



**DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KANOLA (*Brassica napus* L.) SAPLARINDAN
MODİFİYE KRAFT YÖNTEMİ İLE
KAĞIT HAMURU VE KAĞIT ÜRETİMİ ÜZERİNE
BİR ARAŞTIRMA**

İlyas ERDÖNMEZ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**OCAK 2010
DÜZCE**

İlyas ERDÖNMEZ tarafından hazırlanan “Kanola (*Brassica napus* L.) Saplarından Modifiye Kraft Yöntemi ile Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretimi Üzerine Bir Araştırma” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mehmet AKGÜL

Tez Danışmanı

DÜ. FBE Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Ahmet TUTUŞ

Tez Danışmanı

KSÜ FBE Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma jürimiz tarafından oy birliği ile DÜ FBE Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mehmet AKGÜL (Başkan)

Orman Endüstri Mühendisliği, Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Ahmet TUTUŞ

Orman Endüstri Mühendisliği, KSÜ

Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR

Orman Endüstri Mühendisliği, Düzce Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Saim ATEŞ

Orman Endüstri Mühendisliği, Kastamonu Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Selim ŞEN

Orman Endüstri Mühendisliği, Düzce Üniversitesi

15.01.2010

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Refik KARAGÜL

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Kanola (*Brassica napus* L.) Saplarından Modifiye Kraft Yöntemi ile Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretimi Üzerine Bir Araştırma” başlıklı bu çalışma Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek Lisans Tez çalışmalarım boyunca gösterdikleri her türlü destek ve yardımlardan dolayı çok değerli hocalarım Doç. Dr. Mehmet AKGÜL ve Doç. Dr. Ahmet TUTUŞ’a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen Selim ŞAH ve Hüseyin Serdar GÜVEN arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi yönetimine teşekkürü borç bilirim.

Ocak, 2010

İlyas ERDÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

sayfa

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZ	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. KANOLA (<i>Brassica napus</i> L.)	3
2.1.1. Kanola (<i>Brassica napus</i> L.) Tarımı	4
2.1.2. Kanola (<i>Brassica napus</i> L.)'nın Tarihçesi	4
2.1.3. Ülkemizde Kanola (<i>Brassica napus</i> L.) Tarımının Önemi	5
2.1.4. Dünya Yağlı Tohumlar Üretim Verileri	6
2.1.5. Türkiye Yağlı Tohumlar Ekiliş ve Üretim verileri	7
2.1.6. Türkiye'de Kanola (<i>Brassica napus</i> L.) Üretim Olanakları	7
2.1.7. Kanola (<i>Brassica napus</i> L.) Hastalık ve Zararlıları	8
2.1.8. Kanolanın (<i>Brassica napus</i> L.) Kullanıldığı Alanlar	9
2.1.9. Kanolanın (<i>Brassica napus</i> L.) İklim ve Toprak İstekleri	9
2.1.10. Türkiye'de Kanola (<i>Brassica napus</i> L.) Üretimi	10
2.2. HÜCRE ÇEPERİ BİLEŞENLERİ	11
2.2.1. Hücre Çeperinin Yapısı ve Tabakaları	12
2.2.1.1. Selüloz	13
2.2.1.2. Hemiselüloz	15
2.2.1.3. Lignin	15
2.2.1.4. Odun Ekstraktifleri	16
2.3. KAĞIDIN TARİHÇESİ	17
2.3.1. Dünyada Kağıtçılığın Tarihçesi	17
2.3.2. Türkiye'de Kağıtçılığın Tarihçesi	20
2.3.3. Türkiye Kağıt-Karton Sanayinin Durumu	21

2.4. ODUN DIŞI BİTKİLERDEN KAĞIT HAMURU ÜRETİM YÖNTEMLERİ	23
2.5. KİMYASAL HAMUR ÜRETİMİ	26
2.5.1. Kraft (Sülfat) Kağıt Hamuru Pişirme Yöntemi	29
2.5.2. Kimyasal Kağıt Hamuru Üretimi Sırasında Meydana Gelen ve Verim Kaybına Neden Olan Reaksiyonlar	30
2.5.2.1. Soyulma reaksiyonları	31
2.5.2.2. Hidroliz reaksiyonları	35
2.5.3. Kraft Kağıt Hamuru Üretim Yönteminde Verim ve Direnç Özelliklerini İyileştirme Çalışmaları	39
2.5.3.1. Borlu Bileşiklerin Kullanım Alanları ve Kağıt Hamuru Pişirmede Kullanılması	44
2.5.3.2. Sodyum Borhidrür (NaBH ₄)'ün Kraft Pişirmesine Etkisi	45
2.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	50
3. MATERYAL VE YÖNTEM	55
3.1. MATERYAL	55
3.1.1. Araştırma Materyalinin Üretim Potansiyeli ve Seçimi	55
3.2. YÖNTEM	57
3.2.1. Araştırmalar İçin Kanola Sapları Örneklerinin Hazırlanması	57
3.2.2. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler	57
3.2.3. Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı	58
3.2.4. Kappa Numarasının Tayini	60
3.2.5. Hamur Viskozitesinin ve Polimerizasyon Derecesinin Tayini	60
3.2.6. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler	61
3.2.7. İstatistiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler	62
4. BULGULAR	63
4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular	63
4.1.2. Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Kağıt Hamuru Verimleri ve Schopper Değerlerine Ait Bulgular	64
4.3. Kanola Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bazı Kimyasal Bulgular	65

4.4. Kanola Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Elde Edilen Kağıtların Fiziksel Özelliklerine Ait Bulgular	66
4.5. Kanola Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Elde Edilen Kağıtların Optik Özelliklerine Ait Bulgular	67
4.6. Pişirme Koşullarının Toplam Verim Üzerine Etkisi	68
4.6.1. Aktif Alkali Oranının Toplam Verim Üzerine Etkisi	68
4.6.2. Sodyumborhidrür Oranının Toplam Verim Üzerine Etkisi	69
4.6.3. Sülfidite Oranının Toplam Verim Üzerine Etkisi	71
4.7. Pişirme Koşullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi	72
4.7.1. Aktif Alkali Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi	74
4.7.2. Sodyumborhidrür Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi	74
4.7.3. Sülfidite Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi	74
4.8. Pişirme Koşullarının Hamurun Viskozitesi ve Polimerizasyon Derecesi (DP) Üzerine Etkisi	75
4.8.1. Aktif Alkali Oranının Hamur Viskozitesi ve DP' si Üzerine Etkisi	78
4.8.2. Sodyumborhidrür Oranının Hamur Viskozite ve DP'sine Etkisi	78
4.8.3. Sülfidite Oranının Hamur Viskozitesi ve DP' si Üzerine Etkisi	79
4.9. Pişirme Koşullarının Kağıtların Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi	79
4.10. Pişirme Koşullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	80
4.10.1. Aktif Alkali Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	82
4.10.2. Sodyumborhidrür Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	82
4.10.3. Sülfidite Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	82
4.11. Pişirme Koşullarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	84
4.11.1. Aktif Alkali Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	84
4.11.2. Sodyumborhidrür Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	86
4.11.3. Sülfidite Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	87
4.12. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi	87
4.12.1. Aktif Alkali Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi	89
4.12.2. Sodyumborhidrür Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi	89
4.12.3. Sülfidite Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi	89

4.13. Pişirme Koşullarının Parlaklık Üzerine Etkisi	90
4.13.1. Aktif Alkali Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi	91
4.13.2. Sodyumborhidrür Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi	93
4.13.3. Sülfidite Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi	93
4.14. Pişirme Koşullarının Opaklık Üzerine Etkisi	94
4.14.1. Aktif Alkali Oranının Opaklık Üzerine Etkisi	95
4.14.2. Sodyumborhidrür Oranının Opaklık Üzerine Etkisi	97
4.14.3. Sülfidite Oranının Opaklık Üzerine Etkisi	97
4.15. Pişirme Koşullarının Beyazlık Üzerine Etkisi	98
4.15.1. Aktif Alkali Oranının Beyazlık Üzerine Etkisi	98
4.15.2. Sodyumborhidrür Oranının Beyazlık Üzerine Etkisi	100
4.15.3. Sülfidite Oranının Beyazlık Üzerine Etkisi	100
4.16. Pişirme Koşullarının Sarılık Üzerine Etkisi	101
4.16.1. Aktif Alkali Oranının Sarılık Üzerine Etkisi	101
4.16.2. Sodyumborhidrür Oranının Sarılık Üzerine Etkisi	103
4.16.3. Sülfidite Oranının Sarılık Üzerine Etkisi	103
5.TARTIŞMA VE SONUÇ	104
KAYNAKLAR	107
EKLER	111
ÖZGEÇMİŞ	112

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>sayfa</u>
Şekil 2.1. Kanola (<i>Brassica napus</i> L.) Bitkisi Çiçeği	5
Şekil 2.2. Kanola (<i>Brassica napus</i> L.) Bitkisi Tohumları	8
Şekil 2.3. Selüloz Molekül Zinciri	13
Şekil 2.4. Beykoz Hamidiye Kağıt Fabrikası	20
Şekil 2.5. Odun Yongalarının Delignifikasyonunda Farklı Evreler	26
Şekil 1.6. Ligninin Uzaklaştırılma Derecesine Bağlı Olarak Toplam ve Elenmiş Verim Oranındaki Değişim	28
Şekil 2.7. Galaktoglukomannan Molekülü	33
Şekil 2.8. Soyulma Mekanizması (1).	33
Şekil 2.9. Soyulma Mekanizması (2).	33
Şekil 2.10. Soyulma Mekanizması (3).	34
Şekil 2.11. Soyulma Mekanizması (4).	34
Şekil 2.12. Soyulma Mekanizması (5).	34
Şekil 2.13. Soyulma Mekanizması (6).	34
Şekil 2.14. Soyulma (peeling) Reaksiyonunun Bitişi.	34
Şekil 2.15. Alkalen Hidroliz (1)	36
Şekil 2.16. Alkalen Hidroliz (2)	36
Şekil 2.17. Alkalen Hidroliz (3)	36
Şekil 2.18. Alkalen Hidroliz (4)	36
Şekil 2.19. Alkalen Hidrolizi (5)	36
Şekil 2.20. NaBH ₄ ' ün Aldehit Keton Gruplarını Hidroksil Grubuna İndirgeme Reaksiyonu	41
Şekil 2.21. Sodyum Borhidrür İndirgeme Reaksiyonu	46
Şekil 2.22. Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları	48
Şekil 2.23. Antrakinonun(AQ) Oksidasyonu (1)	48
Şekil 2.24. Antrakinonun(AQ) Oksidasyonu (2)	48
Şekil 2.25. Pişirme Sıcaklığının Delignifikasyon ve Karbonhidrat Kaybına Etkisi	49
Şekil 4.1. Kanola Saplarının Kimyasal Analiz Sonuçları	63
Şekil 4.2. Pişirme Koşullarının Toplam Hamur Verimi Üzerine Etkileri	69
Şekil 4.3. Kraft-Sodyumborhidrür Metodunda Farklı Pişirme Koşullarının Hamurun Kappa Numarası Üzerine Etkileri	73
Şekil 4.4. Pişirme Koşullarının Hamurun Viskozitesi ve Polimerizasyon Derecesi (DP) Üzerine Etkisi	76
Şekil 4.5. Pişirme Koşullarının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi	77
Şekil 4.6. Pişirme Koşullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	81
Şekil 4.7. Pişirme Koşullarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	85
Şekil 4.8. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi	88
Şekil 4.9. Pişirme Koşullarının Parlaklık Üzerine Etkisi	92
Şekil 4.10. Pişirme Koşullarının Opaklık Üzerine Etkisi	96
Şekil 4.11. Pişirme Koşullarının Beyazlık Üzerine Etkisi	99
Şekil 4.12. Pişirme Koşullarının Sarılık Üzerine Etkisi	102

ÇİZELGE LİSTESİ

sayfa

Çizelge 2.1. Dünya Yağlı Tohumlar Ekilim Alanı	6
Çizelge 2.2. Dünya Yağlı Tohumlar Üretimi	6
Çizelge 2.3. Türkiye Yağlı Tohumlar Ekilim ve Üretim Verileri	7
Çizelge 2.4. Türkiye Kanola Bitkisi Ekim Alanı, Üretim ve Verim Miktarı	10
Çizelge 2.5. 2004-2008 Yılları Arasında Türkiye'nin Kağıt ve Karton Üretimi	22
Çizelge 2.6. 2004-2008 Yılları Arasında Türkiye'nin Kağıt ve Karton Üretimi	22
Çizelge 2.7. 2004-2008 Yılları Arası Türkiye'nin Kişi Başına Kağıt ve Karton Tüketimi ve Dünya Sıralamasındaki Yeri	23
Çizelge 2.8. Sülfat (kraft) Pişirmesi Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar, Sonuçları ve Elde Edilen Hamurun Kalitesi Üzerine Etkileri	38
Çizelge 3.1. Kanola Saplarından Kraft-NaBH ₄ Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Pişirme Koşulları	59
Çizelge 4.1. Kanola Saplarının Kimyasal Analiz Sonuçları	63
Çizelge 4.2. Kanola Saplarından Kraft-NaBH ₄ Yöntemliye Elde Edilen Hamurların Verimleri ve Schopper Değerleri	64
Çizelge 4.3. Kanola Saplarından Kraft-NaBH ₄ Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretiminde, Pişirme Koşulları ve Elde Edilen Hamurların Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri	65
Çizelge 4.4. Kanola Saplarından Kraft-NaBH ₄ Yöntemiyle Elde Edilen Kağıtların Fiziksel Özellikleri	66
Çizelge 4.5. Kanola Saplarından Kraft-NaBH ₄ Yöntemliye Elde Edilen Hamurların Optik Özellikleri	67
Çizelge 4.6. Kraft-Sodyumborhidrür Metodunda Farklı Pişirme Koşullarının Hamur Verimi Üzerine Etkileri	68
Çizelge 4.7. Kraft-Sodyumborhidrür Metodunda Farklı Pişirme Koşullarının Hamurun Kappa Numarası Üzerine Etkileri	72
Çizelge 4.8. Kraft-NaBH ₄ Metodunda Farklı Pişirme Koşullarının Hamurun Polimerizasyon Derecesi (DP) Üzerine Etkileri	75
Çizelge 4.9. Kraft-Sodyumborhidrür Metodunda Farklı Pişirme Koşullarının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkileri	75
Çizelge 4.10. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Kopma Uzunluğu Üzerine Etkileri	80
Çizelge 4.11. Pişirme Koşullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları	83
Çizelge 4.12. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Yırtılma İndisi Üzerine Etkileri	84
Çizelge 4.13. Pişirme Koşullarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları	86
Çizelge 4.14. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Patlama İndisi Üzerine Etkileri	87
Çizelge 4.15. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları	90

Çizelge 4.16. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Parlaklığı Üzerine Etkileri	91
Çizelge 4.17. Pişirme Koşullarının Parlaklık Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları	94
Çizelge 4.18. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Opaklığı Üzerine Etkileri	95
Çizelge 4.19. Pişirme Koşullarının Opaklık Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları	97
Çizelge 4.20. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Beyazlığı Üzerine Etkileri	98
Çizelge 4.21. Pişirme Koşullarının Beyazlık Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları	100
Çizelge 4.22. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Sarılığı Üzerine Etkileri	101
Çizelge 4.23. Pişirme Koşullarının Sarılık Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları	103
Çizelge 5.1. Kraft-NaBH ₄ Pişirme Yöntemine Ait Optimum Toplu Sonuçlar ..	105

SEMBOL LİSTESİ

m	:	Metre
cm	:	Santimetre
mm	:	Milimetre
cm³	:	Santimetreküp
m²	:	metrekare
ml	:	Mililitre
g	:	Gram
mN	:	Milnewton
ppm	:	Miligram/litre
kP	:	kilopaskal
l	:	Litre
pH	:	Asitlik ve bazlık derecesi
NaBH₄	:	Sodyumborhidrür
α	:	Alfa
N	:	Normalite
ISO	:	Uluslararası Standart Organizasyonu
TAPPI	:	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
DP	:	Polimerizasyon derecesi
TÜİK	:	Türkiye İstatistik Kurumu

**KANOLA (*Brassica napus L.*) SAPLARINDAN MODİFİYE KRAFT YÖNTEMİ İLE KAĞIT HAMURU VE KAĞIT ÜRETİMİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA
(Yüksek Lisans Tezi)**

İlyas ERDÖNMEZ

**DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2010**

ÖZ

Bu çalışmada, Türkiye’de yetişen kanola (*Brassica napus L.*) bitkisi saplarının kimyasal analizi yapılmıştır.

Kanola saplarının kimyasal analizinde; holoselüloz, alfa selüloz, selüloz, lignin, kül oranları ve alkol-benzen, soğuk su ve sıcak su çözünürlük oranları belirlenmiştir.

Bu çalışmada ayrıca, kraft-sodyumborhidrür (NaBH_4) yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde NaBH_4 ün hamur verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Optimum hamur üretim koşullarını belirlemek için 21 adet pişirme denemesi yapılmıştır. En yüksek elenmiş hamur verimi ekonomiklikte göz önüne alındığında; sülfidite oranı %28, aktif alkali oranı %20, sıcaklık 150 °C, pişirme süresi 120 dakika, NaBH_4 oranı %0.5 ve çözelti/sap oranı 5/1 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, NaBH_4 ilavesinin toplam hamur verimini yaklaşık %9 oranında artırdığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kanola (*Brassica napus L.*) sapsarı, kraft, NaBH_4 , kağıt hamuru, kağıt

**THE INVESTIGATION ON PULP AND PAPER PRODUCTION WITH
MODIFIED KRAFT PULPING METHOD FROM CANOLA (*Brassica napus* L.)
STRAW
(M. Sc. Thesis)**

İlyas ERDÖNMEZ

**DUZCE UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2010**

ABSTRACT

In this study, chemical composition of canola (*Brassica napus* L.) straw growing in Turkey were investigated.

The ration of holocellulose, alpha cellulose, cellulose, lignin, ash, alcohol–benzene extractable, cold and hot water and 1% soda solubility from typical chemical composition of canola straw were determined.

Besides, in pulp production with kraft-sodium borohydride pulping method from canola straw and its effect on pulp yield was investigated. 21 trials performed for determination of optimum pulping condition. As a results of the data obtained, optimum kraft-NaBH₄ pulping condition were as follows; sulphidity charge on oven dry (o.d) raw material: 28%, active alkali charge (o.d raw material): 20%, sodium borohydride charge (o.d raw material): 0.5%, cooking temperature: 150 °C, time at maximum temperature: 120 minute, liquor to straw ratio: 5/1.

In conclusion, addition of NaBH₄ increased the screened yield of kraft pulp approximately 9%.

Key words: Canola (*Brassica napus* L.) straw, kraft, NaBH₄, pulp, paper

1. GİRİŞ

Lifsel yapıdaki hücrelerden oluşan odunsu ve otsu bitki materyallerinden değişik yöntemlerle liflerin serbest hale getirilmesiyle, kağıt yapımında kullanılan ve bir yarı mamul olan kağıt hamuru üretilir. Lignoselülozik yapıdaki her türlü bitki materyallerinden kağıt hamuru üretmek mümkündür, ancak her bir hammadde farklı bir lifsel karaktere sahiptir. Örneğin, iğne yapraklı ağaç odunları traheid olarak isimlendirilen uzun ve esnek olan lifleri sayesinde direnç özellikleri yüksek kağıt safihası oluşturduklarından kağıt hamuru üretiminde aranan bir hammadde konumundadır. Buna karşın, yapraklı ağaç odunları kısa, dar ve ekseriyetle rijit liflere sahip olduğundan, bu tür hammaddelerden yapılan hamurlar daha ziyade uzun lifli hamurlara katılarak yada oluklu mukavva ve karton yapımında değerlendirilmektedir.

Yıllık bitkilerden elde edilen hamurlar ise kullanılan hammadde türüne bağlı olarak çok değişik kullanım yerleri bulmuştur. Özellikle tarıma dayalı bir ekonomiye sahip olan ve orman kaynakları sınırlı olan ülkelerde tarımsal artıklar ile kültüre edilmiş veya edilmemiş yıllık bitkilerin kağıt hamuru üretiminde kullanımı üzerine artan oranda bir ilgi uyanmıştır.

Bunun esas nedeni aşağıdakilerden kaynaklanmaktadır (Atchison, 1989);

1. Orman kaynaklarının sınırlı oluşu nedeniyle kağıt sektörüne yeterli hammadde sunulamaması.
2. Tarımsal kaynaklı ve yeterince değerlendirilemeyen önemli miktardaki hammadde potansiyelinin mevcut oluşu.
3. Gelişmekte olan ülkelerde hızlı nüfus artışına paralel olarak kültürel ve endüstriyel kağıt talebinin hızlı artışı.

Endüstriyel faaliyetlerin çevreye zarar vermeyecek şekilde düzenlenmesi, ormanların korunması, insanların gelecekte sağlıklı ve mutlu olacakları bir ortamda yaşayabilmesi için çevreye uygun yeni teknolojilerin geliştirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Orman ürünleri endüstrisinde birçok araştırmacı bu sahada önemli çalışmalar yapmaktadır. Bu amaçla; Orman ürünleri endüstrisinde çevreye uyumlu teknolojilerin geliştirilmesi, Tarımsal artıkların ve yıllık bitkilerin Orman ürünleri endüstrisinde kullanılması ve bu konuda karşılaşılan sorunların çözülmesiyle kullanım oranının artırılması gibi konularda çalışmalar yapılmaktadır (Atchison, 1989).

Kağıt sanayisinin hammadde sorununu çözümede yıllık bitki sapları ülkemiz için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Türkiye'nin yıllık bitki sapı üretimi yaklaşık 60 milyon ton olup bu miktarın büyük bir kısmı biçme sırasında toprakta kaldığından toplam sapın ancak %70'i toplanabilmekte ve halen bunun %49'u yem olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde yıllık bitki saplarından 250 bin ton kağıt hamuru üretilirken Çin Halk Cumhuriyetinde yıllık bitki saplarından yılda 15 milyon ton kağıt hamuru üretilmekte olup bu değer toplam hammadde içerisinde %83'lük paya sahiptir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. KANOLA (*Brassica napus* L.)

Bilimsel sınıflandırma :

Alem: Plantae

Bölüm: Magnoliophyta

Sınıf: Magnoliopsida

Takım: Brassicales

Familya: Brassicaceae

Cins: Brassica (Lahana Cinsi)

Tür: Brassica napus L. (Süzer, 2006)

Kanola; kuvvetli, çok dallanmış kazık kök sistemine sahip bir bitkidir. Kökler toprakta 100-120 cm derine iner. Sapı sert, dayanıklı, dik ve dallıdır. Çiçek rengi birçok çeşitte açık sarıdır. Kanola meyveleri iki boğumdan oluşan baklaya benzer. Tohumları 2-3 mm çapında yuvarlaktır.

Kanola (*Brassica napus* L.), kolzanın ıslahı sonucu elde edilmiş, erüsik asit ve glukosinolat ihtiva etmeyen bir çeşit bitki türüdür. Bu çeşit ilk önce Kanada'da geliştirilmesinden dolayı ona İngilizce "Canadian Oil Low Acid" (düşük asitli Kanada yağı) sözcüklerinden türemiş ve "kanola" adı verilmiştir (Süzer, 2006).

Kanola (*Brassica napus* L.) dünyanın birçok ülkesinde önemli endüstri bitkilerinden birisidir. 1940'lı yıllarda ikinci dünya savaşının patlak vermesi ile kanola üretimi artışa geçmiştir ve günümüzde en hızlı artış hızına sahip olan yağlı tohum bitkisidir (Güler ve ark., 2005).

2.1.1. Kanola (*Brassica napus* L.) Tarımı

Kanola (*Brassica napus* L.) danesinde bulunan % 38-50 yağ ve % 16-24 protein ile önemli bir yağ bitkisidir. Kanola, sofralık bitkisel yağ kaynağı olarak yağlı tohumlu bitki olan soyadan sonra üretim açısından dünyada ikinci sırayı almaktadır. Kanola yağı daha çok diğer bitkisel yağlarla karışım halinde yemeklik sıvı yağ ve margarin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Dünyada yıllık kanola üretimi 46 milyon ton civarındadır. Avrupa birliği ülkelerinden Almanya 3.6, Fransa 2.7 ve İngiltere 1.1 milyon ton civarında kanola üretmektedir (Süzer, 2006).

2.1.2. Kanola (*Brassica napus* L.)'nın Tarihçesi

Kanola, lahana ve yağ şalgamının tabii olarak melezlenmesi sonucu meydana gelmiş bir türdür. Kolza ilk defa M.Ö. 2000 yılında Hindistan'da kültüre alınmış, daha sonra Çin'e ve Japonya'ya yayılmıştır.

1942'de Kanada, yağını gemicilikte kullanmak amacıyla kolza üretimine başlamış ve daha sonra düşük erüsik asit içeren yazlık çeşitler geliştirilerek 1956-1957'de insan gıdası amacıyla ilk kolza yağını işlemiştir.

Kanola bitkisi ülkemize, Balkanlardan gelen göçmenler ile kolza adı ile 1960 yıllarında getirilmiş ve Trakya'da en çok ekim alanı bulmuştur. Ancak 1970'li yıllarda ekilen quinta çeşidinin tanesinden elde edilen yağında insan sağlığına zararlı erusik asit, küspesinde de hayvan sağlığına zararlı glukosinolat bulunması nedeniyle 1979 yılında ekimi durdurulmuştur. Sonraki yıllarda ıslahçılar tarafından kanola tanesinde insan ve hayvan sağlığına zararlı olabilecek zararlı maddeler tehlike sınırının altına çekildiğinden bugün dünyada yine en fazla ekilen ikinci bitkisel yağ ürünü olmuştur. Eskiden ülkemizde kolza da denen bu bitkinin erusik asit ve glukosinolat ihtiva etmeyen çeşitleri araştırmalar sonucu ilkönce Kanada'da ıslah edilmesi nedeniyle kanola adı verilmiş ve bu yeni isim birçok ülkede kabul görmüştür (Süzer, 2006).

2.1.3. Ülkemizde Kanola (*Brassica Napus L.*) Tarımının Önemi

Ülkemizde bitkisel yağ açığını kapatmak amacıyla ayçiçeği ve soya yanında kanola tarımının da yaygınlaşması için çalışmalar yapılmaktadır. Ülkemizde rapiska, rapitsa, kolza isimleriyle de bilinen kanola, kışlık ve yazlık olmak üzere iki fizyolojik döneme sahip bir yağ bitkisidir.

Kanola çeşitlerinden elde edilen bitkisel yağ besin değeri ve içeriği bakımından zeytinyağı ve yerfıstığı yağının kalitesine yakın olup, dünya kanola üretiminin önemli bir kısmı insan beslenmesinde kullanılmaktadır. Kanola tohumlarından yağ çıkarıldıktan sonra geriye kalan küspe değerli bir hayvan yemidir. Küspesinde %38-40 protein bulunduğundan soya küspesi ile karıştırılıp hayvan yemi olarak kullanılabilir.

Kanola, arıları cezbeden sarı çiçeklere bol miktarda sahip olduğundan arıcılar içinde değerli bir bitkidir. Bir hektardan kanolanın çiçek döneminde bal arıları 15 günde yaklaşık olarak 100 kg bal ve 1 kg bal mumu yapabilir (Süzer, 2006).

Şekil 2.1’de kanola bitkisi ve kanola bitki çiçekleri görülmektedir.



Şekil 2.1. Kanola (*Brassica napus L.*) Bitkisi Çiçeği

2.1.4. Dünya Yağlı Tohumlar Üretim Verileri

Çizelge 2.1’de de görülebileceği gibi dünyada son yıllarda kanola üretimi, özellikle yağ kalitesinin iyileştirilmesi ile artış eğilimi göstermeye başlamış, 2007 yılında toplam kanola ekim alanı 27.097 ha olarak gerçekleşmiştir. Fransa, Almanya, Polonya ve Avusturya gibi Avrupa ülkelerde kanola üretimi ilk sıralarda yer almaktadır.

Çizelge 2.1. Dünya Yağlı Tohumlar Ekim Alanı (ha) (Gizlenci ve Acar, 2006)

Ürünler	2004	2005	2006	2007
Soya	91.439	91.386	91.515	94.531
Ayçiçeği	21.460	23.416	22.853	22.556
Pamuk	35.252	35.217	42.610	44.120
Kanola	26.313	27.050	26.654	27.097
Susam	7.456	7.554	7.934	7.866
Yerfıstığı	24.926	25.217	23.404	22.147
Toplam	206.850	209.842	214.970	218.317

Çizelge 2.2’de görüleceği gibi dünyada üretilen yağlı tohumlar miktarı 2007 yılında 411.349 ton olarak gerçekleşmiştir. Bunun %11’lik kısmını kanola oluşturmaktadır.

Çizelge 2.2. Dünya Yağlı Tohumlar Üretimi (ton) (Gizlenci ve Acar, 2006)

Ürünler	2004	2005	2006	2007
Soya	204.429	209.531	217.894	229.398
Ayçiçeği	26.460	30.674	30.070	29.680
Pamuk	69.849	66.665	74.993	77.651
Kanola	46.770	45.329	49.180	46.720
Susam	3.282	3.321	3.480	3.450
Yerfıstığı	35.894	36.492	24.380	24.450
Toplam	386.688	392.015	399.997	411.349

2.1.5. Türkiye Yağlı Tohumlar Ekiliş ve Üretim verileri

Çizelge 2.3.'te Türkiye'nin 2008 yılı yağlı tohumlar üretimine ait veriler görülmektedir. Türkiye'nin yağlı tohumlar ekim alanı 11.666.056 dekar, üretim miktarı ise 3.036.038 ton olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 2.3. Türkiye Yağlı Tohumlar Ekiliş ve Üretim verileri (Anonim a., 2009)

Ürünler	2008	
	Hasat Alanı (da)	Üretim (ton)
Soya	94.444	34.461
Pamuk	4.950.000	1.820.000
Yerfıstığı	248.376	85.274
Ayçiçeği	5.800.000	992.000
Kanola	281.000	83.965
Susam	292.236	20.338
Toplam	11.666.056	3.036.038

2.1.6. Türkiye'de Kanola (*Brassica napus* L.) Üretim Olanakları

Kanola bitkisinin kışlık çeşitlerinin ülkemizde uygun iklim koşullarında buğday ile ekim nöbetine girmesi sonucu ekim nöbeti zenginleşebileceği gibi yağ açığının kapatılmasına da önemli katkısı olacaktır. Bu bitkinin yetişmesi için uygun iklim koşulları Ege, Çukurova, Akdeniz, Güneydoğu Anadolu'nun pamuk ekilen alanları, Marmara bölgesinin Trakya kesiminde ise ayçiçeği ve buğday ekilen alanlarında mevcuttur.

Türkiye'de bir çok yağ fabrikası hammadde yetersizliğinden kapasitesinin yaklaşık %40 seviyesinde üretim yapmaktadır. Sadece Trakya bölgesinde kapasitesi 2 milyon tonun üzerinde ayçiçeği ürününü işleyen 54 civarında yağ fabrikası bulunmaktadır. Bu fabrikaların ürün işleme kapasitesi Türkiye'nin bitkisel yağ ihtiyacının tamamından fazlasını işleyebilecek düzeydedir. Türkiye ayçiçeği üretimi 850-950 bin ton arasında

yetersiz bir düzeyde olduğundan bu yağ fabrikaları hammadde yetersizliğinden kapasitelerinin ancak % 30-40'ını kullanmaktadırlar. Oysa ayçiçeğinin olmadığı dönemde olan Temmuz ayından itibaren fabrikalar kanola ürününü işleyerek kapasitelerini değerlendirme şansına sahip olabilirler.

2.1.7. Kanola (*Brassica napus* L.) Hastalık ve Zararlıları

Kanolanın önemli zararlıları toprak pireleri, tarla salyangozu, kanola sap hortumlu böceği, lahana böceği ve yaprak bitidir. Özellikle Trakya'da bazı bölgelerde lahana böceği zararı fazladır.

Şekil 2.2'de kanola bitkisi üzerinde tohumları taşıyan kapsüller görülmektedir.



Şekil 2.2. Kanola (*Brassica napus* L.) Bitkisi Tohumları

Lahana böceği yaprakların öz suyunu emerek beyazlama yapmakta ve önemli verim kayıplarına neden olmaktadır.

Kanolanın önemli hastalıkları mildiyö, kolza kök uru ve kurşuni küftür. Trakya'da hastalıklar pek yaygın değildir (Süzer, 2006).

2.1.8. Kanolanın (*Brassica napus* L.) Kullanıldığı Alanlar

Kanada ve Avrupa ülkelerinde ıslah edilmiş erusik asitsiz, yağ ve protein oranı yüksek yeni kolza çeşitleri kanola ismiyle ekilmektedir. Kanola tohumlarından soğuk presleme ile elde edilen ham yağ metanol ile katalizör eşliğinde normal basınç ve ısıda estere dönüştürülür. 1 kg tohumdan 450 gr yağ çıkmaktadır ve metanol ile reaksiyondan sonra 450 ml biodizel yakıt elde edilebilmektedir.

Bunun yanında kolza olarak isimlendirdiğimiz erusik asit oranı yüksek olan çeşitlerden elde edilen yağlar da sanayide, elektrik trafolarında, biyoyakıt (biodizel) olarak Fransa ve Almanya gibi Avrupa ülkelerinde kullanılmaktadır.

2.1.9. Kanolanın (*Brassica napus* L.) İklim ve Toprak İstekleri

Kanola bitkisi kışlık ve yazlık olarak yetiştirilebilmektedir. Ülkemizde genellikle kışlık kanola tarımı yapılmaktadır. Kışlık kanola, kışın kar altında -15 °C'ye kadar dayanıklıdır. Ancak kışa girerken kuvvetli bir kök oluşturması ve rozetleşmesini tamamlamış olması gerekmektedir. Bunun için Ekim ayı başında tavlı toprağa ekilmeli ve çıkışı sağlanmalıdır. Kuraklık nedeniyle kuruya ekilmişse bir çıkış suyu verilmesi, zamanında bitki çıkışını ve kış gelmeden bitkinin yeterince kuvvetlenmesini sağlar.

Kışa zayıf giren kanola bitkileri; soğukta ve sıfırın altındaki sıcaklıklarda zarar görmektedir. Kışlık kanolanın ekimi Trakya ve Marmara'da yapılırken, yazlık kanola daha çok ılıman iklim bölgeleri olan Ege ve Akdeniz'de yetiştirilmektedir. Kanola bitkisi, kumlu ve hafif topraklar dışında hemen hemen her toprakta yetişmektedir. Toprak yüzeyinin tesviyesi iyi olmalıdır, su tutan, göllenen tarım alanlarında çok zarar görmektedir. En iyi yetiştiği toprak humuslu, derin yapılı, nötr veya hafif alkali ve hafif asit topraklardır. Ph:6.5-7.5 arası en uygun topraklardır.

2.1.10. Türkiye’de Kanola (*Brassica napus* L.) Üretimi

Çizelge 2.4. Türkiye Kanola Bitkisi Ekim Alanı, Üretim ve Verim Miktarları (Anonim a., 2009)

	2004	2005	2006	2007	2008
Ekim Alanı (da)	17.000	7000	53.898	106.830	281.000
Üretim (ton)	4.500	1.200	12.615	28.727	83.965
Verim (Kg/da)	265	312	252	276	301

Çizelge 2.4’te görüldüğü gibi, kanolanın ülkemizdeki ekim alanı son yıllarda artmaya başlamıştır. Türkiye’de kolza üretimi 1948 yılından başlayarak istatistiklere girmiş fakat çok az üretilmiştir. 1960’lı yıllardan sonra kolza üretiminde önemli sayılabilecek bir artış görülmüştür. 1979 yılında büyük bir patlama yaparak 27.500 hektarlık ekim alanında 43.000 ton üretim potansiyeline ulaşmıştır. Sonraki yıllarda yağında doymamış yağ asitlerinden olan erusik asitin yüksek oranda bulunması nedeniyle ekim yasağı getirilmiştir. Bunu takip eden yıllarda birçok ıslah çalışmaları sonucunda elde edilen kanola tohumunun ekimi yapılmış ve çok iyi sonuçlar alınmıştır.

Kuraklık, hastalık ve zararlılar dışında özellikle taban fiyat politikaları, ekonomik teşvik, güvence, depolama, ekim alanlarının kontrolsüz genişletilmesi, kalitesiz tohumluk kullanımı, tarımsal mekanizasyondaki eksiklikler vb nedenlerden dolayı kanolanın ekim alanlarında bugüne kadar büyük bir artış sağlanamamıştır (Sobutay, 2004).

Ancak son yıllarda dünyada gıda amaçlı kanola yağı üretiminin artmasıyla birlikte ülkemizde de kanola bitkisine olan ilgi artmaya başlamış, marketlerde kanola yağları diğer bitkisel yağlarla birlikte satışa sunulmuştur. Ayrıca dünyada artan enerji ihtiyacıyla birlikte biodizel amaçlı kanola üretiminin de artacağı bir gerçektir.

2.2. HÜCRE ÇEPERİ BİLEŞENLERİ

Hücre çeperini oluşturan selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenler büyük molekülü kompleks yapıda ve güçlkle analiz edilebilen bileşiklerdir. Selüloz, odunun iskelet yapısını teşkil etmekte hemiselüloz, lignin ve pektik maddeler iskeleti çevreleyen boşlukları dolduran ana maddelerdir. Selüloz, glikoz moleküllerinden oluşmuş zincir şeklinde kimyasal bir yapıdır. Bir selüloz molekülünde ortalama olarak 10.000 adet glikoz ünitesi bulunur.

İğne yapraklı ağaçlar (gymnospermae) ve yapraklı ağaç (angiospermae) odunlarını meydana getiren elemanlar birbirinden farklıdır. Angiospermae odununu oluşturan elemanlar; traheler, lifler, odun paransimi ve özışınlardır. Tali elemanlar ise yalancı özışınları, öz lekeleri ve tüllerdir. Gymnospermae odununun asli elemanları; traheid ve özışınlardır. Nadir olarak odun paransimi (boyuna paransim) bulunur. Tali eleman olarak da enine traheid ve reçine kanalı vardır.

Yaklaşık 40 civarında anhidroglikoz elemanının birbirine uzunluğuna eklenmesiyle basit ya da ilk selüloz fibrilleri diyebileceğimiz yapı oluşur. Basit selüloz fibrillerinin birleşmesinden mikrofibriller oluşur. Pekçok mikrofibril bir araya gelerek fibril denen hücre çeperi yapısını oluşturur.

Fibriller biraraya gelerek lamelleri oluşturur. Bazı kısımlar birbirine paralel bir yapı arz ederler. Bu kısımlara kristal zon veya kristalider denir. Bu kısımlarda moleküller birbirine hidrojen bağlarıyla sıkı bir biçimde bağlanmıştır. Paralel kısımdan sonra gayet muntazam yapıda olan amorf zon gelir. Kristal zondan amorf zona geçiş tedricidir. Mikrofibrillerin arasında 100 Å genişliğinde "intermikrofibril", mikrofibrillerin içinde 10 Å genişliğinde "İntromikrofibril" diye adlandırılan boşluk sahalar bulunur. Bu boşlukları lignin, hemiselüloz ve pektik maddeler tamamen doldurmuştur. Odunun su alarak şişmesi, suyun boşluklardan içeri girip kristal ve amorf bölgelerdeki serbest OH gruplarını etkileyerek monomoleküler tabakalar oluşturması ve daha sonra mikrofibriller arasındaki boşlukları genişletmesi sonucu meydana gelir (Brown ve ark., 1952).

2.2.1. Hücre Çeperinin Yapısı ve Tabakaları

Lifsel yapıdaki bir odun hücresi enine kesilerek yeterli duyarlılıkta bir mikroskopla incelendiğinde genel olarak primer ve sekonder çeperlerden oluştuğu görülür. Sekonder çeper dıştan içe doğru S1, S2, S3 tabakalarından ibarettir. Bu tabakaları birbirinden ayıran fark mikrofibrillerin uzanış istikametidir. İki hücre arasında bulunan ve hiçbir hücreye ait olmayan orta lamel, başlangıçta fazla miktarda pektin içerdiği halde hücrelerin olgunlaşması sırasında lignin bakımından zengindir. Primer çeperinin kalınlığı ağaç türü ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak değişmekle birlikte 0.1 A° ve 300 A° arasında bir değere sahiptir. Orta lamel primer çeper ile birlikte orta lameli oluşturur. Orta lamel % 60-%90 arasında lignin içerir. Yüksek oranda da pektinli maddeler içerir.

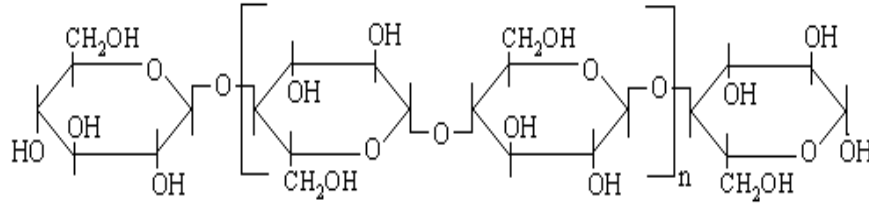
Sekonder çeperin selüloz oranı ladin ve çamda %48 -%66 arasındadır. Sekonder çeperin en dış tabakası S1'de mikrofibriller ağaç eksenine göre 55° - 75° , yapraklı ağaç odunlarında 35° - 55° açı yaparlar. Mikrofibriller her iki taraftan "Z" olacak şekilde dizilmişlerdir. S1 tabakası üst üste binmiş 2-6 adet ince mikrofibril tabakasından oluşur. Sekonder çeperin orta tabakası (S2) hücre çeperinin en kalın ve teknik bakımdan en değerli tabakasıdır. Mikrofibriller ağaç eksenine göre 10° - 30° , yapraklı ağaç odunlarında 15° - 35° lik açı yaparlar. S1 ilkbahar odunu 30-40 lamelden, yaz odunu ise 150 veya daha fazla sayıdaki lamelden oluşur. S3, S1'den daha ince olup 1-2 ince mikrofibril tabakasından oluşur. Mikrofibrillerin yaptığı açı 50° - 90° arasında değişir. Mikrofibriller bu lamellerde sırasıyla sağa ve sola yönelerek S1 benzeri bir yapı oluşturmaktadır. Bazı araştırmacılara göre S3 tabakası sekonder çeperin diğer tabakalarından daha fazla lignin içermektedir. Bazı ağaç türlerinde bu tabakanın iç yüzeyinde spiralsimsi veya halkamsı kalınlaşmalar göze çarpar. Bu tip kalınlaşmalara Pseudotsuga ve birçok yapraklı ağaç trahelerinde rastlanmaktadır (Eroğlu, 1988).

Bazı iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarının hücre çeperinin iç yüzeyinde ince bir tabaka daha bulunur. Bu tabaka küçük tabakalarla onları örten amorf bir membrandan oluşmuştur.

2.2.1.1. Selüloz

Selüloz, odun, keten, bambu, pamuk ve diğer bitkisel materyallerin hücre çeperinin temel maddesini oluşturmakta olup, odunun hücre çeperinin %40-60'ını kapsar. Selülozla beraber selüloz asetat, selüloz nitrat gibi türevleri de suni ipek, barut, plastik, fotoğraf filmi, selüloid, vernik gibi materyallerin üretiminde kullanılmaktadır. Molekül bakımından lineer bir polimer olup zincir şeklinde moleküllerden oluşmakta ve yapı taşı glikoz anhidrit birimleridir. Bu birimler birbiri ile 1-4~ glukozidik bağlarıyla bağlanmıştır. Asidik hidroliz sonucu reaksiyon ürünü olarak sadece glukoz, ara ürün olarak da sellobioz, sellotrioz vb. oluşmaktadır.

Selüloz, iki glukoz molekülünden 1 mol su çıkması ve zincire ilave edilen her glukoz molekülünün 180° dönmesiyle oluşur. Selülozun kimyasal yapısının açık formülü Şekil.2.3'te görüldüğü gibidir.



Şekil 2.3. Selüloz Molekül Zinciri

Selüloz molekülü üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan hidroksil grupları bulunur. Bu (OH) gruplarının sayısı ortadaki anhidroglukoz birimlerinde üç tane, uçlarındaki birimlerde dört tanedir. Bu hidroksil grupları bir başka selüloz zincirine ait hidroksil grupları ile bağlanma özelliğine sahiptir. Bu bağlara hidrojen bağları denir. Hidrojen bağlarının sayesinde kağıt ve lif levha üretiminde doğal yapışma sağlanır. OH grupları benzer şekilde su moleküllerini de çekebilir. Bu nedenle selüloz havadaki nemi absorbe etme yeteneğine sahiptir.

Polisakaritlerin α - β ve γ selüloza dağılımı alkalide çözünürlüğe dayanmaktadır. 20°C'de %17.5'luk NaOH ile muamele edilen selülozdan çözülmeden kalan kısım α selüloz, çözünen kısım β selüloz geri kalan kısım ise γ selüloz olarak adlandırılır. Bu

konuda çeşitli görüşler olmasına karşın kesin bir ayırım bulunmamaktadır. Selüloz zincirindeki anhidroglukoz birimlerinin toplam sayısına polimerizasyon derecesi denir. Doğal selüloz molekülünün polimerizasyon derecesi (DP) 20.000'e ulaşmaktadır. Polimer yapıdaki saf selüloz hidroliz edildiğinde D-glikoz yapı elemanlarına, D-glikoz yapı elemanları da kondenzasyonla selüloza dönüşebilir.

Tüm hidrofilik lineer polimerlerde olduğu gibi selülozda da elemanter fibriller oluşturma eğilimi vardır. Elemanter fibrillerde selüloz molekülleri tamamen düzenli, kısmen düzenli ve düzensiz (amorft) kısımlar oluşturur. Düzenli kısımlara kristalit adı verilmektedir. Kristal bölgeler odun selülozunda %65-%70 arasındadır. Geri kalan kısım amorf yapıda olup moleküllerin dizilişi düzensizdir. Bu kısımlara su ve kimyasal maddeler daha kolay girmekte ve bu kısımlar daha reaktif olmaktadır.

Selüloz değişik kimyasal maddelerle reaksiyona girdiğinde yapısındaki bağların zayıflaması neticesinde şişme meydana gelir. Şişmiş olan selüloz sıcaklık ile birlikte çözülmeye karşı daha hassas olur. NaOH çözeltisi ile şişme meydana gelirken çözeltinin konsantrasyonu artırıldıkça şişmede artacaktır. Selülozda maksimum şişme; selülozun yapısına, kullanılan kimyasal maddenin cinsine, konsantrasyonuna ve sıcaklığına bağlı olarak farklılıklar gösterir. Selüloz; sıcak ve soğuk suda, benzin, alkol, eter, benzen ve kloroform gibi organik çözeltilerde çözünmezler. %72-%75'lik sülfirik asit (H_2SO_4) ve %44'lük hidroklorik asit (HCl) içerisinde düşük sıcaklıklarda çözünür. Sıcaklık artışı degradasyona yol açar. Bu asitler dışında selüloz %85'lik fosforik asitte daha az degradasyona uğrayarak çözünür.

Orta lamelde selüloz en düşük seviyede olup lümen boşluğuna doğru gidildikçe artmaktadır. Liginin ve hemiselüloz ise ters oranda değişmektedir. Yaz odunu ilkbahar odunundan daha fazla selüloz içerir. Basınç odunu da normal oduna oranla daha fazla selüloz içerir (Brown ve ark., 1952).

2.2.1.2. Hemiselüloz

Hücre çeperi içinde yer alan selüloz dışındaki polimerik amorf hidrokarbonlara hemiselüloz denilmektedir. Hemiselüloz, alkali sulu çözeltilerde kolaylıkla çözünebilen ve asitlerin etkisiyle kısmen kolaylıkla hidroliz olabilen maddelerden meydana gelmektedir. Selüloz homopolisakkaritlere girerken hemiselülozlar heteropolisakkaritlere girerler. Hemiselüloz tüm odun türlerinde odun kuru ağırlığının %20-%30'unu oluşturur ve dallanmış molekül zincirlerinden meydana gelir. Hemiselülozların birçoğu nişasta gibi rezerv maddesi olarak odunda yer alır.

Selüloz yalnızca D-glikoz yapı elemanlarından oluştuğu halde, hemiselülozlar içerisinde D-ksiloz, D-mannoz, L-arabinoz, D-galaktoz, D-glikorinik asit, D-galaktronik asit gibi sakkarit üniteleri de bulunur. Orta lamel içerisinde en fazla bulunmakta ve iç kısmına doğru miktarı azalmaktadır.

Selüloz %17.5'lik NaOH'da çözünemediği halde hemiselülozlar çözünür. Polimerizasyon derecesi daha düşüktür. Yapraklı ağaç odunları iğne yapraklı ağaç odunlarından daha fazla hemiselüloz içerir. iğne yapraklı ağaçlarda bulunan hemiselülozlar; galakto glikomannan, arabino glikoronoksilen ve arabina galaktandır. Yapraklı ağaçlarda bulunan hemiselülozlar; glikoronoksilen ve glikomannandır. Çekme odununda galaktoz içeren hemiselülozlar daha yüksek miktarlardadır (Bostancı, 1987; Hafizoğlu, 1982).

2.2.1.3. Lignin

Lignin karbonhidrat olmayan kompleks yapıda bir bileşiktir. Lignin iğne yapraklı ağaç odunlarında %25-%35, yapraklı ağaç odunlarında %17-%25 oranında bulunur. Yapı taşı fenil propan ünitesidir. Bitki bünyesinde en çok orta lamel ve primer zarda bulunur. Bitki hücrelerini birbirine yapıştırıp bağlayıcı bir görev yaparak bitki bünyesine sağlamlık ve dayanıklılık kazandırır. Genel olarak esmer renkte ve amorf yapıdadır. Hücre çeperinin yapısını oluşturur. Kimyasal olarak polimerik ve üç boyutlu yapıdadır.

Lignin orta lamel ve primer zarda % 70 civarındadır. Bunların dışında hücre çeperinin diğer katlarında ve selüloz mikrofibrilleri arasında boşluklarda bulunur. Yapısının farklılığı nedeniyle bu yapıyı bozmadan odunun diğer bileşenlerinden ayırmak mümkün değildir. Lignin genel olarak iki grup içinde incelenmelidir.

a) Guyasil Lignini: Bu lignin grubu iğne yapraklı ağaç odunlarında bulunur. Guyasil propan p-hidrosifenil propan ve siringil propan ünitesinden oluşan guyasil ligninin %80-%96'lık gibi büyük bir bölümü guyasil propan ünitesinden meydana gelir. Normal iğne yapraklı ağaç odunlarında %24-%34 oranında lignin bulunurken, basınç odunlarında %35-%40 arasında lignin bulunur.

b) Guyasil-Siringil Lignini: Genellikle yapraklı ağaçlarda ve yıllık bitkilerde bulunur. Guyasil lignini siringil propan ve guyasil propan ünitelerinden oluşur. Eser miktarda da p-hidrosifenil propan ünitesi mevcuttur. Ilıman bölgelerde yetişen yapraklı ağaç odunlarında lignin oranı %16-%24, tropikal bölgelerde yetişen yapraklı ağaç odunlarında lignin oranı %25-%33, otsu dikotiledon bitkilerde lignin oranı %23-%32, monokotil otsu bitkilerde lignin oranı %17-%23 arasında bulunur. İzole edilmiş lignin amorf yapıdadır. Erime noktası olmayıp bazı ligninler sıcaklığın yükselmesi ile yumuşamaya ve plastikleşmeye meyillidir (Brown ve ark., 1952).

2.2.1.4. Odun Ekstraktifleri

Odun ekstraktifleri odunun petrol eteri, dietil eter, diklorometan, aseton, metanol ve su gibi nötral çözücülerde çözünebilen bileşiklerini kapsamaktadır. Ağacın ekstraktif miktarı; türe, mevsime, iklime, toprağa ve ağaçtan ağaca farklılık gösterir. Ağaç malzemenin istif ve depolanması sırasında da ekstraktif madde miktarı değişmektedir.

Ekstraktifler, karbonhidrat orijinli olup, odunda fonksiyonlarına bağlı olarak oluşmakta ve yerleşmektedir (Hafizoğlu, 1983).

Odunda belirli miktarda bulunan ekstraktiflerin odunun dayanıklılığı, rengi, selüloz hammaddesi olarak kullanılabilme ve diğer özellikleri üzerinde önemli ölçüde etkisi

bulunmaktadır. Ekstraktif maddeler; lipitler, terpenoitler, fenoller, trapolenler, küçük moleküllü karbon hidratlar, pektinler, nişasta ve protein bileşikleri gibi çok farklı bileşik tipleri içerirler (Hafizoğlu, 1982).

Lipofilik maddelerin önemli bir kısmını yağ asitleri oluşturur. Odunun birçok türünde benzen ve eter ekstraksiyonun sabunlaşmasından elde edilirler. Oleik ve linoleik asitler, en önemli yağ asidi fraksiyonlarıdır (Hafizoğlu, 1982; Browning, 1975).

Yağ asitlerinin, yağ alkolleri, steroller veya terpen alkollerle esterleşmesi durumunda vakslar ortaya çıkmaktadır. Hidrokarbonlar, alkanlar ve yağ alkolleri odunda az miktarda bulunurlar.

Fenolik bileşikler glikozitler şeklinde görülürler ve suda çözünürler. Aseton ve alkol gibi çözücülerde ekstraksiyonda çözünürler. Odunun renk, dayanıklılık ve selüloz üretimine uygunluğu fenolik bileşiklere dayanmaktadır. Lignanlar fenoller içinde büyük bir grup oluşturmaktadırlar. Diğer önemli grupları stilbenler ve flavanoitlerdir (Hafizoğlu, 1983 ; Browning, 1975).

Ekstraktif maddelerin uzaklaştırılmasında çözücü olarak tabii çözücüler kullanılmalı, alkali ve organik asit bileşikleri hücre çeperindeki bileşikleri de çözebileceğinden kullanılmamalıdır (Bostancı, 1987).

2.3. KAĞIDIN TARİHÇESİ

2.3.1. Dünyada Kağıtçılığın Tarihi

Kağıdın icadı yazının icadıyla başlar. İlk yazı benzeri işaretler için M.Ö.8000 yıllarına kadar iniliyorsa da, yazının icadında M.Ö.3500 yılları genel olarak kabul gören Güney Mezopotamya'da yaşayan Sümerler tarafından bulunmuştur (Anonim, 2007).

İnsanoğlu her zaman haberleşmek, düşüncelerini aktarmanın ve kaydetmenin yollarını ve bunları nasıl daha ileriye götüreceğini araştırmıştır. Bunların ilk örnekleri olarak mağara duvarlarına ve taşlar üzerine resimler çizmişler daha sonraları balmumundan yapılmış levhalar, bambu yaprakları, bronz, ipek ve kil tabletleri, yumuşak taşlar, hayvan kemikleri, odun parçaları, ağaç kabukları, metal levhalar ve hayvan derileri üzerine yazı yazma yoluna gitmişlerdir. Çok miktarda bilginin kaydedilmesi ve ucuza elden ele dolaşması kağıdın buluşuna kadar mümkün olmamıştır.

M.Ö.4000 Eski Mısırlılar kağıdın atası ve birçok dilde ona adını veren bizim bildiğimiz şekliyle kağıt benzeri ilk maddeyi Papirüsü bulmuşlardır. Papirüs adı bir kamış varyetesi olan ve Nil nehri kıyısında yetişen *Papyrus antiquorum* bitkisinden gelmektedir (Aribert, 1954).

Papirüs, dokunarak hasır haline getirilmiş saz kamışlarının dövülerek sert ve ince bir sayfa haline getirilmesiyle oluşmuştur. İngilizce haliyle kağıt demek olan paper kelimesi de papirüs olarak günümüze kadar gelmiş bir kelimedir. M.Ö.356–323 yıllarında Büyük İskender Mısır'ı fethedince Yunanlılar Papirüsü öğrendiler. Daha sonra, oradan da kullanımı İtalya'ya ve Akdeniz'e yayılmıştır (Kağıtçı, 1977).

M.Ö.200 yıllarında Bergamalılar koyun keçi ve dana derisinden parşömen adı verilen yazı sayfasını yapmışlardır. Bugün bile bazı lüks kitaplar ve önemli vesikalar için parşömen kullanılmaktadır. Bu arada Çin'de keten ve ipek kumaşlar ile bambu yaprakları yazı yazmak için kullanılmıştır (Anonim, 1993).

Bildiğimiz haliyle kağıt, M.S. 105 yılında Çinli bir askeri mahkeme memuru olan Ts'ai Lun tarafından bulunmuştur. İnanışa göre Ts'ai dut kütüğünü karışımı ve ufak bez parçalarını suyla karıştırmış bu karışımı ezerek bir kağıt hamuru haline getirmiş, suyunu çıkararak incelttiği karışımı güneşte kurumaya bırakmıştır. Böylelikle kağıt doğmuş, bu karışım insanoğlunun en harika iletişim inkılabı olmuştur. Ancak, Çin'de 1978 yılında yapılan arkeolojik kazılarda bulunan kağıt parçalarının tarihi M.Ö. 73-49 yıllarına kadar gittiği bulunmuştur. Bu bulguya dayanılarak kağıdın icadının Batı Hun Hanedanına ait olduğu kabul edilmektedir (Govern, 1982).

Kağıdın icadıyla birlikte Çin’de edebiyat ve sanat adeta parlamıştır. M.S. 610’da kağıt sanatı Budist rahipler tarafından Japonya’ya yayılmaya başlamıştır. Kağıt yapımı Japon kültürünün en önemli parçası haline gelmiş ve yazı yazmak, yelpaze, elbise, kukla yapımında kullanılmış ve evlerinin en önemli parçasını oluşturmuştur. Ayrıca kalıp baskı tekniği ilk kez Japonlar tarafından kullanılmıştır. M.S.751’de Semerkant, Çin ve Arap orduları barış içinde ticaretin sürdüğü onlarca yıldan sonra çarpışmaya başladılar. Çinliler bozguna uğratılmış ve çoğu esir alınmıştır. Mahkumlar arasında bulunan kağıt üreticileri özgürlüğün karşılığında, Araplara kağıt üretiminin sırlarını öğreterek anlaşma girişimlerinde bulunmuşlardır. M.S. 1009’da kağıdın Araplardan Avrupa’ya geçmesi yaklaşık 400 yıl almıştır.

Avrupa’da en eski kağıt fabrikası Valencia yakınlarındaki Xativa Kasabasında 1144 yılında Müslümanlar tarafından kurulmuştur. İtalya’da kağıt üretimi 1276 yılında Araplar ve Yahudilerce yayılmaya başlamıştır. Daha sonra Fransa 1348, Almanya 1390, İsviçre 1432, İngiltere 1494, Hollanda 1586, Finlandiya 1667, Norveç 1965 yıllarını takip etmiş, Amerika kıtasında kağıt yapımı ise ilk kez 1575 yılında Meksiko şehrinde başlamış, A.B.D.’de 1690 yılında, Kanada’da 1803 yılında ilk kağıt fabrikası kurulmuştur (Eroğlu ve Usta, 2004).

16. yüzyılın başlarına kadar Tsai Lun’nun yöntemi kullanılmış, sonra paçavra kullanımıyla devam etmiştir. Paçavra yabancı maddelerden temizlenip büyük çuvallarda ıslatılıp fermantasyona uğratarak çürümeye bırakılıyor, bu arada sıcaklık yükselmesi mantar ve küflerin kontrol altına alınması için süre kısa tutularak bitkisel kül kullanılmıştır. 18. yüzyılda Rene de Reaumur eşek arılarının yuvasını incelediğinde, yuvaların bitki artıklarından olduğunu ve yapısal bakımdan kağıda benzediğini fark etmiş, 1719 yılında bundan esinlenerek kendir ve paçavra yerine odundan kağıt yapılabileceğini ileri sürmüştür. Almanya’da başka bir bilim adamı Friedrich G. Keller bundan esinlenip odun liflerini kullanarak kağıt yapan bir makinenin patentini almıştır (Eroğlu ve Usta, 2004).

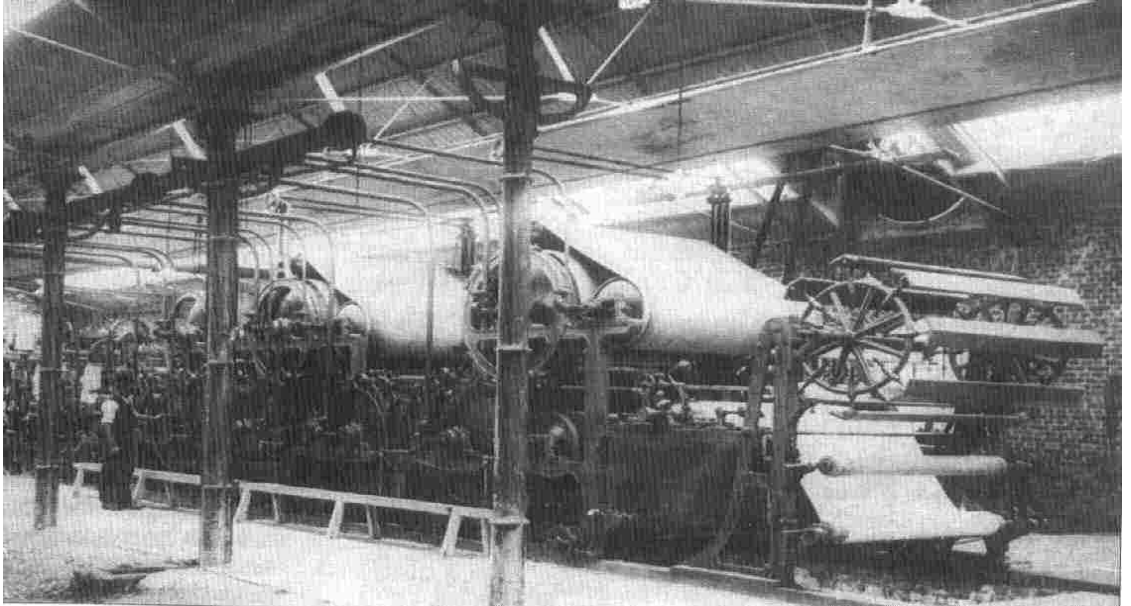
18. yüzyılda endüstriyel ve kimyasal alandaki gelişmeler kağıt sektörüne etki etmiş, Scheele’ in 1774’te kloru bulması, Berthollet’in bu maddeyi Javel suyu şeklinde ağartmaya uygulaması, 1794’te Le Blanc’ın Sodyum Karbonatı bulması, 1798’de

Essones ve kağıtçılıkta çalışan L.N. Robert'in sürekli ve mekanik olarak çalışan Fourdrinier kağıt makinesini, 1818 yılında Canson'un sonsuz eleğin altındaki vakum kasalarını bulması ve bundan sonraki buluşlar endüstriyel olarak kağıt yapımına götürmüş, süreyi azaltarak verimi artırmıştır (Eroğlu ve Usta, 2004).

2.3.2. Türkiye'de Kağıtçılığın Tarihçesi

Kağıt, kültür ve sanayi alanındaki yeri ile insanlığın en önemli ihtiyaç maddelerinden biridir. Bu nedenle, Kağıt Sanayinin gelişmesi, bir ülkenin sanayi ve kültürel gelişmesi ile paraleldir. Bu yönüyle kağıt tüketimi bir uygarlık ölçüsü olarak kabul görmektedir. M.S.105 yılında Çinliler tarafından bulunan kağıt, Türkiye'de ancak, Osmanlılar Dönemi'nde 18–19 yüzyıllarda Yalova'da matbaanın gereksinimini karşılamak için 1476 yılında "Yalakabat Kağıthanesi" kurulmuştur (Kağıtçı, 1977).

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi Yalova ve Beykoz'da kurulan imalathaneler, kapitülasyonlar ve yabancılara tanınan çeşitli imtiyazlar nedeniyle yabancı şirketlerle rekabet edemediklerinden kurulmalarından kısa bir süre sonra kapanmıştır.



Şekil 2.4. Beykoz Hamidiye Kağıt Fabrikası

Kağıt üretiminin Türkiye için ne kadar gerekli olduğunu Mustafa Kemal Atatürk “Bir memleket kağıdını kendi yapmadığı zaman ulusal kültürünü yabancı lütfuna bağlar” sözleriyle ifade etmiştir (Özdemir, 2006).

Cumhuriyetin ilanı ile bir yatırım ülkesi özelliği kazanmış ve sanayileşme çabalarına hız vermiş olan Türkiye’de, kültür ve sanayi alanındaki yeri ile insanlığın vazgeçilmez ihtiyaç maddelerinden biri olan modern anlamda kağıt fabrikasının 1934’te temeli atılmış 18 Nisan 1936 tarihinde Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikaları (SEKA) İzmit’te üretime başlamıştır. 10.000 ton/yıl kapasitesi bulunan İzmit İşletmesi’nde, 1936 yılında 4.000 ton kağıt üretilirken 14.400 ton kağıt tüketilmekteydi, 1938 yılında yapımı tamamlanan fabrikanın kuruluşu Sümerbank tarafından gerçekleştirilmiş, daha sonraları 1944, 1954, 1957 ve 1959 yıllarında yapılan eklemelerle genişletilmiştir.

1970 yılında Zonguldak Çaycuma kraft kağıdı ve selüloz fabrikası, yine 1970 yılında Giresun (Aksu) mekanik hamur ve gazete kağıdı fabrikası gibi birçok fabrika kurulmuştur. 1984 yılında ise Seka Akdeniz (Silifke) Kraft Hamuru Kraft Lineer üreten entegre tesisleri ile Kastamonu Müessesesi hizmete açılmıştır (Eroğlu ve Usta, 2004).

Sektörün dönüm noktası; 1970 yılından önce 15.000 ton civarında bir üretim gücü olan özel sektör kuruluşlarının 1970 yılından sonra gelişen zaman içinde modern ve büyük kapasitelerle üretime geçmesi ile olmuştur.

Sürekli zarar nedeniyle 2000’li yıllarda SEKA’ya ait olan 7 kağıt fabrikasından 6’sı özelleştirilerek devlet, kağıt sanayinden elini çekmiş ve özel sektöre bırakmıştır. Böylece, kağıt fabrikaları rekabete daha açık çalışma olanağına kavuşmuştur. Özelleştirme ve Avrupa birliğine uyum çalışmaları sürecinde ve bundan sonra artık Türkiye’de kağıt sanayinin gelişmesi özel sektörün tecrübesine, başarısına, yeni yatırımlarına, dış piyasayla her türlü rekabetine bağlı olacaktır (Özdemir, 2006).

2.3.3. Türkiye Kağıt-Karton Sanayinin Durumu

Çizelge 2.5’te Türkiye’nin 2004-2008 yıllarındaki kağıt ve karton üretim miktarları verilmiştir. 2004 yılında kağıt karton üretim miktarı 1.769.000 ton, 2008 yılında ise bu

miktar 2.331.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Çizelge 2.6’da kişi başına kağıt ve karton tüketimi miktarları verilmiş, bu miktar 2004 yılında 3.329.000 ton, 2008 yılında ise 4.313.000 ton olmuştur.

Kişi başına kağıt karton tüketimi Türkiye’de 60,3 kg olmasına karşın ABD’de kişi başına tüketim yaklaşık 300 kg, Avrupa ülkelerinde yaklaşık 200 kg civarında olduğu dikkate alındığında, kişi başına kağıt karton tüketim sıralaması dünyada 50. sırada olan Türkiye’de kağıt ve karton sektöründeki potansiyeli daha bir açıklıkla ortaya çıkmaktadır (Anonim b., 2009).

Çizelge 2.5’te 2004–2008 yılları arası Türkiye’nin kağıt ve karton üretimi rakamlarının yansıttığı gerçek, Türkiye’nin kağıt ve karton sanayisinin büyümesine açık bir ülke olduğunu göstermektedir. Tüketimde 16. sırada üretimde 25. sırada olması Türkiye’yi net kağıt ve karton ithal eden bir ülke konumuna koymaktadır.

Son beş yıllık gelişimi ile Türkiye kağıt ve karton üretiminin aynı dönemlerdeki gelişmesine baktığımızda Çizelge 2.6’da 2004–2008 yılları arasında Türkiye’nin kağıt ve karton tüketiminde bir paralellik söz konusudur. Sanayimizin gelişme hızı dünyadaki yerini korumaktadır. Çizelge 2.7’de ise 2004–2008 yılları arasında Türkiye’nin kişi başına kağıt ve karton tüketimi ve dünya sıralamasındaki yeri görülmektedir (Anonim b., 2009).

Çizelge 2.5. 2004–2008 Yılları Arasında Türkiye’nin Kağıt ve Karton Üretimi (Anonim b., 2009)

Yıllar	Kağıt ve Karton Üretimi (ton)	Dünya sıralamasındaki Yeri
2004	1.769.000	28
2005	1.951.000	26
2006	2.118.000	25
2007	2.229.000	25
2008	2.331.000	25

Çizelge 2.6. 2004–2008 Yıllarında Türkiye’nin Kağıt ve Karton Tüketimi (Anonim b., 2009)

Yıllar	Kağıt ve Karton Tüketimi (ton)	Dünya sıralamasındaki Yeri
2004	3.329.000	21
2005	3.744.000	18
2006	4.112.000	18
2007	4.578.000	17
2008	4.313.000	16

Çizelge 2.7. 2004–2008 Yılları Arası Türkiye'nin Kişi Başına Kağıt ve Karton Tüketimi ve Dünya Sıralamasındaki Yeri (Anonim b., 2009)

Yıllar	Kişi Başına Kağıt-Karton Tüketimi (kg)	Dünya sıralamasındaki Yeri
2004	46.2	57
2005	51.2	56
2006	55.4	58
2007	63.7	52
2008	60.3	50

Rakamların yansıttığı gerçek, Türkiye'nin kağıt-karton sanayinin büyümeye açık bir ülke olduğudur.

2.4. ODUN DIŞI BİTKİLERDEN KAĞIT HAMURU ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Tahıl saplarından kağıt hamuru yapımının tarihçesi 1800'lü yıllara kadar uzanmaktadır. Bu konuda bir çok araştırmacı tahıl saplarından ağartılmış kağıt hamuru elde etmeyi denemişler, daha sonraları da geçirgen yapısı ve kolay pişirilmesi nedeniyle kireç kaymağı kullanılarak açık kaplarda tahıl saplarından kağıt hamuru üretimi gerçekleştirilmiş ve böylece tahıl sapları paçavradan sonra en çok kullanılan hammadde haline gelmiştir (Mc Donald, 1969).

19. yüzyılın ortalarından sonra sülfite ve sülfat yöntemiyle odundan kağıt hamuru yapımı yaygınlaştıktan sonra, yıllık bitkiler daha çok oluklu mukavva, ambalaj kağıtları v.b. gibi ürünlerin yapımında kullanılmaya başlanmıştır.

Kağıt üretimi için kağıt hamuru üretimi, bir delignifikasyon işlemi olup, lignin kimyasal olarak çözülmekte ve lifler bireysel hale getirilmektedir. Kağıt hamuru, bitki materyallerinden bireysel hale getirilmiş selülozik lif kümeleridir. Hammaddedeki lifler alkali, sülfite veya organik çözücüler uygulanarak selülozik olmayan maddeler ve ligninin uzaklaştırılması ile ayrılmaktadır. Lifler aynı zamanda mekanik ve yarı mekanik yöntemlerle de bireysel hale getirilebilmektedir. Lifler sulu süspansiyondan süzülerek uzaklaştırıldıktan sonra yıkama ve ağartma işlemleri uygulanmaktadır.

Odunsu olmayan materyallerden hamur hazırlanması için yaklaşık olarak 49 farklı işlemin olduğu tahmin edilmesine karşılık bunlardan sadece çok az bir kısmı ticari olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan metotlar kraft, soda ve sülfite metotlarıdır.

Yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretimi prensip olarak odununkine benzerdir. Ancak oduna göre daha ince ve geçirgen olmaları nedeniyle yıllık bitkilerin pişirilmesi daha kolaydır. Yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretimi üzerine literatürde dikkate değer sayıda tanımlamalar ve açıklamalar mevcuttur (Biermann, 1993; Eroğlu, 1987; Deniz ve Eroğlu, 1997; Tutuş ve Eroğlu, 2003).

Yıllık bitki artıkları ve özellikle buğday sapları; kimyasal, yarı kimyasal ve mekanik kağıt hamuru üretim yöntemleriyle başarılı bir şekilde hamura dönüştürülebilir. Ancak özelliği gereği yıllık bitki gövdesinden, taşlı liflendiriciyle odununkine benzer bir mekanik hamur üretmek mümkün olmasa da, rafinör kullanılarak mekanik hamur üretilmektedir. Bu amaçla buğday sapı, şeker kamışı bagası, kamış, kenaf ve diğer yıllık bitki gövdeleri kullanılabilir.

Yıllık bitkilerden mekanik hamur üretiminde en başarılı ve umut vadeden uygulamalardan biri, buharın kullanıldığı termo mekanik hamur (TMP) yöntemidir. Kimyasal ön işleme takviye edilmiş termo mekanik hamur üretimi (CTMP) şeker kamışı bagasından gazete kağıdı üretiminde uygulanmaktadır.

Yıllık bitkilerin çoğu düşük yoğunlukları ve gözenekli yapıları nedeniyle odundan daha farklı özellik göstermektedir. Dolayısıyla yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretimi odun kullanan teknolojilerden daha farklıdır.

Yıllık bitkilerden ve tarımsal artıklardan kağıt hamuru üretimi amacıyla geliştirilen bazı yöntemlere değinilmiştir, bunlar (Kırcı, 2006):

1. Yıllık bitkilerden kesintili üretim sistemi ile kağıt hamuru üretim yöntemleri

- Kireç Kaymağı ile Muamele
- Soda Yöntemi
- Kraft (Sülfat) Yöntemi
- Monosülfıt (Nötral Sülfıt) Yöntemi
- Soda-Oksijen Yöntemi
- Sülfıt Yöntemi
- Organosolv Yöntemler
- Biyolojik Yöntemler

2. Yıllık bitkilerden kesintisiz üretim sistemi ile kağıt hamuru üretim yöntemleri

- Pandia Yöntemi
- Kamyır Pişirme Sistemi
- Celcedor-Pomilio Yöntemi
- Esher Wyss CMP Yöntemi
- HF (HojbygaardFabrik) Yöntemi
- SAICA Yöntemi
- NACO Yöntemi

3. Mekanik ve yarı kimyasal kağıt hamuru üretim yöntemleri.

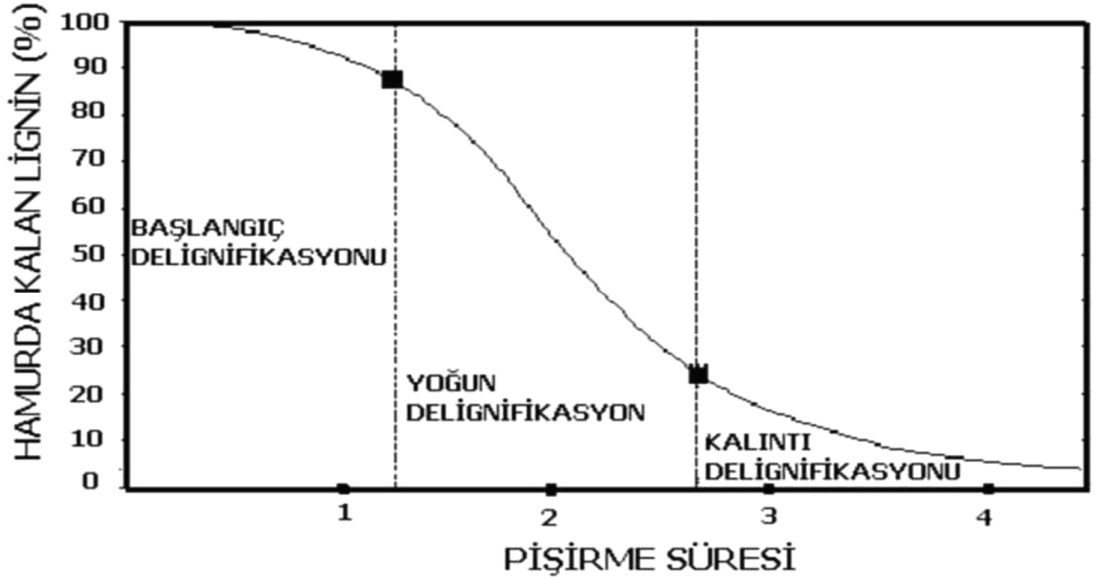
Yıllık bitki gövdelerinden hem kesintili veya sürekli pişirme tekniği ile hamur üretilebilir. Yıllık bitki materyalinin gözenekli ve gevşek ve hacimli yapısı sebebiyle çözelti penetrasyonunda sıkıntı oluşturmadığı ve pişirme işleminde döner küresel kazanların yanında sabit silindirik kazanların da kullanımını mümkün kılmıştır. Ancak, hacimli olan hammadde ile kazan içersine fazla miktarda hava girdiğinden pişirme öncesinde hammaddenin kazan içersinde yeterince buharlanması gerekir. Aksi durumda, alkali ortamda hava oksijeninin karbonhidratlar üzerindeki oksidatif bozunma reaksiyonlarının olumsuz etkisi önlenemez.

Odun dışı bitkilerden kağıt hamuru elde edilmesindeki en önemli problemlerden biri, yüksek mineral ve özellikle silis içeriğidir. Alkali kağıt hamuru hazırlamada, silika pişirme çözeltisinde çözünmekte ve siyah çözeltinin geri kazanımında buharlaştırıldığında SiO_2 konsantrasyonundaki artış işlemlerde zorluklar oluşturabilecek düzeye ulaşmaktadır. Birçok desilikasyon metotları ile SiO_2 'nin uzaklaştırılabileceği veya yapısı değiştirilerek hamur üzerine çöktürebileceği ispatlanmıştır. Fakat bu yöntemler odun dışı ticari hamurların üretildiği küçük hamur hazırlama fabrikalarında oldukça seyrek kullanılmaktadırlar (Deniz, 1994; Tutuş, 2000).

2.5. KİMYASAL HAMUR ÜRETİMİ

Kimyasal hamur üretmede amaç; odundaki veya yıllık bitkilerdeki lifleri bir arada tutan ve çoğunlukla ligninden oluşan orta lameli kimyasal 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 esneklikleri de artar. Lifleri serbest hale getirmek için mekanik enerji kullanılmadığından, lifler üzerinde hasar bulunmaz. Dolayısıyla, mekanik ve yarı kimyasal hamurlara göre, kimyasal hamurdan yapılan kağıtlar daha sağlam lifler arası bağ yapar ve kağıdın direnç özellikleri yüksek olur.

Kimyasal yöntemle kağıt hamuru üretiminde odun yongasından ligninin uzaklaştırılması (delignifikasyon) üç aşamada meydana gelir (Şekil 2.5)(Kırcı, 2006)



Şekil 2.5. Odun Yongalarının Delignifikasyonunda Farklı Evreler

İlk aşama olan başlangıç delignifikasyonu fazında, lignini çözmek için gerekli kimyasal maddeler yonga içersine girerek lignini parçalamaya başlar. Bu evreden odundan uzaklaştırılan lignin miktarı oldukça azdır.

İkinci aşama olan delignifikasyon reaksiyonlarının arttığı ve odun yongasından aşırı ölçüde ligninin ayrıldığı faza yoğun delignifikasyon denilmektedir. Yoğun delignifikasyon aşamasının başlangıcında çoğunlukla orta lamelde bulunan ligninin hızlı bir şekilde uzaklaşmasına bağlı olarak lifler birbirinden ayrılmaya meyleder. Yoğun delignifikasyonun sonuna doğru orta lameldeki lignin tükendiğinden lifler hiçbir mekanik güce ihtiyaç duyulmadan serbest hale gelmeye başlar (Lindholm, 1993).

Bir süre sonra odundan lignin uzaklaşmasının hızı giderek azalır ve delignifikasyon eğrisi yatayla paralele yakın bir eğim göstermeye başlar. Bu evrede yalnızca hücre çeperi içerisindeki kalıntı lignin çözültüye geçmeye başlar. Kalıntı delignifikasyonu denilen bu aşamada karbonhidrat bozunma reaksiyonları da hızlanmaya başlar.

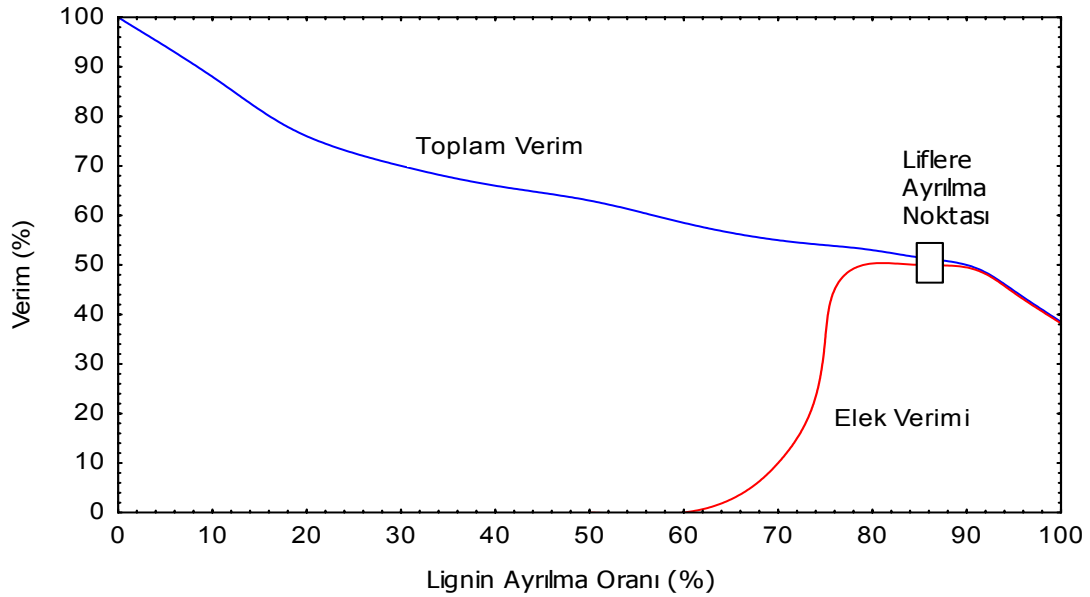
Bir odun yongasında, orta lamelden ligninin uzaklaşmasına bağlı olarak liflerin serbest hale gelmesi dış taraftan içe doğru devam eder. Bu nedenle, yongaların çözültüyle temasta olan dış kısımları daha erken liflere ayrılırken, yonganın merkezine doğru gidildikçe lignin moleküllerinin pişirme çözültüsü içersine doğru taşınmasının (kütle transferi) zorlaşması nedeniyle delignifikasyon yavaşlamaya başlar. Sonuçta pişirme tamamlandığında, özellikle kalın yongaların merkezinde pişerek hamura dönüşmemiş odun kıymıkları kalabilir. Bu kısımlar hamurun elenmesi sırasında hamur içersinden ayrılabilir ve elek artığı olarak adlandırılırlar. Elek artığı pişirmede kullanılan tam kuru yonga ağırlığına oranla % olarak ifade edilir (Kırcı, 2006).

Eleme kademesinde kabul gören ve kağıt yapımına uygun hamur kısmına elenmiş hamur denilmektedir. Elenmiş hamur verimi toplam verimden elek artığı oranının çıkarılması ile de hesaplanabilir.

Elenmiş hamur verimi Şekil 2.6'da gösterildiği gibi lignin uzaklaşmasına bağlı olarak hızlı bir artış gösterir. Delignifikasyon (lignin ayrılma) oranı %80'e ulaştığında yongaların büyük bir kısmı dağılmaya başlar. İşte orta lameldeki ligninin hemen hemen çözüldüğü ve odun yapısından liflerin mekanik bir liflendirme hareketine maruz kalmaksızın kendiliğinden bireysel lif hale geçtiği bu kritik noktaya liflere ayrılma noktası denilir.

Piştirme işleminin uzatılmasıyla hücre çeperinden daha fazla miktarda lignini uzaklaştırmak mümkündür. Ancak, pişirmede kullanılan kimyasallar bir süre sonra karbonhidrat kısmını (selüloz+hemiselüloz) da bozundurmaya başlar. Selüloz molekülleri üzerine olan kimyasal ataklar sonucu molekül zinciri kopmaya ve tahrip olmaya başlar. Bu yüzden hamurun sağlık özelliklerini muhafaza etmek için çok uzun süreli pişirmelerden kaçınılır.

Ağartılabilir özellikte ve sağlam bir kimyasal hamur üretmek için kontrol edilmesi gereken iki önemli etken vardır. Bunlardan birisi hamurda kalan lignin oranı, diğeri ise selülozun kimyasal bozunmaya uğrama derecesi (selülozun polimerleşme derecesi = DP). Kolay ağartılan ve direnç özellikleri yüksek bir hamur elde etmek için birbirleriyle çelişen bu iki değerin titizlikle kontrol edilmesi piştirme işleminin hamur kalitesi açısından bir optimum noktada bitirilmesi gerekir (Kırcı, 2006).



Şekil 2.6. Ligninin Uzaklaştırılma Derecesine Bağlı Olarak Toplam ve Elenmiş Verim Oranındaki Değişim

Fabrika ölçeğinde yapılan piştirme işlemlerinde pişirmenin seyri hakkında bilgi edinmek için, kazandan belirli aralıklarla alınan hamur üzerinde bazı ölçümler yapılmaktadır. Delignifikasyon oranının rutin kontrolü için hamurun kappa numarası belirlenir. Hamurdaki olası kimyasal bozunmanın derecesini belirlemek için ise viskozite ölçümü yapılır.

2.5.1. Kraft (Sülfat) Kağıt Hamuru Pişirme Yöntemi

Soda pişirme çözeltilisine sodyum sülfür ilavesiyle yapılan pişirmelerde delignifikasyonun hızlandığı görülmüştür. Daha sonraları sülfat yöntemi ismini alan bu gelişme ile ilgili ilk patent A.B.D’de Eaton tarafından alınmıştır. Alman F. Dahl 1879 yılında sülfat yönteminin geliştirilmesi üzerine çalışmıştır. Dahl çalışmalarını yöntemin ekonomisi üzerinde yoğunlaştırarak kraft yönteminde kaybolan sülfürün sodyum sülfat, alkalinin ise sodyum karbonat ile telafi edilebileceğini keşfetmiş ve konu ile ilgili patentini 1884 de almıştır (Kırcı, 2006).

Çalışmaları Almanya’da fazla ilgi görmeyen Dahl İsveç’e giderek 1885’de Jonkoping’de iğne yapraklı ağaç odunu yongalarından kağıt hamuru üreten ilk sülfat hamuru fabrikasının kurulmasında öncülük etti. Elde edilen hamurlar o zamana kadar odundan elde edilen hamurlara göre oldukça dayanıklı olduğundan bu yöneme ve hamura Almanya ve İsviçre’de “sağlam” anlamına gelen kraft ismi verilmiştir (Kırcı, 2006).

Alkali yöntemle ile kağıt hamuru üreten ilk fabrikalar aynı yıllarda geliştirilen sülfite yöntemi ile rekabet halinde idiler. Sülfite hamurları soda hamurlarına göre daha sağlam ve daha açık renkli ve daha ucuza elde edilebiliyordu. Bu yüzden soda yöntemi ile çalışan ilk fabrikalar ya pişirme çözeltilisine düşük oranda Na_2S ilave ederek yalnızca yapraklı ağaç odunlarını veya yıllık bitkileri işleyerek, ya da kraft yöntemine dönerek hamur kalitesini artırmışlardır.

Alkali pişirme yöntemlerinin bundan sonraki ilerlemesi, geri kazanma sistem ve ekipmanlarının gelişimine, yeni ve etkili ağartıcı kimyasalların keşfi ve ticari üretimlerinin yaygınlaşmasına bağlı kalmıştır. 2. Dünya savaşının sonrasında modern geri kazanma fırınlarının geliştirilmesi ile birlikte klordioksitin keşfi ve kağıt hamurunun ağartılmasında yaygın olarak kullanılmaya başlamasından sonra sülfat (kraft) yöntemiyle çalışan fabrikaların sayısı ve üretim kapasiteleri hızla artmıştır.

Sülfat yönteminin hızlı gelişimine neden olan belli başlı avantajları şunlardır (Kırcı, 2006):

1. Bütün odun türleri hammadde olarak değerlendirilebilir.
2. Pişirme süresi kısadır.
3. Hamur yüksek direnç özelliklerine sahiptir.
4. Atık çözeltili (Siyah çözeltili) içinde pişirmede kullanılan kimyasal maddeleri geri kazanmak kolaydır.
5. Kağıt hamuru üretimi sırasında Tall-oil ve sülfat terebantın yağı gibi reçine kaynaklı kıymetli yan ürünler de elde edilmektedir. Bununla birlikte kraft yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde birtakım dezavantajları da söz konusudur.

2.5.2. Kimyasal Kağıt Hamuru Üretimi Sırasında Meydana Gelen ve Verim Kaybına Neden Olan Reaksiyonlar

Kraft (sülfat) pişirmesinin temel amacı; ligninin odun ve yıllık bitki yongasından çözünerek uzaklaştırılmasıdır (delignifikasyon). Ancak sülfat pişirme çözeltisi ile karbonhidrat kısmından kayıp vermeden kağıt hamuru üretmek mümkün değildir. Özellikle düşük molekül ağırlığına sahip alkaliye dayanıksız hemiselüloz fraksiyonları pişirmenin henüz başlarında pişirme çözeltisi içersine geçer (Kırcı, 2006).

Hemiselülozların büyük bir kısmı delignifikasyon reaksiyonları başlamadan önce odun ve yıllık bitki yongasından uzaklaşır. İğne yapraklı ağaç odunundaki galaktoglukomannan pişirmede en erken çözünmeye başlayan hemiselülozlardandır. Sıcaklık 130 °C'a ulaştığında galaktoglukomannan'ın önemli bir kısmı çözeltiye geçerken çok az bir kısmı kararlı hale gelerek hamur içersinde kalır.

Ksilan türü hemiselülozların 140 °C'ın altında çözünmesi yavaştır. Sıcaklık ve alkali konsantrasyonu artırıldıkça ksilanların çözünmesi hızlanır. Çünkü ksilanlar parçalanmamış polimer zinciri olarak ayrılmaya eğilimlidir. Pişirme sıcaklığının artışı ve alkali konsantrasyonunun düşmeye başlamasıyla ksilan ayrılması yavaşlar. Pişirmenin ileri evrelerinde (pH'nin 12,5'in altına düşmesi) çözeltili fazına geçen ksilanların tekrar lif üzerine çökmesi (reabsorpsiyon reaksiyonu) meydana gelir.

Çökelen ksilanların %20'sinin alkalide tekrar çözünmediği tespit edilmiştir (Fengel and Wegener, 1989).

Selüloz alkali atağına karşı en dayanıklı polimer olmasına karşın kraft pişirmesi sırasında odundaki selülozun yaklaşık olarak %5'i çözünüp pişirme çözeltisine geçmektedir. Selülozun parçalanma reaksiyonları 120-130 °C sıcaklıkta başlar ve sıcaklığın yükselmesi ile artar. Maksimum pişirme sıcaklığına (170 °C) çıkıldığında selülozdaki bozunma tedrici olarak yavaşlar. Kalıntı delignifikasyon fazında selülozun bozunma reaksiyonu oldukça yüksek bir seviyeye ulaşır. Öyle ki bu evrede selüloz, yüzeyine tutunan ligninle birlikte çözünür (Fengel and Wegener, 1989).

Sülfat pişirmesi sırasında meydana gelen karbonhidrat bozunma reaksiyonlarını üç grup altında toplamak mümkündür:

1. Soyulma reaksiyonları
2. Hidroliz reaksiyonları
3. Oksidasyon reaksiyonları

2.5.2.1. Soyulma reaksiyonları

Alkalilerin etkisiyle 80-100 °C sıcaklıkta meydana gelen reaksiyonlara soyulma reaksiyonları denir. Alkalen koşullarda polisakkarit zincirinin indirgen ucundan başlayan soyulma reaksiyonu ile monomerler ana zincirden birer birer ayrılır. Birincil soyulma denilen 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 reaksiyonu) devam eder ve sonuçta zincir kararlı hale gelir (Hafizoğlu, 1982).

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, 2006). Alkalen koşullarda polisakkaritlerin en belirgin reaksiyonu indirgen uç gruptan başlayan soyulma reaksiyonudur. Bu reaksiyon daha

düşük sıcaklıklarda da meydana gelmektedir, fakat reaksiyon hızları ancak 80–100 °C de belirli bir düzeye ulaşmaktadır (Hafizoğlu, 1982).

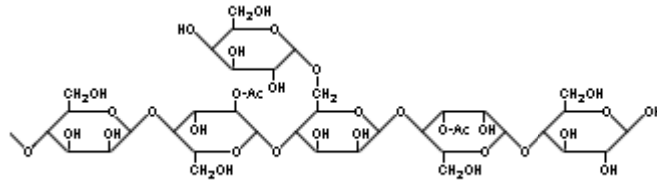
Aşağıda Şekil 2.7 – 2.14’de görüldüğü gibi selülozun soyulma reaksiyonunda uçtaki glukoz birimi alkalen koşullarda fruktoz tipine izomerize olur. Bu da β -alfoksi eliminasyonu ile koparak ayrılır. Aynı zamanda indirgen bir yeni uç gruba deoksi bir bileşik meydana gelir. Alkalen koşullarda bu deoksi bileşik izomerizasyon yoluyla izosakkarinik aside dönüşür, fakat önemli bir kısmı da fragmentasyonla özellikle yüksek sıcaklıkta gliseraldehid verecektir. Gliseraldehit de çeşitli reaksiyon evreleri sonucu süt asidine dönüşmektedir (Hafizoğlu, 1982; Lachenal, 2003).

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

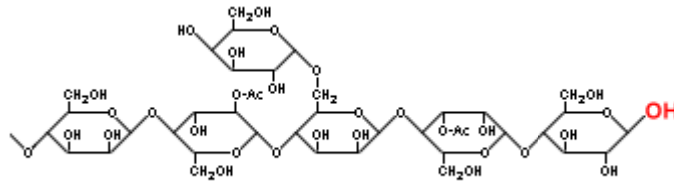
Alkalen şartlarda, soyulma (peeling) mekanizması nedeniyle, 30–100 ünite şeker ayrılır. Bu noktadan sonra ikinci bir mekanizma soyulma (peeling) mekanizmasını durdurur. Sonuç olarak soyulma (peeling) süreci er geç durur. Soyulma reaksiyonunu sona erdiren durdurma reaksiyonu soyulma reaksiyonu ile yarış halindedir. Durdurma reaksiyonundaki β -alfoksi eliminasyonu yerine β -hidroksi eliminasyonu meydana gelir. Meydana gelen 3-deoksioson strüktürü metasakkarinik asit strüktürüne değişir. Reaksiyon koşullarının soyulma reaksiyonuna etkisi fazladır. Araştırma sonuçları göstermiştir ki düşük sıcaklık ve düşük alkali konsantrasyonu izosakkarinik asit oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Sübstitüentlerin ve farklı bağların soyulma reaksiyonu üzerindeki etkisi oldukça fazladır. Örneğin 2–3 bağlı polisakkaritlerin B-eliminasyonu doğrudan doğruya olur ve metasakkarinik asit uç grubunun oluşumu olanaksızdır (metasakkarinik asit, kopup ayrılan birimlerden oluşur). Benzer olarak iğne yapraklı odunlardaki arabinoglukuronoksilanın stabilizasyonu da bununla olur. Arabinoz birimi ksilan zincirine 1–3 biçiminde bağlanmış olup β -eliminasyonu ile kolayca kopar ve ksilan zincirinin uç birimi böylece 3-deoksipentonik asit (ksilometasakkarinik asit) halinde stabilize olur. Bu reaksiyon iğne yapraklı ağaçlardaki ksilanın yüksek alkali stabilizasyonunu açıklamaktadır. Hem iğne yapraklı hem de yapraklı ağaç ksilanı 1–2

bağıyla ksilan zincirine bağlanmış 4-O-metilglukuronik asit grubunu taşımaktadır. Ayrıca C₂'ye bağlanmış olan sübstitüent de zincirin soyulmasını 100 °C'nin altında frenlemektedir. Fakat ksilanın üronik asit birimleri pişirme sırasında parçalanmaktadır. C₆'daki sübstitüent (örneğin galaktoguluko-mannandaki galaktoz) soyulmayı etkilemez (Hafizoğlu, 1982).

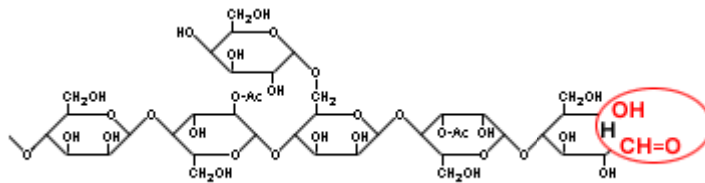
Sülfat pişirmesinde soyulma reaksiyonunun önemi daha fazladır. Selüloz için belirli bir verim kaybı söz konusudur. Kısa zincir uzunluğu ve amorf bir yapı nedeniyle glukomannan açısından bu kayıp daha büyüktür. Ksilan, glukomannana göre daha stabildir. Özellikle yapraklı ağaç ksilanının yüksek verimi onun tekrar lifler üzerinde yeniden absorpsiyonundan kaynaklanır (Hafizoğlu, 1982).



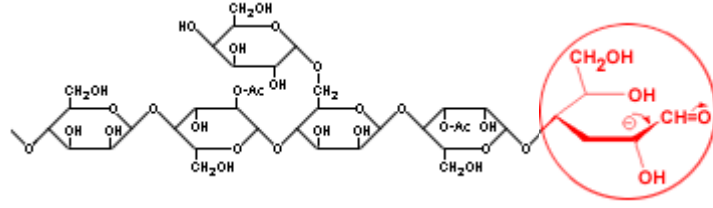
Şekil 2.7. Galaktoglukomannan Molekülü



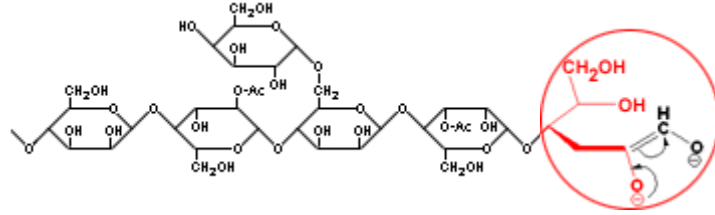
Şekil 2.8. Soyulma Mekanizması (1).



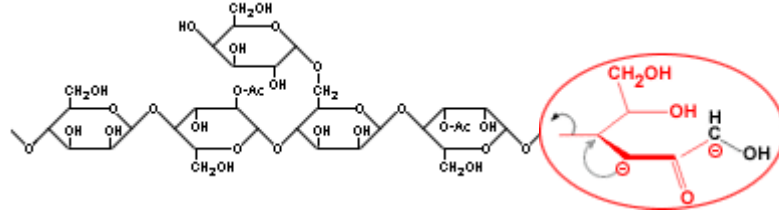
Şekil 2.9. Soyulma Mekanizması (2).



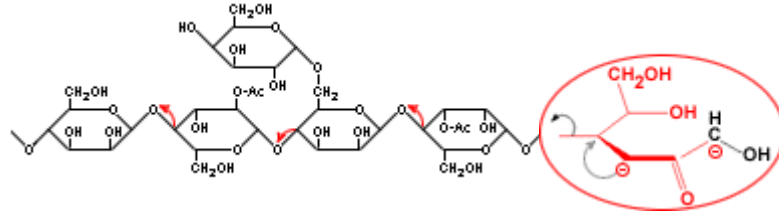
Şekil 2.10. Soyulma Mekanizması (3).



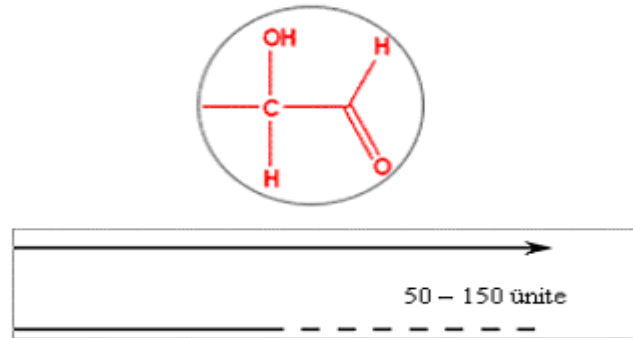
Şekil 2.11. Soyulma Mekanizması (4).



Şekil 2.12. Soyulma Mekanizması (5).



Şekil 2.13. Soyulma Mekanizması (6).



Şekil 2.14. Soyulma (peeling) Reaksiyonunun Bitişi.

Bu mekanizma hem hemiselülozu hem de selülozu etkiler. Ama hemiselüloz selülozdan daha fazla etkilenir, çünkü onların şeker ünitesi (50–100 ünite) daha kısa ve daha zayıftır. Hemiselülozların yapısında ki gulukomannazlar 100 °C 'a gelmeden hemen hemen tümüyle degrade olurlar. Bunun aksine, ksilanlar gulukomannazlardan daha dirençlidirler, çünkü daha farklı ve karmaşık bir yapıları vardır (Lachenal, 2003).

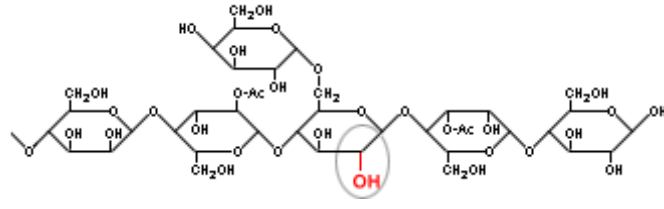
Soyulma reaksiyonları gerek hemiselüloz gerekse selüloz zincirinde gerçekleşmekle birlikte hemiselüloz zinciri selüloz zincirinden daha kolay çözünür. Soyulma hızlarını hemiselülozların molekül yapıları ve bu yapıyı oluşturan monomer türü önemli ölçüde etkiler (Fengel and Wegener, 1989; Kırıcı, 2006).

2.5.2.2. Hidroliz reaksiyonları

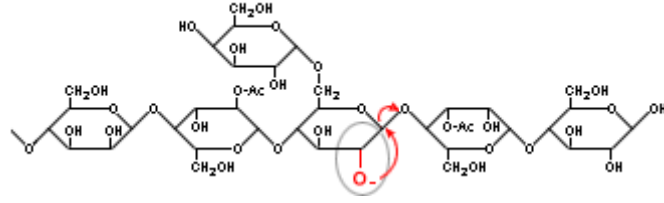
Selüloza zarar veren asıl reaksiyon alkalen reaksiyondur. Kraft pişirmesi esnasında karbonhidratlara zarar veren mekanizmalardan ikincisi alkalen hidrolizdir. Pişirme sıcaklığının 150 °C'ın üzerine çıkmasıyla alkalen hidroliz reaksiyonları da başlar. Alkalen hidroliz polisakkarit zincirini koparıp DP'de azalma meydana getirmenin yanında, molekül zincirinde soyulma reaksiyonuna karşı hassas yeni indirgen uç gruplarının oluşmasına sebep olur. Dolayısıyla alkalen hidroliz reaksiyonlarını çoğu kere ikincil soyulma reaksiyonları takip eder (Kırıcı, 2006).

Asidik hidrolize göre polisakkaritlerin alkalen hidrolizi çok yavaş olmaktadır. Selülozun alkalen hidrolizinde önemli ölçüdeki zararlı etkiler ancak sülfat pişirme koşullarında 150 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda görülür. Böyle bir hidroliz hızı örneğin soyulma reaksiyonuna kıyaslandığında çok küçük olarak saptanmıştır (Hafizoğlu, 1982).

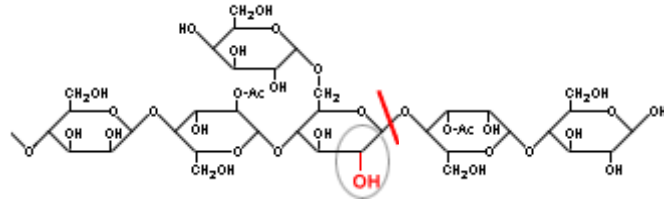
Yüksek karbonhidrat kaybı yalnızca soyulma (peeling) reaksiyonu (ilk soyulma) ile izah edilemez. Alkalen hidroliz mekanizmasının yüksek sıcaklıktaki (130 °C ve üstü) karbonhidratlarda meydana getirdiği etki Şekil 2.15 - 2.19'da gösterilmiştir.



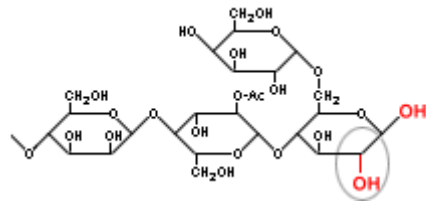
Şekil 2.15. Alkalen Hidroliz (1)



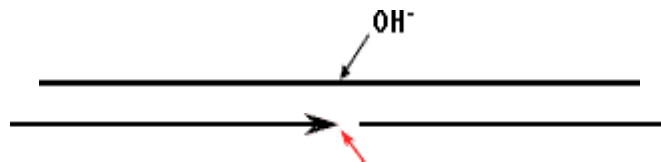
Şekil 2.16. Alkalen Hidroliz (2)



Şekil 2.17. Alkalen Hidroliz (3)



Şekil 2.18. Alkalen Hidroliz (4)



Soyulma reaksiyonunun tekrar başlaması (ikinci soyulma reaksiyonu)

Asıl yüksek alkalili soyulma mekanizması budur.

Şekil 2.19. Alkalen Hidrolizi (5)

Soyulma reaksiyonları gerek hemiselüloz gerekse selüloz zincirinde gerçekleşmekle birlikte hemiselüloz zinciri selüloz zincirinden daha kolay soyulur. Soyulma hızını hemiselülozların molekül yapıları ve bu yapıyı oluşturan monomer türü önemli ölçüde etkiler (Fengel and Wegener, 1989).

Sülfat pişirmesi sırasında meydana gelen başlıca reaksiyon tipleri ve sonuçları ile bu reaksiyonların hamur kalitesi üzerinde gösterdiği etkiler Çizelge 2.8'de özetlenmiştir.

Pişirme ortamında hava ve oksijen bulunuyorsa oksitleme reaksiyonlarının oluşması da kaçınılmazdır. Monosakkarit birimindeki 2 ve/veya 3 nolu karbon atomunun karbonil grubuna dönüşmesi ile başlayan oksidasyon reaksiyonu zincir kopması (oksidatif depolimerizasyon) ve ardından soyulma reaksiyonuna karşı hassas yeni indirgen uçların meydana gelmesi ile sonuçlanabilir. Bazı durumlarda oksidatif ortamda aldonik asitler meydana gelerek, polisakkarit zincirini kararlı hale de getirebilir (Fengel and Wegener, 1989).

Aşağıdaki Çizelge 2.8'de açıkça görüldüğü gibi karbonhidrat reaksiyonlarında uç gruplar soyulma reaksiyonu ile izo-sakkarinik aside, durdurma reaksiyonu ile meta-sakkarinik aside dönüşmektedir. Meydana gelen asidik yapıların nötürleştirilmesinde sodyum iyonlarına gerek duyulur.

Bazı hemiselüloz yapısında bulunan asetil gruplarının sodyum asetat formunda uzaklaştırılması için de alkaliye ihtiyaç duyulur. Ekstraktiflerin içerdiği asidik yapı bazı bileşiklerin sabunlaştırılmasında da alkali tüketilir. Sonuçta, ağartılabilir özellikte bir sülfat hamuru üretiminde, çözeltideki alkalinin büyük bir kısmı (%75'i) yukarıda zikredilen reaksiyonlarda kullanılırken, ancak %25'i amaçlanan delignifikasyon reaksiyonlarında tüketilmektedir. Yaklaşık bir hesap yapılırsa, tam kuru oduna oranla %16 oranında alkali kullanıldığında bu miktarın yalnızca %4'ü lignin reaksiyonlarında, %12'si ise çoğunlukla karbonhidratlarla olan ikincil (zararlı) reaksiyonlarda tüketilir (Christensen, 1981).

Çizelge 2.8. Sülfat (kraft) Pişirmesi Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar, Sonuçları ve Elde Edilen Hamurun Kalitesi Üzerine Etkileri

No	Reaksiyon	Sonuçları	Hamur Kalitesine Etkisi
1	Alkalen şişme	Polisakkaritlerin reaksiyon verme yetenekleri (aksesibilitesi) artar	Önemsiz
2	Asidik yapıların nötralleşmesi	Hemiselülozlardaki uronik asitler, reçine ve yağ asidi formundaki ekstraktifler nötralleşir. Na ⁺ tüketilir	Düşük oranda verim kaybı olur
3	Ester yapılarının hidrolizi	Hemiselülozdaki asetil grupları, ekstraktiflerdeki yağ asidi esterleri sabunlaşarak ayrılır. Bu sırada Na ⁺ tüketilir.	Hamur verimi düşer
4	Hemiselülozların tekrar lifler üzerinde tutunması	Pişirme çözeltisine geçen ksilan türü hemiselülozlar stabilize olarak lifler üzerine çöker.	Hamur verimi artar
5	Soyulma reaksiyonu	Polisakkarit zinciri indirgen uçtan başlamak üzere kopar. Oluşan izo-sakkarinik asidin nötralleştirilmesinde Na ⁺ tüketilir	Hamurun verimi ve selülozun DP'si düşer.
6	Durdurma reaksiyonu	İndirgen uç gruplar meta-sakkarinik asit formunda stabilize olur. Asidi nötrleştirmede Na ⁺ tüketilir.	Soyulma reaksiyonuna bağlı verim düşmesi ve DP'deki azalma durur.
7	Alkalen hidroliz	5 ve 6 nolu reaksiyonları başlatacak yeni indirgen uç grupları oluşur.	Selülozun DP'si düşer
8	Polisakkaritlerin oksidasyonu	Oksijenin varlığında karbonil ve karboksil grupları oluşur. İleri aşamalarda polisakkarit zinciri kopar. 5 ve 6 nolu reaksiyonları başlatacak yeni uç grupları oluşur. Alkali tüketilir.	Hamur verimi ve selülozun DP'si düşer
9	Ligninin Hidrolizi	Lignin molekülü parçalanır ve bozunur. Meydana gelen zayıf asidik yapıları fenolik bileşikler alkaliyi tüketir.	Delignifikasyon derecesine bağlı hamur kalitesi artar. Ağartma masrafları azalır.

Kraft pişirme çözeltisi, ligninin α - ve β -aril eter bağları ile metoksil grubu içeren alkil-arileter bağlarının büyük çoğunluğunu koparır. Meydana gelen lignin fragmentleri zayıf asidik bir yapı gösterir ve alkali çözelti içerisinde çözünebilir. –SH– grupları ayrıca

nükleofilik özelliği sebebiyle α -karbonu ile reaksiyona girerek lignin fragmentlerinin tekrar birleşme reaksiyonlarına girmesini engellerler (Christensen, 1981).

2.5.3. Kraft Kağıt Hamuru Üretim Yönteminde Verim ve Direnç Özelliklerini İyileştirme Çalışmaları

Geçmişte kağıt endüstrisi odun, su, hava ve enerji gibi girdileri bol ve ucuz olarak sağlayabilmiştir. Fakat son yıllarda bu girdilerin fiyatları hızlı bir şekilde artmıştır. Bu yüzden, kaynakların daha etkili ve ekonomik kullanımı bir zorunluluk halini almıştır.

Kağıt üretiminde karşılaşılan sorunların başında; hammadde yetersizliği, düşük verim, enerjinin daha ekonomik kullanılabilmesi, çevre kirliliğinin azaltılması, geri kazanma ve atıklarının değerlendirilmesi sayılabilir. Bu sorunlardan, en önemlileri hammadde yetersizliği ve düşük verimdir. Bundan dolayı, günümüz koşulları göz önüne alındığında, dünya nüfusunun sürekli bir artış göstermesi sanayi kollarını değişik hammadde arayışlarına ve mevcut hammaddelerin daha verimli kullanılabilirliklerinin araştırılması yoluna itmiştir.

Kraft yöntemiyle kağıt hamuru elde edilmesi işlemindeki ağırlıklı araştırma konularından birisi de yöntemin çevresel etkileridir. Kraft yöntemiyle üretim yapan fabrikaların en önemli problemlerinden birisi kötü koku sorunudur. Bu sorun, yapılan çalışmalarla bir dereceye kadar çözümlenmesine rağmen, kükürtlü bileşikler gibi hava emisyonları ve atık çamur kalıntıları problem olmaya devam etmektedir.

Kraft hamur üretiminde, klor esaslı ağartma kimyasalları kullanıldığı ve çevre kirliliğinin de en önemli sebeplerinden birisinin ağartmadan çıkan kimyasallar olduğu düşünül-düğünde, konunun önemi bir kez daha ortaya çıkmaktadır (Ateş ve Kırıcı, 2001).

Kraft hamuru verimindeki artış üç yol ile gerçekleştirilebilir. Bunlar; Karbonhidrat kaybının azaltılması, uzaklaştırılan lignin miktarının azaltılması veya bu iki faktörün kombinasyonu şeklindedir (Ateş ve Kırıcı, 2001).

Temel kraft teknolojisindeki iyileşmeler için polisülfür ve antrakinon (AQ) gibi ilave maddelerin kullanımı, geliştirilen fırsatlar arasında olmasına rağmen, hiçbir ilave madde ticari açıdan büyük bir ilgi görmemiştir (Kocurek, 1989; Ateş ve Kırıcı, 2001).

Kraft hamuru üretiminde kullanılan hammaddeden ligninin uzaklaştırılması için, gerekli alkali konsantrasyonu, normal olarak çözünebilen hemiselülozların çözeltiye geçmesini sağlayacak kadar yüksektir. Yani degrade olan hemiselüloz miktarının azaltılması, verimi artırmanın bir yolu olacaktır. Odun polisakkaritlerinin alkalele degradasyonundaki ekonomik önemi ve bu konuya olan temel ilgi sebebiyle, bunları alkalele etkilere karşı stabilize etme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu konuda birçok girişimlerde bulunulmuştur.

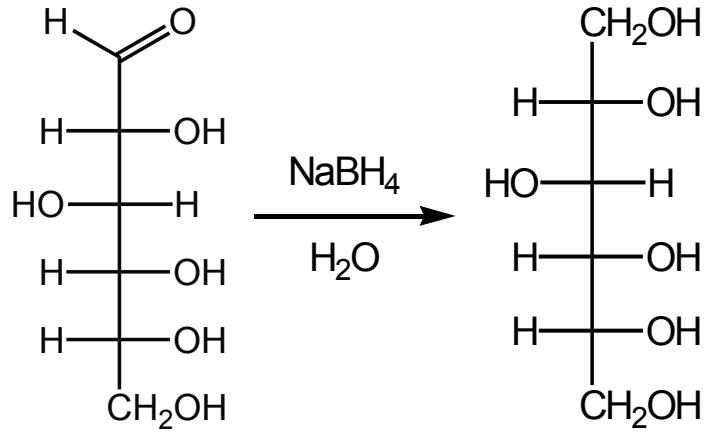
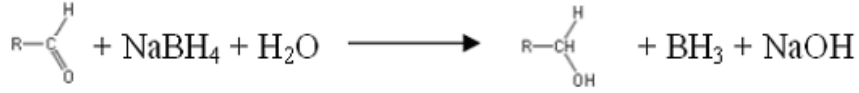
Bütün başarılı metotlar, soyulma reaksiyonuna katılmaması için azalan son uç grupların modifikasyonuna dayalıdır. Bunlar; organik bir aside oksidasyon, bir aldol grubuna indirgenme veya bir alkali stabil uç grubuyla süstitüsyon reaksiyonlarını içerir (Kocurek, 1989; Ateş ve Kırıcı, 2001).

Son yıllarda çeşitli borlu bileşikler kullanılarak yapılan kraft pişirme denemelerinde verim artışının %1–%4 arasında değişen oranlarda arttığı literatürlerde belirtilmektedir. Ancak, bu üretim artışı kraft yönteminin mevcut avantajlarını olumsuz yönde etkilememelidir.

Bu noktada sodyumborhidrür (NaBH_4) esaslı indirgenme reaksiyonları, geniş bir şekilde çalışılmıştır (Aurell and Hartler, 1963; Çopur ve Tozluoğlu, 2008; İstek and Özkan, 2008). Bu işlemde pişirme çözeltilisine doğrudan sodyumborhidrür ilave edilir ve bu şekilde indirgenmenin başlaması, reaksiyon için gerekli ısıyı ortaya çıkarır. Verim artışı, hamur içeriğindeki hemiselüloz artışına bağlıdır (Kocurek, 1989; Ateş ve Kırıcı, 2001).

NaBH_4 güçlü bir indirgendir. NaBH_4 Şekil 2.20’de görüldüğü gibi pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu ve diğer aldehit keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirerek muhtemel soyulma reaksiyonunu durdurur. Böylece, pişirme esnasında verimde meydana gelen azalma önlenmiş olur. Bu reaksiyon sadece selülozda değil hemiselülozda da meydana gelir. Soyulma reaksiyonu

pişirme esnasında sıcaklığın 80–100 °C'ye ulaşmasıyla başlar. Sıcaklığın 150 °C'yi geçmesiyle bu kez zincir alkali hidrolize maruz kalır (Hafizoğlu, 1982; Deniz ve Tutuş, 2004; Temiz, 2006; Tozluoğlu, 2007).



Şekil 2.20. NaBH₄' ün Aldehit Keton Gruplarını Hidroksil Grubuna İndirgeme Reaksiyonu

Bujanovic et al., (2003) *Picea mariana*'da sodyum metaborat (NaBO₂) ilaveli kraft pişirmeleri yaparak verim üzerine etkisini incelemiş, NaBO₂'ın verimi %1.8 artırdığını tespit etmiştir. Bujanovic et al., (2004) ise NaBO₂ *Acer saccharum* ve *Betula papyrifera*'dan yapılan kraft pişirmelerinde verim üzerinde önemli bir artış sağlamadığını tespit etmiştir.

Böylece, verim artırma çalışmalarında karbonhidratların tutunmasını artırmak diğer bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Verimde %4'ten %6'ya varan bir artış isteniyorsa, hemiselüloz tutunmasının artırılması gerekir. Diğer taraftan, hamur üretimi sırasında karbonhidrat kaybının büyük bir kısmının hemiselülozların uzaklaşmasından kaynaklandığı açıkça görülmektedir (Kocurek, 1989, Ateş ve Kırıcı, 2001).

Verimi artırmada basit bir yöntem de, pişirme süresini düşürerek yüksek kappa numarası elde etmektir. Kappa numarasındaki her on birimlik artış yaklaşık olarak verimde %1.5'lük bir artışa sebep olmaktadır. Bu tür verim artışının bir sakıncası,

direnç değerlerindeki azalmadır. Kappa numarası artarken direnç değerleri düşer ve dövme zamanı artar. Bazı ilave maddelerle bir takım direnç değerleri düşer ve dövme zamanı artar (Andrews, 1989 ; Ateş ve Kırcı, 2001).

Polisülfür oksidasyonu yöntemiyle de verimi artırmak mümkündür. Polisülfürün etkili bir şekilde kullanımını sağlamak için, kısa ve ince yonga kullanmak, emprenye süresini uzatmak ve optimum sonuç elde etmek için yavaş bir sıcaklık artış oranı sağlamak gibi pişirme değişkenleri, önemli sıcaklık artışları olmadan önce oksidasyonun gerçekleşmesi yönünde ayarlanmalıdır (Chidester et al., 1969). Yapılan çalışmalar, polisülfür seviyesini %0.8'den %1.0'a çıkarmakla, %1.2'den %1.4'e varan bir verim artışı elde edildiğini göstermiştir (Ateş ve Kırcı, 2001).

Yüksek sülfidite pişirmesi de verimi artırmanın bir başka yoludur. İskandinavya'da, kağıt fabrikalarının kimyasal atıklarına yönelik büyük çevresel baskılar uygulanmaktadır. Bu ise, artan sülfidite oranına bağlı olarak, daha düşük kappa numaralarında pişirmelerin yapılması sonucunu doğurmuştur. Burada, verim ve viskozite aşırı derecede düşmektedir. Hatta belirli kappa numarası değerleri için daha yüksek sülfidite oranı, biraz daha yüksek verim oranı dahi vermektedir.

Sülfidite %20'den %50'ye artırıldığında hamurda ağartmadan sonraki verim artışı %0.6 ve sülfidite %25'ten %40'a çıkarıldığında ise bu artışın %0.4 olduğu belirtilmektedir. Aynı zamanda ağartma kimyasallarının tüketimi de azalmaktadır. İskandinav şartlarında optimum sülfidite %40 olarak tahmin edilmektedir (Virkola, 1984; Ateş ve Kırcı, 2001).

Yüksek sülfidite metoduyla pişirmeler, verimde sınırlı oranda bir artışa sebep oldukları için bu alan dışındaki kullanımlara uygulanmalarının daha iyi sonuçlar doğurabileceği belirtilmiştir (Virkola, 1984; Ateş ve Kırcı, 2001).

Yüksek verimli iğne yapraklı ağaç odununun oksijen delignifikasyonu yöntemiyle pişirilmesi, devamlı kraft pişirmelerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Laboratuvar deneylerinde 50'den daha az bir kappa numarası hedeflendiği zaman, kappa numarasında bir ünite azalma sağlayabilmek için gerekli doğal alkalinin ilave tüketimi, önemli derecede azalmaya başlamıştır. Sonuçta oksitlenmiş beyaz çözelti kullanılarak

oksijen delignifikasyonu ile yüksek verimli kraft pişirmesi yapmak, ilginç bir kombinasyon olarak görülmüştür.

Finlandiya'da ilginç bir alkali pişirme işlemi geliştirilmiştir. Bu işlemin amacı kraft işleminin basit kimyasal bir geri kazanma döngüsünü yapmaktır. İşleminde kostikleştirme ünitesine gerek kalmadan delignifikasyon oranı sodyum sülfür ilavesiyle artırılmış, aynı zamanda pişirme verimi de polisülfür ilavesiyle artırılmıştır (Virkola, 1984; Ateş ve Kırıcı, 2001).

Kağıt hamuru verimi artırma yolunda en iyi ilave maddeyi bulabilmek için Bach ve Fiehn (1972), sıcak alkali içerisinde bir selüloz model bileşimini (hidroselüloz) stabilize etmişlerdir, yani soyulma reaksiyonunu yavaşlatmışlardır. Bu çalışma farklı ülkelerde birçok benzer çalışmaların yapılmasına sebep olmuş ve alkali pişirmede modifiye edilmemiş AQ kullanmasıyla Holton'a patent kazandırmıştır (Holton, 1977).

Holton (1977), yalnızca AQ'nun verimi artırdığını değil, ayrıca eşit pişirme şartlarında daha düşük lignin seviyesi için delignifikasyonu da artırdığını bulmuştur. Böylece, AQ hem verimi hem de delignifikasyonu artıran bir madde olarak ortaya çıkmıştır (Ateş ve Kırıcı, 2001).

Hem polisülfür hem de AQ'la elde edilen verim artışı, ağartma aşamasında ortaya çıkar. Bu da kraft pişirmesiyle ilgili tartışmalarda büyük ilgi görmüştür (Ateş ve Kırıcı, 2001).

Finlandiya'da otokostikleştirilebilir bor esaslı kağıt hamuru elde edilmesi ile ilgili bir laboratuvar çalışması yapılmıştır. Hem pişirme sırasındaki alkalite hem de yenilenme sırasında arzu edilen reaksiyonları başarılı bir şekilde yerine getirebilecek bir kimyasal olarak, disodyum borat (Na_2HBO_3) kullanılmıştır.

2.5.3.1. Borlu Bileşiklerin Kullanım Alanları ve Kağıt Hamuru Pişirmede Kullanılması

Günümüzde hidrojen taşıma ortamı olarak büyük bir önem kazanmış olan sodyumborhidrürün mevcut kullanım alanları;

- Özellikli arıtım kimyasalları,
- Selüloz ağartma,
- Metal yüzeylerin temizlenmesi,
- Fotoğrafçılık ve metal yüzey işlemlerinde değerli metal kazanma,
- Atık sulardan ağır metalleri giderme olarak sıralanabilir.

Deterjan sanayinden uzay teknolojisine kadar, yüzlerce değişik alanda kullanılan bor minerali, petrol ve doğal gaz kadar büyük bir stratejik öneme sahiptir (Kılıç, 2004).

Sodyumborhidrürün en önemli tüketicisi Avrupa'daki kağıt endüstrisidir. Sodyumborhidrür tüketiminde yıllık %4 artış beklenen bir üründür (Örs ve ark. 2002). Kağıt hamuru üretimi ile ilgili araştırmalarda bu zamana kadar kullanılan indirgen kimyasallardan birinin de sodyumborhidrür ve sodyum perborat olduğunu belirtmektedir. Bunların sudaki çözeltileri biraz alkalin olup alkalin koşullarda oldukça stabildir (Hafızoğlu, 1982).

Vizkozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkalin çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir. Aynı zamanda borhidrür indirgenmesiyle selülozun uç grupları da indirgenerek alkalin çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir (Lierop ve ark., 1996). Bununla birlikte ağartılmış selülozun sararma eğilimi de azalmaktadır. Bunun nedeni sodyumborhidrürün indirgen uç grupları ve diğer aldehit keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirmesidir.

Ligninin renk gruplarına etkisi nedeniyle sodyumborhidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır (Leary ve ark., 1997). Sülfat pişirmesinde katalizör olarak ilave edilen sodyumborhidrür karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma

reaksiyonuna karşı koruyarak kağıt hamurunun elenmiş verimini ve dolayısıyla kağıdın fiziksel direnç özelliklerini artırdığı tespit edilmiştir.

Alkali pişirme ortamında selülozun karbonil grupları hidroksil gruplarına indirgenebilir. Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi görerek işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlamaktadır (Hafizoğlu, 1982; Tutuş, 2004; İstek ve ark., 2005).

Sodyumborhidrür güçlü bir indirgendir. NaBH_4 reaksiyonda pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek muhtemel soyulma reaksiyonunu durdurur. Böylece, pişirme esnasında verimde meydana gelen azalma önlenmiş olur. Bu reaksiyon sadece selülozda değil hemiselülozda da meydana gelir. Soyulma reaksiyonu pişirme esnasında sıcaklığın 80–100 °C'ye ulaşmasıyla başlar.

Sıcaklığın 150 °C'yi geçmesiyle bu kez zincir alkali hidrolize maruz kalır (Hafizoğlu, 1982). Soyulma reaksiyonunda monomerler indirgen uçtan birer birer koparken, alkali hidrolizde ise zincirin ortasından soyulma reaksiyonuna göre daha büyük kopmalar meydana gelir.

Bu çalışma kapsamında, her geçen gün azalan odun hammadde kaynaklarına alternatif olarak kanola sapları kullanılmış ve yeni bir yöntem olan kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle kağıt hamurları elde edilmiş ve elde edilen hamurların kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri yönünden karşılaştırılması yapılarak optimum pişirme koşulları belirlenmiştir.

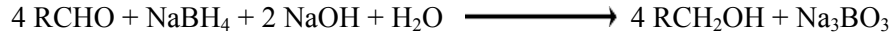
2.5.3.2. Sodyum Borhidrür (NaBH_4)'ün Kraft Pişirmesine Etkisi

Sodyum borhidrür, pişirme ortamında karbonhidratları stabilize ederek verimi artırdığı, ayrıca delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandığı bu zamana kadar yapılan çalışmalarda ifade edilmiştir (Hafizoğlu, 1982; Cöpür ve Tozluoğlu, 2007; Akgül ve ark., 2007; İstek ve Özkan, 2008).

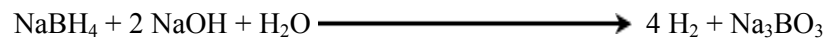
Cöpur ve Tozluoğlu (2008) tarafından yapılan kızılçam odunlarından kraft, polisülfıt, kraft-AQ ve kraft-NaBH₄ yöntemlerinin karşılaştırılması başlıklı çalışmada kraft pişirme çözeltisine %2 ve %4 oranında NaBH₄ ilave edildiğinde elenmiş hamur verimi artmış, hamurun kappa numarası ve elek artığı oranı azalmıştır. %4 NaBH₄ ilavesi ile kağıdın optik özelliklerinde parlaklık değeri %66.6 oranında artmıştır.

Polisakkarit kimyasında kullanılan en önemli indirgen sodyumborhidrür (NaBH₄)'dür. Bunun sudaki çözeltisi biraz alkale olup alkale koşullarda oldukça stabildir (Hafizoğlu, 1982). NaBH₄ alkale ortamda selülozun karbonil gruplarını hidroksil gruplarına indirger. NaBH₄ karboksil gruplarını etkileyemez. NaBH₄'ün bozunmasının oldukça hızlı olduğu hafif alkale koşullarda laktonların da karbonillere indirgendiği savunulmaktadır. Karbonillerde sonradan hidroksillere indirgenmektedir (Hafizoğlu, 1982).

Aşağıdaki Şekil 2.21'de Sodyum borhidrür indirgeme reaksiyonu görölmektedir.



yan reaksiyon olarak da;



Şekil 2.21 Sodyum Borhidrür İndirgeme Reaksiyonu

Viskozite ve DP genellikle alkale çözeltelerde ölçüldüğü ve bu çözeltelerde de karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğu için, selülozun gerçek DP değerini belirlemede borhidrür indirgenmesinin önemi çok büyüktür. Örnekle önce sodyumborhidrürle indirgenir ve alkale degradasyona karşı stabil hale getirilir. Aynı zamanda borhidrür indirgemesiyle selülozun indirgen uç grupları da indirgenerek alkale çözeltelerde meydana gelen soyulma reaksiyonuna karşı stabil duruma gelmektedir. Ağartılmış selülozun sararma eğilimi de azalmaktadır. Bunun nedeni de karbonil gruplarının hidroksillere indirgenmiş olmasıdır (Hafizoğlu, 1982).

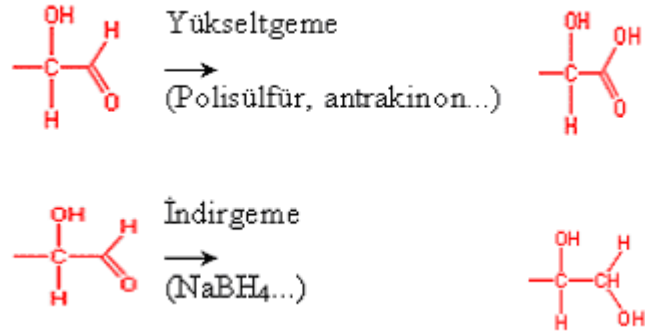
Kraft hamuru üretiminde kullanılan hammaddeden, ligninin uzaklaştırılması için, gerekli alkali konsantrasyonu, normal olarak çözünebilen hemiselülozların çözeltiliye geçmesini sağlayacak kadar yüksektir. Yani degrade olan hemiselüloz miktarının azaltılması, verimi artırmanın bir yolu olacaktır. Odun polisakkaritlerinin alkalele degradasyonundaki ekonomik önemi ve bu konuya olan temel ilgi sebebiyle, bunları alkalele etkilere karşı stabilize etme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu konuda birçok girişimlerde bulunulmuştur. Bütün başarılı metotlar, soyulma reaksiyonuna katılmaması için azalan uç grupların modifikasyonuna dayalıdır. Bunlar; organik bir aside oksidasyon, bir aldotil grubuna indirgenme veya bir alkali stabil uç grubuyla süstitüsyon reaksiyonlarını içerir (Koçürek, 1989; Ateş ve Kırcı, 2001).

NaBH_4 esaslı indirgenme reaksiyonları, geniş bir şekilde daha önceden de çalışılmıştır (Aurell and Hartler, 1963). Bu işlemde pişirme çözeltilisine doğrudan sodyumborhidrür ilave edilir ve bu şekilde indirgenmenin başlaması, reaksiyon için gerekli ısıyı ortaya çıkarır. Verim artışı, hamur içeriğindeki hemiselüloz miktarındaki artışa bağlıdır (Koçürek,1989; Ateş ve Kırcı, 2001).

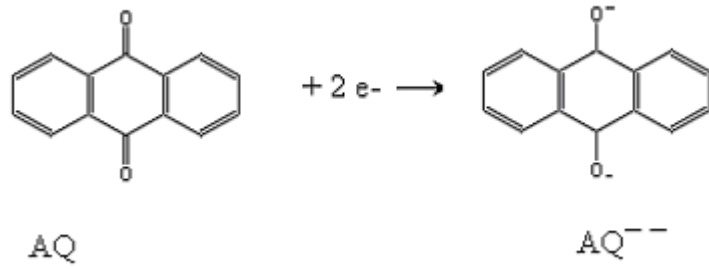
NaBH_4 güçlü bir indirgeyicidir ve aldehit ve ketonlarla uyum sağlayarak reaksiyona girebilir. Kraft pişirme yönteminde pişirme ortamına ilave edilen %0.5 NaBH_4 ile hamur verimi %3' e kadar arttığı belirlenmiştir. Verim kaybı pişirmenin başında ve sonunda yoğun olarak gerçekleşir. Bu nedenle verimi iyileştirmek için pişirmenin başında ve sonunda müdahale edilebilir. Uç gruplarda meydana gelecek degradasyon, soyulma reaksiyonu engellenerek minimuma indirilebilir (Lachenal, 2003).

Bu karbonhidratlar iki yolla kaybedilir. Bunlar; Alkali konsantrasyonuna bağlı olarak karbonhidratların çözünmeleri ve depolimerizasyon derecesindeki azalmadır. Bu iki kaybın önlenmesiyle verimde önemli derecelerde bir artışın gerçekleşeceği belirtilmektedir (Koçürek, 1989; Ateş ve Kırcı, 2001).

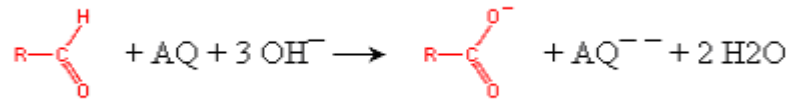
Soyulma reaksiyonu indirgenme reaksiyonları veya yükseltgenme reaksiyonları ile engellenebilir. İndirgenme (oksidasyon) ve yükseltgenme (redüksiyon) reaksiyonları ile uç grupların etkileşimi aşağıda Şekil 2.22'de, AQ oksidasyon reaksiyonları ise Şekil 2.23 ve Şekil 2.24'de görülmektedir (Lachenal, 2003).



Şekil 2.22. Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları



Şekil 2. 23. Antrakinonun(AQ) Oksidasyonu (1)

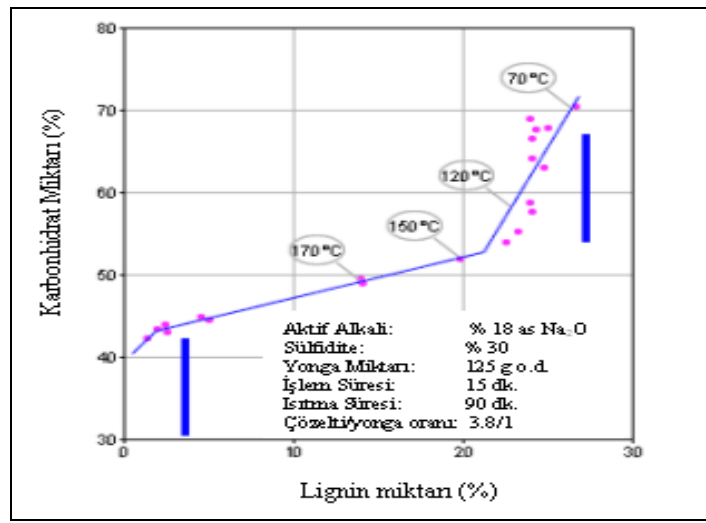


Şekil 2.24. Antrakinonun(AQ) Oksidasyonu (2)

Kağıt hamurunda verimin artması, kağıdın sağlamlık özelliklerine de etki edecektir. Genellikle verim artışı, kağıdın yırtılma sağlamlığı üzerine olumsuz etki yapar. Bunun birinci nedeni kağıdın birim ağırlığındaki lif sayısında azalma, diğeri ise selülozun hemiselüloza oranındaki düşüş ve daha kırılğan ve sert liflerdir (Lachenal, 2003). Hamurda verimin artması kağıdın fiziksel direnç özelliklerinden yırtılma sağlamlığı üzerine olumsuz etki yapsa da kağıdın diğeri fiziksel özelliklerinden kopma ve patlama dirençlerini artıracaktır.

Kağıt hamurunda verimin artışı sağlanırsa, bu durum kağıt hamurunun yapısında hemiselüloz miktarının arttığını gösterir. Dolayısıyla kağıt hamurundaki selüloz miktarının hemiselüz miktarına oranı doğal olarak azalmış olur. Bu durum büyük ihtimalle yırtılma direncinde azalmaya, kopma ve patlama dirençlerinde artışlara sebep olmaktadır (Koçürek, 1989; Ateş ve Kırıcı, 2001).

Şekil 2.25’de pişirme sıcaklığının delignifikasyon ve karbonhidrat kaybına etkisi görülmektedir.



Şekil 2.25. Pişirme Sıcaklığının Delignifikasyon ve Karbonhidrat Kaybına Etkisi

Sodyum borhidrür selüloz kimyasında değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Bunlar;

- Karbonhidratların analizinde indirgenmiş olan şekerlerin tanınması kolaylaşmaktadır. Karbonil gruplarının başlattığı zincir ksalmasının önlenmesi amacıyla indirgenme viskozite belirlenmesinde de kullanılabilir. Bu konuda yaygın bir uygulama vardır (Hafizoğlu, 1982).
- Lignin kromoforlarına etkisi nedeniyle borhidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılabilir. Son yıllarda bu nedenle borhidrür endüstriyel ölçüde bir kullanışa ulaşmıştır (Hafizoğlu, 1982; Tutuş ve Usta, 2004).

- Sülfat pişirmesinde katkı maddesi olarak kullanılan borhidrür karbonhidratları indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyonuna karşı indirger. Borhidrür pişirmeye olağan biçimde katılabilir, fakat en iyisi bir ön muameledir. Verim artışı için ağaç türüne ve işlem koşullarına göre değişmek üzere bir miktar borhidrür yüzdesi çözeltide bulunması gereklidir (Hafizoğlu, 1982).

2.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Pettersson ve Rydholm (1961), huş yongalarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi esnasında pişirme çözeltilisine %2 NaBH₄ ilave edildiğinde toplam hamur veriminin %52.6'dan %59.2'ye yükseldiğini tespit etmiştir.

Khaustova ve ark. (1971), Larix yongaları ile kraft pişirmesi esnasında NaBH₄ ilavesinin hamur verimini yaklaşık %4 artırdığını belirtmiştir.

Gabir and Khristov (1973), papirüs saplalarıyla kraft hamuru elde edilirken pişirme çözeltilisine %1.5 NaBH₄ ilave edildiğinde hamur veriminin yaklaşık % 5 oranında arttığını tespit etmiştir.

Hafizoğlu (1982), Kağıt hamuru üretimi ile ilgili araştırmalarda bu zamana kadar tek indirgenin sodyumborhidrür olduğunu belirtmektedir. Alkali pişirme ortamında selülozun karbonil grupları hidroksil gruplarına indirgenebilir. Vizkozite ve DP (depolimerizasyon derecesi) genellikle alkalin çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir. Aynı zamanda borhidrür indirgenmesiyle selülozun uç grupları da indirgenerek alkalin çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir. Borhidrür indirgen uç grupları ve diğer aldehit keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirir.

Sodyumborhidrürün selüloz kimyasında kullanılması ile karbonhidratların analizinde indirgenmiş olan şekerlerin tanınması kolaylaşır. Ligninin renk gruplarına etkisi ile sodyumborhidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılabilir. Sülfat pişirmesinde katalizör olarak ilave edilen sodyumborhidrür karbonhidratların indirgen

uç gruplarını soyulma reaksiyona karşı koruyarak kağıt hamuru elenmiş verimini artırdığı tespit edilmiştir.

Tank (1978), Pamuk saplarının morfolojik özelliklerini araştırarak liflerde kısmen daha büyük keçeleşme ve katılık katsayısına sahip olduğu elastiklik oranı 50'nin altında, Runkel oranının ise 1'den büyük olduğunu ve bu haliyle pamuk saplarının morfolojik olarak kağıt üretimine uygun olduğunu belirlemişlerdir.

Göksel (1986), Ülkemizde selüloz ve kağıt sanayinde hammadde açığını kapatmada yıllık bitki saplarından pamuk saplarının önemli bir rol alacağını ve söz konusu sapların çeşitli kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru ve kağıt üretiminde kullanılabileceğini belirtmiştir.

Bostancı (1987), Kraft yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde çözeltiye katılan sodyum sülfürün odunun asli bileşenleri ile nasıl bir reaksiyona girdiği hakkında kesin bilgiler olmamasına karşın, bu reaktifin delignifikasyonu hızlandırdığı ve selülozun degradasyonunu önlediği, pişirme süresini soda yöntemine göre kısalttığı ve daha iyi nitelikte hamur elde edilmesine yardımcı olduğu bilinmektedir. Değişik odun türlerine karşı daha çok uygunluk göstermesi, yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunları ile her türlü yıllık bitki artıkları sülfat yöntemi ile değerlendirilebilir. Pişirme süresi kısadır. Elde edilen hamurlar yüksek parlaklık derecelerine kadar ağartılabilir. Hamur yüksek direnç özelliklerine sahiptir. Siyah çözelti içerisinde kalmış bulunan kimyasal maddelerin geri kazanılmasındaki kolaylıklar yöntemin diğer avantajları olarak belirtilmiştir.

Kocurek (1989), Kraft hamuru üretiminde kullanılan hammaddeden, ligninin uzaklaştırılması için, gerekli alkali konsantrasyonu, normal olarak çözünebilen hemiselülozların çözeltiye geçmesini sağlayacak kadar yüksektir. Yani degrade olan hemiselüloz miktarının azaltılması, verimi artırmanın bir yolu olacaktır. Odun polisakkaritlerinin alkalen degradasyonundaki ekonomik önemi ve bu konuya olan temel ilgi sebebiyle, bunları alkalen etkilere karşı stabilize etme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu konuda birçok girişimlerde bulunulmuştur. Bütün başarılı metotlar, soyulma reaksiyonuna katılmaması için azalan son uç grupların modifikasyonuna

dayalıdır. Bunlar; organik bir aside oksidasyon, bir aldotil grubuna indirgenme veya bir alkali stabil uç grubuyla süstitüsyon reaksiyonlarını içerdiğini ifade etmektedir.

Fengel ve Wegener, (1989) Selüloz, alkali atağına karşı en dayanıklı polimer olmasına karşın kraft pişirmesi sırasında odundaki selülozun yaklaşık olarak %5 çözünüp pişirme çözeltilisine geçmektedir. Selülozun parçalanma reaksiyonların 120-130 °C sıcaklıkta başlar ve sıcaklığın yükselmesi ile artar. Maksimum pişirme sıcaklığına (170°C) çıkıldığında selülozdaki bozunma tedrici olarak başlar. Selüloz yüzeyine tutulan ligninle birlikte çözüneceğini gözlemlemiştir.

Eroğlu ve ark. (1992), Pamuk sapsarı ilgili yapılan bir diğer araştırmada lif uzunluğu, lif genişliği ve lümen çapının daha büyük; çeper kalınlığının ise daha küçük olduğu belirlenmiş olup, farkın pamuk sapsarının alındığı yer, iklim ve toprak yapısından kaynaklanan varyasyondan olduğu, kağıt hamuru ve kağıt yapına uygun bir hammadde olduğu belirlenmiştir.

Öztürk (1995), Pamuk sapsarından alkali sülfite-antrakınon-etanol (ASEA) yöntemiyle kağıt hamuru üretim koşullarının belirlenmesinde pişirme süresinin 90 dakikadan 120 dakikaya çıkarılması ile %14 ve %16 sodyum sülfite oranlarında elenmiş verim %0.58 ve %1.41 oranlarında artış göstermiştir. Sodyum sülfite oranı sabit tutulduğunda, reaksiyon süresinin 120 dakikadan 150 dakikaya çıkarılması ile elenmiş verimde düşüş olduğu gözlenmiştir.

Kırcı (2006), Kraft pişirmesinin temel amacı ligninin odun yongasından çözümlenerek uzaklaştırılmasıdır. Kraft pişirme çözeltilisi ile karbonhidrat kısmından kayıp vermeden kağıt hamuru üretmek mümkün değildir. Özellikle düşük molekül ağırlığına sahip alkaliye dayanıksız hemiselüloz fraksiyonları pişirmenin henüz başlarında pişirme çözeltilisi içerisine girdiğini saptamıştır.

Ateş ve Kırcı (2001), Hafızoğlu (1982), NaBH₄'ün güçlü bir indirgen olduğunu ifade etmişlerdir. NaBH₄ pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek muhtemel soyulma reaksiyonunu durdurur. Böylece, pişirme esnasında verimde meydana gelen azalma önlenmiş olur. Bu reaksiyon

sadece selülozda değil hemiselülozda da meydana gelir. Soyulma reaksiyonu pişirme esnasında sıcaklığın 80–100 °C'ye ulaşmasıyla başlar. Sıcaklığın 150 °C'yi geçmesiyle bu kez zincir alkali hidrolize maruz kalır. Soyulma reaksiyonunda monomerler indirgen uçtan birer birer koparken, alkali hidrolizde ise zincirin ortasından soyulma reaksiyonuna göre daha büyük kopmalar meydana geldiğini belirtmektedirler.

Lachenal (2003), NaBH₄ güçlü bir indirgeyicidir ve aldehit ve ketonlarla uyum sağlayarak reaksiyona girebilir. Kraft pişirme yönteminde pişirme ortamına ilave edilen %0.5 NaBH₄ ile hamur verimi %3' e kadar arttığı belirlenmiştir. Verim kaybı pişirmenin başında ve sonunda yoğun olarak gerçekleşir. Bu nedenle verimi iyileştirmek için pişirmenin başında ve sonunda müdahale edilebilir. Uç gruplarda meydana gelecek soyulma reaksiyonu engellenerek minimuma indirilebildiğini tespit etmiştir.

Tutuş (2004), buğday saplarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi sırasında pişirme çözeltilisine %1.5 oranında NaBH₄ ilave edildiğinde hamur veriminin %2.95 oranında %1 NaBH₄ ilavesi ile %3.83 oranında arttığını tespit etmiştir.

Gönteki (2006), sahil çamı yongalarından kraft-NaBH₄ ilaveli pişirme yönteminde pişirme çözeltilisine ilave edilen NaBH₄ oranı arttıkça hamurların elenmiş verimlerinin arttığını, kappa numaralarının azaldığı tespit etmiştir. Ayrıca bu hamurlardan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinde iyileşmeler olduğu ifade edilmektedir.

Tutuş (2006), Pamuk saplarından modifiye kraft yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde sodyumborhidrürün hamur verimi üzerine etkisini araştırmıştır. Optimum hamur üretim koşullarını belirlemek için 11 adet pişirme denemesi yapmıştır. En yüksek elenmiş hamur verimi, ekonomiklikte göz önüne alındığında; sülfidite %20, aktif alkali oranı %30, sıcaklık 140 °C, pişirme süresi 100 dakika, NaBH₄ oranı %1 ve çözelti/sap oranı 4/1 olarak alınmış 10 nolu pişirme deneyinde elde etmiştir. Sonuç olarak sodyumborhidrürün elenmiş hamur verimini %7 oranında artırdığını tespit etmiştir.

Akgül (2007), Pamuk (*Gossypium hirsutum* L.) saplarından soda, soda-alkol, soda-AQ, soda-alkol-AQ yöntemleriyle kağıt hamuru ve kağıt üretim koşullarının belirlenmesi başlıklı çalışmada elde edilen sonuçlar, verim artırıcı pişirme yaklaşımlarının kağıdın

fiziksel ve optik özellikleri üzerinde de olumlu etkiler ortaya koyduğunu göstermektedir. Dolayısıyla pişirmede yapılacak bu tarz modifikasyonlarla yüksek direnç özelliklerine sahip kağıtlar üretilebileceği belirlenmiştir.

Cöpür ve Tozluoğlu (2008) tarafından yapılan kızılçam odunlarından kraft, polisülfite, kraft-AQ ve kraft-NaBH₄ yöntemlerinin karşılaştırılması başlıklı çalışmada kraft pişirme çözeltisine %2 ve %4 oranında NaBH₄ ilave edildiğinde elenmiş hamur verimi artmış, hamurun kappa numarası ve elek artığı oranı azalmıştır. %4 NaBH₄ ilavesi ile kağıdın optik özelliklerinde parlaklık değeri %66.6 oranında arttığı tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında, ülkemizde yetişen kanola (*Brassica napus* L.) saplarının Kraft ve Kraft-Soyumborhidrür pişirme yöntemleriyle kağıt hamuru üretim koşulları araştırılmıştır.

3.1. MATERYAL

Bu çalışmada araştırma materyali olarak yıllık bitkiler içerisinde ülkemizde ekiliş alanı olan kanola (*Brassica napus* L.) sapsarı seçilmiştir. Hammadde (TİGEM) Karacabey Tarım İşletmesi Müdürlüğü (Bursa) deneme alanlarından temin edilmiştir.

3.1.1. Araştırma Materyalinin Üretim Potansiyeli ve Seçimi

Çizelge 2.4'te verilen bilgilere göre 2008 yılında ülkemizde 281.000 dekar alanda kanola ekimi yapılmış ve 83.965 ton kanola tohumu üretimi gerçekleşmiştir. Kanola bitkisi için ürün/sap indeksi 1/3 olarak kabul edilmiştir. Bundan hareketle ülkemizde 2008 yılındaki kanola sapsarı miktarı yaklaşık 251.895 ton olarak hesap edilmiştir.

Dünyada 2008 yılındaki toplam kanola sapsarı üretim miktarı 32 milyon ton olarak hesaplanmıştır (Enayati ve ark., 2009).

Ana hammaddesi oduna dayalı kağıt endüstrisinde lifsel yapıdaki yıllık bitkilerin hammadde olarak kullanılmasına 19. yüzyılın başlarında geçilmiştir. Yıllık bitkilere olan bu talep özellikle ikinci dünya savaşından sonra, azalan orman varlığına karşın, son 40-50 yıl içerisinde lignoselülozik yapıdaki bitkilerden kağıt hamuru üretimine yönelik büyük ve küçük çaplı birçok fabrika kurulmuştur.

Gelecekte kağıt tüketimini karşılamaya yönelik yatırımlar içerisinde selüloz üreten tesisler kurulması zorunluluk arz edeceğinden hammadde olarak kanola sapsarını kullanan fabrikalara öncelik tanımak ülkemiz ormanları üzerindeki baskının azaltılması açısından da faydalı olacaktır.

Ülkemizde yıllık bitki saplarından 250 bin ton kağıt üretilirken Çin Halk Cumhuriyeti'nde yıllık bitki saplarından yılda 15 milyon ton kağıt hamuru üretilmekte olup bu değer toplam hammadde içerisinde %83'lük paya sahiptir. Türkiye'nin hemen her bölgesinde yıllık bitkilerin üretimi yapılmaktadır. Özellikle GAP bölgesinin devreye girmesi ile bu miktarda büyük bir artış olması beklenmektedir. Doğu Anadolu ve Güney Doğu Anadolu Bölgelerinde, orman ürünleri sanayisi için yeni hammadde kaynaklarının tespit edilmesi sonucunda, yıllık bitkilere dayalı kağıt sanayi tesisleri kurularak bu yörelerin sosyo-ekonomik kalkınmasına ve yeni iş ve işçi istihdam alanlarının doğmasına yardımcı olabilir.

Yıllık bitkiler elde edildikleri kaynaklara göre 4 ayrı grupta toplanır:

1-Otsu bitkilerin gövde lifleri (ekin sapları, otlar , kamışlar, bambu, şeker kamışı)

2-Soymuk lifleri (Keten, Hint keneviri, Kenevir v.b.)

3-Yaprak lifleri (Sisal keneviri, abaka)

4-Tohum kılları (Pamuk) (Nikitin, 1966). Bunlardan soymuk lifleri, yaprak lifleri ve tohum saçılıfları özellikle tekstil üretiminde kullanılırken, bitki sapı lifleri genel amaçlı kağıtların üretiminde kullanılmaktadır.

Yıllık bitki lifleri bir diğer sınıflamada ise 3 kategoriye ayrılmaktadır:

1-Tarımsal artıklar (şeker kamışı, süpürge darısı, mısır, pamuk, pirinç ve ekin sapları)

2-Tabii yetişen bitkiler (hint kamışı, esparto, elephant otu, kamış, sabati otu, papirus)

3-Lifleri için yetiştirilen ekinler (a. soymuk lifleri, b. yaprak lifleri, c. tohum tüyleri)

Yıllık bitkilerin sapları hasat zamanında toprak seviyesinden oldukça yüksekte kesildiğinden toplam sap ağırlığının ancak %70 'i hasat edilmekte ve toprakta kalan kısım çürüyerek yeniden toprağa karışmaktadır. Toplama, taşıma ve depolama gibi çeşitli işlemlerdeki kayıplar sonucu, toplam sap ağırlığının ancak % 49 'u kullanılmakta veya satılmak üzere ele geçmektedir (Tutuş, 2006).

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Araştırmalar İçin Kanola Saplari rneklerinin Hazırlanması

Kanola saptarı 6-8 cm boyutlarında kesilip içeri temizlenmiş kanola yongalarının bir kısmı willey tipi değirmende öğütüldükten sonra bir sarsak elek yardımıyla 60 ve 100 mesh'lik eleklerin üzerinde kalan tozlar kimyasal analizde kullanılmıştır. Yongalanıp, ğütölüp, elendikten sonra kimyasal işlemlere tabii tutulmuştur. Geriye kalan 6-8 cm boyutlarındaki kanola saptarı kağıt pişirmelerinde kullanılmıştır.

3.2.2. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler

Kağıt yapımında kullanılacak hammaddenin kimyasal yapısının bilinmesi elde edilecek kağıt hamurunun miktarını ve özelliklerini belirlemede önemli bir yer tutar. Selüloz oranının düşük veya yüksek olması verim üzerine, lignin oranının düşük veya yüksek olması pişirme koşullarının belirlenmesinde bir göstergedir. Diğer taraftan hemiselülozların oranı ve çeşidi kağıt hamurunun sağlamlığını ve dövölme niteliklerini çeşitli yönlerden etkiler (Eroğlu, 1980).

Bu amaç doğrultusunda kanola saptarı içerisinde bulunan yabancı ot ve diğer tahıl samanları elle temizlendikten sonra saptar kesici bir aletle 6-8 cm uzunluğunda parçalara ayrılmıştır. Hava kurusu hale getirilen örneklerin kimyasal analizlerde kullanılacak yeterli miktarı TAPPI T 257om-85 standart yöntemine göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütölerek 60 mesh ve 100 mesh sarsıntılı eleklerde elenmiştir. 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 $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de kurutularak belirlenmiştir (Anonim, 1992).

Rutubeti belirlenmiş örnekler aşağıdaki kimyasal analizlere tabi tutulmuştur:

1. Holoselüloz oranı: Wise'nin klorit metodu (Wise, 1962).
2. Selüloz oranı: Kurschner - Hoffer metodu (Kürschner and Hoffer, 1969).
3. Lignin oranı: TAPPI T 222 om-88 (Anonim, 1992).
4. Alfa selüloz oranı: TAPPI T 203 os-71 (Anonim, 1992).
5. Kül oranı: TAPPI T 211 om-85 (Anonim, 1992).
6. Alkol benzende çözünürlük oranı : TAPPI T 207 om-88 (Anonim, 1992).
7. Soğuk ve sıcak suda çözünürlük oranı: TAPPI T 207 om-88 (Anonim, 1992).
8. % 1'lik NaOH'de çözünürlük oranı: TAPPI T 207 om-88 (Anonim, 1992).

3.2.3. Kanola Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı

Kanola sapsarı içerisinde bulunan yabancı ot ve diğer tahıl sapsarı elle temizlendikten sonra sapsarı kesici bir aletle 6-8 cm uzunluğunda, 15-20 mm genişliğinde olacak şekilde yongalanmıştır.

Pişirme işlemleri 15 litre kapasiteli, elektrikle ısıtılan, 25 bar basınca dayanıklı, dakikada 4 devir yapabilen ve otomatik kontrol tablosu ile sıcaklığı termostatlı olarak kontrol edilebilen laboratuvar tipi kesintili döner silindirik kazanda yapılmıştır. Kazana hammaddenin doldurması ve boşaltması el ile yapılmış olup her pişirmede tam kuru 500gr. kanola sapsarı kullanılmıştır. Pişirme sıcaklığı seyri kumanda tablosundan ayarlandıktan sonra kazan üzerindeki termometre ile de kontrol edilerek ± 2 °C hassasiyetle çalışılmıştır.

Kraft-sodyumborhidrür kağıt hamuru üretim yönteminde pişirme koşulları aşağıdaki Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Kraft-sodyumborhidrür yönteminde; aktif alkali oranı %20 ve %23, sodyumborhidrür oranı %0.1, %0.3 ve %0.5, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak değiştirilmiş, süre 120 dakika, sıcaklık 150 °C ve çözelti/sapsarı oran 5/1 olarak sabit alınarak 3 kontrol ve 18 adet değişkenli olmak üzere toplam 21 adet pişirme deneyi yapılmıştır.

Pişerek hamur haline gelen materyal ise 200 meshlik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşımcaaya kadar yıkanmıştır. Yıkama ile kimyasal maddeler uzaklaştırıldıktan sonra laboratuvar tipi hamur disintegratöründe belli bir konsantrasyonda 10 dakika süreyle açılıp, yarık açıklığı 0.15 mm olan sarsıntılı ve vakumlu kağıt hamuru eleğinde elenerek pişmeyen kısımlar ayrılmıştır. Elenen kısım rutubet dağılımı homojen olacak şekilde % 20-25 kuru madde oranına kadar suyu uzaklaştırılıp, karıştırıldıktan sonra polietilen torbalara alınarak rutubetin dengelenmesi için 24 saat ağzı kapalı şekilde bekletilmiştir. Daha sonra hamurun rutubeti belirlenerek elenmiş verim tayini yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Kanola Saplardan Kraft-NaBH₄ Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Pişirme Koşulları

Pişirme No	PİŞİRME KOŞULLARI					
	Aktif Alkali Oranı(%)	Sülfidite Oranı(%)	Süre (dakika)	Sıcaklık (°C)	Çözelti/sap Oranı	NaBH ₄ Oranı(%)
Kontrol-1	20	26	120	150	5/1	-
Kontrol-2	20	28	120	150	5/1	-
Kontrol-3	20	30	120	150	5/1	-
1	20	26	120	150	5/1	0.1
2	20	28	120	150	5/1	0.1
3	20	30	120	150	5/1	0.1
4	20	26	120	150	5/1	0.3
5	20	28	120	150	5/1	0.3
6	20	30	120	150	5/1	0.3
7	20	26	120	150	5/1	0.5
8	20	28	120	150	5/1	0.5
9	20	30	120	150	5/1	0.5
10	23	26	120	150	5/1	0.1
11	23	28	120	150	5/1	0.1
12	23	30	120	150	5/1	0.1
13	23	26	120	150	5/1	0.3
14	23	28	120	150	5/1	0.3
15	23	30	120	150	5/1	0.3
16	23	26	120	150	5/1	0.5
17	23	28	120	150	5/1	0.5
18	23	30	120	150	5/1	0.5

Elek üzerinde kalan pişmemiş kısımlar ise alınıp kurutulduktan sonra tam kuru sap ağırlığına oranlanarak elek artığı oranı tayin edilmiştir. Elenmiş verim ve elek artığı miktarları toplanıp tam kuru sap ağırlığına oranlanarak toplam verim tespit edilmiştir.

3.2.4. Kappa Numarasının Tayini

Kappa numarası, 1 g tam kuru kağıt hamurunun belli şartlar altında tükettiği 0.1 N $KmnO_4$ çözeltisinin ml olarak miktarıdır (Kırcı, 2006).

Elde edilen hamurların kappa numaralarının belirlenmesinde (hamurda kalan lignin miktarı) TAPPI T 236 cm-8 standardı kullanılmıştır (Anonim, 1992).

Yukarıda Çizelge 3.1'de belirtilen pişirme koşullarında elde edilmiş hamurların kappa numaraları ayrı ayrı tespit edilmiştir.

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

3.2.5. Hamur Viskozitesinin ve Polimerizasyon Derecesinin Tayini

Bir hamur örneğinin belirli koşullar altında selülozu çözebilen bir çözücüde çözüldürüldükten sonra viskozitesinin ölçülmesiyle belirlenir. Viskozite tayininden önce, hamurda kalan ligninin ölçüm üzerine olumsuz etkisini önlemek için, her bir pişirmenin hamuru klorit delignifikasyonuna uğratılmıştır (Nelson and Irvine, 1992; Kırcı, 2006). Daha sonra SCAN cm 15 (Anonim, 1973) standardına göre hamur 0.5 M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak hesaplanan bağıl viskozite değeri, Martin'in formülü esasına göre düzenlenen tablo yardımı ile $cm^3 g^{-1}$ olarak gerçek viskozite değerine dönüştürülmüştür.

Selüloz molekülünü meydana getiren glikoz ünitelerinin sayısına polimerizasyon derecesi denir ve DP olarak kısaltılır. DP, selülozun molekül ağırlığının bir anhidro

glikoz ünitesinin ağırlığına (162) bölünmesiyle belirlenir. DP, seyreltik selüloz çözeltisinin viskozitesinin ölçülmesiyle de hesaplanabilir. Dolayısıyla viskozite değeri pişirme ve ağartma sonucu DP azalmasının bir göstergesidir. Ayrıca liflerin çekme dayanımı ve özellikle gerilme yeteneği bu liflerin DP' sine bağlıdır (Clark, 1978).

Kağıt hamurunda polimerleşme derecesinin (DP) aşırı ölçüde düşmesi liflerin bireysel sağlamlığını, sonuçta o hamurdan yapılan kağıdın direnç özelliklerinin düşmesine neden olur (Kırcı, 2006).

Hesaplanan viskozite değeri ile hamurun DP'si (polimerleşme derecesi) arasında bir ilişki bulunmaktadır. Bu ilişki $DP^{0.905} = 0,75 \times \text{Viskozite}$ şeklindedir. Burada "viskozite" cm^3/g cinsinden belirlenen SCAN cm 15:88 viskozitesidir.

Yukarıda Çizelge 3.1'de belirlenen pişirme koşullarında elde edilmiş hamurların viskoziteleri ve DP'leri ayrı ayrı tespit edilmiştir.

3.2.6. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler

Kanola saplarından yukarıda belirtilen yöntemlerle elde edilen kağıt hamurlarından elde edilen deneme kağıtları, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuvarında TAPPI T 402 om-88 standardına göre sıcaklığı 23 ± 1 ve bağıl nemi $\%65 \pm 1$ olan klima odasında 24 saat kondisyonlandıktan sonra aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur.

1. TAPPI T 410 om-88 standardına göre gramajı,
2. TAPPI T 411 om-89 standardına göre kalınlık, yoğunluk ve hacimliliği,
4. TAPPI T 220 om-88 standardına göre deneme kağıtlarının kesimi,
5. TAPPI T 494 om-88 standardına göre Frank aletinde, 100 mm uzunluğunda

ve 15 mm genişliğinde hazırlanan kağıt şeritler üzerinde kg cinsinden kopma direnci belirlenerek,

$$\text{Kopma Uzunluğu} = 1000 \times \text{Kopma Direnci} / (\text{Gramaj} \times 15)$$

formülünden km cinsinden kopma uzunluğu hesaplanmıştır (Eroğlu ve Usta, 2004).

6. TAPPI T 414 om-88 (Anonim, 1992) standardına göre yırtılma testleri Elmendorf aletinde yapılmıştır. Kağıt örnekleri 62x100 mm boyutlarında kesildikten

sonra ikişerli olarak yırtılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kadrandaki okunan değer aşağıdaki formül yardımı ile yırtılma indisine çevrilmiştir.

Yırtılma İndisi = Okunan değer x 3 x 9.81/kağıt adedi x gramaj
formülünden $mN.m^2/g$ olarak hesaplanmıştır.

7. TAPPI T 403 om-91 standardına göre kg/cm^2 cinsinden patlama direnci belirlenerek, Patlama İndisi = Patlama Direnci (kgf/cm^2) x 98.06/gramaj formülünden $kPa.m^2/g$ olarak hesaplanmıştır.

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

3.2.7. İstatistiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler

Kraft-Sodyumborhidrür yönteminde; elde edilen kağıt hamurlarının ve kağıtların kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için SPSS 15.0 paket programı kullanılmıştır.

Veriler arasında %95 güven aralığında ($P<0.05$) farklılık olup olmadığı tek yönlü varyans analizi ve Duncan testi ile belirlenmiştir. Varyans analizinin uygulanması ile gruplar veya kademeler arasındaki farkların istatistiksel anlamda önemli bulunması durumunda Duncan testi uygulanmıştır.

4. BULGULAR

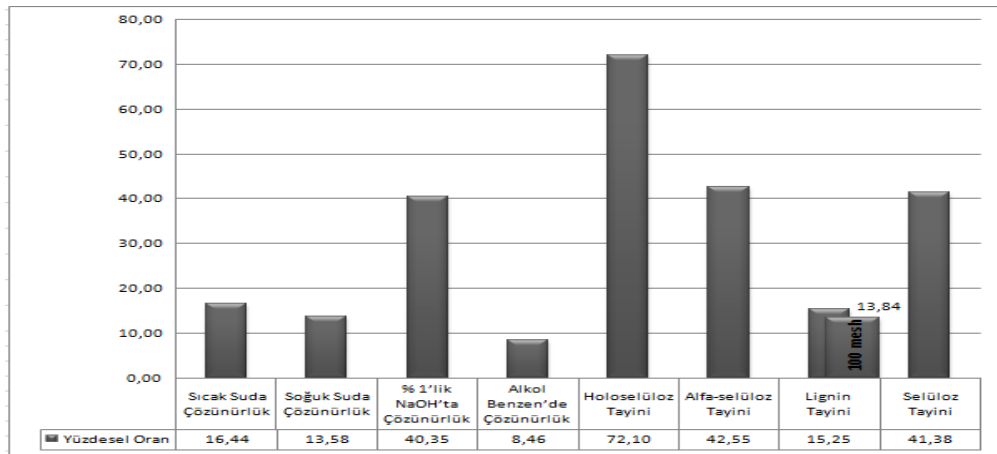
4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular

Bursa Karacabey Tarım İşletmesi Müdürlüğü (TİGEM) deneme alanlarından temin edilen kanola saplarından yapılan kimyasal analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kanola Saplarının Kimyasal Analiz Sonuçları

Yapılan Analizler	Sonuçlar (%)
Kül oranı	8,15
Sıcak Suda Çözünürlük	16,44
Soğuk Suda Çözünürlük	13,58
% 1'lik NaOH'te Çözünürlük	40,35
Alkol Benzen'de Çözünürlük	8,46
Holoselüloz Tayini	72,10
Alfa-selüloz Tayini	42,55
Lignin Tayini	13-15
Selüloz Tayini	41,38

Bu çalışmada ekimi gün geçtikçe artan kanola (*Brassica napus* L.) saplarının kimyasal bileşimi incelenmiştir. Çalışmalarda bütün analizlerde 60 mesh üzerinde kalan örnekler kullanılmış, ayrıca lignin analizinde 100 mesh örnekler üzerinde de deney yapılmıştır.



Şekil 4.1. Kanola Saplarının Kimyasal Analiz Sonuçları

4.1.2. Kanola Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Elde Edilen Hamurların Verimleri ve Schopper Değerlerine Ait Bulgular

Kraft-Sodyumborhidrür yöntemiyle 21 adet pişirme sonucu elde edilen elenmiş hamur verimi, elek artığı ve toplam verim değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kanola Saplarından Kraft–NaBH₄ Yöntemiyle Elde Edilen Hamurların Verimleri ve Schopper Değerleri

Pişirme No	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Schopper Değeri (°SR)
K-1	22.10	12.07	34.17	66
K-2	24.94	11.07	36.01	76
K-3	33.87	7.01	40.88	74
1	40.42	1.20	41.62	72
2	30.58	3.88	34.46	61
3	30.69	7.79	38.48	73
4	30.51	6.33	36.84	66
5	31.68	4.91	36.59	67
6	31.12	9.03	40.15	63
7	36.11	7.03	43.14	66
8	43.74	0.95	44.69	62
9	33.05	9.00	42.05	73
10	38.88	0.62	39.49	63
11	43.42	1.31	44.73	62
12	36.79	1.14	37.93	65
13	33.76	1.14	34.90	66
14	37.57	1.40	38.97	64
15	39.33	0.99	40.32	68
16	39.19	1.14	40.32	62
17	38.93	1.00	39.93	64
18	39.62	0.75	40.37	69

Not: Pişirme süresi 120 dakika, pişirme sıcaklığı: 150 °C ve çözelti/sap oranı : 5/1 olarak sabit alınmıştır.

4.3. Kanola Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bazı Kimyasal Bulgular

Aktif alkali oranı (%20 ve %23), NaBH₄ oranı (%0, %0.1, %0.3 ve %0.5) ve pişirme süresi (120 dakika) gibi faktörlerin toplam verim, kappa numarası ve hamur viskozitesi üzerine etkilerini incelemek için değişik pişirme şartlarında elde edilen 21 adet pişirme deneyine ait toplam verim yüzdeleri ile kağıt hamurunun bazı kimyasal özellikleri (kappa numarası ve hamur viskozitesi) aşağıda Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kanola Saplarından Kraft-NaBH₄ Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretiminde, Pişirme Koşulları ve Elde Edilen Hamurların Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri

Pişir No	Pişirme Koşulları ve Elde Edilen Hamurların Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri							
	Aktif Alkali Oranı (%)	Sülfidite Oranı (%)	NaBH ₄ Oranı (%)	Siyah Çözelti pH	Toplam Verim (%)	Kappa Numarası	Viskozite (cm ³ g ⁻¹)	DP Ort.
K-1	20	26	-	11	34.17	42.10	1060	1603
K-2	20	28	-	11	36.01	37.47	1008	1516
K-3	20	30	-	10	40.88	39.72	1075	1628
1	20	26	0.1	10	41.62	50.06	1005	1511
2	20	28	0.1	11	34.46	43.79	1168	1784
3	20	30	0.1	12	38.48	34.91	1098	1667
4	20	26	0.3	11	36.84	47.86	1110	1687
5	20	28	0.3	11	36.59	53.95	1106	1680
6	20	30	0.3	12	40.15	35.73	1077	1631
7	20	26	0.5	12	43.14	54.19	1141	1739
8	20	28	0.5	13	44.69	38.82	1079	1635
9	20	30	0.5	12	42.05	39.33	1042	1573
10	23	26	0.1	10	39.49	32.48	976	1463
11	23	28	0.1	11	44.73	25.45	1008	1516
12	23	30	0.1	9	37.93	30.85	1024	1543
13	23	26	0.3	11	34.90	30.38	977	1465
14	23	28	0.3	9	38.97	25.16	983	1475
15	23	30	0.3	10	40.32	51.29	977	1465
16	23	26	0.5	11	40.32	35.38	996	1496
17	23	28	0.5	10	39.93	26.73	996	1496
18	23	30	0.5	11	40.37	35.63	986	1480

Not: Pişirme süresi 120 dakika, pişirme sıcaklığı: 150 °C ve çözelti/sap oranı : 5/1 olarak sabit alınmıştır.

4.4. Kanola Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Elde Edilen Kağıtların Fiziksel Özelliklerine Ait Bulgular

Kanola saplarının kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle pişirildikten sonra elde edilen hamurlardan 70 gr/cm²'lik kağıtlar üretilmiş ve bunlara ait fiziksel özellikler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Kanola Saplarından Kraft-NaBH₄ Yöntemiyle Elde Edilen Kağıtların Fiziksel Özellikleri

Pişirme No	Elde Edilen Kağıtların Fiziksel Özellikleri					
	Aktif Alkali Oranı (%)	Sülfidite Oranı %	NaBH ₄ Oranı (%)	Kopma Uzunluğu (km)	Yırtılma İndisi (mN.m ² g ⁻¹)	Patlama İndisi (kPa.m ² g ⁻¹)
K-1	20	26	-	3.77	2.98	1.90
K-2	20	28	-	3.73	2.95	1.83
K-3	20	30	-	3.89	2.37	1.73
1	20	26	0.1	3.66	1.28	1.48
2	20	28	0.1	3.13	1.93	1.38
3	20	30	0.1	3.90	1.61	1.50
4	20	26	0.3	4.04	1.76	1.69
5	20	28	0.3	3.39	1.56	1.39
6	20	30	0.3	3.23	1.35	1.35
7	20	26	0.5	3.13	1.62	1.42
8	20	28	0.5	2.80	1.52	1.09
9	20	30	0.5	3.68	1.09	1.57
10	23	26	0.1	2.74	1.66	1.15
11	23	28	0.1	2.43	1.16	1.01
12	23	30	0.1	2.99	1.67	1.23
13	23	26	0.3	2.90	1.62	1.19
14	23	28	0.3	2.61	1.69	0.99
15	23	30	0.3	2.71	1.12	1.05
16	23	26	0.5	2.61	1.46	1.03
17	23	28	0.5	2.63	1.10	1.05
18	23	30	0.5	2.69	1.29	1.08

Not: Tüm pişirmelerde; pişirme süresi 120 dakika, pişirme sıcaklığı: 150 °C ve çözelti/sap oranı : 5/1 olarak sabit alınmıştır.

4.5. Kanola Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Elde Edilen Kağıtların Optik Özelliklerine Ait Bulgular

Aşağıda Çizelge 4.5'te kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle pişirilen kanola saplarından elde edilen 70 gr/cm²'lik kağıtlara ait optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kanola Saplarından Kraft-NaBH₄ Yöntemliye Elde Edilen Hamurların Optik Özellikleri

Pişirme No	Elde Edilen Kağıtların Optik Özellikleri						
	Aktif Alkali Oranı (%)	Sülfidite Oranı %	NaBH ₄ Oranı (%)	ISO Parlaklık (%)	ISO Opaklığı (%)	ISO Beyazlık (%)	Sarılık (E 313)
K-1	20	26	-	18.98	99.54	24.90	40.05
K-2	20	28	-	19.09	99.56	25.80	38.91
K-3	20	30	-	18.85	98.97	25.13	37.48
1	20	26	0.1	20.93	99.58	27.66	36.44
2	20	28	0.1	21.89	99.55	29.44	38.22
3	20	30	0.1	20.52	99.68	27.15	36.53
4	20	26	0.3	21.47	99.82	28.53	37.10
5	20	28	0.3	20.91	99.89	27.97	37.68
6	20	30	0.3	20.27	99.66	26.82	36.48
7	20	26	0.5	22.74	99.65	30.34	37.27
8	20	28	0.5	21.69	99.67	28.54	35.83
9	20	30	0.5	20.52	99.42	27.21	36.71
10	23	26	0.1	22.83	99.75	29.94	35.29
11	23	28	0.1	22.20	99.63	29.05	35.07
12	23	30	0.1	22.69	99.85	29.76	35.29
13	23	26	0.3	24.28	99.65	31.44	33.86
14	23	28	0.3	24.38	99.80	31.69	34.09
15	23	30	0.3	23.19	99.81	30.15	34.11
16	23	26	0.5	23.53	99.87	30.73	34.56
17	23	28	0.5	23.60	99.68	30.71	34.20
18	23	30	0.5	24.10	99.61	31.40	34.17

Not: Tüm pişirmelerde; pişirme süresi 120 dakika, pişirme sıcaklığı: 150 °C ve çözelti/sap oranı : 5/1 olarak sabit alınmıştır.

4.6. Pişirme Koşullarının Toplam Verim Üzerine Etkisi

Sodyumborhidrür güçlü bir indirgendir ve NaBH_4 pişirme sırasında polisakkarit zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek muhtemel soyulma reaksiyonunu durdurur. NaBH_4 karboksil gruplarını etkileyemez. NaBH_4 'ün bozunmasının oldukça hızlı olduğu hafif alkalin koşullarda laktonlarında karbonillere indirgendiği savunulmaktadır. Karbonillerde sonradan hidroksillere indirgenmektedir (Hafizoğlu, 1982).

Böylece, pişirme esnasında verimde meydana gelen azalma önlenmiş olur ve kağıt hamurunun elenmiş verimi ve dolayısıyla toplam verimi artar.

4.6.1. Aktif Alkali Oranının Toplam Verim Üzerine Etkisi

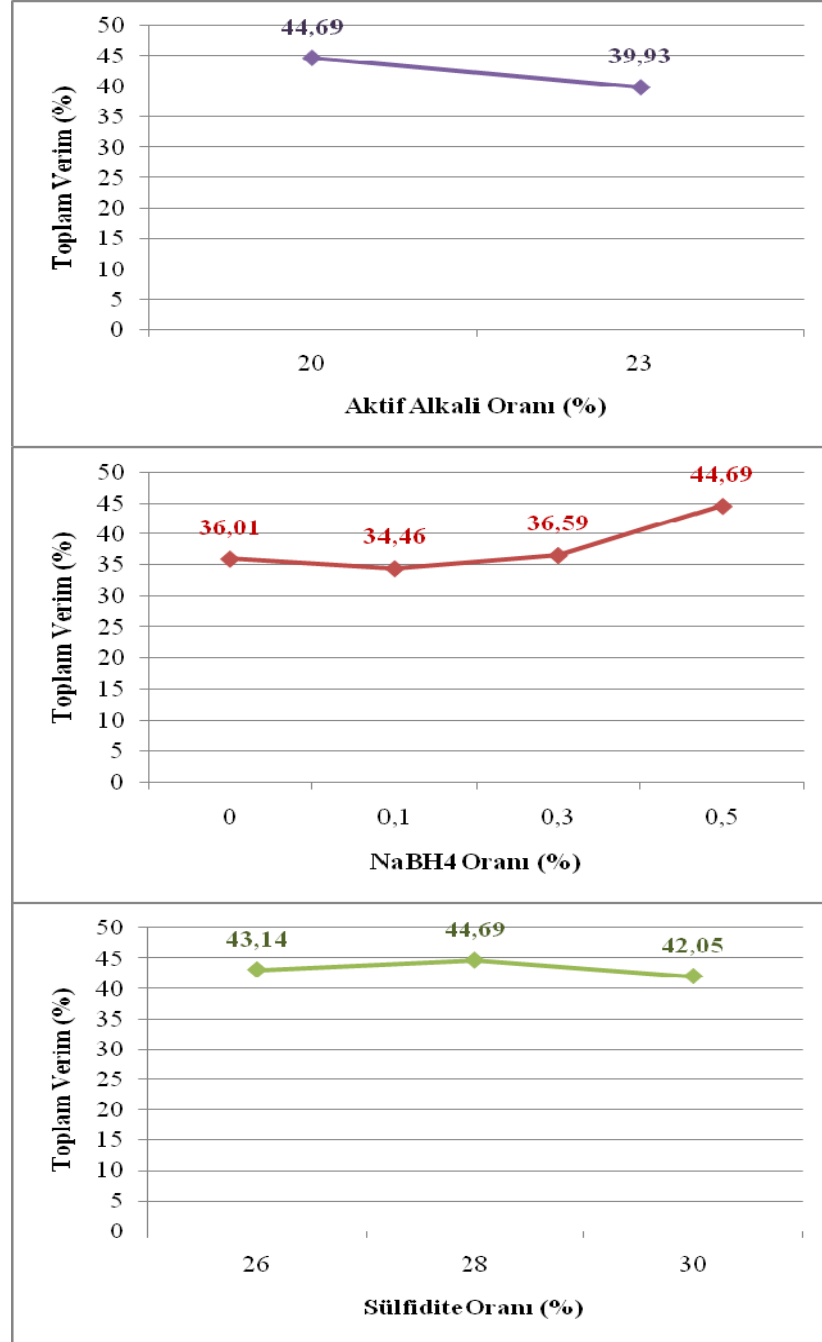
Aşağıdaki Çizelge 4.6'da kraft-sodyumborhidrür metodunda farklı pişirme koşullarının hamur verimi üzerine etkileri görülmektedir. Bu çalışmada sülfidite oranı:%28, sıcaklık: 150 °C, NaBH_4 oranı %0.5 ve çözelti/sap oranı:5/1 pişirme süreleri 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak artırıldığında toplam verim sırasıyla % 44.69 ve %39.93 olarak bulunmuştur. Sülfidite oranı:%28, sıcaklık: 150 °C, NaBH_4 oranı %0.1 ve çözelti/sap oranı:5/1 pişirme süreleri 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak artırıldığında ise toplam verim sırasıyla % 34.46 ve %44.73 olarak bulunmuştur. En yüksek elenmiş verim ve en az elek artığı miktarları %20 aktif alkali oranında tespit edilmiştir. En yüksek toplam verim ise %23 aktif alkali oranında tespit edilmiştir.

Çizelge 4.6. Kraft-Sodyumborhidrür Metodunda Farklı Pişirme Koşullarının Hamur Verimi Üzerine Etkileri

Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH_4 oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
20	26	34.17	41.62	36.84	43.14
	28	36.01	34.46	36.59	44.69
	30	40.88	38.48	40.15	42.05
23	26	-	39.49	34.90	40.32
	28	-	44.73	38.97	39.93
	30	-	37.93	40.32	40.37

4.6.2. Sodyumborhidrür Oranının Toplam Verim Üzerine Etkisi

Sülfat pişirmesinde pişirme ortamına ilave edilen sodyumborhidrür karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyonuna karşı koruyarak kağıt hamurunun elenmiş verimini artırmaktadır.



Şekil 4.2. Pişirme Koşullarının Toplam Hamur Verimi Üzerine Etkileri

Şekil 4.2 incelendiğinde; Aktif alkali oranı %20, sülfidite %28, sıcaklık 150 °C, pişirme süresi 120 dakika olarak sabit alınıp sodyumborhidrür oranı %0.1 den %0.3' e yükseldiğinde toplam verim %34.46'dan %36.59'a yükselmiştir. Aynı şekilde sodyumborhidrür oranı %0.1 den %0.5' e yükseldiğinde toplam verim %34.46'dan %44.69'a çıkmıştır. Aktif alkali oranı %23, sülfidite %28, sıcaklık 150 °C, pişirme süresi 120 dakika olarak sabit alınıp sodyumborhidrür oranı %0.1 den %0.3' e yükseldiğinde toplam verim %44.73'ten %38.97'ye düşmüştür. Aynı şekilde sodyumborhidrür oranı %0.1 den %0.5' e yükseldiğinde toplam verim %44.73'ten %39.93'e düşmüştür.

Aktif alkali oranının %20 olduğu sülfat pişirmelerinde NaBH₄ oranı yükseldikçe toplam verim artmıştır. Ancak Aktif alkali oranının %23 olduğu sülfat pişirmelerinde NaBH₄ oranının yükselmesi toplam verimde düşmeye sebep olmuştur. Yani aktif alkali oranının NaBH₄ oranıyla birlikte artması ligninle birlikte selülozdaki çözünmeyi de artırmış ve toplam verimde düşmeye sebep olmuştur.

Aktif alkali oranının %20 olduğu ve NaBH₄'ün kullanılmadığı sülfat pişirmelerinde ulaşılan en yüksek verim %40.88 iken, NaBH₄'ün kullanıldığı aynı şartlardaki pişirmelerde NaBH₄ oranı arttıkça toplam verimde artmış ve %44.69'a yükselmiştir.

Petterson ve Rydholm (1961), huş odunu yongalarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi sırasında pişirme çözeltilisine %2 NaBH₄ ilave ettiklerinde hamur veriminin %52.6' dan %59.2' ye yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Hartler (1959) ve Charles (1998), iğne yapraklı odunlardan borhidrür katkısıyla üretilen kraft hamurlarında belirlenen verim artışının özellikle glukomannanların kısmen de ksilanların stabilize olmasından kaynaklandığını ifade etmektedirler.

Aurell ve Hartler (1963), çam odunlarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde pişirme çözeltilisine %0.5 oranında ilave edilen sodyum borhidrürün toplam hamur verimini %47 den %50 ye yükselttiğini belirtmektedirler.

Akgül ve ark. (2007), Cöpur ve Tozluoğlu (2008), İstek ve Özkan (2008), kraft pişirme çözeltilisine belirli oranlarda ilave edilen NaBH₄'ün pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek muhtemel soyulma reaksiyonunu durdurduğunu ve böylece, pişirme esnasında verimde meydana gelen azalmanın önlenmiş olduğunu ve kağıt hamurunun elenmiş verimi ve dolayısıyla toplam verimini artırdığını ifade etmektedirler.

Gülsoy (2009), tarafından *Pinus nigra* Arn. yongalarından kraft-NaBH₄ yöntemiyle kağıt hamurları elde edilmiş ve elenmiş hamur verimlerinin %1.5 NaBH₄ ilavesiyle %46.42' den %50.80' e yükseldiğini tespit etmiştir.

4.6.3. Sülfidite Oranının Toplam Verim Üzerine Etkisi

Yukarıdaki Çizelge 4.6 incelendiğinde tüm pişirmelerde Sülfidite oranına bağlı verim değerleri dalgalanma göstermektedir. Ancak en yüksek toplam verimlerin görüldüğü; Aktif alkali oranı %20, NaBH₄ oranı %0.5, pişirme sıcaklığı 150 ° C ve pişirme süresi 120 dakika olan sülfat pişirmesinde Sülfidite oranı sırasıyla %26, %28 ve %30 olarak uygulanmış, ulaşılan toplam hamur verimi ise %43.14, %44.69 ve %42.05 olarak gerçekleşmiştir. Aynı şekilde, Aktif alkali oranı %23, NaBH₄ oranı %0.1, pişirme sıcaklığı 150 ° C ve pişirme süresi 120 dakika olan sülfat pişirmesinde ise Sülfidite oranı sırasıyla %26, %28 ve %30 olarak uygulanmış, ulaşılan toplam hamur verimi %39.46, %44.73 ve %37.93 olarak gerçekleşmiştir.

Hamur toplam veriminin yüksek olduğu sülfat pişirmelerinde en uygun Sülfidite oranı %28 olarak görülmüş, bu oranın altındaki ve üzerindeki Sülfidite oranları aynı şartlardaki pişirmelerde toplam verimi düşürmüştür.

4.7. Pişirme Koşullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

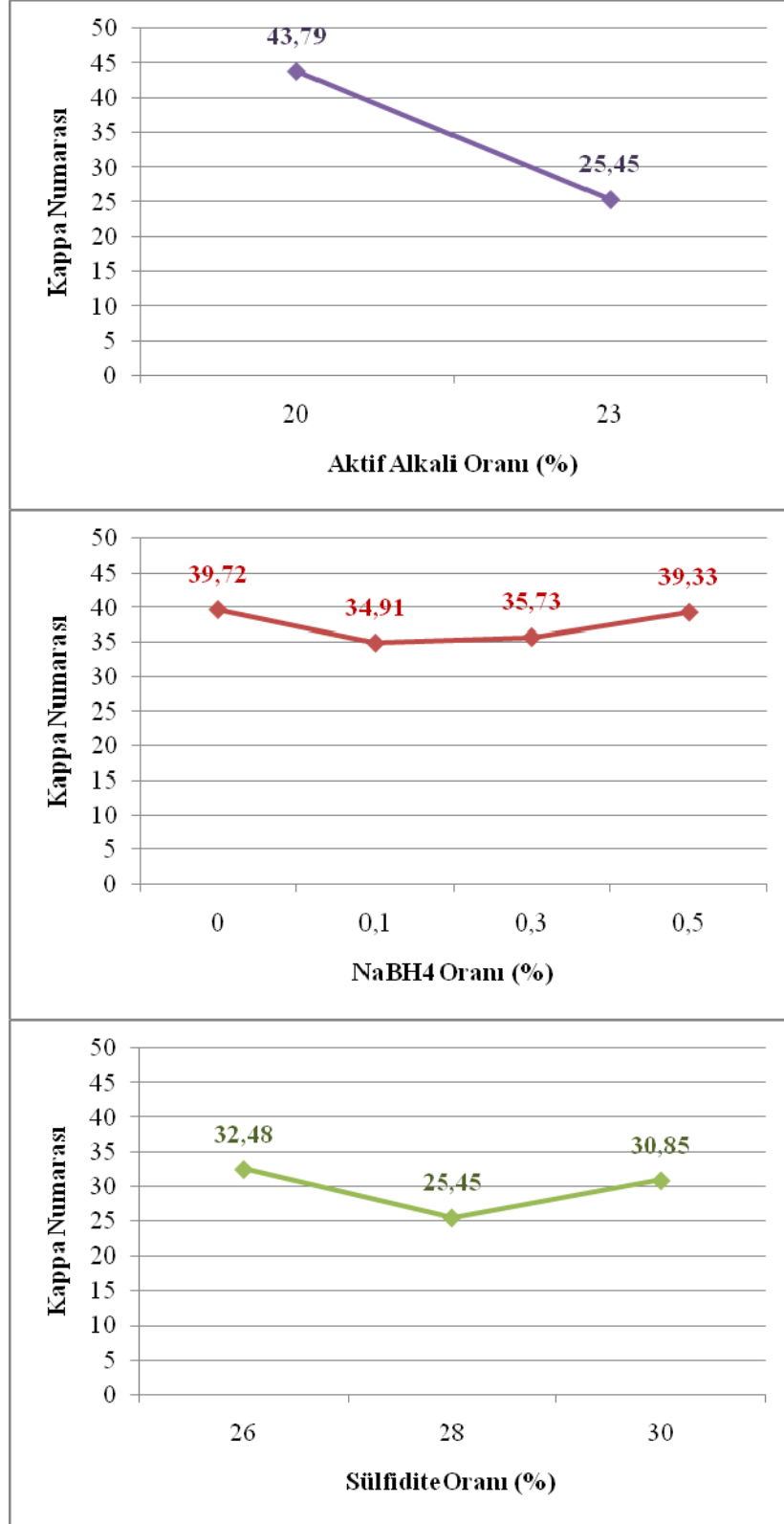
Kappa numarası, hamur içerisindeki lignin miktarını gösteren bir ifade olup bu araştırmada Çizelge 4.3’ deki pişirme denemelerinde elde edilen hamurlar zor ağartılabilir hamur sınıfına girmektedir.

Aktif alkali oranı, NaBH₄ oranı ve pişirme süresi gibi kappa numarası üzerindeki etkilerinin birlikte incelendiği 21 adet pişirmeye ait kappa numarası sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Hamurun delignifikasyon miktarı hakkında bilgi veren kappa numarası çoğu kez verim ile ters orantılı özellik gösterir.

Çizelge 4.7 incelendiğinde pişirme koşullarının hiçbirinde kappa numarası için istenilen değere (15’in altına) ulaşamamıştır. En düşük kappa numarası; Aktif alkali oranının %23, sülfidite oranının %28, NaBH₄ oranının %0.3 olarak uygulandığı 14 nolu pişirmede 25.16 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.7. Kraft-Sodyumborhidrür Metodunda Farklı Pişirme Koşullarının Hamurun Kappa Numarası Üzerine Etkileri

Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH ₄ oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
		Kappa Numarası	Kappa Numarası	Kappa Numarası	Kappa Numarası
20	26	42.10	50.06	47.86	54.19
	28	37.47	43.79	53.95	38.82
	30	39.72	34.91	35.73	39.33
23	26	-	32.48	30.38	35.38
	28	-	25.45	25.16	26.73
	30	-	30.85	51.29	35.63



Şekil 4.3. Kraft-Sodyumborhidrür Metodunda Farklı Pişirme Koşullarının Hamurun Kappa Numarası Üzerine Etkileri.

4.7.1. Aktif Alkali Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranı arttıkça kappa sayısı azalmaktadır. Aktif alkali oranındaki artış pişirme sırasında delignifikasyonu hızlandırmakta ve hamurların daha kolay ağartılabilmelerine imkan sağlamaktadır.

Sülfidite oranı: %28, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.3 ve çözelti/sap oranı:5/1 pişirme süresi 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak değiştirildiğinde kappa sayısı sırasıyla 53.95 ve 25.16 olarak bulunmuştur.

4.7.2. Sodyumborhidrür Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranı %20, sülfidite %30, sıcaklık 150 °C, pişirme süresi 120 dakika olarak sabit alınıp sodyumborhidrür oranı %0, %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak değiştirildiğinde kappa sayıları sırasıyla 39.72, 34.91, 35.73 ve 39.33 olarak tespit edilmiştir. Diğer kraft pişirme sonuçları incelendiğinde de kappa numarası, NaBH₄ oranına bağlı olarak düzenli bir değişim göstermemektedir.

4.7.3. Sülfidite Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.3 incelendiğinde sülfidite oranı arttıkça kappa sayısı azalmakta, ancak bir yerden sonra tekrar yükselmektedir.

Aktif alkali oranı: %20, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.5, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit tutulup sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak artırıldığında kappa sayısı sırasıyla 54.19, 38.82 ve 39.33 olarak elde edilmiştir.

Aktif alkali oranı: %23, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.5, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit tutulup sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak artırıldığında ise kappa sayısı sırasıyla 35.38, 26.73 ve 35.63 olarak elde edilmiştir.

Sülfidite oranının %28 olarak uygulandığı kraft pişirmelerinde Kappa sayısı diğerlerinden daha düşük bir değer olarak ortaya çıkmıştır.

4.8. Pişirme Koşullarının Hamurun Viskozitesi ve Polimerizasyon Derecesi (DP) Üzerine Etkisi

21 adet kraft-sodyumborhidrür pişirmesinden elde edilen hamurların viskozite değerleri ile pişirme koşullarının hamurun viskozitesi üzerine etkileri aşağıda Şekil 4.5 ve Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Kağıt hamurunda pişirme koşullarına bağlı olarak viskozitenin düşmesi ve buna bağlı olarak polimerleşme derecesinde de (DP) düşmelerin meydana gelmesi kaçınılmazdır. Bu da liflerin bireysel sağlamlığını, sonuçta o hamurlardan yapılan kağıdın direnç özelliklerinin düşmesine neden olur.

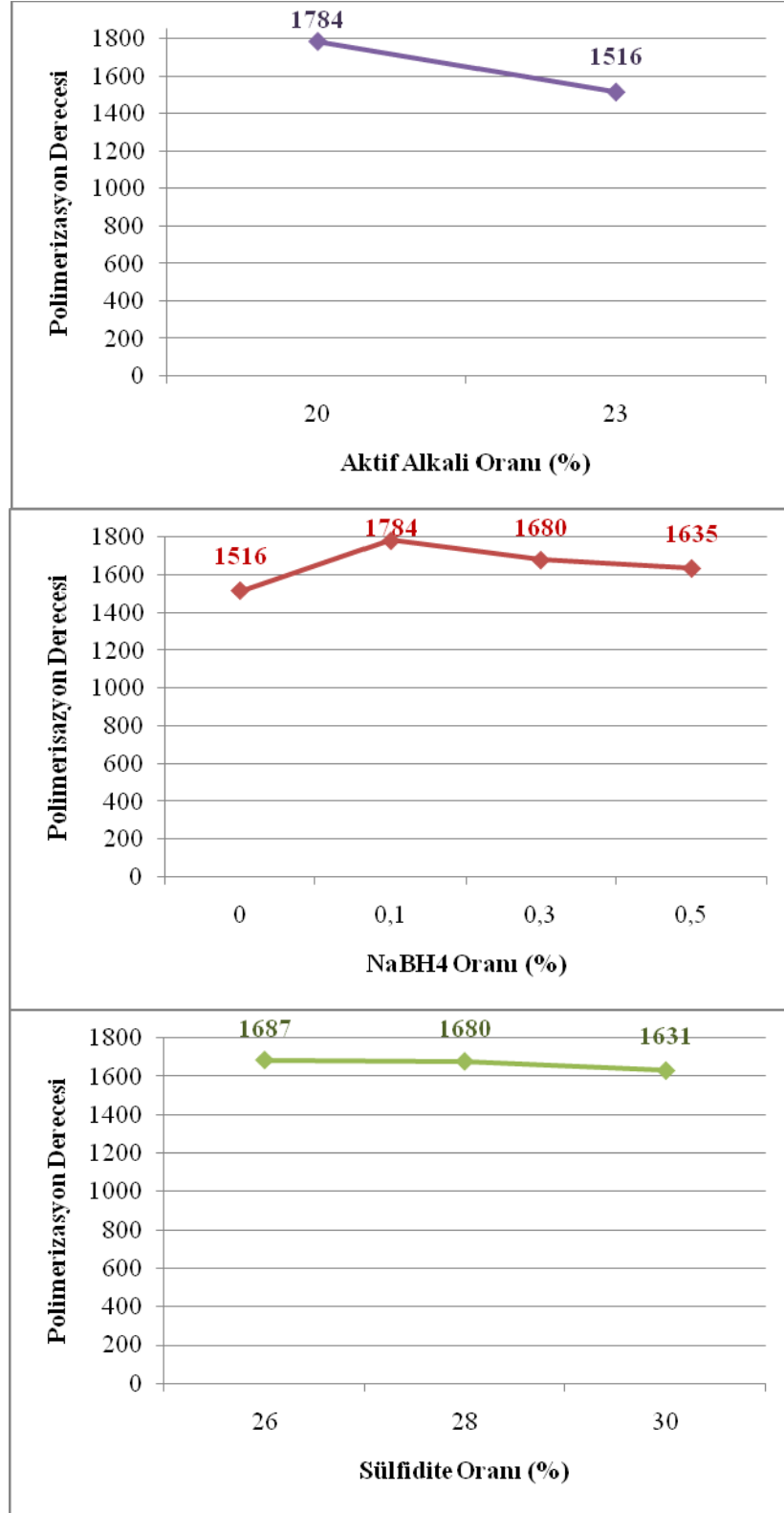
Bu çalışmamızda, pişirme koşulları; hamur viskozitesini ve buna bağlı Polimerizasyon derecesini bir dereceye kadar artırmış, daha sonra çok belirgin olmayan azalmalar meydana gelmiştir.

Çizelge 4.8. Kraft-NaBH₄ Metodunda Farklı Pişirme Koşullarının Hamurun Polimerizasyon Derecesi (DP) Üzerine Etkileri

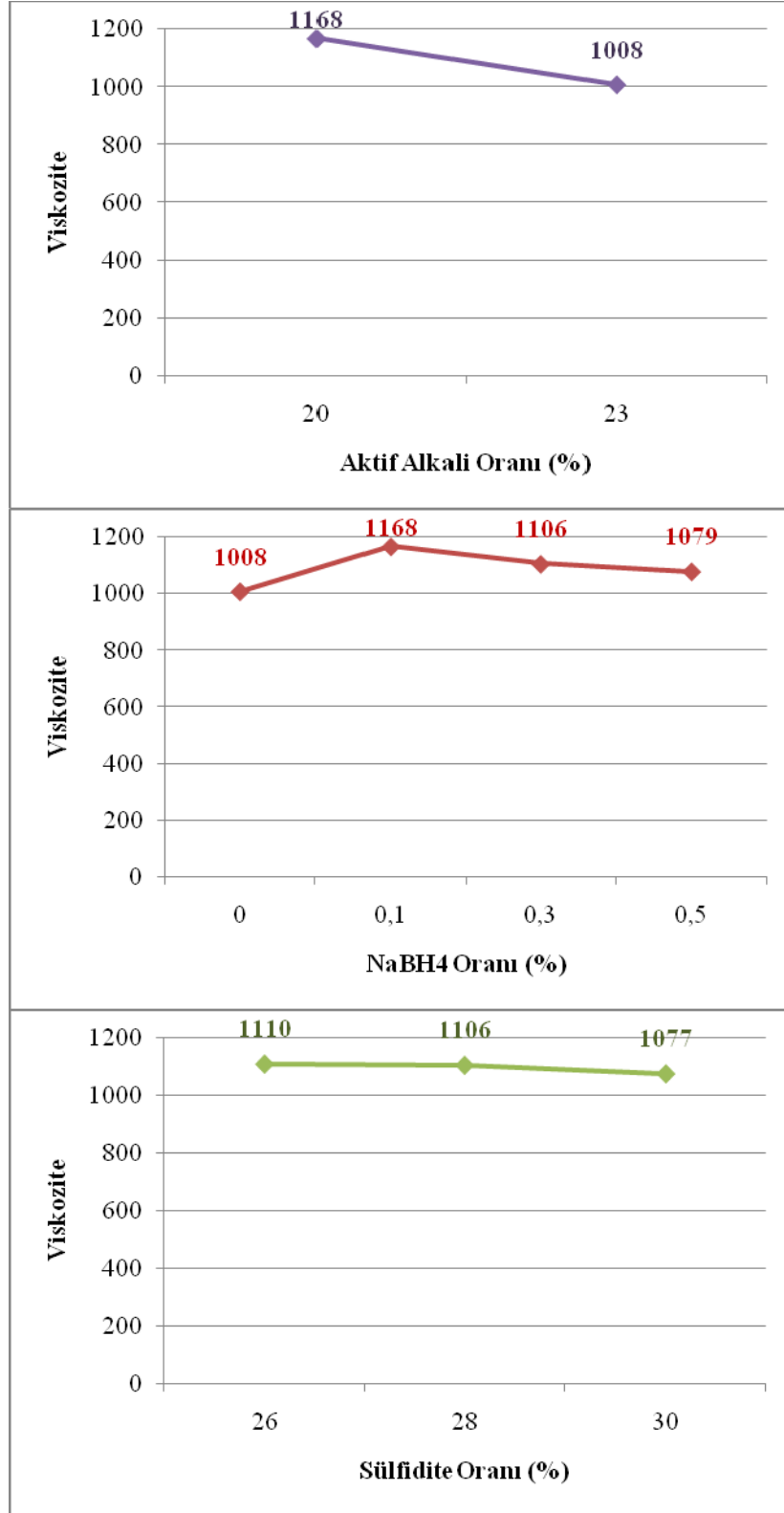
Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH ₄ oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
		DP Ort.	DP Ort.	DP Ort.	DP Ort.
20	26	1603	1511	1687	1739
	28	1516	1784	1680	1635
	30	1628	1667	1631	1573
23	26	-	1463	1465	1496
	28	-	1516	1475	1496
	30	-	1543	1465	1480

Çizelge 4.9. Kraft-Sodyumborhidrür Metodunda Farklı Pişirme Koşullarının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkileri

Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH ₄ oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
		Viskozite (cm ³ g ⁻¹)	Viskozite (cm ³ g ⁻¹)	Viskozite (cm ³ g ⁻¹)	Viskozite (cm ³ g ⁻¹)
20	26	1060	1005	1110	1141
	28	1008	1168	1106	1079
	30	1075	1098	1077	1042
23	26	-	976	977	996
	28	-	1008	983	996
	30	-	1024	977	986



Şekil 4.4. Pişirme Koşullarının Hamurun Polimerizasyon Derecesi (DP) Üzerine Etkisi



Şekil 4.5. Pişirme Koşullarının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi

4.8.1. Aktif Alkali Oranının Hamur Viskozitesi ve DP' si Üzerine Etkisi

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 ile Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da, aktif alkali oranının hamur viskozitesi ve DP' si üzerine etkisi verilmiştir. Aktif alkali oranındaki artış hamur viskozitesini ve Polimerizasyon derecesini genel olarak azaltmıştır. Pişirme sıcaklığı: 150 °C, Sülfidite oranı %28, NaBH₄ oranı %0.5, çözelti/sap oranı: 5/1, pişirme süresi 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak değiştirildiğinde hamur viskozitesi sırasıyla 1079 cm³ g⁻¹ ve 996 cm³ g⁻¹ olarak, polimerleşme derecesi 1635 ve 1496 olarak belirlenmiştir. Genel olarak %20 aktif alkali oranından %23'e çıkışta hamur viskozitesi ve polimerleşme derecesi düşmüştür.

Akgül ve ark. (2007), aktif alkali oranını %16' dan %18' e yükselttiklerinde hamur viskozitesinin 997 den 980 cm³ g⁻¹' e kadar azaldığını belirlemişlerdir.

4.8.2. Sodyumborhidrür Oranının Hamur Viskozitesi ve DP' si Üzerine Etkisi

Sodyumborhidrür oranındaki artış delignifikasyon ve liflerin birbirinden ayrılma derecesini artırmakla birlikte hamur viskozitesini ve polimerleşme derecesini de artırmıştır. Ancak kullanılan NaBH₄ oranına ve sülfidite oranına göre değişiklikler görülmüş, hamur viskozitesi ve polimerleşme derecesi önce yükselirken daha sonra düşmeler olmuştur.

Aktif alkali oranı %20, sülfidite %26, sıcaklık 150 °C, pişirme süresi 120 dakika olarak sabit alınıp sodyumborhidrür oranı %0, 0.1, 0.3 ve 0.5 olarak değiştirildiğinde hamur viskozitesi 1060 cm³ g⁻¹ , 1005 cm³ g⁻¹ , 1110 cm³ g⁻¹ ve 1141 cm³ g⁻¹; DP'si sırasıyla 1603, 1511, 1687 ve 1739 olarak belirlenmiştir.

Aktif alkali oranı %20, sülfidite %28, sıcaklık 150 °C, pişirme süresi 120 dakika olarak sabit alınıp sodyumborhidrür oranı %0, 0.1, 0.3 ve 0.5 olarak değiştirildiğinde hamur viskozitesi 1008 cm³ g⁻¹ , 1168 cm³ g⁻¹ , 1106 cm³ g⁻¹ ve 1079 cm³ g⁻¹; DP'si sırasıyla 1516, 1784, 1680 ve 1635 olarak belirlenmiştir.

İstek ve Özkan (2008), “Titrek kavak kraft kağıt hamuru üretimine NaBH_4 ’ün etkisi” başlıklı çalışmada NaBH_4 oranı %1, 2 ve 3 olarak artırılmış, hamur viskozite değerleri 1071, 1094 ve 1115 olarak tespit edilmiştir.

Gülsoy (2009), tarafından yapılan çalışmada da NaBH_4 ’oranındaki artışa paralel olarak hamur viskozitesi önce artmış daha sonra azalmıştır.

4.8.3. Sülfidite Oranının Hamur Viskozitesi ve DP’ si Üzerine Etkisi

Çizelge 4.8, Çizelge 4.9 ile Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 incelendiğinde; Aktif alkali oranı: %20, sıcaklık: 150 °C, NaBH_4 oranı %0.5, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı:5/1 olarak sabit tutulup sülfidite oranları %26, %28 ve %30 olarak arttırıldığında hamur viskozitesi sırasıyla 1141 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 1079 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ve 1042 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ olarak, polimerizasyon derecesi (DP) ise 1739, 1635 ve 1573 olarak tespit edilmiştir. Sülfidite oranı arttıkça genel olarak hamur viskozitesi azalmaktadır.

4.9. Pişirme Koşullarının Kağıtların Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi

Kanola saplarından kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle farklı pişirme şartlarında üretilen hamurlardan yapılan test kağıtlarının özelliklerini birbirleri ile karşılaştırmak için literatürde standart bir değer olarak kabul edilen $50 \pm 5 \text{ SR}^0$ serbestlik derecesi esas alınmıştır. Bu çalışma kapsamında, pişirme koşullarının fiziksel özelliklerden kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi üzerine etkileri aşağıda ayrı ayrı irdelenmiştir.

Kanola saplarından kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle farklı pişirme koşullarında elde edilen hamurlar ve hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine ait bulgular bölüm 4.4’te bulunan Çizelge 4.4’te verilmiştir.

4.10. Pişirme Koşullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

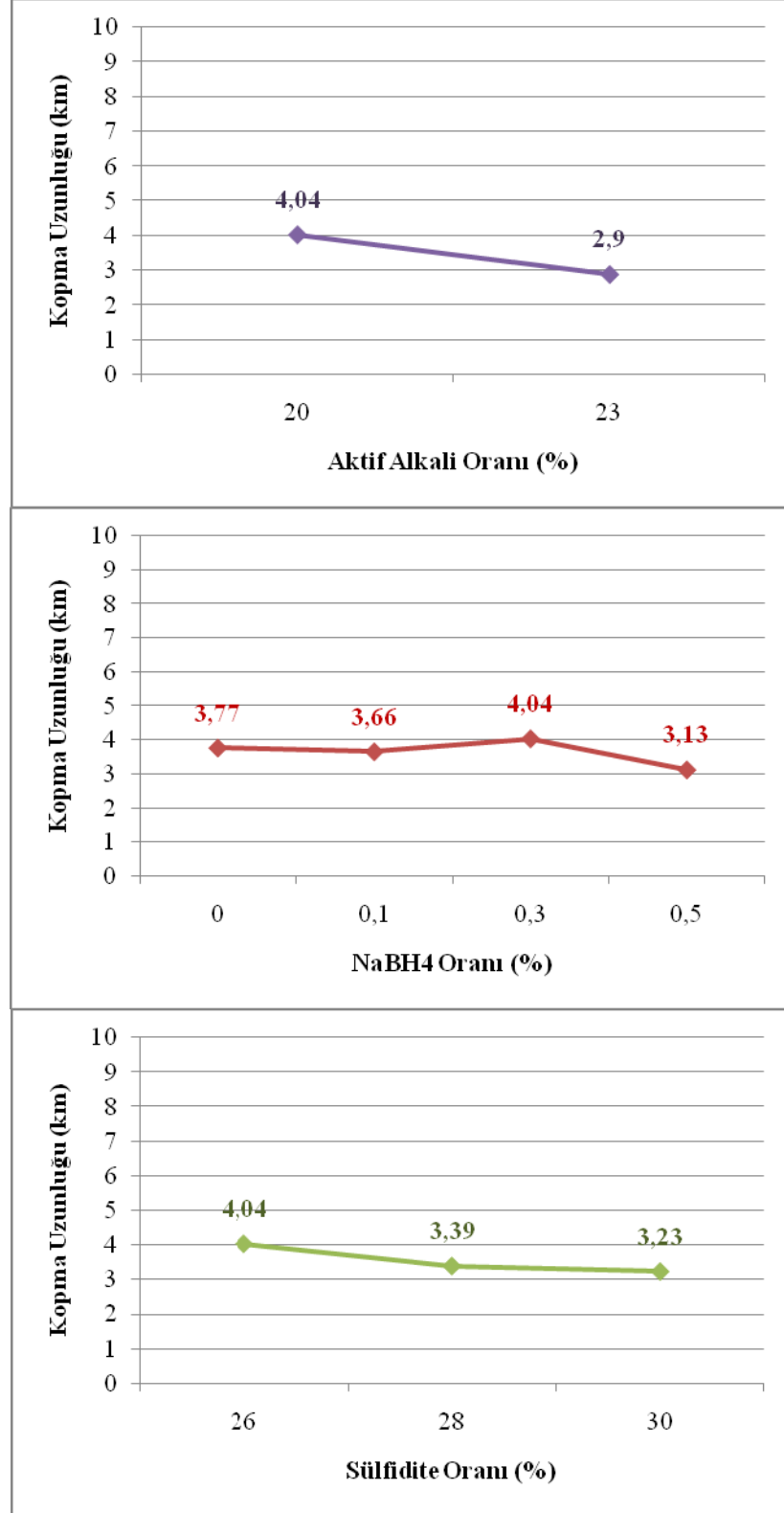
Kopma uzunluğunu doğrudan etkileyen faktörlerden biri liflerin bireysel mukavemetleri ve lifler arasındaki bağlanmalardır. Ayrıca, kağıdın kopma dayanımı; lifler arası bağların sayısı ve miktarı ile doğru orantılıdır (Eroğlu ve Usta, 2004). Bununla birlikte; uygulanan kağıt hamuru üretim yöntemi, kullanılan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

Bu çalışmada, pişirme sıcaklığı: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınarak aktif alkali oranı iki kademe, Sülfidite ve NaBH₄ oranları üç kademe değiştirilerek 18 adet ve hiç NaBH₄ kullanılmadan 3 adet pişirme olmak üzere toplam 21 adet pişirme deneyi yapılmıştır. Elde edilen bu hamurlardan yapılan kağıtların fiziksel direnç özelliklerinden kopma uzunluğu incelenmiştir.

Kağıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde belirlenen kopma uzunluğu değerleri aşağıda Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Kopma Uzunluğu Üzerine Etkileri

Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH ₄ oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
		Kopma uzunluğu (km)	Kopma uzunluğu (km)	Kopma uzunluğu (km)	Kopma uzunluğu (km)
20	26	3.77	3.66	4.04	3.13
	28	3.73	3.13	3.39	2.80
	30	3.89	3.90	3.23	3.68
23	26	-	2.74	2.90	2.61
	28	-	2.43	2.61	2.63
	30	-	2.99	2.71	2.69



Şekil 4.6. Pişirme Koşullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

4.10.1. Aktif Alkali Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.6’da görüldüğü gibi, aktif alkali oranındaki artış kağıtların kopma uzunluğunu azaltmıştır. Sülfidite oranı:%26, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.1 ve çözelti/sap oranı:5/1 pişirme süresi 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak değiştirildiğinde kopma uzunluğu sırasıyla 3.66 km ve 2.74 km olarak belirlenmiştir. Genel olarak aktif alkali oranındaki artışa paralel olarak kopma uzunluğu azalmıştır.

4.10.2. Sodyumborhidrür Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle elde edilen kağıt safihaları üzerine NaBH₄’ ün etkisi yukarıda Çizelge 4.10 ve Şekil 4.6’da incelenmiştir.

Sülfidite oranı:%28, aktif alkali oranı %20, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı:5/1 olarak sabit tutulup, NaBH₄ oranı %0, %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak üç kademedede değiştirildiğinde kopma uzunluğu değerleri sırasıyla; 3.73 km, 3.13 km, 3.39 km ve 2.80 km olarak tespit edilmiştir. NaBH₄ oranının artmasıyla birlikte kopma uzunluğu genel anlamda düşme göstermiştir. NaBH₄ oranının %0.2 olarak kullanıldığı pişirmelerde kopma uzunluğunda kısmen artışlar görülmüş, ancak NaBH₄ oranı arttığında kopma uzunluğu genellikle azalmıştır.

4.10.3. Sülfidite Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle elde edilen kağıt safihaları üzerine sülfidite oranının etkisi yukarıda Çizelge 4.10 ve Şekil 4.6’da incelenmiştir.

Aktif Alkali oranı %20, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.1, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak üç kademedede değiştirildiğinde kopma uzunluğu değerleri sırasıyla; 3.66 km, 3.13 km ve 3.90 km olarak tespit edilmiştir.

Aktif Alkali oranı %23, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.1, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak üç kademedeki değiştirildiğinde ise kopma uzunluğu değerleri sırasıyla; 2.74 km, 2.43 km ve 2.99 km olarak ölçülmüştür.

Sülfidite oranı yükseldiğinde kopma uzunluğu düşmüş, ancak sülfidite oranı biraz daha arttığında kopma uzunluğu daha yüksek bir değere ulaşmıştır.

Çizelge 4.11. Pişirme Koşullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları.

VARYANS ANALİZİ						DUNCAN TESTİ			
Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbest. Derec.	Kareler ortalama.	F değeri	Önem derec.	Sülfidite Oranı (%)	Güvenirlilik %95		
G. arası	2.170	2	1.085	24.05	0	30	3.23		
G. içi	0.677	15	0.045			28	3.39		
Toplam	2.846	17				26		4.04	
						NaBH ₄ Oranı (%)	Güvenirlilik %95		
G. arası	2.61	3	0.87	20.15	0	0.5	3.13		
G. içi	0.86	20	0.04			0.1		3.66	
Toplam	3.47	23				0		3.77	
						0.3			4.04

Çizelge 4.11’de verilen istatistiksel analizde; sülfidite ve NaBH₄ oranlarının kopma uzunluğu üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığının belirlenmesi için uygulanan Varyans analizi ve Duncan testi sonucuna göre %28 ile %30 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olmadığı ancak %26 ile %28-%30 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. %0.5 ile %0.1 ve %0.1 ile %0.3 ve %0.5 ile %0.3 NaBH₄ oranları arasında belirgin farklılıkların olduğu, ancak %0 ile %0.1 NaBH₄ oranları arasında %5 yanılma olasılığı sınırında farklılıkların belirgin olmadığı tespit edilmiştir.

4.11. Pişirme Koşullarının 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).

Kraft-sodyumborhidrür pişirme işleminde; pişirme süresi, sıcaklık ve çözelti/sap oranı sabit alınmış, sülfidite oranı, aktif alkali oranı ve NaBH₄ oranları kademeli olarak değiştirilmiş ve 21 adet kağıt hamuru pişirme deneyi yapılmıştır.

Elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların fiziksel direnç özelliklerinden yırtılma indisi değerleri 50±5 SR⁰ de belirlenmiş ve Şekil 4.7 ve Çizelge 4.12’de gösterilmiştir.

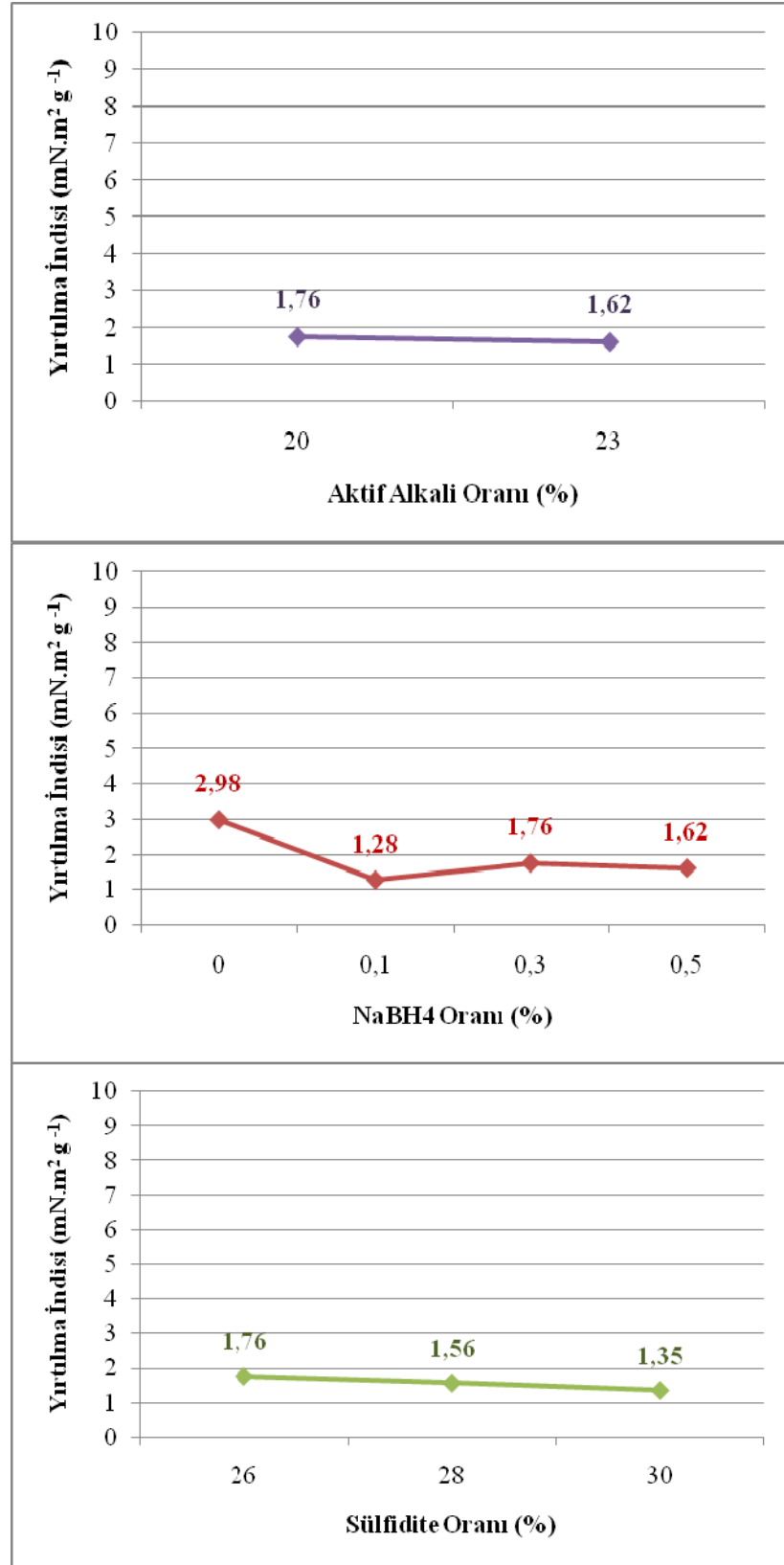
Çizelge 4.12. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Farklı Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Yırtılma İndisi Üzerine Etkileri

Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH ₄ oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
		Yırtılma İndisi (mN.m ² g ⁻¹)	Yırtılma İndisi (mN.m ² g ⁻¹)	Yırtılma İndisi (mN.m ² g ⁻¹)	Yırtılma İndisi (mN.m ² g ⁻¹)
20	26	2.98	1.28	1.76	1.62
	28	2.95	1.93	1.56	1.52
	30	2.37	1.61	1.35	1.09
23	26	-	1.66	1.62	1.46
	28	-	1.16	1.69	1.10
	30	-	1.67	1.12	1.29

4.11.1. Aktif Alkali Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle farklı pişirme koşullarından standart safihalar üzerinde belirlenen yırtılma indisi değerleri Şekil 4.7 ve Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Genel olarak, aktif alkali oranındaki artışlar, kağıtların yırtılma indisini de düşürmüştür. Sülfidite oranı: %26, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.3 ve çözelti/sap oranı: 5/1 pişirme süresi 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak değiştirildiğinde yırtılma indisleri sırasıyla 1.76 mN.m² g⁻¹ ve 1.62 mN.m² g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Aktif alkali oranındaki artışa paralel yırtılma indisleri de azalmıştır.



Şekil 4.7. Pişirme Koşullarının Yurtulma İndisi Üzerine Etkisi

4.11.2. Sodyumborhidrür Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle elde edilen kağıt safihalarının yırtılma indisleri üzerine NaBH_4 'ün etkisi aşağıda Şekil 4.7 ve Çizelge 4.12'de incelenmiştir.

Sülfidite oranı: %26, aktif alkali oranı %20, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit tutulup, NaBH_4 oranı %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak üç kademedeki değiştirildiğinde yırtılma indisi değerleri sırasıyla; $1.28 \text{ mN.m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1.76 \text{ mN.m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $1.62 \text{ mN.m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. NaBH_4 'ün kullanılmadığı 0 nolu deneyde en yüksek yırtılma indisi $2.98 \text{ mN.m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Pişirme sırasında ortama ilave edilen NaBH_4 yırtılma indisi değerini düşürmüştür. Sodyumborhidrür oranında yapılan artışlar kısmen yırtılma indisi değerini yükseltmiş olsa da pişirme ortamına NaBH_4 'ün katılmadığı pişirme değerlerine göre bu değer düşük kalmıştır.

Çizelge 4.13. Pişirme Koşullarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları.

VARYANS ANALİZİ						DUNCAN TESTİ			
Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbest. derecesi	Kareler Ort.	F değeri	Önem Derec	Sülfidite Oranı (%)	Güvenirlilik %95		
G. arası	0.48	2	0.24	119.60	0	30	1.35		
G. içi	0.03	15	0.002			28		1.56	
Toplam	0.52	17				26			1.76
						NaBH_4 Oranı (%)	Güvenirlilik %95		
G. arası	9.49	3	3.16	731.37	0	0.1	1.28		
G. içi	0.09	20	0.004			0.5		1.62	
Toplam	9.58	23				0.3			1.76
						0			2.95

Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi sülfidite ve NaBH_4 oranlarının yırtılma indisi üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemini belirlemek için yapılan Varyans analizi ve Duncan testi sonucuna göre, her üç kademe %26, %28 ve %30 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Her dört kademe %0, %0.1, %0.3 ve %0.5 NaBH_4 oranlarının ortalamaları arasında da %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir.

4.11.3. Sülfidite Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Sülfidite oranındaki artışlar, kağıt hamuru ve elde edilen kağıtların direnç özelliklerinde olumlu veya olumsuz etkiler bırakmaktadır. Bu araştırmada, aktif alkali oranı: %20, pişirme süresi 120 dakika, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.3 ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak kademeli değiştirildiğinde yırtılma indisi değerleri 1.76 mN.m² g⁻¹, 1.56 . mN.m² g⁻¹ ve 1.35 mN.m² g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Yukarıda Şekil 4.8’de görüldüğü gibi sülfidite oranındaki artışa paralel olarak yırtılma indisi değerleri de düşmüştür.

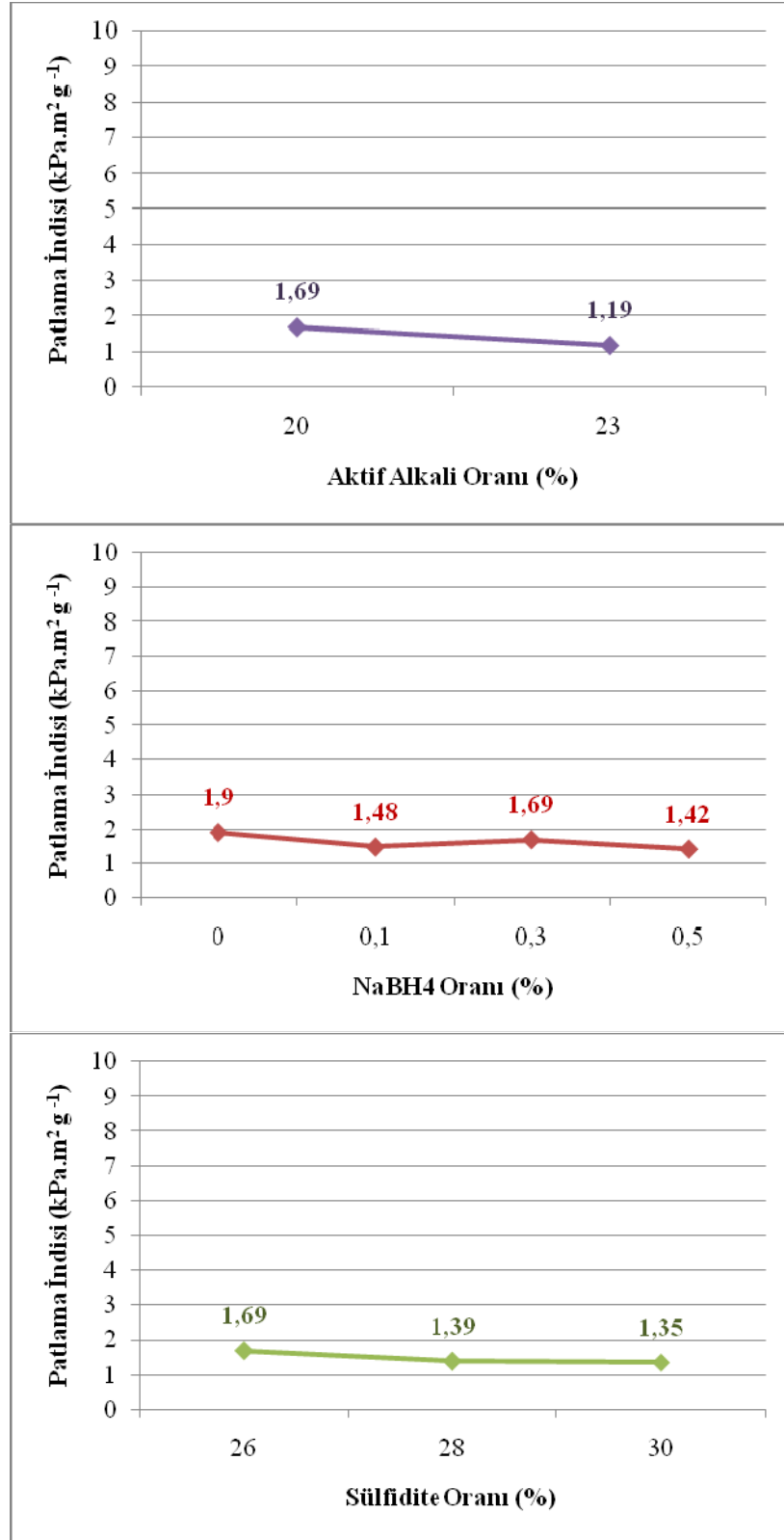
4.12. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

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).

Pişirme süresi, sıcaklık ve çözelti/sap oranı sabit alınıp aktif alkali oranı, sülfidite oranı ve NaBH₄ oranı gibi değişkenler kullanılarak 21 adet kağıt hamuru pişirme deneyi yapılmıştır. Elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların fiziksel direnç özelliklerinden patlama indisi değerleri 50±5 SR^o de belirlenmiştir. Kağıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde belirlenen patlama indisi değerleri aşağıda Çizelge 4.14’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.14. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Patlama İndisi Üzerine Etkileri

Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH ₄ oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
		Patlama İndisi (kPa.m ² g ⁻¹)	Patlama İndisi (kPa.m ² g ⁻¹)	Patlama İndisi (kPa.m ² g ⁻¹)	Patlama İndisi (kPa.m ² g ⁻¹)
20	26	1.90	1.48	1.69	1.42
	28	1.83	1.38	1.39	1.09
	30	1.73	1.50	1.35	1.57
23	26	-	1.15	1.19	1.03
	28	-	1.01	0.99	1.05
	30	-	1.23	1.05	1.08



Şekil 4.8. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

4.12.1. Aktif Alkali Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranındaki artışlar genel olarak elde edilen kağıtların patlama indisi değerlerini azaltmıştır. Sülfidite oranı:%26, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.3 ve çözelti/sap oranı:5/1 pişirme süresi 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak değiştirildiğinde patlama indisi değerleri sırasıyla 1.69 kPa.m² g⁻¹ ve 1.19 kPa.m² g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

4.12.2. Sodyumborhidrür Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Aktif Alkali oranı: %20, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit tutulup, NaBH₄ oranı %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak üç kademede değiştirilerek elde edilen kağıtların patlama indisi değerleri sırasıyla 1.48 kPa.m² g⁻¹, 1.69 kPa.m² g⁻¹ ve 1.42 kPa.m² g⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Aktif Alkali oranı: %23, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit tutulup, NaBH₄ oranı %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak üç kademede değiştirildiğinde ise elde edilen kağıtların patlama indisi değerleri 1.15 kPa.m² g⁻¹, 1.19 kPa.m² g⁻¹ ve 1.1.03 kPa.m² g⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

4.12.3. Sülfidite Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Aktif Alkali oranı: %20, pişirme süresi 120 dak., sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı: %0.3 ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak üç kademede değiştirildiğinde patlama indisi değerleri sırasıyla; 1.69 kPa.m² g⁻¹, 1.39 kPa.m² g⁻¹ ve 1.35 kPa.m² g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Aktif Alkali oranı: %23, pişirme süresi 120 dak., sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı: %0.3 ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak üç kademede değiştirildiğinde ise patlama indisi değerleri sırasıyla; 1.19 kPa.m² g⁻¹, 0.99 kPa.m² g⁻¹ ve 1.05 kPa.m² g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.15. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları

VARYANS ANALİZİ						DUNCAN TESTİ			
Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbest. derecesi	Kareler Ortalama	F değeri	Önem derecesi	Sülfidite Oranı (%)	Güvenirlilik %95		
G. arası	0.41	2	0.20	22.12	0	30	1.35		
G. içi	0.14	15	0.01			28	1.39		
Toplam	0.55	17				26			1.69
						NaBH ₄ Oranı (%)	Güvenirlilik %95		
G. arası	0.86	3	0.29	37.57	0	0.5	1.42		
G. içi	0.15	20	0.01			0.1	1.49		
Toplam	1.01	23				0.3		1.69	
						0			1.90

Çizelge 4.15’de verilen istatistiksel analizde; %18 ile %16 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olmadığı ancak, %18 ile %14 ve %16 ile %14 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. %0.5 ile %0.3 ve %0.5 ile %0 ve %0.3 ile %0 NaBH₄ oranlarının ortalamaları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olduğu, ancak %0.5 ile %0.1 NaBH₄ oranlarının ortalamaları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

4.13. Pişirme Koşullarının 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).

Pişirme süresi, sıcaklık ve çözelti/sap oranı sabit alınıp aktif alkali oranı, sülfidite oranı ve NaBH₄ oranı gibi değişkenler kullanılarak 21 adet kraft-sodyumborhidrür kağıt hamuru pişirme deneyi yapılmıştır. Elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların optik özelliklerine ilişkin toplu sonuçlar daha önce Çizelge 4.5’te verilmiştir. ISO parlaklık (%) değerleri Datacolor Spektrometre optik test cihazında belirlenmiştir.

4.13.1. Aktif Alkali Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

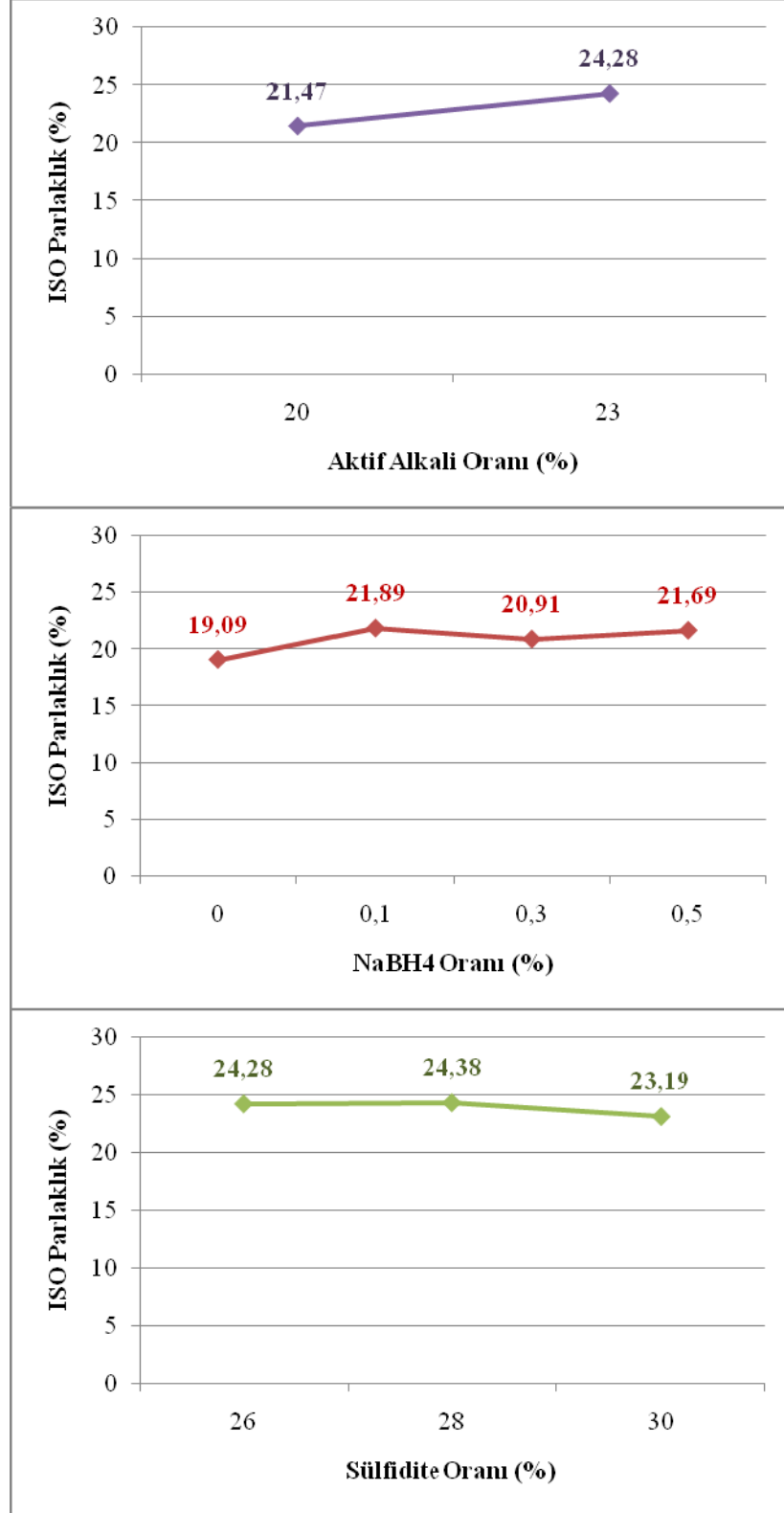
Kağıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde belirlenen ISO parlaklık (%) değerleri aşağıda Şekil 4.9 ve Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Sülfidite oranı: %26, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı: %0.3 ve çözelti/sap oranı: 5/1 pişirme süresi 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak değiştirildiğinde ISO parlaklık değeri sırasıyla %21.47 ve %24.28 olarak belirlenmiştir.

Sodyumborhidrürün kullanılmadığı deneyde ISO parlaklık değeri %18.9 olarak tespit edilmiş, aynı şartlarda %0.5 NaBH₄ kullanılan deneyde ISO parlaklık değeri %22.74 ölçülmüştür. Diğer bir ifade ile aktif alkali, NaBH₄ ile birlikte kullanıldığında elde edilen kağıtların parlaklık değerlerini artırmıştır.

Çizelge 4.16 Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Parlaklığı Üzerine Etkileri

Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH ₄ oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
		ISO Parlaklık (%)	ISO Parlaklık (%)	ISO Parlaklık (%)	ISO Parlaklık (%)
20	26	18.98	20.93	21.47	22.74
	28	19.09	21.89	20.91	21.69
	30	18.85	20.52	20.27	20.52
23	26	-	22.83	24.28	23.53
	28	-	22.20	24.38	23.60
	30	-	22.69	23.19	24.10



Şekil 4.9. Pişirme Koşullarının Parlaklık Üzerine Etkisi

4.13.2. Sodyumborhidrür Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle elde edilen kağıt safihaları üzerine NaBH_4 'ün etkisi yukarıda Çizelge 4.16 ve Şekil 4.9'da incelenmiştir.

Sülfidite oranı: %28, aktif alkali oranı %20, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit tutulup, NaBH_4 oranı %0, %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak kademeli değiştirildiğinde ISO parlaklık değerleri sırasıyla; %19.09, %21.89, %20.91 ve %21.69 olarak belirlenmiştir.

İstek ve Özkan (2008), “Titrek kavak kraft kağıt hamuru üretimine NaBH_4 'ün etkisi” ve Cöpür ve Tozluoğlu (2007), “The effect of AQ and NaBH_4 on bio-kraft delignification (*Criporios subvermispora*) of brutia pine chips” başlıklı çalışmalarda NaBH_4 oranlarındaki artışa paralel olarak elde edilen kağıt hamurları ve kağıtların parlaklık değerleri artmıştır.

Sodyumborhidrür; ligninin kromofom gruplarına etkisi nedeniyle lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılabilir.

4.13.3. Sülfidite Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranı: %23, sıcaklık: 150 °C, NaBH_4 oranı %0.3 ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak kademeli değiştirildiğinde ISO parlaklık değerleri sırasıyla; %24.28, %24.38 ve %23.19 olarak bulunmuştur. Bu sonuçtan, sülfidite oranının bir dereceye kadar parlaklık değerlerini de yükselttiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.17. Pişirme Koşullarının Parlaklık Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları

VARYANS ANALİZİ						DUNCAN TESTİ		
Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbest. derecesi	Kareler Ortalama	F değeri	Önem derecesi	Sülfidite Oranı (%)	Güvenirlilik %95	
G. arası	4.37	2	2.19	11.11	0	30	23.19	
G. içi	2.36	12	0.20			28		24.28
Toplam	6.74	14				26		24.38
						NaBH ₄ Oranı (%)	Güvenirlilik %95	
G. arası	24.34	3	8.11	11.19	0	0	19.09	
G. içi	11.60	16	0.73			0.3		20.91
Toplam	35.94	19				0.5		21.69
						0.1		21.89

Çizelge 4.17’de verilen istatistiksel analizde; sülfidite ve NaBH₄ oranlarının parlaklık üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığının belirlenmesi için uygulanan Varyans analizi ve Duncan testi sonucuna göre %26 ile %28 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olmadığı ancak %30 ile %26 ve %30 ile %28 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. %0.3, %0.5 ve %0.1 NaBH₄ oranları arasında belirgin farklılıkların olmadığı, ancak %0 ile %0.3, %0 ile %0.5 ve %0 ile %0.1 NaBH₄ oranları arasında %5 yanılma olasılığı sınırında farklılıkların belirgin olduğu tespit edilmiştir.

4.14. Pişirme Koşullarının Opaklık Üzerine Etkisi

Opaklık; ışık geçişini engelleme veya yansıtma olup baskı kağıtları ve zarf kağıtları için önemli bir özelliktir. Işığın kağıt tarafından geçirilme derecesi iki taraflı baskı yapabilme ve zarflarda içindekilerin dışarıdan görünmemesi yönünden önemlidir (Eroğlu ve Usta, 2004).

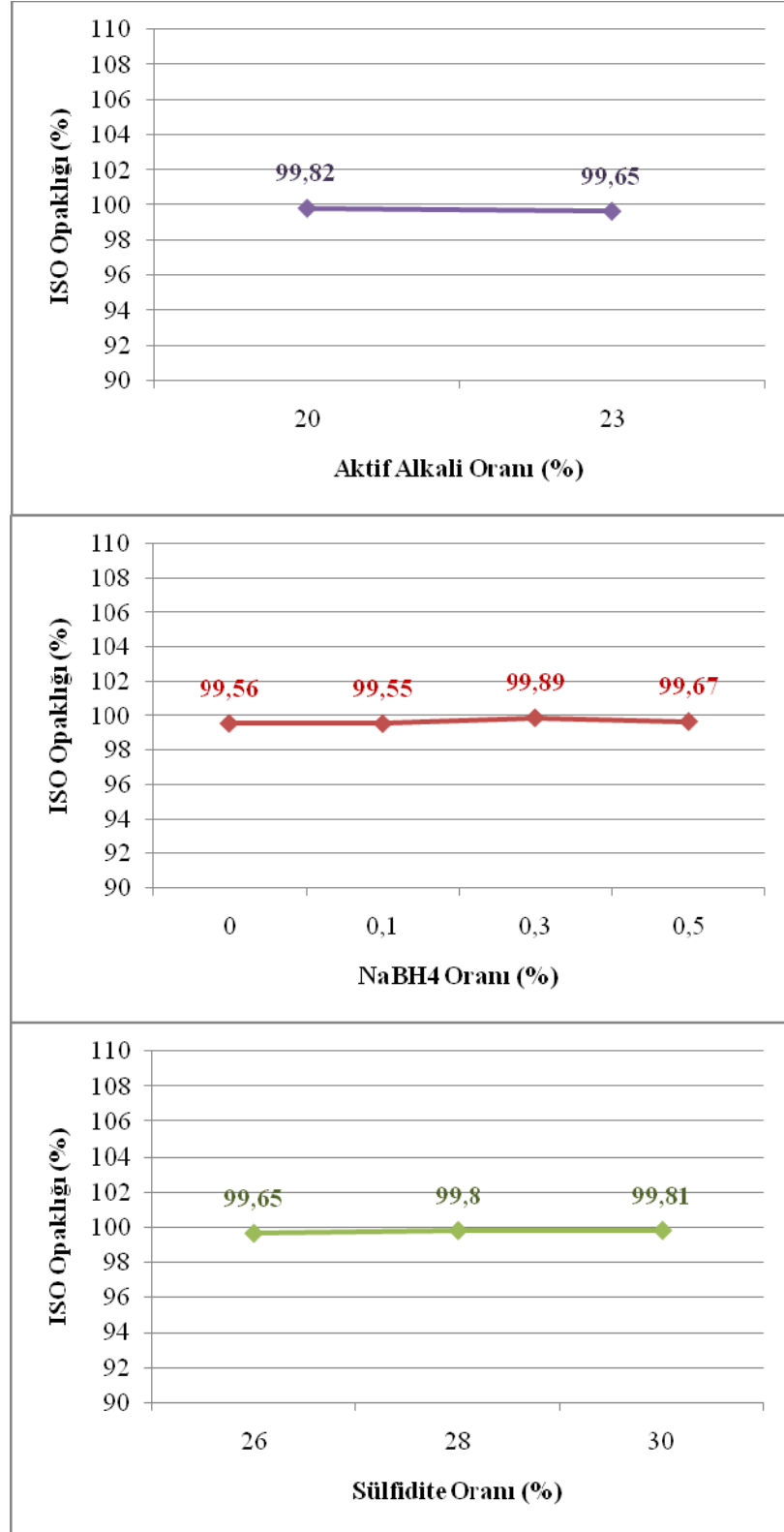
Sabit ve değişken parametrelerin kullanıldığı bu çalışmada elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların optik özelliklerinden ISO opaklık (%) değerleri belirlenmiştir. Kağıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde belirlenen ISO opaklık (%) değerleri aşağıda Şekil 4.10 ve Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Opaklığı Üzerine Etkileri

Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH ₄ oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
		ISO Opaklığı (%)	ISO Opaklığı (%)	ISO Opaklığı (%)	ISO Opaklığı (%)
20	26	99.54	99.58	99.82	99.65
	28	99.56	99.55	99.89	99.67
	30	98.97	99.68	99.66	99.42
23	26	-	99.75	99.65	99.87
	28	-	99.63	99.80	99.68
	30	-	99.85	99.81	99.61

4.14.1. Aktif Alkali Oranının Opaklık Üzerine Etkisi

Sülfidite oranı: %26, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.3, çözelti/sap oranı: 5/1 ve pişirme süresi 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak değiştirildiğinde opaklık değerleri sırasıyla %99.82 ve %99.65 olarak belirlenmiştir. Aktif alkali oranındaki artış ISO opaklık değerlerini düşürmüştür.



Şekil 4.10. Pişirme Koşullarının Opaklık Üzerine Etkisi

4.14.2. Sodyumborhidrür Oranının Opaklık Üzerine Etkisi

Sülfidite oranı: %28, aktif alkali oranı %20, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit tutulup, NaBH₄ oranı %0, %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak değiştirildiğinde ISO opaklık değerleri sırasıyla; %99.56, %99.55, %99.89 ve %99.67 olarak tespit edilmiştir.

Sodyumborhidrürün hem soyulma reaksiyonlarına karşı hem de ligninin kromofom gruplarına olumlu etkisi nedeniyle koruyucu olarak ve kağıt hamurunun sarılığını elimine etmek amacıyla kullanımı her geçen gün hızla artmaktadır.

4.14.3. Sülfidite Oranının Opaklık Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranı: %23, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika, NaBH₄ oranı %0.3 ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak üç kademedeki değiştirildiğinde ISO opaklık değerleri sırasıyla; %99.65, %99.80 ve %99.81 olarak belirlenmiştir.

Sülfidite oranındaki artışa bağlı olarak ISO Opaklık değerleri de artmıştır.

Çizelge 4.19. Pişirme Koşullarının Opaklık Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları

VARYANS ANALİZİ						DUNCAN TESTİ	
Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbest. derecesi	Kareler Ortalama.	F değeri	Önem derecesi	Sülfidite Oranı (%)	Güvenirlilik %95
G. arası	0.08	2	0.04	1.39	0.29	30	99.81
G. içi	0.34	12	0.03			28	99.80
Toplam	0.41	14				26	99.65
						NaBH ₄ Oranı (%)	Güvenirlilik %95
G. arası	0.38	3	0.13	1.86	0.18	0.1	99.55
G. içi	1.10	16	0.07			0	99.56
Toplam	1.49	19				0.5	99.67
						0.3	99.89

Çizelge 4.19’da verilen istatistiksel analize göre %26, %28 ve %30 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Her dört kademe %0, %0.1, %0.3 ve %0.5 NaBH₄ oranları ortalamaları arasında da belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

4.15. Pişirme Koşullarının Beyazlık Üzerine Etkisi

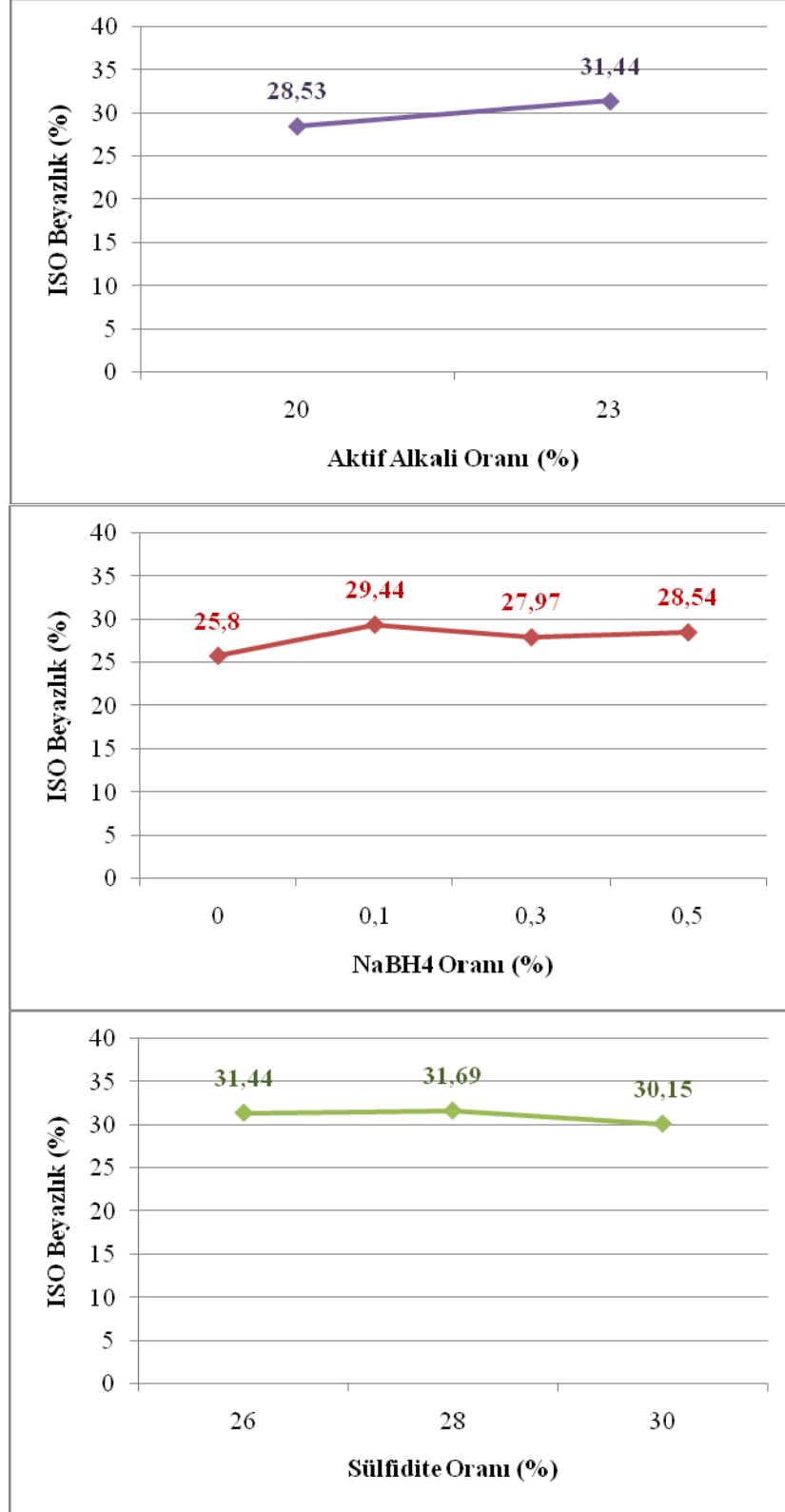
Pişirme süresi, sıcaklık ve çözelti/sap oranı sabit alınıp aktif alkali oranı, Sülfidite oranı ve NaBH₄ oranı gibi değişkenler kullanılarak 21 adet kağıt hamuru pişirme deneyi yapılmıştır. Elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların optik özelliklerinden ISO Beyazlık değerleri belirlenmiştir. Kağıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde ölçülen ISO beyazlık değerleri aşağıda Çizelge 4.20 ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Beyazlığı Üzerine Etkileri

Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH ₄ oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
		ISO Beyazlık (%)	ISO Beyazlık (%)	ISO Beyazlık (%)	ISO Beyazlık (%)
20	26	24.90	27.66	28.53	30.34
	28	25.80	29.44	27.97	28.54
	30	25.13	27.15	26.82	27.21
23	26	-	29.94	31.44	30.73
	28	-	29.05	31.69	30.71
	30	-	29.76	30.15	31.40

4.15.1. Aktif Alkali Oranının Beyazlık Üzerine Etkisi

Sülfidite oranı: %26, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.3, çözelti/sap oranı: 5/1 ve pişirme süresi 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak değiştirildiğinde beyazlık değerleri sırasıyla %28.53 ve %31.44 olarak belirlenmiştir. Aktif alkali oranındaki artış ISO beyazlık değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.11. Pişirme Koşullarının Beyazlık Üzerine Etkisi

4.15.2. Sodyumborhidrür Oranının Beyazlık Üzerine Etkisi

Sülfidite oranı: %28, aktif alkali oranı %20, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit tutulup, NaBH₄ oranı %0, %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak değiştirildiğinde ISO beyazlık değerleri sırasıyla; %25.80, %29.44, %27.97 ve %28.54 olarak tespit edilmiştir. Sodyumborhidrür kullanımı ISO Beyazlık değerini artırmıştır.

4.15.3. Sülfidite Oranının Beyazlık Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranı: %23, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika, NaBH₄ oranı %0.3 ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak üç kademedeki değiştirildiğinde ISO beyazlık değerleri sırasıyla; %31.44, %31.69 ve %30.15 olarak belirlenmiştir. Sülfidite oranındaki artış ISO Beyazlık değerlerini önce artırmış, sonra azalmasına sebep olmuştur.

Çizelge 4.21. Pişirme Koşullarının Beyazlık Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları

VARYANS ANALİZİ						DUNCAN TESTİ		
Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbest. derecesi	Kareler Ortalama.	F değeri	Önem derecesi	Sülfidite Oranı (%)	Güvenirlilik %95	
G. arası	9.72	2	4.86	6.77	0.01	30	30.15	
G. içi	8.61	12	0.72			28		31.69
Toplam	18.33	14				26		31.98
						NaBH ₄ Oranı (%)	Güvenirlilik %95	
G. arası	35.86	3	11.95	10.48	0	0	25.80	
G. içi	18.26	16	1.14			0.3		27.97
Toplam	54.12	19				0.5		28.54
						0.1		29.44

Çizelge 4.21’de verilen istatistiksel analizde; sülfidite ve NaBH₄ oranlarının beyazlık üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığının belirlenmesi için uygulanan Varyans analizi ve Duncan testi sonucuna göre %30 ile %28 ve %30 ile %26 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olduğu, ancak %28 ile %26 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. %0.3, %0.5 ve %0.1 NaBH₄ oranları arasında belirgin

farklılıkların olmadığı, ancak %0 ile %0.3, %0 ile %0.5 ve %0 ile %0.1 NaBH₄ oranları arasında %5 yanılma olasılığı sınırında farklılıkların belirgin olduğu tespit edilmiştir.

4.16. Pişirme Koşullarının Sarılık Üzerine Etkisi

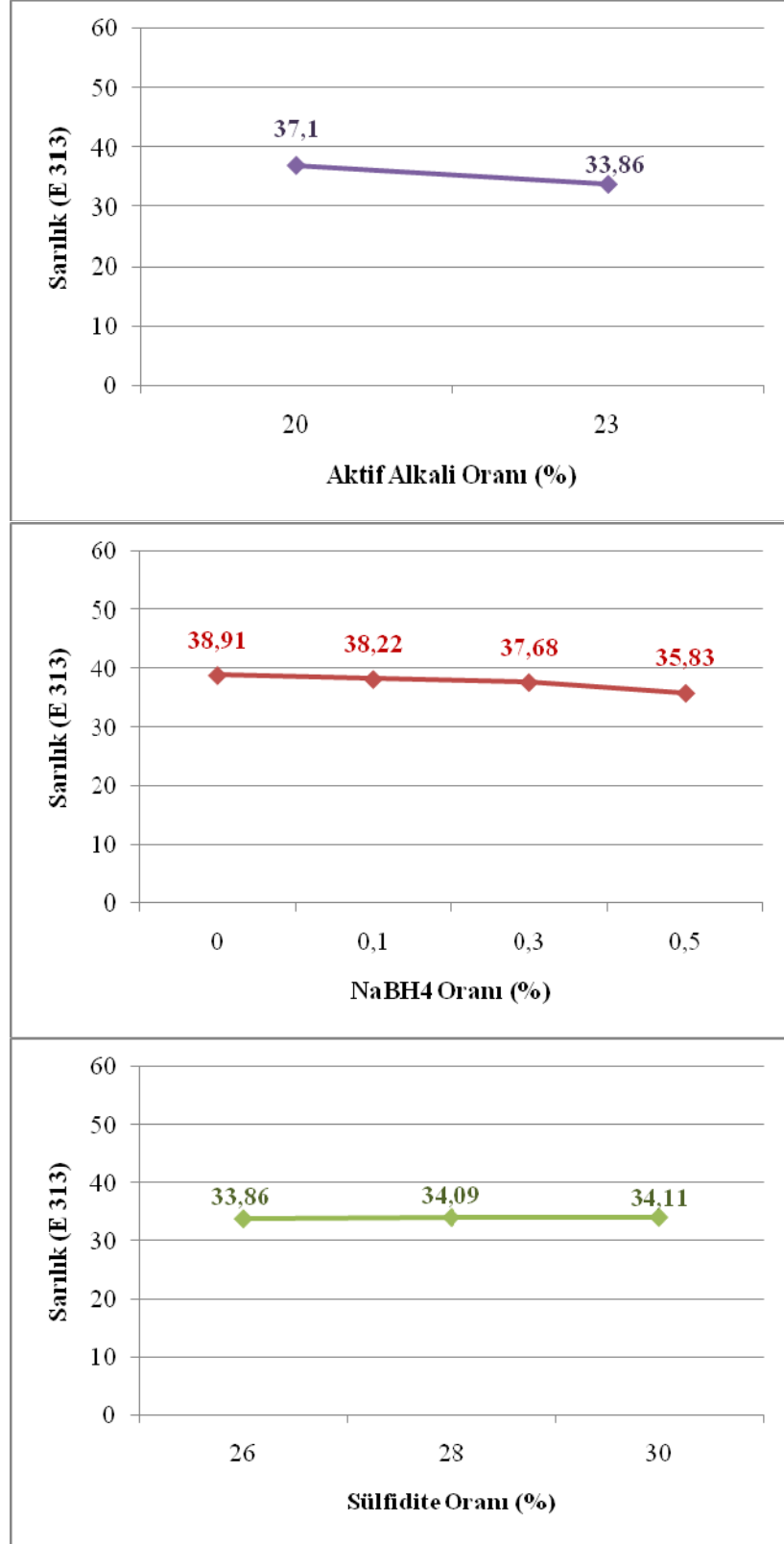
Sabit ve değişken parametrelerin kullanıldığı bu çalışmada elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların optik özelliklerinden ISO Sarılık (%) değerleri belirlenmiştir. Kağıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde belirlenen ISO Sarılık (%) değerleri aşağıda Çizelge 4.22 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Kraft-Sodyumborhidrür Yönteminde Farklı Pişirme Koşullarının Elde Edilen Kağıtların Sarılık Üzerine Etkileri

Aktif Alkali oranı (%)	Sülfidite oranı (%)	NaBH ₄ oranı (%)			
		0	0.1	0.3	0.5
		Sarılık (E 313)	Sarılık (E 313)	Sarılık (E 313)	Sarılık (E 313)
20	26	40.05	36.44	37.10	37.27
	28	38.91	38.22	37.68	35.83
	30	37.48	36.53	36.48	36.71
23	26	-	35.29	33.86	34.56
	28	-	35.07	34.09	34.20
	30	-	35.29	34.11	34.17

4.16.1. Aktif Alkali Oranının Sarılık Üzerine Etkisi

Sülfidite oranı: %26, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.3, çözelti/sap oranı: 5/1 ve pişirme süresi 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak değiştirildiğinde opaklık değerleri sırasıyla %37.10 ve %33.86 olarak belirlenmiştir. Aktif alkali oranındaki artış ISO Sarılık değerlerini düşürmüştür.



Şekil 4.12. Pişirme Koşullarının Sarılık Üzerine Etkisi

4.16.2. Sodyumborhidrür Oranının Sarılık Üzerine Etkisi

Sülfidite oranı: %28, aktif alkali oranı %20, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit tutulup, NaBH₄ oranı %0, %0.1, %0.3 ve %0.5 olarak değiştirildiğinde ISO Sarılık değerleri sırasıyla; %38.91, %38.22, %37.68 ve %35.83 olarak tespit edilmiştir. Sodyumborhidrür oranındaki artış ISO Sarılık değerlerini düşürmüştür.

4.16.3. Sülfidite Oranının Sarılık Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranı: %23, sıcaklık: 150 °C, pişirme süresi 120 dakika, NaBH₄ oranı %0.3 ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak üç kademedeki değiştirildiğinde ISO Sarılık değerleri sırasıyla; %33.86, %34.09 ve %34.11 olarak belirlenmiştir. Sülfidite oranındaki artış ISO Sarılık değerleri de artmıştır.

Çizelge 4.23. Pişirme Koşullarının Sarılık Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları

VARYANS ANALİZİ						DUNCAN TESTİ		
Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbest. Derece.	Kareler Ortalam	F Değeri	Önem Derece	Sülfidite Oranı (%)	Güvenirlilik %95	
G. arası	0.19	2	0.10	0.47	0.64	30	34.11	
G. içi	2.44	12	0.20			28	34.09	
Toplam	2.63	14				26	33.86	
						NaBH ₄ Oranı (%)	Güvenirlilik %95	
G. arası	26.14	3	8.71	15.36	0	0.5	35.83	
G. içi	9.07	16	0.57			0.3		37.68
Toplam	35.21	19				0.1		38.22
						0		38.91

Çizelge 4.23'te verilen istatistiksel analizde; sülfidite ve NaBH₄ oranlarının sarılık üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığını belirlemek için uygulanan Varyans analizi ve Duncan testi sonucuna göre %26, %28 ve %30 sülfidite oranları arasında %5 yanılma olasılığında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. %0.3 ile %0.1 ve %0.1 ile %0 NaBH₄ oranları arasında belirgin farklılıkların olmadığı, ancak %0.5, %0.3 ve %0 NaBH₄ oranları arasında ve %0.5 ile %0.1 NaBH₄ oranları arasında %5 yanılma olasılığı sınırında farklılıkların belirgin olduğu tespit edilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ülkemiz kağıt endüstrisi odun hammaddesi yetersizliğinden dolayı ciddi bir darboğaz içerisindedir. Bu nedenle önemli bir selüloz kaynağı olan tarımsal atıkların değerlendirilmesi hammadde sorununun çözümünde önemli bir rol oynayacaktır.

Yapılan kontrol pişirmelerinde en uygun denemenin K-2 olduğu görülmüştür. Üç adet kontrol pişirmesinden sonra pişirmeye ilave edilen NaBH_4 oranına göre 18 adet pişirme daha yapılmıştır. Aktif alkali oranı %20, Sülfidite oranı %28, sıcaklık 150 °C, çözelti/yonga oranı 5/1, NaBH_4 oranı %0.5 ve pişirme süresi 120 dakika olarak uygulanmıştır. Bu pişirme koşullarını taşıyan 8 nolu pişirme, en uygun pişirme olarak tespit edilmiştir.

Bu araştırmada yapılan laboratuvar çalışmaları ve istatistiksel değerlendirmeler sonucuna göre, ekonomikte göz önüne alındığında 8 nolu pişirme koşulları optimum pişirme koşulu olarak seçilmiş ve aşağıda verilmiştir.

Sülfidite oranı	: %28
Aktif alkali oranı	: %20
NaBH_4 oranı	: %0.5
Sıcaklık	: 150 °C
Süre	: 120 dakika
Çözelti / yonga oranı	: 5/1

Aşağıda Çizelge 5.1’de Sodyumborhidrür’ün hiç kullanılmadığı kontrol örneği ile %0.5 NaBH_4 ilaveli kraft pişirme sonucu karşılaştırıldığında toplam verim %24.10, kappa numarası %3.60, hamur viskozitesi %7.04, polimerizasyon derecesi %7.85 artmıştır. Ayrıca ISO parlaklık %13.62, ISO beyazlık %10.620, ISO opaklık %0.11 oranında artmış, ISO sarılık %7.92 azalmıştır. Kopma uzunluğu %24.93, yırtılma indisi %48.47, patlama indisi %40.43 azalmıştır.

Çizelge 5.1 Kraft-NaBH₄ Pişirme Yöntemine Ait Optimum Toplu Sonuçlar

Pişirme No	PİŞİRME KOŞULLARI			VERİM ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ			
	Aktif Alkali Oranı (%)	Süre (dak.)	NaBH ₄ Oranı (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Viskozite (cm ³ g ⁻¹)	DP
K-2	20	120	-	36.01	37.47	1008	1516
8	20	120	0.5	44.69	38.82	1079	1635
Pişirme No	FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ						
	Kopma Uzunluğu (km)	Yırtılma İndisi (mN.m ² g ⁻¹)	Patlama İndisi (kPa.m ² g ⁻¹)	ISO Parlaklık (%)	Sarılık (E 313)	ISO Beyazlık (%)	ISO Opaklık (%)
K-2	3.73	2.95	1.83	19.09	38.91	25.80	99.56
8	2.80	1.52	1.09	21.69	35.83	28.54	99.67

Bu pişirmelerde; sülfidite oranı: %28, pişirme sıcaklığı: 150 °C ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınmıştır.

Sülfat yönteminde pişirme ortamına belirli oranlarda ilave edilen NaBH₄, karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyonuna karşı koruyarak kağıt hamurunun toplam verimini artırmış, hamur viskozitesini ve polimerizasyon derecesini yükseltmiş ve kappa numarasını düşürmüştür. NaBH₄ ilavesi kağıdın optik özelliklerini belirgin iyileştirmenin yanında fiziksel direnç özelliklerinden kopma uzunluğu, yırtılma ve patlama indislerinde çok belirgin olmayan azalmaya yol açmıştır.

NaBH₄ mükemmel bir indirgeme ajanıdır ve selüloz ve hemiselüloz yapısındaki karbonil gruplarını alkol gruplarına indirger. Bu esnada kendisi de ortama hidrojen pompalayarak sodyum borata dönüşür. Bu yüzden borhidrür reaksiyon ortamında giderek tükenen, kağıt hamurunun verimini ve delignifikasyonunu artırıcı bir katkı maddesidir.

Ülkemiz borlu bileşikler bakımından da oldukça zengin olup dünyanın %73 bor kaynakları memleketimizde bulunmaktadır. Ülkemizde sodyumborhidrür'ün daha düşük maliyetler ile üretilmesi durumunda kağıt hamuru üretiminde soyulma reaksiyonunu önleyici ve verimi artırıcı olarak kağıt hamuru üretimi endüstrisinde daha fazla kullanılması noktasında hiçbir engel bulunmamaktadır.

Borlu bileşiklerin kağıt hamuru üretim endüstrisinde değerlendirilmesi küresel krizden etkilenen ülkemiz içinde oldukça önem arz etmektedir.

Yurt dışından yüksek fiyatlara alınan sodyum borhidrür (100 gramı 180 Euro), birim ürün başına düşen maliyeti artırdığından, bu kimyasalın BOREN destekli projelerle ülkemizde üretimi gerçekleştirilmiş ve oldukça cazip fiyatla (1 kilogramı 37 dolar) daha ucuza üretilmesi bu yöntemin uygulanabilirliğini daha da kolaylaştırmıştır.

Kanola saplarından elde edilen ağartılmamış ve ağartılmış hamurlar, uzun ve kısa lifli iğne yapraklı ve yapraklı ağaç hamurlarına belirli oranlarda katılarak her türlü kağıt üretiminde kullanılabilir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçların uygulamaya aktarılabilmesi mümkün olup, ayrıca bilimsel ve endüstriyel alanlardaki çalışmalarda kullanılabilme potansiyeli bulunmaktadır. Bu araştırma, ülkemizde bu alanda ve bundan sonra yapılacak bilimsel ve teknolojik araştırmalara ve endüstriyel uygulamalara temel oluşturacak niteliktedir.

KAYNAKLAR

- AKGÜL, M., ÇÖPÜR, Y., TEMİZ, S., 2007. Temiz, "A Comparison of Kraft and Kraft-Sodium Borohydrate Brutia Pine Pulps," *Building and Environment*, 7, pp.2586-2590.
- AKGÜL, M., 2007. "Pamuk (*Gossypium hirsutum* L.) Saplarından Soda-Alkol, Soda-AQ, Soda-Alkol-AQ Yöntemleriyle Kağıt Hamuru Ve Kağıt Üretim Koşullarının Belirlenmesi," Düzce Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı, BAP Proje Kod No: 2005.05.03.221, Düzce.
- ANDREWS, E.K., 1989. "RDH Kraft Pulping to Extend Delignification, Decrease Effluent, and Improve Productivity and Pulp Properties", *Tappi* 72(11): 55-61.
- ANONİM, 1973. SCAN Test Methods, Scandinavian pulp, Paper and Board Testing committee, Stockholm.
- ANONİM, 1992. TAPPI T430 om-88, Copper number of pulp, paper, and paperboard Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, Vol. 2.
- ANONİM, 1993. Kağıt Sanayi ve Seka Balıkesir Müessesesi Tanıtım Kitapçığı s:1.
- ANONİM, 2007. [http:// www.net.yorum.com.htm](http://www.net.yorum.com.htm) (Prof.Dr.Eyüp İlyasoğlu), 06.06.2007.
- ANONİM a., 2009. Türkiye İstatistik Kurumu resmi internet sitesi, <http://www.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul> Ziyaret tarihi 06.02.2010.
- ANONİM b., 2009. Selüloz ve kağıt sanayi vakfı, İstanbul. <http://sksv.org/tr/>
- ARIBERT, M., 1954. La Fabrication du Papier et des Pates a Papier. EFP. Grenoble. 34p.
- ATCHISON, J.E. 1989. New Developments in Non-Wood Plant Fiber Pulping- A Global Perspective, Wood and Pulping Chemistry Symposium, May, New Orleans, Tappi Proceedings, pp.451-472
- ATEŞ, S., KIRCI, H., 2001. Kraft Pişirmelerinde Verim ve Delignifikasyonu İyileştirme Çalışmaları. Gazi Üniversitesi, Kastamonu Orman Fakültesi, Kastamonu Eğitim Dergisi, Kastamonu, s.197-206.
- AURELL, R. AND HARTLER, N., 1963. *Tappi* 46(4):209.
- BIERMANN, C., 1993. Essentials of Pulping and Papermaking, Academic Press, New York p. 472.
- BOSTANCI, Ş., 1987. Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Genel Yayın No: 114, Fakülte Yayın No: 13, s.245-258, Trabzon.
- BROWNING, B.L., 1975. The Chemistry Of Wood, Inerscience Publishers, New York, 689 p.
- BROWN, H.P, PANSHIN A.J, FORSAITH C.c, 1952. Text Book Of Wood Technology Vol=II McGRA W-IDLL BOOK COMPANY NewYork Toronto London 1952
- BUJANOVIC, B., CAMERON, J., YILGOR, N., 2003. "Comparative Studies of Kraft and Kraft-Borate Pulping of Black Spruce," *J. Pulp Paper Sci.* 29 (6): 190-196.
- BUJANOVIC, B., CAMERON, J., YILGOR, N., 2004. "Some Properties of Kraft and Kraft-Borate Pulps of Different Wood Species," *TAPPI J.* 3 (6): 3-6; presented at the 2002 TAPPI Fall Technical Confer. (Oral Pres.), Conf.CD:24-3.
- CHARLES, C. E., 1998. The Tried, The True, and The New-Getting More Pulp From Chips-Modifications to the Kraft Process for Increased Yield, Institute of Paper Science and Technology, IPST Technical Paper Series Number 698, Atlanta, Georgia.

- CHIDESTER, G.H., KELLER E.L., SANYER, N., 1969. Semichemical and Chemimechanical Pulping in The Pulping of Wood (pp 226-246) Ed by Mc Donald, Tappi Press, Atlanta, USA.
- CHRISTENSEN, P. K., 1981. Wood and Pulping Chemistry Lecture Notes, Trodheim NTH, Institut for Treforedlingskjemi, Norway.
- CLARK, J.A., 1978. *Pulp Technology*, Mille Freeman Publications, Inc. California.
- ÇÖPÜR, Y, TOZLUOĞLU, A., 2007. The effect of AQ and NaBH₄ on bio-kraft delignification (*Ceriporiopsis subvermishpora*) of brutia pine chips, International Biodeterioration & Biodegradation, 128, pp. 126-131.
- ÇÖPÜR, Y., TOZLUOĞLU, A., 2008. A comparison of kraft, PS, kraft-AQ and kraft-NaBH₄ pulps of Brutia pine, Bioresource Technology 99, pp. 909–913.
- DENİZ, İ., 1994. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarının Ön Desilikasyonu ve Bu İşlemin O₂-NaOH Kağıt Hamuru Üzerine Etkileri, (Doktora Tezi), KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Fakültesi.
- DENİZ, İ., EROĞLU, H., 1997. The Effect of Pretreatment and Soda-Oxygen Pulping Conditions on The Silica Contents of Wheat Straw Black Liquor and Pulps, XI. World Forestry Congress, Proceedings, Index A-H, List of Authors , Oct., Antalya, s.13-22.
- DENİZ, İ., Tutuş, A., 2004. Effect of Bleaching on Optical and the Physical Properties During the Bleaching of Poplar Organosolv Pulps with Two-stage Hydrogen Peroxide, Pakistan Journal of Biological Sciences, 7 (9), s.1563-1566.
- ENAYATI, A. A., HAMZEH, Y., MIRSHOKRAIE, S. A., MOLAI, M., 2009. "Papermaking potential of canola stalks," *BioRes.* 4(1), pp. 245-256.
- EROĞLU, H., 1980. O₂-NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, KTÜ Orman Fakültesi, Trabzon.
- EROĞLU, H., 1987. *Soda-Oxygen Anthraquinone Pulping of Wheat Straw*, Nonwood Plant Fiber Pulping Progress Report, No. 17, Houston.
- EROĞLU, H; 1988. Lif Levha Endüstrisi Ders Notları KT.Ü Orman Fakültesi Yayın No:304 Trabzon.
- EROĞLU, H., USTA, M., KIRCI, H., 1992. A Review of Oxygen Pulping Conditions of Some Non-Wood Plant Growing in Turkey, Tappi Pulping Conference, 215-22.
- EROĞLU, H., USTA, M., 2004. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi. Ders Kitabı. KTÜ. Trabzon s. 323-325.
- FENGEL, D., WEGENER, G., 1989. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter inc. Berlin, Germany.
- GABIR, S., KHRISTOV, T., 1973. Kraft cooks of papyrus (*Cyperus papyrus* L.) stalks in the presence of sodium borohydride. Tseluloza Khartiya 4, no. 6: 12-18pp.
- GİZLENCİ, Ş. ve ACAR, M. 2006. *Kolza (Kanola) Rapor*. Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü Karadeniz Tarımsal Araştırmalar Enstitüsü, Samsun.
- GÖKSEL, E., 1986. Pamuk Saplarının Selüloz ve Kağıt Endüstrisinde Kullanım Olanakları Üzerine Araştırmalar, İ.Ü. Orman Fak. Derg. Seri A, 36(1): 38-54.
- GOVERN, Mc., 1982. Fiber Used in Early Writing Papers. TAPPI. Vol.:65. No: 12. p.57.
- GÖNTEKİ, E., 2006. Sahil Çamı (*Pinus pinaster*) Yongalarının Kraft Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimine NaBH₄'ün Etkisi, Z.K.U., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak.

- GÜLER, M., KARA, T., DOK, M., 2005. Orta Karadeniz Bölgesinde Potansiyel Kanola (*Brassica napus* L.) Üretim Alanlarının Belirlenmesinde Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) Tekniklerinin Kullanımı. *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, 20(1):44-49.
- GÜLSOY, S. K., 2009. Beyaz Çürüklük Mantarı *Ceriporiopsis subvermisphora* FP-90031-sp ile *Pinus nigra* Arnold.' dan NaBH₄ ilaveli Biyolojik-Kraft Kağıt Hamuru Üretimi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Müh. Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Bartın.
- HAFIZOĞLU, H., 1982. Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 52, Trabzon.
- HAFIZOĞLU, H., 1983. Odun Ekstraktifleri, K.T.Ü. Dergisi, Orman Fakültesi, Cilt 6, Sayı: 2, Trabzon.
- HARTLER, N., 1959. *Svensk Papperstiding*, 62(13), p. 467.
- HOLTON, H.H., 1977. U.S. pat. 4.012.280.
- İSTEK, A., EROĞLU, H., ÖZKAN, İ., GÜLSOY, S.K., 2005. The effect of Sodium Borohydride (NaBH₄) On Kraft Pulp Yield. Novel Technologies in Pulp and Paper Industry, First International Workshop, Kahramanmaraş, TURKEY.
- İSTEK, A., ÖZKAN, İ., 2008. Effect of Sodium Borohydride on *Populus tremula* L. Kraft Pulping, *Turkish Journal Agriculture and Forestry*, 32, pp. 131-136.
- KAĞITÇI, M.A., 1977. Kağıdın Gelişimi, *Eczacıbaşı Dergisi*, 4:6-11.
- KHAUSTOVA, L. G., IOFFE, G. M., PEN, R. Z., IGNATEVA, N. I., 1971. Pulp from larchwood: kraft cooks of larchwood with liquors containing reducing agents and sulfur. *Izv. VUZ, Lesnoi Zh.* 14, no. 3: 101–1066 p.p.
- KILIÇ, A.M., 2004. Bor Madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri, Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Makale, Adana s.1–10.
- KIRCI, H., 2006. Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, KTÜ Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No:86, Trabzon.
- KOCUREK, M. A., 1989. Pulp and paper manufacture Alkaline Pulping. Vol.5, Third Edition Tappi Press, Atlanta, USA, 637 p.p.
- KURSCHNER, K., HOFFER, A., 1969. "Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Zellulose in Hölzern und Zellstoffen", *Technologie und Chemie der Papier- u. Zellstoff-Fabrikation*, 26, pp125-139.
- LACHENAL, D., 2003. Reasons for Yield Losses During Kraft Cooking, Possible Strategies for Yield Increase, *EFPG* (Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques).
- LEARY, G., WONG, D., GIAMPAOLO, D., 1997. The Bleaching of Mechanical Pulps with Oxygen and Borohydride, vol:51, Germany, pp: 445-451.
- LIEROP, B. V., SKOTHOS, A., LIEBERGOTT., N., 1996. 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 pp.868.
- LINDHOLM, C.A., 1993. Pulping Technology Lecture Notes, Vol:2, Helsinki University, Otoniemi, Finland.
- McDONALD, R.G., FRANKLIN, J., 1969. *The Pulping of Wood*, 2.ed. McGraw-Hill, New York, p. 769.
- NELSON, P. J., IRVINE, G.M., 1992. Tearing Resistance In Soda-AQ and Kraft Pulps, Tappi Press, Vol. 75 No. 1, pp. 163-166.
- NIKITIN N.I., 1966. *The Chemistry of Cellulose and Wood*, Jerusalem.

- ÖRS, N., BEHMENYAR, G., ÖZDEMİR, S.S., BOYACI SAN, F.G., BAHAR, T. 2002. "Hidrojen Üretimi ve Depolama", TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, MKTAE.1.02.007.
- ÖZDEMİR, F., 2006. Ofis, Oluklu, Kuşe ve Gazete Atık Kağıtlarına Reçine ve Şap İlavesinin Kağıt Özelliklerine Etkilerinin Araştırılması, Yüksek lisans Tezi, KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 1-2. Kahramanmaraş.
- ÖZTÜRK, E., 1995. Pamuk (*Gospium hirsipum* L.) Saplarından Alkali-Sülfite-Antrakinon-Etanol (ASAE) Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- PETTERSSON, S. E., RYDHOLM, S. A., 1961. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. Part 3. Svensk Papperstiding, 64(1):4-17.
- RDYHOLM, S. A., 1965. *Pulping Processes*, First Edition, Interscience Publishers, London.
- SOBUTAY, T., 2004. Kanola Sektör Araştırması, *İstanbul Ticaret Odası Dış Ticaret Şubesi Araştırma Servisi*.
- SÜZER, S., 2006. *Kanola Tarımı ve Türkiye' de Üretim Olanakları*, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Edirne.
- TANK, T., 1978. Türkiye Kayın ve Gürgen Türlerinin Nötral Sülfite Yarıkimyasal (NSSC) Metodu İle Değerlendirme İmkanları, İÜ: Orman Fakültesi . Yayınları, No. 231, İstanbul.
- TEMİZ, S., 2006. Kraft-Bor Yöntemiyle Gökmar (*Abies bornmülleriana* Mattf.) ve Kızılcık (Pinus brutia Ten.) Odun Yongalarından Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Y. Lisans Tezi, AİBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman End. Müh Anabilim Dalı, Düzce.
- TOZLUOĞLU, A., 2007. Kraft, Biyo-Kraft, Biyo-Kraft-AQ, Biyo Polisülfür ve Biyo-Kraft-Sodyum Borhidrür Metotları ile Kızılcıktan (Pinus brutia Ten.) Kağıt Hamuru Üretimi Üzerine Bir Araştırma, Y. Lisans Tezi, AİBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman End. Müh Anabilim Dalı, Düzce.
- TUTUŞ, A., 2000. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Soda-Oksijen, Soda-AQ ve Soda Yöntemlerinin Silis Problemi ve Diğer Yönlerden Karşılaştırılması, (*Doktora Tezi*), KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- TUTUŞ, A., EROĞLU, H., 2003. A Practical Solution to Silica Problem in Straw Pulping, APPITA Journal, Vol: 56, Number: 2, pp. 111-115, Australia.
- TUTUŞ, A., 2004. Buğday Saplarından Soda-Oksijen-Antrakinon (SOAQ) Yöntemiyle Elde Edilen Hamurların Hidrojen Peroksit ve Sodyum Borhidrür ile Ağartılması, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004 Eskişehir Türkiye, s: 345-350.
- TUTUŞ, A., 2006. Pamuk Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür (NaBH₄) Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimi, III. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildirileri Kitabı, s.81-84, Ankara.
- TUTUŞ, A., USTA, M., 2004. Bleaching of chemithermomechanical pulp (CTMP) using environmentally friendly chemicals, Journal of Environmental Biology, Vol: 25, Number: 2, pp. 141-145. India.
- VIRKOLA, N.E., 1984. Critical Evaluation of Novel Pulping and Chemical Recovery Methods-Lecture Notes, HUT, Laboratory of Pulping Tech., Espoo, Finland.
- WISE, E.L., and KARL, H.L., 1962. Cellulose and Hemicelluloses in Pulp and Paper Science and Technology, In: *Pulp*, Ed: EARL LIBBY, C., Vol. I, McGraw Hill-Book Co., New York.

EKLER

Kanola (*Brassica napus* L.) saplarından elde edilen ağartılmamış kağıt hamurlarından yapılmış kağıt 6rneği.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERDÖNMEZ, İlyas
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 20.11.1968 Erbaa/Tokat
Medeni hali : Evli
e-mail : ierdonmez@hotmail.com

Eğitim Durumu

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	KTÜ Orman End.Müh.	1990
Lise	Erbaa Lisesi	1986

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-	Saffron Hotels	Genel Müdür Yardımcısı
1994-2008	Yimpaş AŞ	İşletme Müdürü

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Doğa Sporları, Voleybol, Basketbol, Resim, Sinema.