükünü azaltma, ağartma işleminde yine daha az kimyasal madde kullanılmasını sağlar. Daha kaliteli daha sağlam ve daha temiz hamurlar elde edilmesinin yolunu açar.

### 2.6.1. Polisülfür

Sülfat (kraft) metodunda kuvvetli alkali ortamda oluşan polisakkarit bozunma reaksiyonları neticesinde verim kaybı daha fazla meydana gelir. Ancak bazı maddelerin ilavesi ile veya pişirmenin yapıldığı ekipmanlarda yapılacak değişikliklerle sülfat pişirmesinin modifiye edilmesi belirli sınırlar içerisinde sülfat hamurunun verimini arttırmaktadır. Sülfat ve polisülfür yöntemleriyle çam ve huş gibi iki farklı odun türünün pişirilmesiyle, polisülfür pişirmesini kraft pişirmesine nazaran daha seçici olduğu ve artan sülfür konsantrasyonu ile bu seçiciliğin daha da arttığını tespit etmişlerdir. Çam odunlarında hamur verimi ilave edilen her bir polisülfür sülfürü yüzdesi için %1-1,5 oranında artış gösterirken, hamur veriminde artış tespit edilmiştir. Teknolojik özelliklerinin ise polisülfür hamurlarında kraft hamurlarından daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir (Ivanova ve diğ. 1974).

Polisülfür hamur üretiminde hamurun verimi sülfür miktarına, eklenen kükürde, odun türüne ve hamur üretim koşullarına bağlı olmak üzere farklılık göstermektedir. Alkali koşullar altında ve 100-120 °C gibi nispeten düşük sıcaklık derecelerinde polisülfür bileşiklerinin polisakkarit zincirlerindeki indirgen uç gruplarını aldonik asitlere oksitlediği ve bu şekilde soyulmaya karşı kararlı hale getirdiği bilinen bir durumdur (Venemark 1964). Tam kuru odun ağırlığına oranla %12 oranında kükürt kullanımı hamurun verimini %11 oranında arttırmıştır (Sanyer ve Laundire 1964). Tam kuru odun ağırlığına oranla %3 oranında kullanımı ise 35 kappa numarasında hamur verimini %4,5 oranında arttırmıştır (Dillen ve Noreus 1967).

Polisülfid hamurları kraft hamuruyla karşılaştırıldığında aynı pişirme koşullarında daha düşük kappa numaralarında hamurlar vermektedirler (Dillen ve Noreus 1967). Eşit kappa numarasındaki kraft ve polisülfür hamurları viskoziteleri açısından değerlendirildiğinde polisülfid pişirmesinde selüloz degradasyonunun daha az olması nedeniyle viskozite değeri daha yüksek olmakta ve ayrıca odun bileşenlerindeki kaybın daha az olması yönüyle de hamurun verimi artış göstermektedir (Dillen ve Noreus 1967, Çöpür ve diğ. 2003). İbrelili ağaçlarda polisülfür hamurunun verimindeki artış glukomannan ve xylan'ın stabilizasyonu ile gerçekleşirken (Jiang, 1995), yapraklı ağaçlarda verimdeki artış xylan'ın tek başına stabilizasyonu ile gerçekleşebilmektedir (Gullichsen 1999).

### **2.6.2. Anthraquinone (AQ)**

AQ'nun pişirme ortamında karbonhidratları stabilize ederek verimi arttırdığı, ayrıca delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı ilk kez Holton (1997) tarafından keşfedilmiştir. Yapraklı ağaç türleri için %0,05; iğne yapraklı ağaç odunu türleri için %0,1–0,2 AQ kullanımı optimum bulunmuştur (Holton 1997). AQ'nun verim artırıcı yönü pişirme sırasında polisakkarit zincirindeki indirgen uç grupları aldonik asit uç gruplarına dönüştürerek kararlı hale getirmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun haricinde polisülfürce zengin kraft pişirme çözeltisine AQ ilavesi ile yapılan pişirmelerde de verim artışı sağlanmıştır (Brown ve Knowles 1979). Mohiuddin ve ark., (2005) kenevirin biyolojik kâğıt hamuru üretiminde soda-AQ ve kraft yöntemleriyle birlikte kullanım olanaklarını araştırmışlar ve soda-AQ yöntemiyle %48 verimle hamur elde etmişlerdir. Ayrıca AQ ilavesinin delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırması neticesinde pişirme süresini %50 oranında düşürdüğü bildirilmektedir. Bunun haricinde biyolojik işlem sonrasında uygulanan AQ ilaveli pişirmelerde hamur veriminin arttığı ve daha düşük miktarda alkali tüketilerek üretim maliyetlerinin düştüğü bildirilmektedir (Du Plooy ve diğ. 1998). Alkali degradasyonuna karşı polisakkaritleri stabilize etmek amacıyla indirgeyici ve oksidize edici olarak NaBH<sub>4</sub>, alkali polisülfid ve AQ gibi kimyasal madde kullanılabileceği bildirilmektedir (Courchene 1998).

Gerek pişirme kazanının tasarımında yapılan modifikasyonların, gerekse alkali etkisine karşı polisakkaritleri dengelemek için eklenen kimyasal maddelerin neticesinde hamur verimindeki artışın en fazla %10 olabileceği bildirilmektedir (Courchene 1998).

### 2.6.3 NaBH<sub>4</sub>

Yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde kâğıtçılık sektöründe NaBH<sub>4</sub> kullanımının ağartmada sararmayı engelleyici bir etki gösterdiği (Abdulkhani ve diğ. 2005, Ramos ve diğ. 2003) ve mekanik hamurların peroksit ağartmasına ek kimyasal madde olarak kullanılıp peroksit dengelenmesinin daha iyi sağlanmasına yardımcı olduğu bilinmektedir (He ve diğ. 2005). Doğrudan NaBH<sub>4</sub> enjeksiyon yöntemiyle (DBI) kimyasal madde sarfiyatında tasarruf sağlayarak maliyetin azalmaktadır. Ayrıca NaBH<sub>4</sub> kullanımı hamur parlaklığını önemli ölçüde arttırmaktadır. Fetterly, ve ark. (2000), yapmış oldukları çalışmada ladin odununu laboratuvar ölçekli ortamda soda, kraft, asit kalsiyum bazlı sülfite, asit sodyum bazlı sülfite, sodyum bisülfite, polisülfite, kraft +NaBH<sub>4</sub>, iki kademeli sodyum sülfite ve AFS (Alkali Formaldehit Sülfite) yöntemleriyle pişirmişler ve yöntemleri delignifikasyon seçiciliği açısından değerlendirmişlerdir. Çalışmalarının neticesinde NaBH<sub>4</sub> eklenmiş kraft pişirmenin seçiciliği artırdığı belirlenmiştir. Son dönemlerde gerçekleştirilen kraft-borat çalışmaları sonucunda ise verimde artış gözlemlenmiştir, bu ise eklenen borat seçiciliği artırmasına bağlanmıştır (Bujanovic ve diğ. 2003, Bujanovic ve diğ. 2004).

### 2.6.4. Enzimler

Endüstrinin hemen her alanında kullanılan enzimler genellikle mikroorganizmalardan elde edilmektedir. Bunun nedeni mikroorganizma kaynaklı enzimlerin bitkisel veya hayvansal kaynaklı enzimlere göre katalitik aktivitelerinin çok yüksek olmaları, istenmeyen yan ürün oluşturmamaları, daha stabil ve ucuz olmaları, fazla miktarda elde edilebilmeleridir (Wiseman 1987). Son dönemlerde endüstride kullanılan birçok enzim mikrobiyal kökenli olduğu için, endüstriyel enzimlerin kullanımında, mikroorganizma kullanımı artmıştır (Demain ve Solomon 1981).

Katalizledikleri reaksiyonun tipine bağlı olarak enzimler 6 ana gruba ayrılmışlardır. Bugüne kadar 2000'den fazla enzim tanımlanmış ve bunlardan yaklaşık 100 tanesi ticari olarak kullanıma uygun bulunmuştur. Fakat günümüzde bunlardan sadece 18 tanesi endüstriyel amaçla üretilmektedir (Zeman ve Mccrea 1985).

Ticari olarak kullanılan enzimlerin %59'unu proteazlar, %28'ini karbohidrazlar, %3'ünü lipazlar ve %10'unu ise diğer enzimler oluşturmaktadır. Karbohidrazlar grubuna giren  $\alpha$ -amilaz üretimi %13 ile önemli bir yer tutmaktadır (Wiseman 1987).

Son dönemlerde, enzim teknolojisinin giderek gelişmesi ürünlerin kullanım alanlarının çeşitliliği ve ekonomik değerinin oldukça artması, biyoteknoloji içerisinde endüstriyel enzimlerle ilgi birçok çalışma yapılmıştır.

#### 2.6.4.1. Ksilanaz

Yenilenebilir kaynaklardan olan lignoselülozik bitki biyokütlesinin içeriğinin % 20-30'unu heterojen polisakkaritler olan ve selülozla ilişkili bir şekilde bulunan hemiselülozik maddeler oluşturur. Biyokütle, dünyanın yakıt ihtiyacını karşılayan ve yeterince kısa bir döngüye sahip olan yenilebilir kaynaklardır. Ksilan, yüksek bitkilerin hücre duvarının hemiselülozik kısmının temel bileşenidir ve yüksek potansiyelde kullanışlı son ürünlere parçalanabilen ikinci en bol kaynaktır (Yang ve diğ. 1995) (Salles ve diğ. 2000). Pek çok bakteri ve mantar ksilanı sindirmek için ksilanaza ihtiyaç duyar. Bu nedenle patojenler ve saprofitler hücre duvarı parçalayan enzimler üretmektedirler (Gamerith ve diğ. 1992) (Salles ve diğ. 2000).

Kirlenme ile ilgili düzenlemeler kâğıt ve kâğıt hamuru endüstrisinde ağartma işleminde klor kullanımını sınırlamıştır (Yang ve diğ. 1995). Günümüzde çevreyi endüstriyel atıklardan korumak için kâğıt ve kâğıt hamuru endüstrisinde mikrobiyal enzim sistemlerinin uygulanması önem kazanmıştır (Lin ve diğ. 1999). Bu nedenle çevre kirliliğini indirgeme yaklaşımlarından biri, kâğıt hamurunun ksilanaz kullanılarak ön işlemlerden geçirilmesidir. Bu yaklaşım, ağartma kimyasal maddelerinin özellikle de klor bileşiklerinin önemli derecede indirgenmesine ve kirliliğin azaltılmasına izin vermektedir (Christov ve diğ. 1996). Kâğıt hamurunun ksilanaz kullanılarak ağartılması işlemi oldukça gelecek vaat etmektedir. Viikari ve diğ., (1986) ilk defa kâğıt hamurunu ağartmak için endoksilanazların kullanımının kimyasal maddeleri indirgediğini bildirmiştir. Pek çok araştırma ise bu gözlemi doğrulamış, genişletmiş ve bu teknolojiyi ticari bir duruma getirmiştir (Gessesse 1999).

Avrupa ve K. Amerika'da ksilanazlar, ağaç kabuklarının çıkartılmasında, atık kâğıtların mürekkebinin uzaklaştırılmasında ve kâğıt hamurunun çözülmesinin hazırlığı için selülozun saflaştırılmasında önemli derecede kullanılmaktadır (Yang ve diğ. 1995). Kâğıt hamuru ağartma da kullanılan biyolojik metodlarda, ksilanaz, ksilanın %20'sini seçici olarak uzaklaştırmakta ve klor içeren ağartma kimyasal maddelerinin %25 azaltmaktadır (Chen ve diğ. 1996).

İlk ksilanaz ile ağartma çalışmaları mantar ve mayaların bilinen enzimlerinin kullanımına odaklanmıştır. Ancak bunların aktivite gösterdikleri optimum pH asidiktir. Ağartma işlemi ise güçlü alkali koşullar altında gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle alkali koşullar altında enzimatik ağartma işleminde fonksiyon gösterebilmesi, enzim için oldukça önemli bir karakteristiktir (Puchart ve diğ. 1998). Termostabil alkali ksilanazların kullanımı enzimle kâğıt hamuru ağartma için pH ve sıcaklık ayarlamalarını oldukça indirgeyerek önemli derecede teknik ve ekonomik avantaj sağlamıştır (Kıran ve diğ. 2006).

Ksilanazlar gıda endüstrisinde de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ksilanazların ekmek ve hamur kalitesinde pozitif etkileri olduğu bilinmektedir. Ksilanazın ekmek kalitesini arttırmadaki etkinliği ekmek hacimindeki artış ile görülmektedir. Bu işlem ksilanazla birlikte amilazın da kullanımı ile daha da arttırılmaktadır. Ayrıca ksilanaz, şıra ve meyve suyunun arıtılması, meyve ve sebze sularının elde edilmesi için kullanılmaktadır (Wong ve diğ. 2000).

Ksilanazın diğer önemli bir kullanım alanı ise yem endüstrisidir. Ağırlık kazancında ve çavdarla beslenmiş ızgaralık piliç için yem dönüştürme verimindeki daralma intestinal viskosite ile ilişkilidir. Piliçlerin çavdar tabanlı diyetlerine ksilanazın katılması intestinal viskositenin indirgenmesine böylece hem piliçlerin ağırlık kazancında hem de yemlerin dönüştürülmesindeki etkinliği arttırmaktadır. Enzimatik hidrolizin etkili işlemlerinin geliştirilmesi hemiselülozik atıkların muamelesinde yeni umutlar ortaya çıkarmıştır (Wong ve diğ. 2000).

#### 2.6.4.2. *Lakkaz*

Lakkaz enzimlerinin oldukça geniş bir çeşitlilikteki substratlar üzerinde aktivite gösterebilme yeteneği, son zamanlarda bu enzimlerin tekstil boyalarının renk giderimleri, kâğıt hamurunun biyolojik olarak ağartılması ve biyoremidasyon gibi farklı biyoteknolojik uygulamalarda biyokatalizör olarak kullanılmalarına yol açmıştır. Çoklu-bakır içeren bir protein olan lakkaz, radikal-katalizli reaksiyon mekanizması ile aromatik ve aromatik-olmayan farklı bileşiklerin oksidasyonu için moleküler oksijeni kullanmaktadır. Kullanılan moleküler oksijenin ise suya indirgenmesi sağlanarak, feneolik bileşiklerin oksidasyonu katalizlenmektedir.

Şimdiye kadar karakterizasyonu yapılmış olan lakkaz enzimlerinin büyük bir çoğunluğunun kaynağını ise genellikle iyi bir lignin parçalayıcısı olan beyaz-çürüklük mantarları oluşturmaktadırlar. İyi bilinen lakkaz üreticileri arasında *Podospora anserina*, *Trametes versicolor*, *Polyporus ostreatus* (yeni adı, *Trametes cubensis*), *Neurospora crassa* (Froehner ve Eriksson 1974), *Aspergillus bisporus* (Wood 1980), *Botrytis cinerea* (Marbach ve diğ. 1984), *Pleurotus ostreatus* (Sannia ve diğ. 1986), *Phlebia radiata* (Niku-Paavola ve diğ. 1988), *Coriolus (Trametes) polyporus* (Rogalsli ve diğ. 1991), *Pycnoporus cinnabarinus* (Eggert ve diğ. 1996), *Chaetomium thermophilum* (Chefetz ve diğ. 1998) ve *Coprinus cinereus* (Schneider ve diğ. 1999) gibi çok sayıda mantar bulunmaktadır.

#### 2.6.4.3. Proteaz

Proteazlar, doğada bitkisel, hayvansal ve mikrobiyal kalıntıların dekompozisyonunda önemli rol oynamaktadırlar ve böylece besin döngüsünü sağlamakta ve ayrıca bitkilerin besinleri alabilmelerini sağlamaktadır (Aoki ve diğ. 1995).

Proteazlar, toplam endüstriyel enzim ticaretinin yaklaşık % 60'ını oluşturmaktadır. Proteazlar, çamaşır deterjanları, deri, et, süt, ilaç, bira, fotoğraf, organik sentezlerde ve atıkların muamelesinde kullanılmaktadır. Proteazlar arasında bakteriyel proteazlar, hayvan ve mantar proteazları ile karşılaştırıldığı zaman daha etkin olduğu görülmektedir (Banerjee ve diğ. 1999, Kıran ve diğ. 2006, Aoki ve diğ. 1995).

#### 2.6.4.4. Amilaz

Karbohidrazların en önemli kaynağını *Bacillus* oluşturmaktadır. Bir karbohidraz olan  $\alpha$ -amilaz enzimi ticari olarak kullanılan ilk enzimdir (Radley 1976, Aira ve diğ. 1983).  $\alpha$ -amilaz enzimi, nişasta molekülündeki  $\alpha$ -1,4 bağlarını parçalayarak glikoz, maltoz, maltotrioz ve  $\alpha$ -limit dekstrinlerin oluşumunu sağlar.

Nişasta, çok sayıda glikoz molekülünün farklı şekillerde bağlanmasıyla oluşmuş polisakkarit özellikte bir bileşiktir. Bazı bakteriler ve mantarlar tarafından üretilen  $\alpha$ -amilaz,  $\beta$ -amilaz, glikoamilaz ve glikoizomeraz gibi enzimler nişastayı parçalama yeteneğine sahiptirler (Lee 1996).



Mantar  $\alpha$ -amilazları bakteriyel  $\alpha$ -amilazlardan sıcaklığa daha az dayanıklı olduğundan üzerinde çalışılan asıl enzim kaynağını daha çok bakteriyel; özellikle de *Bacillus* amilazları oluşturmaktadır (Wiseman 1987).

Bu enzimler tekstil ve kâğıt endüstrisinde, nişastanın sıvılaştırılmasında, ekmek, glikoz ve fruktoz şurupları ve tutkal üretiminde, alkol fermentasyonunda kullanılmaktadırlar (Bailey ve Ollis 1987, Bajpai ve Bajpai 1987, Igarashi ve diğ. 1988). Bira, damıtma, fırıncılık ve tekstil endüstrisinde kullanılan, *Bacillus* ve *Aspergillus* tarafından üretilen, ayrıca arpa ve buğday maltında da bulunabilen enzimler, amilaz ve endo  $\beta$ -glukanazlardır (Demain ve Solomon 1981).

$\alpha$ -amilaz enzimi ekmekçilikte, ekmeğin bayatlamasını geciktirmesinden ve raf ömrünü uzatmasından (2-3 gün) dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Meyve suyu endüstrisinde de uygulama alanı bulan enzim, özellikle elma ve armut sularının berraklaştırılmasında kullanılmaktadır. Meyveler tam olgunlaşmadan toplandığında meyvede hala nişasta bulunduğu için meyve suyunda bulanıklık meydana gelmektedir. Bu sorun, ortama  $\alpha$ -amilaz ilave edilerek giderilmektedir (Ekşi 1988).

#### 2.6.4.5. Selüloz

Selüloz, bitki biyokütlesinin yaklaşık % 40'ını oluşturmaktadır. Yaklaşık 1000 glikoz biriminin  $\beta$ -1,4-glikozidik bağlar ile linear bir şekilde bağlanması ile oluşur. Selülozun hidrofil olmasına rağmen, suda hiç çözünmez. Selüloz glikoza, en az üç farklı enzimin sinerjik çalışması ile hidrolize olabilir. Bu enzimler; endoglukanaz, ekzoglukanaz ve  $\beta$  glukosidaz'dır (Niehaus ve diğ. 1999).

Selülozu hidrolize eden enzimler geniş çapta mantar ve bakterilerden elde edilmektedir. Böyle enzimler çeşitli biyoteknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Ticari olarak en çok kullanılan selüloz *Trichoderma* sp. (Teeri ve diğ. 1990) tarafından üretilmektedir.

Ayrıca selülozlar *Aspergillus*, *Penicillium*, *Basidiomycetes* ve *Bacillus* suşlarından elde edilmektedir (Tomme ve diğ. 1995, Ito 1997). Selülitik enzimler, sıvı kazancını arttırmak ve iyi bir renk elde etmek için alkol üretiminde kullanılmaktadır. Deterjanlarda selüloz varlığı renklerin canlanmasına, yumuşamasına ve partikül halindeki toprağın uzaklaşmasına neden olmaktadır.

Ayrıca selüloz kot pantolonların biyolojik olarak taşlanması kullanılmaktadır (Niehaus ve diğ. 1999). Selülazın diğer kullanım alanları, selülozik biyokütlenin ve yemlerin besin değerini ve sindirilebilirliğini artırmak, zirai ve endüstriyel atıkların enzimatik sakkarifikasyonudur (Niehaus ve diğ. 1999, Kıran ve diğ. 2006).

Selülozik materyallerin enzimatik hidrolizi üzerine gerçekleştirilen biyoteknolojik işlemler günümüzde oldukça artmıştır. Yenilenemeyen kaynakların giderek azalması; selülozu gıda, enerji, yakıt ve diğer ürünler için temel hammadde haline getirmiştir. Selüloz, bitkiler tarafından büyük miktarlarda üretilen çok önemli bir hammadde ve öncelikle lignin ile ilişki kurarak lignoselülozu meydana getirirler (Kıran ve diğ. 2006). Lignoselülozdan, lignin bariyerini ayırmak için ön işlem gerçekleştirmek gerekmektedir. Böylelikle enzime karşı hassasiyeti arttırılmış olmaktadır (Krishna ve diğ. 2000).

Selülazın enzimatik hidrolizi için genellikle yapılan çalışmalar selülaz salgılayan mikroorganizmaların ortama doğrudan ilave edilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir ancak elde edilen verimin düşük olduğu görülmüştür. Bununla beraber, selülazı selüloz ile doğrudan muamele etmek daha iyi bir çözümdür. Bu işlem öncelikle selülazın üretilmesi, kısmen saflaştırılması ve hidroliz çalışmaları için kullanılması şeklinde gerçekleştirilebilir. Pek çok mikroorganizmanın selülaz ürettiği bulunmuştur (Krishna ve diğ. 2000).

Bajpai ve diğ., (2006), rafinasyon enerjisinin tüketimine selülaz ve hemiselülaz enzimlerinin etkisini incelemiştir. Değişik hamurlarda enzimle işlem sonrası rafinasyon enerjisinde % 18–45 arası bir azalma tespit edilmiştir. Hamurların direnç özellikleri etkilenmemiştir. Ayrıca enzim dozaj ve süresinin arttırılmasıyla Schoper değeri artışı tespit edilmiştir.

*Trichoderma reesei* gibi selüloolitik mikroorganizmalar kristal selülozu parçalayan ve sinerjistik olarak aksiyon gösteren enzim serisi üretebilir (Saloheimo ve diğ. 1994). Çoğu durumlarda prokaryotik  $\beta$ -1,4-glukanazlar, selülazın sadece çözünebilir formlarına (Karboksimetilselüloz ve hidroksetilselüloz) ait glikosidik bağların hidrolizini katalizlemektedir.

#### 2.6.4.6. Lipaz

Lipazlar, yağlar ve yağ asidi esterlerini hidroliz ederler. Enzim, emülsiyonun yağ-su geçiş fazında katalizi gerçekleştirir ve enzim reaksiyonunun hızı, oluşan yüzey alanına bağlıdır. Lipazlar yağ asitlerinin zincir uzunluğu, doyma derecesi, yağ asidinin pozisyonu ve substrat'ın fiziksel durumuna uygun spesifiklik gösterirler. 4-10 C atomlu yağ asitleri daha uzun C zincirli yağ asitlerinden daha hızlı bir şekilde hidroliz olarak yağın yapısından ayrılır ve serbest hale geçerler (Abbas ve diğ. 2002).

Lipazlar bakteri, maya ve küfleri içeren mikrobiyal flora tarafından bol miktarda üretilmektedir. Lipazlar gıda endüstrisinde, biyomedikal uygulamalarda, biyosensörler ve pestisitlerin yapımında, deterjan ve deri sanayiinde, çevre yönetiminde, kozmetik ve parfüm sanayiinde uygulama alanları bulmaktadır. Endüstriyel olarak en yaygın kullanılan lipaz üreticisi mikroorganizmalar; *Candida* sp., *Pseudomonas* sp., *Rhizopus* sp.'dir. Son yıllarda biyoteknoloji alanında lipazların kullanımında hızlı bir artış gözlenmektedir. Bu nedenle lipazların aşırı üretimini sağlamak amacıyla yönlü mutasyonlar yardımıyla suş geliştirme çalışmalarına ağırlık verilmiştir (Kıran ve diğ. 2006).

Kıyafetlerimizi kirleten maddelerin başında proteinler, yağlar ve nişasta gelir. Bu lekeleri yüksek sıcaklıkta kimyasal deterjanlar yoluyla gidermek mümkünse de, enzimlerin kullanılması düşük sıcaklıkta ve daha az mekanik enerji ile istenen temizliği sağlar. Ayrıca çimen, kan, süt ve ter lekelerini çıkarmakta biyolojik olmayan deterjanlara göre çok daha etkilidir.

Çamaşırların yıpranmasıyla oluşan selülöz fibriller ise, selülaz enzimi ile parçalanarak çamaşırların daha yumuşak olması ve renklerini koruması sağlanır (Hiol ve diğ. 2000). Lipaz enzimi de dericilikte kullanılan enzimlerden biridir. Bu enzim, yalnızca derinin yüzeyindeki değil, içindeki yağları da temizleyerek, deriyi tabaklama ve boyama gibi işlemler için daha uygun hale getirir.

Sonuç olarak biyoteknoloji, çok çeşitli alanlarda gelişme gösteren ve günümüzde moleküler biyolojik yöntemlerinde yaygın şekilde kullanımıyla birlikte, çok yeni ve geleceğe damgasını vuracak bir alandır. Ticari alanda kullanılan ürünlerin üretilmesi ile ilgili çalışmaların giderek hız kazanması sonucu, önemi her geçen gün daha da

artmaktadır. Dünyada, 1980-1983 yılları arasında sadece 300 küçük biyoteknoloji şirketi çalışma yaparken, şimdilerde dünyada binlerce şirket bu alanda çalışma yapmaktadır (Kıran ve diğ. 2006). Biyoteknoloji kaynaklı çalışmalar A.B.D. de odaklanmış olmakla birlikte, günümüzde Japonya ve Kanada, biyoteknolojiyi (özellikle moleküler biyoteknolojiyi) stratejik alan katagorisinde değerlendirerek, özel şirketlerin yanısıra, hükümetler düzeyinde destekleme ve geliştirme kararı almışlardır.

Enzim teknolojisinin giderek gelişmesi, ürünlerin kullanım alanlarının çeşitliliği ve ekonomik değerinin çok yüksek olması nedeniyle, biyoteknolojinin endüstriyel enzimlerle ilgili alanında yapılan çeşitli araştırmalar, daha da önem kazanmaktadır. Özellikle birkaç ülke dışında diğer ülkelerin bu konuda tamamen dışa bağımlı olmaları dikkate alındığında, bu konu daha da önemli duruma gelmektedir.

Sonuç olarak; birçok enzim çeşidi gıda, temizlik ve tıbbi alanında değerlendirilmektedir. Bunların dışında neredeyse her alanda özel şirketler, devletler biyoteknolojiye çok büyük destek vermektedirler. Diğer yandan mikroorganizmaların önemi her geçen gün artmaktadır.

## **2.7. ÇALIŞMANIN AMACI**

Bu çalışmanın amacı, Melez kavak (*Populus Euramericana* (I-214) yongalarından soda yöntemiyle kâğıt hamuru üretiminde antrakininonun (AQ), polisülfür (PS), sodyum borhidrür'ün ( $\text{NaBH}_4$ ), oksalik asit ( $\text{COOH}$ )<sup>2</sup>, etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) ve enzimin kâğıt hamurunun verim, kappa numarası ile kâğıdın fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini ortaya koymaktır. Bu amaçla odun yongalarının optimum pişirme şartları (verim, kappa ve direnç özelliklerinin ortalamalarının optimum olması bakımından) tespit edilerek bu pişirme şartlarında ilk 6 adet pişirmeden optimum çıkan KS4, KS4-AQ, KS4-PS, optimum olarak belirlenen ön muameleler (oksalik asit, etanol,  $\text{NaBH}_4$ , enzim) ön muamele soda, ön muamele soda-AQ ve ön muamele soda-PS ilaveli soda pişirmeleri yapılarak ön muamelelerin kâğıt hamuru ve kâğıt üzerine etkilerini ortaya koymaktır.

## 2.8. LİTERATÜR ÖZETİ

(Luner ve Meller 1963), Sodyum borhidrür ilavesi verim artışının olduğunu saptamış, verim artışının maksimum %60'a kadar çıktıktan sonra yeniden verimde bir düşüş meydana geldiğini gözlemlemiştir. Güney çamında daha çok tipik bir maksimum %8–9 oranında 170 °C'de artış elde edilmiştir. Borhidrür'lü hamurlar geleneksel hamurlardan daha hızlı dövülmekte, ama eşit yoğunluktaki kâğıtlarda, kopma uzunluğunun hiç bir fark göstermediği gözlemlemiştir. Yırtılma, kopma uzunluğu gösterdi ki borhidrür'lü hamurlar geleneksel hamurlardan daha düşük yırtılma direnci ve kopma uzunluğu verdiğini saptamışlardır.

(Das; Bose 1990), Soda pişirmesinin verimi üzerine antrakinin' un etkisi %0,05 antrakinin ilavesinde %2,5, %0,15 antrakinin ilavesinde ise hamur veriminin %4,5 oranında arttırdığı gözlemlemiştir. Verimde yaşanan bu artışlar soda yönteminde kraft yöntemine göre daha etkili olduğu saptamıştır. Ayrıca yapılan çalışmada antrakinin ilavesinin soda yönteminin de kraft yönteminin de hamur kalitesini arttırdığı gözlemlemiştir.

(Kırcı 2000), Yapraklı ağaç türleri için %0,05; iğne yapraklı ağaç odunu türleri için %0,1–0,2 AQ kullanımı optimum bulunmuştur. Pilot tesis ve fabrika ölçeğinde yapılan çalışmalar %0,05 AQ kullanımı ile %1 verim artışı elde edilebileceğini göstermiştir

Mohiuddin ve ark.(2005) hint kenevirinin biyolojik kağıt hamuru üretiminde soda-AQ ve kraft yöntemleriyle birlikte kullanım olanaklarını araştırmışlar ve soda-AQ yöntemiyle %48 verimle hamur elde etmişlerdir.

(Francis, Shin, Omori ve Amidon 2006), Betula papyrifera (beyaz huş) ve Acer saccharum (şeker akçağacı) ağaçları yongalarından AQ ilaveli soda pişirmelerinden elde edilen hamurların verimlerinin kraft hamurlarından daha yüksek olduğunu tespit etmiştir. En yüksek verim elde edilen pişirme koşulu %20 NaOH, %0,1 AQ, 165 °C olarak belirlemiş ve %54,2 verim, kappa numarası 28 olarak bulmuştur. Sıcaklık 170 °C olduğu zaman verim % 53,3 kappa numarası 20,3 olarak belirlemiştir.

(Ivanova ve ark. 1974), am odunlarında hamur verimi ilave edilen her bir polisülfür sülfürü yüzdesi için %1–1,5 oranında artış gösterirken, hamur veriminde artış tespit edilmiştir. Teknolojik özelliklerinin ise polisülfid hamurlarında kraft hamurlarından daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir

Türkoğlu (2004), kraft yöntemi ile üretilen kağıt hamurunun soda-oksijen-borhidrür yöntemiyle delignifikasyonu sırasında çözeltiye %0,1 oranında NaBH<sub>4</sub> ilave edildiğinde hamurun elenmiş veriminin % 88,52 olduğunu, %0,3 oranında NaBH<sub>4</sub> ilave edildiğinde % 89,47 olduğunu, %0,5 oranında NaBH<sub>4</sub> ilave edildiğinde % 90,98 olduğunu tespit etmiştir.

(Yamaguchi ve Yaguchi 1996), Son dönemlerde yapılan çalışmalar dövme işleminin farklı enzimler kullanılarak geliştirilebilmesi yönünde olup bir çalışmada selüloz ve hemiselüloz enzimlerinin dövme işlemi öncesinde uygulanmasının netice olarak rafine işleminde kullanılan enerjiden % 18-45 oranında azalma belirlenmiştir (Ohhira ve Wakai 1994) glassine ve kapasitor kağıt üretimi yapan fabrika ölçekli denemelerinde 0.05-0.1% dozajında uygulanan Pergalase A40H enzim ön muamelesinin enerjiden %20 tasarruf sağladığını tespit etmişlerdir.

Mohiuddin ve ark. (2005) hint kenevirinin biyolojik kağıt hamuru üretiminde soda-AQ ve kraft yöntemleriyle birlikte kullanım olanaklarını araştırmışlar ve soda-AQ yöntemiyle %48 verimle hamur elde etmişlerdir. Ayrıca AQ ilavesinin delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırması neticesinde pişirme süresini %50 oranında düşürdüğü tespit etmiştir.

### **3. MATERYAL VE METOD**

#### **3.1 MATERYAL**

##### **3.1.1. Hammadde**

Kavak (*Populus euramericana* (I-214) odunları Düzce-Sakarya-Kocaeli havzasından 10-12 yaşlarında olmak üzere tez çalışması için temin edilmiştir.

##### **3.1.2. Enzim**

Enzimler Novozym A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Ticari isimleri pulpyzme HC ve Novozym 5103 olarak adlandırılmaktadır.

##### **3.1.3. Hammadde Temini ve Standartlara Göre Yongaların Hazırlanması**

Kavak (*Populus euramericana* (I-214)) odunları Düzce-Sakarya-Kocaeli havzasından 12 yaşlarında olmak üzere her bir havzadan 3'er adet, yaklaşık 35-40 cm çaplarında ağaç temin edilmiştir. Kavak odunu örnek hazırlama laboratuvarında yongalanmıştır. Hava kurusu hale gelinceye kadar kurutulmuş ve sonrasında yongalar elenmek suretiyle pişirme işlemi için yeknesak bir yonga büyüklüğü sağlanmıştır.

Yongaların rutubet miktarları, TAPPI T 264 om-88 standardına uygun olarak  $105 \pm 3$  °C sıcaklıkta belirlenmiştir. Daha sonrasında yongalar her biri 600 gr ( fırın kurusu) yonga olacak şekilde 70 adet olmak üzere polietilen torbalara konmuştur. Yongaların fazlası yine polietilen torbalarda muhafaza edilmektedir.

Kavak odununun ve kabuklarının kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için örnek alımları ve örneklerin hazırlanması TAPPI T 257 ye göre yapılmıştır. Örnekler ağaç gövdelerinin göğüs yüksekliğinden (1,30 m) 40 cm ara ile 10 cm uzunluğunda 3'er tekerlek 3 farklı yerinden kesilerek alınmıştır. Odun örnekleri laboratuvarında önce odun ve kabuk kısımları olmak üzere ayrılmıştır. Daha sonra kabuklar iç ve dış kabuk olmak üzere ayrılmıştır.

Hava kurusu hale getirilen örneklerin kimyasal analizlerde (selüloz tayini, holoselüloz tayini, lignin tayini, soğuk su çözünürlüğü, sıcak su çözünürlüğü, alkol çözünürlüğü,

%1'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözünürlüğü) kullanılacak yeterli miktarı TAPPI T 570m-85 standart yöntemine göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülerek un haline getirildikten sonra 40 mesh'lik elekten geçen, 60 mesh'lik elek üzerinde kalanlar alınmıştır. Elek üzerinde kalan kısım alınarak ağzı kapaklı cam kavanozlara konulmuş ve kimyasal analizlerde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin rutubet miktarları TAPPI T 2460m-88 standardına uygun olarak  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de kurutularak belirlenmiştir

#### 3.1.4. Melez Kavak Klonu (*Populus Euramericana*)



Şekil 3.1. Melez Kavak Klonu (*Populus Euramericana*)

*P. deltois* ve *p.nigra* arasındaki döllemeyle elde edilmiş plantasyon tüm melez kültürlerine *populus euramericana* (Dode) Guinier ismi verilmiştir. 17. Yüzyıl başlarında Amerika Karakavaklarının Avrupa'ya ithal edilmesinden sonra bu gruptaki melezler kendiliğinden meydana gelmeye başlamıştır (Sekawin 1976)

İkinci Dünya savaşından sonra I-214 melez klonu önce İtalya'da sonra Dünyanın birçok ülkesinde, yüksek uyum yeteneği ve son derece hızlı büyüme özellikleri nedeniyle geniş ölçüde yetiştirilmeye başlanmıştır. (Anonim 1979)

Türkiye'ye ilk olarak 1946 yılında Sümerbank Selüloz işletme (SEKA) I-214 melez kavak klonunu yurdumuzda önemli yayılım göstermiştir. Ege Marmara ve Karadeniz bölgesindeki tüm kıyı yörelerinde yetiştirilebilmektedir.



Kuzey Anadolu’da 600-700 m, Batıda 700-800 m Güneyde 800-1000 metre yüksekliğe kadar kıyı ardı bölgeleri melez kavak yetiştirilmeye elverişlidir. Bu bölgelerdeki yetiştirme şartlarının uygunluğu nedeniyle kavaklar 10–12 yılda kesim çağına gelir.

Türkiye’de yaklaşık 200.000 hektar kavak ve diğer hızlı gelişen türlerden özel plantasyon alanı bulunmaktadır (DPT, 2001). Türkiye’deki yıllık melez kavak odun üretimi 2.400.000 m<sup>3</sup> civarındadır. Bu üretimi sağlayan plantasyonların büyük bir kısmı Marmara Bölgesi’nde yer almaktadır.

Bu bölgedeki kavak ağaçlandırmalarında ağırlıklı olarak kullanılan *Populus euramericana* “I-214” klonundan elde edilen odun hammaddesi, bölgedeki çeşitli orman ürünleri sanayi kollarında değerlendirilmektedir. Bu klonun, yapı kerestesi, ambalaj, kaplama, kontrplak ve kibrit gibi kullanım yerleri bulunmaktadır (Tunçtaner,2003).

#### *3.1.4.1. I-214 Melez Kavak Klonunun (Populus X Euramericana) Kimyasal, Fiziksel ve Mekanik Özellikleri*

Melez kavak odunu ince lifli bir yapıya sahiptir. Odunu açık sarı beyaz renkli olup temiz yüzeyler vermektedir. Yıllık halka genişliği 1-2 cm arasında değişmektedir. İlkbahar odununun başlangıcında teğet yönde trahe dizilimi vardır. Trahelerde radyal gruplaşma oldukça sık görülür. Öz ışınları homojendir. Öz odun miktarı %18-35 arasındadır. Lif uzunluğu 0,75-1,09 mm arasında değişmektedir.

Ülkemizde I-214 melez kavak klonu odununun kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla yapılmış olan bir araştırmada I-214 melez kavak klonunun fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir.

Bu araştırmadan alınan verilerle I–214 melez kavak klonunun kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’te fiziksel, mekanik özellikleri ise Çizelge 3.2’te özetlenmiştir.

**Çizelge 3.1.** I-214 Melez Klonu Odununun Kimyasal Özellikleri  
(Tunçtaner,2005).

KİMYASAL ÖZELLİKLER	Kül (%)	0.790
	NaOH Çöz. (%)	17.99
	Sıcak Su Çöz. (%)	2.130
	Sikloheksan-Etanol Çöz.(%)	2.300
	Alkol Çöz. (%)	2.130
	Lignin (%)	24.31
	Holoselüloz (%)	88.02
	$\alpha$ Selüloz (%)	53.13

**Çizelge 3.2.** I-214 Melez Klonu Odununun Fiziksel ve Mekanik Özellikleri  
(Tunçtaner,2005).

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	Tam kuru yoğunluk (%0 rutubet)	0.305 (g/cm <sup>3</sup> )
	Hava kurusu yoğunluk (%12 rutubet)	0.332 (g/cm <sup>3</sup> )
	Hacim ağırlık	0.277 (g/cm <sup>3</sup> )
	Radyal yönde daralma (%)	1.97
	Teğet yönde daralma (%)	6.44
	Radyal yönde genişleme (%)	2.64
	Teğet yönde genişleme (%)	6.98
MEKANİK ÖZELLİKLER	Eğilme direnci	53.890 (N/mm <sup>2</sup> )
	Liflere paralel basınç direnci	28.88 (N/mm <sup>2</sup> )
	Dinamik eğilme (şok) direnci	0.172 (kN/cm)
	Statik sertlik Enine	27.72 (N/mm <sup>2</sup> )
	Statik sertlik Radyal	14.00 (N/mm <sup>2</sup> )
	Statik sertlik Teğet	13.91 (N/mm <sup>2</sup> )

### 3.2 METOD

Çalışma için *Populus euramericana* (I-214) odunundan kimyasal kâğıt hamuru üretim yöntemlerinden soda metodu kullanılmıştır. Bu metotla elde edilen hamurların verimleri belirlenmiş ve elde edilen kâğıtlar üzerinde standart kâğıt testleri yapılmıştır.

Kimyasal analizler için kullanılan metotlar tappi standartlarına göre uygulanmıştır.

- % 1' lik NaOH' de çözünürlük : TAPPI T 207 om-88 (Anonim, 1992).
- Sıcak suda çözünürlük : TAPPI T 207 om-88 (Anonim, 1992).
- Soğuk suda çözünürlük : TAPPI T 207 om-88 (Anonim, 1992).
- Lignin tayini : TAPPI T 222 om-88 (Anonim, 1992).

- Alfa Selüloz tayini : TAPPI T 203 os-71 (Anonim, 1992).
- Holoselüloz tayini : Wise'nin klorit metodu (Wise, 1962).

Kâğıdın Fiziksel ve Optik Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler ise şu standartlara göre uygulanmıştır.

- Gramaj : ISO 536 (TS 3122, 1998)
- Yoğunluk : ISO 534 (TS EN ISO 534, 2006)
- Rutubeti : ISO 287 (TS 11093-3, 2001)
- Viskozite : SCAN CM 15:88
- Kappa : TS ISO 302
- Patlama Direnci : ISO 3123(TS EN 2759, 2004)
- Yırtılma : TS 4423 EN 21974
- Kalınlık : ISO 534 (TS EN ISO 534, 2006)
- Çekme, Uzama : ISO 1924-2 (TS 3121-2, 2004)
- Opaklık : TS ISO 2471

### 3.2.1 Kimyasal Analizler

Çalışmada kullanılan *Populus euramericana* (I-214) odunu numuneleri selüloz tayini, holoselüloz tayini, lignin tayini, soğuk su çözünürlüğü, sıcak su çözünürlüğü, alkol çözünürlüğü, %1'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözünürlüğü deneylerine tabi tutulmuştur. Kibrit çöpü büyüklüğünde hazırlanan *Populus euramericana* (I-214) odunu numuneleri TAPPI T 11 os-75 standartlarına göre laboratuvar tipi willey değirmeninde öğütülerek sırayla 80-60-40-20 mesh lik eleklerde elenmiştir. 60 mesh (210 $\mu$ ) elek üzerinde kalan numuneler toplanarak kimyasal analizler için kullanılmıştır.

#### 3.2.1.1. Rutubet Tayini

Odun higroskopik bir yapıda olup, bulunduğu ortamdan su alıp vermektedir. Bütün kimyasal maddeler kuru madde esasına göre yapıldığından analiz çalışmalarında odun örneklerindeki rutubet miktarını ya da odunun kuru miktarını bilmemiz gerekir.

Rutubet tayini için yaklaşık 1,5-2 gr civarında granülü odun örneği alınarak bir kap içinde  $105 \pm 3$  °C sıcaklığındaki bir etüvde değişmez ağırlık elde edilinceye kadar kurutulmuştur. Rutubet oranı ise aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\text{Rutubet Yüzdesi} = \frac{\text{Yaş örnek ağırlığı} - \text{Tam kuru örnek ağırlığı}}{\text{Yaş örnek ağırlığı}} * 100$$

### 3.2.1.2. Selüloz Tayini

Bitki hücrelerinin temelini oluşturan selüloz aynı zamanda bitkilerde bulunana en büyük yapı taşlarından birisidir. Selüloz tayini birçok yöntem neticesinde elde edilebilir. Selülozun tayini için Kurschner-Hoffner tarafından geliştirilmiş olan nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde de diğerlerinde olduğu gibi delignifikasyon sağlanır ve lignin uzaklaştırılır. Hemiselülozlarında uzaklaştırılması ile selülozun % olarak değeri bulunmuş olur. Bu yöntemde kullanılan Nitrik asit yağlı maddeleri çözer. Bununla birlikte hemiselülozlar hidroliz olur ve lignin nitrofenolik bileşiklere dönüşür.

Alkol ise selülozu nitrik asitin etkisinden korur. Selüloz ve diğer kimyasal tayinlerde daha önceleri alkol-benzen ekstraksiyonu uğratılmış numuneler ile çalışılırken günümüzde benzen kullanımının sağlık açısından uygun olmadığı için sadece alkol ekstraksiyonuna uğratılmış numuneler ile çalışılmaktadır. 2 g'lik örnekler alınmış ve bir cam balona konulmuştur. 10 ml nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ), 40 ml etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) karışımı örnekler üzerine ilave edilmiş ve bir soğutucu altında bir saat süreyle kaynatılmıştır. Bir saatlik kaynatma işleminden sonra cam balon içerisindeki kimyasal madde karışımı kroze ile süzümüştür. Krozede kalan numuneler üzerine 10 ml nitrik asit ile 40 ml etanolden oluşan 50 ml'lik yeni karışım konularak yine bir cam balon içinde bir saat süreyle kaynatılmış ve bu işlem üç defa tekrarlanmıştır. Krozeden süzülen ve saf su ile yıkanan numuneler  $103 \pm 2$  °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutularak tartılmıştır (Anon 1992, Anon 1969).

### 3.2.1.3. Holoselüloz Tayini

Holoselüloz, odunun lignin maddesi uzaklaştıktan sonra kalan karbonhidrat kompleksidir (Atchson 1989). Holoselüloz oranının kesin olarak belirlenmesi mümkün

olmamakla birlikte, Wise ve arkadaşlarının geliştirdiği klorit yöntemi; diğer yöntemlerden en az kayıp vermesi ve kolay uygulanması yanında, klorlama ve  $\text{ClO}_2$  yöntemine oranla, ligninle birlikte uzaklaştırılan karbonhidrat oranının daha az olması sebebiyle kullanılmıştır. Klorit yöntemi uygulandığında %2–4 oranında lignin karbonhidratlarla birlikte kalmış olacaktır. Çünkü karbonhidrat kaybı olmadan ligninin tümünü uzaklaştırmak mümkün olmamaktadır (Rydholm 1965, Zhao, Ödberg ve Risinger 1992, Ateş 1999).

Klorit yönteminde holoselüloz miktarı belirlenecek 5 gr hava kurusu örnek, 160 ml su 1,5 gr  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla (0,5 ml) asetik asitle birlikte 250 ml'lik bir erlenmayere konularak 78-80<sup>0</sup>C deki su banyosunda bir saat süreyle tutulmuştur. İçine örnek koyulan erlerin ağzı ters çevrilmiş 50 ml'lik bir erlenmayer ile kapatılmış, reaksiyon süresince zaman zaman erlen çalkalanarak karıştırılmıştır. Bu süre bitiminde karışıma 1,5 gr  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edilmiştir. Bu işlem, 4 kez tekrarlanmıştır.

İşlem bitiminde süspansiyon bir buz banyosunda soğutularak krozedden süzölmüştür. Kalıntı önce asetonla sonra soğuk destile su ile yıkanmış 105±3<sup>0</sup>C'de kurutulmuştur. Asetik asit oranının pH'sını 4 civarında tutup  $\text{ClO}_2$ 'in çıkmasını sağlamaktadır. Çıkan  $\text{ClO}_2$  lignini oksitleyip klorolignin halinde çözerek karbonhidratlardan ayırmaktadır (Wise 1952-1962)

#### *3.2.1.4. Alfa Selüloz Miktarının Belirlenmesi*

Alfa selüloz, ekstraktif maddesi ve lignini uzaklaştırılmış odun örneklerinin (holoselüloz) %17,5'lük Sodyum hidroksit ile muamele edilmesiyle çözünmeden kalan yüksek molekül ağırlığına sahip kısmı temsil etmektedir.

Özellikle selüloz türevlerinin elde edilmesinde önemlidir. Kağıt hamuru için ise pişirme ve ağartma işlemleri sırasında oluşan degradasyon miktarı hakkında bir fikir vermektedir.

Alfa selüloz oranı, TAPPI T 203 OS–71 standart yöntemine göre, holoselüloz örnekleri üzerinde % 17,5'lik NaOH kullanılarak tayin edilmiştir. Tam kuru oduna oranla alfa selüloz miktarı % olarak hesaplanmış oldu.

Alfa selüloz belirlenmesi; bir beher içine 2 gr gelecek şekilde holoselüloz eklenerek, üzerine 20 °C sıcaklığında; 10 ml %17,5'lik NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırılmış, iki dakika sonra beherdeki örnekler bir baget yardımıyla bastırılmıştır. Başlangıçtan 5 dk sonra 5 ml %17,5'lik NaOH çözeltisi ve 10 dk sonra ise 5 ml %17,5'lik NaOH çözeltisi konularak karıştırılmış ve 30 dk süreyle 20 °C'deki su banyosunda bekletilmiştir. Bu işlemin bitiminde, karışıma 33 ml destile su ilave edilip 20 °C'de 60 dk bekletilerek orta dereceli krozeden süzülmüştür. Krozede kalan kalıntı öncelikle 100 ml %8,3'lük NaOH çözeltisiyle daha sonra destile su ile yıkanmış, %10'luk 15 ml asetik asit 3 dakika krozede bekletilerek emme yapılmıştır. Yıkama işlemine, 250 ml destile su ile asitliği gidinceye kadar devam edilmiş ve 105±3°C'de kurutularak tartılmıştır (Rydholm 1965, Eroğlu 1980, Bostancı 1980).

### 3.2.1.5. Lignin Tayini

Lignin karbonhidrat olmayan kompleks yapıda bir bileşik olup, odunun ve diğer yıllık bitkileri oluşturan önemli asli bileşiklerden birisidir. Hücre çeperinin yapısını oluşturur. Yapı taşı fenilpropan monomerinden oluşan aromatik ve amorf yapıda doğal bir polimerdir. Lignin orta lamel ve primer zarda % 70 civarındadır. Kimyasal olarak polimerik ve üç boyutlu yapıda olan lignin, iğne yapraklı ağaç odunlarında %25-%35, yapraklı ağaç odunlarında %17-%25 oranında bulunur. Bitki hücrelerini birbirine yapıştırıp bağlayıcı bir görev yaparak bitki bünyesine sağlamlık ve dayanıklılık kazandırır (Rydholm 1965).

Lignin, odunun koyu renkli ve lifsel olmayan amorf bir bileşiği olduğundan lifler arası hidrojen bağlarının oluşumunu olumsuz yönde etkiler. Dolayısıyla, hamuru elde edilmesinde istenmeyen ve uzaklaştırılması gereken bir maddedir. Yapısının farklılığı nedeniyle bu yapıyı bozmadan odunun diğer bileşenlerinden ayırmak mümkün değildir. Ligninin bitkisel maddelerdeki oranını belirlemede çeşitli yöntemler kullanılmakta ise de en çok kullanılan ve yaygın olarak yöntem %72'lik sülfirik asit kullanılan klason lignini yöntemidir. Belirlenmiş koşullarda sülfirik asit karbonhidratları hidrolizleyerek çözer ve asite dayanıklı olan lignin kalıntı olarak elde edilir (Rydholm 1965, Eroğlu 1980).

Lignin oranı için; %72'lik sülfirik asidin kullanıldığı TAPPI T 211 om-88 standart yöntemine göre yapılmıştır. Örnek odunları; önceden ekstraksiyona uğratılmış hava kurusunda olup; bu örneklerden, 1 gr alınarak bir behere konulur ve 12- 15<sup>0</sup>C'da 15 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilip, belli zamanlarda karıştırılarak, 18- 20<sup>0</sup>C sıcaklıkta 2 saat bekletilir. Bu süre sonunda beherdeki materyal yıkanarak 1 litrelik erlene aktarılmıştır. Asit konsantrasyonu %3'e olacak şekilde kadar yani erlendeki sıvı miktarı 560 ml. oluncaya kadar destile su ile seyreltilmiştir. Bu karışım daha sonra bir soğutucu altında 4 saat kaynatılmıştır. Çözünmeyen maddeyi çöktürtikten sonra ağırlığı 105±2<sup>0</sup>C'de belirlenmiş porozitesi az olan (4 nolu) krozeden süzölmüş serbest asit artıkları 500 ml. sıcak su ile yıkanmıştır. Kroze 105±2<sup>0</sup>C'de kurutulup, desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. . Ligninin ağırlığı ekstrakte edilememiş tam kuru odun ağırlığının yüzdesi olarak hesaplanmıştır Bunun yanında; lignin darası alınmış bir kroze alınıp bu kalıntı lignin üzerinde kül düzeltmesi yapılmıştır (Anonymous 1992).

#### *3.2.1.6.Odundaki Kül Oranı*

Odundaki Kül oranının belirlenmesinde, 575±25 <sup>0</sup>C yakılmasıyla elde edilen kalıntıdır. Kül oranının belirlenmesinde TAPPI T 211 om-85 standart yöntemi kullanılmış olup sonuçlar tam kuru odun ağırlığına oranla yüzde olarak verilmiştir.

#### *3.2.1.7.Alkol-Benzen 'de Çözünürlük*

Alkol benzen' de çözünen madde miktarını belirlemede; odun örnekleri TAPPI T 6 m-59 yöntemine göre yapılmıştır. Bu işlemde, Sokslet cihazında 1 kısım alkol 2 kısım benzen karışımı kullanılarak 6 saat ekstraksiyona tabi tutulmuş ve odundan ekstrakte edilen kısım tam kuru oduna oranla % olarak belirlenmiştir. Bu yöntem; odun yapısında bulunan yağ, mumsu maddeler, tanen ve zamk gibi maddelerin miktarlarını belirlemek için kullanılırlar.

#### *3.2.1.8. %1 Sodyum Hidroksitte Çözünürlük*

Bu tayinin amacı degradasyona uğramış selüloz miktarının yani odunun çözünürlük miktarının belirlenmesi için yapılır. Dolayısıyla, kağıt hamuru veriminin hangi ölçüde düşeceğini anlamak için iyi bir gösterge sayılır. Seyreltik alkali ile ekstraksiyona tabi tutulan odunda, içerisindeki ekstraktiflerin çoğunluğuyla birlikte hücre çeperini oluşturan bileşenlerin bir kısmı da uzaklaştırılır. Sağlam oduna kıyasla bu oranda artış

göstermesi çürüklüğün arttığını, yani hamuru veriminin düştüğünün göstergesidir. Diğer yandan, karbonhidratların seyreltik alkaliye olan dayanıklılığını da göstermiş olur.

Bu yöntemde; TAPPI T 212 om-88 standardına göre yapılmış olup, 0,1 mg hassaslıkta 2 gr örnek tartılarak 200 ml'lik erlen içine koyulduktan sonra üzerine %1'lik NaOH çözeltisinden 100 ml eklenmiştir. Daha sonra, erlenin ağzını daha küçük bir erlenle kapatıp 1 saat su banyosunda bekletilmiştir.

Erlenin su banyosuna koyulduktan sonra 10.,15., ve 25. dakikalarda üç defa karıştırılmış olup, bu süre bitiminde ise erlendeki kalıntı darası alınıp; kroze üzerinde emme yapılarak süzölmüştür. Daha sonra % 10'luk 50 ml asetik asit ve sıcak su ile yıkanma işleminden sonra  $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 'lik bir ortamda kurutulmuş olup; bir desikatörde soğutulup sonrada tartılmıştır. Sonuç olarak, tam kuru örnek ağırlığına oranla % olarak hesaplanmış olmaktadır.

#### *3.2.1.9. Soğuk Suda Çözünürlük*

Bu yöntemde TAPPI T 207 om-88 standardı kullanılmış olup ortam koşulları  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de olup, bu koşullar altında 2 gr hava kurusu olan örneği, 300 ml destile su içine koyulup, 48 saat süre ile belirli aralıklarda karıştırılarak bekletilmiş, daha sonra numune darası alınmış, 1 ve 2 nolu krozeden süzölerek destile su ile yıkanma işlemi yapılmıştır. Örnekler bundan sonra  $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de ortamda kuruma işlemine tabi tutulup, tartılmıştır. Sonuçta soğuk suda çözünen miktar tam kuru örneğe oranla % olarak hesaplanarak bulunmuştur.

#### *3.2.1.10. Sıcak Suda Çözünürlük*

Bu yöntemde, sıcak su çözünürlüğü TAPPI T 207 om-88 standardına göre yapılmıştır. Bu amaçla, 2 gr odun örneğini 200 ml'lik erlenmayere konulur sonra üzerine 100 ml destile su ilave edilir. Daha sonra erlenmayere soğutucu altında 3 saat süreyle sıcak su ile kaynatılır, sonra kalıntı 2 nolu krozeden süzölür. Daha sonra  $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 'lik ortamda kurutma gerçekleştirilip örnek tartılır. Sonuç itibari ile tam kuru numune ağırlığına oranla % olarak belirlenmiştir. Sıcak su çözünürlüğü ile odundan inorganik tuzları, şekerleri, polisakkaritleri ve bazı fenolik maddelerin ayrışımı sağlanır.



### 3.2.2. Hamur ve Kâğıt Eldesinde Uygulanan Metodlar

Melez kavak (*Populus Euramericana* (I-214) odunlarından soda metodu kullanılarak kâğıt hamuru ve kâğıt elde edilmesinde kullanılan metotlar aşağıda belirtilmiştir.

#### 3.2.2.1. Hamurun Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler

Melez kavak (*Populus Euramericana* (I-214) 12 yaşlarında olmak üzere her bir havzadan 3'er adet, yaklaşık 35-40 cm çaplarında ağaç temin edilmiştir. Tomruğundan enine yönde parçalar kesilerek 20 mm uzunluğunda tekerlekler elde edilmiştir. Elde edilen tekerlek biçimindeki odun numunelerinin kabukları soyularak yine ortalama 20 mm uzunluğunda, 1,5–2 mm kalınlığında, 20–25 mm genişliğinde yongalar elde edilmiştir. Yongalar ortalama ağırlığı 20 gr olan plastik poşetlere konulmuştur. Daha sonra poşetlerdeki yongaların rutubetleri ölçülerek poşetlerin ağızları hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Yongaların rutubet miktarları, TAPPI T 264 om-88 standardına uygun olarak  $105 \pm 3$  °C sıcaklıkta belirlenmiştir. Daha sonrasında yongalar her biri 600 gr ( fırın kurusu) yonga olacak şekilde 70 adet olmak üzere polietilen torbalara konmuştur. Yongaların fazlası yine polietilen torbalarda muhafaza edilmiştir.

#### 3.2.2.2 Pişirme Çözeltisinin Hazırlanması ve Pişirme

Yongaların rutubet miktarları, TAPPI T 264 om-88 standardına uygun olarak  $105 \pm 3$  °C sıcaklıkta belirlenmiştir. Daha sonrasında yongalar her biri 600 gr (fırın kurusu) yonga olacak şekilde 70 adet olmak üzere polietilen torbalara konmuştur. Yongaların fazlası yine polietilen torbalarda muhafaza edilmektedir.

/1 sabit çözelti/yonga oranında yapılan kâğıt hamuru pişirmeleri, 15 lt. kapasiteli  $25 \text{ kg/cm}^2$  basıncadayanıklı, elektrikle ısıtılan, otomatik sıcaklık kontrollü, dakikada 4 defa devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda, eşit ortam ve proses suyu sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Pişirme kazanının doldurulması ve boşaltılması elle yapılmıştır. Pişirilen materyal, 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşmaya kadar yıkanmış ve bunu takiben laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0,15 mm olan vakumlu elekte elenerek pişmeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elenen kısım sıkılarak yaklaşık %20-25 kuru madde içerecek hale getirilip polietilen torbalara konulmuştur. Elek üzerinde kalan kısım kurutulup tartılarak elek artığı olarak kaydedilmiştir.



**Şekil 3.2.** Pişirme kazanı

Her pişirmenin hamuru ayrı bir polietilen torbaya konulup, rutubetinin dengelenmesi için 24 saat ağzı kapalı bekledikten sonra, hamurun rutubeti TAPPI T 264 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş hamur verimleri tayin edilmiştir.

Ön hidrolizli pişirmelere geçmeden önce, optimum şartları belirlemek için yapılan 6 adet pişirme sonuçları üzerinde öncelikle elek hamuru verimi, elek artığı ve kapa numarası olmak üzere, diğer veriler ile birlikte ele alınarak değerlendirmelerde bulunulmuştur.

**Tablo 3.1.** Klavuz Pişirmesinin Tayini İçin Uygulanan Ön Pişirme Planı

Pişirme No	Pişirme Parametreleri						
	AA(%)	Sülfidite (%)	Mak. Sıc. (°C)	Mak.Sıc. Çıkış (dk.)	Mak.Sıc. Piş. (dk.)	AQ(%)	PS(%)
KS1	18	-	170	60	60	-	
KS2	18	-	170	60	90		
KS3	18	-	170	60	120	-	
KS4	20	-	170	60	60	-	
KS5	20	-	170	60	90	-	
KS6	20	-	170	60	120	-	
KS <sub>OPT.</sub>	KS <sub>OPT.</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT.</sub>	0.1	
KS <sub>OPT.</sub>	KS <sub>OPT.</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT.</sub>	-	4

**KSopt:** KS4 (Opt oda pişirmesi)

### 3.2.3. Ön İşlem Uygulamaları

Ön hidrolize uğratılacak yongalar enzimler için 100 g, etil alkol için 400 g, diğer ön işlem kimyasal maddeleri için 600 g (fırın kurusu) olacak şekilde polietilen torbalara konmuştur. Tablo 3.2’de soda pişirmelerinde ön işlem denemeleri parametreleri görülmektedir.

**Tablo3.2.** Soda Pişirmelerinde Ön Muamele Deneme Parametreleri

Pişirme Türleri	Pişirme Parametreleri								
	OA	Enzim	Alkol	NaBH <sub>4</sub>	A.A (%)	Sülfi-dite (%)	Mak. Sıc. (°C)	Mak.Sıc. Çıkış (dk.)	Mak.Sıc. Pişirme (dk.)
Soda	-	-	-	-	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	0.5	-	-	-	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	1	-	-	-	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	-	X-0.1	-	-	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	-	X-0.2	-	-	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	-	L-0.1	-	-	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	-	L-0.2	-	-	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	-	-	30	-	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	-	-	50	-	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	-	-	66	-	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	-	-	-	1	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	-	-	-	2	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>
	-	-	-	3	KS <sub>OPT</sub>	-	170	60	KS <sub>OPT</sub>

Not: Tüm pişirmelerde, pişirme sıcaklığı 170 °C ve çözelti/yonga oranı 5/1 olarak sabit alınmıştır. K: Kavak;

KS: Kavak-Soda; KS<sub>opt</sub>: Kavak-Soda optimum pişirmesi olarak gösterilmiştir

KS<sub>4</sub>=Soda Optimum

KS<sub>4</sub>-O.A.= Oksalik Asit Ön Muamelesi + Soda Optimum

KS<sub>4</sub>-E.A.= Etil Alkol Ön Muamelesi + Soda Optimum

KS<sub>4</sub>-NaBH<sub>4</sub>= Sodyum Borhidrür Ön Muamelesi+ Soda Optimum

KS<sub>4</sub>-Ksilanaz(X)= Ksilanaz Ön Muamelesi + Soda Optimum

KS<sub>4</sub>-Lakkaz(L)= Lakkaz Ön Muamelesi + Soda Optimum

**OA:** % 0.5 ve % 1 lik seyreltik OA (oksalik asit) kullanılacak olup, 10 dakikalık sürede 130 °C sıcaklık altında işlem gerçekleştirilecektir.

**Enzim:** X-Xylanases, L- Laccase; Bu enzimler %0.1 ve 0.2 (fırın kurusu odun) oranlarında yongalar ile (sıcaklık 50 °C, pH: 7, yoğunluk %5, işlem süresi 1 saat)

**Etanol:** % 30, % 50 ve % 66 sulu etanol ile 190 °C sıcaklıkta, 15, 30 ve 60 dakika sürelerde-gerçekleştirilecektir.

**NaBH<sub>4</sub>**: % 1 ve %2 ve %3 oranlarında, sıcaklık 120 °C, pH 7, yoğunluk %5, işlem süresi 30, 60, 90 dakika olarak denenecektir.

#### *3.2.3.1. Etil alkol uygulaması*

Etil alkol ön işlemler tipik olarak 160-200 °C sıcaklıkta alkol-su karışımı ile termokimyasal işleme gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak kısmi delignifikasyon ve hemiselulozların hidrolizi gerçekleşmektedir (Aziz and Sarkanen 1989, Akgül 2001, Huijgen et al. 2008, Pan et al. 2006). Ön işlem; % 30, % 50 ve % 66 sulu etanol ile 190 °C sıcaklıkta, 15, 30 ve 60 dakika sürelerde gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak en uygun olan ön işlem tesbit edilmiştir. Denemeler sonucu bulunan optimum Etil alkol ön işlem sonucu, optimum soda pişirmesinde uygulamaya konulmuştur. Huijgen ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışmada da benzer parametreler de çalışmalar yapılmıştır.

#### *3.2.3.2. Oksalik asit uygulaması*

Oksalik asit ön işlemi için ise % 0,5 - 1 ve 1,5' lik seyreltik OA (oksalik asit) kullanılmış ve 10 dakikalık sürede 130 °C sıcaklık altında işlem gerçekleştirilmiştir. (Klungness 2003). Ön işlem sonrası yongalar yıkanarak bir sonraki adım olan kimyasal pişirme işlemine hazır hale getirilmiştir.

#### *3.2.3.3. Sodyum Borhidrür uygulaması*

NaBH<sub>4</sub> ile ön işlem; % 1 ve %2 ve %3 oranlarında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 120 °C, pH 7, yoğunluk %5, işlem süresi 30, 60, 90 dakika olarak denenmiştir.

#### *3.2.3.4. Enzim uygulamaları ve aktivite belirlenmesi*

Ön işlemde kullanılacak enzimler Ksilanaz ve Laccase enzimleridir. Bu enzimlerin belirli aktivasyon değerlerinde indirgenmiş şekeri çözebildikleri optimum koşulları bulunmuştur. Daha sonra bu optimum değerlere göre tam kuru 100 g olacak şekilde yongalar ile belirli sıcaklıklarda, pH değerlerinde ve sürelerde ön işlem uygulanmıştır.

##### *3.2.3.4.1 Ksilanaz Enzimi uygulaması*

Odundaki lignin hemiselulozlara kovalent bağlarla bağlandığı bilinmektedir. Ksilanaz enzimi odundaki ksilan ile reaksiyona girdiği için hemsiselulozlar parçalanacak ve lignin daha kolay ulaşılacak ve ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Bu amaçla ksilanaz enzimi kullanılmıştır.

### Ksilanaz için aktivite tayini:

Ksilanaz enziminin aktivitesi Bailey DNS yöntemine göre belirlenmiştir (Bailey 1988). Enzimin aktivitesi belirli sıcaklıkta ve pH değerlerinde 1 g tam kuru odundaki şekeri maksimum çözme etkinliğine göre belirlenmiştir.

30 µl of seyreltilmiş enzim çözeltisi 300 µl of %1 (w/v) huş odunu xylan (Sigma) çözeltisi ile (100 mmol l-1 asetat tamponu, tween 20 içeren, pH 5) 40 °C sıcaklıkta, 20 dak. süre ile inkube edilmiştir. Bir dakikada bir mikromol (ksiloza eşdeğer) substratı kataliz eden enzim miktarı bir ünite (U) ksilanaz aktivitesi olarak belirlenmiştir.

Enzim solüsyonu 0 – 5 °C sıcaklık aralığında depolanmış ve önerilen çalışma şartları pH 6.5 - 9.5 ve 40 – 65 °C olarak belirlenmiştir (Zhan et al. 2001).

### Kullanılan cihazlar

pH metre, Su banyosu 50 °C, Su banyosu 100 °C, Hassas Terazi, Spektrofotometre 540 nm, Otomatik pipetler, Balon joje 1000, 500, 100 ve 50 mL, Kapaklı Deney tüpü.

### Yöntem

Asetat Tamponu (100 mM/L asetat tamponu, pH 5.0, 20 mM/L kalsiyum klorid)

13.6 g Sodyum asetat trihidrat ve 2.94 g kalsiyum klorid 900 mL suda çözülür. %25 HCl ilave edilerek pH 5.00 ayarlanmıştır. 4 mL Tween 20 çözeltisi (%10) ilave edilip 1 L tamalanmıştır. (Süre 2 hafta).

Sodyum potasyum hidroksit (4 M/L NaOH, 4 M/L KOH)

80 g NaOH ve 112 g KOH suda çözülür ve 500 mL tamamlanır.

### DNS Hazırlanışı:

2 L beher ışık geçirmemesi için folyo ile kaplanır ve manyetik karıştırıcıya konulur.

600 ml Saf sı ve balık ilave edilir.

10 g dinitrosalisilik asit (2-Hydroxy-3,5-dinitrobenzoic acid) saf suda çözülür (50°C)

16 g NaOH ilave edilip ve çözülene kadar karıştırılmıştır. (veya 100 mL sodyum hidroksit potasyum hidroksit çözeltisi)

300 g Roshelle tuzu (sodyum potasyum tartarat) yavaş yavaş 20-30 dakika zarfında

45 ° C ısıtılmıştır. (7.6 ml Fenol (50 °C eritilerek), 8.3 g Sodium metabisülfid)

filtre edilir ve 1 L tamamlanmıştır.

3 mL DNS 0.1 N HCl ile titre edilir fenolftalein ile. 5.6 ml sarfiyat olmalı, Gerekirse NaOH ilave edilebilir (2 g NaOH = 1 mL 0.1 N HCl). (Ömrü 1 aydır).

#### Ksiloz standart çözelti (100 mM/L)

1.5 g D-ksiloz 100 mL tamponda çözülür. (Molekül ağırlığı 150.13). 4°C bir hafta dayanıklı.

Standart	Çözelti	Seyreltme	$\mu\text{M}/\text{mL}$
A	1: 100	1	0.5 mL 50 mL tamamlanmıştır,
B	2: 100	2	1 mL 50 mL tamamlanmıştır,
C	3: 100	3	1.5 mL 50 mL tamamlanmıştır,
D	4: 100	4	2 mL 50 mL tamamlanmıştır,
E	5: 100	5	2.5 mL 50 mL tamamlanmıştır.

#### Enzim Uygulanışı:

- Belli miktarda enzim (W = 0.2-5 g enzim – 1000 ila 10000 U) 100 mL balon jode tampon ile seyreltilir ve karıştırılır.
- Sıvı enzim için balon jodenin tartısı alınır, 0.2-5 mL enzim ilave edilir ve tekrar tartılır.
- Kuru enzim 0.2-5 g enzim 100 mL kaba konulur 80 mL tampon ilave edilir ve 45 dakika karıştırılır. Süre sonunda 100 mL tamamlanır. 2 mL alınır ve ependorf türünde 3 dakika 14000 devirde santrifüjlenir. Buradan istenilen oranda seyreltilir.
- Enzim standart çözelti 10-100 U/mL tamponda hazırlanır. Buradan standart stok çözelti hazırlamak için enzimle seyreltilir (D seyreltme oranı) ve aktivite

yaklaşık 0.2-0.7 U/mL olacak şekilde hazırlanır. Veya absorbans 0.2 ila 0.5 olmalı.

- Enzim en fazla 30 dakika içinde kullanılmalı veya Soğukta en fazla bir gün muhafaza edilir. Çalışmalar sırasında buz banyosunda bekletilmeli.

#### Substrat %1 birch wood ksilan

-1 g ksilan 80 mL tamponda çözülür, manyetik karıştırıcıda karıştırarak kaynayana kadar karıştırılır. Karıştırma devam ederek oda sıcaklığına soğutulur. 100 mL tampon ile tamamlanır. 4°C bir hafta saklanabilir.

#### Eğiri oluşturma:

-30 µL ksiloz çözeltisi ependorf tüpüne konulur (kör deneme için 30 µL tampon ilave edilir).

- 40 °C su banyosunda 5 dakika bekletilir.
- 300 µL substrat (ksilan) ilave edilir ve karıştırılır.
- Sonra 150 µL DNS ve karıştırılır (santrifüj 20 s).
- Tüpler tam 10 dakika süre ile kaynar su banyosunda bekletilir.
- Bu süre sonunda 5 dakika buz banyosunda soğutulur. 20 s santrifüjlenir (14 rpm)
- 1.5 mL saf su ilave edilir karıştırılır.
- 1 cm küvetlere konularak 540 nm absorbans okunur.

Bulunan değerlerden kör deneme değerleri çıkartılır ve noktaları birleştiren eğrini eğimi hesaplanır.  $y = m \cdot x$

Seyreltilmiş enzimin Aktivitesi (Ünite/mL) (U/mL) =  $OD_{540} / (t \cdot m)$

Enzim Aktivitesi =  $OD_{540} \cdot D \cdot V / (m \cdot W \cdot t)$

OD540: Optik yoğunluk

t: Substratın enzim ile inkubasyon süresi

D: seyreltme katsayısı

m: eğim (mL/µM)

W: de örnek miktarı (g)

V: örneğin çözüldüğü çözelti (örneğin 100 mL)



Örnek:

Standart  $\mu\text{M/mL}$       ODstand    OD kör    OD540

A - 2       $0.222 - 0.16 = 0.062$

B - 5       $0.316 - 0.16 = 0.156$

C - 10       $0.472 - 0.16 = 0.312$

D - 15       $0.628 - 0.16 = 0.468$

E - 20       $0.784 - 0.16 = 0.624$

$Y = 0.312 \cdot x$

$m = 0.0312$

Aktivite hesabı

$\text{OD540} = 0.300 - 0.160 = 0.140$

$m = 0.0312 \text{ mL}/\mu\text{M}$

$D = 10$

$V = 100 \text{ mL}$

$W = 0.1 \text{ g}$

$t = 20 \text{ dakika}$

$\text{Aktivite} = 0.140 / (20 * 0.0312) = 0.897 \text{ U/g}$

$\text{Enzim Aktivitesi} = 0.140 * 100 * 100 / (0.0312 * 0.2 * 5) = 44871 \text{ U/g}$

### Ksilanaz Enzimi Ön İşlemi

Enzim ön muamelesi için belirlenen ksilanaz enzim aktivitesine göre çeşitli oranlarda denenerak optimum koşul bulunmuştur. Optimum koşul olan 50 IU/g, pH 8, ve 1,5 saat süre yongadan ayrılan şeker miktarı oranına göre seçilmiştir. Uygulama koşulu olarak da enzimsiz, 25 IU/g ve 50 IU/g oranlarında, pH 8 ve 9, süre ise 60, 90 ve 120 dakika olarak denenmiştir. Novozyme firmasından temin edilen ve aktivitesi 1000 IU/g belirlenen Pulpyzme HC enziminden seyreltmek koşulu ile elde edilen çözeltilerin pH ayarlanması yapıldıktan sonra tam kuru 100 gram olarak tartılan yongaların konulduğu polietilen poşetlere konulmuştur. Çözelti yonga oranı 6/1 olarak belirlenmiştir. Önceden 60 °C ye getirilen su banyosuna hazırlanan polietilen poşetler yerleştirilmiştir.

Polietilen poşetlerin delik veya yırtık olmamasına dikkat edilmelidir. Poşetler hava almayacak ve tamamen suya batacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu enzimin en iyi şekilde etki etmesi için önem arz etmektedir. İşlem sonunda polietilen poşetlerdeki çözeltiler alınarak indirgenmiş şeker (reducing sugar) analizi yapılmıştır. Şeker analizleri DNS (dinitrosalicylic asit) yöntemi ile belirlenmiştir.

#### *3.2.3.4.2 Lakkaz Enzimi uygulaması*

Enzim uygulamasında yongalar farklı enzimlerle ön işleme tabi tutulmuştur. Beyaz çürüklük mantarından elde edilen oksitleyici enzimler direk olarak lignine saldırabilmektedir. Lakkaz enzimi bu amaçla kullanılmıştır.

#### Lakkaz enzimi için aktivite tayini:

Novozyme firması tarafında temin edilen Novozym® 51003 ticari isimli lakkaz enziminin aktivitesi 1000 U/g olarak belirlenmiştir. Enzimsiz, 30 U/g ve 60 U/g oranlarında pH 5 ve pH 6 da, sıcaklık 50 °C ve 70 °C' de, süre ise 30, 60 ve 120 dak olarak dememeler yapılmıştır. Lakkaz aktivitesi ABTS substrat yöntemi kullanılmıştır. UV spektrofotometre de 420 nm' de ABTS substratının oksidasyonu sonucunda oluşan renk değerleri ölçülmüştür.

Lakkaz aktivitesi ölçümünde son konsantrasyonları 0,167 mM ABTS, 50 mM potasyum fosfat tamponu (pH 4) ve 5 µl süpernatant içerecek şekilde hazırlanan 750 µl reaksiyon

karışımı 45 °C’de 30 dakika inkübe edilmiştir. Bu süre sonunda oluşan rengin 420 nm’deki absorbanısı ölçülerek aktivite tayin edilmiştir.

#### Lakkaz Enzimi Ön İşlemi:

Lakkaz enzimini seyreltmek koşulu ile elde edilen çözeltilerin pH ayarlanması yapıldıktan sonra tam kuru 100 gram olarak tartılan yongaların konulduğu polietilen poşetler e konulmuştur. Çözelti yonga oranı 6/1 olarak belirlenmiştir. Polietilen poşetlerin delik veya yırtık olmamasına dikkat edilmelidir. Poşetler hava almayacak ve tamamen suya batacak şekilde ayarlanmalıdır.

Bu enzimin en iyi şekilde etki etmesi için önem arz etmektedir. 70 °C ve 50 °C sıcaklıklarında ki su banyosuna hazırlanan polietilen poşetler yerleştirilmiştir. İşlem sonunda polietilen poşetlerdeki çözeltiler alınarak indirgenmiş şeker (reducing sugar) analizi yapılmıştır. Şeker analizleri DNS (dinitrosalicyclic asit) yöntemi ile belirlenmiştir. Optimum koşul olarak ise 30 U/g, sıcaklık 50 C, pH 6 koşulu seçilmiştir.

### **3.2.4. Ön İşlem Sonrası Pişirme Uygulamaları**

#### *3.2.4.1. İndirgenmiş şeker analizi*

İndirgenmiş şeker analizi adını dinitrosalisilik asitten (2-Hydroxy-3,5-dinitrobenzoic acid) alan DNS yöntemi ile belirlenmiştir. Deney için gerekli DNS çözeltisi indirgen şeker tayininde kullanılmıştır. Su banyosun sıcaklığı 45 °C olarak ayarlanmıştır ve 1000 ml saf su 45 °C’ ye getirilmiştir.

10 g DNS (Merck 800141) 700 ml saf suda çözüldükten sonra üzerine yavaş yavaş 300 mg sodyum potasyum tartarat (SIGMA 2377-500G) ilave edilmiştir. Daha sonra 16 g NaOH eklenerek son hacim saf su ile 1000 ml’ ye tamamlanmış ve hazırlanan çözelti en fazla 2 hafta süreyle kullanılmıştır.

Şeker analizi için hazırlanan standartlar ST1 olarak anılmıştır. Standart belirlemede saf glikozdan hazırlanan glikoz çözeltisi kullanılmıştır ve aşağıda şekilde seyreltmeler hazırlanmıştır.

1.	ST1	1000 µl saf su (Kör Deneme)
2.	ST2	950 µl saf su + 50 µl standart glikoz çözeltisi
3.	ST3	900 µl saf su + 100 µl standart glikoz çözeltisi
4.	ST4	850 µl saf su + 150 µl standart glikoz çözeltisi
5.	ST5	800 µl saf su + 200 µl standart glikoz çözeltisi
6.	ST6	750 µl saf su + 250 µl standart glikoz çözeltisi

Standartlar hazırlandıktan sonra üzerilerine 1,5 ml DNS çözeltisi ekleyerek önceden ısıtılarak 100 °C' ye getirdiğimiz su banyosunda 10 dakika süre ile bekletilmiştir. Daha sonra süre bitiminde 5 dakika boyunca buzlu su banyosunda oda sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Ardından soğuyan numuneler 1 mm' lik küvetlere konularak UV spektrofotometrede 540 nm absorbans değerinde ölçüm yapılmıştır. Bu standartlara göre aynı yöntem ile elimizde ki numunelerin indirgenmiş şekerler miktarlarına bakılmıştır ve % olarak hesaplanmıştır (Slviter ve diğ. 2000).

#### *3.2.4.2. Kağıt hamurlarının Kimyasal Testleri*

Kavak odunun kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için örnek alımları ve örneklerin hazırlanması TAPPI T 257' ye göre yapılmıştır. Ön işlem olan oksalik asit, etil alkol, sodyum borhidrür, lakkaz ve ksilanaz enzimlerinden sonra elde edilen hamurların; Karbonhidrat (holoselüloz) (Wise ın klorit yöntemi), lignin (TAPPI T 222), ekstraktif madde (TAPPI T 204), sıcak su çözünürlükleri (TAPPI T 207) testpit edilmiştir. Bu analizler sonucunda, ön muamelenin odun veriminde ve onun kimyasal bileşenleri üzerine etkileri görülmüştür.

#### *3.2.4.3. Kappa Numarasının Tayini*

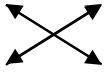
Kappa numarası tayini kâğıt hamurunda kalan liginin miktarını belirlemek için yapılır. Böylece pişirme şartlarının delignifikasyona etkisi belirlenmiş olur. Ayrıca ağartılabilirlik derecesi içinde iyi bir göstergedir. Kappa numarasının belirlenmesi için 0,1 N potasyum permanganat kullanılır ve tükettiği potasyum permanganat dikkate alınarak hesaplanır.

Kappa analizi yapılacak yaş hamur elekte yıkanarak kıymıklarından (rejeckt) ayrılıp daha sonra el ile mümkün olan en kuru hale gelecek şekilde sıkılmıştır. 10 gr civarında bir tartım alınıp ve etüv yardımı ile kurutulmuştur. Tam kuru hale gelene kadar (ort. 4

saat) kurutulup ve etüvden çıkartıp desikatörde soğutulmuştur. Böylece hamur numunesinin rutubeti ve tam kuru hamur miktarı bulunmuştur.

Örneğin =

Kuru madde miktarı 2,35 gr

10 gram yaş hamurda  2,35 gram kuru madde varsa  
x gram yaş hamur 1,00 gram hamur için

$x = ( 10 \text{ gr} \times 1,00 \text{ gr} ) / 2,35 \text{ gr} = 4,255 \text{ gram}$  yaş hamur alınmıştır.

Alınan kuru hamur miktarı **p** sayısına bağlıdır. Her kappa sayısı için aynı kuru madde kullanılmaz. Bu nedenle alınacak kuru hamur miktarına p sayısına göre karar verilir. P sayısı 70' in üstünde ise alınan kuru hamur miktarı düşürülmeli, p sayısı 30' un altında ise alınan kuru hamur miktarı arttırılmalıdır.

<u>Kappa</u>	<u>Alınacak kuru hamur miktarı</u>
70-80.....	0,8 gr
60-70.....	0,9 gr
50-60.....	1,0 gr
40-50.....	1,1 gr
30-40.....	1,2gr

P sayısının 30 ile 70 arasında kalması istenir. Bu yüzden alınacak kuru madde miktarı p sayısına göre değişebilir. Hesaplanan yaş hamur miktarı terazide tartıldıktan sonra 2 litrelik behere hesaplanan yaş hamur koyulmuştur.

Daha sonra 800 ml oluncaya kadar saf su ilave edilir. 2 litrelik beher içindeki hamur su karışımı 5 dakika boyunca karıştırılarak hamurun tamamen açılması sağlanmıştır. 5 dakika sonunda hamur tamamen açılmış olmalıdır. Çünkü potasyum permanganat çözeltisinin bütün liflere bireysel şekilde ulaşması gerekmektedir.

Süre bitimine yakın 100 ml' lik mezüre pipetle 100 ml 0,1 N Potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) ve ayrı bir 100 ml' lik mezüre pipetle 100 ml 4 N Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) konulmuştur. 5 dakikalık sürenin bitiminde potasyum permanganat ve sülfürik asit ilave

edilip ve kronometre 10 dakikaya kurulmuştur. Potasyum permanganat 5 dakikalık süre bitiminde konulmuştur çünkü hava ile temas etmemesi gereklidir.

Bu karışımın sıcaklığına 5. dakikada bakılarak not edilmiştir. Kappa analizi 20 °C ile 30 °C sıcaklıkları arasında doğrudur. Sıcaklığa bağlı olarak kappa numarasında değişimler meydana gelir. Bu değişim düzeltme faktörü ile giderilir.

Süre bitimine yakın pipetle 20 ml potasyum iyodürü (KI) 25 ml' lik mezüre koyulmuştur. Potasyum iyodür hava ile temas edince çok kolay buharlaşmaktadır. Bu yüzden mümkün olduğunca süre bitimine yakın konulmuştur. 10 dakikalık sürenin bitiminde 20 ml 1 N potasyum iyodür behere konulmuş ve üzerine karışım siyahlaşmaya kadar nişasta indikatörü konulmuştur. Ardından 0,2 N sodyum tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) çözeltisi ile karışım siyah renkten tamamen beyaz renk oluncaya kadar titre edilmiştir. Titrasyon neticesinde harcanan Sodyum tiyosülfat miktarı not edilmiştir çünkü bu sayı formülümüzde ki A (ml) sayısını belirlemiştir. Ayrıca formülümüzde kullanacağımız B (ml) yani şahit değeri bulunmuştur. Bunun için aynı işlemler numunesiz saf su ile gerçekleştirilmiştir. Kappa sayısı aşağıda vermiş olduğumuz formül ile bulunmuştur.

**K:** Kappa Sayısı

**P:** Test numunesi için kullanılan 0,1 N  $\text{KMnO}_4$  miktarı (ml)

**B:** Şahit için kullanılan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sarfiyatı (ml)

**A:** Test numunesi tarafından kullanılan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sarfiyatı (ml)

**F:** P ve sıcaklık değerine bağlı olarak bulunan düzeltme faktörü

**P:**  $(B-A) * 2$

**K:**  $(P * F) / \text{Alınan kuru hamur miktarı (g)}$

**Çizelge 3.3.** Kappa tayini için düzeltme tablosu ( F Değerleri ).

P (ml)	Sıcaklık °C										
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
30	1,02	1,008	0,995	0,983	0,97	0,958	0,946	0,933	0,921	0,908	0,896
31	1,022	1,01	0,997	0,985	0,972	0,96	0,948	0,935	0,923	0,91	0,898
32	1,025	1,012	1	0,987	0,975	0,962	0,95	0,937	0,924	0,912	0,899
33	1,027	1,014	1,002	0,989	0,977	0,964	0,952	0,939	0,926	0,914	0,901
34	1,029	1,016	1,004	0,991	0,979	0,966	0,954	0,941	0,928	0,916	0,903
35	1,031	1,018	1,006	0,993	0,981	0,968	0,956	0,943	0,93	0,918	0,905
36	1,033	1,02	1,008	0,995	0,983	0,97	0,958	0,945	0,932	0,92	0,907
37	1,036	1,024	1,011	0,998	0,986	0,973	0,96	0,948	0,935	0,922	0,909
38	1,038	1,026	1,013	1	0,988	0,975	0,962	0,95	0,937	0,924	0,91
39	1,041	1,028	1,015	1,002	0,99	0,977	0,964	0,952	0,939	0,926	0,912
40	1,043	1,03	1,017	1,004	0,992	0,979	0,966	0,954	0,941	0,928	0,913
41	1,045	1,032	1,019	1,007	0,994	0,981	0,968	0,955	0,943	0,93	0,915
42	1,047	1,034	1,021	1,009	0,996	0,983	0,97	0,957	0,945	0,932	0,917
43	1,049	1,036	1,023	1,011	0,998	0,985	0,972	0,959	0,947	0,934	0,919
44	1,051	1,038	1,025	1,013	1	0,987	0,974	0,961	0,949	0,936	0,921
45	1,053	1,04	1,028	1,015	1,002	0,989	0,976	0,963	0,95	0,938	0,923
46	1,055	1,043	1,03	1,017	1,004	0,991	0,978	0,965	0,952	0,939	0,925
47	1,059	1,046	1,033	1,02	1,007	0,994	0,981	0,968	0,955	0,942	0,927
48	1,061	1,048	1,035	1,022	1,009	0,996	0,983	0,97	0,957	0,944	0,929
49	1,063	1,05	1,037	1,024	1,011	0,998	0,985	0,972	0,959	0,946	0,931
50	1,065	1,052	1,039	1,026	1,013	1	0,987	0,974	0,961	0,948	0,933
51	1,067	1,054	1,041	1,028	1,015	1,002	0,989	0,976	0,963	0,95	0,935
52	1,069	1,056	1,043	1,03	1,017	1,004	0,991	0,978	0,965	0,952	0,937
53	1,071	1,058	1,045	1,032	1,019	1,006	0,993	0,98	0,967	0,954	0,939
54	1,075	1,061	1,048	1,035	1,022	1,009	0,996	0,983	0,97	0,957	0,941
55	1,077	1,064	1,05	1,037	1,024	1,011	0,998	0,985	0,972	0,958	0,943
56	1,079	1,066	1,053	1,039	1,026	1,013	1	0,987	0,973	0,96	0,945
57	1,081	1,068	1,055	1,041	1,028	1,015	1,002	0,989	0,975	0,962	0,947
58	1,083	1,07	1,057	1,043	1,03	1,017	1,004	0,991	0,977	0,964	0,949
59	1,085	1,072	1,059	1,045	1,032	1,019	1,006	0,993	0,979	0,966	0,951
60	1,088	1,075	1,062	1,049	1,035	1,022	1,009	0,995	0,982	0,969	0,953
61	1,091	1,077	1,064	1,051	1,037	1,024	1,011	0,997	0,984	0,971	0,956
62	1,093	1,079	1,066	1,053	1,039	1,026	1,013	0,999	0,986	0,973	0,957
63	1,095	1,081	1,068	1,055	1,041	1,028	1,015	1,001	0,988	0,975	0,959
64	1,097	1,084	1,07	1,057	1,043	1,03	1,017	1,003	0,99	0,976	0,961
65	1,1	1,087	1,073	1,06	1,046	1,033	1,02	1,006	0,993	0,979	0,963
66	1,102	1,089	1,075	1,062	1,048	1,035	1,022	1,008	0,995	0,981	0,966
67	1,104	1,091	1,077	1,064	1,05	1,037	1,024	1,01	0,997	0,983	0,968
68	1,107	1,093	1,08	1,066	1,053	1,039	1,025	1,012	0,998	0,985	0,971
69	1,11	1,096	1,083	1,069	1,056	1,042	1,028	1,015	1,001	0,988	0,974
70	1,12	1,098	1,085	1,071	1,058	1,044	1,03	1,017	1,003	0,99	0,976

#### 3.2.4.4. Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi

Hamur viskozitesinin tayinin belirlenmesinde SCAN–CM 15.88 standardı kullanılmıştır (Anonim 1992). Bu yöntemde viskozite tayini olacak olan hamurda yüksek oranda lignin varsa Klorit delignifikasyonuna uğratılarak ölçümde hataya neden olan lignin uzaklaştırılır. Elde ettiğimiz hamurlardaki lignin oranı düşük olduğundan bu işlem uygulanmamıştır. Standartta belirtilen miktarda hamur SCAN-C 16.88 göre uygun şekilde hazırlanan 0,5M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, bu değer daha sonra Martin'in formülüne göre düzenlenen tablodan  $\text{cm}^3/\text{g}$  olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite ile hamurun polimerizasyon derecesi (DP) arasında aşağıdaki ilişki vardır;

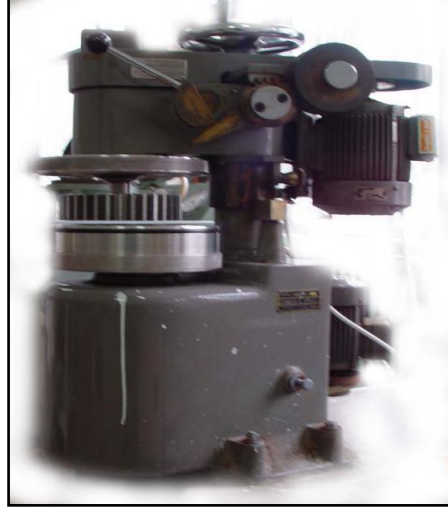
$$\text{DP}^{0,905} = 0,75 * \text{Viskozite}$$

Selülozun polimerizasyon derecesi ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen bir faktördür. Özellikle kağıdın yırtılma ve gerilme ile ilgili direnç değerleri viskozite artışı ile paralel olarak artmaktadır (Bostancı 1987). Viskozite tayini belirlenmesi her örnek için, dört kez tekrarlanmış ve sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

#### 3.2.5. Elde kağıt yapımı

Soda ve modifiyeleri ile üretilen tüm hamurlar üretim sonrası işlemlere tabi uğratılmıştır. Dövme işlemi ve test kağıtlarının bir kısmı, İstanbul Üniversitesi Orman Ürünleri Kimyası Laboratuvarında bir kısımda, Düzce Üniversitesi Lif ve Kağıt Teknolojisi laboratuvarında yapılmıştır. Yapılan her bir pişirme hamurunun konsantrasyon ayarı yapılarak TAPPI T 200 os-70 standardına göre PFI değirmeninde (Şekil 3.3) dövülmüştür.





**Şekil 3.3.** PFI değirmeni

3 kademeli olarak dövülen (1000, 3000, 9000) hamurlar, her bir dövme kademesinde yeterli miktarda hamur alınarak, SCAN-C 20:65 standardına göre Schopper Riegler aletinde serbestlik dereceleri belirlenmiş, Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deney kağıdı makinesinde her bir pişirme için 10'ar adet deneme kağıdı yapılmıştır (Eroğlu, 2003).



**Şekil 3.4.** RapidKöthen elde kağıt yapma makinası

### 3.2.6. Kâğıdın Fiziksel ve Optik Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler

Melez kavak (*Populus Euramericana* (I-214) yongalarından çeşitli pişirme koşulları ile elde edilen deneme kâğıtları İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuvarında SCAN – P2:61 standardına göre sıcaklığı  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , bağıl nemi  $\%50 \pm 2$  olarak ayarlanmış klima odasında 24 saat bekletildikten sonra aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur.

Yapılan testler, kopma uzunluğu, patlama direnci, yırtılma, kalınlık, çekme, uzama, opaklık, beyazlık.



**Şekil 3.5.** Kâğıt numunelerinin testlere hazırlanması (İstanbul Üniversitesi; Kâğıt Testleri Lab.)

#### Kâğıdın Teste Tabi Tutulması

Kâğıt neden teste tabi tutulur? Bu sorunun cevabı 4 şekilde verilebilir.

- Müşterilerin istediği spesifikasyonlara uygun olarak kâğıt teslim etmek,
- Üretimi her an için kontrol altında tutmak gerektiğinde müdahale edebilmek,
- Gerek alt gerekse üst sınırları tespit etmek sureti ile proseste ekonomikliğe riayet edilmesini sağlamak,
- Mamul kalitesi konusunda kayıtlar tutup, bilahare müşteri şikayetlerinin araştırılmasında kullanılabilecek verileri bir arada biriktirmek.

Kâğıt, teste tabi tutulması zor bir malzemedir. Bunun nedenleri ise;

- a. Bünyesi ( yapısı ) ve meydana geliş şekli ( formasyonu ) itibariyle, ziyadesiyle değişkenlik gösteren bir malzemedir.
- b. Sadece iki yönde ( makine boyu ve makine eni yönlerinde ) değil, üçüncü bir yönde, genellikle Z-yönü denen safiha düzlemi yönünde de farklı özellikler arz eder.
- c. Hem elastik, hem plastik özelliklere sahiptir.
- d. Selülozik olarak hidrofoliktir; kâğıt rutubete karşı çok hassastır

### 3.2.6.1. Fiziksel Direnç Testleri

#### Rutubet Tayini

Kâğıtların rutubet tayininde TS EN ISO 287, 2010 standart yöntemi kullanılmıştır. Yönteme göre önce kondisyonlanmış ağırlıklar, sonra da fırın kurusu ağırlıklar belirlenir ve aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$R = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100$$

R :Nem oranı (%)

A<sub>0</sub> :Kondisyonlanmış haldeki ağırlık (g)

A :Fırın kurusu ağırlık (g)

#### Kalınlık Tayini

Kalınlık tayini tespitinde TS EN ISO 534:2011, 2012 standart yöntemi kullanılmıştır. Şartlandırılmış deney kâğıtları istatistiksel olarak dağıtılmış olan bir şablon yardımı ile 10 noktadan özel amaçlı mikrometre ile ölçümleri yapılmıştır.

#### Yoğunluk Tayini

Yoğunluk tayininde TS EN ISO 534:2011, 2012 standart yöntemi kullanılmıştır. Yoğunluk hesabında kullanılacak olan gramaj ve kalınlıklar önceden belirlenerek aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplamalar yapılmıştır.

$$Y = \frac{w}{k} \cdot 1000$$

Y :Yoğunluk (kg/m<sup>3</sup>)

w :Gramaj (g/m<sup>2</sup>)

k :Kalınlık (μm)

### Çekme Direnci Testleri

Çekme direnci ölçümü TS EN ISO 1924-2, 2010 standart yöntemine göre, Zwick/Roell Üniversal Test Cihazı ile yapılmıştır. Örnekler, 15 mm genişlikte hazırlanmıştır. Test cihazı çene aralığı 100 mm'dir.



**Şekil 3.6.** Zwick/Roell çekme test cihazı

Yönteme göre, hazırlanan şeritler cihazın çeneleri arasına yerleştirilince bir çekme kuvveti uygulanarak kâğıdın koptuğu andaki çekme kuvveti kaydedilir.

Bu değere “çekme direnci” denir (kN/m).

$$\sigma_T^b = \frac{\bar{F}_T}{b}$$

$$\sigma_T^w = \frac{\sigma_T^b}{w} \cdot 1000$$

$\sigma_T^b$  :Çekme direnci (kN/m)

$\bar{F}_T$  :Maksimum çekme kuvveti (N)

b :Şerit genişliği (mm)

$\sigma_T^w$  :Çekme indisi (Nm/g)

w :Gramaj (g/m<sup>2</sup>)

$$= \frac{100 \cdot \bar{\delta}_T}{l}$$

$\varepsilon_T$  : Çekme anında uzama (%)

$\bar{\delta}_T$  : Uzama miktarı (mm)

l : Şerit boyu (mm)

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

$$E = \frac{E^b}{t}$$

$$E^b = \frac{S_{\max} \cdot l}{b}$$

$$S_{\max} = \frac{\Delta F}{\Delta \delta}$$

E : Elastikiyet modülü (GPa)

$E^b$  : Çekme katılığı (kN/m)

t : Örnek kalınlığı (mm)

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

$b$  : Örnek genişliği (mm)

$l$  : Örnek boyu (mm)

$\Delta F$  : Çekme kuvvetindeki artış (N)

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

Kopma uzunluğu

$$\sigma_T^k = \frac{\sigma_T^b}{w} \cdot 1000$$

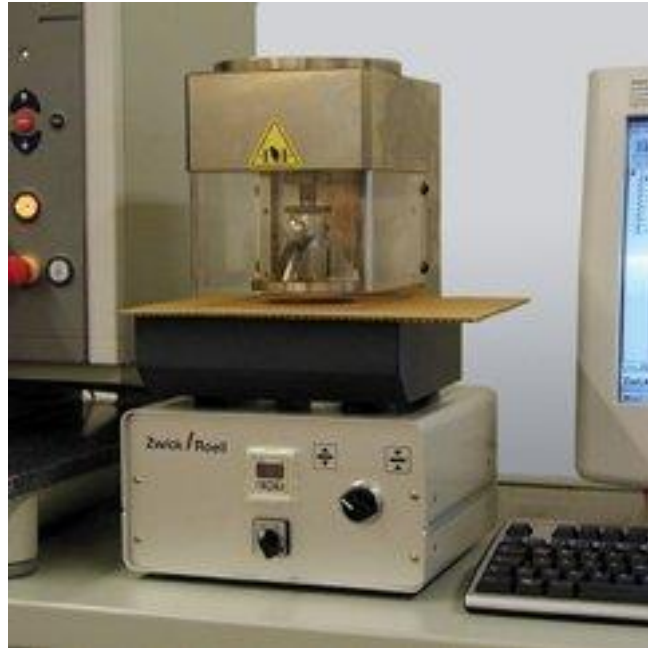
$\sigma_T^b$  : Çekme direnci (kgk)

$\sigma_T^k$  : Kopma uzunluğu (km)

$w$  : Gramaj ( $g/m^2$ )

### Patlama Direnci Testleri

Patlama direncini belirlemede TS 3123 EN ISO 2759, 2004 standart yöntemi kullanılmıştır. Testler Zwick/Roell Test Cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.7. Zwick/Roell patlatma test cihazı

Kâğıt kauçuk zara karşı sıkıştırılır ve kauçuk zara hidrolik olarak basınç uygulanır. Hidrolik basınç sonucu patlayan kâğıdın patlama anındaki direnci belirlenir.

Zwick aletinde  $\text{kg/cm}^2$  cinsinden patlama direnci belirlenerek

$$\text{Patlama İndisi}(\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}) = \frac{1000 \times \text{Patlama direnci (kPa)} \times 0.0980665}{\text{Gramaj}(\text{g}/\text{m}^2)}$$

### Yırtılma Direnci

Yırtılma direnci Marx Maller tipi Elmendorf yırtılma cihazında 4 kat kâğıt aynı anda teste tabi tutularak belirlenmiştir. Yırtılma direnci aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\text{Yırtılma indisi} = \frac{\text{Yırtılma direnci (mN)}}{\text{Gramaj}(\text{g}/\text{m}^2)} (\text{mN} \cdot \text{m}^2 / \text{g})$$



**Şekil 3.8.** Elmendorf cihazı

### 3.2.6.2. Optik testler

Optik özelliklerden; ISO parlaklık (%), ISO opaklık (%), ISO beyazlık (%) ve ISO sarılık (%) (Anonim 1997) değerleri standart test metotları esas alınarak ve her kâğıdın alt ve üst yüzeyindeki ölçümlerin ortalamaları alınarak belirlenmiştir.

## Parlaklık

Kağıdın en önemli optik özelliklerinden birisi de parlaklıktır. Sonsuz sayılabilecek kalınlıktaki tabakadan yansıyan ışığa o kağıdın reflektivitesi (yansıtma yeteneği) denir. Bu özelliğe kağıdın parlaklığı adı verilmektedir. Parlaklık özellikle baskı kağıtlarının kullanılması açısından da önemlidir (Eroğlu ve Usta 2004).

Fiziksel bir kavramdır. Yüzeysel yansıtma, soğurma, kağıt ve lifler içerisindeki homojen olmayan kısımlardan gelen yansımalar, gelen ışığın dağılımı ve kağıdın şeffaflığı parlaklık değeri üzerinde etkili olur. Parlaklık ölçümü beyaz renk tonlarının en belirgin olarak ayrılabilirdiği mavi filtre kullanılarak 457 nm dalga boyundaki ışınlar ile yapılır (Eroğlu ve Usta 2004).

Kağıt hamurları safiha haline getirilerek parlaklığı Elrepho 2000 adlı aletle ölçülmüştür.



**Şekil 3.9.** Elrepho 2000 opaklık, parlaklık, beyazlık test cihazı



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULAR

Bu çalışmada Kavak (*Populus euramericana*) odunu kimyasal bileşimi incelenmiştir. Yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda Kavak (*Populus euramericana*) odunu kimyasal bileşenleri ve bazı çözünürlükleri standart metotlara uygun olarak yapılmış ve Tablo 4.1’de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Kavak Odununun Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular

<i>Populus x euramericana</i>	Holo-selüloz (%)	Alfa selüloz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Alkol-Benzen (%)	1% NaOH	Soğuk su (%)	Sıcak su(%)	Rutubet
<b>Ort.</b>	83.8	47.43	23.03	0.63	0.50	19.48	0.35	0.63	8.80
<b>Standart Sap.</b>	0,11	0,07	0,24	0,02	0,01	0,12	0,09	0,08	0,13

Bazı yapraklı ağaç odunlarının kimyasal bileşenleri ve çözünürlük değerleri ile kavak (*Populus euramericana*) odununun kimyasal bileşimleri ve çözünürlüklerini gösteren değerler, bir karşılaştırma yapabilmek için Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Bu çalışmada kavak odunu için belirlenen kimyasal analiz ve çözünürlük değerleri Tablo 4.2’deki lignoselülozik materyallerle karşılaştırıldığında, elde edilen değerlerin, literatürde tespit edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

**Tablo 4.2.** Bazı Yapraklı Ağaçlardaki Kimyasal Analiz Sonuçları

Yapraklı Ağaç Türleri	Holo-selüloz (%)	Alfa selüloz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Alkol-Benzen (%)	% 1 NaOH	Soğuk su (%)	Sıcak su (%)	Kaynaklar
Kavak odunu	83.80	47.43	23.Mar	0.63	0.50	19.48	0.35	0.63	Tespit
Anadolu kestanesi	71.34	39.56	25.32	0.82	12.50	31.15	9.86	11.12	Aytekin, 2011
Türk fıncığı	68.80	43.50	23.60	0.30	7.42	28.50	6.30	7.40	Korkut ve ark., 2009
Anadolu kestanesi	69.59	37.44	26.18	0.33	6.95	26.85	9.29	12.15	Kuduban, 1996
Doğu kayını	78.90	41.50	22.60	0.61	1.50	15.60	_	1.92	Tank,1978
Doğu Çınarı	77.50	39.20	22.80	0.97	4.15	25.30	_	6.65	Tank,1980
Melez kavak	80.60	42.80	19.30	0.51	1.85	20.40	1.88	2.5	Akgül, 2001
Yalancı Akasya	82.03	51.63	21.27	0.55	6.23	22.10	-	8.06	Kırcı, 1987
Ak söğüt	78.10	43.20	21.60	-	3.15	21.50	-	7.40	Eroğlu ve Usta, 1989
YA odunu	63-70	_	25-35	-		_	2-3	-	Sjostrom,1993

Tablo 4.2’de görüldüğü gibi yapraklı ağaçların holoselüloz, alfa-selüloz, lignin ve kül oranları sırasıyla % 63.00-83.80, % 37.44-51.63, % 19.30-35.00, % 0.30-0.97 oranları arasında değişmektedir. Çözünürlük değerleri ise alkol-benzen, % 1’lik NaOH, sıcak su ve soğuk su çözünürlükleri sırasıyla % 0.50-12.50, % 15.6-31.15, % 0.63-12.15 ve %0.35-9.86 oranları arasında değişmektedir. Türler arasındaki kimyasal analiz sonuçlarının farklı olması, odunların kimyasal yapısı, onların türüne, yetiştiği toprağın yapısına, iklime göre belirli sınırlar içinde değişebilir. Temel olarak en önemli etken genetik farklılıklar olmak üzere, hatta aynı türün bireyleri arasında değişik topraklarda büyümelerine göre kimyasal bileşimlerinde önemli farklılıklar göstermiştir.

Diğer yandan, kavak (*populus x euramericana*) odunu dış ve iç kabuklarının kimyasal bileşimi ve çözünürlük değerleri incelenmiştir. Yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda kavak (*Populus x euramericana*) odunu dış ve iç kabuklarının kimyasal bileşenleri ve bazı çözünürlükleri standart metotlara uygun olarak yapılmış ve Tablo 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.

**Tablo 4.3.** Kavak Odunu Dış Kabuğunun Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular

<i>Populus x euramericana</i> Dış Kabuk	Holo-selüloz (%)	Alfa selüloz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Alkol-Benzen (%)	1% NaOH	Soğuk su (%)	Sıcak su(%)	Rutubet
<b>Ort.</b>	56.65	31.33	36.04	5.80	10.85	40.68	12.85	14.02	10.89
<b>Standart Sap.</b>	0,19	0,21	0,29	0,02	0,06	0,24	0,14	0,11	0,12

**Tablo 4.4.** Kavak Odunu İç Kabuğunun Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular

<i>Populus x euramericana</i> İç Kabuk	Holo-selüloz (%)	Alfa selüloz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Alkol-Benzen (%)	1% NaOH	Soğuk su (%)	Sıcak su(%)	Rutubet
<b>Ort.</b>	61.30	50.35	27.10	6.68	6.9	31.98	13.70	11.83	11.08
<b>Standart Sap.</b>	0,11	0,08	0,30	0,08	0,05	0,18	0,12	0,07	0,02

Bazı yapraklı ağaç odunu dış ve iç kabuklarının kimyasal bileşenleri ve çözünürlük değerleri ile kavak (*Populus euramericana*) odunu dış ve iç kabuk kimyasal bileşimleri ve çözünürlüklerini gösteren değerler, bir karşılaştırma yapabilmek için Tablo 4.5’de gösterilmiştir.

Kavak (*Populus euramericana*) odunu dış kabuğu üzerine yapılan çalışmaların kimyasal bileşenleri ve çözünürlük değerleri, daha önce yapraklı ağaçlar üzerine yapılan bazı çalışmalarla karşılaştırıldığında; holoselüloz oranı diğer türlerle hemen hemen aynı, alfa selüloz miktarı kayacıktan daha fazla, Lignin miktarı kayacık ve kestane den daha düşük bulunmuştur. Kül miktarı bir miktar büyük, kayacıktan ise düşüktür.

**Tablo 4.5.** Kavak Odunu Dış ve iç Kabuğu ile Bazı yapraklı Ağaçların Kabuklarının Kimyasal Bileşenleri ve Çözünürlük Değerlerine Ait Bulgular

Yapraklı Ağaç Türleri	Holo-selüloz (%)	Alfa selüloz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Alkol-Benzen (%)	% 1 NaOH	Soğuk su (%)	Sıcak su (%)	Kaynaklar
Kavak odunu dış	56.65	31.33	36.04	5.80	10.85	40.68	12.85	14.02	Tespit
Kavak odunu iç	61.30	50.35	27.10	6.68	6.90	31.98	13.70	11.83	Tesbit
Kayacık odunu dış kabuk	57.20	28.00	41.23	11.00	1.88	29.75	4.00	7.25	Akgül ve Üner, 2008
Kayacık odunu iç	71.20	18.00	24.80	9.00	3.63	27.25	12.5	14.5	Akgül ve Üner, 2008
A. kestanesi	55,53	-	39,72	5,28	10,38	39,66	10,57	19,28	Kuduban, 1996
A. kestanesi	61,70	-	23,52	5,28	10,18	30,95	14,89	19,92	Kuduban, 1996

Tablo 4.5’de görüldüğü gibi yapraklı ağaç odunu dış kabuklarının; holoselüloz, alfa-selüloz, lignin ve kül oranları sırasıyla % 55.53-57.20, % 28.00-31.33, % 36.04-41.23, % 5,28-11.00 oranları arasında değişmektedir. Çözünürlük değerleri ise alkol-benzen, % 1’lik NaOH, sıcak su ve soğuk su çözünürlükleri sırasıyla % 1.88-10.85, % 29.75-40.68, % 7.25-19.28 ve %4.00-12,85 oranları arasında değişmektedir. Yine yapraklı ağaç iç kabuklarının; holoselüloz, alfa-selüloz, lignin ve kül oranları sırasıyla % 61.30-71.20, % 18.00-50.35, % 23.52-27.10, % 5,28-9.00 oranları arasında, çözünürlük değerleri ise alkol-benzen, % 1’lik NaOH, sıcak su ve soğuk su çözünürlükleri sırasıyla % 3.63-10.18, % 27.25-31.98, % 11.83-19.92 ve %12.50-14,89 oranları arasında değişmektedir.

Kavak odunun kimyasal analizi, üretecek olduğumuz hamurlar için referans olarak kabul edilmiştir. Ön muameleden (oksalik asit, enzim, bor, etil alkol) sonra elde edilen hamurların; Karbonhidrat (holoselüloz), lignin, ekstraktif madde ve sıcak su çözünürlükleri test edilmiştir. Bu analiz sonucunda, ön muamelenin odun veriminde ve onun kimyasal bileşenleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

## 4.2. OPTİMUM PİŞİRME DENEMELERİNE AİT BULGULAR

Optimum pişirmeye ulaşmak (hedeflenen ön hidrolizli pişirmeler) için Tablo 3.1’de verilen soda yöntemine ait parametrelere göre 6 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. %18 ve 20 AA, 170 °C sıcaklıkta, 60,90 ve 120 dakikalık pişirme sürelerinde yapılan pişirmeler beklendiği gibi sonuçlar vermiş, kraft pişirmelerinde olduğu gibi ilave pişirmelere gerek kalmamıştır.

**Tablo 4.6.** Kavak Odunundan Soda Yöntemi ile Elde Edilen Hamurların Verimleri ve Bazı Kimyasal Özellikleri

Pişirme No	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı(%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Viskozite cm <sup>3</sup> /g	DP	Holoseülüz (%)	Lignin (%)	Alkol-Benzen Çöz.(%)	Sıcak Su Çöz.(%)
KS1	37,22	13,38	50,60	20,8	1214	1862	94,52	3,12	0,31	2,25
KS2	42,64	6,96	49,60	19,35	1204	1844	93,79	2,90	0,98	1,73
KS3	45,58	2,86	48,44	21,77	1234	1896	92,54	3,73	1,51	1,73
KS4	<b>48,78</b>	<b>0,11</b>	<b>48,90</b>	<b>15,03</b>	<b>1175</b>	<b>1770</b>	<b>94,79</b>	<b>2,25</b>	<b>0,97</b>	<b>2,53</b>
KS5	46,68	0,04	46,72	14,43	881	1306	95,05	2,16	0,92	2,45
KS6	45,23	0,04	45,27	16,31	736	1071	94,47	2,45	1,10	1,25
KS7	<b>50,36</b>	<b>0,07</b>	<b>50,43</b>	<b>13,34</b>	<b>936</b>	<b>1397</b>	<b>96,06</b>	<b>2,00</b>	<b>1,21</b>	<b>2,24</b>
KS8	<b>50,14</b>	<b>0,45</b>	<b>50,59</b>	<b>14,13</b>	<b>957</b>	<b>1431</b>	<b>97,33</b>	<b>2,12</b>	<b>1,04</b>	<b>2,03</b>

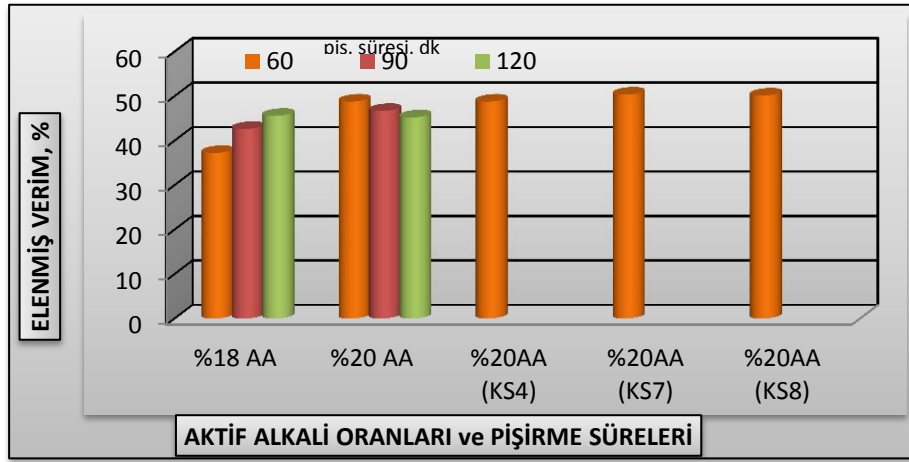
KS<sub>Opt</sub>=KS4, KS7=KS4+AQ, KS8=KS4+ PS

Bu verilerden sonra Tablo 4.6 görüldüğü gibi KS4 Nolu pişirmenin elenmiş hamur veriminin %18 ve 20 AA kullanılan tüm pişirmelerin içinde en yüksek verime sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 4.6.’de görüldüğü gibi verimler geleneksel kimyasal hamur verimlerine benzer çıkmıştır. %18 AA kullanılan pişirmelerde pişirme süresinin artışına bağlı olarak sırası ile %13.38, 6,96 ve 2,86 olarak gerçekleşmiştir. %20 AA ve 60 dakikalık pişirmede elek artığı %0.11, diğer 90 ve 120 dakikalık pişirmelerde ise %0.04 elek artığı çıkmıştır. Elek artıksız bir pişirme gerçekleştirilmiştir. Pişirmeler optimum pişirmenin belirlenmesinde temel oluşturacağından 2 kez tekrar edilmiştir.

Ön hidrolizli pişirmelere geçmeden önce, en uygun pişirme şartlarını belirlemek için yapılan 6 adet pişirme sonuçları üzerinde öncelikle elenmiş hamur verimi, elek artığı ve kappa numarası olmak üzere, diğer veriler ile birlikte ele alınarak değerlendirmelerde bulunulmuştur

% 18’lik AA ile pişirilen ve pişirme süresinin 60, 90 ve 120 dakika olarak arttığı pişirmelerde, elek artığı miktarlarının azaldığı, toplam verimin yüksek olmasına rağmen elenmiş hamur veriminin düşük olması, %20 AA ile pişirilen ve 60, 90 ve 120 dakikalık pişirme sürelerinde elenmiş hamur veriminin, sürelerin 60 dakikadan 90 ve 120 dakikaya çıkarılması sonucunda süre artımına bağlı olarak % 2.1 ve 3.55 oranında düşmesi, % 20’lik AA kullanılan pişirmelerde elenmiş hamur verimi bakımından en uygun pişirmenin, kısa süreli bir pişirme olan KS4’ün en uygun olduğu görülmektedir.



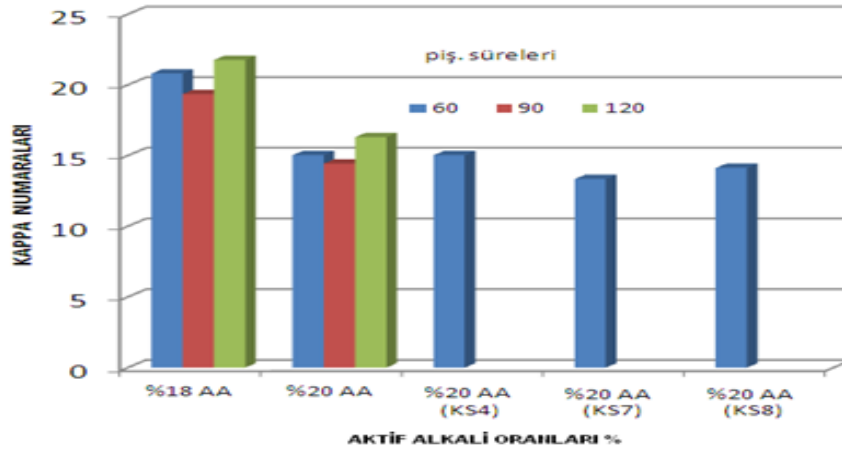
Şekil 4.1. Pişirme süresi ve aktif alkali oranlarının elenmiş verim üzerine etkisi

Diğer yandan optimum şartı belirlemek için en önemli parametrelerden birinin de kappa numarası yani lignin miktarı olduğu açıktır. Tablo 4.6 ve Şekil 4.1 incelendiğinde de görüldüğü üzere kullanılan aktif alkali miktarının artışına bağlı olarak kappa numarasının azaldığı görülmektedir. Ancak pişirme süresinin 120 dakika olduğu pişirmelerde kappa numaralarının bir miktar arttığı gözlenmiştir. Muhtemelen bu artışın sebebi ligninin pişirme sonrası tekrar liflerin üzerine çökmesi olabilir.

Gallerstedt ve Lindfors (1984)’un yaptıkları bir çalışmada, ligninin kimyasal yapısında pişirmenin başlangıcından sonuna kadar önemli değişiklikler olduğunu göstermişlerdir. Her üç delignifikasyon aşamasında da büyük değişiklikler olmasına rağmen, kraft

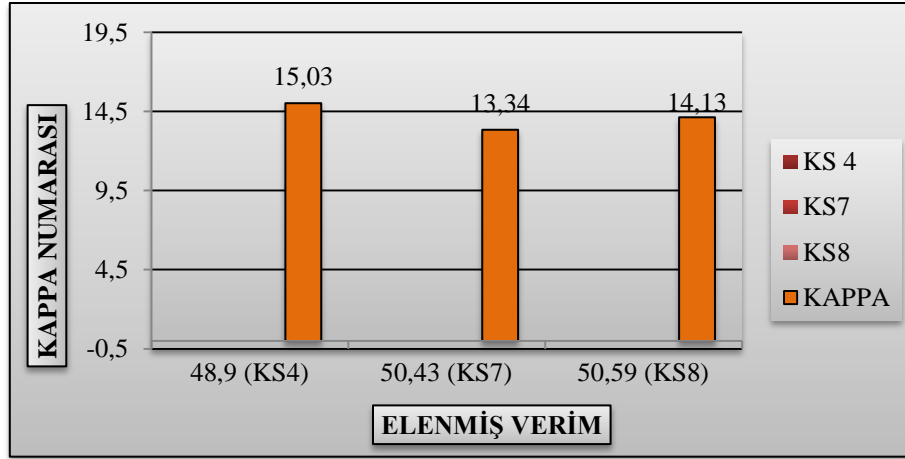
pişirmesi esnasında ligninin değişik reaksiyonları iki gruba ayrılır. 1- lignin fragmentlerinin serbest kalmasına, çoğunlukla da çözünmesine sebep olan degradasyon reaksiyonu 2- Ligninin molekül yapısının büyüdüğü ve sonuçta da lifler üzerine çöklediği kondenzasyon reaksiyonu (Gierer 1980). Bu değişimler başlangıç-yoğun ve yoğun-kalıntı delignifikasyon geçiş safhalarına tekabül etmektedir (Peydeh 1994).

Aktif alkalinin artışı ile birlikte delignifikasyonun hızlanacağı ve lignin miktarının azalacağı belirtilmektedir (Kırcı 2000). Alkali miktarının ve pişirme süresinin artması ile birlikte yine bir kısım karbonhidratın ve lignin miktarının azalacağı belirtilmektedir (Kocurek 1989).



**Şekil 4.2.** Aktif alkali oranlarının kappa numarası üzerine etkisi

Optimum pişirme olarak seçilen KS4'e pişirme parametrelerinde görüldüğü gibi %0.1 AQ ve %4 PS ilave edilerek KS7 ve KS8 pişirmeleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.6 ve Şekil 4.3'de görüldüğü gibi her iki katalizörde de verim artışının diğer çalışmalarda olduğu gibi (Akgül ve Tozluoğlu 2009, Holton 1977, McDonald 1980, Ali ve ark. 2001) gerçekleştiği görülmektedir.



**Şekil 4.3.**  $KS_{opt}$  (KS4), AQ ve PS ilaveli pişirmelerin verim ve kapa numarası üzerine etkisi

AQ pişirmeler sonunda kappa numarası ve viskozite değerlerinde bir miktar düşüş olduğu görülmektedir. PS ilaveli pişirmelerde AQ'ya göre biraz daha az düşme olmuştur.

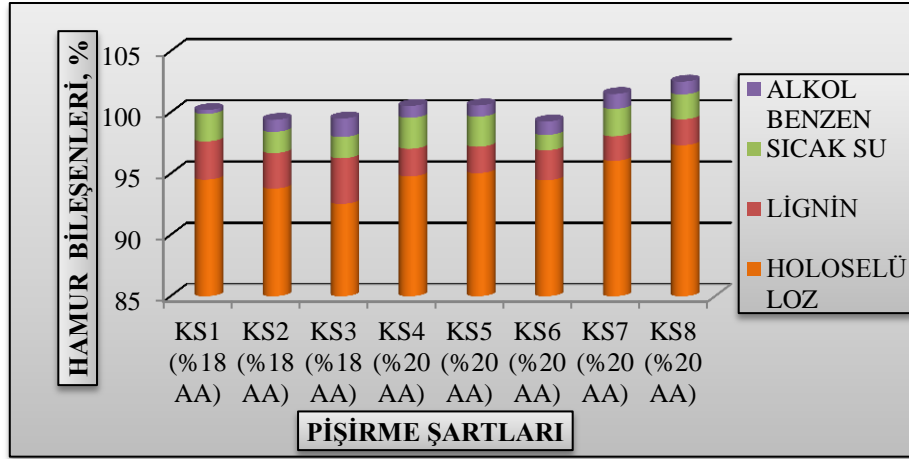
Diğer yandan üretilen kağıt hamurlarının hepsinin DP'si kağıt yapımı için uygun aralığın üzerinde (1071-1862) çıkmıştır. Bir kağıt hamurundaki lifleri oluşturan selüloz moleküllerinin ortalama DP'si 800'ün altına düşmesi, kağıt üretimi açısından istenmeyen bir durumdur (Kırcı 2000).

Tablo 3.1 ve Şekil 4.4'te görüldüğü gibi pişirme parametrelerinden %18 AA ve pişirme süresinin artışına bağlı olarak holoselüloz miktarının bir miktar azalma, bunun da yoğun delignifikasyon sonrası lignin miktarının artması ile karbonhidrat (holoselüloz) miktarının arttığı gözlenmiştir.

Yine aynı şekilde optimum pişirme sonrası AQ katkılı pişirmede holoselüloz miktarında artış olmuş, PS katkılı pişirmede ise AQ'ya göre biraz daha fazla artış gerçekleşmiştir. Yine alkol-benzen çözünürlüğü KS3 ve KS6 %1'in üzerinde diğerleri % 1'in altındadır.

Üretilen hamurların sıcak su çözünürlükleri ise artan alkali ve pişirme sürelerinin artışına bağlı olarak azalmalar görülmüştür. Optimum pişirmeye ilave edilen AQ ve PS de ise KS4'e göre çok az miktarda azalmalar kaydedilmiştir.





Şekil 4.4. Aktif alkali miktarının hamur bileşenleri üzerine etkisi

### 4.3 ÖN MUAMELE GÖRMÜŞ KAVAK ODUNU YONGALARINDAN SODA VE MODİFİYELERİ İLE ÜRETİLEN KAĞIT HAMURLARINA AİT DEĞERLENDİRMELER

Önhidroliz işlemi yapılacak yongaların rutubet miktarları, TAPPI T 264 om-88 standardına uygun olarak  $105 \pm 3$  °C sıcaklıkta belirlenmiştir. Daha sonra ön hidrolize uğrıtılacak yongalar enzimler için 100 gr, etil alkol için 400 gr, diğer ön hidroliz kimyasalları için 600 gr ( fırın kurusu) olacak şekilde polietilen torbalara konmuştur. Tablo 3.1’de Soda pişirmelerinde ön muamele denemeleri parametreleri görülmektedir. Yapılan pişirmeler sonucun da soda pişirmesi için 2’si optimum şartlarda olmak üzere (KS7 ve KS8) 8 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadan sonra bulunan optimum şartlara ön hidroliz şartları uygulanmıştır.

Ön hidroliz kimyasalları olarak seçilen  $\text{NaBH}_4$ , etil alkol, oksalik asit uygulamalarının parametreleri, verimleri ve şeker analizleri Tablo 4.7, 4.8, 4.9 ve şekil 4.5, 4.6, 4.7’de verilmiştir. Ön hidroliz muamelelerinden sonra ne kadarlık bir şeker uzaklaşması gerçekleştiğinin belirlenmesi açısından İndirgenmiş (reducing) Şeker Analizi tayini yapılmıştır.

Şeker analizinin ön hidrolizlerden sonra yapılması, uzaklaşan şeker miktarının belirlenmesi açısından bir zorunluluktur. Tüm ön hidroliz uygulamalarında şeker analizi ölçümü gerçekleştirilmiş ve optimum şartın belirlenmesinde önemli bir veri olarak kullanılmıştır.

#### 4.3.1. Sodyum Bor Hidrür Ön İşlemi Ait Bulgular

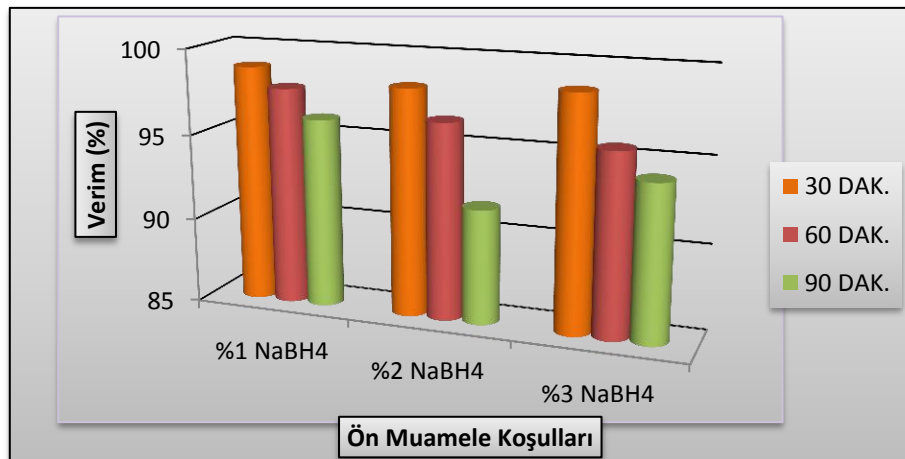
Ön işlem kimyasal maddesi olarak kullanılan Sodyum Bor Hidrür %1-%2 ve%3 oranlarında kullanılmıştır. Maksimum çıkış sıcaklığı 60 dakika, işlem süresi 30-60-90 dakika ve işlem sıcaklığı 120 °C olacak şekilde denemeler yapılmıştır. Ön işlem sonrasındaki verim ve şeker analizine ait bulgular tablo 4.7’de verilmiştir.

**Tablo 4.7.** NaBH<sub>4</sub>’ün Ön Muamele Deneme Parametreleri, Verim ve Şeker Analizi

Ön işlem No	Ön muamele Kimyasalı NaBH <sub>4</sub> (%)	Maksimum sıcaklığa çıkış süresi (dak.)	İşlem süresi (dak.)	İşlem sıcaklığı (°C)	Verim (%)	Şeker Analizi (%)
<b>ÖB1</b>	<b>1</b>	<b>60</b>	<b>30</b>	<b>120</b>	<b>98,87</b>	<b>0,04</b>
ÖB2	1	60	60	120	97,82	0,08
ÖB3	1	60	90	120	96,07	0,13
ÖB4	2	60	30	120	98,22	0,03
ÖB5	2	60	60	120	96,45	0,18
ÖB6	2	60	90	120	95,80	0,04
ÖB7	3	60	30	120	98,60	0,03
ÖB8	3	60	60	120	97,69	0,05
ÖB9	3	60	90	120	95,17	0,15

ÖB : NaBH<sub>4</sub> ön işlem parametresi

ÖB1 : Seçilen optimum ön işlem parametresi



**Şekil 4.5.** NaBH<sub>4</sub>’le ön muamele edilen yongaların verimleri

Tablo 4.7 ve Şekil 4.5’de görüldüğü gibi, NaBH<sub>4</sub> ile yapılan 9 adet muamele sonucunda, ÖB1 numaralı muamele hem uzaklaşan şeker miktarının düşük olması, hem de verim bakımından en yüksek olması, ayrıca muamele süresinin kısa olması enerji maliyetlerini düşüreceğinden dolayı optimum şart olarak seçilmiştir. Ön muameledeki temel amaç daha yüksek verimli kağıt hamuru üretimi olduğundan dolayı en yüksek verime sahip olan ÖB1 optimum koşul olarak belirlenmiştir.

Oksidatif ön muamele, karbonhidratları bozunmaya karşı stabilize etmek ve delignifikasyon için hamuru aktive etmek amacıyla yongaların oksitlenmesi işlemidir (Samuelsen ve ark. 1969, Allison 1985, Parthasarathy 1987, Quick 1999)

Kağıt hamuru ile ilgili araştırmalarda bugüne kadar kullanılan indirgen kimyasallardan birinin de sodyum borhidrür olduğunu ve alkali pişirme ortamında selülozun karbonil gruplarının hidrosil gruplarına indirgenebileceğini bildirmektedir (Hafizoğlu 1982). Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi yaparak işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlar

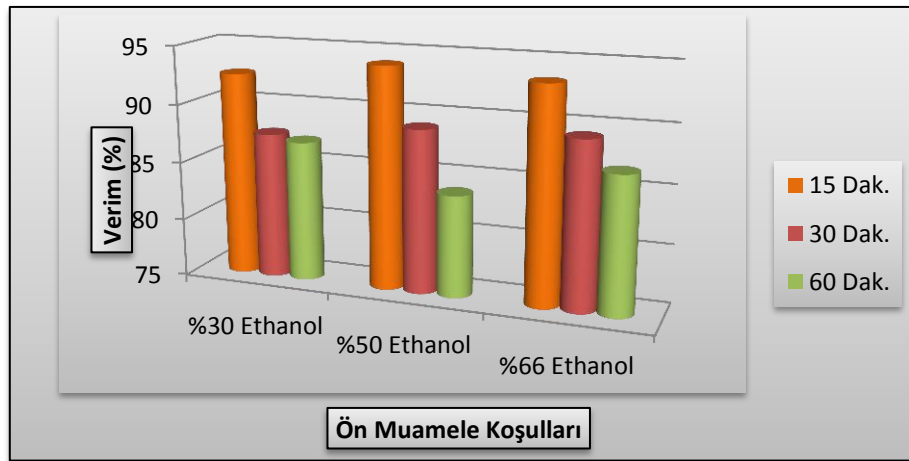
Viskozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkalen çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir. Diğer yandan borhidrür indirgenmesiyle selülozun uç gruplarında indirgenerek alkalen çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir (Lierop 1996).

Bununla birlikte ağartılmış selülozun sararma eğilimide azalmaktadır. Bunun nedeni sodyum borhidrürün indirgen uç grupları ve diğer aldehit, keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidrosil grubuna çevirmesidir. Sodyum borhidrürün selüloz kimyasında kullanılması ile karbonhidratların analizinde indirgenmiş olan şekerlerin tanınması kolaylaşır. Lignininin renk gruplarının etkisi nedeniyle sodyum borhidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır (Leary 1997).

#### 4.3.2. Etil Alkol Ön İşlemine Ait Bulgular

Tablo 4.8. Etil Alkol' ün Ön Muamele Deneme Parametreleri, Verim ve Şeker Analizi

Ön hidroliz	Ön muamele kimyasal etil alkol, %	Maksimum sıcaklığa çıkış süresi (dak.)	İşlem süresi (dak.)	İşlem sıcaklığı (°C)	Verim (%)	Şeker analizi (%)
ÖA3	30	60	15	190	92,50	7,91
ÖA3	30	60	30	190	87,50	13,88
ÖA3	30	60	60	190	87,04	15,71
ÖA4	50	60	15	190	93,96	6,39
ÖA5	50	60	30	190	88,96	9,30
ÖA6	50	60	60	190	3,72	16,92
ÖA7	66	60	15	190	93,37	4,24
ÖA8	66	60	30	190	89,24	9,72
ÖA9	66	66	60	190	86,71	14,80



Şekil 4.6. Etil alkol ile ön muamele edilen yongaların verimleri

Tablo 4.8 ve Şekil 4.6’de görüldüğü gibi ön hidrolizle muamele sıcaklığı olan 190 °C oldukça yüksek bir sıcaklık olup, 15, 30 ve 60 dakikalık sürelerde hamur verimleri %90’lar civarına inmiştir. Şeker analizlerinden de görüleceği üzere hemiselülozlar da oldukça yüksek oranlarda uzaklaşmıştır. Yapılan 9 adet pişirme sonrasında şeker miktarı ve verime bakıldığında en uygun koşulun % 50 etanolün kullanıldığı ve 15 dakika süreli pişirmenin en uygun olduğu görülmektedir. Pişirme süreleri 30 dakika olan muamelelere bakıldığında görüleceği üzere genel olarak etanol miktarının artışı ile verimin arttığı görülmektedir.

Yine alkolün karbonhidratları koruyarak (özellikle selülozu) verim artışı sağladığı, enerji tasarrufu ve daha bireysel ve kaliteli lifler elde edilmesini sağlamaktadırlar (Sierra-Alvarez ve ark. 1995).

Organosolv pişirmelerde organik solventlerin birinci fonksiyonu pişirme çözeltilisine çok çözülen lignin vermesidir. Kimyasal yöntemlerin temel hedefi ise lignini uzaklaştırmaktır. Yüksek sıcaklıkta yapılan organosolv ön muamele sırasında odunda bulunan hemiselülozların çözünmesiyle ortaya çıkan formik asit ve asetik asit katalizör görevi yapmaktadır. Lignin ve yine hemiselülozların çözünmesini artırmaktadır.

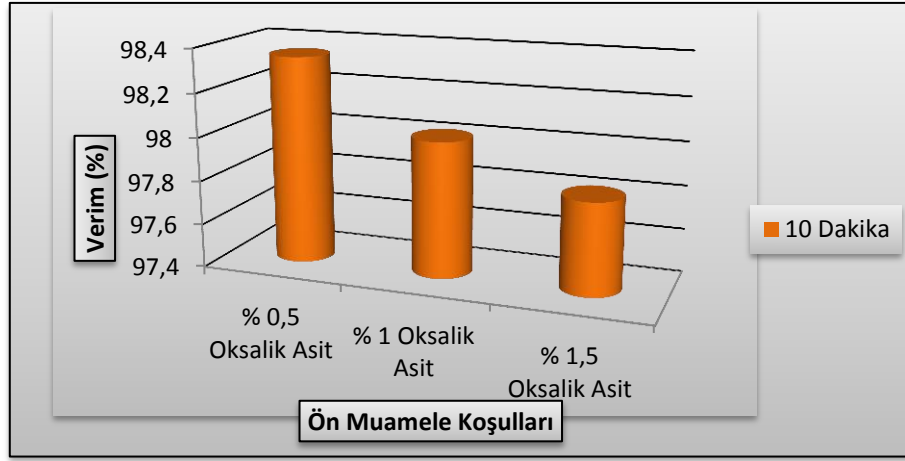
Organosolv (etil alkol) ön muamele işlemleri tipik termokimyasal işlem olarak 160-200 °C sıcaklıkta alkol-su karışımı ile gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak kısmi delignifikasyon ve hemiselülozların hidrolizi gerçekleşmektedir (Aziz and Sarkanen 1989, Akgül 2001, Akgül ve Kırcı 2009, Huijgen et al. 2008, Pan et al. 2006).

Diğer yandan burada verimlerin %90’ lar ve altına düşmesinin nedeni olarak, 190 °C sıcaklıkta muamele sonucu odunda bulunan şekerlerin bozunması ile ortaya çıkan asetik asit ve formik asitten (otokatalizli yöntem) ileri geldiği söylenebilir.

### 4.3.3. Oksalik Asit Ön İşlemine Ait Bulgular

Tablo 4. 9. Oksalik Asitin Ön Muamele Deneme Parametreleri, Verim ve Şeker Analizi

Ön hidroliz	Ön işlem	Maksimum sıcaklığa çıkış süresi(dk)	İşlem süresi(dk)	İşlem sıcaklığı (°C)	Verim (%)	Uzalaştırılan Şeker oranı (%)
ÖO1	0,5	60	10	130	98,35	0,88
ÖO2	1	60	10	130	98,02	2,7
ÖO3	1,5	60	10	130	97,82	4,18



Şekil 4.7. Oksalik asit ile ön muamele edilen yongaların verimleri

Tablo 4.9 ve Şekil 4.7 de görüleceği üzere %1.5'luk oksalik asit muamelesi sonucunda, odun yongalarına etki edebildiği görülmekte, verim olarak muameleler arasında çok az miktarlarda fark olması nedeni ile optimum şart olarak ÖO3 muamelesi seçilmiştir.

Bu çalışmada; enzimlerin yongalara uygulanması ilk kez denendiği için oldukça zaman harcanmasına yol açmıştır. Yukarıda ki Tablo 3.2'in açıklama kısmında belirtilen enzim uygulama şartlarından daha geniş olacak şekilde denemeler yapılmış ve optimum şartlara ulaşılmıştır. Bu tezde xylanases enzimi, ksilenaz, laccase enzimi ise lakkaz olarak isimlendirilmiştir. Ön muamelesi için belirlenen ksilenaz enzim aktivitesine göre çeşitli oranlarda denenerek optimal koşul bulunmuştur. Optimal koşul olan 50 IU/g, pH 8 ve 90 dakika süre yongadan ayrılan şeker miktarı oranına göre seçilmiştir. Lakkaz

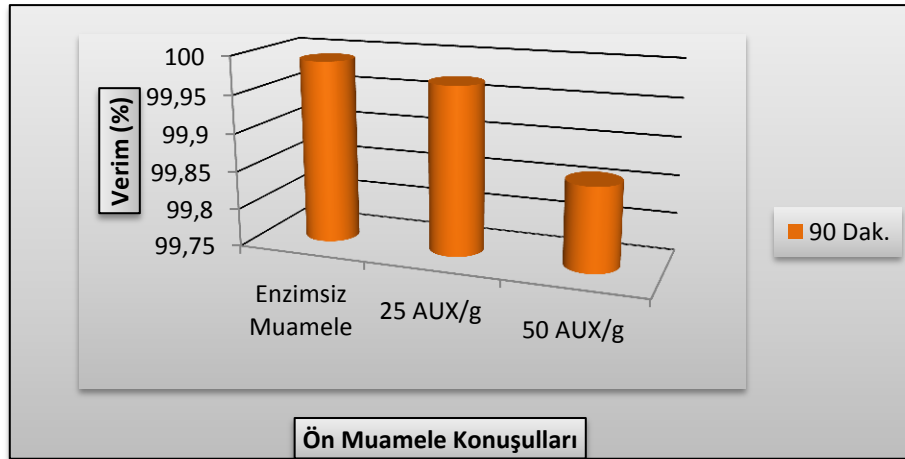
enziminde optimum koşul olarak ise 30 U/g, sıcaklık 50 C, pH 6 ve 120 dakika sürelik koşul seçilmiştir. Enzim uygulamaları aşağıda çok geniş şekilde açıklanmıştır.

Diğer yandan ön hidroliz enzim uygulamaları için ksilanaz ve lakkaz enzimleri parametreleri, verim ve şeker analiz değerleri Tablo 4.10 ve 4.11 ve Şekil 4.8 ve 4.9 de gösterilmiştir.

#### 4.3.4 Ksilanaz Enzimi ön işlemine ait bulgular

**Tablo 4. 10.** Ksilanaz ile Ön Muamele Deneme Parametreleri, Verim ve Şeker Analizi

Ön hidroliz	Ön işlem	pH	Mak. Sıc. (°C)	Süre (dak.)	Verim (%)	Uzalaştırılan Şeker oranı (%)
ÖK1	Enzimsiz muamele	8	60	90	99,99	0,57
ÖK2	25 AUX/g- Ksilanaz	8	60	90	99,97	0,70
ÖK3	50 AUX/g- Ksilanaz	8	60	90	99,86	0,92

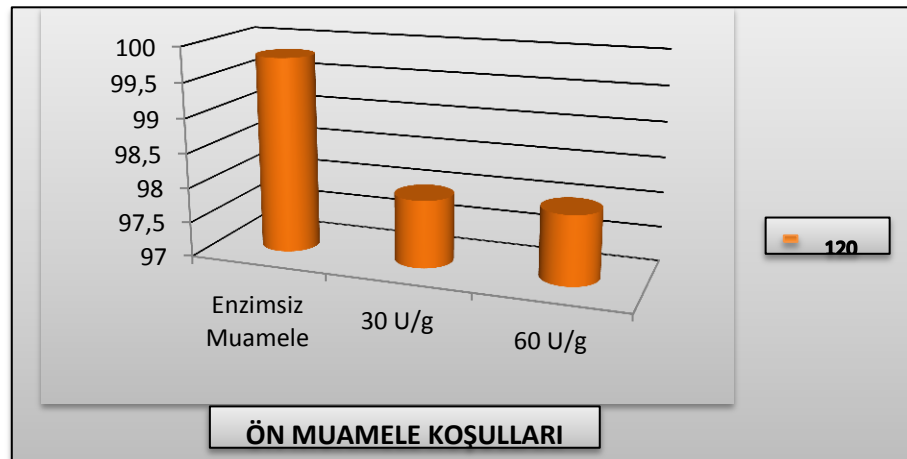


**Şekil 4. 8.** Ksilanaz ile ön muamele edilen yongaların verimler üzerine etkisi

#### 4.3.5. Lakkaz Enzimi ön işlemine ait bulgular

**Tablo 4. 11.** Ksilanaz ile Ön Muamele Deneme Parametreleri, Verim ve Şeker Analizi

Ön hidroliz	Ön işlem	pH	Mak. Sıc. (°C)	Süre (dak.)	Verim (%)	Uzalaştırılan Şeker oranı (%)
ÖL1	Enzimsiz muamele	6	50	120	99,81	0,22
ÖL2	30 U/g- Lakkaz	6	50	120	96,97	3,22
ÖL3	60 U/g- Lakkaz	6	50	120	97,99	2,14



**Şekil 4.9.** Lakkaz ile ön muamele edilen yongaların verimleri

Ön hidroliz işlemlerinden sonra, ön hidrolizli denemelerin optimum şartları belirlenmiştir. Optimum şartlar; ÖB1 (%1 NaBH<sub>4</sub> muamele süresi 30 dakika), ÖA4 (% 50 etanol, muamele süresi 15 dakika), ÖO3 (%1,5 oksalik asit, muamele süresi, 10 dakika), ÖK3 (50 AUX/g Ksilanaz, muamele süresi 90 dakika), ÖL2 (30 U/g Lakkaz, muamele süresi 120 dakika) olarak belirlenmiştir.

Ön hidrolize uğratılmış yongalar pişirme kazanından boşaltıldıktan sonra kimyasaldan arındırılıncaya kadar iyice yıkanmıştır. Ön hidroliz pişirmeleri sonucunda optimum olarak seçilen ön pişirmelerin hava kurusu hale getirilen



işlem görmüş yongaların kimyasal analizlerde kullanılacak yeterli miktarı TAPPI T 57om–85 standart yöntemine göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülerek un haline getirildikten sonra 40 mesh’lik elekten geçen, 60 mesh’lik elek üzerinde kalanlar alınmıştır. Elek üzerinde kalan kısım alınarak ağzı kapaklı cam kavanozlara konulmuş ve kimyasal analizlerde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin rutubet miktarları TAPPI T 246om–88 standardına uygun olarak 103±20C’de kurutularak belirlenmiştir (Anonim, 1992).

Rutubeti belirlenmiş ön hidroliz örnekleri aşağıdaki kimyasal analizlere tabi tutulmuştur:

- 1.Holoselüloz oranı: Wise'nin klorit metodu (Wise 1962).
- 2.Lignin oranı: TAPPI T 222 om-88 (Anonim 1992).
- 3.Alkol benzende çözünürlük oranı : TAPPI T 207 om-88 (Anonim 1992).
4. Sıcak suda çözünürlük oranı: TAPPI T 207 om-88 (Anonim 1992).

**Tablo 4. 12.** Ön Hidrolize Uğramış Kavak Odunu Yongalarının Bazı Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular

<b>Ön hidroliz no</b>	<b>Optimum ön muamele koşulları</b>	<b>Holoselüloz (%)</b>	<b>Lignin (%)</b>	<b>Alkol-Benzen Çöz.(%)</b>	<b>Sıcak su çöz.(%)</b>
<b>Kavak Odunu</b>	Yonga	83.8	23.03	0.50	0.63
<b>ÖB1</b>	% 1 NaBH <sub>4</sub> (30 Dak).	79,82	22,42	1,65	2,4
<b>ÖA4</b>	%50 Ethanol (15 Dak.)	65,24	15,89	2,637	12,6
<b>ÖO3</b>	% 1,5 Oksalik Asit (10 Dak.)	76,90	23,10	1,250	3,4
<b>ÖK3</b>	50 AUX/g Ksilanaz	82,19	23,34	0,275	0,9
<b>ÖL2</b>	30 U/g Lakkaz	81.79	18.24	0,35	1,3

Tablo 4.12’de görüldüğü gibi 190 °C gibi yüksek sıcaklıkta yapılan ön hidroliz muamele sonucunda en fazla holoselüloz kaybının (% 65,24) ÖA4’le işlemde meydana geldiği görülmektedir. Bunu takiben oksalik asitin kullanıldığı ÖO3 muamelesi ve Ksilanaz enziminin holoselüloz miktarının (%82.19) olarak en fazla olduğu görülmektedir. Burada da görüldüğü üzere ılıman pişirmelerde, yani düşük sıcaklıklarda yapılan muamelelerde holoselüloz miktarının oldukça yüksek olduğu, asidik koşullarda yapılan (alkol ve oksalik asit) muamelelerde şiddetli reaksiyonlar sonucu karbonhidratların uzaklaştığı görülmektedir.

Organosolv yöntemler çoğunlukla asit katalizör ilave edilmeden gerçekleştirilmektedir (sulu ortamdaki alkol, fenol pişirmeleri v.b.). Ortamın asitliği pişirme esnasında 185-210 °C de odundaki asetil gruplarının hidrolizi sonucu ortaya çıkan asetik asit oluşumuyla sağlanmaktadır (Aziz ve Srkanen 1989). Ancak pişirme sıcaklığını düşürmek amacı ile ortama 0.01-0.02 M HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gibi mineral asitler de katılabilir (Kleinert 1974, Chum ve ark. 1988). Ayrıca formik, asetik ve peroksiformik asit gibi organik asitler kullanılarak da pişirmenin yapılabileceği belirtilmektedir (Young ve ark. 1985, Young ve Davis 1986, Poppius ve ark. 1986).

Yine kavak odununun kimyasal analizi ile ön muameleye uğratılmış yongaların kimyasal analizleri karşılaştırılacak olursa, enzim muamelesi yapılan ÖK3 ve ÖL2 muamelelerine uğrayan yongaların holoselüloz ve lignin miktarlarında çok az değişim meydana gelmiştir. Alkol-benzen ve sıcak su çözünürlüklerinde ise artmalar söz konusudur.

Ön hidroliz muameleleri tamamlandıktan sonra, pişirme işlemlerinin son aşaması olan ön muameleli pişirmeler gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.13 ön muamele görmüş yongalardan kraft ve soda yöntemleri ile elde edilen hamurların verimleri ve bazı kimyasal özellikleri görülmektedir. Pişirme işlemleri; ön muamele+kraft ve ön muamele+soda kimyasalları ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.13 de görüldüğü üzere, ön hidroliz muameleleri sonucunda en uygun şart olarak belirlenen parametrelere göre, optimum şart olan KS4 pişirmesi baz alınarak 18 adet pişirme gerçekleştirilmiştir.

KS4 = SODA OPTİMUM, AQ = ANTRAKİNON, PS= POLİSÜLFÜR, KSLNZ=KSİLANAZ, LKKZ=LAKKAZ

**Tablo 4. 13.** Ön Muamele Görmüş Kavak Odunu Yongalarından Soda Yöntemiyle Elde Edilen Hamurların Verimleri ve Bazı Kimyasal Özellikleri

Piştirme No	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Viskozite cm <sup>3</sup> /g	DP	Holoseülüz (%)	Lignin (%)	Alkol-Benzen Çöz. (%)	Sıcak Su Çöz. (%)
KS4	48,78	0,11	48,90	15,03	1175	1769	94,79	2,25	0,97	2,53
KS4-AQ	50,36	0,07	50,43	13,34	936	1397	96,06	2,13	1,21	2,24
KS4-PS	50,14	0,45	50,59	14,13	957	1432	97,33	2,12	1,04	2,03
KS4-OA	49,10	0,12	49,22	19,83	1410	2197	94,88	3,17	1,29	0,6
KS4-OA-AQ	49,37	0,02	49,39	15,95	1286	1985	97,06	2,55	1,385	0,3
KS4-OA-PS	49,10	0,01	49,11	22,10	1942	3129	97,13	3,53	1,516	0,6
KS4-EA	46,33	0,05	46,38	12,40	1020	1536	97,26	1,98	2,103	0,4
KS4-EA-AQ	47,48	0,03	47,52	9,22	1018	1533	97,88	1,47	2,491	0,4
KS4-EA-PS	47,73	0,01	47,74	15,13	1300	2008	96,66	2,32	2,023	0,9
KS4-NaBH <sub>4</sub>	49,59	0,01	49,60	16,56	1160	1771	96,88	2,62	1,892	0,3
KS4-NaBH <sub>4</sub> -AQ	50,54	0,01	50,55	11,25	1053	1591	97,24	1,79	2,080	0,5
KS4-NaBH <sub>4</sub> -PS	50,34	0,03	50,37	12,23	1142	2225	97,04	1,93	1,695	0,2
KS4-KSLNZ	47,28	2,84	50,12	21,18	1568	2471	95,30	3,38	1,680	1,7
KS4-KSLNZ-AQ	48,87	0,87	49,74	22,14	1386	2156	96,72	3,54	1,849	1,3
KS4-KSLNZ-PS	43,74	9,94	53,68	22,46	1896	3048	95,90	3,59	2,247	1,5
KS4-LKKZ	43,83	5,35	49,18	20,16	1568	2471	94,32	2,70	2,68	0,8
KS4-LKKZ-AQ	49,48	0,64	50,12	18,68	1412	2200	93,38	2,98	2,436	0,5
KS4-LKKZ-PS	42,16	10,26	52,42	22,24	1916	3083	94,89	3,55	2,417	0,6

Piştirilen materyal, 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşmaya kadar yıkanmış ve bunu takiben laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0,15 mm olan vakumlu elekte elenerek pişmeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elenen kısım sıkılarak yaklaşık %20-25 kuru madde içerecek hale getirilip polietilen torbalara konulmuştur. Elek üzerinde kalan kısım kurutulup tartılarak elek artığı olarak kaydedilmiştir. Her pişirmenin hamuru ayrı bir polietilen torbaya konulup, rutubetinin dengelenmesi için 24 saat ağzı kapalı bekledikten sonra, hamurun rutubeti TAPPI T 264 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş hamur, elek artığı ve toplam verimleri tayin edilmiştir. Üretilen hamurlardan alınan örneklere sırasıyla aşağıdaki kimyasal analizler uygulanmıştır;

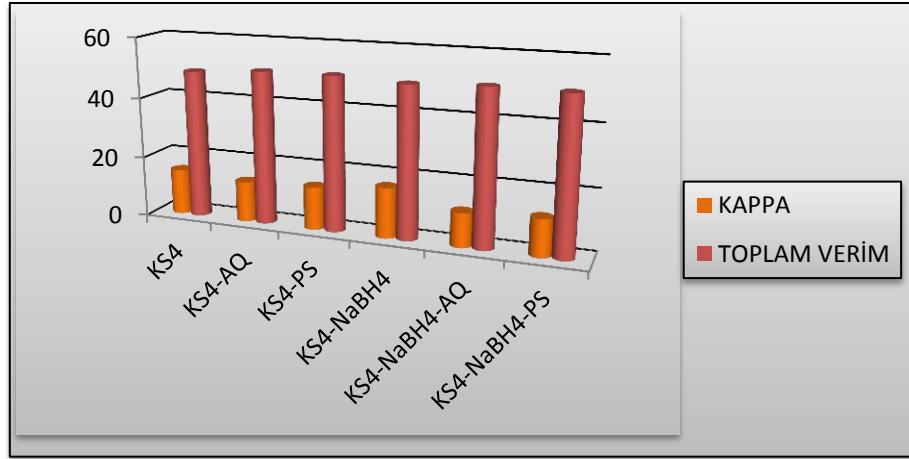
-Kappa numarasının belirlenmesinde TAPPI T 236 om-85 standart yöntemi,

-Viskozite tayininde SCAN-CM 15:88 standardı kullanılmıştır.

Tablo 4.13 de görüldüğü üzere, ön hidroliz muameleleri sonucunda en uygun şart olarak belirlenen parametrelere göre, optimum şart olan KS4 pişirmesi baz alınarak 18 adet pişirme gerçekleştirilmiştir.

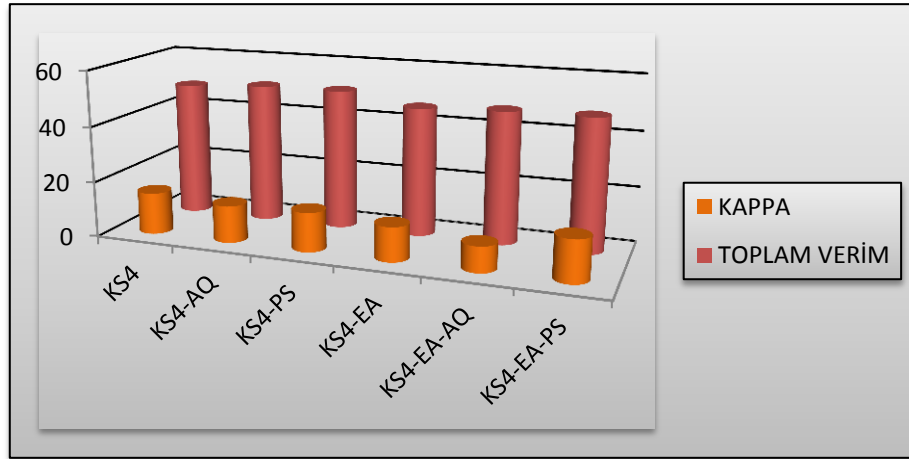
Tablo 4.13 ve Şekil 4.10 incelendiğinde, NaBH<sub>4</sub> ile yapılan ön muamele işleminde optimum şarta uygulanan pişirmede %0.81 verim artışı olmuştur. Yine NaBH<sub>4</sub> modifiye soda uygulamalarında da AQ ve PS kullanılanlarda % 1.76 civarında artış gerçekleşmiştir. Benzer veriler son dönemlerde kağıt hamuru üretiminde elde edilmeye başlanmıştır. Karaçam odunundan Sodyum Borhidrür kullanılarak yapılan kraft pişirmelerinde % 3.2 verim artışı gerçekleşmiştir (Akgül ve ark. 2007).

Gabir and Khristov (1973), papirus saplarıyla kraft hamuru elde edilirken pişirme çözeltisine %1.5 NaBH<sub>4</sub> ilave edildiğinde hamur veriminin yaklaşık %5 oranında arttığını tespit etmiştir. Viskozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkaleen çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir. Diğer yandan borhidrür indirgenmesiyle selülozun uç grupları da indirgenerek alkaleen çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir (Lierop 1996).



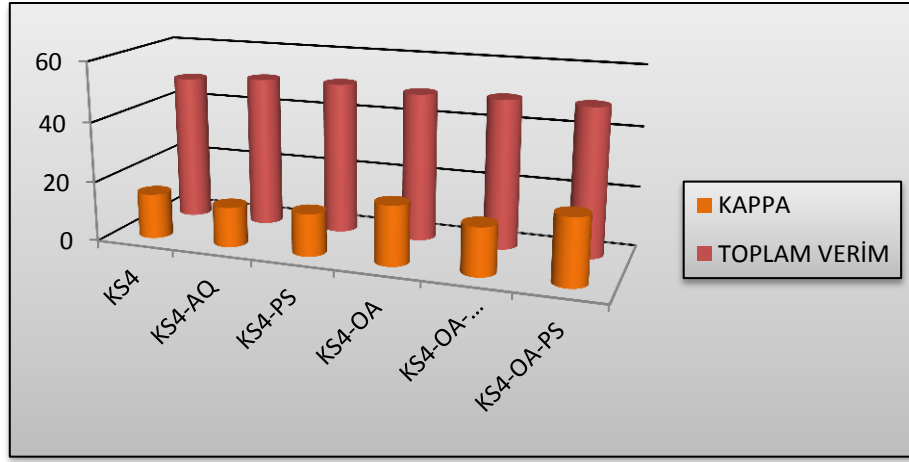
**Şekil 4. 10.** NaBH<sub>4</sub> ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri

Tablo 4.13 ve Şekil 4.11 incelendiğinde, etil alkolün kullanıldığı ön hidroliz uygulamasında, hem soda hem de modifiyesinde yaklaşık olarak %1.05-2.45 arasında verim düşüşü kaydedilmiştir. Buradaki muhtemel kayıp ön hidroliz sonrası oluşan asitlerin yıkıcı reaksiyonlara yol açması olabilir. Benzer sonuçlar Akgül (2001) tarafından da tespit edilmiştir.



**Şekil 4. 11.** Etil alkol ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri

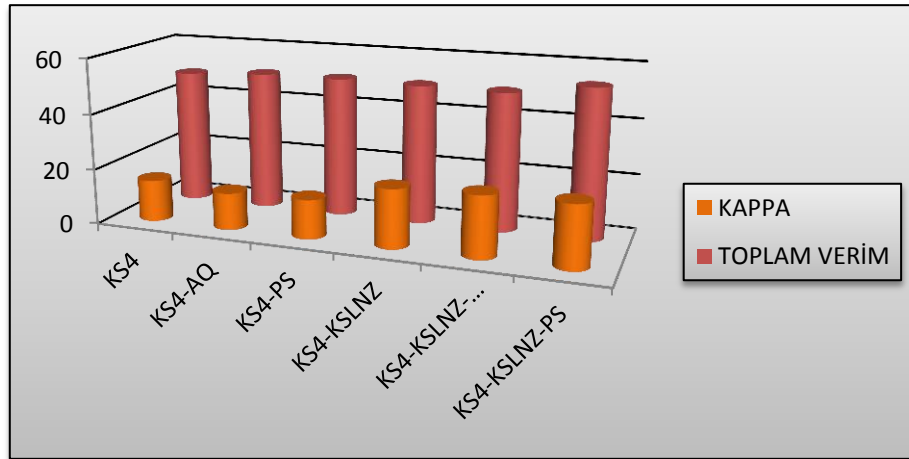
Oksalik asitin ön hidroliz kimyasalı olarak kullanıldığı pişirmelerde % 0.32-% 2.32 arasında verim artışı meydana gelmiştir.



**Şekil 4.12.** Oksalik asit ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri

Enzimlerin dışındaki ön hidroliz kimyasallarının (NaBH<sub>4</sub>, etil alkol ve oksalik asit) kullanılması sonucunda tüm pişirmelerin elek artışı %1'in altında bulunmuştur.

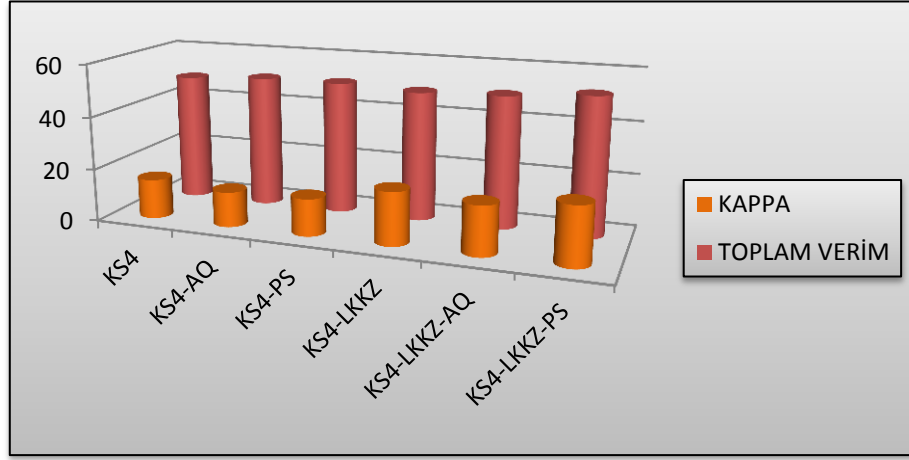
Tablo 4.13, Şekil 4.13 ve 4.14 incelendiğinde, ksilenaz ve lakkaz enzimlerinin kullanılması ile elek artıklarının arttığı, ancak toplam verimde sırası ile % 4.78 ve % 3.52'lik artışlar meydana gelmiştir.



**Şekil 4. 13.** Ksilenaz enzimi ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri

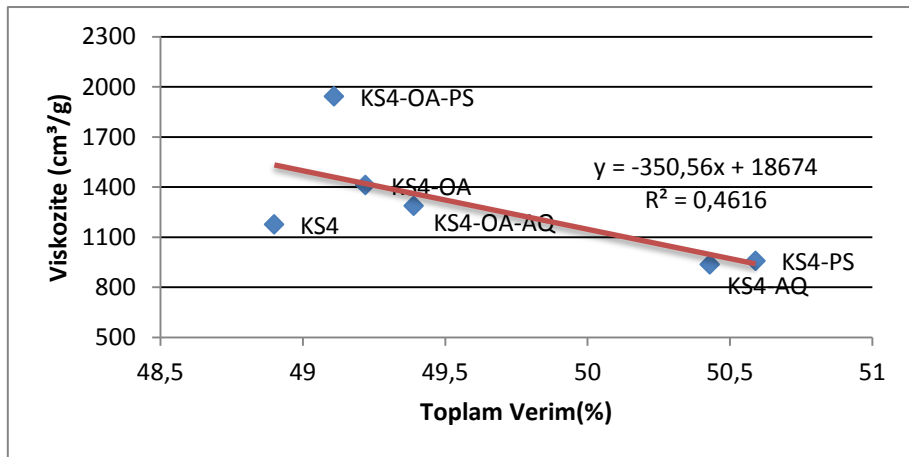
Burada dikkati çeken bir durum ise ksilenaz ve lakkaz kullanılan ön hidrolizli soda pişirmelerine AQ ilave edildiğinde elek artışının % 1'in altında olmasıdır. Bunun tam

aksine ksilenaz ve lakkaz ön hidrolizli soda uygulamalarına PS ilave edildiğinde elek artığı % 10.26'lere kadar artmıştır. Toplam verim ise %53.68'lere kadar çıkmıştır.

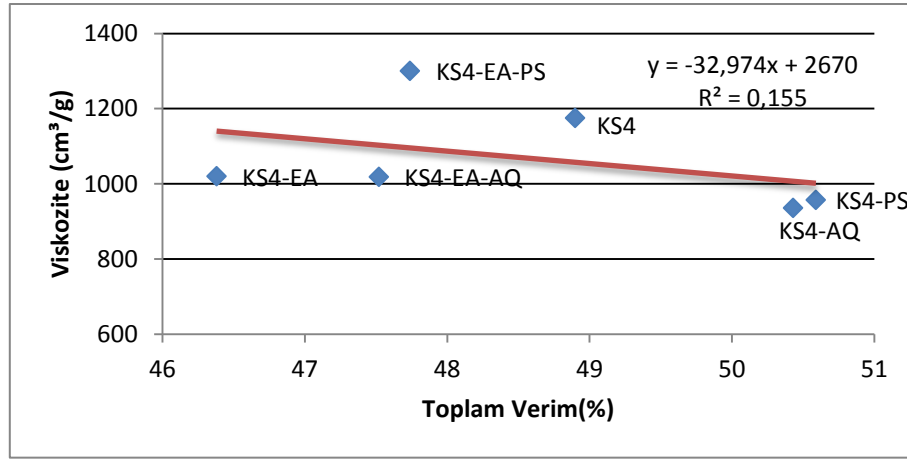


**Şekil 4. 14.** Lakkaz enzimi ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri

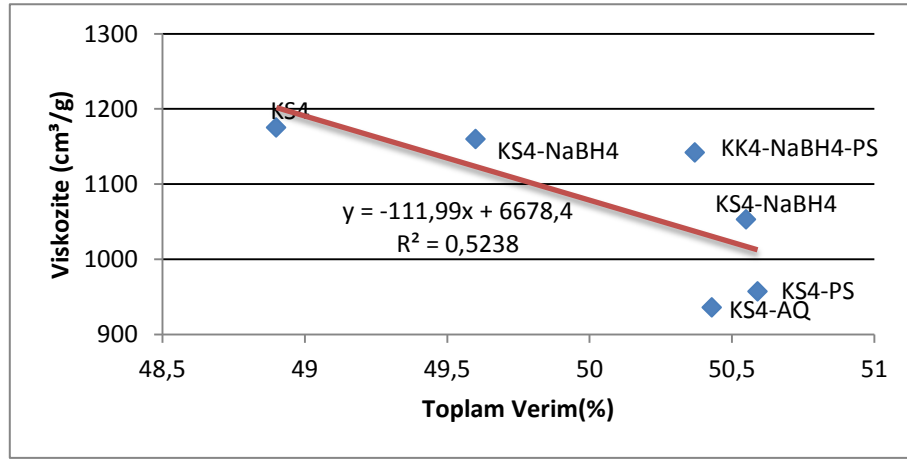
Tablo 4.13 ve Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17'de sırası ile oksalik asit, etanol ve Sodyum Bor hidrür ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri ile verim arasında istatistiki olarak sırası ile oksalik asit ( $R^2=0.4616$ ), etil alkol ( $R^2=0.155$ ) ve Sodyum Bor hidrür ( $R^2=0.5238$ ) kullanılan pişirmeler arasında doğrusal olmayan azalan güçlü bir ilişki var. Sodyum borhidrür ile yapılan pişirmelerde, ana pişirme olan KS4'ün viskozite değeri, diğer ilaveli tüm pişirmelerin viskozite değerlerinden daha yüksektir.



**Şekil 4. 15.** Oksalik asit ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri ile verim arasındaki korelasyon



**Şekil 4.16.** Etil alkol ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri ile verim arasındaki korelasyon

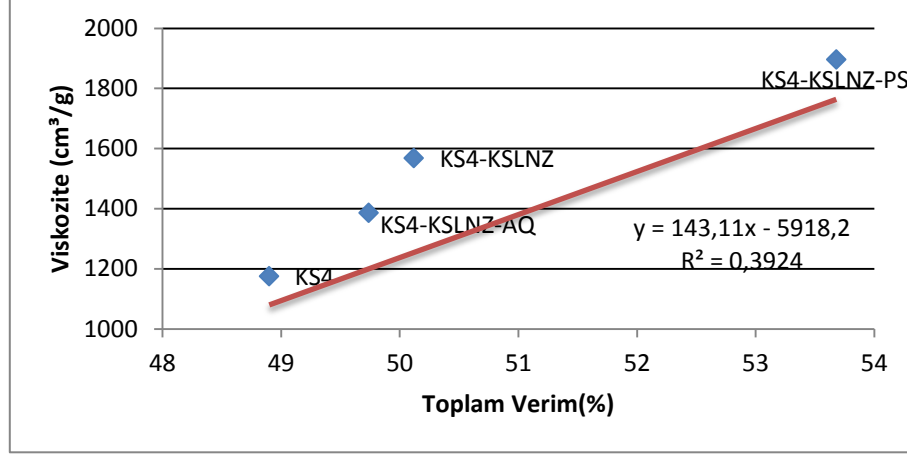


**Şekil 4.17.** Sodyum bor hidrür ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri ile verim arasındaki korelasyon

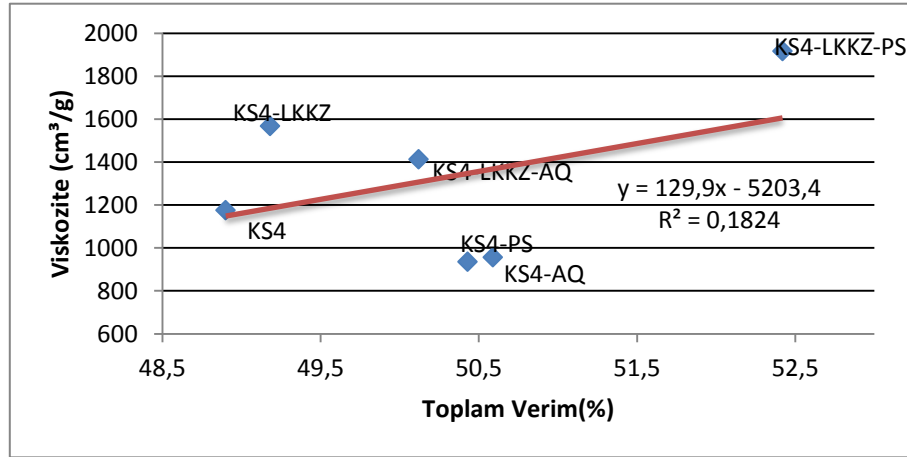
Tablo 4.13 ve Şekil 4.18 ve 4.19’da sırası ksilanaz ve lakkaz enzimleri ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri ile toplam verim arasında istatistiksel açıdan sırası ile ksilanaz ( $R^2=0.3924$ ) ve lakkaz ( $R^2=0.1824$ ) arasında zayıf ama doğrusal bir ilişki vardır.



Şekil 4.18 ve 4.19’da görüldüğü gibi her iki pişirmede de KS4’ e göre önemli viskozite artışları olduğu, özellikle PS ilaveli her üç pişirmeninde en yüksek viskozite değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

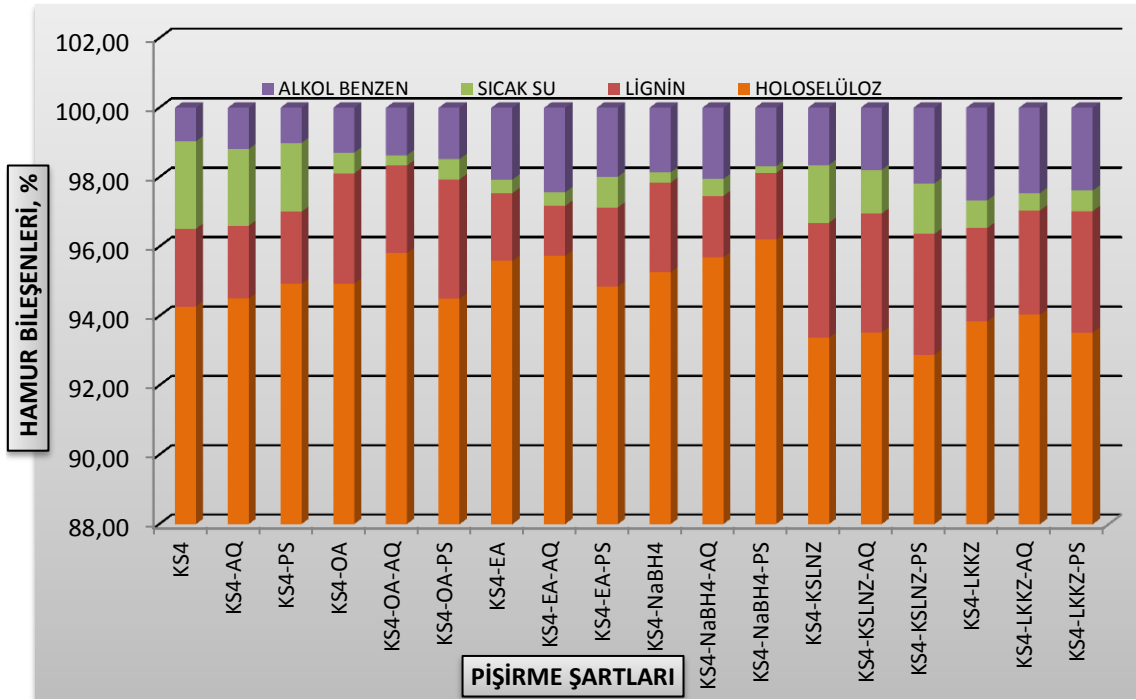


Şekil 4.18. Ksilanaz enzimi ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların vizkozite değerleri ile verim arasındaki korelasyon



Şekil 4.19. Lakkaz enzimi ile muamele edilmiş yongalardan soda ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların vizkozite değerleri ile verim arasındaki korelasyon

Şekil 4.20. de ön muameleli soda pişirmeler ile üretilen hamurlardaki bileşenler görülmektedir. En yüksek holoselüloz oranı KS4-EA-AQ (% 97,88), lignin miktarı ise KS4-KSLNZ-PS (%3.59) olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.20.** Ön muamale görmüş soda pişirmelerin bazı kimyasal özellikleri ve çözünürlük değerleri

Ön hidrolizli soda pişirmelerinde, NaBH<sub>4</sub> kullanıldığında kapa numarası 15.03 dan 11.25' e kadar düşmüştür. Etil alkol kullanıldığında kapa numarası optimum şarttan daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Oksalik asitin kullanıldığı pişirmelerde kapa numarası KS4'e göre daha yüksek bulunmuştur. Kapa numaraları genellikle optimum şarttan büyük bulunmuştur. Diğer yandan PS kullanılan pişirmelerde ise kapa numaraları diğer pişirmelerden bariz şekilde daha yüksek değerler almıştır.

Ksilenaz kullanılan pişirmelerin kapa numarası kullanılmayana göre oldukça yüksek değerler almıştır. AQ kullanılan uygulamalar biraz daha düşük olmasına rağmen PS kullanılan pişirmelerin kapa numarası daha yüksektir (32.46)

Lakkaz kullanılan ön hidrolizli soda ve modifiye pişirmelerinin hepsinin kapa numarası lakkaz kullanılmayanlardan daha büyük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Enzimlerin kullanılması ile en düşük kapa numarası (18,68) LKKZ-KS4-AQ pişirmesinde elde edilmiştir. Tüm soda pişirmelerinde ise en düşük kapa numarasına (9,22) KS4-EA-AQ pişirmesinde ulaşılmıştır.

Ön hidrolizli soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerde viskozite değerleri açısından PS ilave edilen pişirmelerin viskozite değerleri oldukça yüksek bulunmuştur. Ön hidrolizde NaBH<sub>4</sub> kullanılan pişirmelerin 1053-1426; Etanol kullanılan pişirmelerin 1018-1300; Oksalik asit kullanılan pişirmelerin 1286-1942; Ksilenz enzimi kullanılan pişirmelerin 1386-1896; lakkaz enzimi kullanılan pişirmelerin viskozite değerleri ise 1412-1916 arasında bulunmuştur.

Sonuç olarak; ön hidroliz kimyasalı olarak NaBH<sub>4</sub> kullanılan pişirmelerin, diğer uygulamalara göre verim, kappa numarası ve viskozite değerleri göz önüne alındığında en uygun ön hidrolizle muamele seçeneği olacağı açıktır. Diğer yandan, enzimle muamelenin de uygulanabileceği özellikle toplam verim bakımından oldukça iyi sonuç verdiği görülmüştür. Etanol ve oksalik asit uygulamalarında daha fazla hemiselüloz uzaklaştığı için, bu ön hidroliz işlemlerinin etanol üretiminde daha uygun olabileceği sanılmaktadır. Ancak, daha kesin bir sonuca ulaşmak için üretilen hamurlardan kağıt üreterek, fiziksel ve optik testlerinin belirlenmesi sonucunda hangi kimyasalın daha iyi sonuç vereceği kesin bir şekilde ortaya konulmuştur.

#### **4.4.ÖN MUAMELE GÖRMÜŞ KAVAK ODUNU YONGALARINDAN SODA VE MODİFİYELERİ İLE ÜRETİLEN KAĞITLARIN FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNE AİT DEĞERLENDİRMELER**

Ön muamele görmüş kavak odunundan, soda ve modifiyeleri ile üretilen hamurlardan yapılan test kağıtlarının özelliklerini birbirleri ile karşılaştırmak için literatürde standart bir değer olarak kabul edilen 50±5 °SR serbestlik derecesi esas alınmıştır. Bu değere ulaşabilmek için yaklaşık PFI'da üretilen hamurlar 3 kademe dövülerek ulaşılmaya çalışılmış, ancak farklı kimyasallarla üretilen hamurlar 9000 dev/dak. (3. Kademe) dövüldüğü halde Tablo 4.14'da gösterilen °SR değerlerine ulaşılmıştır. Bu çalışma kapsamında, soda ve modifiyelerinin fiziksel özelliklerden kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık üzerine etkileri aşağıda ayrı ayrı irdelenmiştir.

Kavak odunundan soda ve modifiyeleri ile üretilen hamurlar ve hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine ait bulgular, 4.14 verilmiştir

**Tablo 4.14.** Ön Muamele Görmüş Kavak Odunu Yongalarından Soda Yöntemiy ile Elde Edilen Kağıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri

Pişirme No	AQ (%)	PS (%)	Ön İşlem Koşulları					Kalınlık (µm)	Schopper Değeri	Gramaj (%)	Çekme indisi (Nm/g)	Uzama Yüzde (%)	Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> /g)	Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> /g)	Kopma uzunluğu (km)
			OA (%)	EA (%)	NaBH <sub>4</sub> (%)	KSLNZ (UI)	LKKZ (UI)								
KS4	-	-	-	-	-	-	-	0,75	71	67,65	101,31	1,45	6,10	6,643	10,423
KS4-AQ	0.1	-	-	-	-	-	-	0,76	70	67,55	102,12	1,44	6,04	6,343	10,233
KS4-PS	-	4	-	-	-	-	-	0,77	70	69,15	104,46	1,57	6,27	6,809	10,652
KS4-OA	-	-	1.5	-	-	-	-	0,76	74	69,35	101,07	1,45	5,99	5,941	10,103
KS4-OA-AQ	0.1	-	1.5	-	-	-	-	0,75	69	68,65	98,66	1,54	5,87	5,657	9,988
KS4-OA-PS	-	4	1.5	-	-	-	-	0,72	68	72,35	101,37	1,70	6,75	5,998	10,337
KS4-EA	-	-	-	50	-	-	-	0,78	66	70,75	86,43	1,23	6,56	5,756	8,476
KS4-EA-AQ	0.1	-	-	50	-	-	-	0,70	67	70,56	81,50	1,21	4,51	5,696	8,311
KS4-EA-PS	-	4	-	50	-	-	-	0,79	65	72,18	89,36	1,49	4,85	6,447	8,705
KS4-NaBH <sub>4</sub>	-	-	-	-	2	-	-	0,96	66	77,02	99,29	1,55	4,27	5,350	9,494
KS4-NaBH <sub>4</sub> -AQ	0.1	-	-	-	2	-	-	0,85	65	74,19	97,25	1,32	4,66	5,752	10,018
KS4-NaBH <sub>4</sub> -PS	-	4	-	-	2	-	-	0,87	65	78,54	101,22	1,34	4,87	5,646	10,345
KS4-KSLNZ	-	-	-	-	-	50	-	0,76	74	79,76	112,22	1,65	5,65	5,755	11,555
KS4-KSLNZ-AQ	0.1	-	-	-	-	50	-	0,77	73	76,54	111,42	1,53	5,53	5,788	11,432
KS4-KSLNZ-PS	-	4	-	-	-	50	-	0,77	74	80,43	114,54	1,76	5,95	5,984	11,954
KS4-LKKZ	-	-	-	-	-	-	30	0,85	71	80,54	118,55	1,64	5,54	6,012	11,623
KS4-LKKZ-AQ	0.1	-	-	-	-	-	30	0,83	72	78,45	116,54	1,56	5,43	5,544	11,453
KS4-LKKZ-PS	-	4	-	-	-	-	30	0,84	71	82,12	120,43	1,82	5,67	6,156	12,079

**Tablo 4.15** Ön Muamele Görmüş Kavak Odunu Yongalarından Soda Yöntemiyle Elde Edilen Kağıtların Optik Özellikleri

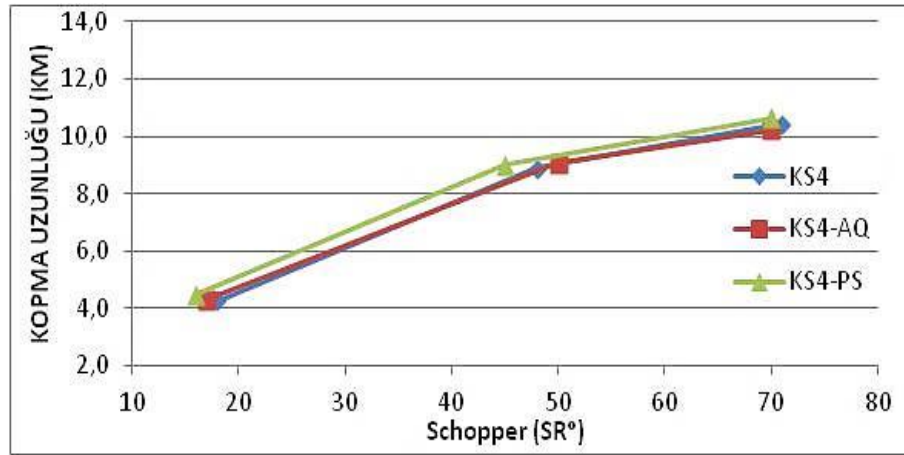
Pişirme No	AQ (%)	PS (%)	Ön İşlem Koşulları					Kalınlık (µm)	Schopper Değeri	Gramaj (%)	Parlaklık (%)	Opaklık (%)	Beyazlık (%)
			OA (%)	EA (%)	NaBH <sub>4</sub> (%)	KSLNZ (UI)	LKKZ (UI)						
KS4	-	-	-	-	-	-	-	0,75	71	67,65	27,82	93,67	37,83
KS4-AQ	0.1	-	-	-	-	-	-	0,76	70	67,55	24,57	91,73	33,61
KS4-PS	-	4	-	-	-	-	-	0,77	70	69,15	21,72	94,21	31,32
KS4-OA	-	-	1.5	-	-	-	-	0,76	74	69,35	19,04	95,89	28,94
KS4-OA-AQ	0.1	-	1.5	-	-	-	-	0,75	69	68,65	23,17	91,34	23,43
KS4-OA-PS	-	4	1.5	-	-	-	-	0,72	68	72,35	18,16	92,76	18,51
KS4-EA	-	-	-	50	-	-	-	0,78	66	70,75	22,48	95,87	36,28
KS4-EA-AQ	0.1	-	-	50	-	-	-	0,70	67	70,56	21,87	91,17	31,49
KS4-EA-PS	-	4	-	50	-	-	-	0,79	65	72,18	20,27	97,15	29,01
KS4-NaBH <sub>4</sub>	-	-	-	-	2	-	-	0,96	66	77,02	25,19	98,06	37,58
KS4-NaBH <sub>4</sub> -AQ	0.1	-	-	-	2	-	-	0,85	65	74,19	23,26	96,98	34,68
KS4-NaBH <sub>4</sub> -PS	-	4	-	-	2	-	-	0,87	65	78,54	22,18	97,34	31,78
KS4-KSLNZ	-	-	-	-	-	50	-	0,76	74	79,76	20,70	97,45	34,43
KS4-KSLNZ-AQ	0.1	-	-	-	-	50	-	0,77	73	76,54	23,17	97,15	32,57
KS4-KSLNZ-PS	-	4	-	-	-	50	-	0,77	74	80,43	20,89	97,67	30,54
KS4-LKKZ	-	-	-	-	-	-	30	0,85	71	80,54	23,89	96,76	37,43
KS4-LKKZ-AQ	0.1	-	-	-	-	-	30	0,83	72	78,45	21,67	96,45	36,54
KS4-LKKZ-PS	-	4	-	-	-	-	30	0,84	71	82,12	23,18	97,10	35,32

#### 4.4.1. Ön Muameleli Soda ve Modifiyeleri ile Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Kopma uzunluğunu doğrudan etkileyen faktörlerden biri liflerin bireysel mukavemetleri ve lifler arasındaki bağlanmalardır. Ayrıca, kağıdın kopma dayanımı; lifler arası bağların sayısı ve miktarı ile doğru orantılıdır (Eroğlu ve Usta 2004). Bununla birlikte; uygulanan kağıt hamuru üretim yöntemi, kullanılan kimyasallar ve oranları, sıcaklık ve süre de liflerin yapısını etkileyerek önemli direnç kazanımlarına veya kayıplarına neden olabilir.

Bu çalışmada, kavak odunundan soda ve modifiyeleri ile üretilen hamurlar ve hamurlardan yapılan kağıtların fiziksel direnç özelliklerinden kopma uzunluğu incelenmiştir. Kağıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde belirlenen kopma uzunluğu değerleri yukarıda Tablo 11’de verilmiştir.

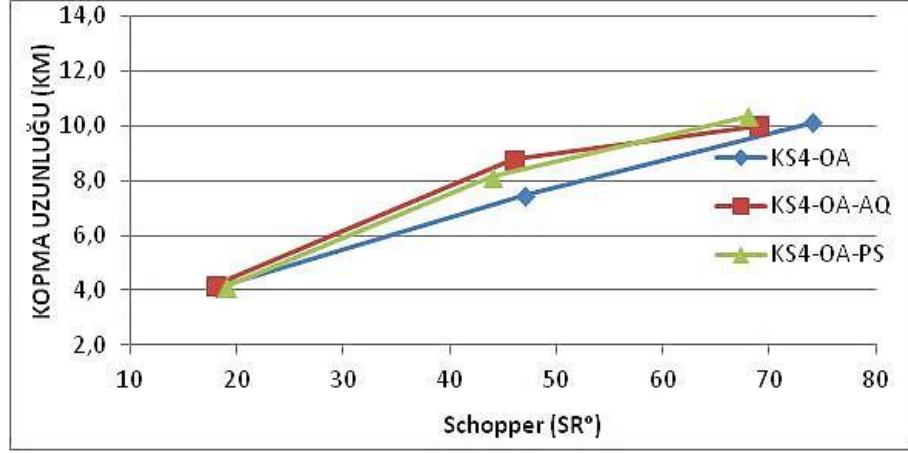
Tablo 4.14 ve Şekil 4.21’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin kopma uzunluğu değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 10.65 ile KS4+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.21. Soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan aq ve ps ilaveli pişirmelerin kopma uzunluğu değerleri

#### 4.4.1.1. Oksalik Asit Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

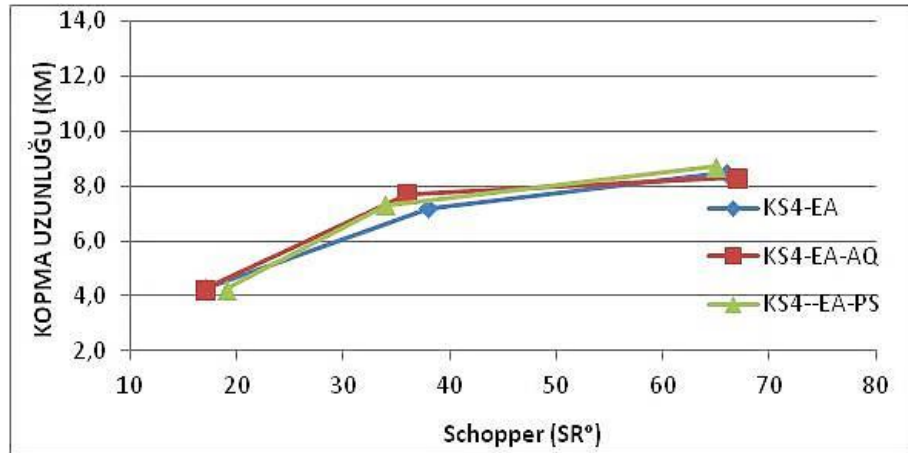
Tablo 4.14 ve Şekil 4.22’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan OA ilaveli pişirmelerin kopma uzunluğu değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 10.33 ile KS4+OA+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.22. Oksalik asit ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin kopma uzunluğu üzerine etkisi

#### 4.4.1.2. Etil Alkol Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

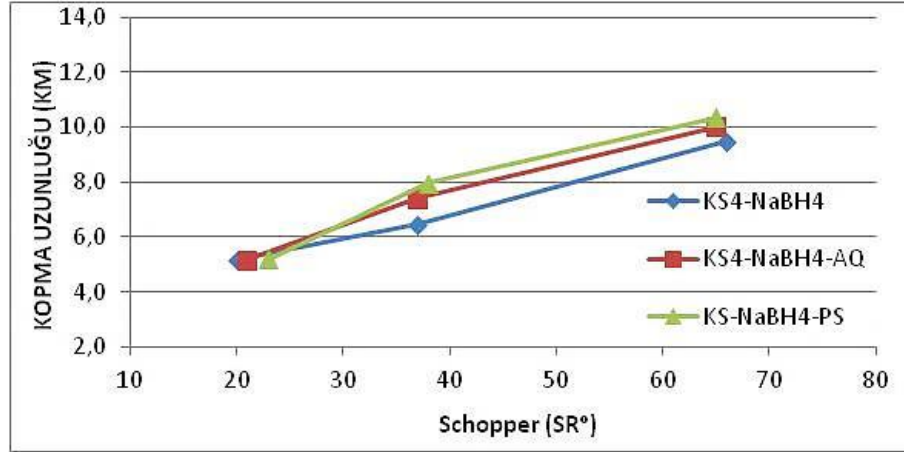
Tablo 4.14 ve Şekil 4.23’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan etil alkol ilavelerinin kopma uzunluğunun en yüksek değeri 8.70 ile KS4+EA+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.23. Etil alkol ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin kopma uzunluğu üzerine etkisi

#### 4.4.1.3. Sodyum Bor hidrür Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

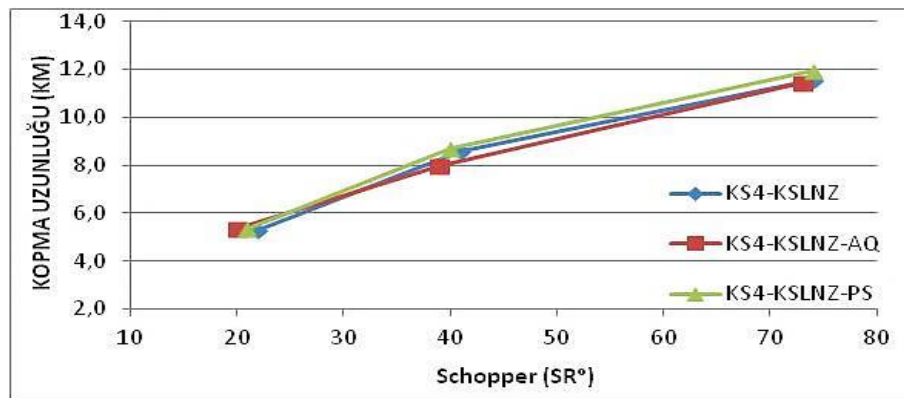
Tablo 4.14 ve Şekil 4.24’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan NaBH<sub>4</sub> ilaveli pişirmelerin kopma uzunluğu değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 10.34 ile KS4+ NaBH<sub>4</sub>+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.24. Sodyum bor hidrür ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin kopma uzunluğu üzerine etkisi

#### 4.4.1.4. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Tablo 4.14 ve Şekil 4.25’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan ksilanaz enzimi ilaveli pişirmelerin kopma uzunluğu değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 1195 ile KS4+ KSLNZ+PS ile ulaşılmıştır.

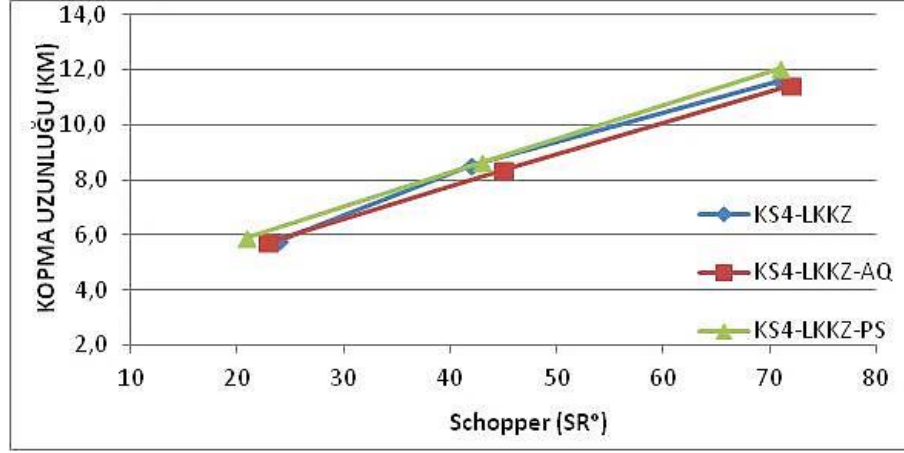


Şekil 4.25. Ksilanaz enzimi ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin kopma uzunluğu üzerine etkisi



#### 4.4.1.5. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Tablo 4.14 ve Şekil 4.26’da soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan lakkaz enzimi ilaveli pişirmelerin kopma uzunluğu değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 12.07 ile KS4+ LKKZ+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.26. Lakkaz enzimi ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin kopma uzunluğu üzerine etkisi

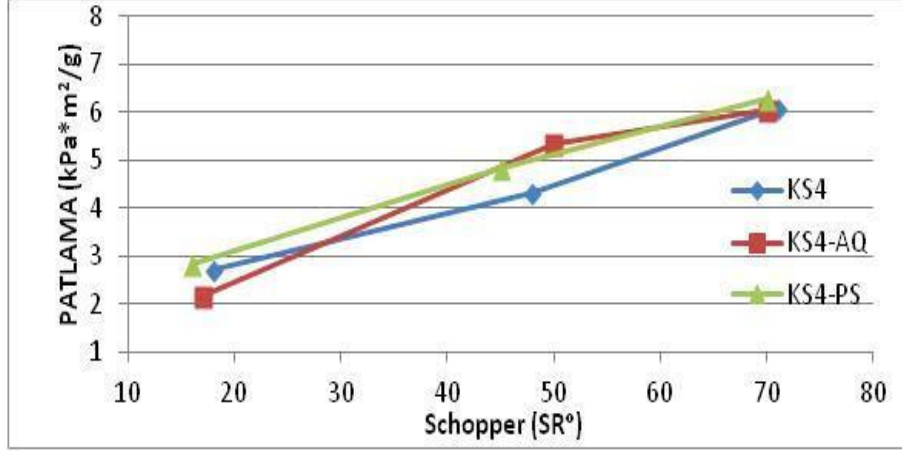
Şekil 4.21-4.26’da görüldüğü gibi en yüksek kopma uzunluğu değerleri PS ilaveli hamurlardan üretilen kağıtlardan elde edilmiştir.

#### 4.4.2 Ön Muameleli Soda ve Modifiyeleri ile Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Patlama direnci iç bağlananın yanı sıra lif boyutuna ve lifler arası bağ miktarına, bireysel lif sağlamlığına bağlıdır. Dövme miktarına bağlı olarak patlama direnci ve dolayısıyla patlama indisi de artar (Eroğlu ve Usta 2004).

Kavak odunundan soda ve modifiyeleri ile üretilen hamurlar ve hamurlardan üretilen kağıtların fiziksel direnç özelliklerinden patlama indisi incelenmiştir. Kağıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde belirlenen kopma uzunluğu değerleri, yukarıda Tablo 4.14’de verilmiştir.

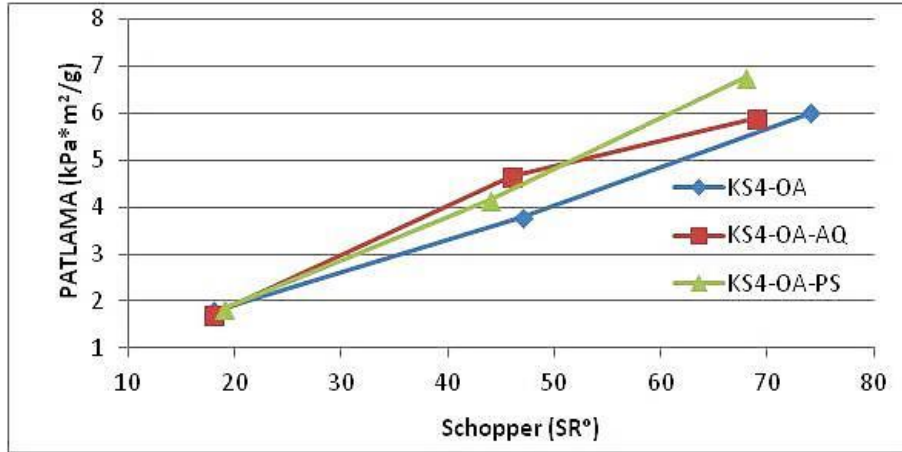
Tablo 4.14 ve Şekil 4.27’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 6.27 ile KS4+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.27. Soda optimum pişirmesi ile modifiyeleri olan aq ve ps ilaveli pişirmelerin patlama indisleri üzerine etkisi

#### 4.4.2.1. Oksalik Asit Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

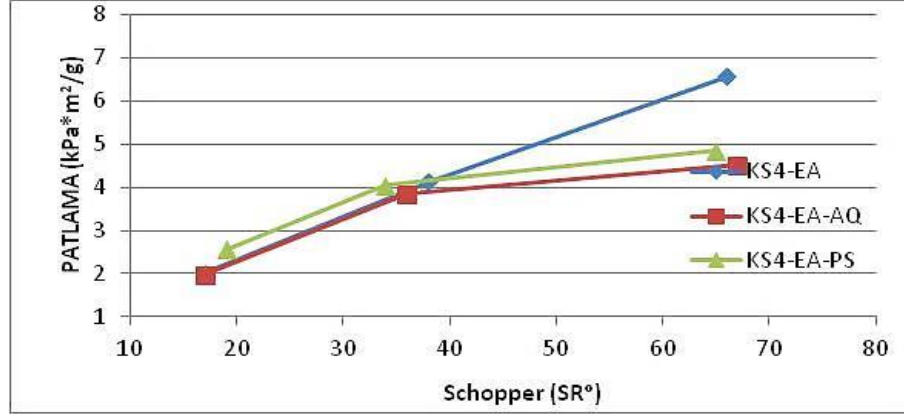
Tablo 4.14 ve Şekil 4.28’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan oksalik asit ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 6.75 ile KS4+OA+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.28. Oksalik asit ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin patlama indisi üzerine etkisi

#### 4.4.2.2. Etil Alkol Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

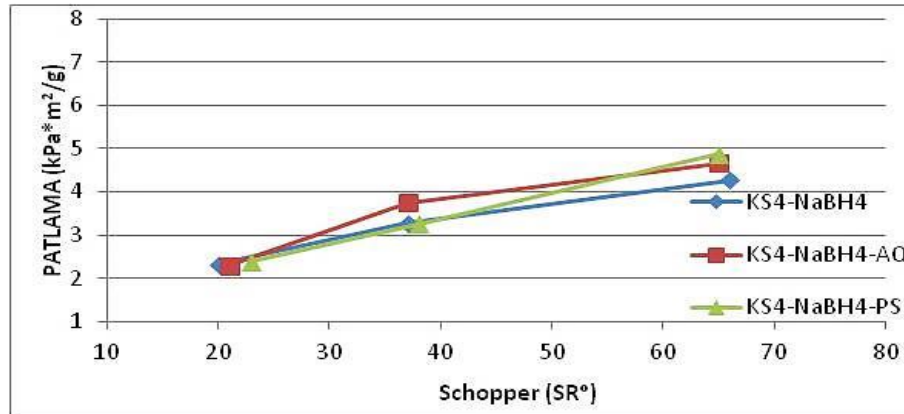
Tablo 4.14 ve Şekil 4.29’da soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan etil alkol ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 6.56 ile KS4+EA ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.29. Etil alkol ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin patlama indisi üzerine etkisi

#### 4.4.2.3. Sodyum Bor hidrür Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

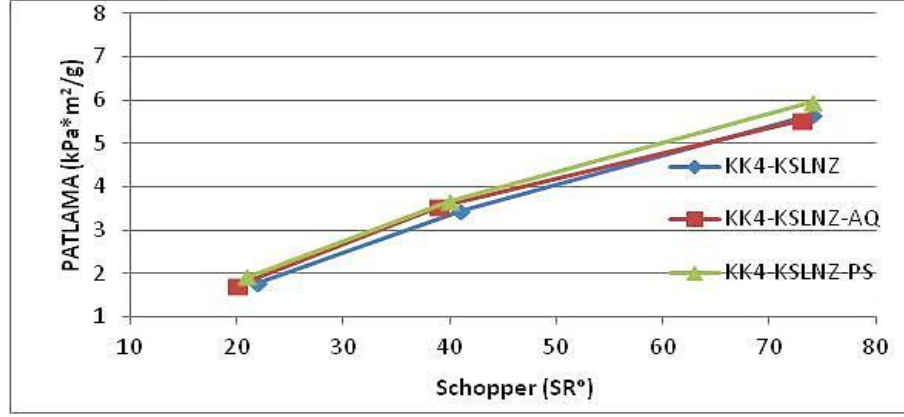
Tablo 4.14 ve Şekil 4.30’da soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan Sodyum Bor hidrür ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 4.66 ile KS4+NaBH<sub>4</sub>-AQ ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.30 Sodyum bor hidrür ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin patlama indisi üzerine etkisi

#### 4.4.2.4. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

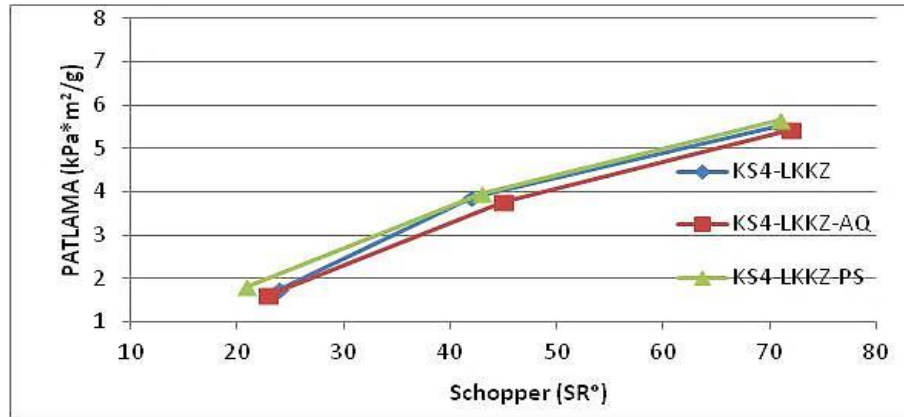
Tablo 4.14 ve Şekil 4.31’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan ksilanaz enzimi ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 5.95 ile KS4+KSLNZ+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.31. Ksilanaz enzimi ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin patlama indisi üzerine etkisi

#### 4.4.2.5. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Tablo 4.14 ve Şekil 4.32’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan lakkaz enzimi ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 5.67 ile KS4+LKKZ+PS ile ulaşılmıştır.



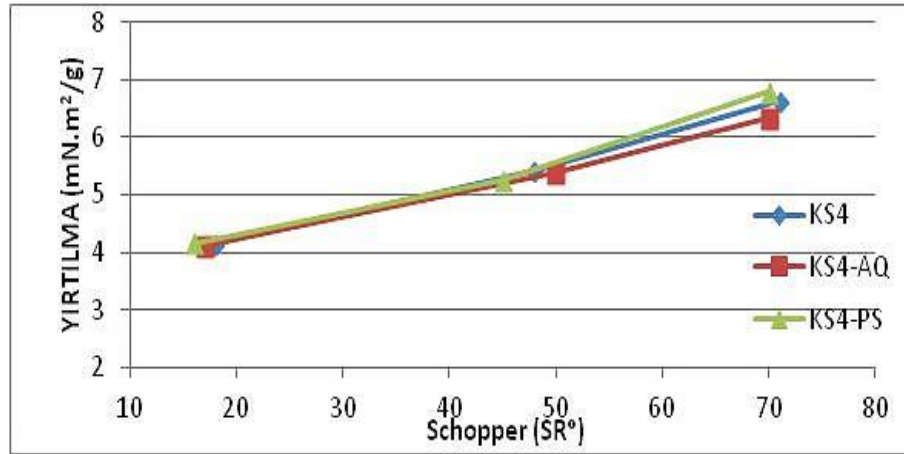
Şekil 4.32. Lakkaz enzimi ön muameleli soda ve modifiyeleri ile pişirmenin patlama indisi üzerine etkisi

#### 4.4.3. Ön Muameleli Soda ve Modifiyeleri ile Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Yırtılma testi dinamik bir sağlamlık ölçmesidir. Lif uzunluğu ve lifler arası bağlar yırtılma direnci için önemli etkenlerdir. Lif uzunluğu yüksek dövme derecelerinde azalmakta ve dolayısıyla yırtılma indisi de düşmektedir (Eroğlu ve Usta 2004).

Bu çalışmada, kavak odunundan soda ve modifiyeleri ile üretilen hamurlar ve hamurlardan yapılan kağıtların fiziksel direnç özelliklerinden yırtılma indisi incelenmiştir. Kağıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde belirlenen yırtılma indisi değerleri yukarıda Tablo 4.14’da verilmiştir.

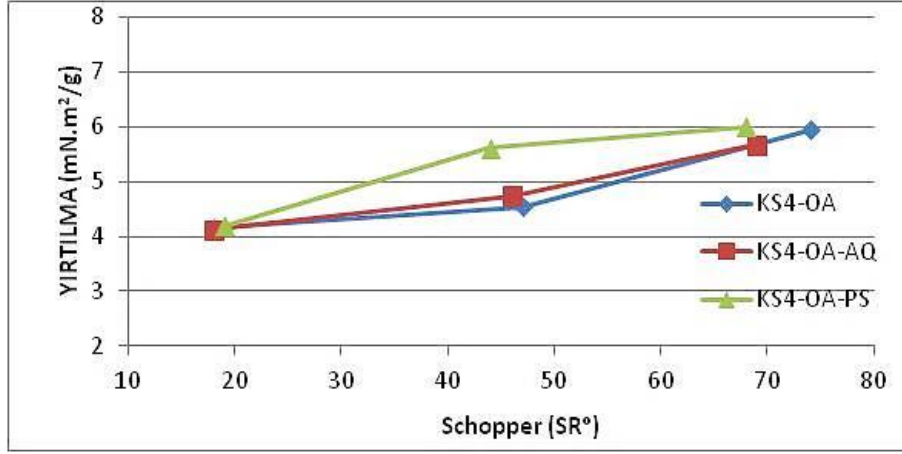
Tablo 4.14 ve Şekil 4.33’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 6.809 ile KS4+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.33. Soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan aq ve ps ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi

##### 4.4.3.1. Oksalik Asit Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

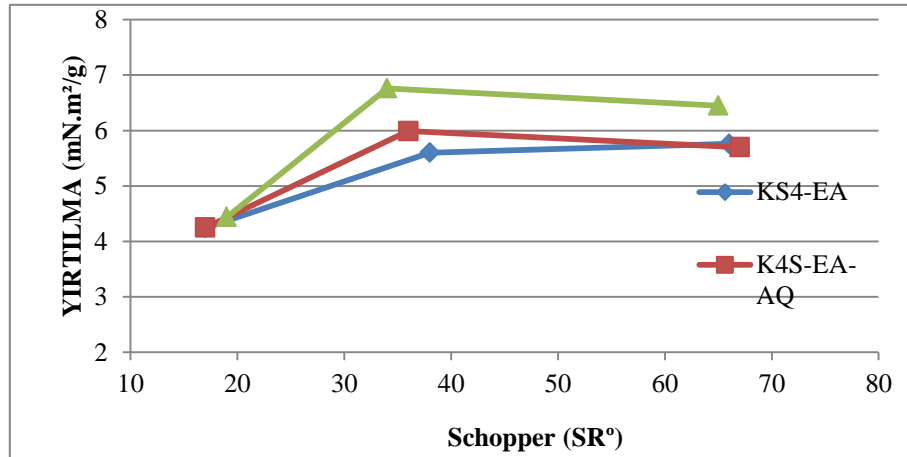
Tablo 4.14 ve Şekil 4.34’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan oksalik asit ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 5.99 ile KS4+OA+PS ile ulaşılmıştır.



**Şekil 4.34.** Oksalik asit ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi

#### 4.4.3.2. Etil Alkol Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

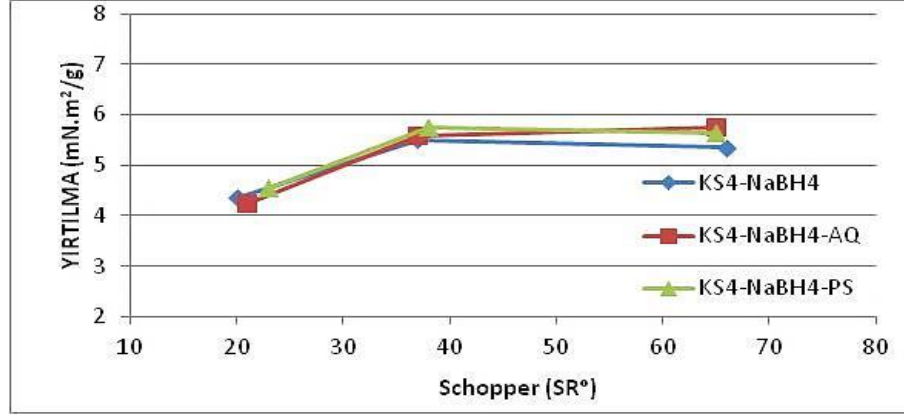
Tablo 4.14 ve Şekil 4.35’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan etil alkol ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 6.44 ile KS4+EA+PS ile ulaşılmıştır.



**Şekil 4.35.** Etil alkol ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi

#### 4.4.3.3. Sodyum Bor hidrür Ön Muameleli soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

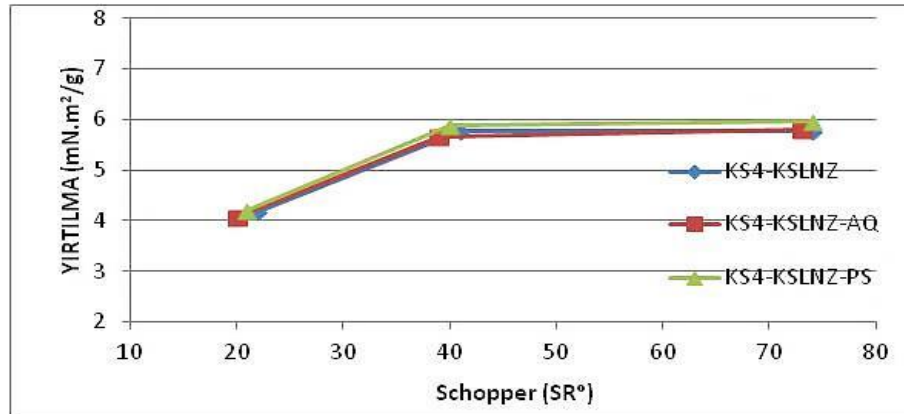
Tablo 4.14 ve Şekil 4.36’da soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan Sodyum Bor hidrür ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 5.75 ile KS4+NaBH<sub>4</sub>+AQ ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.36. Sodyum bor hidrür ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi

#### 4.4.3.4. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

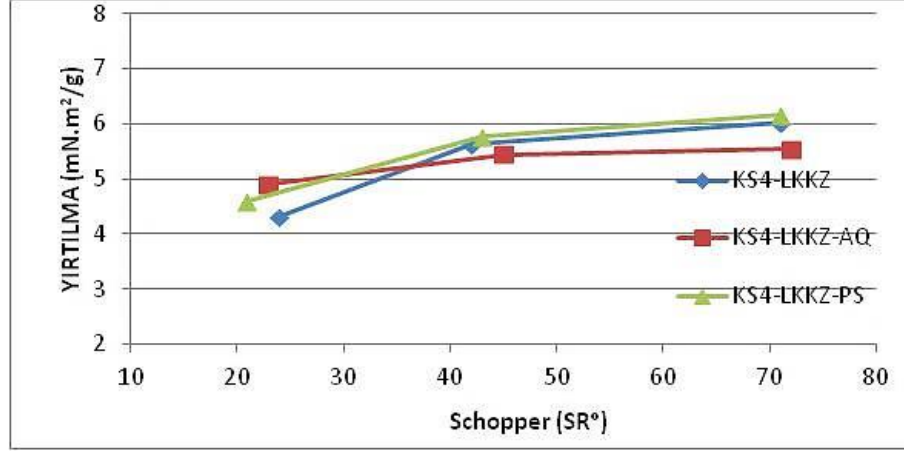
Tablo 4.14 ve Şekil 4.37’da soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan ksilanaz enzimi ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 5.98 ile KS4+KSLNZ+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.37. Ksilanaz enzimi ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin yırtılma indisi üzerine etkisi

#### 4.4.3.5. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Yırtilma İndisi Üzerine Etkisi

Tablo 4.14 ve Şekil 4.38’da soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan lakkaz enzimi ilaveli pişirmelerin yırtilma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 6.15 ile KS4+LKKZ+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.38. Lakkaz enzimi ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin yırtilma indisi üzerine etkisi

#### 4.4.4. Ön Muameleli Soda ve Modifiyeleri ile Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi

Kağıdın optik özellikleri parlaklık, beyazlık, sarılık ve opaklık olarak ifade edilebilir. Bu özellikler, kağıdın ışığı emme ve yansıtma yeteneğine bağlı özelliklerdir. Parlaklık ışığı yansıtma yeteneği ile ilgili bir özelliktir (Eroğlu ve Usta 2004).

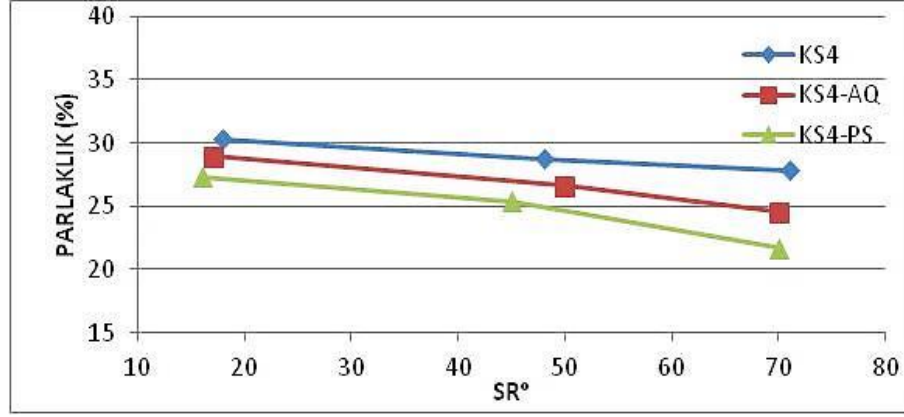
Kağıdın en önemli optik özelliklerinden birisi de parlaklıktır. Sonsuz sayılabilecek kalınlıktaki tabakadan yansıyan ışığa o kağıdın reflektivitesi (yansıtma yeteneği) denir. Bu özelliğe kağıdın parlaklığı adı verilmektedir. Parlaklık özellikle baskı kağıtlarının kullanılması açısından da önemlidir.

Fiziksel bir kavramdır. Yüzeysel yansıma, soğurma, kağıt ve lifler içerisindeki homojen olmayan kısımlardan gelen yansımalar, gelen ışığın dağılımı ve kağıdın şeffaflığı parlaklık değeri üzerinde etkili olur. Parlaklık ölçümü beyaz renk tonlarının en belirgin olarak ayrılabilirdiği mavi filtre kullanılarak 457 mm dalga boyundaki ışınlar ile yapılır. Kavak odunundan soda ve modifiyeleri ile üretilen hamurlar ve hamurlardan yapılan kağıtların parlaklık değerleri incelenmiştir.



Kağıt hamurlarından yapılan standart sayfalar üzerinde belirlenen parlaklık değerleri, Elrepho 2000 adlı aletle ölçülmüş ve yukarıda Tablo 4.14’de verilmiştir.

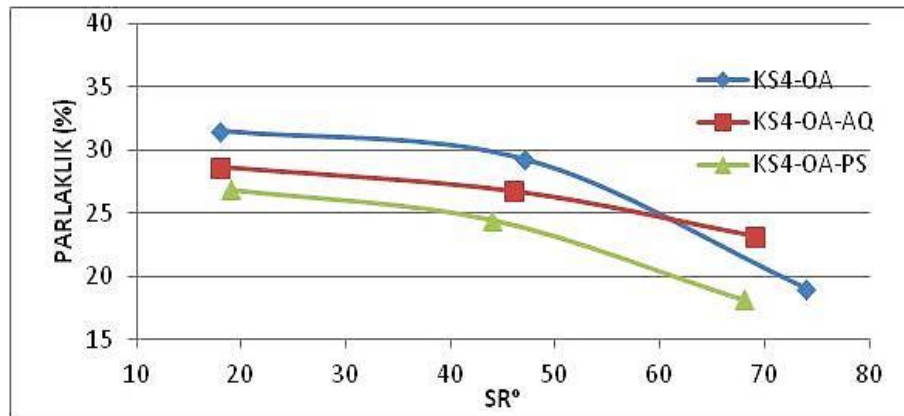
Şekil 4.39’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 27.82 ile KS4 ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.39. Soda optimum pişirmesi ile modifiyeleri olan aq ve ps ilaveli pişirmelerin parlaklık değerleri üzerine etkisi

#### 4.4.4.1. Oksalik Asit Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi

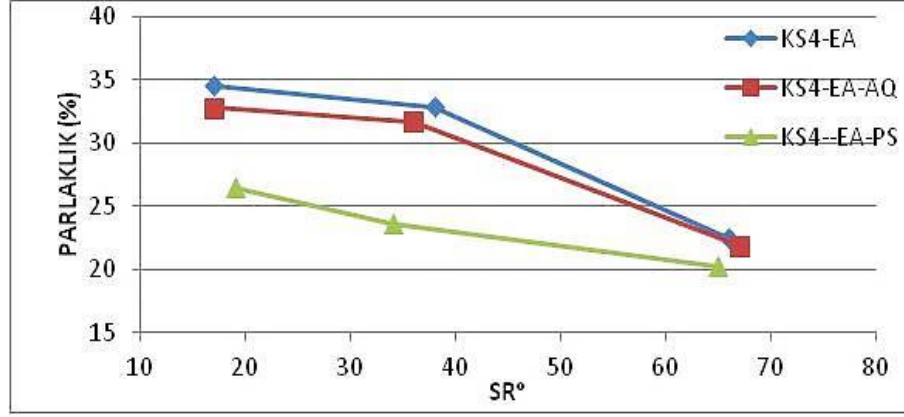
Tablo 4.14 ve Şekil 4.40’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan oksalik asit ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 23.17 ile KS4+OA+AQ ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.40. Oksalik asit ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin parlaklık değeri üzerine etkisi

#### 4.4.4.2. Etil Alkol Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi

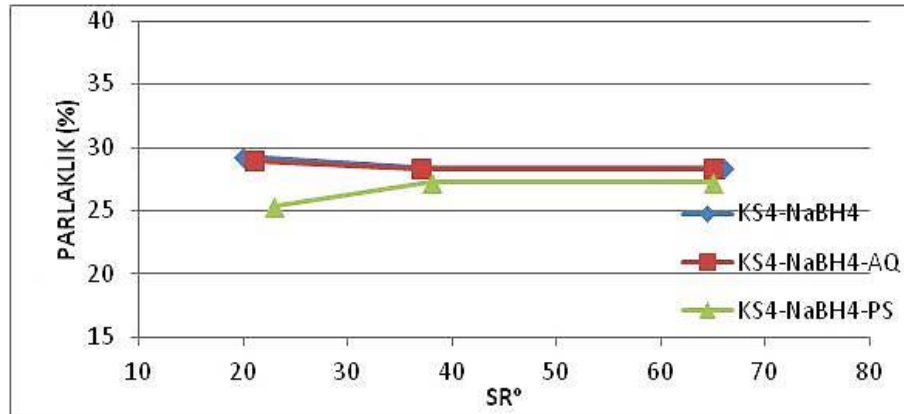
Tablo 4.14 ve Şekil 4.41’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan etil alkol ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 22.48 ile KS4+EA ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.41. Etil alkol ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleriyle yapılan pişirmelerin parlaklık değeri üzerine etkisi

#### 4.4.4.3. Sodyum Bor hidrür Ön Muameleli soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi

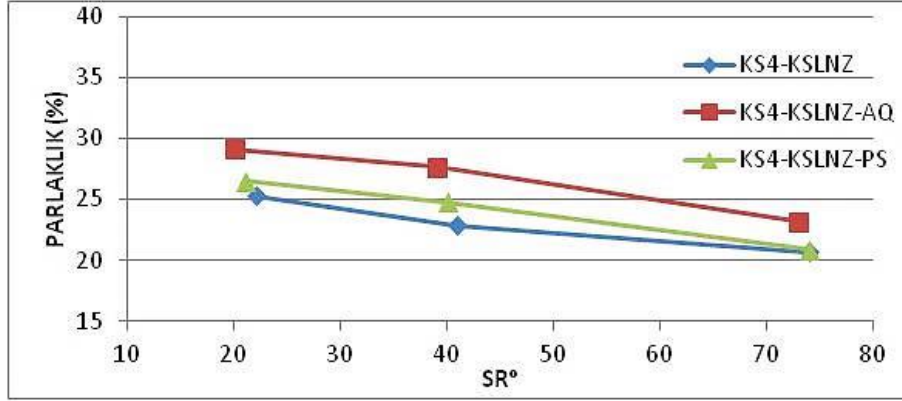
Tablo 4.14 ve Şekil 4.42’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan Sodyum Bor hidrür ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 25.19 ile KS4+ NaBH<sub>4</sub> ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.42. Sodyum bor hidrür ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin parlaklık değeri üzerine etkisi

#### 4.4.4.4. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi

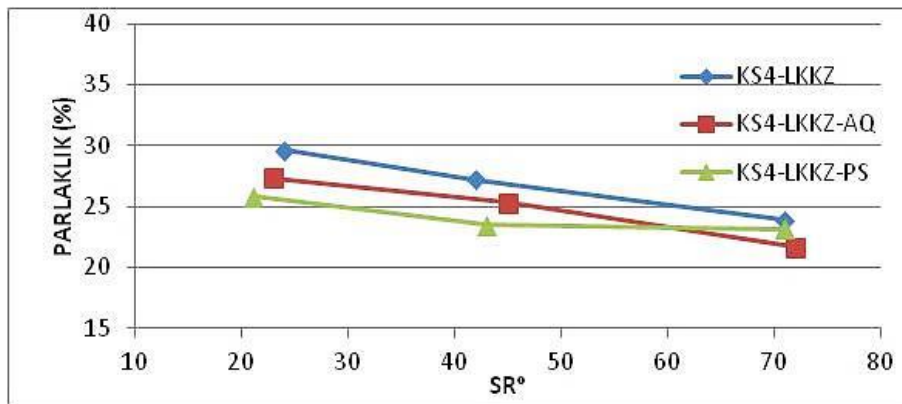
Tablo 4.14 ve Şekil 4.43’de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan ksilanaz enzimi ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 23.17 ile KS4+ KSLNZ+AQ ile ulaşılmıştır. Ancak Bu KS4’e göre oldukça düşük bir değerdir. Enzim kullanılan pişirmelerde parlaklık değeri oldukça düşük çıkmaktadır.



Şekil 4.43. Ksilanaz enzimi ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin parlaklık değeri üzerine etkisi

#### 4.4.4.5. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Soda Ve Modifiyeleri İle Pişirmenin Parlaklık Üzerine Etkisi

Tablo 4.14 ve Şekil 4.44’de soda optimum pişirme ile modifiyeleri olan lakkaz enzimi ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 23.89 ile KS4+ LKKZ ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.44. Lakkaz enzimi ile ön muamele edilmiş soda ve modifiyeleri ile yapılan pişirmelerin parlaklık değeri üzerine etkisi

Tablo 4.14 ve Şekil 4.39- 4.44 görüldüğü gibi parlaklık değerleri oldukça düşük çıkmıştır. Soda ve modifiyelerinin ISO parlaklık değerleri 20.70-33.28 arasında değişmektedir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Piştirme işleminde kavak gibi kültive edilmesi kolay ve kısa zamanda fazla biyokütle veren odun türünün kullanılması bu teknolojiyi ormana bağımlı olmaktan kurtarmaktadır.

Dünya bor rezervlerinin büyük bir kısmının ülkemizde olduğu dikkate alınır, kendi atıl kaynaklarımızın harekete geçirilmesi açısından, bor kökenli kimyasalların kağıt hamuru endüstrisinde değerlendirilmesinin, özellikle verim artışı ve beyazlatıcı yönünden dolayı uygun olacağı görülmüştür.

Soda yönteminde geri kazanma daha basit olmaktadır. Sülfat yönteminde  $\text{Na}_2\text{S}$  maddesi kullanıldığından piştirme ve geri kazanma sırasında çıkan merkaptanlar ve  $\text{H}_2\text{S}$  atmosfere bırakıldığından hoş olmayan koku yayılmaktadır. Ayrıca sülfat yönteminde kullanılan kimyasal maddelerin aşındırıcılık özellikleri de vardır. Bu nedenle son yıllarda soda yöntemi kullanılmaya doğru bir meyil vardır. Ayrıca bazı hallerde soda yöntemi ile elde edilen kağıt hamurundan daha az ağartma maddesi kullanılarak yüksek parlaklık derecesi elde edilmektedir (Mısra 1972, Eroğlu 1980).

Soda yöntemi hava kirlenmesi yapmamakta, fakat kraft yöntemine oranla kağıt kalitesi ve verim daha düşük, aynı delignifikasyon oranına erişmek için piştirme süresi daha uzun olmaktadır (Eroğlu 1981).

Oksidatif ön muamele, karbonhidratları bozunmaya karşı stabilize etmek ve delignifikasyon için hamuru aktive etmek amacıyla yongaların oksitlenmesi işlemidir. (Samuelsen ve ark. 1969, Allison 1985, Parthasarathy 1987, Sue Ann Quick 1999)

Kimyasal ön işlem ve enzim uygulamaları hamur verimini artırmakta ve kappa numarasını düşürmektedir. Daha kaliteli hamurlar vermektedir. Enzimler lignin karbohidrat bağlarını kopararak ligninin uzaklaşmasını sağlamaktadır. Karbohidratlar daha az zarar görmektedir.

Organosolv pişirmelerde organik solventlerin birinci fonksiyonu piştirme çözeltisine çok çözülen lignin vermesidir. Kimyasal yöntemlerin temel hedefi ise lignini uzaklaştırmaktır.

Yüksek sıcaklıkta yapılan organosolv ön muamele sırasında odunda bulunan hemiselülozların çözünmesiyle ortaya çıkan formik asit ve asetik asit katalizör görevi yapmaktadır. Lignin ve yine hemiselülozların çözünmesini artırmaktadır. Ilıman pişirmelerde holoselüloz miktarının oldukça yüksek olduğu, asidik koşullarda yapılan (alkol ve oksalik asit) muamelelerde şiddetli reaksiyonlar sonucu karbonhidratların uzaklaştığı görülmektedir.

Ön hidrolizli soda pişirmelerinde,  $\text{NaBH}_4$  kullanıldığında kappalar 15.03 dan 11.25' e kadar düşmüştür. Etil alkol kullanıldığında kappalar optimum şarttan daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Oksalik asitin kullanıldığı pişirmelerde kappalar KS4'e göre daha yüksek bulunmuştur. Kappalar genellikle optimum şarttan büyük bulunmuştur. Diğer yandan PS kullanılan pişirmelerde ise kappalar diğer pişirmelerden bariz şekilde daha yüksek değerler almıştır.

Ksilenaz kullanılan pişirmelerin kappalar kullanılmayana göre oldukça yüksek değerler almıştır. AQ kullanılan uygulamalar biraz daha düşük olmasına rağmen PS kullanılan pişirmelerin kappalar daha yüksektir (32.46).

Lakkaz kullanılan ön hidrolizli soda ve modifiye pişirmelerinin hepsinin kappalar numarası lakkaz kullanılmayanlardan daha büyük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Enzimlerin kullanılması ile en düşük kappalar numarası (18,68) LKKZ-KS4-AQ pişirmesinde elde edilmiştir. Tüm soda pişirmelerinde ise en düşük kappalar numarasına (9,22) EA-KS4-AQ pişirmesinde ulaşılmıştır.

Soda, modifiye işlemlerde fiziksel ve mekanik özelliklerin iyileştiği tespit edilmiştir. Ön hidroliz işlemlerinin uygulanabileceğini göstermektedir.

Ön hidroliz kimyasal olarak  $\text{NaBH}_4$  kullanılan pişirmelerin, diğer uygulamalara göre verim, kappalar numarası ve viskozite değerleri göz önüne alındığında en uygun ön hidrolizle muamele seçeneği olacağı açıktır. Diğer yandan, enzimle muamelenin de uygulanabileceği özellikle toplam verim bakımından oldukça iyi sonuç verdiği görülmüştür. Etanol ve oksalik asit uygulamalarında daha fazla hemiselüloz uzaklaştığı için, bu ön hidroliz işlemlerinin etanol üretiminde daha uygun olabileceği söylenebilir.

## 6. KAYNAKLAR

Abbas, H., Hiol, A., Deyris, V., Comeau, L., Isolation and characterization of an extracellular lipase from mucor sp strain Isolated from palm fruit. Enzyme and Microbial Techonology, 31, (2002), 968- 975.

Abbot, J. ve Bolker, H.I., Kinetics of soda- antraquinone delignification, Tappi, (September 1982).

Abdulkhani, A. Mirshokraie, S. A. Latibari, A. J. Enayati, A. A. 2005. Photostabilization of bagasse chemimechanical pulp Through acetylation in liquid phase, iranian polymer journal, 14(9), (2005), 831-841.

Ahmad, S. Jain, R. Mediratta, R. Prasad, K.D. Arora, S.S., Enzymatic treatment on chemical pulp in beating/ refining process- An attempt towards energy conservation, IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association, 18(3), (2006), 127-132.

Aira, S., K., Kilal, ve A., Imanaka, Cloning and expression of thermostable  $\alpha$ - amylase gene from *bacillus stearothermophilus* in *bacillus stearothermophilus* and *Bacillus subtilis*. Applied and Environmental Microbiology, (1983),1059-1065.

Akgül M., Kırcı, H., An Environmentally friendly organosolv (Ethanol-Water) pulping of poplar wood, Journal of Environmental Biology, 30(5), (2009), 735-740.

Akgül, M., Kavak *Odunundan Etanol-Su Yöntemiyle Çözünebilir Selüloz Elde Edebilme Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi*, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 222, (2001).

Akgül, M., Üner, B., The Chemical composition of wood and bark of *ostrea carpiniifolia* Scop.. 3rd. International Sci.Conf. FORTECHENVI 2008, Prague, Czech Republic, May 26-30, (2008), 215-218.

Akgül, M., Tozluoğlu, A., A Comparison of soda and soda-AQ Pulps from cotton stalks. *African Journal of Biotechnology*, 8(22), (2009), 6127-33.

Ali M, Byrd M, Jameel H., “Soda-AQ pulping of cotton stalks,” Proceedings Tappi Pulping Conference, Seattle, USA., (2001).

Allison R.W. Oxidative pretreatment with hydrogen peroxide prior to alkaline pulping. Phd Thesis NCSU, 1985.

Anon, Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri, Kağıt-Karton Sektör Raporu, <http://www.turkishpaper.org/>[Erişim Tarihi 20 Mayıs 2013].

Anon, Canadien Industries Ltd., Français No. 2. 373. 637, 9 December, (1976).

Anon, [www.paperloop.com/pp\\_mag/paperhelp/7\\_2\\_6\\_key.shtml](http://www.paperloop.com/pp_mag/paperhelp/7_2_6_key.shtml), [Erişim Tarihi 20 Mayıs 2013].

Anon, [www.ansiklopedim.net/e/etil-alkol.html](http://www.ansiklopedim.net/e/etil-alkol.html), [Erişim Tarihi 24 Mayıs 2013].

Anon, [www.mopak.com.tr/arge.aspx?id=1](http://www.mopak.com.tr/arge.aspx?id=1), [Erişim Tarihi 24 Mayıs 2013].

Anon, TAPPI Test Methods 1992-1992, Tappi Press, Atlanta, Georgia, USA., (1992).

Anon, SCAN Test Methods, Scandinavian pulp, paper and board testing comitte, Stockholm, Sweden, (1988).

Aoki, K., Miyamoto, K., Murakami, S., Shinke, R., Anaerobic Synthesis of Extracellular proteases by the soil bacterium bacillus sp. AM-23: Putrification and characterization of the enzymes. *Soil Biol. Biochem*, 27(11), (1995), 1377-82.

Atik, C., İmamoğlu, S., Odun yongalarının beyaz çürüklük mantarı ile ön işlem yapılmasının polisülfür antrakinon kraft hamurunun dövme ve kağıt özelliklerine etkisi. *İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi*, 56(2), (2006), 94-107.

Aziz, S., Sarkanen, K., Organosolv pulping – a review. *TAPPI J.*, 72, (1989), 169-175.



Bailey, M.J. and Siika-aho, M., Production of microbial rennin. *Biotechnol. Lett.* 10, (1988), 161-166.

Bailey, J.E. ve Ollis, D.F., *Biochemical engineering fundamentals: International student edition*, Chapter 1-7, (1987), 39-50.

Bajpai, P., Bajpai, K.P., High- Temperature alkaline  $\alpha$ -Amylase from bacillus licheniformis TCRDC-B13. *Biotechnology and Bioengineering*, 33, (1987), 72-78.

Bajpai, Pratima, Mishra, Shree, P., Om, P., Use of enzymes for reduction in refining energy. *Laboratory studies*; Kumar, Sanjay, Bajpai, Pramod K. *Tappi Journal*, 5(11), (2006), 25-32.

Banerjee, U.C., Sani, R.K., Azmi, W., Soni, R., Thermostable Alkaline Protease from bacillus brevis and its characterization as a laundry detergent additive. *Process Biochemistry*, (35), (1999), 213-19.

Bensend, D.W., *Wood Technology Forestry 380*, Department of Forestry Iowa State University, Ames, Iowa, (1975).

Black, C.C., Study of Oksalik acid as a pretreatment for mechanical pulping in papermaking, M. S., thesis, chemical engineering, University of Wisconsin-Madison, (2001).

Bostancı, Ş. Kağıt hamuru üretimi ve ağartma teknolojisi, K. Ü. Yayın No: 114, Orm. Fak. Yayın No: 13, K. T. Ü. Basımevi, Trabzon, 516, (1987).

Casey, J.P., *Pulp and paper chemistry and chemical technology*. 1st ed. New York, USA: John Wiley and sons, (1979).

Casey, J. P. *Pulp and Paper*, 1, Pulping and bleaching, Second Print, New York. (1980), 535.

Chum, H.L., Johnson, D.K., Black, S., Grohmann, K., Sarkanen, K.V., Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplar: I. Enzyme hydrolysis of cellulosic residues, *biotechnology and bioengineering*, 31, (1988), 643-649.

Chefetz, B., Chen, Y., Hadaar, Y., Purification and characterization of laccase from *Chaetomium thermophilum* and its role in humification. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, (1998), 3175-79.

Chen, X., Whitmire, D., and Bowem, J.P., Xylanase homology modeling using the inverse protein folding approach. *Protein Science*, 5, (1996), 705- 708.

Christov, L.P., Akhtar, M., and Prior, B.A., Impact of Xylanase and fungal pretreatment on alkali solubility and brightness of dissolving pulp. *Biobleaching of Sulphite Pulp*, 50, (1996), 579-582.

Crowley, T.R., Rangamannar, G., Reynoso, A., Case Studies of Applied New Technologies: Borohydride-based bleaching in US and Latin American Recycle Mills. San Diego, CA, United States: TAPPI Fall Technol. Trade Fair Proceedings of the TAPPI Fall Technical Conference and Trade Fair. (2002), 615-21.

Çöpür, Y. Kiemle, D. Stipanovic, A. Koskinen, J. and Makkonen, H. <sup>1</sup>H-NMR spectroscopic determination of carbohydrates and yield in Pine and Maple pulps, *Paperi Puu*, 85(3), (2003), 158-162.

Demain, A.L., Solomon, N.A., In *Industrial Microbiology and the Advent of Genetic Engineering. Scientific American*, (1981), 3-14.

Diaconescu, V., Petrovan, S., Kinetics of sulfate pulping with addition of sodium borohydride. *Cellulose Chem. Technol.* 10, no. 3, (1976). 357-378.

Diaconescu, V., Petrovan, S., Kinetics of sulfate pulping with addition of sodium borohydride. *Cellulose Chem. Technol.*, (3), (1976), 357-78.

Du Plooy, A., Dunn, C., Grimbeek, E., Wingfield, M., Biopulping of Sugarcane Bagasse: Improvement of the semi-alkaline sulphite-anthraquinone Process., 2(3), (1998), B53-55.

Ebringerova, A. ve Kosikova, B., Properties and distribution of lignin and polysaccharides in the whole tree mass of Spruce (*Picea abies*), Drevarsky Vyskum, 126, 55-63. (1990).

Eggert, C., Temp, U., Dean, J., Eriksson, K., The lignolytic system of white rot fungus *Pycnocarpus cinnabarinus*: purification and characterization of the laccase, Appl. Environ. Microbiol, (62), (1996), 1151-58.

El-Masry, A.M., Mostafa, N.Y.S., Hassan, H.A., Abou-State, M.A., Formamide and dimethylformamide and their effects on bagasse dissolving pulps, Cellulose Chemistry and technology, 32, (1998), 433-440.

Eroğlu, H., O<sub>2</sub>-NaOH yöntemiyle buğday (*Triticum aestivum* L.) saplarından kağıt hamuru elde etme olanaklarının araştırılması, Doçentlik Tezi, Trabzon, (1980).

Eroğlu, H., Oksijen alkali yöntemiyle odun yongalarının pişirilmesi ve kağıt hamurlarının ağartılması, KTÜ Orman Fakóltesi Dergisi, Sayı 2, Trabzon, (1981), 314-315.

Eroğlu, H., Usta, M., , Aksöğüt (*Salix alba* L.) Odunlarının kağıt endüstrisinde değerlendirilmesi üzerine araştırmalar, DOĞA TÜBİTAK Tar. Ve Or. Dergisi, Cilt 13, Sayı 2 (1989), 235-245.

Eroğlu, H. Soda-Oksijen-Antrakınon yöntemiyle buğday (*Triticum aestivum* L.) saplarından kağıt hamuru üretimi ve soda-oksijen yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının oksijen alkali yöntemiyle ağartılması, KTÜ Orman Fakóltesi, Trabzon. (1986).

Eroğlu, H., *Kağıt Hamuru ve Kağıt Fiziđi Ders Notlan*, Z.K.Ü., Orman Fakóltesi Yayın No:27. (2003).

FAO, *Faostat*. [Online] Adres: <http://faostat.fao.org/site/630/default.aspx> [Erişim Tarihi 20 Mayıs 2013].

Fengel, D. ve Wegener, G., Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin-New York, (1989).

Fetterly, N. Hache, M. Crowley, T. North American Mill Experiences with DBI, TAPPI Pulp./Process Prod. Qual. Conf. Proceedings of the 2000 TAPPI Pulping/Process and Product Quality Process. 11/05-08/00, Boston, MA, United States, (2000), 407-412.

Fleming, B.I., Bolker, H.I., Kubes, G.J. ve McLeod, J.M., Tappi, (1980). 63(11), 73-77.

Froehner, S.C., Eriksson, K.E., Purification and properties of *Neurospora crassa* laccase. *J. Bacteriol*, (1974), 458-65.

Gallerstedt, G. ve Lindfors, E.L., Structure changes in lignin during kraft pulping, *Holzforschung*, 38, (1984), 151-158.

Gamerith, G., Groicher, R., Zeilinger, S., Herzog, P., Kubicek, C.P., Cellulase-Poor Xylanases Produced by *Trichoderma reesei* RUTC-30 on Hemicellulase Substrates. *Appl Microbiol Biotechnol*, 38, (1992), 315-322.

Gessesse, A., Purification and characterization of two raw –starch-digesting thermostable  $\alpha$ -amylase from a thermophilic *Bacillus*. *Enzyme microb Technol*, 25, (1999), 433-438.

Gullichsen, J.. Fiber Line Operations. In: Chemical Pulping, Book 6A, (Gullichsen, J. and Fogelholm, C-J. ends.) Tappi papermaking science and technology series, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, (1999), A19–60.

Gullichsen, J. ve Fogelholm, C.J., Chemical pulping, papermaking science and technology series, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, (2000).

Gullichsen, J., Fogelholm, C-J., Chemical pulping, 6B, papermaking science and technology, published by fabet oy published in cooperation with the finnish paper engineers association and TAPPI, Finland, (2000).

Gücüş, M.O., *Titrek kavak (P. tremula L.) odunundan soda yöntemi ile kağıt hamuru üretimine sodyum borhidrür ve antrakininonun etkisi. Y. lisans tezi.* Bartın: Zonguldak Karaelmas Üniversitesi. (2007).

Hafizoğlu, H.. Orman Ürünleri Kimyası, KTÜ. Orman Fakültesi, KTÜ Basımevi, Fakülte Yayın No. 52, Trabzon, (1982), 245

Hartler, N. ve Onisko, W., *Swensk Papperstid*, 65(22), (1962), 95-100.

He, Z. Ni, Y. Zhang, E. Further Understanding of sodium borohydride assisted peroxide bleaching of mechanical pulps (the P<sub>R</sub> process), *Appita J.*, 58( 1), (2005), 72-76.

Hiol, A., Jonzo, M. D., Rugani, N., Druet, D., Sadra, L., Comeau, L.C., Purification and characterization of an extracellular lipase from thermophilic *rhizopus oryzae* strain isolated from palm fruit. *Enzyme and microbial technology*, 26, (2000), 421-430.

Huijgen, W.J.J., van der Laan, R.R., Reith, J.H., 2008. Modified organosolv as a fractionation process of lignocellulosic biomass for co-production of fuels and chemicals. *Proceedings of the 16th European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain; (2008)*, 1651-1655.

Igarashi, K., Hatada, Y., Hagihara, H., Saeki, K., Takaiwa, S., Kobayashi, T., and Ito, S., Enzymatic properties of a novel liquefying  $\alpha$ - amylase from an alkaliphilic *bacillus* isolate and entire nucleotide and amino acid sequences. *Applied and environmental microbiology.*, (1998), 3282-3289.

Ito, S., Alkaline Cellulases From Alkaliphilic Bacillus: Enzymatic properties, genetics, and application to detergents. *Extremophiles*, 1, (1997), 61-66.

Jian, Z., Xuezhai, L., Yinbo, Q. Application of enzymes in producing bleached pulp from wheat straw, *Bioresource Technology*, 97(13), (2006), 1470-1476.

Jiang, J. E. Extended delignification of southern pine with anthraquinone and polysulfide, *Tappi Journal*, 78(2), ( 1995), 126–132.

Johansson, A., Aaltonen, O. ve Ylinen, P., Organosolv pulping methods and pulping properties, *Biomass*, 13(15), (1987), 45-52.

Juan, R. Q. Alkaline peroxide pretreatment in the sugar cane bagasse chemimechanical pulping, *Pulping Conference Proceedings*, (1991).

Kıran, Ö.E., Çömlekçioğlu, U., Dostbil, N., Some Microbial enzymes and usage fields in industry, *KSU., Journal Of Science And Engineering*, 9(1), (2006).

Kırcı, H., Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, KTU. Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No: 63, Trabzon. (2000).

Kırcı, H., , Yalancı Akasya (*Robinia Pseudoacacia L.*) Odunun kağıt endüstrisinde değerlendirilme olanakları, *Yüksek Lisans Tezi*, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon. (1987).

Kirk, T. K. Advances in biotechnology in pulp and paper manufacture overview of The 1989 International Conference, *Tappi Journal*, 72(5), (1989), 33–43.

Klungness H.J., Akhtar, M., Synthesis of pulping processes with fiber loading methods for lightweight papers. TAPPI Fall Technical Conference: Engineering, Pulping & PCE&I. Atlanta, GA: TAPPI Pres. (2003).

Kordsachia, O., Wandinger, B., Patt, R., Some Investigations an ASAM Pulping and chlorine free bleaching of eucalyptus from Spain, *Holz als Roh und Werkstoff*, 50, (1992), 85-91.

Kocurek, M.A., Alkaline Pulping, Tappi, Atlanta, USA, (1989).

Korkut S., As, N., Akgül, M., Çöpür, Y., Büyüksarı, Ü., , Türk Fındığı (*Corylus colurna L.*)’nın fiziksel, mekanik, kurutma ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, Proje No: 1050531, TUBİTAK Projesi Sonuç Raporu. (2009).

Krishna, Hari., S., Sekhar , K.C., Suresh Babu, J., Srirami Reddy, D., Studies on The production and application of cellulase from *trichoderma reesi* QM-9414. *Bioprocess Engineering*, 22, (2000), 467-470.

- Kubes, G., Fleming, B.I., MacLeod, J.M. ve Bolker, H.I., Viscosities of unbleached alkaline pulps. II. The G-Factor, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 3(3), (1983), 313-333.
- Kuduban, E. , Anadolu Kestanesi (*Castanea sativa* L.) Odun ve Kapuğunun Kimyasal Bileşimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, K.T.Ü., Trabzon. (1996).
- Kleinert, T.N., Organosolv Pulping with Aqueous Alcohols, *Tappi J.*, 57, (1974), 99-102.
- Leary, G., Wong, D and Giampaolo; The bleaching of mechanical pulps with oxygen and borohydride, 51, (1997), 445-451.
- Lee, B.H., *Fundamentals of Biotechnology*, VCH Publishers, USA, (1996), 431.
- Lierop, B. V., A. Skothos, and N. Liebergott. The Technology of chemical pulp bleaching, Chapter 5., Ozone Delignification, 323-340, *Pulp Bleaching: Principles and Practice* (Eds: Carlton W. Dence and Douglas W. Reeve, Atlanta, (1996), 868.
- Lin, J., Ndlovu, L.M., Singh, S., and Pillay, B., Purification and biochemical characteristics of B-DXylanase From a Thermophilic Fungus, *Thermomyces lanuginosus*-SSBP. *Biotechnol. Appl. Biochem*, 30, (1999), 73-79.
- Marton, R., Goff, S., Brawn, A.F., Grazow, S., *Tappi*. (1969).
- Marbach, I., Harel, E., Mayer, A.M., Molecular properties of extracellular *Botrytis cinerea* laccase. *Phytochemistry*, 13 (1984), 2713–2717.
- Martin-Smapedro, R., Villar, J.C., Eugenio, M.E., Biobleaching of Eucalyptus globulus kraft pulps: Comparison between pulps obtained from exploded and non-exploded chips. *Bioresource Technology*, (102), (2011), 4530-35.
- Mohiuddin, G., Rashid, M., Rahman, M., Hasib, S.A., Biopulping of whole Jute plant in soda-anthraquinone (AQ) and Kraft Processes. *Tappi Journal*, 4(3), (2005).

Niku-Paavola, K.E., Salola, P., Raunio, V., Lignolytic enzymes of the white rot fungus *Phlebia radiata*. *J. Biochem.*, 254, (1988), 877-84.

Niehaus, F., Bertoldo, C., Kahler, M., Antranikian, G., Extremophiles As a Source of Novel Enzymes For Industrial Application. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 51, (1999), 711-729.

Ohhira, Y.; Wakai, M. Effects of enzymes on beating and their application to specialty paper. *Pulp and Paper Research Conference: Proceedings*, 2-5 (1994).

Özpeker, Ö, NaBH<sub>4</sub> Yataklarının Değerlendirilmesi Türkiye NaBH<sub>4</sub> Yatakları, Workshop, İ.T.Ü., Maden Fakültesi, (2001), 57-68

Pan, X., Gilkes, N., Kadla, J.F., Pye, K., Saka, S., Gregg, D., Ehara, K., Xie, D., Lam, D., Saddler, J.N., Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: optimization of process yields. *Biotechnol. Bioeng.*, 94, (2006), 851-861.

Parthasarathy V.R., Oxidation of loblolly pine (*Pinus taeda* L) with alkaline hydrogen peroxide prior to Soda AQ pulping. *Phd Thesis NCSU*, (1987).

Patt, R., Kordsachia, O., Schubert, H. L., Laboratory and Pilot Plant Scale ASAM Pulping of soft and hardwoods and chlorine free bleaching of the resulting pulps, *Proc. Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compan. 2ND.*, 3, (1992), 56-71.

Pehlivan, Y., Çetinkaya, M., Bor ve Temiz Enerji Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı, Fatih Ü., İstanbul, (2003), 1-2-3.

Pettersson, S. E. and Rydholm, S. A. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. Part 3. *Svensk Papperstiding.*, 64(1), (1961), 4-17

Poppius, K., Laamanen, L., Sundquist, J., Wartiovaara, I., Kakuziomaki, S., Bleached Pulp by Peroxyacid/Alkaline Peroxide delignification, *Paperi Ja Puu*, 68, 2, (1986), 87-92.



Puchart, V., Katapodis, P., Biely, P., Kremnický, L., Christakopoulos, P., Vrsanska, M., Kekos, D., Macris, B. J., and Bhat, M.K., Production of xylanases, mannanases, and pectinases by the thermophilic fungus *thermomyces lanuginosus*. *Enzyme And Microbial Technology*, 24, (1998), 355-361.

Radley, J.A., Production of Microbial Amyolytic Enzymes : Starch Production Technology (L.A. Underkofler Editor). Chapter 16., Applied science publisher Ltd., England, (1976). 295-309.

Ramos, J. Paulino, L. Turrado, J. Davalos, F. Rivera, J. Young, R. Surface treatment of chemithermomechanical pulp (CTMP) to Prevent Brightness Reversion, *Cellul Chem Technol* 37, No. 1-2, (2003), 95-115.

Robison, D. J. APMP (Alkaline Peroxide Mechanical Pulping) Pulps from Non-Wood Fibers Part 3: Bagasse, *Pulping Conference Proceedings* (2001).

Rogalski, J., Lundell, T., Leonowicz, A., Hatakka, A., Production of laccase, lignin peroxidase and manganese-dependent peroxidase by various strains of *Trametes versicolor* depending on culture conditions. *Acta Microbiol. Pol.*, 40, (1991), 221-34.

Ryhdolm, R.A., *Pulping Processes*, Interscience Publishers, London, UK, (1965).

Sabourin, M. J., Presley, J. R. Low chemical alkaline peroxide TMP - A Means of Upgrading Newsprint Mills, *Pulping Conference Proceedings* (1992).

Salles, B.C., Cunha, R.B., Fontes, W., Sousa, M.V., Filho, E.X.F., Purification and characterization of a new Xylanase from *Acrophialophora nainiana*. *Journal of Biotechnology.*, 81, (2000), 199-204

Saloheimo, A., Henrissat, B., Hoffren, A-M., Teleman, O., Penttila, A., A novel Small endoglucanase gene, *egl5*, from *trichoderma reesei* Isolated by Expression in Yeast. *Mol Microbiol*, 13, (1994), 219-228.

Samuelson O. and Stolpe L. Aldnic Acid End Groups in Cellulose After Oxygen Bleaching I. Model Experiment s with Hydrocellulose Tappi, 52(9) (1969). 179-1711.

Sannia, G., Giardina, P., Luna, M., Rossi, M., Buonocore, V., Laccase from pleurotus ostreatus. *Biotechnol. Lett.*, 8, (1986), 797-800.

Sanyer, N. Laundire, J. E. Factors Affecting yield Increase and fiber quality in polysulfide pulping of loblolly Pine, Other Softwoods, and Red Oak, Tappi Journal, 47(1), (1964), 640–652.

Schneider, P., Caspersen, M.B., Mondorf, K., Halkier, T., Skov, L.K., Ostergaard, P.R., Brown, K.M., Brown, S.H., Xu, F., Characterization of a Coprinus cinereus laccase. *Enzyme Microbial. Technol.*, 25, (1999), 502-08.

Sekawin, M., Poplar breeding in northern Italy, including Populus deltoides. Proceedings: Symposium on Eastern Cottonwood and Related Species: osium on Eastern Cottonwood and Related Species, (1976), 170-175

Shamim; A., Rupesh, J., Rajeev, M., Prasad, K.D.; Arora, S.S. Enzymatic treatment on chemical pulp in beating/ refining process- An attempt towards energy conservation, IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association, 18(3), (2006), 127-132.

Sierra-Alvarez, R., Tjeerdsma, B. F., Organosolv Pulping of Poplar Wood from short-rotation intensive culture plantations, wood and fiber science, 27 (4), (1995), 395-401.

Sjöström, E., Wood Chemistry fundamentals and paper technology, Joint Textbook Committe of The Paper Industry, Tappi and CPPA, (1993). 69-75.

Smook, G.A., Handbook for pulp and paper technologists, Angulus Wilde Publications, Vancouver, Bellingham, (2000).

Surewicz, W., Wandelt, P., Comparison of delignification selectivity of softwood in different pulping processes, Paper, World Res. Devt. No: ( 1976). 57, 61, 68.

Sue Ann Quick MSc. Thesis NCSU (1999).

Swaney R., Akhtar, M., Horn, E., Lentz, M., Klungness H.J., Sabourn, M., Oksalik acid pretreatment for mechanical pulping Greatly Improves Paper Strength While Maintaining Scattering Power and Reducing Shives and Triglycerides (2001).

Tank, T., , Türkiye Kayın ve Gürgen Türlerinin NSSC (Nötral Sülfite Yarıkimyasal ) Metodu ile Değerlendirilmesi, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, No: 2326/231, (1978), 97.

Tank, T., , Selüloz Üretimi Bakımından Doğu Çınarı (*Platanus orientalis* L.) Odununun Bazı Özellikleri Üzerine Araştırmalar, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, No:2779/290, (1980), 77.

Teeri, T.T., Lehtovaara, P., Kauppinen, S., Salovuori, I., Knowles, J., Homologous Domains in *Trichoderma reesei* Cellulolytic Enzymes: Gene Sequence and Expression of Cellobiohydrolase II. *Genes*. (1990), 51: 43-52.

Tomme, P., Warren, R.A., Gilkes, N.R., Cellulose hydrolysis by bacteria and fungi. *Adv Microb Physio.*, 1 37 (1995), 1-81.

Tutuş, A. Buğday (*Triticum aestivum* L.) saplarından kağıt hamuru üretiminde kullanılan soda-oksijen, soda-antrakınon ve soda yöntemlerinin silis problemi ve diğer yönlerden karşılaştırılması, *Doktora Tezi*, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın. (2000).

Tuncer, M., Lakkaz, kısım 1: yapısı, katalitik özellikleri ve dağılımları. Mersin: Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü. (2010), 1-46.

Tutuş, A., Borlu bileşiklerin kağıt hamuru üretimi ve ağartmada kullanılması, I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, (2005), 399-404.

Usta, M., Sülfat pişirmesinde açığa çıkan toplam indirgenmiş kükürt (TRS) bileşiklerinin oksijenle yükseltgenmesi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, Trabzon, (1989).

- Venemark, E. Some Ideas on Polysulfide Pulping, *Svensk Papper Stidn.*, (1964).67:157.
- Wise, L.E. ve John, E.C.:, *Wood Chemistry*, 2. Ed.,1-2, Reinhold Publication co., New York, USA., (1952).
- Wiseman, A., *Handbook of enzymes biotechnology*. Second Edition. Chapter 3. The Application of Enzymes in Industry p. (1987). 274-373.
- Wong, K.Y., Richardson, J.D., and Mansfield, S.D., Enzymatic treatment of mechanical pulp fibers for improving papermaking properties. *Biotechnol. Prg.*, 16, (2000), 1025-1029.
- Viikari, L., Ranua, M., Kantelinen, A., Sundguist, J., Linko, M., *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. Stockholm, Sweeden. (1986).
- Wood, D.A., Production, purification and properties of extracellular laccase of *Agaricus bisporus*. *J. Gen. Microbiol.*, 117, (1980), 327-38.
- Yamaguchi, H.; Yaguchi, T. Fiber Beating with Enzyme Pretreatment Source: 50th Appita Annual General Conference, 1996: Proceedings, 1, (1996), 91-96.
- Young, R.A., Davis, J.L., Wisemann, E.B., Bariel, K., Organic acid pulping of wood-an overview of applications, *Proceeding of International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Vancouver, B.C., (1985), 169-177.
- Young, R.A., Davis, J.L., Organic acid pulping of wood-acetic acid pulping of Aspen, *Holzforschung*, 40, (1986), 99-107.
- Zeman, N.W. and Mccrea, J.M., Alpha-amylase Production Using a Recombinant DNA Organism. *Cereal Foods World*, 30(1), (1985), 777-780.
- Zhan, J., Mundt, C.C., McDonald, B.A., Using RFLPs to assess temporal variation and estimate the number of ascospores that initiate epidemics in field populations of *Mycosphaerella graminicola*, *Phytopathology*, 91, (2001), 1011–1017.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı: DEMİR SERKAN  
Uyruğu: T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : EMİNÖNÜ 1988  
Telefon : 0537 5026995  
Faks :  
E-posta : serkandemir@duzce.edu.tr

## Eğitim

<i>Derece</i>	<i>Eğitim Birimi</i>	<i>Mezuniyet tarihi</i>
Yüksek Lisans	DÜZCE ÜNİVERSİTESİ	2013
Lisans	DÜZCE ÜNİVERSİTESİ	2010
Lise	KADRIYE MOROĞLU LİSESİ	2005

## İş Deneyimi

<i>Yıl</i>	<i>Yer</i>	<i>Görev</i>
2011-2013	DÜZCE ÜNİVERSİTESİ	TÜBİTAK PROJE ASİSTANI

## Yabancı Dil

İngilizce (ÜDS/KPDS/TOEFL : .....)

## Yayınlar