



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**MELEZ KAVAK (*Populus euroamericana* I214) ODUNUNDA
MODİFİYE KRAFT YÖNTEMLERİ İLE KÂĞIT HAMURU
ÜRETİMİ**

Mehmet Onurhan GÜCÜŞ

Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programı

Danışman

Prof. Dr. Celil ATİK

II. Danışman

Prof. Dr. Mehmet AKGÜL

ARALIK, 2013

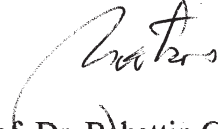
İSTANBUL

Bu çalışma 06/12/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



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



Prof. Dr. Bahattin GÜRBOY
İstanbul Üniversitesi
Orman Fakültesi



Doç. Dr. Birol ÜNER
Süleyman Demirel Üniversitesi
Orman Fakültesi



Doç Dr. Nural YILGÖR
İstanbul Üniversitesi
Orman Fakültesi



Prof. Dr. Dr. Arif KARADEMİR
Bursa Teknik Üniversitesi
Orman Fakültesi

Bu çalışma TUBİTAK-COST 110O558 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli hocalarım Prof. Dr. Celil ATİK ve Prof. Dr. Mehmet AKGÜL'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Her zaman değerli görüş ve tecrübelerinden yararlandığım hocalarım Sayın Prof. Dr. Bahattin GÜRBOY, Yrd. Doç. Dr. Öznur ÖZDEN, Doç. Dr. Gülnur ELMAS MERTOĞLU, Doç. Dr. Birol ÜNER, Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR, Araş. Gör. Ahsen Ezel BİLDİK ve değerli mesai arkadaşım Serkan DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

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

Aynı zamanda çalışmalarım esnasında bana burs desteği veren Selüloz ve Kâğıt Sanayii Vakfı'na, Vakıf Başkanı Erdal SÜKAN'a ve burs konusunda her türlü yardımcı olan Selma SARP hanıma özellikle teşekkür ederim. Yine öğrenimim boyunca bana burs desteği veren İstanbul Ticaret Odası Vakfına sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca doktora öğrenimimde beni '1001 projesi doktora bursiyeri' ile destekleyen TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatım boyunca olduğu gibi doktora eğitimimde de hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan babam Dr. Ali İhsan GÜCÜŞ, annem Aynur GÜCÜŞ ve ablam Dr. Aslıhan GÜCÜŞ'e sonsuz şükranlarımı sunarım..

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. KRAFTPİŞİRME KİMYASI.....	13
2.1.1. Kullanılan kimyasallar maddeler	13
2.2. LİGNİN REAKSİYONLARI.....	14
2.3. KARBONHİDRAT REAKSİYONLARI	16
2.4. SOYULMA REAKSİYONU	17
2.4.1. Alkali Hidroliz	18
2.5. ÖN İŞLEMLİ KÂĞIT HAMURU ÜRETİMİ	20
2.5.1. Polisülfür	20
2.5.2. Kraft-AQ	21
2.5.3. Kraft NaBH ₄	21
2.5.4. Enzimler	23
2.5.4.1. <i>Ksilanaz</i>	23
2.5.4.2. <i>Lakkaz</i>	25
2.5.4.3. <i>Proteaz</i>	26
2.5.4.4. <i>Amilaz</i>	26
2.5.4.5. <i>Selülaz</i>	27

2.5.4.6. <i>Lipaz</i>	28
3. MATERYAL VE METOD	31
3.1. MATERYAL.....	31
3.1.1. Hammadde	31
3.1.2. Enzim	31
3.2. Metod	31
3.2.1. Yongaların Hazırlanması	31
3.2.2. Kavak Odunu Kimyasal Analiz Yöntemleri	31
3.2.3. Kraft Hamurlarının Elde Edilmesi	32
3.2.4. Ön İşlem Uygulamaları	34
3.2.4.1. <i>Etil alkol uygulaması</i>	36
3.2.4.2. <i>Oksalik asit uygulaması</i>	36
3.2.4.3. <i>Sodyum Bor hidrür uygulaması</i>	36
3.2.4.4. <i>Enzim uygulamaları ve aktivite belirlenmesi</i>	36
3.2.4.5. <i>Ksilanaz Enzimi uygulaması</i>	36
3.2.4.6. <i>Lakkaz Enzimi uygulaması</i>	40
3.2.5. Ön İşlem Sonrası Pişirme Uygulamaları.....	41
3.2.5.1. <i>İndirgenmiş şeker analizi</i>	41
3.2.5.2. <i>Kâğıt Hamurlarının Kimyasal Testleri</i>	42
3.2.5.3. <i>Kappa Numarası</i>	42
3.2.5.4. <i>Elde kâğıt yapımı</i>	43
3.2.5.5. <i>Fiziksel direnç testleri</i>	43
3.2.5.6. <i>Optik testler</i>	47
4. BULGULAR	48
4.1. OPTİMUM PİŞİRME DENEMELERİNE AİT BULGULAR.....	48
4.2. ÖNİŞLEM SONRASI ELDE EDİLEN BULGULAR	49
4.2.1. Sodyum Bor Hidrür ön işleminin sonrasına ait bulgular	49
4.2.2. Etil Alkol Ön İşlemine Ait Bulgular	50
4.2.3. Oksalik asit ön işlemine ait bulgular.....	50
4.2.4. Ksilanaz Enzimi ön işlemine ait bulgular	51
4.2.5. Lakkaz Enzimi ön işlemine ait bulgular	51
4.3. KÂĞIT TESTLERİNE AİT BULGULAR	53
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	59
5.1. TARTIŞMA	59

5.1.1. Elde Edilen Hamurlardan Üretilen Kâğıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri	74
5.1.1.1. Ön İşlemlı Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi	75
5.1.1.2. Oksalik Asit Ön İşlemlı Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi	76
5.1.1.3. Etil Alkol Ön İşlemlı Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi	77
5.1.1.4. Sodyum Bor Hidrür Ön İşlemlı Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi	78
5.1.1.5. Ksilanaz Enzimi ile Ön İşlemlı Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi	79
5.1.1.6. Lakkaz Enzimi ile Ön İşlemlı Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi	80
5.1.1.7. Ön İşlemlı Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	81
5.1.1.8. Oksalik Asit Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	82
5.1.1.9. Etil Alkol Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	83
5.1.1.10. Sodyum bor hidrür Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	84
5.1.1.11. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	85
5.1.1.12. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	86
5.1.1.13. Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi	87
5.1.1.14. Oksalik Asit Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi	88
5.1.1.15. Etil Alkol Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi	89
5.1.1.16. Sodyum bor hidrür Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi	90
5.1.1.17. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi	91
5.1.1.18. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi	92
5.1.1.19. Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi	93

5.1.1.20. Oksalik Asit Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi	94
5.1.1.21. Etil Alkol Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi	95
5.1.1.22. Sodyum bor hidrür Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi	96
5.1.1.23. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi	97
5.1.1.24. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi	98
5.2. SONUÇ	99
KAYNAKLAR	102
ÖZGEÇMİŞ	111

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Antrakinon (AQ) oksidasyonu.	22
Şekil 2.2: Antrakinonun ve Sodyum bor hidrür'ün Yükseltgeme ve İndirgenme reaksiyonları.	22
Şekil 5.1: Aktif alkali oranının kappa numarası üzerine etkisi.....	60
Şekil 5.2: KKopt.,AQ ve PS ilaveli pişirmelerin verim ve kapa numarası üzerine etkisi.....	61
Şekil 5.3: Aktif alkali miktarının hamur bileşenleri üzerine etkisi.....	61
Şekil 5.4: NaBH ₄ ile ön işlem ön işlem sonrası verim.	65
Şekil 5.5: Farklı koşullarda etil alkol ile ön işlem sonrası selüloz oranları.....	66
Şekil 5.6: Oksalik asit ile 10 dakika işlem ön işlem sonrası verim.	67
Şekil 5.7: Ksilanaz ile 90 dakika ön işlem ön işlem sonrası verim.	67
Şekil 5.8: Lakkaz ile 60 dakika ön işlem ön işlem sonrası verim.	68
Şekil 5.9: Ön işlem görmüş kraft pişirmelerin bazı kimyasal özellikleri ve çözünürlük değerleri.	69
Şekil 5.10: Oksalik asit ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye kraft yöntemleri ile elde edilen hamurların vizkozite değerleri.	70
Şekil 5.11: Etil alkol ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye kraft yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri.	70
Şekil 5.12: Sodyum bor hidrür ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri.	71
Şekil 5.13: Ksilanaz enzimi ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye kraft yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri.	72
Şekil 5.14: Lakkaz enzimi ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye kraft yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri	73

Şekil 5.15: Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin patlama indisleri üzerine etkisi.	75
Şekil 5.16: Oksalik asit ile işlem uygulanmış kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin patlama indisleri üzerine etkisi.	76
Şekil 5.17: Etil alkol ile işlem uygulanmış kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin patlama indisleri üzerine etkisi.	77
Şekil 5.18: Sodyum bor hidrür ile işlem uygulanmış kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin patlama indisleri üzerine etkisi.	78
Şekil 5.19: Ksilanaz enzimi ile ön işlem uygulanmış kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin patlama indisleri üzerine etkisi.	79
Şekil 5.20: Lakkaz enzimi ile işlem uygulanmış kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin patlama indisleri üzerine etkisi.	80
Şekil 5.21: Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin yırtılma değerleri.	81
Şekil 5.22: Oksalik asit ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin yırtılma indisleri üzerine etkisi.	82
Şekil 5.23: Etil alkol ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin yırtılma indisleri üzerine etkisi.	83
Şekil 5.24: Sodyum bor hidrür ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin yırtılma indisleri üzerine etkisi.	84
Şekil 5.25: Ksilanaz enzimi ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin yırtılma indisleri üzerine etkisi.	85
Şekil 5.26: Lakkaz enzimi ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin yırtılma indisleri üzerine etkisi.	86
Şekil 5.27: Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin çekme indisleri değerleri.	87
Şekil 5.28: Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin çekme indisleri değerleri.	88
Şekil 5.29: Etil alkol ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin çekme indisleri üzerine etkisi.	89
Şekil 5.30: Sodyum bor hidrür ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin çekme indisleri üzerine etkisi.	90
Şekil 5.31: Ksilanaz enzimi ile ön işlem edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin çekme indisleri üzerine etkisi.	91

Şekil 5.32: Lakkaz enzimi ile ön işlem edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin çekme indisi üzerine etkisi.....	92
Şekil 5.33: Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin parlaklık değerleri.....	93
Şekil 5.34: Oksalik asit ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin parlaklık değeri üzerine etkisi.	94
Şekil 5.35: Etil alkol ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin parlaklık değeri üzerine etkisi.....	95
Şekil 5.36: Sodyum bor hidrür ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin parlaklık değeri üzerine etkisi.	96
Şekil 5.37: Ksilanaz enzimi ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin parlaklık değeri üzerine etkisi.	97
Şekil 5.38: Lakkaz enzimi ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin parlaklık değeri üzerine etkisi.	98

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1: Optimum pişirme koşulu belirlemede kullanılan şartlar.....	34
Tablo 3.2: Ön işlem ve pişirme parametreleri.....	35
Tablo 4.1: Kraft yöntemiyle elde edilen hamurların verim ve kimyasal analiz sonuçları.....	48
Tablo 4.2: NaBH ₄ 'ün ön işlem deneme parametreleri, verim ve şeker analizi.....	49
Tablo 4.3: Etil alkol'ün ön işlem parametrelerine göre verim ve şeker analizi sonuçları.....	50
Tablo 4.4: Oksalik asitin ön işlem parametrelerine göre verim ve şeker analizi sonuçları.....	50
Tablo 4.5: Ksilanaz enziminin ön işlem parametrelerine göre verim ve şeker analizi sonuçları.....	51
Tablo 4.6: Lakkaz enziminin ön işlem parametrelerine göre verim ve şeker analizi sonuçları.....	51
Tablo 4.7: Ön işlem uygulanmış yongalardan elde edilen hamurların verim ve kimyasal analiz sonuçları.....	52
Tablo 4.8: 1.Kademe dövme sonrası kâğıtların fiziksel özellikleri.....	53
Tablo 4.9: 2.Kademe dövme sonrası kâğıtların fiziksel özellikleri.....	54
Tablo 4.10: 3.Kademe dövme sonrası kâğıtların fiziksel özellikleri.....	55
Tablo 4.11: 1.Kademe dövme sonrası kâğıtların optik özellikleri.	56
Tablo 4.12 : 2.Kademe dövme sonrası kâğıtların optik özellikleri.	57
Tablo 4.13: 3.Kademe dövme sonrası kâğıtların optik özellikleri.	58

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
kPa	: kilo Paskal
kWh	: kilovat saat
M	: molarite
mPa.s	: mili Paskal.saniye
°C	: Santigrad Derece
pH	: Potansiyel Hidrojen
RPM	: Devir Dakika
SR°	: Şoper Rigler derecesi

Kısaltmalar	Açıklama
AA	: aktif alkali
AQ	: antrakinon
DNS	: dinitrosalisilik asit
DP	: depolimerizasyon derecesi
EA	: etil alkol
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
IU	: Uluslararası enzim aktivitesi birimi
KK	: kimyasal kraft kamuru
KSLNZ	: ksilanaz
LKKZ	: lakkaz
OA	: oksalik asit
PD	: Polimerizasyon Derecesi
PS	: Polisülfür
TAPPI	: ABD Kâğıt ve Selüloz Endüstrisi Teknik Birliği
TM	: Tutunum Maddesi
TS	: Türk Standardı
DBI	: Direk Sodyum Bor Hidrür Enjeksiyon Yöntemi
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Örgütü
PD	: Polimerizasyon Derecesi

ÖZET

DOKTORA TEZİ

MELEZ KAVAK (*Populus euroamericana* I214) ODUNUNDA MODİFİYE KRAFT YÖNTEMLERİ İLE KÂĞIT HAMURU ÜRETİMİ

Mehmet Onurhan GÜCÜŞ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Celil ATİK

II. Danışman: Prof. Dr. Mehmet AKGÜL

Dünyada sürekli artan hammadde ihtiyacı, üreticileri daha düşük nitelikteki hammaddeden daha iyi kalitede ürün üretmeye zorlamaktadır. Kâğıt ve karton sektörü de aynı şekilde ürün kalitesini artırmanın yollarını aramaktadır. Hızlı gelişen ağaç türlerinin kâğıt hammaddesi üretiminde kullanılması ise kaçınılmaz bir olgu haline gelmiştir. Bu şekilde geleneksel yolların yanı sıra bunlarda yapılan modifikasyonlar ile daha etkili ve verimli olmaları sağlanmaktadır.

Bu çalışmanın kapsamı Melez Kavak (*Populus euroamericana* I214) klonundan farklı modifiye kraft yöntemleri ile kâğıt hamuru elde etmek ve bu kâğıt hamurlarını karakterize etmektir. Optimum koşulu belirlemek için ise toplam 9 adet pişirme yapılmıştır. Kraft hamur özelliklerinden verim, viskosite ve kappa numaralarına bakılarak 4 numaralı pişirme (KK4) olan, %18 AA, %25 Sülfidite, 170 °C maksimum sıcaklık ve pişirme süresi 60 dk olan şartlar optimum olarak belirlenmiştir. Optimal Kraft şartlara (KK4) ek olarak iki farklı pişirme gerçekleştirilmiştir, antrakinon (AQ) ilaveli pişirmelerde % 0,1 AQ (KK10), polisülfür (PS) ilaveli pişirmede ise % 4'lük PS (KK11) ile 2 adet optimum koşul oluşturulmuştur. Elde edilen hamur verimleri sırasıyla KK4, KK10 ve KK11 için 46,96, 48,84 ve 48,03 olarak bulunmuştur. Bu hamurların polimerizasyon dereceleri ise sırası ile 1318, 1379 ve 1396 olarak belirlenmiştir. Ön işlem için oksalik asit (OA), organosolv (etil alkol), sodyum bor hidrür (NaBH_4) ve enzimler ile ön hidroliz (ön işlem) uygulanmıştır.

Odun yongalarına, oksalik asit (OA), organosolv (etil alkol), sodyum bor hidrür (NaBH_4) ve enzimler (ksilanaz ve lakkaz) ile ön işleme (ön-hidroliz) tabi tutulmuştur. Ön işlem için optimum koşulu belirlemek amacıyla indirgenmiş şekerler analiz yapılmıştır.

Elde edilen hamurların değerlendirilmesi hamurların fiziksel direnç ve optik niteliklerine göre yapılmıştır. En yüksek patlama indisi PS ilaveli ksilanaz ön işlem koşulunda $7,65 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$ ve en yüksek yırtılma indisi PS ilaveli sodyum bor hidrür ön işlemi koşulunda $9,89 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

Sodyum bor hidrür ile ön işlem uygulamaları, verimi, kappa sayısı ve kâğıt hamuru ve viskozite sonuçları incelenerek en uygun uygulama olduğu bulunmuştur. Ayrıca, enzim ön işlemi öncesi hamur verim uygun olarak kabul edilebilir sonuçlar göstermektedir. Bunların yanında ön işlem kimyasalı seçimi yapılmadan önce enerji ve tüm ekipman maliyetleri için fayda-maaliyet analizleri yapılmalıdır. Bu da ayrı bir araştırma konusu olarak değerlendirilebilir.

ARALIK 2013, 120 Sayfa.

Anahtar kelimeler: Melez kavak (*Populus euroamericana* L214), kraft hamuru, ön hidroliz, oksalik asit, etil alkol, sodyum bor hidrür, enzim (ksilanaz-lakkaz), kraft-antrakinon, kraft-polisülfür, verim, kappa numarası, viskozite, kâğıt özellikleri.

SUMMARY

Ph. D. THESIS

MODIFIED WITH KRAFT PULP PRODUCTION METHODS WITH HYBRID POPLAR (*Populus euramericana* I 214)

Mehmet Onurhan GÜCÜŞ

Istanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Forest Industry Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Celil ATİK

Co-Supervisor: Prof. Dr. Mehmet AKGÜL

The increasing demand for raw materials forces the manufacturers to produce products with better quality from the lower quality raw materials. Pulp and paper industry is also looking for ways to improve the quality of their products in the same way. Utilisation of fast growing tree species as a raw material for the pulp industry is going to become an inevitable phenomenon. In this way, raw materials are going to be provided with a more effective and efficient way.

The scope of this study is to characterize the pulp obtained by modified kraft from pretreated hybrid poplar (*Populus euroamericana* I214). To determine the optimal kraft condition, 9 cookings were performed. According to the pulp yield and the kappa number criteria the following kraft cooking conditions were selected: active alkali 18 %, sulphidity 25 %, temperature 170 °C and duration 60 min. Additionally two modified kraft cooking with 0,1% antraquinone (AQ) and 4% polysulfide (PS) addition were performed, which pulp yield was 46,96%, 48,84% and 48,03% respectively. The polymerization degree of 1318, 1379 and 1396 was obtained for optimal kraft, AQ kraft and PS kraft pulps respectively.

Wood chips were pre-treated (pre-hidrolised) with oxalic acid (OA), organosolv (ethyl alcohol), sodium borohydride (NaBH₄) and enzymes. In order to determine the optimum condition for the pre-treatment, reduced sugars were analyzed.

Assessments of obtained pulps were performed according to the physical strength and optical properties. The highest bursting index of 7,65 kPa.m²/g was obtained for

xylanase pre-treated PS kraft pulp. While, the highest tear index of 9.89 mN.m²/g was obtained for sodium borohydride pre-treated PS kraft pulp.

Pre-hydrolysis performed with sodium borohydride was found to be most appropriate application in term of yield, kappa number and viscosity of pulp. Furthermore, enzymatic pre-treatment indicate acceptable results in accordance with pulp yield. The overall benefit of the pre-treatment might be determined after performing of cost analysis of treatment ongoing and profit of obtained by-products.

DECEMBER 2013, 120 Pages.

Keywords: Hibride poplar, *Populus euroamericana* I214, kraft pulping, pre-hydrolysis, oxalic acid, ethyl alcohol, sodium borohydride, xylanase, laccase, kraft-anthraquinone, kraft-polysulfide, kappa number, pulp viscosity, paper properties.

1. GİRİŞ

Bir ülkenin gelişmişlik göstergesi olan kâğıt günümüz modern dünyasının vazgeçilmez bir ürünü haline gelmiştir. Selüloz ve kâğıt endüstrisinin hızlı bir şekilde ilerlemesinin nedeni ise bunun göstergesidir. Kâğıt sektörü ise odun, atık kâğıt hammaddelerinden veya kendir, kamış, aspir gibi yıllık bitkilerden, selüloz, odun hamuru, eski kâğıt hamuru üretilmesiyle bu ara ürünlerin, çeşitli mekanik ve kimyasal işlemlerle kâğıda dönüştürülmesine kadar geçen aşamaları içeren sanayi kolu olmuştur.

Günümüzde doğal orman alanlarının giderek azalmasından dolayı endüstriyel orman ağaçlandırma alanlarının artırılması hususunda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Dünya üzerinde doğal orman alanları talebi karşılayamadığı için hızlı büyüyen türlerden oluşan ağaç plantasyonları, orman endüstrisinin talebini bir miktar da olsa karşılayabilmektedir.

Küresel hammadde talebinin artarak 2020 yılında yaklaşık 5,5 milyar m³/yıl düzeyin de olacağı düşünülmektedir. Dünya ormanlarının toplam odun üretim gücü azami 3,5 milyar m³/yıl kadardır. Giderek artan odun hammaddesi talebinin doğal ormanlar dışından karşılanabilmesi için, hızlı gelişen ağaç türleri ile endüstriyel orman ağaçlandırmaları tesislerinin yaygınlaştırılması en rasyonel yol olarak görülmektedir (Birler, 2009).

Türkiye’ de üretilen kavak odununun yaklaşık %57’si yabancı kavak ağaçlandırmalarından elde edilmektedir. Envanter çalışmalarının bulgularına göre, ülkemizde üretilen toplam kavak odunu miktarı 3,5 milyon m³/yıl olarak belirlenmiştir. Bu üretimin 2 milyon m³/yıl yabancı kavak ağaçlarıdır. Yabancı kavak ağaçlarının içinde Türkiye’de yetiştirilmesi en uygun olan tür *Populus euramericana* melez kavak ağacıdır. Bu tür için İtalya’da geliştirilen *Populus euramericana* cv. “I-214” klonu Türkiye için uygun tür olarak belirlenmiştir (Birler, 2009).

Kimyasal ve yarı kimyasal kâğıt hamuru üretim yöntemlerin de hammaddenin ön işleme tabi tutulması yaygın değildir. Ancak mekanik hamur üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Ön işlem uygulanmış yongalar hem daha yumuşak ve işlenmesi kolay

hem de kâğıt hamuru üretiminde daha düşük enerji harcanmasına sebep olmaktadır. Kâğıt hamuru üretiminden önce yongaya uygulanan ön işlemlerde kullanılan oksalik asit, etil alkol, sodyum bor hidrür ve enzimlerin özellikle lignin ve hemiselüloz üzerindeki etkisi aşîkârdır. Ayrıca bu ön işlemler ile odundan belirli miktarlarda lignini uzaklaştırmak mümkün olabilmektedir. Özellikle mekanik yolla kâğıt hamuru üreten fabrikalarda enerji tasarrufu sağlamakta, lif demetleri azalmakta, dövme işlemi kolaylaşmakta, diğer yandan elde edilen hamurların direnç özellikleri artmakta ve dolayısıyla tercih edilebilir bir işlem olmaktadır.

Dünyada ve ülkemizde ön planda olan hızlı yetişen türlerden *Populus euramericana* I-214 üzerinde çalışılmıştır. Son dönemlerde dünyada çok büyük kâğıt hamuru üretim şirketleri, kendi hammaddelerini karşılamak amacıyla kendi ormanlarını kurmuşlar ya da bu amaca yönelik çalışmalar yapmaktadırlar. Bu şekilde yapılan çalışmalar işletmeler açısından daha güvenli bir üretim yapabilme olanağı vermektedir. Diğer yandan dünyadaki hammadde darboğazlarından etkilenmemekte, istediğı kalitede hammadde teminini gerçekleştirebilmektedirler. 1970’li yıllardan sonra, iğne yapraklı türlerin hızla azalmasıyla alternatif hammadde kaynağı arayan kâğıt sektörü, sert (yapraklı) ağaçlara yönelmiştir. Daha önceki dönemlerde başlayan hızlı yetişen tür çalışmaları bu dönemde hız kazanmış ve dünyanın çoğı ülkesinde plantasyonlarla elde edilen hızlı yetişen türler yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu ağaçların en başında kavak gelmektedir. Ülkemizde ormanlarımızın az olması sonucu hızlı yetişen türlere gereken önem verilerek bu alanda değerlendirilmesi gerekmektedir. Pişirme işleminde kavak gibi plantasyonlarda kolay yetişen ve biyokütle verimi yüksek olan odun türünün kullanılması ile ormana dayalı hammaddelerdeki sıkıntılardan aşma fırsatı olmaktadır.

Diğer endüstri dallarındaki gelişmelere paralel olarak kâğıt endüstrisinde de yeni teknolojilerin uygulanarak verim, enerji tasarrufu, kaliteli üretim gibi genel işletme kurallarına uyarak yöntemlerin olumlu yanlarını sektörün zaman kaybetmeden adapte etmesi gerekmektedir. Ön işlem için kullanılacak olan oksalik asit ve sodyum bor hidrür mekanik hamur üretiminde ön işlem kimyasal maddesi olarak kullanılmaktadır. Burada özellikle ülkemizin bor rezervlerinin dünyada bilinen miktarın % 70’ni karşıladığını vurguladıktan sonra, ön işlem için kullandığımız sodyum bor hidrür kullanımının ne kadar gerçekçi bir yaklaşım olduğu görülecektir.

Bu tez çalışmasında amaç, kraft yöntemi ile kâğıt hamuru elde etmede yongaya uygulanacak ön işlemlerin elde edilen hamurların kimyasal ve fiziksel özelliklerine etkilerini belirlemektir.

Kraft pişirmesinde katalizör olarak ilave edilen sodyum bor hidrür'ün karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyonuna karşı koruyarak kâğıt hamuru elenmiş verimini artırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi yaparak işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlar (Tutuş, 2004).

Ön işlem için sodyum bor hidrür, etil alkol, oksalik asit, ksilanaz, lakkaz kullanılmıştır, pişirme yöntemi olarak da kraft yöntemi seçilmiştir. Çalışmanın amacı; kavak odunu yongalarını oksalik asit, etil alkol ve sodyum bor hidrür kimyasal maddeleri ve ön işlem enzimleriyle işleme tabi tutarak, geleneksel kraft dışında Kraft-AQ ve Kraft-Polisülfür yöntemleriyle de pişirmeler gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde uygulanan ön işlemler ile yongaların yumuşaması ve az da olsa ligninin, ekstraktif maddelerin ve şekerlerin çözünmesi ile daha düşük enerji ile kâğıt hamuru elde etmenin olasıdır araştırılmıştır. Daha sonrasında ise elde kâğıt yapma makinesinde üretilen kâğıtların optik ve fiziksel özelliklerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Ön işlemler de ortaya çıkan ürünlerin kullanım konusu ise ayrı bir çalışma olarak değerlendirilebilir.

Kâğıdın en önemli optik özelliklerinden birisi de parlaklıktır. Sonsuz sayılabacak kalınlıktaki tabakadan yansıyan ışığa o kâğıdın reflektivitesi (yansıtma yeteneği) denir. Bu özelliğe kâğıdın parlaklığı adı verilmektedir. Parlaklık özellikle baskı kâğıtlarının kullanılması açısından da önemlidir. Fiziksel bir kavramdır. Yüzeysel yansıma, soğurma, kâğıt ve lifler içerisindeki homojen olmayan kısımlardan gelen yansımalar, gelen ışığın dağılımı ve kâğıdın şeffaflığı parlaklık değeri üzerinde etkili olur. Parlaklık ölçümü ağartma derecesinin en belirgin olarak belirlenebildiği efektif dalga boyu olan 457 nm'de mavi filtre ile reflektans ölçülerek yapılmaktadır.

2. GENEL KISIMLAR

Selüloz üretimi kullanım yerlerine bağlı niteliklere göre kimyasal, yarı kimyasal ve mekanik yöntemlerle yapılmaktadır. 2012 rakamlarına göre dünyada toplam 185.139.555 t kâğıt hamuru üretilmiştir. Bu miktarın 131.202.621 t kimyasal hamur, 8.909.925 t yarı kimyasal hamur, 28.925.576 t mekanik hamur, 16.101.433 t' da diğer hamur türleri oluşturmaktadır (FAO, 2013). Kimyasal hamur üretiminin miktarı artarken mekanik hamur üretiminde bir miktar azalma gözlenmektedir. Buna rağmen dünyadaki mekanik hamur üretimi birincil lif üretiminin yaklaşık dörtte birini oluşturmaktadır. Mekanik yöntemlerle üretilen kâğıt hamurunun her ne kadar verim özellikleri çok yüksek olsa da, kalitesi açısından kullanım alanları sınırlıdır.

Dünyada üretilen kimyasal kâğıt hamurunun çoğu kraft yöntemiyle gerçekleştirilmekte olup, 1950'li yıllara kadar en fazla kullanılan yöntem olan sülfite yöntemi hala dünya kâğıt hamuru üretiminin %10'unu, kraft yöntemi ise %80'ini karşılamaktadır (Johansson ve diğ., 1987).

Geleneksel kimyasal kâğıt hamuru üretim yöntemlerinde kuvvetli alkali ya da asidik pişirme çözeltileri kullanılmakta olup pişirme çözeltisi bileşiminde çoğu kez çevre kirlenici özellikte kükürtlü bileşikler bulunmaktadır. Çevreyi en fazla kirlen endüstriler içinde yer alan kâğıt endüstrisi gerek çevresel, gerekse yasal baskılarla karşı karşıya kalmaktadır (Kordsachia ve diğ., 1992). Hava ve su kirlenmesini en aza indirmek ve sürekli kontrol işleri, kâğıt maliyetlerini de etkileyen pahalı yatırımları gerektirmektedir. Günümüz teknolojisi ile her ne kadar koku problemi yaratan kükürtlü organik bileşiklerin (merkaptan) oluşumu ve atmosfere yayılımı en aza indirilebilirse de özellikle kraft yöntemi ile elde edilen hamurların ağartılması hala büyük oranda su kirliliğine yol açmaktadır (Patt ve diğ., 1992).

Günümüzde kâğıt hamuru üreticileri için önem arz eden bir husus da, daha az kimyasal madde tüketimi, daha az enerji sarfıyatı, yüksek verim ve daha kaliteli lif üretimidir. Aynı zamanda uzun yıllardır üzerinde yoğunlaştıkları konulardan biriside pişirme sırasında daha kolay ağartılabilir özellikte kimyasal hamurlar üretmektir. Bu amaç için, pişirme süresinin uzatılması ile hücre çeperinden daha fazla lignini uzaklaştırmak

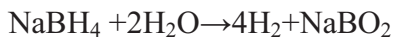
mümkündür. Ancak, pişirmede kullanılan kimyasal maddeler bir süre sonra hemiselülozların yanında özellikle selülozu da çözmeye başlar. Bu nedenle çok uzun süreli pişirmelerden kaçınılır. Ağartılabilir özellikte bir kimyasal hamur üretebilmek için kontrol edilmesi ve dengede tutulması gereken değişkenlerden birisi hamurda kalan lignin miktarı, diğeri ise selülozun kimyasal bozunma derecesini belirleyen polimerizasyon derecesidir (PD).

Geleneksel kimyasal pişirmelerin olumsuz yönlerini gidermek amacıyla hem enerji tasarrufu sağlayan hem de verim artırıcı, diğr taraftan daha kaliteli üretim için var olan yöntemler ve bu yöntemlerin modifikasyonları geliştirilmiş olup halen üzerinde çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

Son dönemlerde çevre kirliliğinin yaşamımızdaki olumsuz etkileri giderek artan oranlarda hissedildiğinden kâğıt hamuru ağartma yöntemleri üzerinde ciddi baskılar oluşmaktadır. Bu yönüyle ele alındığında lignini ağartan redükleyici sodyum bor hidrür kullanılması ve klorlu bileşiklerin kullanılmaması su ve hava kirlenmesini azaltmaktadır. Bu nedenle günümüzde yürütölen araştırmalar, mevcut teknolojilerin olumsuz yönlerinin ortadan kaldırılması, yüksek verimlilik, çevre kirliliğı oluşturmeyen seçici kimyasal madde kullanılması üzerine yönelme olmuştur. (Eroğlu, 1981).

Günümüzde büyük bir önem kazanan sodyum bor hidrürün kullanım alanları; özellikle arıtım kimyasal maddeleri, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, fotoğrafçılık ve metal yüzey işlemlerinde değerli metal kazanma, atık sulardan ağır metalleri giderme olarak sıralanabilir. Sodyum bor hidrürün Avrupa'daki en önemli tüketicisi selüloz ve kâğıt endüstrileridir. Tüketiminde % 4 artım beklenmektedir. Sodyum bor hidrür alkali çözeltileri katalitik olarak,

Katalizör



Bağıntısı uyarınca hidrojen verir. Bu özelliğın diğr hidrojen taşıma ortamlarına göre avantajları: Ağırlıkça % 20 hidrojen depolayabilir, yanıcı/patlayıcı değildir, reaksiyon kolayca kontrol altında tutulabilir, hidrojenin yarısı hidrürden, diğr yarısı ise sudan gelmektedir, katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılır (Tutuş, 2005).

Sodyum bor hidrür ağartmasında, bor hidrürün en önemli etkisi ligninin fenolik gruplarını etkin hale getirir ve hamurda bulunan karbonil gruplar, organik peroksit ve indirgen radikallerle reaksiyona girerek ağartma işlemine olumlu yönde katkıda bulunur (Leary ve diğ., 1997). Ağartma işleminde sodyum bor hidrür kâğıt hamurundaki sarılığı elimine etmek amacıyla kullanılır.

NaBH_4 güçlü bir indirgendir. NaBH_4 aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi 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).

Polisakkarit kimyasında kullanılan en önemli indirgen sodyum bor hidrür (NaBH_4)'dür. Bunun sudaki çözeltisi biraz alkalin olup alkalin koşullarda oldukça dengelidir.

NaBH_4 alkalin ortamda (bu ortamda NaBH_4 nispeten dengelidir) selülozun karbonil gruplarını hidroksil gruplarına indirgeyebilir. NaBH_4 karboksil gruplarını etkileyemez. NaBH_4 'ün bozunmasının oldukça hızlı olduğu hafif alkalin koşullarda laktonların da karbonillere indirgendiği savunulmaktadır. Karbonillerde sonradan hidroksillere indirgenmektedir (Hafizoğlu, 1982)

Viskozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkalin çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir. Diğer yandan bor hidrür indirgenmesiyle selülozun uç grupları da indirgenerek alkalin çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir (Lierop ve diğ., 1996). Bununla birlikte ağartılmış selülozun sararma eğilimi de azalmaktadır. Bunun nedeni sodyum bor hidrür' ün indirgen uç grupları ve diğer aldehit, keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirmesidir. Sodyum bor hidrürün selüloz kimyasında kullanılması ile karbonhidratların analizinde indirgenmiş olan şekerlerin tanınması kolaylaşır. Lignininin renk gruplarının etkisi nedeniyle sodyum bor hidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır (Leary ve diğ., 1997).

Kraft pişirmesinde katalizör olarak ilave edilen sodyum bor hidrür karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyonuna karşı koruyarak kâğıt hamuru elenmiş verimini artırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi yaparak işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlar.

Bunun yanında ön işlem için kullanılan kimyasal maddenin türü ve miktarı da etki etmektedir. Kavak odunu kısa sürede oldukça fazla biyokütle vermesi, geniş yapraklı ağaç türlerinden olmasına rağmen yoğunluğunun düşük olması ve çözelti penetrasyonun daha kolay gerçekleşmesi, onun kâğıt hamuru üretiminde kullanılmasını olanaklı kılmaktadır (Akgül, 2001).

Son zamanlarda yeni arayışların başında pişirme öncesi işlemler gelmektedir. Geleneksel metotlara alternatif olarak geliştirilen bu yöntemlerin temel yaklaşımı, odunda bulunan ligninin bir kısmını kimyasal pişirme öncesinde daha ılımlı şartlarda işleme tabi tutarak odundan ayırma, yumuşatma ve devamında daha az pişirme kimyasal maddesi ve enerji kullanarak lif üretmektir. Elde edilecek liflerin fiziksel mukavemetleri daha yüksek, daha az lignin içeriğine ve daha fazla verime sahip olması amaçlanmaktadır.

Diğer bir çalışmada ise Marton ve arkadaşları farklı yapraklı ağaç odunlarından (kızılmeşe, kavak, huş, akçaağaç, okaliptus) kimyasal mekanik hamur üretim yöntemi ile hamur üretmişlerdir. Netice olarak S1 tabakası en ince olan kavak liflerinin daha kolay yumuşadığı, rafinasyon sırasında iyi fibrillendiği ve kâğıt safihası oluştururken kuvvetli bağlar verdiği anlaşılmıştır (Marton ve diğ., 1969).

Diğer bir ön işlem olarak seçilen etil alkol ile yüksek sıcaklık ve kısa süreli uygulama işlemi ile hem ligninin bir kısmı, hem de polisakkaritlerden özellikle hemiselülozun hidrolizi ile ortaya çıkan ve katalizör görevi görerek asitlerin (asetik ve formik asit gibi) uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilecek liflerin daha az lignin içeriğine sahip ve daha fazla verime sahip olmasını sağlamaktadır (Akgül, 2001).

Organosolv (etil alkol) pişirmelerde organik solventlerin birinci fonksiyonu pişirme çözeltisine çok çözülen lignin vermesidir. Kimyasal yöntemlerin temel hedefi ise lignini uzaklaştırmaktır. Yüksek sıcaklıkta yapılan organosolv ön muamele sırasında odunda bulunan hemiselülozların çözünmesiyle ortaya çıkan formik asit ve asetik asit katalizör

görevi yapmaktadır. Lignin ve hemiselülozların çözünmesini artırmaktadır. Ilıman pişirmelerde holoselüloz miktarının oldukça yüksek olduğu, asidik koşullarda yapılan (alkol ve oksalik asit) muamelelerde şiddetli reaksiyonlar sonucu karbonhidratların uzaklaştığı görülmektedir.

Son dönemlerde bor kökenli kimyasal maddeler kâğıt hamuru üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Karaçam odunundan sodyumbor hidrür kullanılarak yapılan kraft pişirmelerinde % 3,2 verim artışı gerçekleşmiştir. (Akgül ve Temiz, 2006). Gökmar odunundan Kraft-NaBH₄ ile yapılan pişirmede ilavesiz krafta göre daha yüksek verim elde edilmiştir (Akgül ve Temiz, 2006). Tutuş (2005), buğday saplarından kraft yöntemi ile kâğıt hamuru üretimi sırasında pişirme çözeltisine %1,5 oranında NaBH₄ ilave edildiğinde hamur veriminin %2,95 oranında %1 ilavesi ile %3,83 oranında arttığını tespit etmiştir. Pettersson ve Rydholm (1961), huş yongalarından kraft yöntemi ile kâğıt hamuru üretimi esnasında pişirme çözeltisine %2 NaBH₄ ilave edildiğinde toplam hamur veriminin % 52,6'dan %59,2'ye yükseldiğini tespit etmiştir. Diaconescu ve Petrovan (1976), kraft hamuru üretiminde NaBH₄ ilavesinin hamur verimini artırdığını belirtmiştir. Gabir ve Khristov (1973), papirus saplarıyla kraft hamuru elde edilirken pişirme çözeltisine %1,5 NaBH₄ ilave edildiğinde hamur veriminin yaklaşık %5 oranında arttığını tespit etmiştir. Pen ve diğ. (1971), *Larix gmelinii* yongaları ile kraft pişirmesi esnasında NaBH₄ ilavesinin hamur verimini yaklaşık %4 artırdığını belirtmiştir.

Direkt NaBH₄ enjeksiyon yöntemiyle (DBI) kimyasal madde kullanımından tasarruf sağlanmakta olup bu ise maliyetin azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca NaBH₄ kullanımı hamur parlaklığını önemli ölçüde artırmaktadır (Fetterly ve diğ., 2000). Surewicz ve Wandelt (1976) yapmış oldukları çalışmada Ladin odununu laboratuvar ölçekli ortamda soda, kraft, asit kalsiyum bazlı sülfite, asit sodyum bazlı sülfite, sodyum bisülfite, polisülfite, kraft +NaBH₄, iki kademeli sodyum sülfite ve AFS (Alkali Formaldehit Sülfite) yöntemleriyle pişirmişler ve yöntemleri delignifikasyon seçiciliği açısından değerlendirmişlerdir. Çalışmalarının neticesinde NaBH₄ eklenmiş kraft pişirmenin seçiciliği artırdığı belirlenmiştir. Son dönemlerde gerçekleştirilen kraft-borat çalışmaları sonucunda ise verimde artış gözlemlenmiştir, bu ise eklenen borate kimyasal maddesinin seçiciliği artırmasına bağlanmıştır (Bujanovic ve diğ., 2003).

Oksidatif ön işlem, karbonhidratları bozunmaya karşı stabilize etmek ve delignifikasyon için odunu aktive etmek amacıyla yongaların oksitlenmesi işlemidir (Samuelson ve Stolpe, 1969; Allison, 1985; Parthasarathy, 1987; Quick, 1999). Kimyasal ön işlem ve enzim uygulamaları hamur verimini artırmakta ve kappa numarasını düşürmektedir. Daha nitelikli hamurlar vermektedir.

Bu çalışmada ise bu modifikasyonlardan farklı olarak (literatürde mevcut olmayan) dövme işlemi öncesinde lifler NaBH_4 ile ön işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemde NaBH_4 'ün lignini yumuşatıcı özelliği nedeniyle hamurun dövülme ve süzülmesinin ön işlem ile kolaylaşacağı ve bu sayede tüketilen enerjiden tasarruf sağlayacağı, öte yandan optimize edilmesi suretiyle kâğıt özelliklerini de olumlu etkileyeceği düşünülmüştür. Dünya bor rezervlerinin büyük bir kısmının ülkemizde olduğu dikkate alınır, kendi atıl kaynaklarımızın harekete geçirilmesi açısından, bor kökenli kimyasal maddelerin kâğıt hamuru endüstrisinde değerlendirilmesinin, özellikle verim artışı ve beyazlatıcı yönünden dolayı uygun olacağı görülmüştür.

Gücüş (2007), yaptığı çalışmalarda NaBH_4 ilaveli soda pişirmelerinde verimin % 4-5 oranlarında arttığını gözlemlemiştir. Ayrıca NaBH_4 ilavesi ile yüzey düzgünlüğü değerleri de % 30 arttırmıştır, patlama direncini önemli oranda düşürmüştür. Yırtılma indisi ve kopma uzunluğunda ise % 30' a yakın azalma tespit edilmiştir. NaBH_4 ilavesi ile kâğıdın kalınlığı % 5 civarında artmış opaklığı düşmüş, beyazlık ise ters oranda artmıştır. NaBH_4 ilavesi hava geçirgenliğinde de önemli bir düşüş meydana getirmiştir.

Oksalik asit ise, mekanik hamurlar öncesi odun yongalarına ön işlem olarak uygulandığında % 20 daha az enerji ve daha güçlü bir kâğıt üretimi sağlar. Ne yazık ki elde edilen kâğıtlarda parlaklık ve opaklık azalması meydana gelmektedir. Elde edilen hamurlar daha iyi lif özellikleri, daha yüksek direnç özellikleri ve aynı zamanda rafinasyon için enerji tasarrufu sağlar. Ön işlem kimyasal maddesi olarak oksalik asit kullanmanın avantajı mekanik hamur liflerinin direnç değerleri yükselmektedir. Pahalı kimyasal maddeler açısından tasarruf sağlar. Direnç artımına ilave olarak, rafinasyonda elektrik enerjisi tasarrufu ve kirlilik kontrol değerlerinde azalma sağlanmıştır. Bununla birlikte % 3-3,5 verim düşüşü (odun kaybı) söz konusu olmuştur (Swaney ve diğ., 2001; Klungness ve Akhtar, 2003).

Mekanik hamur üretimlerinden önce yapılan ılımlı kimyasal ön işlem yöntemi bu alanda kullanılan yeni teknolojilerden birisi olarak görülmektedir. Bu işlem de seyreltik olarak kullanılan oksalik asit (OA) sadece 10 dakika sürede ve 130 °C sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Üretilen hamurların özellikleri geleneksel olarak uygulanan ön işlemlerden oldukça farklı, daha yüksek verim ve daha üstün özellikli hamurlardır (Swaney ve diğ., 2001; Black, 2001).

Bundan başka yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde enzim ön işleminin hamur üretim yöntemleri üzerindeki etkisinin de son yıllarda incelenmeye başlandığı görülmüştür (Bajpai ve diğ., 2006). Fabrika ölçekli çalışmalarında selüloz/hemiselüloz enzimi ön işleminin rafine/dövme işleminde tüketilen enerjiden tasarruf sağladığını ortaya koymuşlardır. Denemeler kuşeli beyaz kâğıt üretimi yapan bir fabrikada gerçekleştirildiğinde, yumuşak odun hamurlarına uygulanan enzim ön işleminin rafine işleminde tüketilen enerjiden 70 kWh, sert odun hamurlarına uygulanan enzim ön işleminin ise rafine işleminde tüketilen enerjiden 30 kWh tasarruf sağladığı belirlenmiştir. Denemeler % 60 bambu kraft hamuru (uzun lif fraksiyonu) ve % 40 NDLKC (new double-lined kraft cuttings) karışımı kullanarak hamur üretimi yapan bir fabrikada gerçekleştirildiğinde ise enzim ön işleminin enerjiden hamurun tonu başına 54 kWh tasarruf sağladığını ve ayrıca buhar tüketiminin kâğıdın tonu başına % 8 oranında azaldığını ortaya koymuştur. Öte yandan yapılan fabrika ölçekli çalışmalar enzim ön işleminin kâğıdın direnç özelliklerini çok fazla etkilemediğini ortaya koymuştur. Enzim ön işleminin belirtilen bu fabrikalarda düzenli aralıklarla kullanılmaya başlandığı belirtilmiştir.

Shamim ve ark. (2006) Hindistan'daki 6. en büyük enerji tüketicisinin kâğıt sektörü olduğunu ve bu sektördeki enerji maliyetlerinin sektörel toplam maliyetin %25'ini oluşturduğunu belirtmişlerdir. Bu noktada üretimde yapılabilecek ciddi modifikasyonların önemine dikkati çekmişlerdir. Bu amaç doğrultusunda sert odun+bambu kimyasal hamur üretimi gerçekleştiren bir fabrikada dövme işlemi öncesinde farklı dozlarda selüloz/hemiselüloz enzimi uygulamışlar ve 30g (fırın kurusu hamur) oranında enzim uygulamasının enerjiden %15-20 tasarruf sağladığını gözlemlemişlerdir.

Jian ve ark. (2006) buğday sapı kullanarak ürettikleri kraft hamurlarını ağartma işlemi öncesinde *Penicillium* A10 ve *Aspergillus* L22 mantarlarının ksilanaz aktivitesi ile farklı dozlarda ön işleme tabi tutmuşlardır. Ksilanaz ön işleminin ağartmadaki klor yükünü % 20-30 oranında azalttığını ve artan direnç özellikleri yanında hamurun ISO parlaklığını % 4-5 oranında artırdığını tespit etmişlerdir. 3 IU/g dozundaki ksilanaz ön uygulamasının hamurun ISO parlaklığını % 3-6 artırdığı görülmüştür. Kopma uzunluğunu 160-790 m artırdığını ayrıca hamurun SR° derecesini ise 2,5-5,5 arasında düşürdüğünü tespit etmişlerdir.

Son dönemlerde yapılan çalışmalar dövme işleminin farklı enzimler kullanılarak geliştirilebilmesi yönünde olup bir çalışmada selülaz ve hemiselülaz enzimlerinin dövme işlemi öncesinde uygulanmasının netice olarak rafine işleminde kullanılan enerjiden % 18-45 oranında azalma olduğu belirlenmiştir (Ahmad ve diğ., 2006). Ayrıca enzim kullanımı sonuç olarak hamur drenajı %20 oranında artırmıştır. Yapılan çalışmada bu uygulamanın kâğıt direnç özelliklerini etkilemediği belirlenmiştir. Yamaguchi ve Yaguchi (1996) dövme işlemi öncesinde hamurların Pergalaz A40H enzimi ile ön işleminin kondensatör kâğıdı üretimi yapan bir fabrikada enerjiden %20, yağlı ve ince kâğıt üretimi yapan bir fabrikada ise enerjiden %15 oranında tasarruf sağladığını belirtmişlerdir. Enzim ön işlemi sonrası üretilen kâğıtlar, hamurların 40 mL daha yüksek Kanada standart serbestlik (CSF) değeri vermiş olmasına rağmen, kontrol (ön işlemsi) kâğıtlarına nazaran eşdeğer veya daha yüksek direnç özellikleri sergilemiştir. Benzer bir çalışmada (Ohhira ve Wakai, 1994) glassine ve kondansatör kâğıdı üretimi yapan fabrika ölçekli denemelerinde % 0,05-0,1% dozajında uygulanan Pergalaz A40H enzim ön işleminin enerjiden %20 tasarruf sağladığını tespit etmişlerdir. Öte yandan literatür bazlı yapılan çalışmalar selülaz ve hemiselülaz aktivitesi olan bu enzimin (Pergalaz A40H) ıslak son kimyasal maddesi olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Diğer yandan endüstride en yaygın olarak enzimlerin kullanımı ile ilgili daha detaylı bir literatur çalışması bu metnin son kısmında enzimler başlığı altında incelenmiştir.

Organosolv pişirmelerde organik çözücülerin (solventlerin) birinci fonksiyonu pişirme çözültisine çok çözülen lignin vermesidir. En yaygın olarak kullanılan çözücüler; metanol, etanol, asetik ve formik asittir. Diğer kullanılan organik çözücüler ise; fenoller, aminler, glikoller, nitrobenzen, dioksan, dimetilsülfoksit, sülfolen, sıvı karbon dioksittir

(El-Masry ve diğ., 1998; Gullichsen ve Fogelbolm, 2000) (Gullichsen ve Fogelbolm, 2000). Organosolv (etil alkol) ön işlem işlemleri tipik termokimyasal işlem olarak 160-200 °C sıcaklıkta alkol-su karışımı ile gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak kısmi delignifikasyon ve hemiselülozların hidrolizi gerçekleşmektedir (Aziz ve Sarkanen, 1989; Akgül, 2001; Huijgen ve diğ., 2008; Pan ve diğ., 2006).

Kraft yöntemiyle kâğıt hamuru üretimi ilk olarak Alman Kimyacı Dahl tarafından 1879'da geliştirilmiştir (Kubes ve diğ., 1983). Dahl, soda yöntemi alkali tüketiminde sodyum karbonatın sodyum sülfat ile yer değiştirebildiğini ve alkali tüketimi sırasında sülfatın sülfüre indirgendiğini keşfetmiştir. Sülfatın yanlış bir şekilde aktif pişirme bileşiği olarak bilinmesinden dolayı bu yönteme sülfat yöntemi de denilmektedir. Oysaki gerçekte kraft pişirmelerinde aktif pişirme bileşenleri Na_2S ve NaOH 'dır. Bu yöntemle elde edilen hamurlar o zamana kadar odundan elde edilmiş hamurlara göre fiziksel direnç özelliklerinin oldukça yüksek olmasından dolayı bu yönteme ve hamura Almanca'da "sağlam" anlamına gelen kraft ismi verilmiştir (Casey, 1979; Smook, 2000; Fengel ve Wegener, 1989; Kubes ve diğ., 1983). Kraft pişirme sistemlerinde pişirmenin seyrini ve sonuç değerlerini etkileyen temel değişkenler Tablo 1'de verilmiştir.

Kraft yönteminde kullanılan kimyasal maddeler NaOH ve Na_2S olup kimyasal madde oranı yarı kimyasal kâğıt hamuru elde edildiğinde %6-10 ve kimyasal hamur elde etmek için de %10-15 arasında alınmaktadır. Maksimum sıcaklık 165-170 °C ve bu sıcaklıkta pişirme süresi 2 saattir. Endüstriyel uygulamalarda çözelti/sap oranı 3/1 ile 3,5/1 dolaylarındadır (Ryhdolm, 1965).

Kraft yöntemi; bütün odun türlerinin hammadde olarak kullanılabilmesi, pişirme süresinin kısalığı, hamurun direnç özelliklerinin yüksek oluşu, prosesin kabuğa karşı kısmen daha az duyarlı olması, hamurda ziftlenme problemleri nispeten daha az olması, atık su ve pişirme kimyasal maddelerinin geri kazanılma kolaylığının yanında terebentin yağı, tall oil, lignin türevleri gibi kıymetli yan ürünlerin geri kazanılması gibi bir takım avantajlara sahiptir. Bunların yanında; kuruluş maliyetlerinin nispeten yüksek oluşu, kötü koku problemleri, hamurun renginin koyu olması ve dövme kabiliyetlerinin düşük olması gibi bir takım dezavantajları da mevcuttur (Kubes ve diğ., 1983; Eroğlu, 1980; Bense, 1975; Gullichsen ve Fogelbolm, 2000).

Eucalyptus globulus yongalarından elde edilen kraft selülozu kâğıt hamuru buhar patlaması önışlemi veya oksijen delignifikasyonu kullanılmadan standart yöntemlerle elde edilmiştir. Başlangıçtaki kappa numaraları, parlaklıkları ve viskoziteleri 14, 34,4ISO ve 1136 ml/g'dır (Martin-Smapedro ve diğ., 2011).

Titrek kavak yongalarında beyaz çürüklük mantarı ile yapılan ön işlem sonrasında Sarf edilen aktif alkali %14 azalırken verimde% 5artış sağlanmıştır. Elde edilen lifler daha zor dövülürken aynı direnç niteliklerine daha düşük SR° değerinde ulaşılmıştır. Böylece dövme enerjisi bakımından bir dezavantaj oluşturmayaacağı saptanmıştır (Atik ve İmamoğlu, 2006).

2.1. KRAFTPIŞİRME KİMYASI

2.1.1. Kullanılan kimyasallar maddeler

NaOH ve Na₂S içeren sulu çözeltiler için aşağıdaki eşitlik geçerlidir (Sjöström, 1993).



İki pişirme kimyasal maddesi olarak HS⁻ ve HO⁻, lignin fenolik bağlarının ön hidrolizi ve lignin ve karbonhidratların alkalen degradasyonu ile oluşan asitlerin nötralizasyonunda bağımsız birer fonksiyon olarak kabul edilirler. Bu kimyasal maddelerin ligninle olan bu ana reaksiyonlarından başka delignifikasyonu da hızlandırdıkları bilinmektedir (Ryhdolm, 1965). Fleming ve arkadaşlarına göre (Fleming ve diğ., 1980) bu hızlandırma etkisi ligninin indirgenmesi (birincil lignin bağlarını yükseltgemesinden dolayı) ve lignin fragmentleri veya serbest radikaller arasındaki çapraz bağların sonucunda meydana gelmektedir. Sülfür veya hidrosülfür iyonlarının kraft pişirmesi sırasında önemli birer fonksiyon olduğunu gösterir birçok delil vardır. Bunlardan en önemlisi de benzil alkoller içerisindeki hidroksil grupları gibi reaktif grupları bloke ederek lignin fragmentlerinin kondenzasyonunu azaltmalarındır (Kleppe, 1970; Sjöström, 1993). Pişirme işlemi boyunca azalan pişirme reaktifleri önemli miktarda ligninin uzaklaştırmasına ve hamur özelliklerinin iyileştirilmesine imkân sağlar.

Kocurek ve ark. (1989) yapısı alkali ile şişmiş olan ligninin reaktifliğinin hem HS^- hem de HO^- iyon konsantrasyonları ile doğrudan ilişkili olduğunu, bu iyonların da dörtte birinin lignin tarafından tüketildiğini belirtmişlerdir.

Lignin kısmen HS^- iyonlarının etkisiyle dimetillenir. Yani, pişirmenin ilk kademelerinde çözelti içerisinde bulunan Na_2S 'in hidrolizi sonucu açığa çıkan HS^- iyonları ligninin metoksil gruplarını etkileyerek metil merkaptanı oluşturabilir. Daha sonra merkaptid (CH_3S^-) dimetil sülfür oluşturmak için ligninin ikinci bir metoksil grubuyla reaksiyon verebilir. Adı geçen her iki reaksiyon da nükleofilik süstitüsyon reaksiyonudur. Sonuçta metilmerkaptan (dimetil sülfür ve dimetil disülfüre dönüşebilen ve kraft pişirmelerinde kötü koku sorunu oluşturan) ve az miktarda da metanol oluşur (Peydeh, 1994).

2.2. LİGNİN REAKSİYONLARI

Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 20.000 g/mol'i çoğunlukla çözünmez orijinal formdadırlar. Fakat pişirme çözeltisi içerisindeki HO^- ve HS^- iyonları sayesinde katı-sıvı ara fazında çözünebilir fragmantlar küçük parçalara ayrılır.

Sjöstrom'e (1993)göre doğal ladin odunu ligninlerinde en çok görülen bağ tipleri β -0-4 (%50), C5-C5 (%10-11), β -5 (%9-12), β -1 (%7), α -0-4 (%2-8), 4-0-5 (%4) ve β - β (%2). Bu farklı bağ tiplerinin reaktiflik dereceleri çok reaktif olanlardan (benzil aril eter ve arilgliserol- β -aril eter bağları gibi) reaktif olmayanlara (C-C yani bifenil bağları gibi) kadar değişir. Bununla birlikte ladin odunlarından izole edilen doğal ligninlerin reaktiflik dereceleri, gövde, dal ve kök odununa doğru gidildikçe azaldığı belirtilmiştir (Ebringerova ve Kosikova, 1990).

Gallerstedt & Lindfors, (1984) yaptıkları bir çalışmada, ligninin kimyasal yapısında pişirmenin başlangıcından sonuna kadar önemli değişiklikler olduğunu göstermişlerdir. Her üç delignifikasyon aşamasında da büyük değişiklikler olmasına rağmen, kraft pişirmesi esnasında ligninin değişik reaksiyonları iki gruba ayrılır. 1- lignin fragmentlerinin serbest kalmasına, çoğunlukla da çözünmesine sebep olan degradasyon reaksiyonu 2- Ligninin molekül yapısının büyüdüğü ve sonuçta da lifler üzerine çökeldiği kondenzasyon reaksiyonu (Gierer ve Noren, 1980). Bu değişimler başlangıç-

yoğun ve yoğun-kalıntı delignifikasyon geçiş safhalarına tekabül etmektedir (Peydeh, 1994).

Alkalen pişirme sırasında meydana gelen lignin reaksiyonları nükleofilik reaksiyonlardır (Fengel ve Wegener, 1989). HS^- iyonlarının varlığı büyük oranda delignifikasyonu kolaylaştırır. Çünkü HS^- iyonlarının nükleofilikliği HO^- iyonları ile karşılaştırıldığında daha kuvvetlidir. Pişirmenin başlangıç safhasında kraft pişirme çözeltisi ligninle reaksiyon vermeye başlar. Yeni fenolik alanlar oluşur ve sonuçta çözeltinin fenol içeriğinin artmasına sebep olur (Gallerstedt ve Lindfors, 1984). Ligninin depolimerizasyonu HO^- ve HS^- iyonları tarafından yükseltgenen eter bağları sayesinde olur. Hidroliz ayrıca lignin molekül ağırlığını azaltır ve ligninin hidrofiliğini artıran serbest fenolik grupların açığa çıkmasına sebep olur. Sonuçta lignin yüksek derecede fenolik ve çözünebilir bir yapıya kavuşur (Sjöström, 1993).

Başlangıç delignifikasyonu fazındaki hızlı delignifikasyon oranının mekanizması, temel olarak aril-eter bağlarının (α -0-4 ve β -0-4) serbest OH^- grupları içeren komşu fenolik arilpropan üniteleri ile arasındaki degradasyon reaksiyonuna atfedilir (Gierer ve Noren, 1980). Pişirme başladığında fenolik guyasil uç gruplarının sayısında hızlı bir düşüş olur. Buna rağmen bifenil ve bifenileter yapıları artar (Gallerstedt ve Lindfors, 1984). Hamurda kalan ligninin yapısındaki bu değişim yaklaşık %20 oranında lignin uzaklaştırıldığı sonucunu doğurur.

Başlangıç fazında hem orijinal formda hem de serbest formda bulunan α ve β -aril eter tiplerinin bütün fenolik üniteleri reaksiyona girerler ve yoğun delignifikasyon aşamasındaki şiddetli lignin degradasyonuna sebep olurlar (Gierer ve Noren, 1980). Bunun sebebi de pişirme başlangıcındaki bifenil ve bifenil eter yapılarının sayısındaki artıştır (Gallerstedt ve Lindfors, 1984).

Yoğun delignifikasyon aşaması, pişirme işleminde 150 ile 170 °C arasındaki ısıtma periyodu ve 170 °C' deki pişirme periyodunu içine alır. Sonuçta traheitler içerisindeki ligninin önemli bir kısmı (%60) degrade olur (Gierer ve Noren, 1980). Yoğun delignifikasyon safhasında fenolik olmayan aril-propan üniteleri içerisindeki β -aril eter bağlarının reaksiyonlarının, delignifikasyonda belirleyici karakteristik bir etki yaptığı kabul edilir (Gierer ve Noren, 1980). Bu sebeple odun türleri arasında lignin yapılarındaki kimyasal farklılıklar, belirli pişirme şartlarında yoğun delignifikasyon

aşamasında farklılıklara sebep olmaktadır. Bununla birlikte bu safhada lignindeki yapısal değişim daha azdır ve fenolik grup içeriğindeki artış daha yavaştır (Gallerstedt ve Lindfors, 1984).

Pişirmenin son aşamasında guyasıl grupları tekrar artış gösterir (Gallerstedt ve Lindfors, 1984). Pişirme sonuna doğru stabil C-C bağının lignin yapısındaki oranı artış gösterir. Bu yeni kovalent-alkali stabil bağlarının oluşumu seçiciliği daha az olan bir delignifikasyona sebep olur (Peydeh, 1994).

Başlangıç delignifikasyon fazından yoğun delignifikasyon fazına geçiş çeşitli kriterler dikkate alınarak gözlemlenebilir. Lignin verimi ile H-faktörü, alkali tüketimi ile lignin verimi veya karbonhidrat verimi ile lignin verimi arasındaki ilişkileri gösteren grafiklerin seyrinden bu geçiş noktası belirlenebilir. Bu üç grafik de aynı sonucu verir (Kocurek, 1989).

2.3. KARBONHİDRAT REAKSİYONLARI

Odunda karbonhidratlarla birlikte ya mekanik bir kuvvetle veya kimyasal bir bağlanma ile bir arada duran bir miktar lignin vardır. Lignin ile karbonhidratlar arasındaki bu bağ tipleri oldukça karmaşıktır. En çok görülen şekli lignin ile hemiselülozlar arasındaki glikozidik bağlardır (Kocurek, 1989).

Buna göre kraft pişirmesi sırasında, delignifikasyon aşamasında ligninle birlikte hemiselülozlar ve selüloz gibi karbonhidratlar da degrade olmaktadır. Pişirme sırasında daha çok hemiselülozlar kayba uğrar. Bu kayıp iki şekilde olmaktadır (Kocurek, 1989);

Alkali konsantrasyonuna bağlı polimer çözünmesi,

Özellikle çözünebilir bileşikler için polimer degradasyonu.

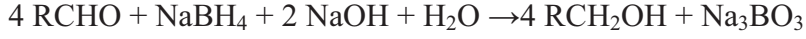
Karbonhidratların alkali içerisinde uğradığı en önemli reaksiyonlar (Kocurek, 1989).

1. Hücre çeperinde fiziksel değişikliklere sebep olan alkali şişme,
2. Kimyasal degradasyon meydana gelmeden karbonhidratlardaki alkali çözünme,
3. Çözünen karbonhidratların yeniden çökmesi ve lif yapıları üzerine adsorbsiyonu,

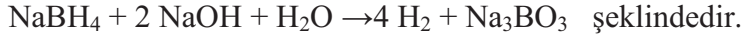
4. Asetillenmiş hemiselülozlar içerisindeki asetil gruplarının alkalihidrolizi. Örneğin iğne yapraklı ağaçlardaki galaktoglukomannanların ve yapraklı ağaçlardaki 4-0 metilglukoronoksilanın sabunlaşması gibi,
5. İndirgen uç gruplarda alkalisoyulma reaksiyonu. Soyulma reaksiyonu bir dizi fenolleşme reaksiyonunu içerir. β -alkoksikarbonil bağlarının hidrolizi ve buna ilaveten hidroliz ürünlerinin degradasyonu,
6. Dehidratasyon ve alkali stabil oluşumlara fragmentasyonunu içeren durdurma reaksiyonu,
7. β -glikozidik bağların alkalihidrolizi. Bunun sonucunda zincir molekülünde depolimerizasyonun meydana gelmesi. Bu degradasyon reaksiyonu ise yoğun bir şekilde alkalisoyulma aşamasında açığa çıkmaktadır. Bu sebeple bu aşamaya “ikincil soyulma” da denilmektedir. Alkalinin büyük bir çoğunluğu bu soyulma reaksiyonlarında tüketilmekte ve aynı zamanda da verim kayıpları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların ortaya çıkma oranı alkali ortamın sıcaklık ve pH'sına bağlıdır.

2.4. SOYULMA REAKSİYONU

(1-4) bağlı selüloz ve çoğu hemiselülozları içeren polisakkaritler bir uç reaksiyon mekanizması sonucu degrade olur. Bu olay “birincil soyulma” olarak bilinir. Alkali soyulma reaksiyonu alkali delignifikasyondan daha düşük sıcaklık dereceleri gerektirdiği için karbonhidrat veriminde ve zincir yapılarındaki fiziksel ve kimyasal değişimler kaçınılmaz olacaktır (Ryhdolm, 1965). Sjöström, (1993)'ün ifade ettiğine göre kraft pişirmesi sırasında karbonhidratların %30'undan fazlası kayba uğramakta, bu kaybın da büyük bir kısmı ısıtma aşamasında gerçekleşmektedir. Bundan dolayı glikozidik bağların alkalihidrolizi başlangıçtaki kayıplara önemli bir etki yapmaz. Yaklaşık 100 °C sıcaklıklarda başlayan alkali pişirme sırasında meydana gelen karbonhidrat çözünmesine (aldehidik uç gruplardan başlayarak yayılan veya bazı keto gruplarından başlayan) soyulma reaksiyonu denir (Ryhdolm, 1965).



bu ana reaksiyonla birlikte oluşan yan reaksiyonda



Serbest karbonil uç gruplara sahip olan karbonhidratlar alkali içerisinde stabil değildirler. Mannoz içeren polisakkaritler çok çabuk degrade olurlar. Bununla birlikte yapraklı ağaç odunlarında bol miktarda bulunan ksilanlar alkalide nisbeten stabildirler ve bunların yaklaşık %25-30'luk bir kısmı kraft pişirmesi sırasında odundan uzaklaştırılabilirler. Eğer pH 12'nin altında olursa çözünen ksilanın bir kısmı lifler tarafından yeniden absorplanır (Kleppe, 1970).

Kuvvetli alkali, polisakkaritlerin uç gruplarında olduğu gibi monosakkaritleri çeşitli karboksilik, sakkarinik ve diğer hidroksi asitlere dönüştürür. Buna ilaveten formikasit ve asetik asit ve az miktarda da dikarboksilik asit meydana gelir. Bu asidik gruplar pişirme çözeltisi içerisindeki etkili alkali konsantrasyonunu düşürürler (Sjöström, 1993).

Polisakkarit zincirinin indirgen uç gruplarından meydana gelen ardışık şeker ünitelerinin degradasyonu yaklaşık 60-100 monomer uç grup ayrıldığında özellikle izosakkarinik asit olarak son bulur. Moleküller (C-3 pozisyonundan β -hidroksi eliminasyonu ile oluşan metasakkarinik asit uç gruplarını içeren) bir “durdurma reaksiyonu” tarafından stabilize edilir (Sjöström, 1993). Durdurma reaksiyonu farklı tip karbonhidratlarda farklı oranlarda etki yapar. Büyük ölçüde ksilan, glukoz ve mannan dizisi içerisinde azalmaya sebep olur. Böylece kraft hamurlarının karbonhidrat içeriği hammaddenin içeriğinden büyük oranda sapma gösterir.

Kimyasal durdurma reaksiyonuna ilave olarak soyulma reaksiyonunu sınırlandıran bir diğer etmen de, selülozun kristal bölgelerinin alkali çözeltiye karşı duyarsız oluşundandır (Kocurek, 1989).

2.4.1. Alkali Hidroliz

Durdurma reaksiyonuna maruz kalan polisakkaritler kısmen yüksek pişirme sıcaklığına ulaşıncaya kadar stabildirler. Yükselen sıcaklıkta glikozidik bağların alkalihidrolizi

(depolimerizasyon) tesadüfi olarak meydana gelir ve indirgen aldehitik uç grupları meydana getirir. Bu ise daha fazla degradasyona sebep olur. Buna da ikincil soyulma denir. Bu reaksiyon en az 150 °C'lik bir sıcaklığı gerektirir ve viskozitenin düşmesine ve hamurun direnç değerlerinin azalmasına sebep olan karbonhidratların kristal bölgelerinin zarar görmesine sebep olur. Sonuç olarak selüloz verimi ve zincir uzunluğu kraft pişirmesinde daima azalır. Selülozun daha kısa zincir yapıları ve amorf bölgeleri daha kolay bir şekilde degrade olur. Durdurma reaksiyonu indirgen uç grupları stabil karboksilik asit gruplarına dönüştürdüğü zaman ikincil soyulma reaksiyonu da sona erer. Genellikle yüksek hemiselüloz verimine sahip hamurlar elde edilmek istendiğinde ligninin büyük bir kısmı hamurda kalır.

Polisakkaritlerin reaktifliği, onların yapılarına ve reaksiyon verme özelliklerine bağlı olarak değişir. Hammaddede var olan miktarlara oranla selülozun %10 ve hemiselülozların da % 40-60'lık bir kısmı kayba uğrar. Kalan hemiselülozlar ise alkalinin heterojen reaksiyonları ile yapısını değiştirmesi sonucunda ister istemez orijinal formdaki hemiselülozlardan yapısal olarak farklılık gösterir (Kocurek, 1989).

Hemiselüloz degradasyonundaki azalma, dolayısıyla verimde de artışa sebep olmaktadır. Eğer moleküllerin indirgen uç grupları alkaliye dayanıklı gruplara dönüştürülebilirse soyulma reaksiyonu da önlenmiş olacaktır. Bu dönüşüm üç temel şekilde yapılır (Peydeh, 1994);

1. Uç grupları primer alkol gruplarına sodyum bor hidrür kullanarak indirgemek. NaBH_4 karbonil grupları ile reaksiyona girerek pişirme öncesi veya ilk aşamalarında zincire bağlanır.
2. Uç grupların polisülfür (Na_2S_4) gibi maddelerle karboksilik asit gruplarına oksidasyonu
3. Aldehitlerle reaksiyon veren reaktiflerle uç grupların bloke edilmesi.

Bahsedilen bilgiler doğrultusunda ön işleme tabii tutulan örnekler soda ve kraft yöntemleri üzerinde yapılacak modifikasyonlarla pişirilmiş ve ön işlem kimyasal maddeleri ve ilave edilen modifikasyon kimyasal maddeleri kâğıt hamuru ve kâğıt özellikleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

2.5. ÖN İŞLEMLİ KÂĞIT HAMURU ÜRETİMİ

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

2.5.1. Polisülfür

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

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

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

2.5.2. Kraft-AQ

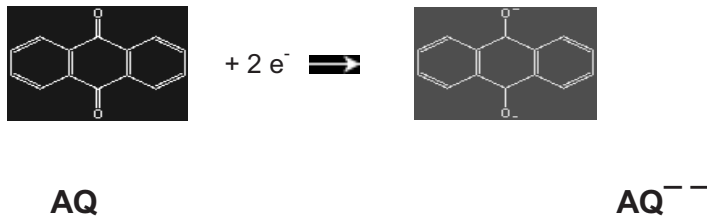
AQ'nun pişirme ortamında karbonhidratları stabilize ederek verimi arttırdığı, ayrıca delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı ilk kez Holton (1997) tarafından keşfedilmiştir. Yapraklı ağaç türleri için %0,05; iğne yapraklı ağaç odunu türleri için %0,1–0,2 AQ kullanımı optimum bulunmuştur (Holton, 1997). AQ'nun verim artırıcı yönü pişirme sırasında polisakkarit zincirindeki indirgen uç grupları aldonik asit uç gruplarına dönüştürerek kararlı hale getirmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun haricinde polisülfürce zengin kraft pişirme çözeltisine AQ ilavesi ile yapılan pişirmelerde de verim artışı sağlanmıştır (Brown ve Knowles, 1979). Mohiuddin ve ark., (2005) kenevirin biyolojik kâğıt hamuru üretiminde soda-AQ ve kraft yöntemleriyle birlikte kullanım olanaklarını araştırmışlar ve soda-AQ yöntemiyle %48 verimle hamur elde etmişlerdir. Ayrıca AQ ilavesinin delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırması neticesinde pişirme süresini %50 oranında düşürdüğü bildirilmektedir. Bunun haricinde biyolojik işlem sonrasında uygulanan AQ ilaveli pişirmelerde hamur veriminin arttığı ve daha düşük miktarda alkali tüketilerek üretim maliyetlerinin düştüğü bildirilmektedir (Du Plooy ve diğ., 1998). Alkali degradasyonuna karşı polisakkaritleri stabilize etmek amacıyla indirgeyici ve oksidize edici olarak NaBH_4 , alkali polisülfür ve AQ gibi kimyasal madde kullanılabileceği bildirilmektedir (Courchene, 1998). Gerek pişirme kazanının tasarımında yapılan modifikasyonların, gerekse alkali etkisine karşı polisakkaritleri dengelemek için eklenen kimyasal maddelerin neticesinde hamur verimindeki artışın en fazla %10 olabileceği bildirilmektedir (Courchene, 1998).

2.5.3. Kraft NaBH_4

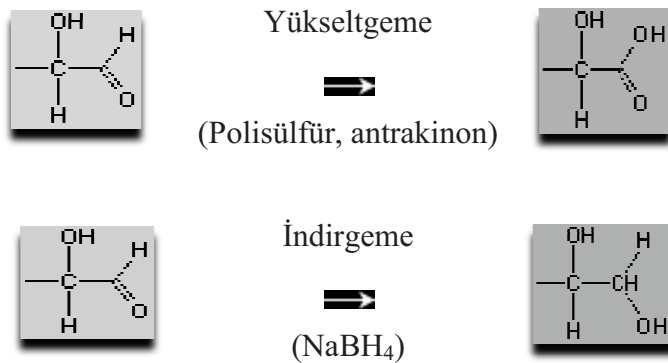
Yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde kâğıtçılık sektöründe NaBH_4 kullanımının ağartmada sararmayı engelleyici bir etki gösterdiği (Abdulkhani ve diğ., 2005; Ramos

ve diğ., 2003)ve mekanik hamurların peroksit ağartmasına ek kimyasal madde olarak kullanılıp peroksit dengelenmesinin daha iyi sağlanmasına yardımcı olduğu bilinmektedir (He ve diğ., 2005).Doğrudan NaBH_4 enjeksiyon yöntemiyle (DBI) kimyasal madde sarfiyatında tasarruf sağlayarak maliyeti azalmaktadır. Ayrıca NaBH_4 kullanımı hamur parlaklığını önemli ölçüde arttırmaktadır. Fetterly, ve ark. (2000),yapmış oldukları çalışmada Ladin odununu laboratuvar ölçekli ortamda soda, kraft, asit kalsiyum bazlı sülfite, asit sodyum bazlı sülfite, sodyum bisülfite, polisülfite, kraft + NaBH_4 , iki kademeli sodyum sülfite ve AFS (Alkali Formaldehit Sülfite) yöntemleriyle pişirmişler ve yöntemleri delignifikasyon seçiciliği açısından değerlendirmişlerdir. Çalışmalarının neticesinde NaBH_4 eklenmiş kraft pişirmenin seçiciliği artırdığı belirlenmiştir. Son dönemlerde gerçekleştirilen kraft-borat çalışmaları sonucunda ise verimde artış gözlemlenmiştir, bu ise eklenen boratın seçiciliği artırmasına bağlanmıştır (Bujanovic ve diğ., 2003; Bujanovic ve diğ., 2004).

Antrakininon (AQ) oksidasyonu:



Şekil 2.1: Antrakininon (AQ) oksidasyonu.



Şekil 2.2: Antrakininonun ve Sodyum bor hidrür'ün Yükseltgeme ve İndirgeme reaksiyonları.

2.5.4. Enzimler

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

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

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

Son dönemlerde, enzim teknolojisinin giderek gelişmesi ürünlerin kullanım alanlarının çeşitliliği ve ekonomik değerinin oldukça artmasından dolayı biyoteknoloji içerisinde endüstriyel enzimler ile ilgili birçok çalışmalar yapılmıştır.

2.5.4.1. *Ksilanaz*

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

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

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

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

Ksilanazlar gıda endüstrisinde de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ksilanazların ekmek ve hamur kalitesinde pozitif etkileri olduğu bilinmektedir. Ksilanazın ekmek kalitesini arttırmadaki etkinliği ekmek hacimindeki artış ile görülmektedir. Bu işlem ksilanazla birlikte amilazında kullanımı ile daha da arttırılmaktadır. Ayrıca ksilanaz, sıra

ve meyve suyunun arıtılması, meyve ve sebze sularının elde edilmesi için kullanılmaktadır (Wong ve diğ., 2000).

Ksilanazın diğ er önemli bir kullanım alanı ise yem endüstrisidir. Ağırlık kazancında ve  avdarla beslenmiş ızgaralık piliç için yem dönüştürme verimindeki daralma intestinal viskozite ile ilişkilidir. Piliçlerin  avdar tabanlı diyetlerine ksilanazın katılması intestinal viskozitenin indirgenmesine böylece hem piliçlerin ağırlık kazancında hem de yemlerin dönüştürülmesindeki etkinliğı arttırmaktadır. Enzimatik hidrolizin etkili işlemlerinin geliştirilmesi hemiselülozik atıkların işlenmesinde yeni umutlar ortaya çıkar mıştır (Wong ve diğ., 2000).

2.5.4.2. **Lakkaz**

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

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

2.5.4.3. *Proteaz*

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

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

2.5.4.4. *Amilaz*

Karbohidrazların en önemli kaynağını *Bacillus* oluşturmaktadır. Bir karbohidraz olan α -amilaz enzimi ticari olarak kullanılan ilk enzimdir (Radley, 1976; Aira ve diğ., 1983). α -amilaz enzimi, nişasta molekülündeki α -1,4 bağlarını parçalayarak glikoz, maltoz, maltotrioz ve α -limit dekstrinlerin oluşumunu sağlar. Nişasta, çok sayıda glikoz molekülünün farklı şekillerde bağlanmasıyla oluşmuş polisakkarit özellikte bir bileşiktir. Bazı bakteriler ve mantarlar tarafından üretilen α -amilaz, β -amilaz, glikoamilaz ve glikoizomeraz gibi enzimler nişastayı parçalama yeteneğine sahiptirler (Lee, 1996).

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

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

α -amilaz enzimi ekmekçilikte, ekmeğin bayatlamasını geciktirmesinden ve raf ömrünü uzatmasından (2-3 gün) dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Meyve suyu

endüstrisinde de uygulama alanı bulan enzim, özellikle elma ve armut sularının berraklaştırılmasında kullanılmaktadır. Meyveler tam olgunlaşmadan toplandığında meyvede hala nişasta bulunduğu için meyve suyunda bulanıklık meydana gelmektedir. Bu sorun, ortama α -amilaz ilave edilerek giderilmektedir (Ekşi, 1988).

2.5.4.5. *Selüloz*

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

Selülozu hidrolize eden enzimler geniş çapta mantar ve bakterilerden elde edilmektedir. Böyle enzimler çeşitli biyoteknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Ticari olarak en çok kullanılan selülaz *Trichoderma* sp. (Teeri ve diğ., 1990) tarafından üretilmektedir. Ayrıca selülazlar *Aspergillus*, *Penicillium*, *Basidiomycetes* ve *Bacillus* suşlarından elde edilmektedir (Tomme ve diğ., 1995; Ito, 1997). Selülitik enzimler, sıvı kazancını arttırmak ve iyi bir renk elde etmek için alkol üretiminde kullanılmaktadır. Deterjanlarda selülazın varlığı renklerin canlanmasına, yumuşamasına ve partikül halindeki toprağın uzaklaşmasına neden olmaktadır. Ayrıca selülaz kot pantolonların biyolojik olarak taşlanması için kullanılmaktadır (Niehaus ve diğ., 1999). Selülazın diğer kullanım alanları, selülozik biyokütlenin ve yemlerin besin değerini ve sindirilebilirliğini artırmak, zirai ve endüstriyel atıkların enzimatik sakkarifikasyonudur (Niehaus ve diğ., 1999; Kıran ve diğ., 2006).

Selülozik materyallerin enzimatik hidrolizi üzerine gerçekleştirilen biyoteknolojik işlemler günümüzde oldukça artmıştır. Yenilenemeyen kaynakların giderek azalması; selülozu gıda, enerji, yakıt ve diğer ürünler için temel hammadde haline getirmiştir. Selüloz, bitkiler tarafından büyük miktarlarda üretilen çok önemli bir hammaddedir ve öncelikle lignin ile ilişki kurarak lignoselülozu meydana getirirler (Kıran ve diğ., 2006).

Lignoselülozdan, lignin bariyerini ayırmak için ön işlem gerçekleştirmek gerekmektedir. Böylelikle enzime karşı hassasiyeti artırılmış olmaktadır (Krishna ve diğ., 2000).

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

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

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

2.5.4.6. *Lipaz*

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

Lipazlar bakteri, maya ve küfleri içeren mikrobiyal flora tarafından bol miktarda üretilmektedir. Lipazlar gıda endüstrisinde, biyomedikal uygulamalarda, biyosensörler ve pestisitlerin yapımında, deterjan ve deri sanayiinde, çevre yönetiminde, kozmetik ve parfüm sanayiinde uygulama alanları bulmaktadır. Endüstriyel olarak en yaygın kullanılan lipaz üreticisi mikroorganizmalar; *Candida* sp., *Pseudomonas* sp., *Rhizopus* sp.'dir. Son yıllarda biyoteknoloji alanında lipazların kullanımında hızlı bir artış

gözlenmektedir. Bu nedenle lipazların aşırı üretimini sağlamak amacıyla yönlü mutasyonlar yardımıyla suş geliştirme çalışmalarına ağırlık verilmiştir (Kıran ve diğ., 2006).

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

Çamaşırların yıpranmasıyla oluşan selüloz fibriller ise, selülaz enzimi ile parçalanarak çamaşırların daha yumuşak olması ve renklerini koruması sağlanır (Hiol ve diğ., 2000).

Lipaz enzimi de dericilikte kullanılan enzimlerden biridir. Bu enzim, yalnızca derinin yüzeyindeki değil, içindeki yağları da temizleyerek, deriyi tabaklama ve boyama gibi işlemler için daha uygun hale getirir.

Biyoteknoloji, çok çeşitli alanlarda gelişme gösteren ve günümüzde moleküler biyolojik yöntemlerinde yaygın şekilde kullanımıyla birlikte, çok yeni ve geleceğe damgasını vuracak bir alandır. Ticari alanda kullanılan ürünlerin üretilmesi ile ilgili çalışmaların giderek hız kazanması sonucu, önemi her geçen gün daha da artmaktadır. Dünyada, 1980-1983 yılları arasında sadece 300 küçük biyoteknoloji şirketi çalışma yaparken, şimdilerde dünyada binlerce şirket bu alanda çalışma yapmaktadır (Kıran ve diğ., 2006). Biyoteknoloji kaynaklı çalışmalar A.B.D. de odaklanmış olmakla birlikte, günümüzde Japonya ve Kanada, biyoteknolojiyi (özellikle moleküler biyoteknolojiyi) stratejik alan kategorisinde değerlendirerek, özel şirketlerin yanı sıra, hükümetler düzeyinde destekleme ve geliştirme kararı almışlardır.

Enzim teknolojisinin giderek gelişmesi, ürünlerin kullanım alanlarının çeşitliliği ve ekonomik değerinin çok yüksek olması nedeniyle, biyoteknolojinin endüstriyel enzimlerle ilgili alanında yapılan çeşitli araştırmalar, daha da önem kazanmaktadır. Özellikle birkaç ülke dışında diğer ülkelerin bu konuda tamamen dışa bağımlı olmaları dikkate alındığında, bu konu daha da önemli duruma gelmektedir. Enzimler lignin karbohidrat bağlarını kopararak ligninin uzaklaşmasını sağlamaktadır. Karbohidratlar daha az zarar görmektedir.

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

3. MATERYAL VE METOD

3.1. MATERYAL

3.1.1. Hammadde

Çalışmada kullanılan 10-12 yaşlarında ki kavak (*Populus euramericana* (I-214)) odunları Düzce-Sakarya-Kocaeli havzasından temin edilmiştir.

3.1.2. Enzim

Araştırmada kullanılan enzimler (pulpyzme HC ve Novozym 5103) Novozym A.Ş. firmasından temin edilmiştir.

3.2. METOD

3.2.1. Yongaların Hazırlanması

Kavak odunu laboratuarda elde yongalanıp, açık havada kurutulmuş (hava kurusu) ve sonrasında yongalar elenmek suretiyle pişirme işlemi için 25x20x2 mm yonga büyüklüğü sağlanmıştır. Hava kurusu hale gelinceye kadar kurutulmuş ve sonrasında yongalar tozlarından arındırılmış ve yeknesak bir yonga büyüklüğü sağlanmıştır.

Yongaların rutubet oranı, TAPPI T 264 standart yöntemine göre 105 ± 3 °C sıcaklıkta belirlenmiştir. Daha sonrasında yongalar her biri 600 g (fırın kurusu) yonga olacak şekilde polietilen torbalara konmuştur. Etil alkol pişirmelerinde ki yüksek basınçtan dolayı miktar biraz azaltılarak 400 g tam kuru olacak şekilde de yonga poşetleri hazırlanmıştır. Yongaların fazlası yine polietilen torbalarda muhafaza edilmektedir.

3.2.2. Kavak Odunu Kimyasal Analiz Yöntemleri

Kavak odunun ve kabuklarının kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için örnek alımları ve örneklerin hazırlanması TAPPI T 257' ye göre yapılmıştır. Örnekler ağaç gövdelerinin göğüs yüksekliğinden (1,30 m) başlayarak 40 cm ara ile 10 cm uzunluğunda 3'er tekerlek 3 farklı yerinden kesilerek alınmıştır. Odun örnekleri

laboratuvarıda önce odun ve kabuk kısımları olmak üzere ayrılmıştır. Daha sonra kabuklar iç ve dış kabuk olmak üzere ayrılmıştır.

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

Rutubeti belirlenmiş örnekler aşağıdaki kimyasal analizlere tabi tutulmuştur:

- Holoselüloz oranı: Wise'nin klorit metodu (Wise, 1962).
- Alfa selüloz oranı: TAPPI T 203 (Anonim, 1992).
- Lignin oranı: TAPPI T 222 (Anonim, 1992).
- Kül oranı: TAPPI T 211 (Anonim, 1992).
- Alkol benzende çözünürlük oranı: TAPPI T 207 (Anonim, 1992).
- Soğuk ve sıcak suda çözünürlük oranı: TAPPI T 207 (Anonim, 1992).
- % 1'lik NaOH' de çözünürlük oranı: TAPPI T 207 (Anonim, 1992).

3.2.3. Kraft Hamurlarının Elde Edilmesi

Piştirme işlemlerinde çözelti yonga oranı 5:1 olarak uygulanmıştır, piştirme işlemi 15 l hacimli, basınca dayanıklı, dıştan elektrikle ısıtılan ve 4 devir/dakika hızda dönen laboratuvar tipi piştirme kazanında gerçekleştirilmiştir.

Piştirme sonrası boşaltılan hamur 150 mesh'lik elek üzerinde yaklaşık 30 l temiz su ile siyah çözelti uzaklaşmaya kadar yıkanmış ve bunu takiben laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0,15 mm olan vakumlu

elekte elenerek budak ve kıymıklar ayrılmıştır. Hamur %20-25 kuru madde olacak hale getirilerek polietilen torbalarda sonraki işlemler için saklanmıştır. Elek üzerinde kalan kısım kurutulup tartılarak elek artığı olarak kaydedilmiştir. Polietilen torbalardaki hamurlar rutubetinin dengelenmesi için 24 saat bekletildikten sonra rutubetleri TAPPI T 264 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş hamur verimleri tayin edilmiştir.

- ❖ Kappa numarası (TS ISO 302,2001)
- ❖ Viskozite tayini (SCAN-CM 15: 1988)
- ❖ Holoselüloz oranı (Wise'nin klorit yöntemi (Wise ve John, 1952)
- ❖ Kalıntı lignin oranı (TAPPI T 211)
- ❖ Alkol benzende çözünürlük (TAPPI T 204)
- ❖ Sıcak suda ve soğuk suda çözünürlük (TAPPI T 207)

Ön işlemleri pişirmelerden önce, optimum şartları belirlemek için yapılan 9 adet pişirme sonuçları üzerinde öncelikle elek verimi, elek artığı ve kappa numarası olmak üzere, diğer veriler ile birlikte ele alınarak değerlendirmelerde bulunulmuştur. Ön hidrolizli çalışmanın ana omurgasını oluşturacak olan optimum şartın belirlenmesinde tüm veriler 3'er adet olmak üzere ölçüm yapılmış, hatta KK4-KK9 arası (%18 AA ve %20 AA kullanılan pişirmeler) 6 pişirme 2 kez tekrarlanmış ve aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 3.1: Optimum pişirme koşulu belirlemede kullanılan şartlar.

Pişirme No	Pişirme Parametreleri							
	AA(%)	Sülfidite (%)	Mak. Sıc. (°C)	Mak. Sıc. Çıkış (dk.)	Mak.Sıc. Piş. (dk.)	H faktörü	AQ (%)	PS (%)
KK1	16	25	170	60	60	1045	-	
KK2	16	25	170	60	90	1105	-	
KK3	16	25	170	60	120	2781	-	
KK4	18	25	170	60	60	1045	-	
KK5	18	25	170	60	90	1105	-	
KK6	18	25	170	60	120	2781	-	
KK7	20	25	170	60	60	1045	-	
KK8	20	25	170	60	90	1105	-	
KK9	20	25	170	60	120	2781	-	
KK10	18	25	170	60	60		0.1	
KK11	18	25	170	60	60		-	4

3.2.4. Ön İşlem Uygulamaları

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

Tablo 3.2: Ön işlem ve pişirme parametreleri.

Pişirme Türleri	Pişirme Parametreleri									
	Oksalik asit (%)	Ksilanaz (UI)	Lakkaz (UI)	EtilAlkol (%)	NaBH ₄ (%)	A.A (%)	Sülfidite (%)	Mak. Sic. (°C)	Mak. Sic. Çıkış (dk.)	Mak. Sic. Pişirme (dk.)
KK4	-	-	-	-	-	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-OA	0.5	-	-	-	-	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-OA	1	-	-	-	-	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-OA	1,5	-	-	-	-	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-KSLNZ	-	25	-	-	-	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-KSLNZ	-	50	-	-	-	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-LKKZ	-	-	15	-	-	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-LKKZ	-	-	30	-	1	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-EA	-	-	-	30	-	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-EA	-	-	-	50	-	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-EA	-	-	-	66	-	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-NaBH ₄	-	-	-	-	1	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-NaBH ₄	-	-	-	-	2	18	25	170	60	KK _{OPT}
KK4-NaBH ₄	-	-	-	-	3	18	25	170	60	KK _{OPT}

KK4 = Kraft Optimum

KK4-OA = Oksalik Asit Ön işlemi+Kraft Optimum

KK4-EA = Etil Alkol Ön işlemi+Kraft Optimum

KK4-NaBH₄ = Sodyum Bor hidrür Ön işlemi+Kraft Optimum

KK4-KSLNZ = Ksilanaz Enzimi Ön işlemi+Kraft Optimum

KK4-LKKZ = Lakkaz Ön işlemi+Kraft Optimum

3.2.4.1. *Etil alkol uygulaması*

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

3.2.4.2. *Oksalik asit uygulaması*

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

3.2.4.3. *Sodyum Bor hidrür uygulaması*

NaBH₄ ile ön işlem; % 1 ve %2 ve %3 oranlarında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 120 °C, pH 7, yoğunluk %5, işlem süresi 30, 60, 90 dakika olarak denenmiştir.

3.2.4.4. *Enzim uygulamaları ve aktivite belirlenmesi*

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

3.2.4.5. *Ksilanaz Enzimi uygulaması*

Odundaki ligninin hemiselulozlar ile kovalent bağlarla bağlandığı bilinmektedir. Ksilanaz enzimi odundaki ksilan ile reaksiyona girdiği için hemiselulozlar parçalanarak lignine daha kolay ulaşılmış ve ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Bu amaçla ksilanaz enzimi kullanılmıştır.

Ksilanaz için aktivite tayini:

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

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

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

Yöntem

Asetat Tamponu (100 mM/l asetat tamponu, pH 5,0, 20 mM/l kalsiyum klorid)

13,6 g Sodyum asetat trihidrat ve 2,94 g kalsiyum klorid 900 ml suda çözülür. %25 HCl ilave edilerek pH 5,00 ayarlanmıştır. 4 ml Tween 20 çözeltisi (%10) ilave edilip 1 L'ye tamamlanmıştır (Süre 2 hafta).

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

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

DNS Hazırlanışı:

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

600 ml Saf su ve balık ilave edilir.

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

16 g NaOH ilave edilir ve çözülene kadar karıştırılır.

(veya 100 ml sodyum hidroksit potasyum hidroksit çözeltisi)

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

45 ° C ısıtılmıştır. (7,6 ml Fenol (50 ° C eritilerek), 8,3 g Sodium metabisülfid)

filtre edilir ve 1 l tamamlanmıştır.

3 mL DNS 0,1 N HCl ile titre edilir fenolftalein ile. 5,6 ml sarfiyat olmalı, Gerekirse NaOH ilave edilebilir (2 g NaOH = 1 ml 0,1 N HCl). (Ömrü 1 aydır).

Ksiloz standart çözelti (100 mM/l)

1,5 g D-ksiloz 100 ml tamponda çözülür. (Molekül ağırlığı 150,13). 4°C bir hafta dayanıklı.

Standart çözelti	seyreltme	$\mu\text{M/ml}$	
A	1:100	1	0,5 ml 50 ml tamamlanmıştır,
B	2:100	2	1 ml 50 ml tamamlanmıştır,
C	3:100	3	1,5 ml 50 ml tamamlanmıştır,
D	4:100	4	2 ml 50 ml tamamlanmıştır,
E	5:100	5	2,5 ml 50 ml tamamlanmıştır.

Enzim Uygulanışı:

Belli miktarda enzim ($W = 0,2-5$ g enzim – 1000 ila 10000 U) 100 mL balon jodede tampon ile seyreltilir ve karıştırılmıştır.

-Sıvı enzim için balon jojenin tartısı alınır, 0,2-5 ml enzim ilave edilir ve tekrar tartılır.

-Kuru enzim 0,2-5 g enzim 100 ml kaba konulur 80 ml tampon ilave edilir ve 45 dakika karıştırılır. Süre sonunda 100 ml tamamlanır. 2 ml alınır ve ependorf türünde 3 dakika 14000 devirde santrifüjlenir. Buradan istenilen oranda seyreltilir.

Enzim standart çözelti 10-100 U/ml tamponda hazırlanır. Buradan standart stok çözelti hazırlamak için enzimle seyreltilir (D seyreltme oranı) ve aktivite yaklaşık 0,2-0,7 U/ml olacak şekilde hazırlanır veya absorbans 0,2 ila 0,5 olacak şekilde ayarlanır.

Enzim en fazla 30 dakika içinde kullanılmalı veya soğukta en fazla bir gün muhafaza edilebilir. Çalışmalar sırasında buz banyosunda bekletilmelidir.

Huş ağacından elde edilen ksılanın hazırlanması

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

Aktive belirlemek için eğri oluşturma

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

-40 °C su banyosunda 5 dakika bekletilir.

-300 µL substrat (ksılan) ilave edilir ve karıştırılır.

-Sonra 150 µL DNS ve karıştırılır (santrifüj 20 s).

-Tüpler tam 10 dakika süre ile kaynar su banyosunda bekletilir.

-Bu süre sonunda 5 dakika buz banyosunda soğutulur. 20 s santrifüjlenir 14 rpm

-1.5 mL saf su ilave edilir karıştırılır.

-1 cm küvetlere konularak 540 nm absorbans okunur.

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

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

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

OD₅₄₀ - optik yoğunluk

t – substratın enzim ile inkubasyon süresi

D – seyreltme katsayısı

m – eğim (mL/µM)

W – de örnek miktarı (g)

V = örneğin çözöldüğü çözelti (örneğin 100 mL)

Ksilanaz Enzimi Ön İşlemi

Enzim ön işlemi için belirlenen ksilanaz, enzim aktivitesine göre çeşitli oranlarda denenerek optimal koşul bulunmuştur. Optimal koşul olan 50 IU/g, pH 8, ve 1,5 saat süre yongadan ayrılan şeker miktarı oranına göre seçilmiştir. Uygulama koşulu olarak da enzimsiz, 25 IU/g ve 50 IU/g oranlarında, pH 8 ve 9, süre ise 60, 90 ve 120 dakika olarak denenmiştir. Novozyme firmasından temin edilen ve aktivitesi 1000 IU/g belirlenen Pulpyzme HC enziminden seyreltmek koşulu ile elde edilen çözeltilerin pH ayarlanması yapıldıktan sonra tam kuru 100 gram olarak tartılan yongaların konulduğu polietilen poşetlere konulmuştur. Çözelti yonga oranı 6/1 olarak belirlenmiştir. Önceden 60 °C ye getirilen su banyosuna hazırlanan polietilen poşetler yerleştirilmiştir. Polietilen poşetlerin delik veya yırtık olmamasına dikkat edilmiştir. Poşetler hava almayacak ve tamamen suya batacak şekilde ayarlanmıştır. Bu enzimin en iyi şekilde etki etmesi için önem arz etmektedir. İşlem sonunda polietilen poşetlerdeki çözeltiler alınarak indirgenmiş şeker (reducing sugar) analizi yapılmıştır. Şeker analizleri DNS (dinitrosalicylic asit) yöntemi ile belirlenmiştir.

3.2.4.6. Lakkaz Enzimi uygulaması

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

Lakkaz enzimi için aktivite tayini:

Novozyme firması tarafında temin edilen Novozym® 51003 ticari isimli lakkaz enziminin aktivitesi 1000 U/g olarak belirlenmiştir. Enzimsiz, 30 U/g ve 60 U/g oranlarında pH 5 ve pH 6 da, sıcaklık 50 °C ve 70 °C' de, süre ise 30, 60 ve 120 dak olarak dememeler yapılmıştır. Lakkaz aktivitesi ABTS (2,2'-azino-di-3-etil-benzo-tiazolinsülfonat) substrat yöntemi kullanılmıştır. UV spektrofotometre de 420 nm' de ABTS substratının oksidasyonu sonucunda oluşan renk değerleri ölçülmüştür.

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

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

Lakkaz Enzimi Ön İşlemi:

Lakkaz enzimini seyreltmek koşulu ile elde edilen çözeltilerin pH ayarlanması yapıldıktan sonra tam kuru 100 g olarak tartılan yongaların konulduğu polietilen poşetlere konulmuştur. Çözelti yonga oranı 6/1 olarak belirlenmiştir. Polietilen poşetlerin delik veya yırtık olmamasına dikkat edilmelidir. Poşetler hava almayacak ve tamamen suya batacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu enzimin en iyi şekilde etki etmesi için önem arz etmektedir. 70 °C ve 50 °C sıcaklıklarda su banyosuna hazırlanan poşetler yerleştirilmiştir. İşlem sonunda poşetlerdeki çözeltiler alınarak indirgenmiş şeker (reducing sugar) analizi yapılmıştır. Şeker analizleri DNS (dinitrosalicylic asit) yöntemi ile belirlenmiştir. Optimum koşul olarak ise 30 U/g, sıcaklık 50 °C, pH 6 olarak belirlenmiştir.

3.2.5. Ön İşlem Sonrası Pişirme Uygulamaları

3.2.5.1. İndirgenmiş şeker analizi

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

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

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

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

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

3.2.5.2. *Kâğıt Hamurlarının Kimyasal Testleri*

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

3.2.5.3. *Kappa Numarası*

Piştirme sonrası elde edilen kâğıt hamuru, 150 mesh'lik elek üzerinde 5.000 ml su ile siyah çözelti uzaklaşınca kadar yıkanmış ve bunu takiben laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 15 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0,15 mm olan vakumlu elekte elenerek pişmeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elenen kısım sıkılarak yaklaşık %20-25 kuru madde içerecek hale getirilip polietilen torbalara konulmuştur. Elek üzerinde

kalan kısım kurutulup tartılarak elek artığı olarak kaydedilmiştir. Her pişirmenin hamuru ayrı bir polietilen torbaya konulup, rutubetinin dengelenmesi için 24 saat ağzı kapalı bekledikten sonra, hamurun rutubeti TS EN ISO 638 standart yöntemine göre belirlenmiş ve üretilen kâğıt hamurları ürün miktarları (TS ISO), viskozite (SCAN-CM 15), ve kappa numaraları (TS ISO 236) değerlendirilmiştir.

3.2.5.4. *Elde kâğıt yapımı*

Toplam yapılan 12 adet pişirmenin hamuru TS EN ISO 638 standartına göre kuru madde oranı belirlenmiştir. 30 g tam kuru numuneler hazırlanarak 300 ml olacak şekilde su ile kesafeti %10 şeklinde ayarlanmış ve PFI dövücüde TS EN ISO 5264-2'ye göre dövülmüştür (Devir sayıları hamurların durumuna göre değişkenlik göstermiştir). Her hamur örneğinin drenaj özellikleri TS ISO 5267-1 standardına göre Schopper-Riegler cihazında belirlenmiştir. Daha sonra Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deneme kağıdı makinesinde TS ISO 5269-2 standartına göre 10' ar adet deneme kağıdı yapılmıştır.

3.2.5.5. *Fiziksel direnç testleri*

Rutubet Tayini

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

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

R : Nem oranı (%)

A₀ : Kondisyonlanmış haldeki ağırlık (g)

A : Fırın kurusu ağırlık (g)

Kalınlık Tayini

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

Yoğunluk Tayini

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

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

Y :Yoğunluk (kg/m³)

w :Gramaj (g/m²)

k :Kalınlık (µm)

Çekme Direnci Testleri

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

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

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

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

- σ_T^b : Çekme direnci (kN/m)
 $\bar{F}_T$: Maksimum çekme kuvveti (N)
 b : Şerit genişliği (mm)
 σ_T^w : Çekme indisi (Nm/g)
 w : Gramaj (g/m²)

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

- ε_T : Çekme anında uzama (%)
 $\bar{\delta}_T$: Uzama miktarı (mm)
 l : Şerit boyu (mm)

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

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

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

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

- E : Elastikiyet modülü (GPa)
 E^b : Çekme direnci (kN/m)
 t : Örnek kalınlığı (mm)
 $S_{\max}$: Kuvvet/uzama eğrisi maximum eğimi (N/mm)
 b : Örnek genişliği (mm)
 l : Örnek boyu (mm)
 ΔF : Çekme kuvvetindeki artış (N)
 $\Delta \delta$: Uzama miktarındaki artış (mm)

Kopma uzunluğu

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

σ_T^b :Çekme direnci (kgk)

σ_T^k :Kopma uzunluğu (km)

w :Gramaj (g/m²)

Patlama Direnci Testleri

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

Yırtılma Direnci

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

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

3.2.5.6. *Optik testler*

Optik testler Elrepho cihazında belirlenmiştir.

Parlaklık TS ISO 2470

Opaklık TS ISO 2471

CIE Beyazlık ISO 11476

CIE L*,a*,b* renk değerleri ISO 5631 standartlarına göre belirlenmiştir.

Kâğıtların renkle ilgili ölçülen CIE L*,a*,b* değerleri ile renk farkı (ΔE^*) değerleri de belirlenmiştir. Renk farkı değerlerinde kullanılan formül aşağıdaki şekilde belirtilmiştir.

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2}$$

4. BULGULAR

4.1. OPTİMUM PİŞİRME DENEMELERİNE AİT BULGULAR

Ön hidrolizli pişirmeler için öncelikle kraft pişirmelerinin optimum şartı belirlenmiştir. Pişirme işlemleri Tablo 1’de görüldüğü gibi kraft pişirme denemeleri %16 AA, %18 AA ve 20 AA ve %25 sülfidite de, 170 °C sıcaklıkta, 60,90 ve 120 dakikalık pişirme sürelerinde, toplam 9 adet pişirme gerçekleştirilmiştir ve sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Kraft yöntemiyle elde edilen hamurların verim ve kimyasal analiz sonuçları.

Pişirme No	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Viskozite cm ³ /g	DP	Holoseülüz (%)	Lignin (%)	Alkol-Benzen Çöz. (%)	Sıcak Su Çöz. (%)
KK1	45,18	2,14	47,32	27,11	1122	1707	94,75	4,07	0,21	1,77
KK2	45,57	1,12	46,69	25,52	1025	1545	95,24	3,83	0,76	1,62
KK3	44,77	0,73	45,50	23,71	980	1470	96,34	3,56	0,28	1,45
KK4	46,13	0,83	46,96	22,26	888	1318	96,41	3,34	0,96	1,67
KK5	44,26	0,74	45,00	21,69	865	1281	97,07	3,25	0,83	1,47
KK6	43,15	0,54	43,69	20,68	834	1230	97,27	3,11	0,11	1,35
KK7	43,58	0,39	43,97	18,90	801	1176	95,88	2,84	1,25	1,32
KK8	41,51	0,22	41,73	17,73	734	1067	96,43	2,66	0,68	1,27
KK9	40,27	0,13	40,40	17,59	694	1003	95,89	2,64	0,58	1,20
KK10	48,72	0,12	48,84	17,80	925	1379	96,78	2,67	0,88	1,75
KK11	47,82	0,21	48,03	19,99	935	1396	96,44	3,00	0,33	1,87

4.2. ÖNİŞLEM SONRASI ELDE EDİLEN BULGULAR

4.2.1. Sodyum Bor Hidrür ön işlemi sonrasına ait bulgular

Ön işlem kimyasal maddesi olarak kullanılan sodyum bor hidrür %1, %2 ve %3 oranlarında kullanılmıştır. Maksimum sıcaklık 120 °C bu sıcaklığa çıkış süresi 60 dakika, işlem süreleri 30, 60 ve 90 dakika olacak şekilde denemeler yapılmıştır. Ön işlem sonrasındaki verim ve şeker analizine ait bulgular Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: NaBH₄’ün ön işlem deneme parametreleri, verim ve şeker analizi.

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

ÖB : NaBH₄ ön işlem parametresi

ÖB1: Seçilen optimum ön işlem parametresi

4.2.2. Etil Alkol Ön İşlemine Ait Bulgular

Tablo 4.3: Etil alkol'ün ön işlem parametrelerine göre verim ve şeker analizi sonuçları.

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

4.2.3. Oksalik asit ön işlemine ait bulgular

Tablo 4.4: Oksalik asitin ön işlem parametrelerine göre verim ve şeker analizi sonuçları.

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

4.2.4. Ksilanaz Enzimi ön işlemine ait bulgular

Tablo 4.5: Ksilanaz enziminin ön işlem parametrelerine göre verim ve şeker analizi sonuçları.

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

4.2.5. Lakkaz Enzimi ön işlemine ait bulgular

Tablo 4.6: Lakkaz enziminin ön işlem parametrelerine göre verim ve şeker analizi sonuçları.

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

Tablo 4.7: Ön işlem uygulanmış yongalardan elde edilen hamurların verim ve kimyasal analiz sonuçları.

Piştirme No	Elelenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim(%)	Kappa No	Viskozite cm ³ /g	DP	Holosetüloz (%)	Lignin (%)	Alkol-Benzen Çöz.(%)	Sıcak Su Çöz. (%)
KK4	46,13	0,83	46,96	22,26	888	1318	96,41	3,34	0,96	1,67
KK4-AQ	48,72	0,12	48,84	17,80	925	1379	96,78	2,67	0,88	1,75
KK4-PS	47,82	0,21	48,03	19,99	935	1396	96,44	3,00	0,33	1,87
KK4-OA	45,03	0,04	45,07	13,20	1275	1966	97,32	1,97	0,69	0,9
KK4-OA-AQ	46,20	0,01	46,21	12,40	1413	2202	97,38	1,86 9	0,52	0,6
KK4-OA-PS	47,66	0,02	47,68	17,58	2092	3398	96,62	2,63 7	1,22	0,7
KK4-EA	44,50	0,01	44,51	15,48	1302	2012	96,12	2,31 74	2,63	0,4
KK4-EA-AQ	45,54	0,02	45,56	13,85	1140	1737	96,06	2,08	3,39	0,3
KK4-EA-PS	45,84	0,02	45,86	14,86	1467	2295	96,24	2,23	3,77	0,9
KK4-NaBH ₄	51,18	0,05	51,23	25,06 1,34	1448	2263	95,84	3,75	2,33	1,1
KK4-NaBH ₄ -AQ	48,77	0,01	48,78	18,48	1177	1799	96,08	2,22	2,24	0,5
KK4-NaBH ₄ -PS	51,82	0,02	51,84	17,41	1514	2377	96,90	2,61	1,72	0,7
KK4-KSLNZ	45,64	4,47	50,11	24,48	1525	2396	94,18	3,64	2,54	1,2
KK4-KSLNZ-AQ	47,96	0,08	48,04	14,38	1350	2094	94,92	2,15	1,08	1,2
KK4-KSLNZ-PS	39,50	17,20	56,70	28,00	1953	3149	95,48	4,20	2,62	1,1
KK4-LKKZ	37,74	11,65	49,39	19,13	1527	2399	93,12	2,86	2,02	0,9
KK4-LKKZ-AQ	49,49	0,06	49,55	12,89	1482	2321	93,90	1,93	2,43	0,8
KK4-LKKZ-PS	39,06	13,84	52,84	15,24	2025	3277	94,10	2,29	2,78	0,7

4.3. KÂĞIT TESTLERİNE AİT BULGULAR

Tablo 4.8: 1.Kademe dövme sonrası kâğıtların fiziksel özellikleri.

Pişirme No	AQ (%)	PS (%)	Ön İşlem Koşulları					Schopper Değeri	Grmaj (g/m ²)	Kalınlık (μm)	Çekme indisi (Nm/g)	Uzama Oranı (%)	Patlama indisi (kPa.m ² /g)	Yırtılma indisi (mN.m ² /g)
			OA (%)	EA (%)	NaBH ₄ (%)	KSLNZ (IU)	LKKZ (IU)							
KK4	-	-	-	-	-	-	-	12,00	120,13	157	41,12	1,13	2,71	4,99
KK4-AQ	0,1	-	-	-	-	-	-	16,00	122,40	148	48,16	1,16	3,16	4,68
KK4-PS	-	4	-	-	-	-	-	13,00	124,79	152	54,74	1,37	3,84	6,61
KK4-OA	-	-	1,5	-	-	-	-	11,00	80,34	127	22,06	0,57	1,13	2,75
KK4-OA-AQ	0,1	-	1,5	-	-	-	-	12,00	121,20	163	36,37	0,89	1,98	5,52
KK4-OA-PS	-	4	1,5	-	-	-	-	12,00	122,65	157	41,86	1,15	2,54	6,05
KK4-EA	-	-	-	50	-	-	-	11,00	117,08	152	39,97	0,97	2,29	4,92
KK4-EA-AQ	0,1	-	-	50	-	-	-	11,00	126,29	180	28,86	0,78	1,68	4,95
KK4-EA-PS	-	4	-	50	-	-	-	12,00	126,08	164	41,78	1,12	2,55	5,86
KK4-NaBH ₄	-	-	-	-	2	-	-	9,00	122,98	136	72,65	1,76	3,12	6,89
KK4-NaBH ₄ -AQ	0,1	-	-	-	2	-	-	10,00	116,34	154	71,27	1,95	3,09	4,55
KK4-NaBH ₄ -PS	-	4	-	-	2	-	-	9,00	115,65	142	75,16	2,16	3,15	5,55
KK4-KSLNZ	-	-	-	-	-	50	-	13,00	79,36	098	70,87	1,13	4,73	4,08
KK4-KSLNZ-AQ	0,1	-	-	-	-	50	-	14,00	75,89	113	71,98	1,16	4,23	3,98
KK4-KSLNZ-PS	-	4	-	-	-	50	-	14,00	80,81	106	81,85	1,23	5,63	4,22
KK4-LKKZ	-	-	-	-	-	-	30	9,00	88,55	107	72,66	0,97	3,74	5,32
KK4-LKKZ-AQ	0,1	-	-	-	-	-	30	12,00	92,34	119	69,05	1,17	4,12	3,91
KK4-LKKZ-PS	-	4	-	-	-	-	30	10,00	88,55	113	83,39	1,18	4,82	5,59

Tablo 4.9: 2.Kademe dövme sonrası kâğıtların fiziksel özellikleri.

Pişirme No	AQ (%)	PS (%)	Ön İşlem Koşulları					Schopper Değeri	Grmaj (g/m ²)	Kalınlık (µm)	Çekme indisi (Nm/g)	Uzama Oranı (%)	Patlama indisi (kPa.m ² /g)	Yırtılma indisi (mN.m ² /g)
			OA (%)	EA (%)	NaBH ₄ (%)	KSLNZ (IU)	LKKZ (IU)							
KK4	-	-	-	-	-	-	-	19,95	102,32	131	55,54	1,60	3,51	6,58
KK4-AQ	0,1	-	-	-	-	-	-	29,50	102,02	123	65,00	1,64	4,10	6,17
KK4-PS	-	4	-	-	-	-	-	20,75	104,84	127	73,93	1,94	4,97	8,71
KK4-OA	-	-	1,5	-	-	-	-	16,30	66,94	106	29,82	0,82	1,45	3,64
KK4-OA-AQ	0,1	-	1,5	-	-	-	-	18,00	101,00	136	49,00	1,23	2,59	7,30
KK4-OA-PS	-	4	1,5	-	-	-	-	18,00	102,22	131	56,46	1,60	3,29	7,99
KK4-EA	-	-	-	50	-	-	-	16,00	97,55	127	53,88	1,35	2,96	6,48
KK4-EA-AQ	0,1	-	-	50	-	-	-	16,00	105,24	150	38,98	1,08	2,20	6,52
KK4-EA-PS	-	4	-	50	-	-	-	18,00	105,07	137	56,33	1,55	3,30	7,73
KK4-NaBH ₄	-	-	-	-	2	-	-	14,00	102,42	113	98,05	2,43	4,03	9,08
KK4-NaBH ₄ -AQ	0,1	-	-	-	2	-	-	13,00	97,00	128	96,24	2,79	4,01	5,99
KK4-NaBH ₄ -PS	-	4	-	-	2	-	-	14,00	96,37	118	101,43	2,98	4,08	7,30
KK4-KSLNZ	-	-	-	-	-	50	-	19,00	66,13	82	95,65	1,54	6,12	5,40
KK4-KSLNZ-AQ	0,1	-	-	-	-	50	-	21,00	63,31	94	97,18	1,62	5,49	5,25
KK4-KSLNZ-PS	-	4	-	-	-	50	-	21,00	67,34	88	110,53	1,71	7,30	5,56
KK4-LKKZ	-	-	-	-	-	-	30	14,00	73,79	89	98,10	1,35	4,84	7,03
KK4-LKKZ-AQ	0,1	-	-	-	-	-	30	19,40	77,45	99	93,21	1,62	5,34	5,15
KK4-LKKZ-PS	-	4	-	-	-	-	30	14,00	73,79	94	112,57	1,63	6,25	7,36

Tablo 4.10: 3.Kademe dövme sonrası kâğıtların fiziksel özellikleri.

Pişirme No	AQ (%)	PS (%)	Ön İşlem Koşulları						Schopper Değeri	Grmaja (g/m ²)	Kalınlık (µm)	Çekme indisi (Nm/g)	Uzama Yüzde (%)	Patlama İndisi (kPa.m ² /g)	Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)
			OA (%)	EA (%)	NaBH ₄ (%)	KSLNZ (UI)	LKKZ (UI)								
KK4	-	-	-	-	-	-	-	44,70	99,19	109	89,66	2,05	4,91	6,87	
KK4-AQ	0,1	-	-	-	-	-	-	42,00	98,59	104	80,05	1,62	4,44	6,42	
KK4-PS	-	4	-	-	-	-	-	40,00	103,02	113	107,76	2,28	6,21	8,24	
KK4-OA	-	-	1,5	-	-	-	-	30,00	87,70	115	80,26	1,64	5,02	6,34	
KK4-OA-AQ	0,1	-	1,5	-	-	-	-	29,00	101,21	108	56,83	1,54	3,40	7,60	
KK4-OA-PS	-	4	1,5	-	-	-	-	29,60	104,30	118	89,65	2,21	4,19	8,13	
KK4-EA	-	-	-	50	-	-	-	31,00	101,21	119	81,19	1,59	4,25	9,65	
KK4-EA-AQ	0,1	-	-	50	-	-	-	39,00	105,38	124	67,75	1,53	4,10	7,36	
KK4-EA-PS	-	4	-	50	-	-	-	25,00	108,07	130	73,29	1,81	4,66	9,59	
KK4-NaBH ₄	-	-	-	-	2	-	-	44,00	101,61	120	107,85	1,80	5,85	9,48	
KK4-NaBH ₄ -AQ	0,1	-	-	-	2	-	-	45,00	102,42	117	107,93	1,59	4,26	9,65	
KK4-NaBH ₄ -PS	-	4	-	-	2	-	-	47,00	109,54	109	103,65	1,95	4,85	9,89	
KK4-KSLNZ	-	-	-	-	-	50	-	57,00	63,44	70	114,93	1,79	7,23	4,66	
KK4-KSLNZ-AQ	0,1	-	-	-	-	50	-	49,00	61,69	69	118,04	1,84	6,49	4,74	
KK4-KSLNZ-PS	-	4	-	-	-	50	-	52,00	62,45	72	120,02	1,99	7,65	4,89	
KK4-LKKZ	-	-	-	-	-	-	30	37,00	72,98	67	96,24	1,78	6,49	6,21	
KK4-LKKZ-AQ	0,1	-	-	-	-	-	30	48,00	56,86	64	93,21	1,76	7,43	4,60	
KK4-LKKZ-PS	-	4	-	-	-	-	30	46,00	58,34	68	111,14	1,94	7,36	5,40	

Tablo 4.11: 1.Kademe dövme sonrası kâğıtların optik özellikleri.

Pişirme No	AQ (%)	PS (%)	Ön İşlem Koşulları					Schopper Değeri	Gramaj (g/m ²)	Kalınlık (µm)	ISO Parlaklık (%)	Opaklık (%)	CIE Beyazlık (%)
			OA (%)	EA (%)	NaBH ₄ (%)	KSLNZ (UI)	LKKZ (UI)						
KK4	-	-	-	-	-	-	-	12,00	120,13	157	35,28	93,74	43,18
KK4-AQ	0,1	-	-	-	-	-	-	16,00	122,40	148	30,47	92,76	40,24
KK4-PS	-	4	-	-	-	-	-	13,00	124,79	152	23,41	96,83	38,95
KK4-OA	-	-	1,5	-	-	-	-	11,00	80,34	127	32,66	97,57	52,54
KK4-OA-AQ	0,1	-	1,5	-	-	-	-	12,00	121,20	163	31,09	96,85	49,51
KK4-OA-PS	-	4	1,5	-	-	-	-	12,00	122,65	157	26,89	96,23	52,02
KK4-EA	-	-	-	50	-	-	-	11,00	117,08	152	32,89	97,57	46,97
KK4-EA-AQ	0,1	-	-	50	-	-	-	11,00	126,29	180	30,98	97,44	43,54
KK4-EA-PS	-	4	-	50	-	-	-	12,00	126,08	164	28,56	97,76	34,18
KK4-NaBH ₄	-	-	-	-	2	-	-	9,00	122,98	136	31,23	97,23	43,43
KK4-NaBH ₄ -AQ	0,1	-	-	-	2	-	-	10,00	116,34	154	29,34	97,87	42,76
KK4-NaBH ₄ -PS	-	4	-	-	2	-	-	9,00	115,65	142	28,76	97,65	38,17
KK4-KSLNZ	-	-	-	-	-	50	-	13,00	79,36	98	26,54	97,85	43,14
KK4-KSLNZ-AQ	0,1	-	-	-	-	50	-	14,00	75,89	113	25,65	97,43	39,54
KK4-KSLNZ-PS	-	4	-	-	-	50	-	14,00	80,81	106	24,54	97,76	37,45
KK4-LKKZ	-	-	-	-	-	-	30	9,00	88,55	107	26,18	96,86	41,54
KK4-LKKZ-AQ	0,1	-	-	-	-	-	30	12,00	92,34	119	24,74	97,78	40,45
KK4-LKKZ-PS	-	4	-	-	-	-	30	10,00	88,55	113	25,86	97,24	38,76

Tablo 4.12 : 2.Kademe dövme sonrası kâğıtların optik özellikleri.

Pişirme No	AQ (%)	PS (%)	Ön İşlem Koşulları					Schopper Değeri	Gramaj (g/m ²)	Kalınlık (µm)	Parlaklık (%)	Opaklık (%)	Beyazlık (%)
			OA (%)	EA (%)	NaBH ₄ (%)	KSLNZ (UI)	LKKZ (UI)						
KK4	-	-	-	-	-	-	-	19,95	102,32	131	32,98	95,65	39,54
KK4-AQ	0,1	-	-	-	-	-	-	29,50	102,02	123	28,87	96,67	35,65
KK4-PS	-	4	-	-	-	-	-	20,75	104,84	127	19,37	95,34	33,54
KK4-OA	-	-	1,5	-	-	-	-	16,30	66,94	106	30,78	96,76	39,18
KK4-OA-AQ	0,1	-	1,5	-	-	-	-	18,00	101,00	136	28,76	94,43	35,66
KK4-OA-PS	-	4	1,5	-	-	-	-	18,00	102,22	131	22,12	96,76	34,25
KK4-EA	-	-	-	50	-	-	-	16,00	97,55	127	32,89	96,83	43,54
KK4-EA-AQ	0,1	-	-	50	-	-	-	16,00	105,24	150	29,09	95,35	39,98
KK4-EA-PS	-	4	-	50	-	-	-	18,00	105,07	137	25,43	96,67	30,55
KK4-NaBH ₄	-	-	-	-	2	-	-	14,00	102,42	113	29,65	96,87	39,04
KK4-NaBH ₄ -AQ	0,1	-	-	-	2	-	-	13,00	97,00	128	28,76	97,34	37,55
KK4-NaBH ₄ -PS	-	4	-	-	2	-	-	14,00	96,37	118	28,76	97,65	33,54
KK4-KSLNZ	-	-	-	-	-	50	-	19,00	66,13	82	21,56	97,67	35,56
KK4-KSLNZ-AQ	0,1	-	-	-	-	50	-	21,00	63,31	94	22,54	96,87	32,34
KK4-KSLNZ-PS	-	4	-	-	-	50	-	21,00	67,34	88	23,13	96,23	32,12
KK4-LKKZ	-	-	-	-	-	-	30	14,00	73,79	89	24,17	95,76	40,14
KK4-LKKZ-AQ	0,1	-	-	-	-	-	30	19,40	77,45	99	21,68	95,55	39,16
KK4-LKKZ-PS	-	4	-	-	-	-	30	14,00	73,79	94	23,76	96,67	27,54

Tablo 4.13: 3.Kademe dövme sonrası kâğıtların optik özellikleri.

Pişirme No	AQ (%)	PS (%)	Ön İşlem Koşulları					Schopper Değeri	Gramaj (g/m ²)	Kalınlık (µm)	Parlaklık (%)	Opaklık (%)	Beyazlık (%)
			OA (%)	EA (%)	NaBH ₄ (%)	KSLNZ (UI)	LKKZ (UI)						
KK4	-	-	-	-	-	-	-	44,70	99,19	109	29,72	91,54	34,45
KK4-AQ	0,1	-	-	-	-	-	-	42,00	98,59	104	27,37	89,23	30,34
KK4-PS	-	4	-	-	-	-	-	40,00	103,02	113	19,55	90,65	28,54
KK4-OA	-	-	1,5	-	-	-	-	30,00	87,70	115	25,51	93,56	26,65
KK4-OA-AQ	0,1	-	1,5	-	-	-	-	29,00	101,21	108	31,09	89,23	21,34
KK4-OA-PS	-	4	1,5	-	-	-	-	29,60	104,30	118	20,69	90,65	17,65
KK4-EA	-	-	-	50	-	-	-	31,00	101,21	119	29,80	93,23	34,34
KK4-EA-AQ	0,1	-	-	50	-	-	-	39,00	105,38	124	28,67	89,65	28,65
KK4-EA-PS	-	4	-	50	-	-	-	25,00	108,07	130	19,56	92,87	26,04
KK4-NaBH ₄	-	-	-	-	2	-	-	24,00	101,61	120	27,39	96,23	34,44
KK4-NaBH ₄ -AQ	0,1	-	-	-	2	-	-	25,00	102,42	117	26,56	94,65	31,66
KK4-NaBH ₄ -PS	-	4	-	-	2	-	-	27,00	109,54	109	26,92	93,23	28,35
KK4-KSLNZ	-	-	-	-	-	50	-	57,00	63,44	70	18,54	95,65	31,56
KK4-KSLNZ-AQ	0,1	-	-	-	-	50	-	49,00	61,69	69	20,67	95,23	29,65
KK4-KSLNZ-PS	-	4	-	-	-	50	-	52,00	62,45	72	19,43	94,65	27,54
KK4-LKKZ	-	-	-	-	-	-	30	37,00	72,98	67	21,87	94,43	35,54
KK4-LKKZ-AQ	0,1	-	-	-	-	-	30	48,00	56,86	64	19,51	94,12	34,34
KK4-LKKZ-PS	-	4	-	-	-	-	30	46,00	58,34	68	20,98	93,10	33,36

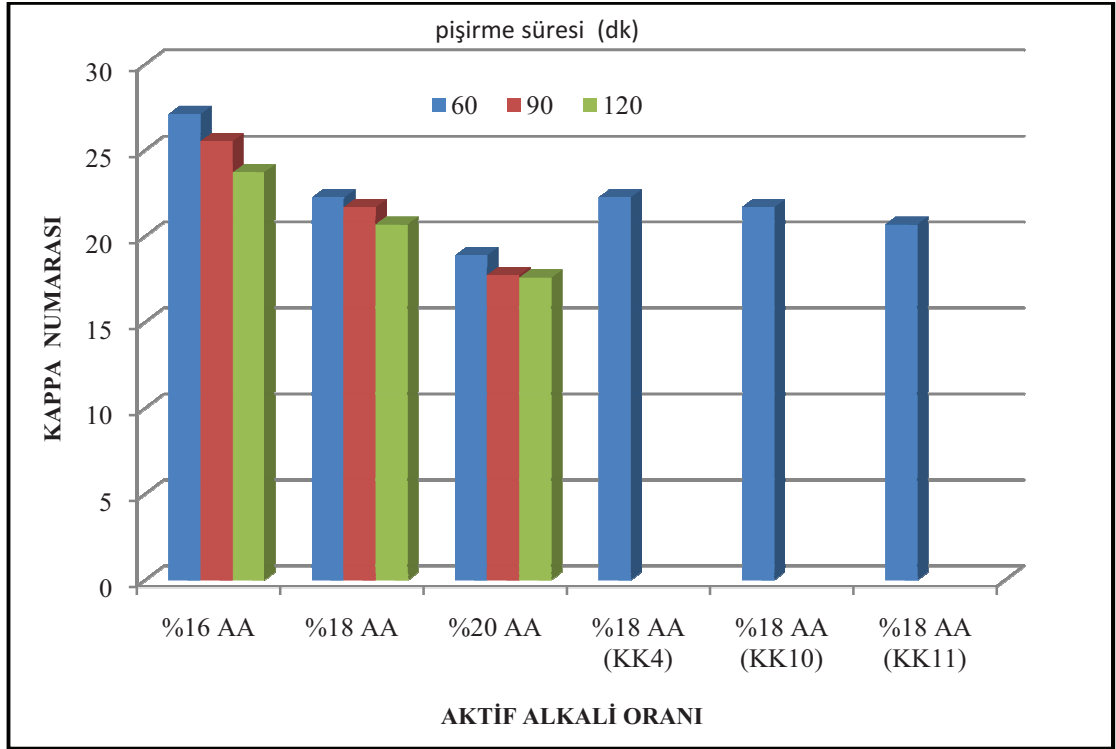
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. TARTIŞMA

Alkali miktarının ve pişirme süresinin artması ile birlikte yine bir kısım karbonhidratın ve lignin miktarının azalacağı belirtilmektedir (Kocurek, 1989). Buradan da görüleceği gibi lignin miktarının oldukça düşmesi beraberinde diğer karbonhidratlarında uzaklaşması sonucunda elenmiş hamur veriminin %40'lar düzeyine kadar düştüğü görülmektedir. Aynı zamanda düşük verim sonucunda hamur viskozitelerinin de oldukça düştüğü (KK9) görülmektedir. Kraft pişirmesi sırasında, delignifikasyon aşamasında ligninle birlikte hemiselüloz ve selülozlar gibi karbonhidratlar da degrade olmaktadır. Pişirme sırasında daha çok hemiselülozlar kayba uğrar. Bu kayıplar alkali konsantrasyonuna bağlı polimer çözünmesi ve özellikle çözünebilir bileşikler için polimer degradasyonudur (Kocurek, 1989).

% 16 AA kullanılan pişirmelerde kappa numaraları, pişirme sürelerinin artışı ile azalmasına rağmen oldukça yüksek seviyededir. %18 ve %20 AA uygulanan pişirmelerde ise lignin miktarının azalmış ve istenen seviyelere gelmiştir. Kappa numarası en düşük pişirme olan KK9'un elenmiş veriminin % 40,27 gibi hedeflenenden oldukça düşük olması nedeni ile elenmiş hamur verimi en yüksek olan KK4, kappa numarası açısından da en uygun pişirme olabilecek niteliktedir.

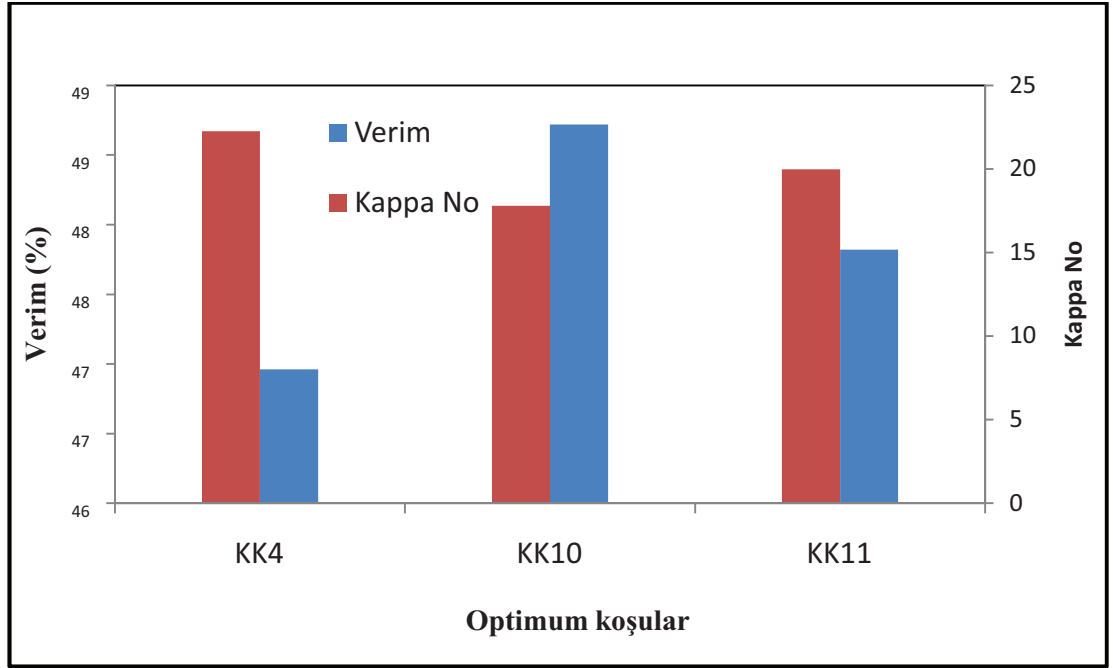
Selüloz üretim yöntemlerinde kraft yöntemi en yaygın olarak uygulanan yöntemdir. Bunun nedeni elde edilen hamur mekanik özellikleri iyi olmasıdır. Ekonomik ve kimyasal maddeler için geri dönüştürülebilir sistemin olması ile birlikte birçok hammadde türü için kullanılabilir olması önemlidir. Klor dioksitin geliştirilmesi ile de kraft hamuru kolaylıkla ağartılabilmektedir (Quick, 1999).



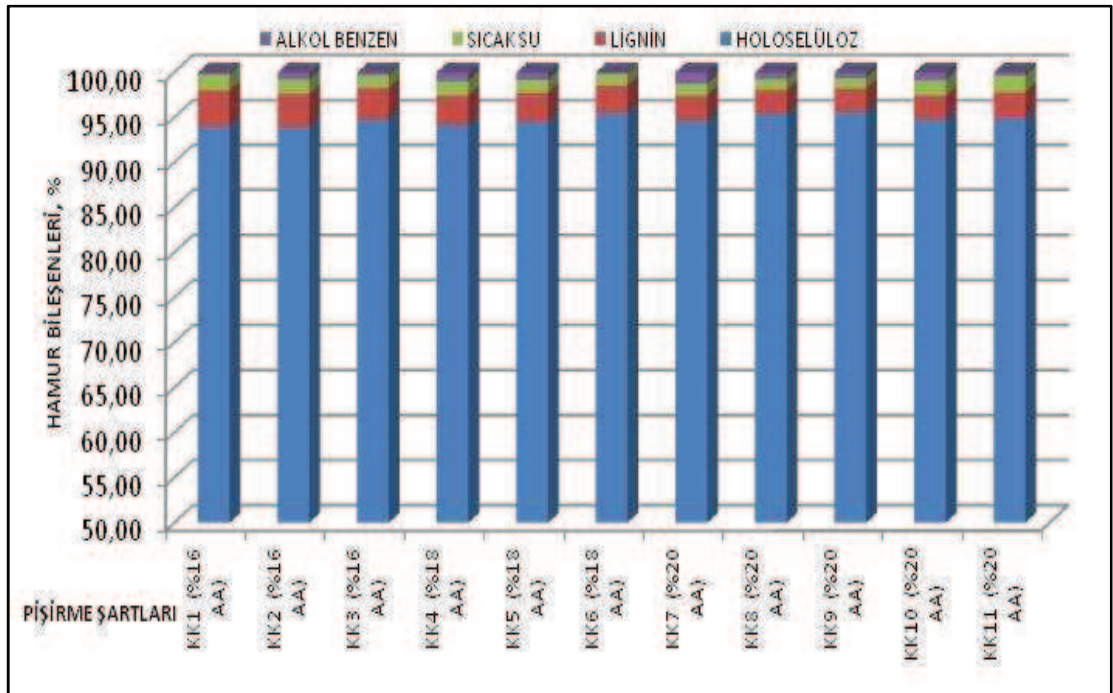
Şekil 5.1: Aktif alkali oranının kappa numarası üzerine etkisi.

Şekil 5.1’ de görüldüğü gibi kappa numarası aktif alkali miktarının artması ile düşüş göstermiştir. Buda ligninin odundan daha çok uzaklaştırıldığını açıklanabilir. Aynı zamanda AQ ve PS ilaveleri ile kappa numarasında azalma gözlenmiştir.

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2: KKopt.,AQ ve PS ilaveli pişirmelerin verim ve kapa numarası üzerine etkisi.İncelendiğinde AQ pişirmeler sonunda kappa numarasının bir miktar düştüğü ancak viskozite değerlerinde bir miktar artış olduğu görülmektedir. Bu artışın sebebi polisakkarit zincirindeki uç grupların kararlı hale gelmesinden kaynaklanmaktadır (Holton, 1997). Üretilen kâğıt hamurlarının viskoziteleri artan alkali ve pişirme sürelerinin artışına bağlı olarak düşme eğilimi göstermişlerdir.



Şekil 5.2: KKopt.,AQ ve PS ilaveli pişirmelerin verim ve kapa numarası üzerine etkisi.



Şekil 5.3: Aktif alkali miktarının hamur bileşenleri üzerine etkisi.

Tablo 4.1' de görüldüğü gibi verimler beklenenden bir miktar düşük çıkmış ve tüm pişirmelerin elek artıkları % 1'in altında çıkmıştır. %16 AA kullanılarak yapılan

pişirmelerde, toplam süresi 180 dakikalık pişirme hariç, diğer iki pişirmenin elek artıkları miktarlarının % 1'in üzerinde çıktığı gözlemlenmiştir.

Bu aşamadan sonra Tablo 4.1'de görüldüğü gibi KK4 no'lu pişirmenin elenmiş hamur veriminin %16, %18 ve %20 AA kullanılan tüm pişirmelerin içinde en yüksek verime sahip olduğu görülmüştür. Bunun üzerine elenmiş hamur verimi ile ilgili olarak diğer verimlerle arasındaki ilişki incelenmiştir.

% 18'lik AA kullanılan (KK4) pişirme süresinin en kısa olduğu 60 dakikalık pişirmenin, kolayca pişmesi, 90 ve 120 dakikalık pişirmelerde ise elek artığı miktarları azalmıştır. Buna rağmen, elenmiş hamur veriminin, sürelerin artımına bağlı olarak %1,87 ve 2,98 oranında düşmesi, % 18'lik AA kullanılan pişirmelerde elenmiş hamur verimi bakımından en uygun pişirmenin, kısa süreli bir pişirme olan KK4'ün en uygun olduğu görülmektedir.

% 20 AA kullanılan pişirmeler, pişirme sürelerinin 60, 90 ve 120 dakikalık artışlara bağlı olarak, elek artıklarının sırası ile % 0,39 - 0,22 ve 0,13 olarak azaldığı, elenmiş hamur veriminin de yine % 20 AA miktarında, % 43,58 - 41,51 ve 40,27 gibi oldukça düşük çıktığı görülmüştür. Yine elenmiş verimle ilgili durum tespit ini tam olarak belirlemek için % 16 AA kullandığımız bir pişirme serisi gerçekleştirilmiştir.

Bu seride diğer pişirmelere nazaran, 60 ve 90 dakikalık pişirme sürelerinde elek artığı miktarının sırası ile % 2,14 ve % 1,12 kadar olduğu görülmüştür. Burada da görüldüğü gibi elenmiş hamur verimlerinin % 45 civarında olduğu, buna göre KK4'ün hem elenmiş hamur veriminin yüksekliği, hem de elek artığının 60 ve 90 dakikalık pişirmelere göre daha düşük olması optimum şarta uygunluğunu artırmıştır.

Diğer yandan optimum şartı belirlemek için en önemli parametrelerden birinin de kappa numarası yani lignin miktarı olduğu açıktır. Tablo 4.1 ve Şekil 5.1 incelendiğinde de görüldüğü üzere kullanılan aktif alkali miktarının artışına bağlı olarak kappa numarasının azaldığı görülmektedir.

AQ pişirmeler sonunda kappa numarasının bir miktar düştüğü ancak viskozite değerlerinde bir miktar artış olduğu görülmektedir. Bu artışta polisakkarit zincirindeki uç grupların kararlı hale gelmesinden oluştuğu belirtilmektedir (Holton,

1997). Üretilen kâğıt hamurlarının viskoziteleri artan alkali ve pişirme sürelerinin artışına bağlı olarak düşme eğilimi göstermişlerdir.

Üretilen kâğıt hamurlarının hepsinin polimerizasyon derecesi kâğıt yapımı için uygun aralıklarda bulunmuştur. Bilindiği gibi kâğıt hamuru üretiminde selüloz molekülü kimyasal aşınma ve parçalanmaya uğrayacağından kâğıt hamurundaki selülozun polimerizasyon derecesi 1000-1500 civarına kadar düşmektedir. Bir kâğıt hamurundaki lifleri oluşturan selüloz moleküllerinin ortalama polimerizasyon derecesi 1000'ün altına düşmesi kâğıt üretimi açısından istenmeyen bir durumdur. PS'li bir pişirmede daha önce belirtildiği gibi (Brown ve Knowles, 1979) bu çalışmada da PS'lü pişirme sonucunda AQ katkılı pişirmede olduğu gibi verimde ve viskozitede bir miktar artış meydana gelmiş ancak, kappa numarasında bir miktar düşme gerçekleşmiştir.

Daha önce kavak odunun kimyasal analizi gerçekleştirilmiş olup, üretmiş olduğumuz hamurlar için referans olarak kabul edilmiştir. Ön işlemden (oksalik asit, enzim ve bor, etil alkol) sonra elde edilen hamurların; karbonhidrat (holoselüloz), lignin, ekstraktif madde ve sıcak su çözünürlükleri test edilmiştir. Bu analiz sonucunda, ön işlemin odun veriminde ve onun kimyasal bileşenleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Bu aşamada Kraft ile yapılan pişirmelerde, pişirme sonrası hamurlarda kalan holoselüloz, lignin, ekstraktif madde ve sıcak su çözünürlüğüne bakılmıştır.

Tablo 4.1 ve Şekil 5.3'te görüldüğü gibi pişirme parametrelerinden AA ve pişirme süresinin artışına bağlı olarak holoselüloz miktarının çoğunlukla arttığı, bunun da yoğun delignifikasyon sonrası lignin miktarının artması ile karbonhidrat (holoselüloz) miktarının arttığı gözlenmiştir. Yine aynı şekilde optimum pişirme sonrası AQ katkılı pişirmede holoselüloz miktarı çok az artmış, PS katkılı pişirme ise hemen hemen aynı kalmıştır. Yine alkol-benzen çözünürlüğü KK7 % 1,25 bulunmuş olup diğerlerinin hepsi KK2 hariç alkali miktarı ve sürenin artışına bağlı olarak azalmalar görülmüştür. Üretilen hamurların sıcak su çözünürlükleri ise artan alkali ve pişirme sürelerinin artışına bağlı olarak azalmalar görülmüştür. Optimum pişirmeye ilave edilen AQ ve PS de ise KK4'e göre çok az miktarda artış kaydedilmiştir.

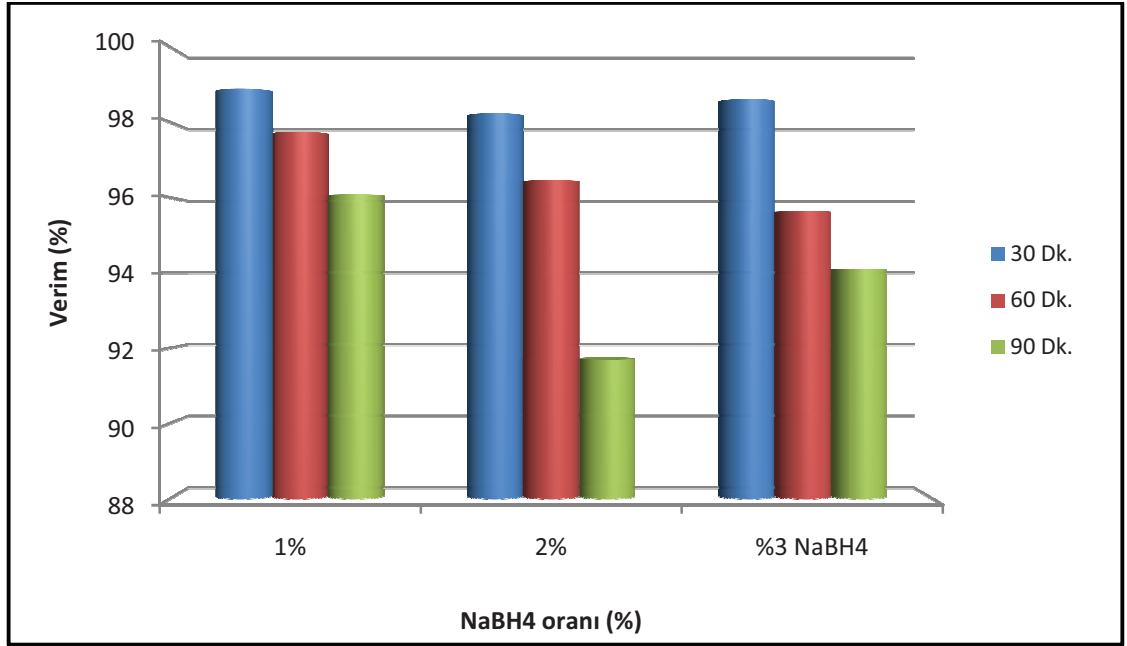
Tablo 4.1'de görüldüğü gibi verimler geleneksel kimyasal hamur verimlerine benzer çıkmıştır. % 18 AA kullanılan pişirmelerde pişirme süresinin artışına bağlı olarak sırası

ile % 13,38 - 6,96 ve 2,86 olarak gerçekleşmiştir. % 20 AA ve 60 dakikalık pişirmede elek artışı % 0,11 diğer 90 ve 120 dakikalık pişirmelerde ise % 0,04 elek artışı çıkmıştır. Elek artıksız bir pişirme gerçekleştirilmiştir. Pişirmeler optimum pişirmenin belirlenmesinde temel oluşturacağından 2 kez tekrar edilmiştir.

Kraft pişirmesinde katalizör olarak ilave edilen sodyum bor hidrür, karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyonuna karşı koruyarak kâğıt hamuru elenmiş verimini artırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi yaparak işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlar.

Viskozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkali çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil gruplar içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir. Diğer yandan bor hidrür indirgenmesiyle selülozun uç grupları da indirgenerek alkali çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir (Lierop ve diğ., 1996). Bununla birlikte ağartılmış selülozun sararma eğilimi de azalmaktadır. Bunun nedeni, sodyum bor hidrürün indirgen uç grupları ve diğer aldehit, keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirmesidir. Sodyum bor hidrürün selüloz kimyasında kullanılması ile karbonhidratların analizinde indirgenmiş olan şekerlerin tanınması kolaylaşır. Lignininin renk gruplarının etkisi nedeniyle sodyum bor hidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır (Leary ve diğ., 1997).

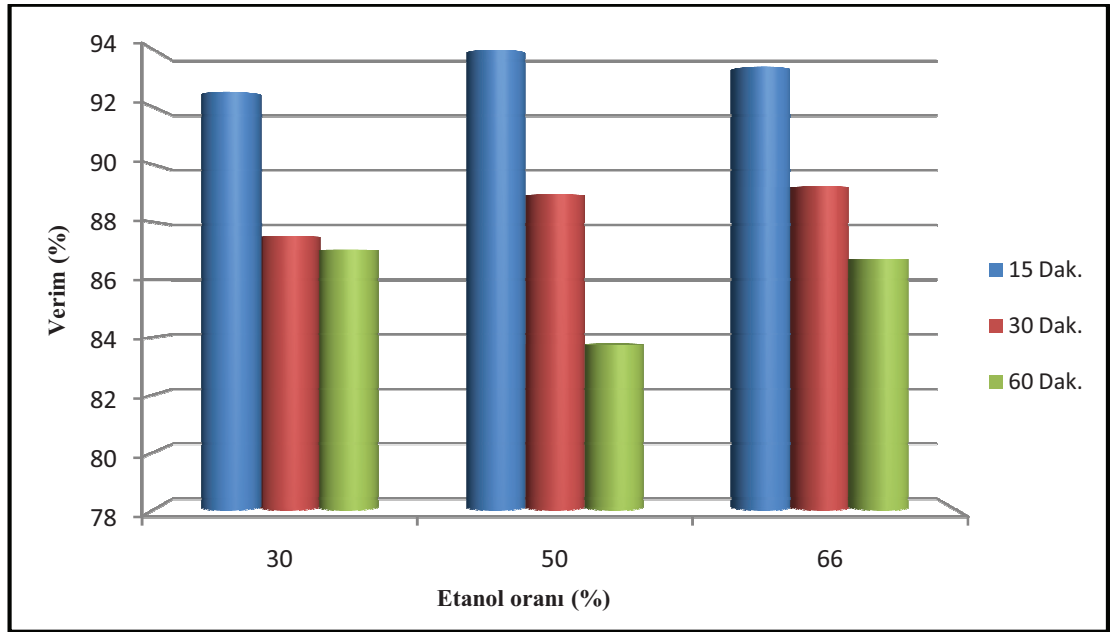
Tablo 4.3 ve Şekil 5.5’de görüldüğü gibi ön hidrolizle işlem sıcaklığı olan 190 °C oldukça yüksek bir sıcaklık olup, 15, 30 ve 60 dakikalık sürelerde hamur verimleri % 90’lar civarına inmiştir. Şeker analizlerinden de görüleceği üzere hemiselülozlar da oldukça yüksek oranlarda uzaklaşmıştır. Yapılan 9 adet pişirme sonrasında şeker miktarı ve verime bakıldığında en uygun koşulun % 50 etanolün kullanıldığı ve 15 dakika süreli pişirmenin en uygun olduğu görülmektedir. Pişirme süreleri 30 dakika olan işlemlere bakıldığında görüleceği üzere genel olarak etanol miktarının artışı ile verimin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.4: NaBH₄ ile ön işlem sonrası verim.

Tablo 4.2 ve Şekil 5.4’ de görüldüğü gibi, NaBH₄ ile yapılan 9 adet işlem sonucunda, ÖB1 numaralı işlem hem uzaklaşan şeker miktarının düşük olması, hem de verim bakımından en yüksek olması, ayrıca işlem süresinin kısa olması enerji maliyetlerini düşüreceğinden dolayı optimum şart olarak seçilmiştir. Ön işlemdeki temel amaç daha yüksek verimli kâğıt hamuru üretimi olduğundan dolayı en yüksek verime sahip olan ÖB1 optimum koşul olarak belirlenmiştir.

Oksidatif ön işlem, karbonhidratları bozunmaya karşı stabilize etmek ve delignifikasyon için hamuru aktive etmek amacıyla yongaların oksitlenmesi işlemidir (Allison, 1985; Parthasarathy, 1987; Samuelson ve Stolpe, 1969; Quick, 1999). Kâğıt hamuru ile ilgili araştırmalarda bugüne kadar kullanılan indirgen kimyasal maddelerden birinin de sodyum bor hidrür olduğunu ve alkali pişirme ortamında selülozun karbonil gruplarının hidroksil gruplarına indirgenebileceğini bildirmektedir (Hafızoğlu, 1982).



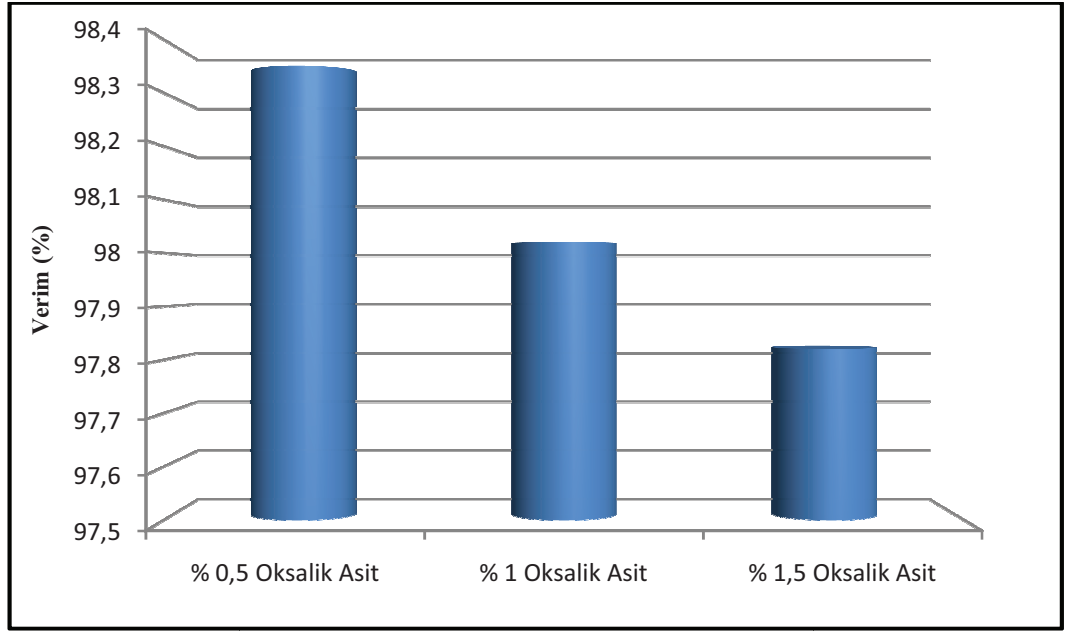
Şekil 5.5: Farklı koşullarda etil alkol ile ön işlem sonrası selüloz oranları.

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

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

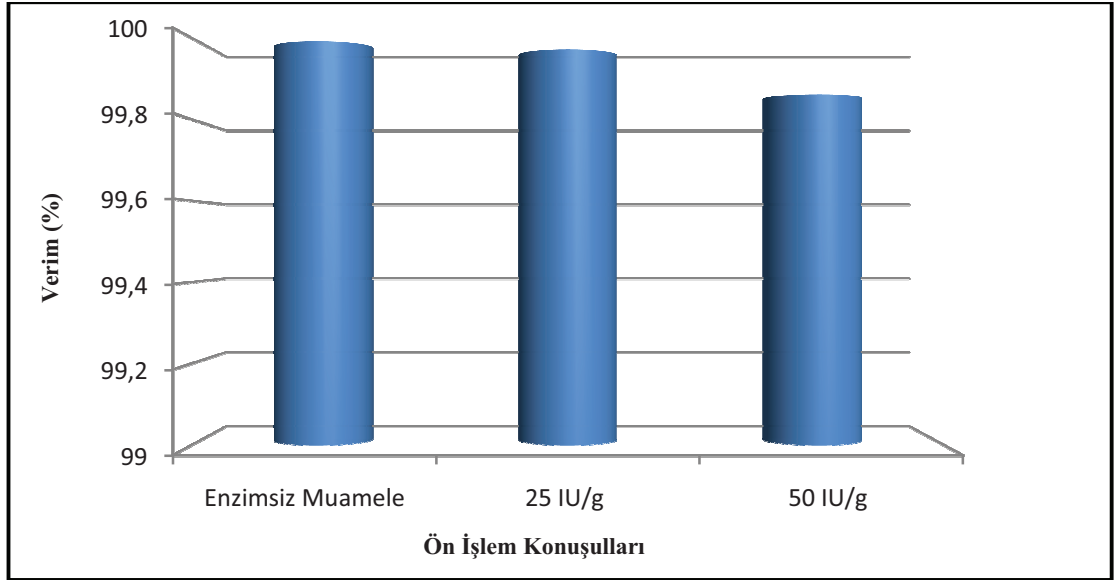
Organosolv (etil alkol) ön işlem işlemleri tipik termokimyasal işlem olarak 160-200 °C sıcaklıkta alkol-su karışımı ile gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak kısmi delignifikasyon ve hemiselülozların hidrolizi gerçekleşmektedir (Aziz ve Sarkanen, 1989; Akgül, 2001; Huijgen ve diğ., 2008; Pan ve diğ.,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

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



Şekil 5.6: Oksalik asit ile 10 dakika işlem ön işlem sonrası verim.

Tablo 4.4 ve Şekil 5.6’ da görüldüğü üzere % 1,5’ luk oksalik asit işlemi sonucunda, odun yongalarına etki edebildiği görülmekte, verim olarak işlemler arasında çok az miktarlarda fark olması nedeni ile optimum şart olarak ÖO3 işlemi seçilmiştir.

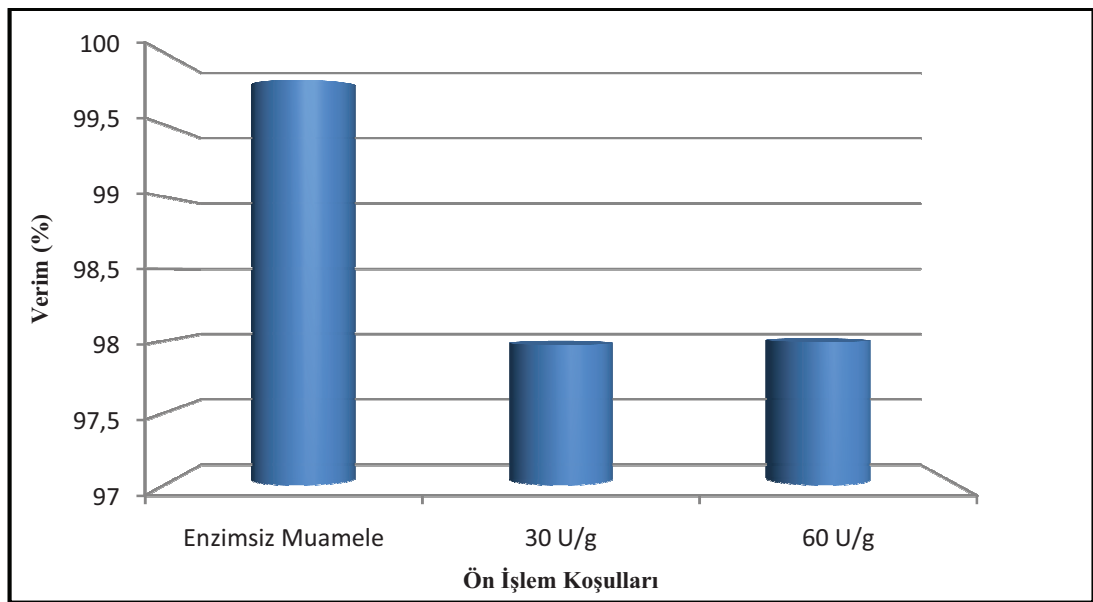


Şekil 5.7: Ksilanaz ile 90 dakika ön işlem ön işlem sonrası verim.

Şekil 5.7: Ksilanaz ile 90 dakika ön işlem ön işlem sonrası verim.’ de görüldüğü gibi ksilanaz enzim uygulama koşullarında denemeler yapılmış ve optimum şartlara

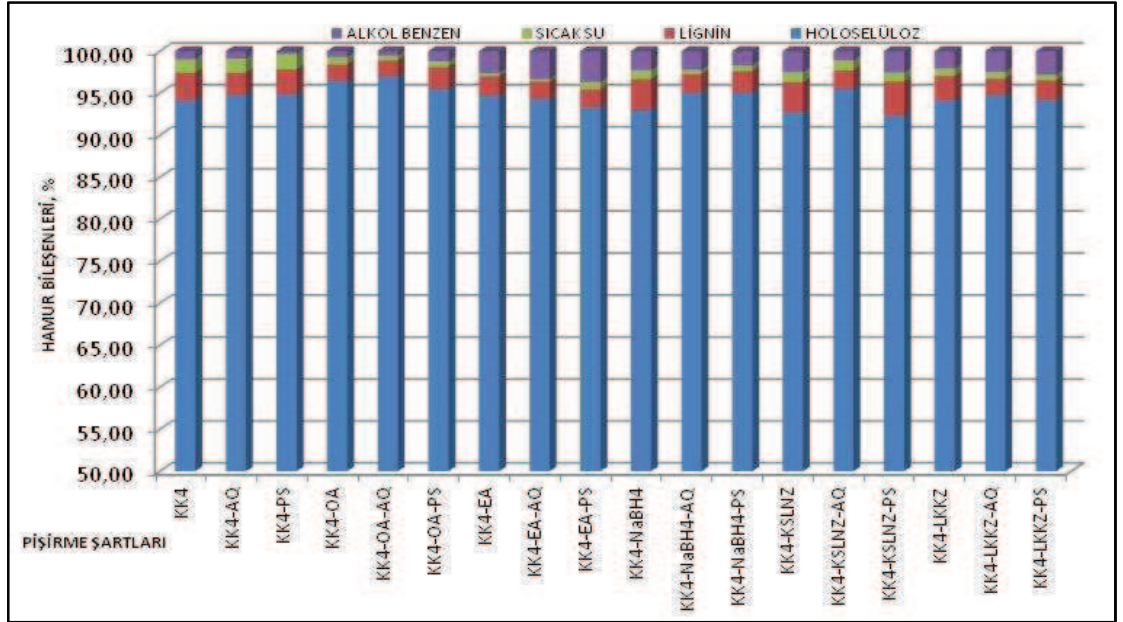
ulaşılmıştır. Önişlem için belirlenen ksilanaz enzim aktivitesine göre çeşitli oranlarda denenerek optimal koşul bulunmuştur. Optimal koşul olan 50 IU/g, pH 8, ve 90 dakika süre yongadan ayrılan şeker miktarı oranına göre seçilmiştir. Lakkaz enziminde optimum koşul olarak ise 30 U/g, sıcaklık 50 °C, pH 6 ve 120 dakika sürelik koşul seçilmiştir. Enzim uygulamaları aşağıda çok geniş şekilde açıklanmıştır.

Enzim ön işlem için belirlenen ksilanaz enzim aktivitesine göre çeşitli oranlarda denenerek optimal koşul bulunmuştur. Optimal koşul olan 50 IU/g, pH 8, ve 1,5 saat süre yongadan ayrılan şeker miktarı oranına göre seçilmiştir. Uygulama koşulu olarak da enzimsiz, 25 IU/g ve 50 IU/g oranlarında, pH 8 ve 9, süre ise 60, 90 ve 120 dakika olarak denenmiştir. Novozyme firmasından temin edilen ve aktivitesi 1000 IU/g belirlenen Pulpyzme HC enziminden seyreltmek koşulu ile elde edilen çözeltilerin pH ayarlanması yapıldıktan sonra tam kuru 100 g olarak tartılan yongaların konulduğu polietilen poşetlere konulmuştur. Çözelti yonga oranı 6/1 olarak belirlenmiştir. Önceden 60 °C ye getirilen su banyosuna hazırlanan polietilen poşetler yerleştirilmiştir. Polietilen poşetlerin delik veya yırtık olmamasına dikkat edilmelidir. Poşetler hava almayacak ve tamamen suya batacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu enzimin en iyi şekilde etki etmesi için önem arz etmektedir. İşlem sonunda polietilen poşetlerdeki çözeltiler alınarak uzaklaştırılan şeker miktarı belirlenmiştir. Şeker analizleri DNS yöntemi ile belirlenmiştir.



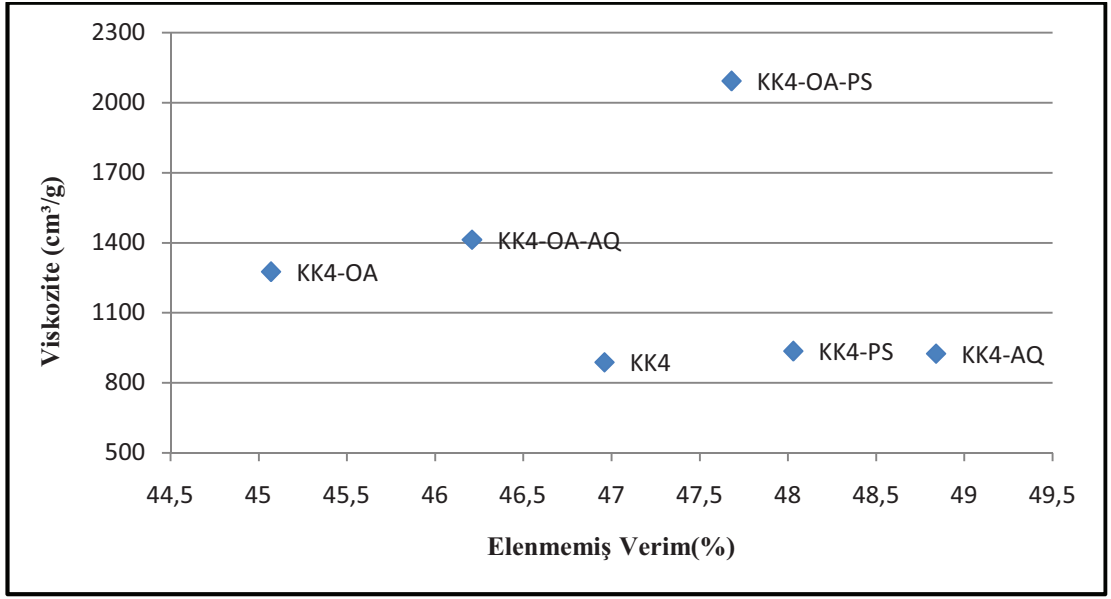
Şekil 5.8: Lakkaz ile 60 dakika ön işlem ön işlem sonrası verim.

Lakkaz enzimini seyreltmek koşulu ile elde edilen çözeltilerin pH ayarlanması yapıldıktan sonra tam kuru 100 g olarak tartılan yongaların konulduğu polietilen poşetlere konulmuştur. Çözelti yonga oranı 6/1 olarak belirlenmiştir. Polietilen poşetlerin delik veya yırtık olmamasına dikkat edilmelidir. Poşetler hava almayacak ve tamamen suya batacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu enzimin en iyi şekilde etki etmesi için önem arz etmektedir. Daha sonra önceden ayarlanan 70 °C ve 50°C sıcaklıklarında ki su banyosuna hazırlanan poşetler yerleştirilmiştir. İşlem sonunda polietilen poşetlerdeki çözeltiler alınarak indirgenmiş şeker (reducing sugar) analizi yapılmıştır. Şeker analizleri DNS yöntemi ile belirlenmiştir. Optimum koşul olarak ise 30 U/g, sıcaklık 50°C, pH 6 koşulu seçilmiştir.



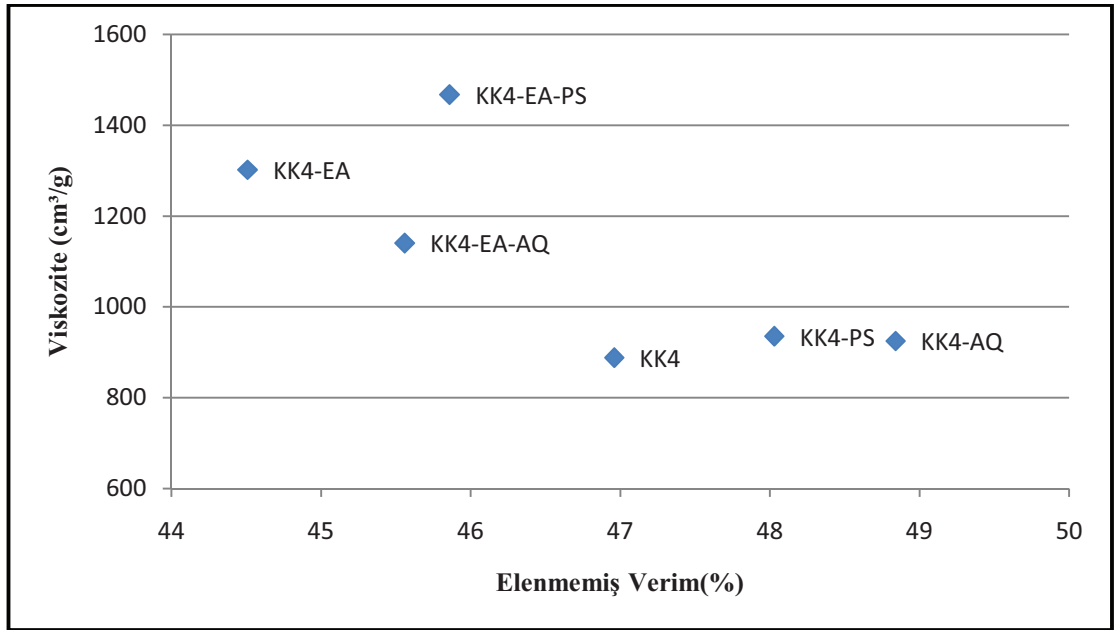
Şekil 5.9: Ön işlem görmüş kraft pişirmelerin bazı kimyasal özellikleri ve çözünürlük değerleri.

Şekil 5.9 incelendiğinde en yüksek holoselüloz oranı KK-OA-AQ (% 97,38) olmuştur. Oksalik asidin yüksek çözücülüğünün yanında antrakinon ilavesi ile yüksek miktarda holoselüloz elde edilmiş olup, buna ilaveten hamurdan yüksek miktarda lignin de uzaklaştırılmıştır.



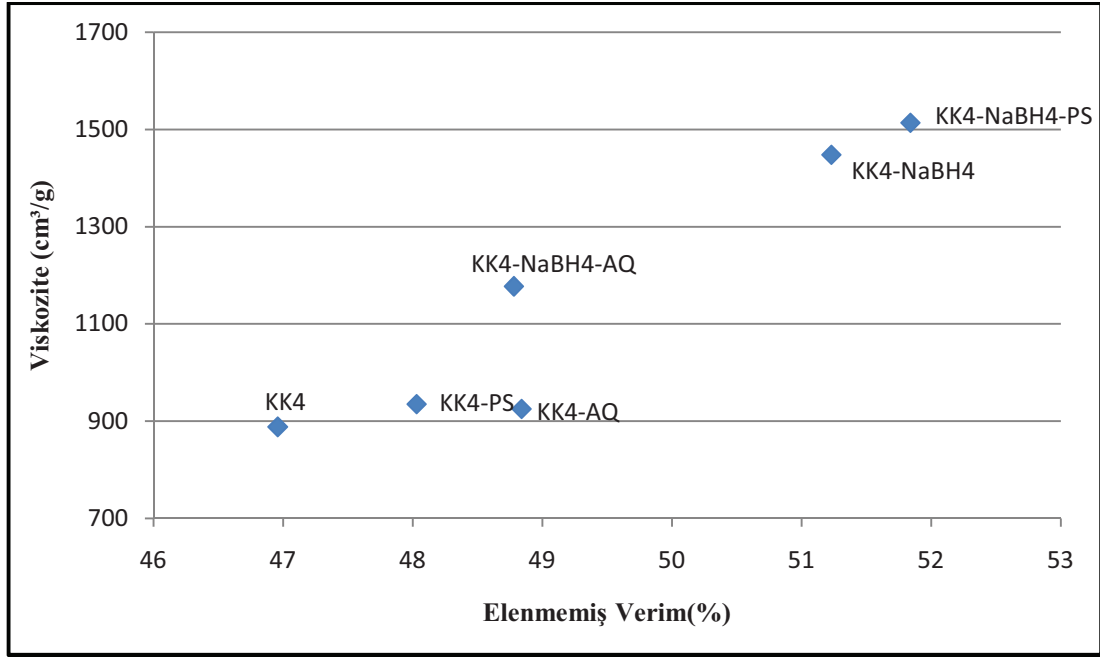
Şekil 5.10: Oksalik asit ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye kraft yöntemleri ile elde edilen hamurların vizkozite değerleri.

Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’ de görüldüğü gibi oksalik asidin ön hidroliz kimyasalı olarak kullanıldığı pişirmelerde etil alkole göre bir miktar daha az kayıp olmasına rağmen hemen hemen optimum şart ve modifiyeleri ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.11: Etil alkol ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye kraft yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri.

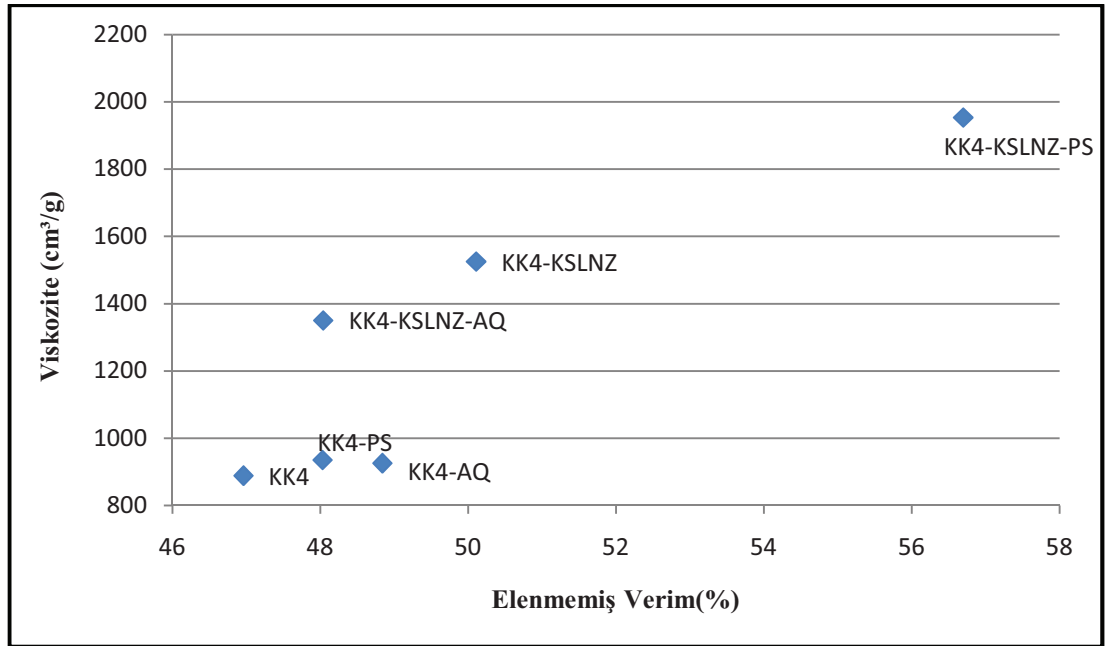
Şekil 5.11’de görüldüğü üzere, etil alkolün kullanıldığı ön hidroliz uygulamasında, hem kraft hem de modifiyesinde yaklaşık olarak % 1,68-3,18 arasında verim düşüşü kaydedilmiştir. Buradaki muhtemel kayıp ön hidroliz sonrası oluşan asitlerin yıkıcı reaksiyonlara yol açmasından dolayı olabileceği düşünülmektedir. Benzer sonuçlar Akgül (2001), tarafından da tespit edilmiştir.



Şekil 5.12: Sodyum bor hidrür ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri.

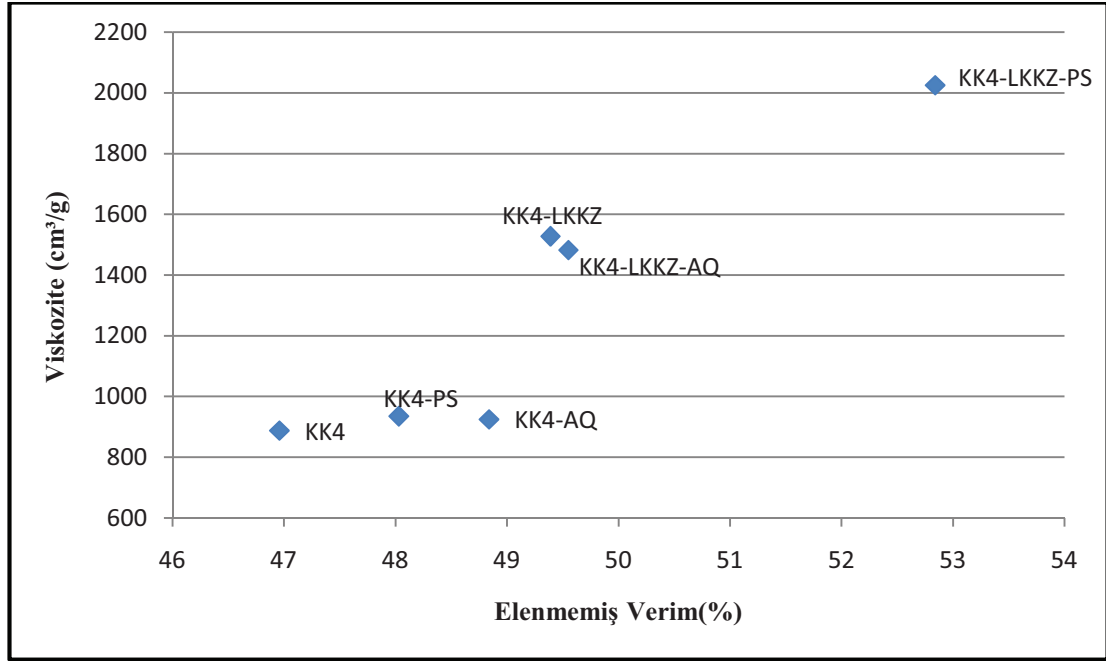
NaBH₄ modifiye Kraft uygulamalarında da AQ kullanılanlarda çok az artış, PS kullanımında ise % 4 oranında artış gerçekleşmiştir. Benzer çalışmalar son dönemlerde kâğıt hamuru üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Akgül, Çöpür, & Temiz (2007), yaptıkları çalışmada, kızıl çamdan (*Pinus brutia Ten.*) elde ettikleri (% 18 AA, % 25 Sülfidite, 90 dk. ve 170 °C) kraft hamuruna %1-2-3 oranlarında NaBH₄ eklemiştir. Sonuç olarak optimum kraft hamurunda % 43,9 verimde viskozite yaklaşık 930 cm³/g, kappa numarası ise 29,6 olmuştur. Optimum olarak belirlenen sodyum bor hidrür (% 2 NaBH₄) ilaveli pişirmede ise verim % 3,2 oranında artarken viskozite yaklaşık 1200 cm³/g, kappa numarası ise 28 olmuştur.

Göknar odunundan Kraft- NaBH_4 ile yapılan pişirmede ilavesiz krafta göre daha yüksek verim elde edilmiştir (Akgül ve Temiz, 2006). Tutuş (2005), buğday saplarından kraft yöntemi ile kâğıt hamuru üretimi sırasında pişirme çözeltisine % 1,5 oranında NaBH_4 ilave edildiğinde hamur veriminin % 2,95 oranında % 1 ilavesi ile % 3,83 oranında arttığını tespit etmiştir. Pettersson ve Rydholm (1961), huş yongalarından kraft yöntemi ile kâğıt hamuru üretimi esnasında pişirme çözeltisine % 2 NaBH_4 ilave edildiğinde toplam hamur veriminin % 52,6'dan % 59,2'ye yükseldiğini tespit etmiştir. Diaconescu and Petrovan (1976), kraft hamuru üretiminde NaBH_4 ilavesinin hamur verimini artırdığını belirtmiştir. Gabir and Khristov (1973), papirus saplarıyla kraft hamuru elde edilirken pişirme çözeltisine % 1,5 NaBH_4 ilave edildiğinde hamur veriminin yaklaşık % 5 oranında arttığını tespit etmiştir. Viskozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkali çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir. Diğer yandan bor hidrür indirgenmesiyle selülozun uç grupları da indirgenerek alkali çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir (Lierop ve diğ., 1996).



Şekil 5.13: Ksilanaz enzimi ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye kraft yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri.

Sodyum bor hidrür kimyasal maddesi, ksilanaz ve lakkaz enzimleri ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri ile toplam verim arasında istatistiksel açıdan çok önemli doğrusal bir ilişki vardır.



Şekil 5.14: Lakkaz enzimi ile muamele edilmiş yongalardan kraft ve modifiye kraft yöntemleri ile elde edilen hamurların viskozite değerleri

Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’ de görüldüğü üzere, enzim uygulamalarında bir miktarda olsa pişirme gücülüğü meydana geldiği görülmektedir. Diğer yandan ksilanaz ve lakkaz enzimlerinin kullanılması ile elek artıklarının arttığı, ancak toplam verimde sırası ile % 3,15 ve % 2,43’lük artışlar meydana geldiği görülmüştür. Diğer bir yandan da viskozite değerlerinde ciddi bir artış meydana gelmiştir. Özellikle polisülfür ilaveli hamurlarda bu artış daha da fazla görülmüştür. Viskozite değerindeki artış kâğıtçılık açısından önemlidir. Bu değerın artması ile kâğıdın mukavemet özellikleri de artmaktadır.

5.1.1. Elde Edilen Hamurlardan Üretilen Kâğıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri

Ön işlem görmüş kavak odunundan kraft ve modifiye kraft yöntemleri ile üretilen hamurlardan yapılan test kâğıtlarının özelliklerini birbirleri ile karşılaştırmak için uygun bir değer olarak kabul edilen 50 ± 5 °SR esas alınmıştır. Farklı ön işlem ve pişirme koşullarında elde edilen hamurlar dövmeye farklı şekilde cevap verdiği için tüm hamurlardan aynı °SR derecesinde hamur elde etmek mümkün olmamıştır. Bu nedenle hamurların artan dövme derecelerinde göstereceği eğilimi inceleyebilmek için PFI dövücüde 3 farklı kademe dövme gerçekleştirilmiştir. Farklı kimyasal maddeler ile üretilen hamurlar 9000 dev/dak. (3. Kademe) dövüldüğü halde

Tablo 4.10'da gösterilen °SR değerlerine ulaşılmıştır. Ön işlem uygulamaları ile hemiselülozun yüksek oranda uzaklaştırılması dövmeyi olumsuz yönde etkilemiştir. Bu çalışma kapsamında, kraft ve modifiyelerinin fiziksel özelliklerden kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi incelenmiştir. Optik özelliklerden ise beyazlık, opaklık ve parlaklık değerleri belirlenmesine rağmen, bu özelliklerden sadece parlaklık değerleri üzerine etkileri aşağıda ayrı ayrı irdelenmiştir.

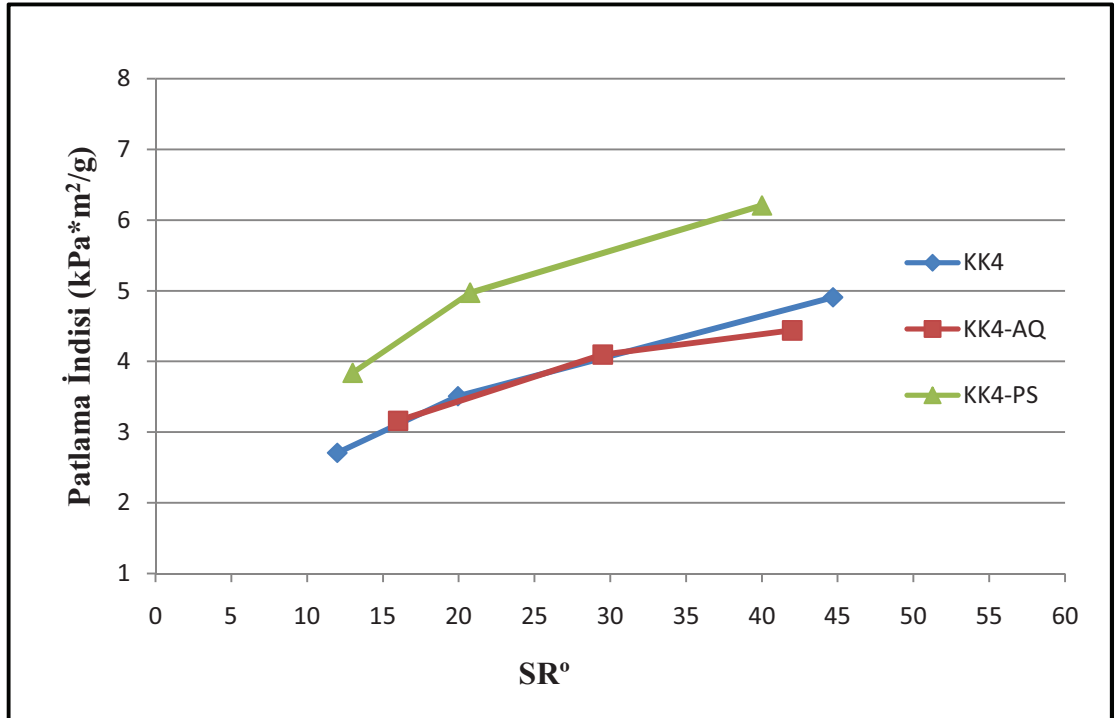
Kavak odunundan kraft ve modifiyeleri ile üretilen hamurlar ve hamurlardan elde edilen kâğıtların fiziksel ve optik özelliklerine ait bulgular, bölüm 4.3' de bulunan Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10, Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13'de verilmiştir.

5.1.1.1. Ön İşlemlili Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Kâğıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde belirlenen kopma patlama indisi değerleri, yukarıda Tablo 4.8,

Tablo 4.9,

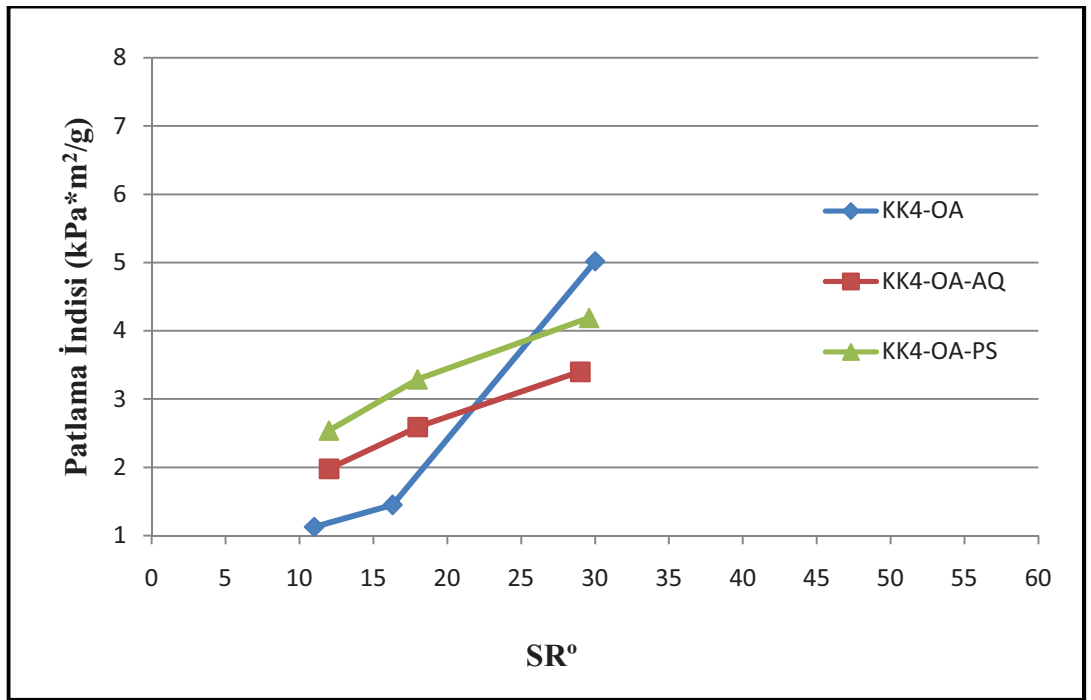
Tablo 4.10' da verilmiştir. Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10' da ve Şekil 5.15'de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 6,21 kPa.m²/g ile KK4+PS ile ulaşılmıştır. Benzer bir çalışma olan beyaz çürüklük mantarı ön işlem uygulamasın da 40 SR° de ki patlama indisi değeri 7,5 kPa.m²/g gibi yaklaşık bir sonuç olarak bulunmuştur (Atik ve İmamoğlu, 2005).



Şekil 5.15: Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin patlama indisi üzerine etkisi.

5.1.1.2. Oksalik Asit Ön İşlemlili Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

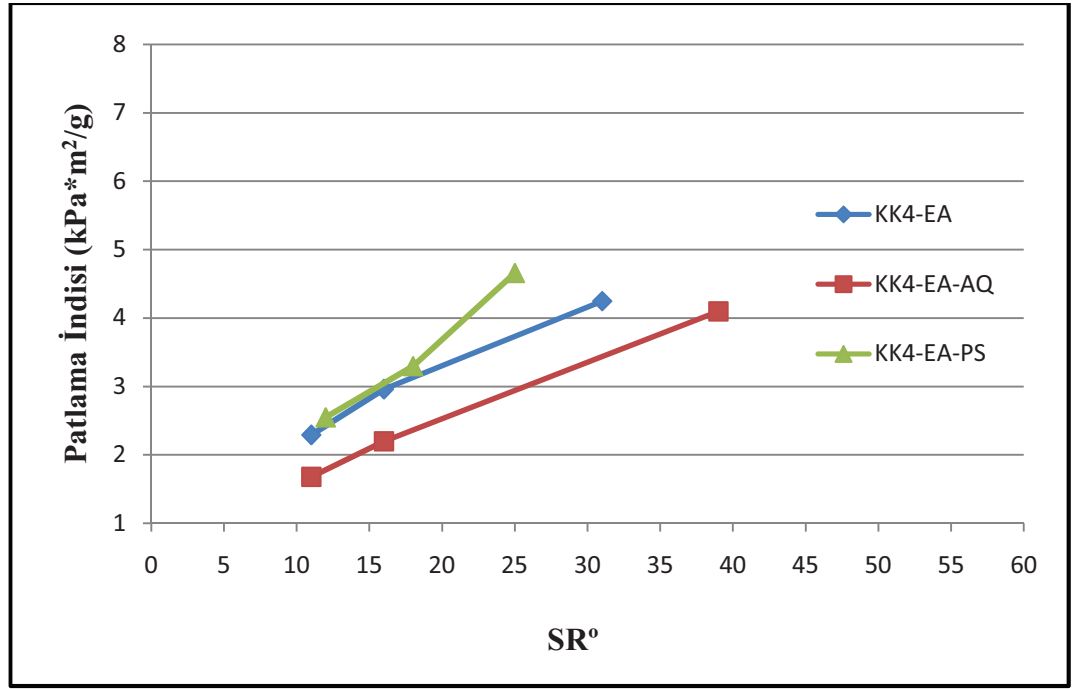
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10' da ve Şekil 5.16'de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan oksalik asit ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 5,02 kPa.m²/g ile KK4+OA ile ulaşılmıştır. Bu eğriye bakacağımız zaman sadece oksalik asit ilavesinin, daha yüksek SR° değerlerinde daha yüksek patlama dirençli kâğıtlar vereceği düşünülmektedir.



Şekil 5.16: Oksalik asit ile işlem uygulanmış kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin patlama indisi üzerine etkisi.

5.1.1.3. Etil Alkol Ön İşlemlili Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

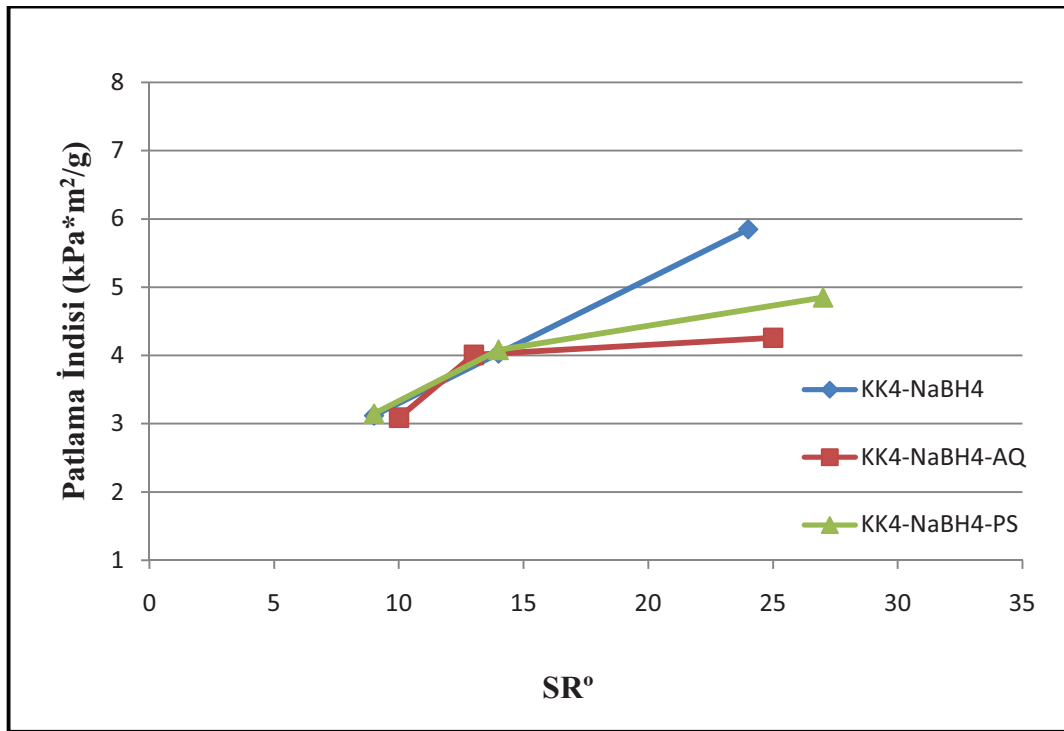
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10’ da ve Şekil 5.17’de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan etil alkol ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 4,66 ile KK4+EA+PS ile ulaşılmıştır. Burada yaklaşık 45 SR° değerinde nispeten paralel bir gelişme olacağı görülmektedir.



Şekil 5.17: Etil alkol ile işlem uygulanmış kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin patlama indisi üzerine etkisi.

5.1.1.4. Sodyum Bor Hidrür Ön İşlemlili Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

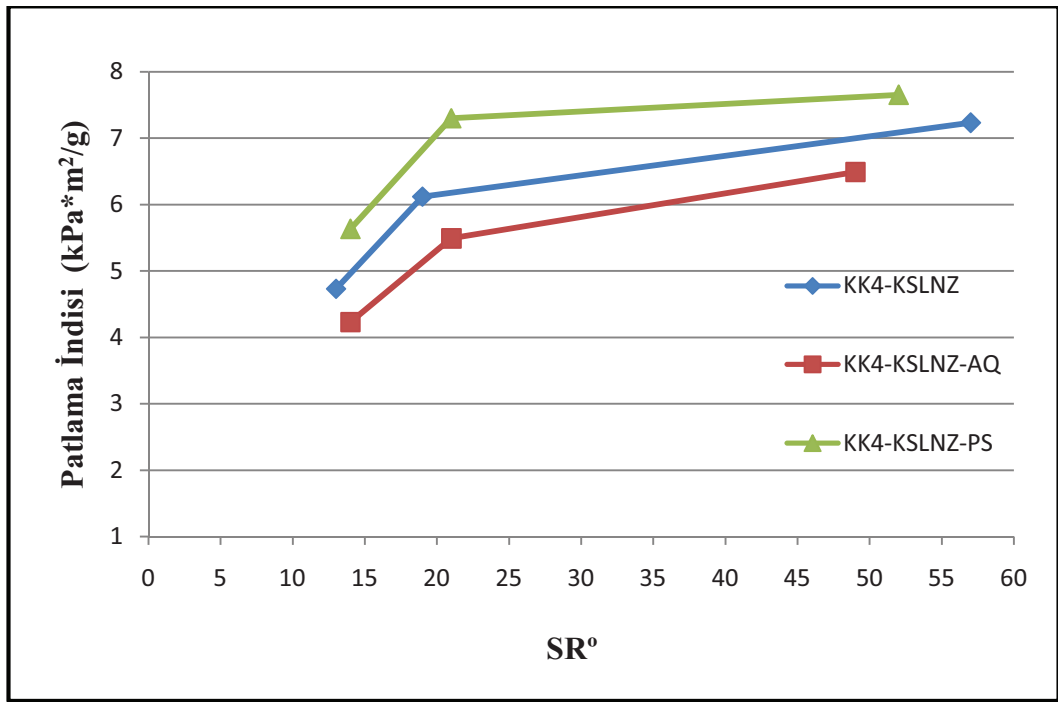
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10 ve Şekil 5.18’de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan sodyum bor hidrür ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 5,85 kPa.m²/g ile KK4+NaBH₄ ile ulaşılmıştır. Grafikte ki eğrinin gidişatına baktığımızda yaklaşık 45 SR° değerinde patlama indisi KK4+NaBH₄ koşulunda en yüksek olması beklenmektedir.



Şekil 5.18: Sodyum bor hidrür ile işlem uygulanmış kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin patlama indisi üzerine etkisi.

5.1.1.5. Ksilanaz Enzimi ile Ön İşlemlili Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

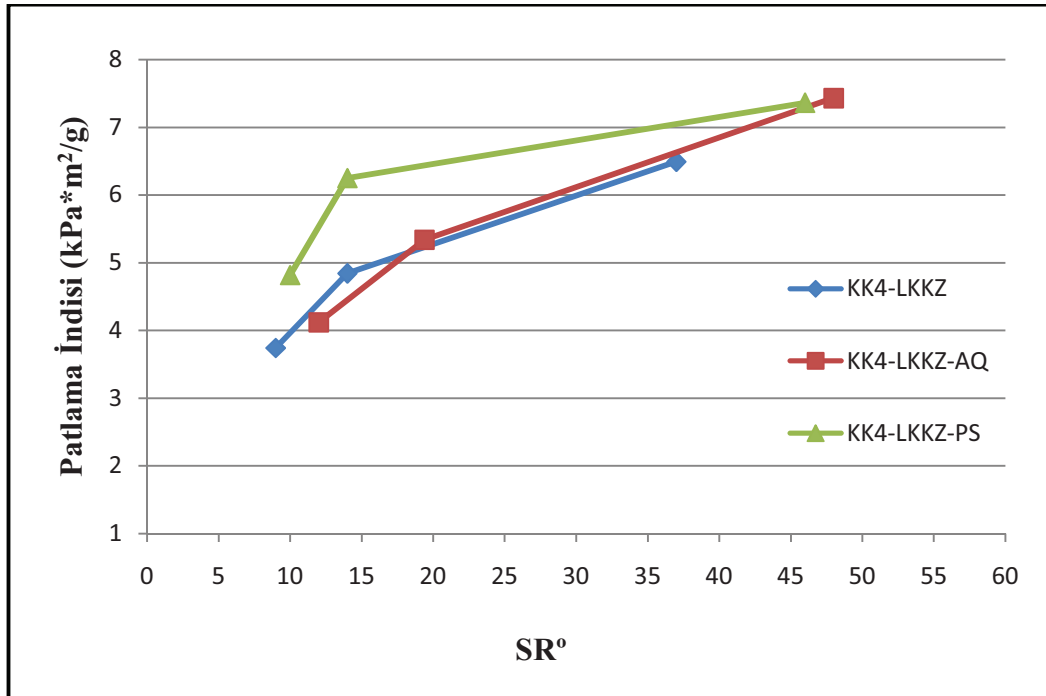
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10’ da ve Şekil 5.19’ de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan ksilanaz enzimi ilaveli pişirmelerin patlama indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 7,65 kPa.m²/g ile KK4+KSLNZ+PS ile ulaşılmıştır. Bu da demektir ki polisülfürün selülozu koruyucu özelliği ile elde edilen kâğıtlarda yüksek patlama direnci gözlemlenmiştir ve olumlu etkisi olmuştur.



Şekil 5.19: Ksilanaz enzimi ile ön işlem uygulanmış kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin patlama indisi üzerine etkisi.

5.1.1.6. Lakkaz Enzimi ile Ön İşlemli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10’ da ve Şekil 5.20’da kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan lakkaz enzimi ilaveli pişirmelerin patlama indisi değeri 15 SR° gibi düşük SR°’ lerde KK4+LKKZ+PS pişirmesinde yüksek iken, yüksek SR° değerlerinde 7,43 kPa.m²/g gibi bir değere ulaşılmıştır ve KK4+LKKZ ve KK4+LKKZ-AQ değerleri ile yakın bulunmuştur. SR° artması ile KK4+LKKZ ve KK4+LKKZ-AQ değerlerinde ciddi bir artış gözlemlenmiştir.



Şekil 5.20: Lakkaz enzimi ile işlem uygulanmış kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin patlama indisi üzerine etkisi.

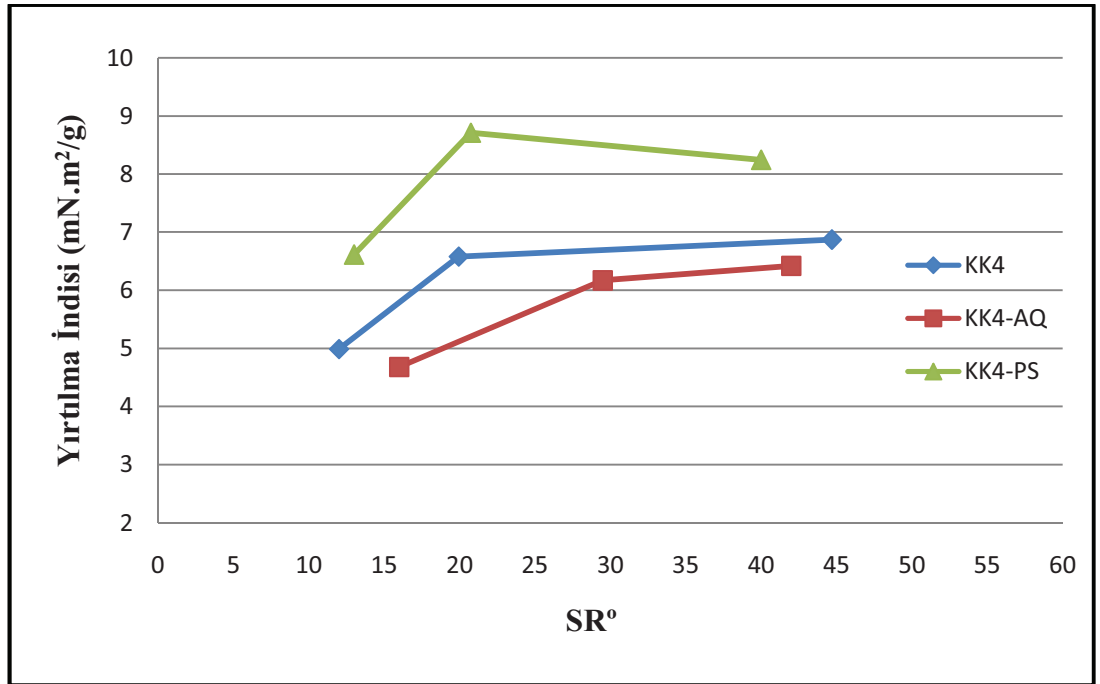
5.1.1.7. Ön İşlemlili Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Kâğıt hamurlarından yapılan standart sayfalar üzerinde belirlenen yırtılma indisi değerleri yukarıda Tablo 4.8,

Tablo 4.9,

Tablo 4.10' da yer almaktadır.

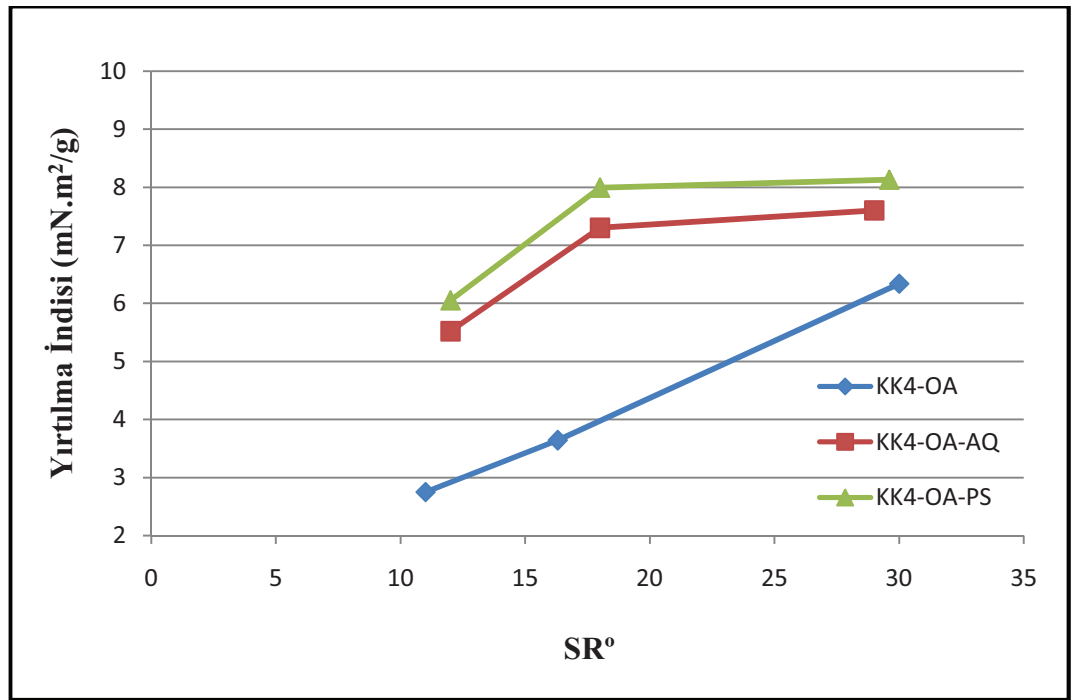
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10' da ve Şekil 5.21' de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 8,21 mN.m²/g ile KK4+PS ile ulaşılmıştır. Patlama ile paralel artış gözlemlenmiştir.



Şekil 5.21: Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin yırtılma değerleri.

5.1.1.8. Oksalik Asit Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

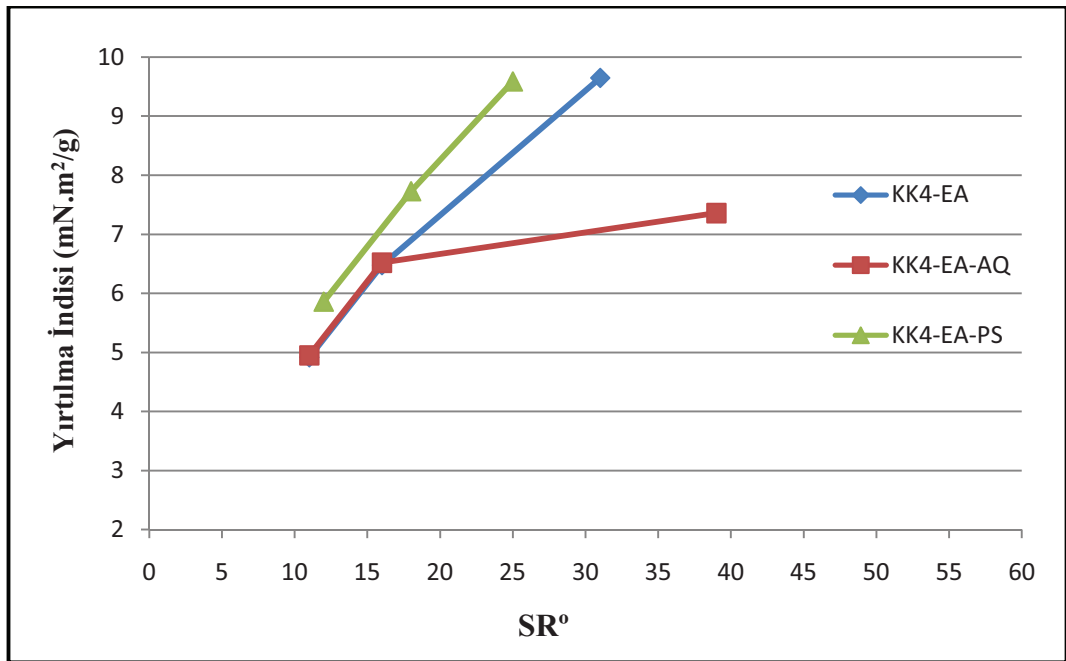
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10’ da ve Şekil 5.22’ de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan oksalik asit ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 8,13 mN.m²/g ile KK4+OA+PS ile ulaşılmıştır. Ancak eğri inceleyeceğimiz zaman, SR°’ nin artması ile birlikte oksalik asit ön işlemlili KK4-OA koşulunun yırtılma direncinde ciddi bir artış meydana geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.22: Oksalik asit ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin yırtılma indisi üzerine etkisi.

5.1.1.9. Etil Alkol Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

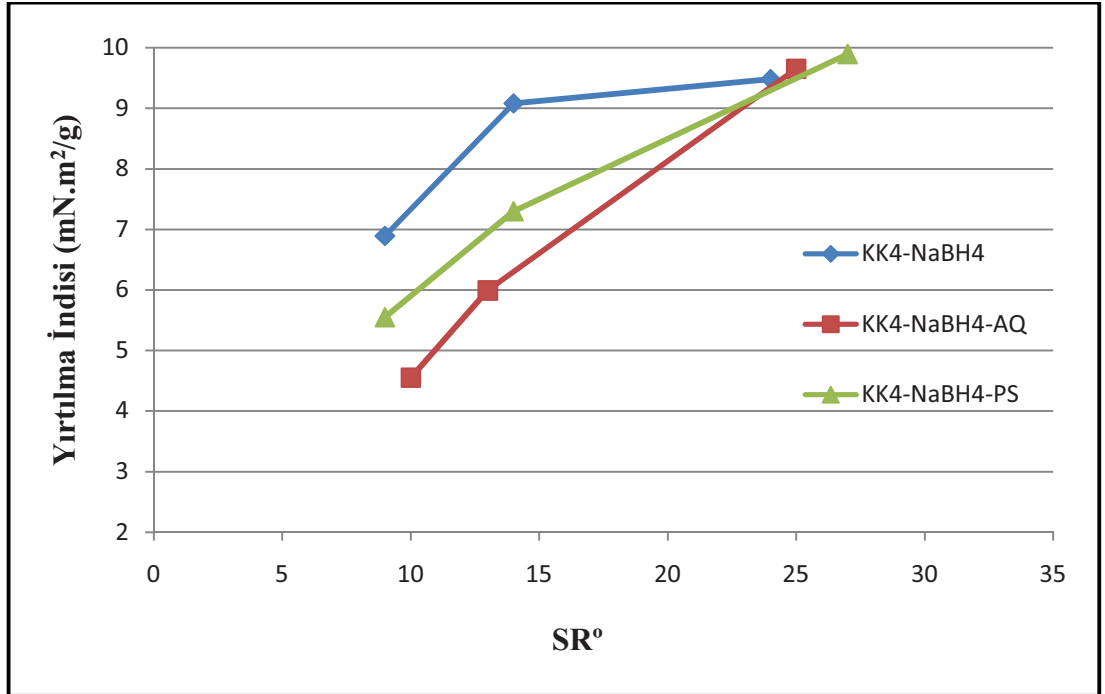
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10' da Şekil 5.23'da kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan etil alkol ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere $9,65 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ ile KK4+EA ile ulaşılmıştır. Şekil 5.23'deki eğri incelendiği zaman PS ilaveli KK4-EA-PS koşulunun, AQ ilaveli KK4-EA-AQ pişirmesine göre çok daha fazla dik açı ile yükseldiği görülmüştür.



Şekil 5.23: Etil alkol ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin yırtılma indisi üzerine etkisi.

5.1.1.10. Sodyum bor hidrür Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

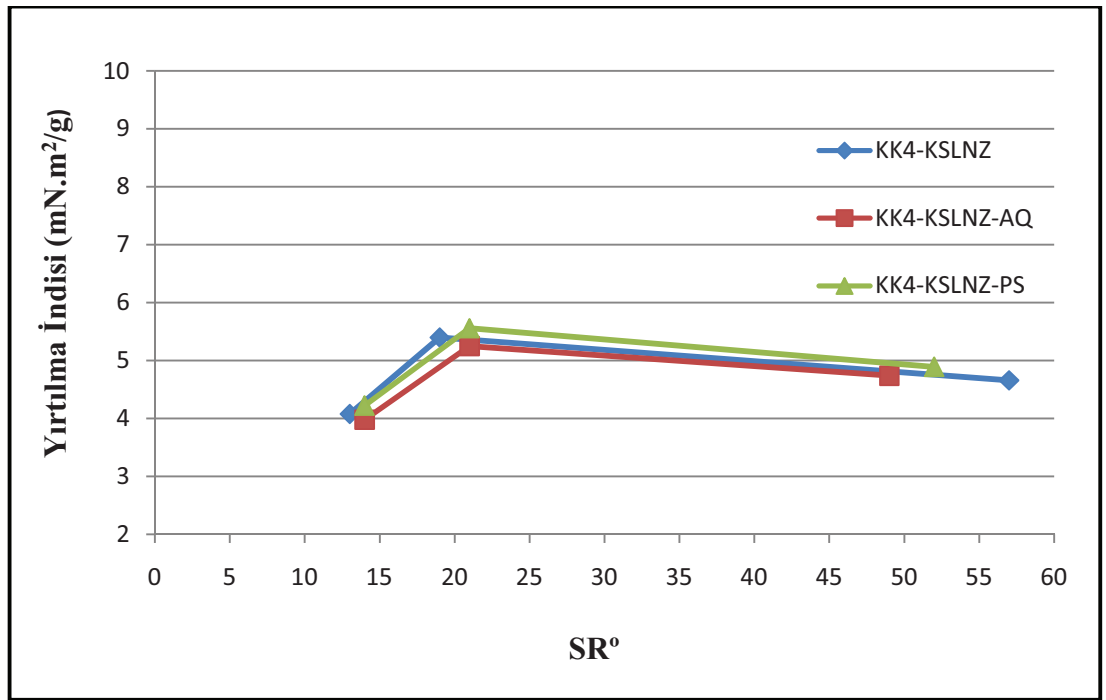
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10’ da ve Şekil 5.24’da kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan sodyum bor hidrür ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 9,84 mN.m²/gile KK4+NaBH₄+PS ile ulaşılmıştır. Polisülfürün selülozu koruyucu özelliğinin yanına soyulma reaksiyonlarını önleyici NaBH₄ kimyasal maddeli ön işlem koşulu bir araya geldiği zaman yüksek yırtılma dirençli kâğıtlar elde edilmiştir.



Şekil 5.24: Sodyum bor hidrür ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin yırtılma indisi üzerine etkisi.

5.1.1.11. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

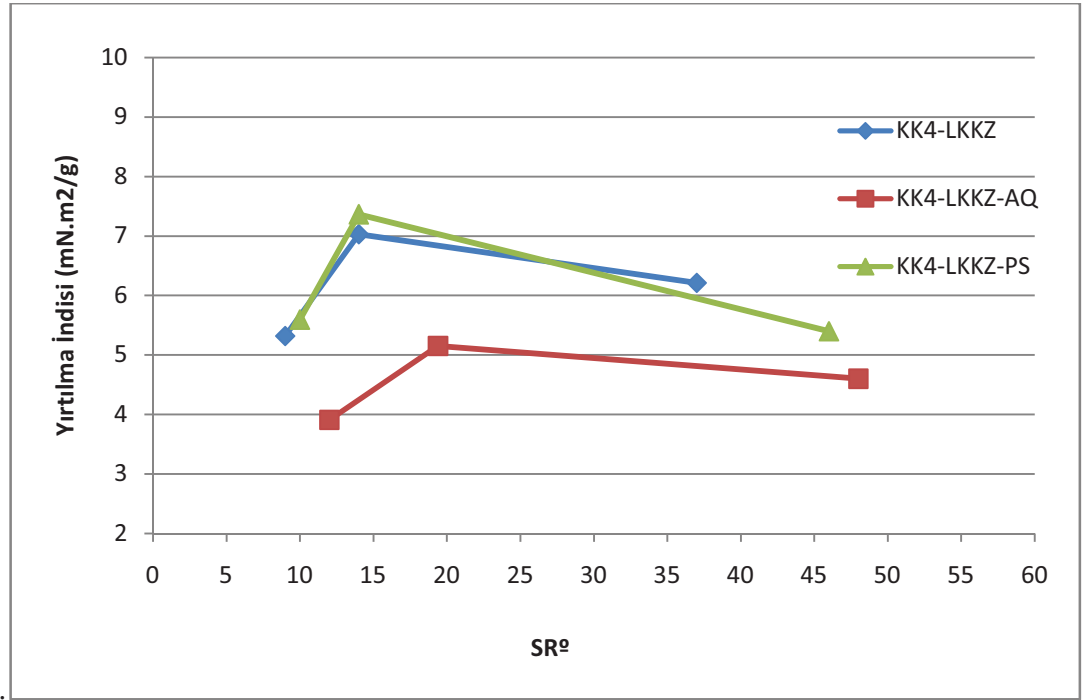
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10’ da ve Şekil 5.25’de Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan ksilanaz enzimi ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 4,89 mN.m²/gile KK4+KSLNZ+PS ile ulaşılmıştır. Sonuç olarak ksilanaz enzimi uygulamasından sonra AQ ve PS’ ün direnç üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 5.25: Ksilanaz enzimi ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin yırtılma indisi üzerine etkisi.

5.1.1.12. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10'da ve Şekil 5.26' da kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan lakkaz enzimi ilaveli pişirmelerin yırtılma indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 6,21 mN.m²/g ile KK4+LKKZ ile ulaşılmıştır.



Şekil 5.26: Lakkaz enzimi ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin yırtılma indisi üzerine etkisi.

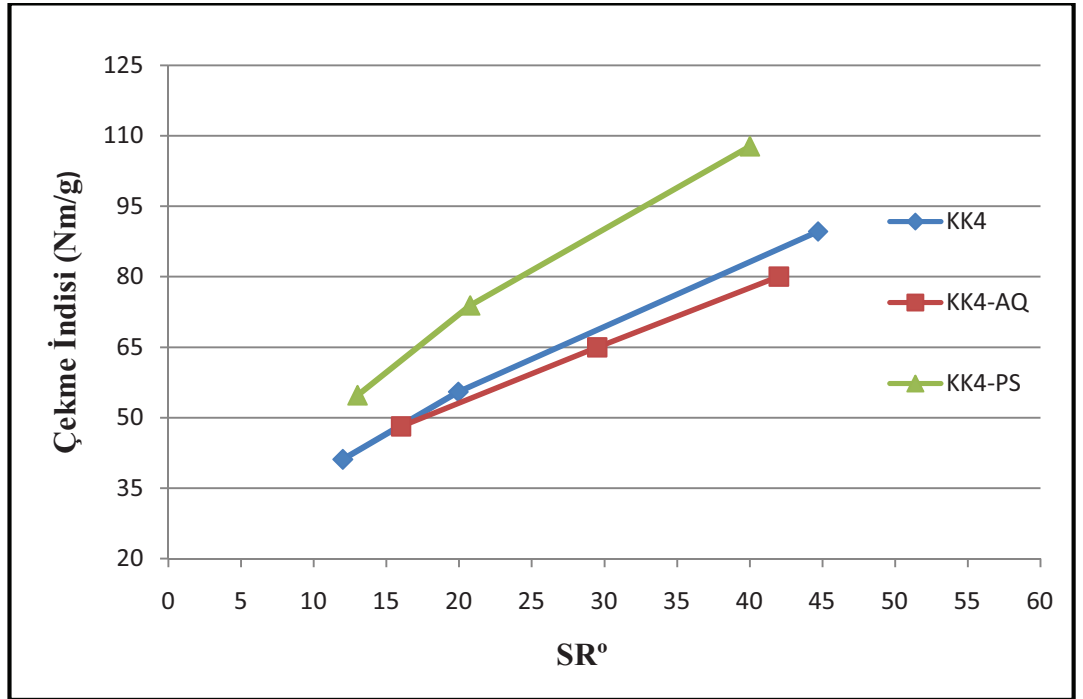
Burada görüldüğü gibi yırtılma indisi, sodyum bor hidrür ve etil alkol ön işlemi ile ciddi oranda artmıştır. Sodyum bor hidrür' ün soyulma reaksiyonlarını önlemesi ve etil alkol ün selülozu koruyucu özelliklerinden dolayı üretilen kâğıtların da yırtılma dirençlerini olumlu yönde etkilemişlerdir.

Benzer bir çalışma olan (*Populus tomentosa*) mekanik yöntem ile üretilmiş % 4 kesafetteki kâğıt hamuruna, 50 °C' de ve pH 7' de 2 U/g lakkaz ön işlemi uygulamışlardır. Sonuç olarak yırtılma indisi enzimsiz hamurdan üretilen kâğıtlarda 8,56 mN.m²/g iken, enzim ön işlemi sonrasında 9,06 mN.m²/g olmuştur (Yu ve diğ., 2012).

5.1.1.13. Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi

Kâğıt hamurlarından yapılan standart sayfalar üzerinde belirlenen yırtılma indisi değerleri yukarıda Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10' da verilmiştir.

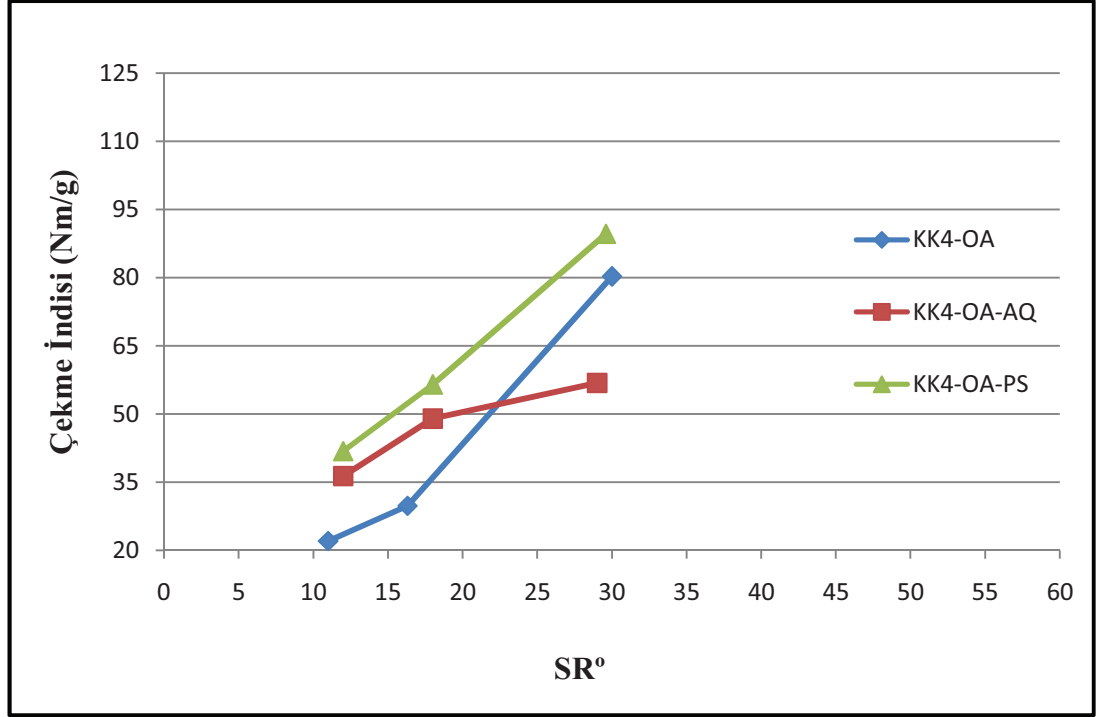
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10' da ve Şekil 5.27'de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin çekme indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 107,76 Nm/g ile KK4+PS ile ulaşılmıştır. Bunun yanında SR° derecesinin artması ile çekme direncindeki artış paralellik göstermiştir.



Şekil 5.27: Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin çekme indisi değerleri.

5.1.1.14. Oksalik Asit Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi

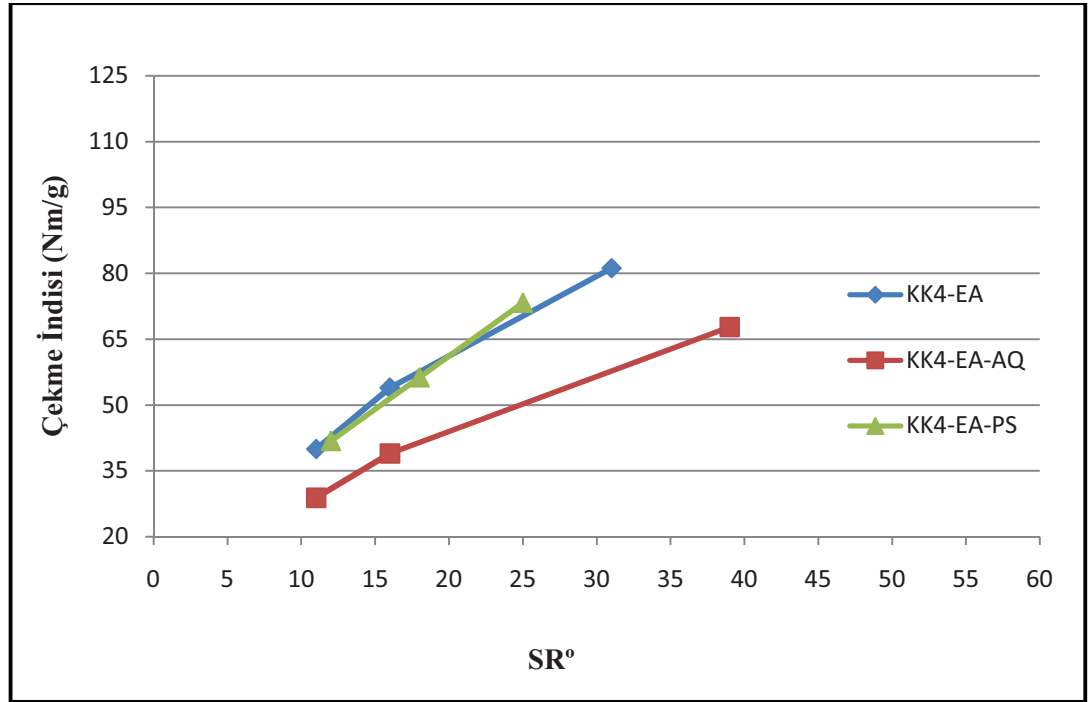
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10’ da ve Şekil 5.28’de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan oksalik asit ilaveli pişirmelerin çekme indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 89,65 Nm/g ile KK4+OA+PS ile ulaşılmıştır.



Şekil 5.28: Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin çekme indisi değerleri.

5.1.1.15. Etil Alkol Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi

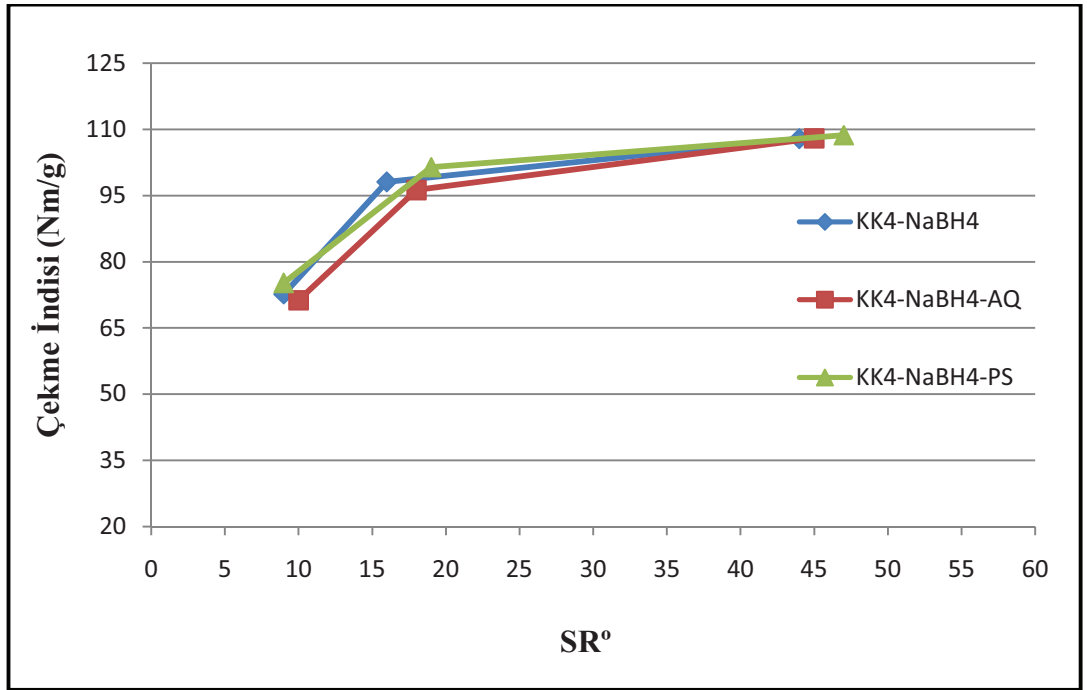
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10’ da Şekil 5.29’ da kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan etil alkol ilaveli pişirmelerin çekme indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 81,19 Nm/g ile KK4+EA ile ulaşılmıştır. SR° derecelerinin artması ile çekme indisi değerlerindeki yükselme her 3 koşulda da paralellik göstermiştir.



Şekil 5.29: Etil alkol ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin çekme indisi üzerine etkisi.

5.1.1.16. Sodyum bor hidrür Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi

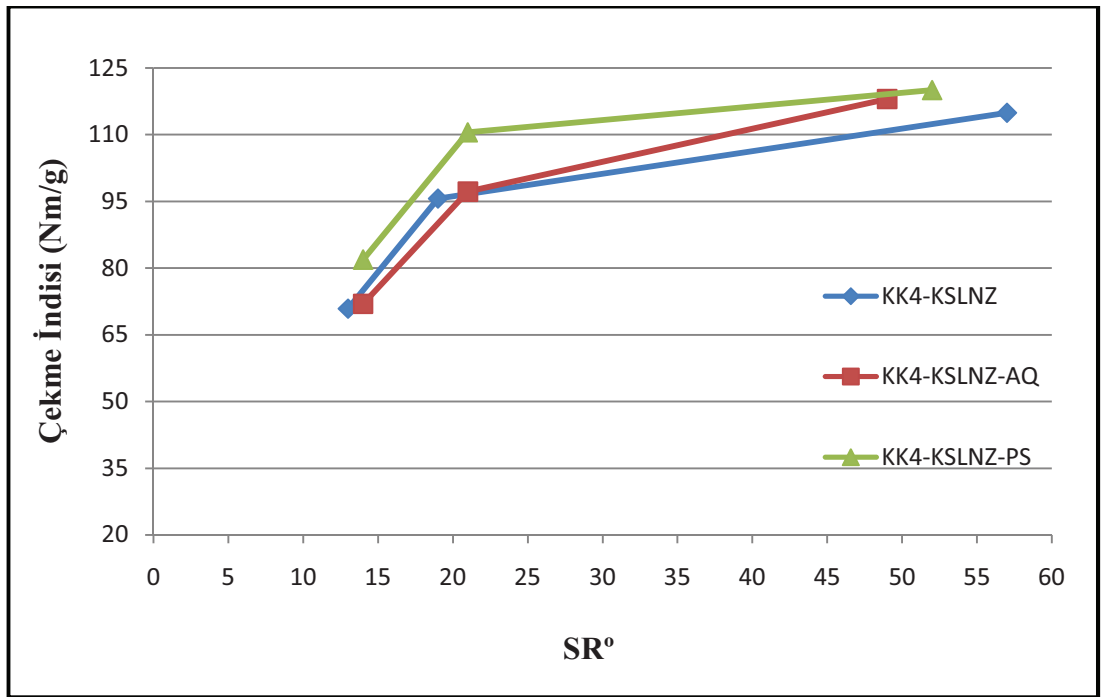
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10’ da ve Şekil 5.30’ da kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan sodyum bor hidrür ilaveli pişirmelerin çekme indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 109,65 Nm/g ile KK4+NaBH₄+PS ile ulaşılmıştır. Yırtılma ve uzama direncinde olduğu gibi çekme direncinde de paralel bir artış gözlemlenmiştir.



Şekil 5.30: Sodyum bor hidrür ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin çekme indisi üzerine etkisi.

5.1.1.17. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi

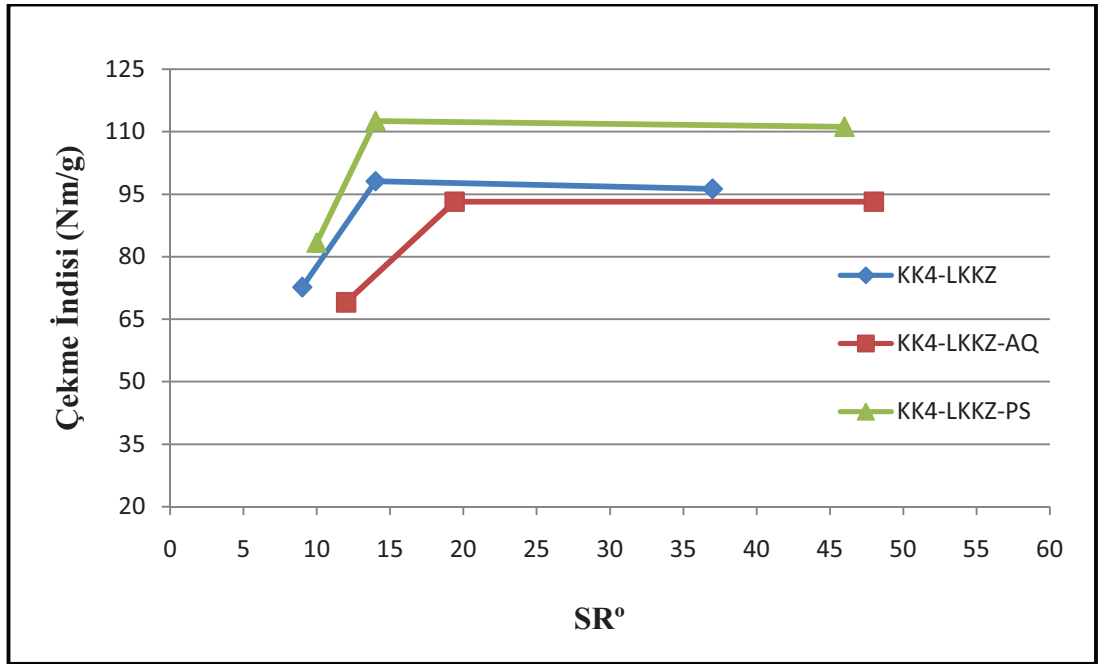
Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10' da ve Şekil 5.31' de Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan ksilanaz enzimi ilaveli pişirmelerin çekme indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 120,02 Nm/g ile KK4+KSLNZ+PS ile ulaşılmıştır. Yırtılma ve uzama direncinde olduğu gibi çekme direncinde de paralel bir artış gözlemlenmiştir.



Şekil 5.31: Ksilanaz enzimi ile ön işlem edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin çekme indisi üzerine etkisi.

5.1.1.18. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Çekme İndisi Üzerine Etkisi

Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10' da ve Şekil 5.32' de Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan lakkaz enzimi ilaveli pişirmelerin çekme indisi değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere 111,14 Nm/g ile KK4+LKKZ+PS ile ulaşılmıştır. Eğriyi incelediğimiz zaman yaklaşık 15-20 SR° derecelerinden sonra artış gözlemlenmemiştir.

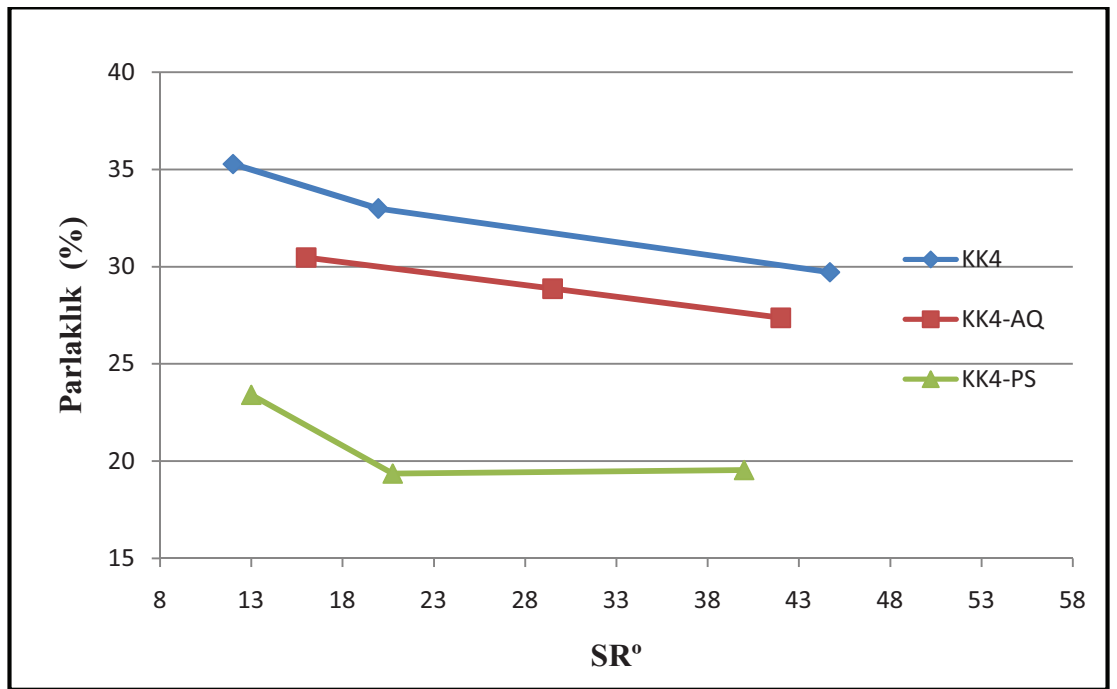


Şekil 5.32: Lakkaz enzimi ile ön işlem edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin çekme indisi üzerine etkisi.

5.1.1.19. Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi

Kâğıt hamurlarından yapılan standart sayfalar üzerinde belirlenen parlaklık değerleri Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13’ de verilmiştir.

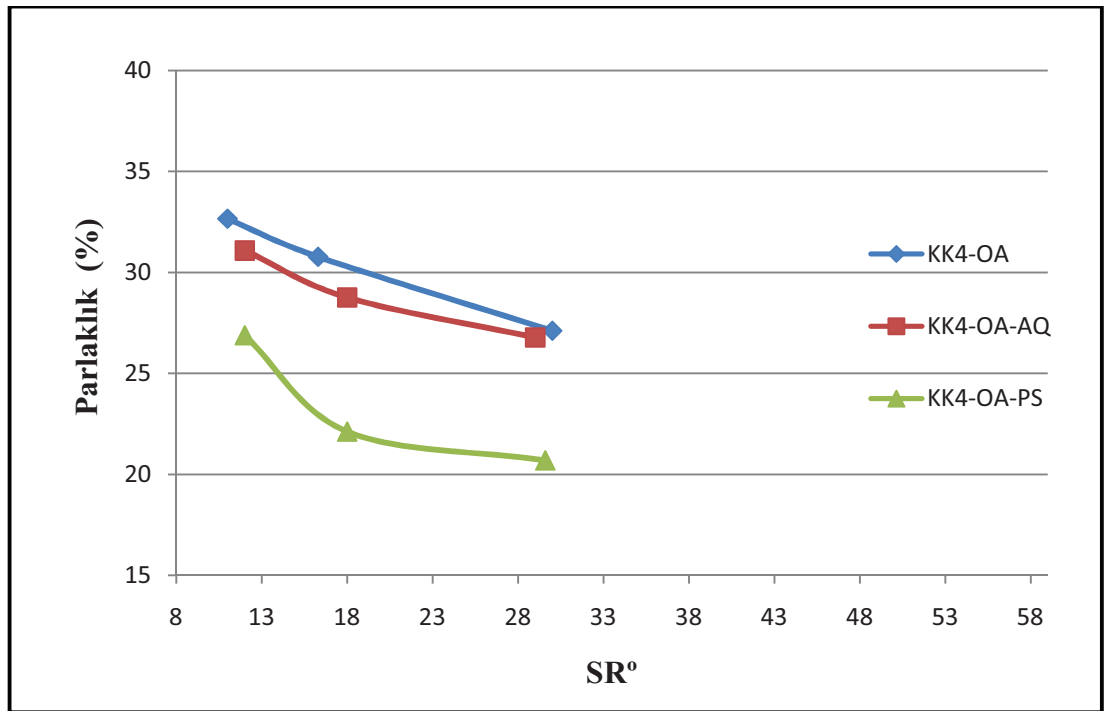
Şekil 5.33’de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere % 29,72 ile KK4 ile ulaşılmıştır.



Şekil 5.33: Kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan AQ ve PS ilaveli pişirmelerin parlaklık değerleri.

5.1.1.20. Oksalik Asit Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi

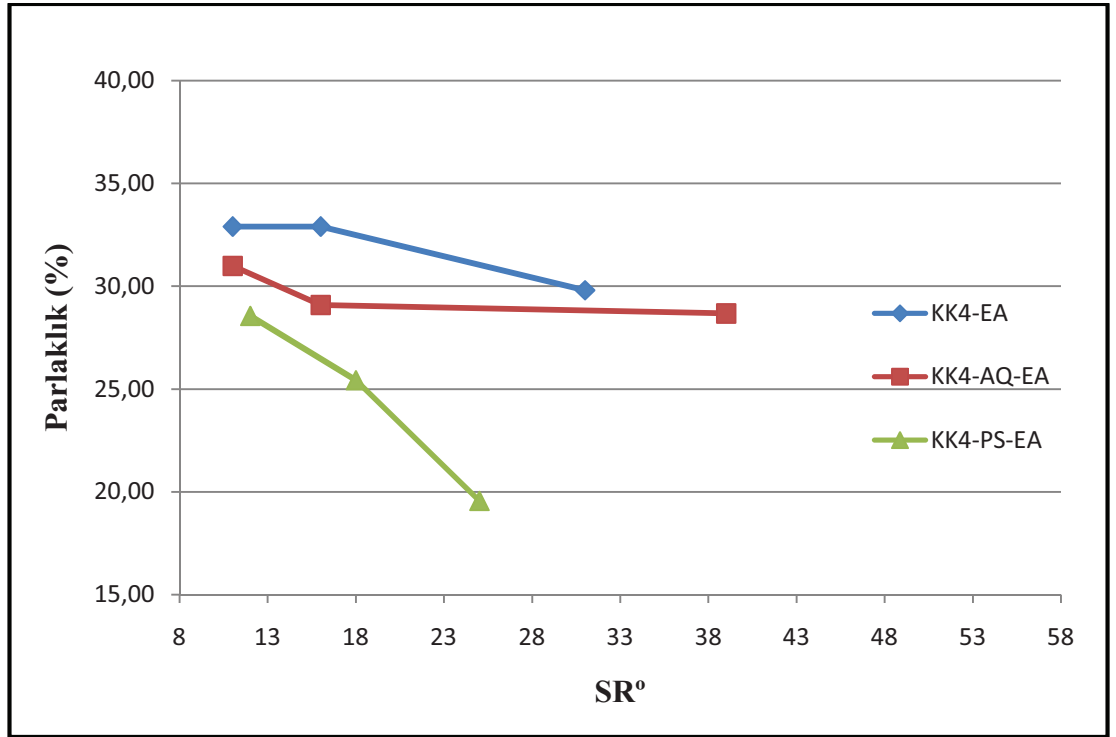
Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13’ de ve Şekil 5.34’ de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan oksalik asit ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere % 31,09 ile KK4+OA+AQ ile ulaşılmıştır. Oksalik asit ile polisülfürün aynı anda kullanılması ile parlaklık ciddi oranda düşmüştür. Aksine AQ’nun kullanılması ile daha açık renkli hamurlar elde edilmiştir.



Şekil 5.34: Oksalik asit ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin parlaklık değeri üzerine etkisi.

5.1.1.21. Etil Alkol Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi

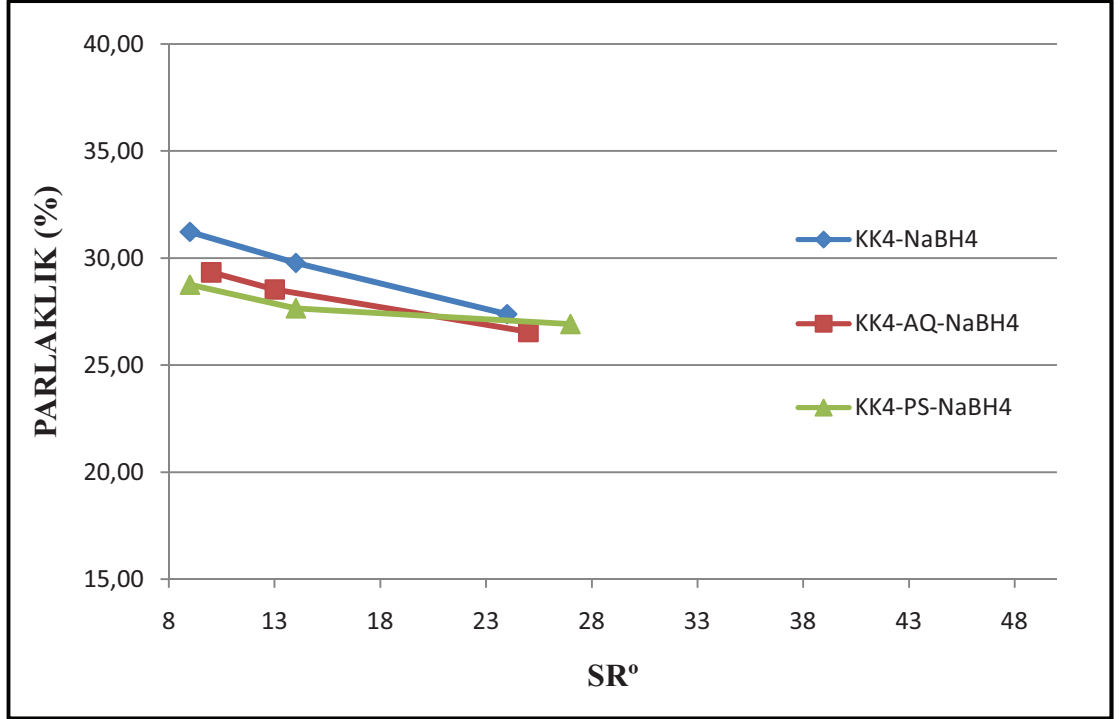
Tablo 4.11 Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13’ de ve Şekil 5.35’ de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan etil alkol ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere % 31,09 ile KK4+EA ile ulaşılmıştır. Polisülfür ilaveli etil alkol ön işlemlili KK4-PS-EA koşulunda SR° artması ile parlaklık yüzdesinde ciddi bir düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 5.35: Etil alkol ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye Kraft pişirmelerinin parlaklık değeri üzerine etkisi.

5.1.1.22. Sodyum bor hidrür Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi

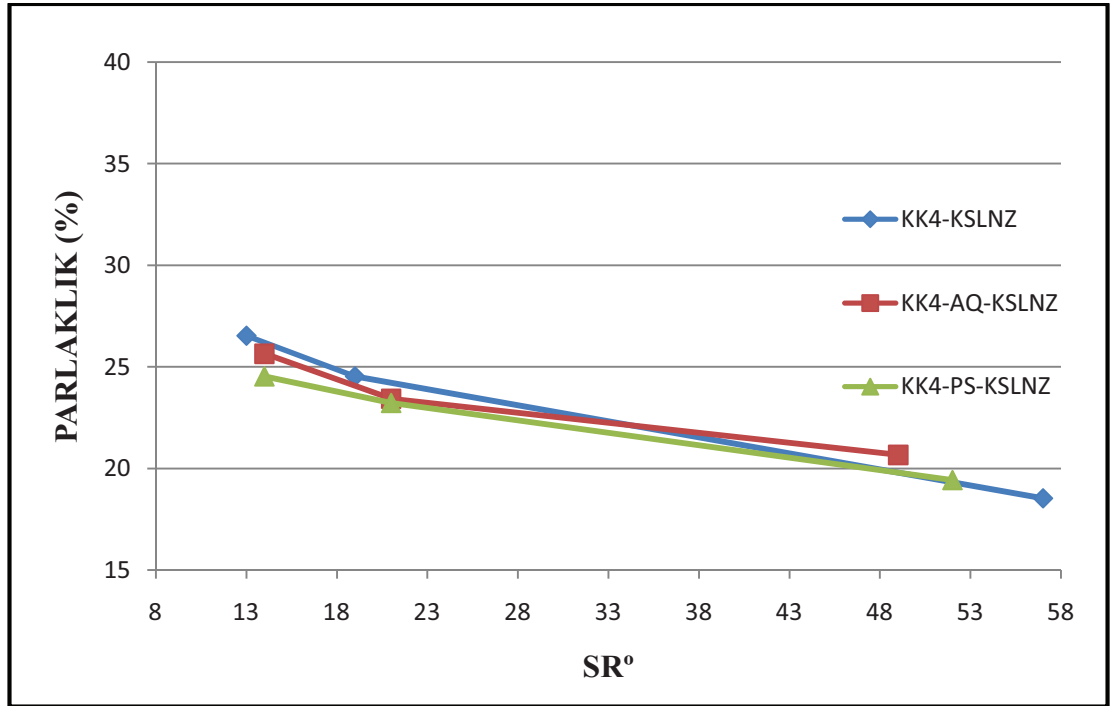
Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13’ de ve Şekil 5.36’ de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan sodyum bor hidrür ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi e yüksek değere % 27,39 ile KK4+ NaBH₄ ile ulaşılmıştır.



Şekil 5.36: Sodyum bor hidrür ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin parlaklık değeri üzerine etkisi.

5.1.1.23. Ksilanaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi

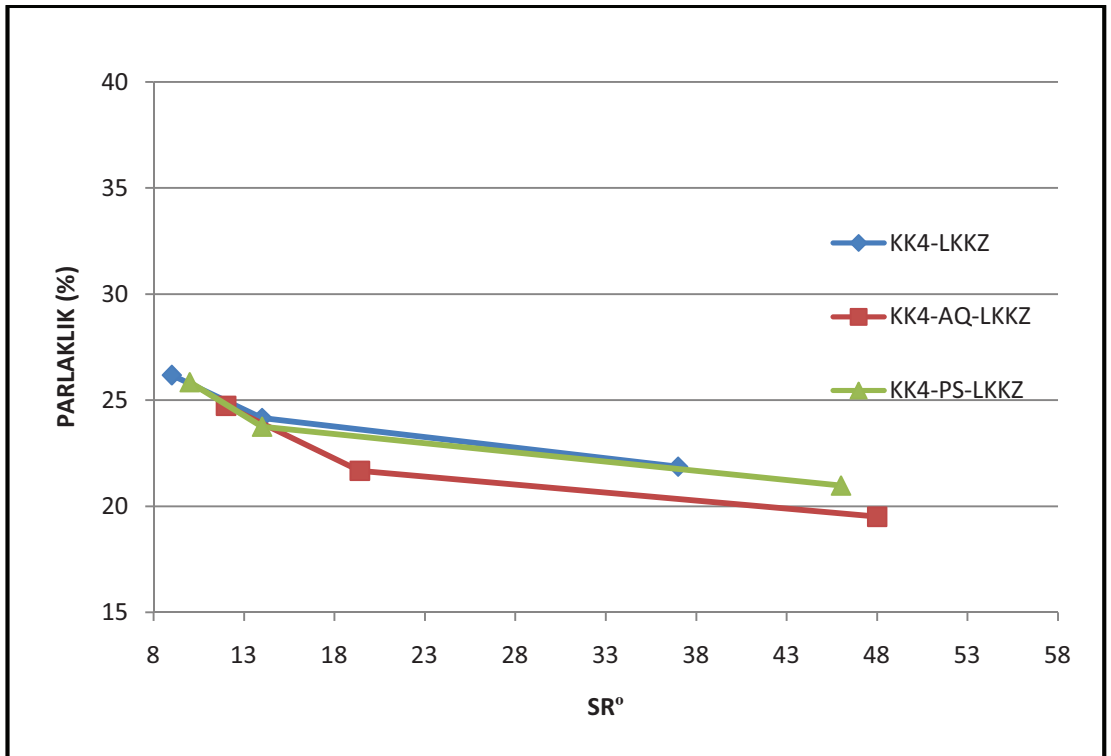
Tablo 4.11 Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13’ de ve Şekil 5.37’ de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan ksilanaz enzimi ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere % 20,67 ile KK4+ KSLNZ+AQ ile ulaşılmıştır. Ancak bu değeri KK4’e göre oldukça düşük bir değerdir. Enzim kullanılan pişirmelerde parlaklık değeri oldukça düşük çıkmaktadır.



Şekil 5.37: Ksilanaz enzimi ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin parlaklık değeri üzerine etkisi.

5.1.1.24. Lakkaz Enzimi ile Ön Muameleli Kraft ve Modifiye Kraft Pişirmelerinin Parlaklık Üzerine Etkisi

Tablo 4.11 Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13’ de ve Şekil 5.38’de kraft optimum pişirme ile modifiyeleri olan lakkaz enzimi ilaveli pişirmelerin parlaklık değerlerinde görüldüğü gibi en yüksek değere % 21,87 ile KK4+ LKKZ ile ulaşılmıştır. SR° derecesinin artması ile parlaklık değerlerinde düşüş görülmüştür.



Şekil 5.38: Lakkaz enzimi ile ön muamele edilmiş kraft ve modifiye kraft pişirmelerinin parlaklık değeri üzerine etkisi.

5.2. SONUÇ

Verim, kappa numarası ve viskozite değerleri açısından ön hidroliz içi NaBH_4 kullanılan pişirmelerinin en uygun ön hidroliz uygulaması olabileceği görülmektedir. Diğer yandan, enzim uygulamalarının toplam verim açısından oldukça iyi sonuç verdiği görülmüştür. Etil alkol ve oksalik asit uygulamalarında ise daha fazla hemiselüloz uzaklaştığı için, ön hidroliz işlemlerinin etil alkol üretimi uygulamaları için uygun olabileceği sonucuna varılmıştır.

Optimum koşulu belirlemek için yapılan 9 adet pişirmenin hamur özelliklerinden verim, viskozite ve kappa numaralarına bakılarak 4 numaralı pişirme (KK4) olan, %18 AA, %25 sülfidite, 170 °C maksimum sıcaklık ve pişirme süresi 60 dk. olan koşul optimum olarak belirlenmiştir. KK4 koşuluna ek olarak antrakinin ilaveli pişirmelerde % 0,1 AQ (KK10), polisülfür ilaveli pişirmede ise % 4'lük PS (KK11) ile 2 adet optimum koşul oluşturulmuştur. Elde edilen hamur verimleri sırasıyla KK4, KK10 ve KK11 için % 46,96, 48,84 ve 48,03 olarak bulunmuş ve polimerizasyon dereceleri ise sırası ile 1318, 1379 ve 1396 olarak belirlenmiştir. Polimerizasyon derecesi genellikle alkali çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil gruplar içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir ve bundan dolayı polimerizasyon değerinin artması ile verim doğru orantılı olarak artmıştır.

Optimum ön hidroliz koşulunu belirlemek için verim ve indirgenmiş şeker analizleri yapılmıştır. Ön hidroliz uygulanan yongaların verimi ve uzaklaştırılan şeker analizi sonuçlarına göre optimum ön hidroliz koşulları belirlenmiştir. Bulunan optimum şartlara, oksalik asit, etil alkol, sodyum bor hidrür, lakkaz ve ksilanaz enzimleri uygulanmıştır.

Ön hidrolizli kraft pişirmelerinde, sodyum bor hidrür kullanıldığında kappa numarası 22,26'dan 31,34'e yükselmiştir. Yine polisülfür kullanıldığında % 0,76 azalmıştır. Diğer yandan AQ kullanıldığında % 12,86 oranında azalmıştır. Etil alkol ve oksalik asitin kullanıldığı pişirmelerde ligninin oldukça fazla miktarda uzaklaştığı görülmektedir.

Ksilanaz kullanılan pişirmelerin kapp numarası (24,48) yüksek değerlerde olmasına rağmen özellikle AQ (14,38) ve sonrasında PS (28,00) kullanılması ile oldukça düşmüştür. Bunun nedeni PS ve özellikle AQ kullanılması ile ligninin hamurdan daha iyi uzaklaştırılmış olması olarak düşünülebilir.

Optimum ön işlem koşulları uygulanarak yapılan modifiye pişirmelerinden elde edilen kâğıtların fiziksel ve optik testleri yapılmıştır. Değerlendirmeler üçlü gruplar halinde ön işlemli, antrakinon ilaveli ve polisülfür ilaveli olarak yapılmıştır.

Polisülfür ilavesinin hemiselülozları tutucu özelliğinden dolayı kraft pişirmesinin de patlama indisi değeri optimum koşula göre 4,91 kPa.m²/g' dan 6,21 kPa.m²/g'a yükselmiştir. Aynı şekilde yırtılma indisinde de polisülfür ilavesi ile 6,87 mN.m²/g'dan 8,24 mN.m²/g'a yükselmiştir. Oksalik ön işlem uygulamasında ise yine polisülfür kullanımı ile uzama yüzdesi % 1,64' den % 2,21' e, yırtılma indisi 6,34 mN.m²/g'den 8,13 mN.m²/g'a yükselirken, tam tersine patlama indisi değeri 5,02 kPa.m²/g' dan 4,19 kPa.m²/g' a düşmüştür. Oksalik asit ön işlemi ile polisülfürün beraber kullanımı ile elde edilen liflerin daha uzun ve esnek ancak lifler arası bağlantının az olduğu düşünülebilir. Yüksek çözücü özelliği olan etil alkol ön işlemi ile elde edilen kâğıtlar da ise polisülfür kullanımı ile polisülfür ilaveli, etil alkol ön işlemli koşulun uzama ve patlama dirençleri yükselirken, yırtılma dirençleri düşmüştür. Sodyum bor hidrür ön işlemlerin de polisülfür kullanımı çok iyi sonuçlar vermiştir. Uzama yüzdesi % 1,80' den %1,95'e, yırtılma indisi 9,59 mN.m²/g'dan 9,89 mN.m²/g'a yükselmiştir. Patlama indisi ise sadece sodyum bor hidrür ön işlemli koşulunda 5,85 kPa.m²/g bulunmuştur. Ksilanaz ön işlemi ile yapılan pişirmelerde de yine en yüksek değerler polisülfür ilaveli pişirmelerde bulunmuştur. Uzama yüzdesi %1'79'dan % 1,99'a, patlama indisi 7,23 kPa.m²/g'den 7,65 kPa.m²/g'a, yırtılma indisi ise 4,66' mN.m²/g'dan 4,89 mN.m²/g'a yükselmiştir. Lakkaz enzimi ön işleminde uygulamasında da durum benzer olmuştur. Polisülfür ilaveli pişirmelerde, uzama yüzdesi % 1,78' den % 1,94' e, patlama indisi 6,49 kPa.m²/g' dan 7,36 kPa.m²/g' a yükselirken yırtılma indisi değerinde 6,21 mN.m²/g ile sadece lakkaz ön işlemli pişirme yüksek bulunmuştur.

Sonuç olarak; tüm pişirmelerdeki en yüksek uzama yüzdesi polisülfür ilaveli kraft pişirmesinde % 2,28, en yüksek patlama indisi polisülfür ilaveli ksilalanaz ön işlem

koşulunda 7,65 kPa.m²/g ve en yüksek yırtılma indisi polisülfür ilaveli sodyum bor hidrür ön işlemleri koşuluunda 9,89 mN.m²/g olarak bulunmuştur.

Kraft ve modifiye işlemlerde elde edilen kâğıtların fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştiğı tespit edilmiştir. Bu da ekonomik açıdan da incelendikten sonra ön hidroliz işlemlerinin sanayi de uygulanabileceğini göstermektedir.

Ön hidroliz kimyasal maddesi olarak sodyum bor hidrür kullanılan pişirmelerin, diğeri uygulamalara göre verim, kappa numarası ve viskozite değeri göz önüne alındığında en uygun ön hidrolizle muamele seçeneğı olmuştur. Diğeri yandan, enzimle muamelenin de uygulanabileceğı özellikle toplam verim bakımından oldukça iyi sonuç verdiği görülmüştür. Etanol ve oksalik asit uygulamalarında daha fazla hemiselüloz uzaklaştığı için, bu ön hidroliz işlemlerinin etanol üretiminde daha uygun olabileceğı söylenebilir. Bunların yanında ön işlem kimyasalı seçimi yapılmadan önce enerji ve tüm ekipman maliyetleri için fayda-maaliyet analizleri yapılmalıdır. Bu da ayrı bir araştırma konusu olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abbas, H., Hiol, A., Deyris, V., Comeau, L., 2002. Isolation and Characterization of an Extracellular Lipase From *Mucor* sp Strain Isolated From Palm Fruit. *Enzyme and Microbial Techonology*, 31, s. 968- 975.
- Abdulkhani, A., Mirshokraie, S.A., Latibari, A.J., 2005. Photostabilization of Bagasse Chemimechanical Pulp Through Acetylation in Liquid Phase. *Iranian Polymer Journal*, 14(9), s. 831-41.
- Ahmad, S., Jain, R., Mediratta, R., Prasad, K.D., Aror, S.S., 2006. Enzymatic treatment on chemical pulp in beating/ refining process- An attempt towards energy conservation. *IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association*, 18(3), s. 127-32.
- Aira, S.K., Kilal, Kilal, A., Imanaka, 1983. Cloning and Expression of Thermostable α -Amylase Gene from *Bacillus stearothermophilus* in *Bacillus stearothermophilus* and *Bacillus subtilis*. *Applied and Environmental Microbiology*, s. 1059-65.
- Akgül, M., 2001. *Kavak Odunundan Etanol-Su Yöntemiyle Çözünebilir Selüloz Elde Edebilme Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi*. Trabzon: K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akgül, M., Çöpür, Y., Temiz, S., 2007. A comparison of kraft and kraft-sodium borohidrate brutia pine pulps. *Elsevier*, s. vol. 42, page 2586–2590.
- Akgül, M., Temiz, S., 2006. Determination of Kraft-NaBH₄ Pulpig Condition of Uludağ Fir (*Abies bornmuelleriana* Mattf.). *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 13(9), s. 2493-97.
- Allison, R.W., 1985. *Oxidative pretreatment with Hydrogen peroxide prior to Alkaline pulping*. Phd Thesis NCSU.
- Anonim, 1992. Tappi Journal Test Methods. Atlanta, Georgia, USA, 1992. Tappi Press.
- Aoki, K., Miyamoto, K., Murakami, S., Shinke, R., 1995. Anaerobic Synthesis of Extracellular Proteases by The Soil Bacterium *Bacillus* sp. AM-23: Putrification And Characterization of The Enzymes. *Soil Biol. Biochem*, 27(11), s. 1377-82.
- Atik, C., İmamoğlu, S., 2005. Odun yongalarından beyaz çürüklük mantarı ile ön işlem yapılmasının, polisülfür antrakinon kraft kâğıt hamurunun dövme ve kâğıt özelliklerine etkisi. *İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi*, (94-102).

- Atik, C., İmamoğlu, S., 2006. Odun yongalarının beyaz çürüklük mantarı ile ön işlem yapılmasının polisülfür antrakinon kraft hamurunun dövme ve kâğıt özelliklerine etkisi. *İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi*, 56(2), s. 94-107.
- Aziz, S., Sarkanen, K., 1989. Organosolv pulping – a review. *Tappi Journal*, (72), s. 169-75.
- Bailey, J.E., Ollis, D.F., 1987. Biochemical Engineering Fundamentals. Editör *International Student Edition*. 1st. baskı syf.39-50.
- Bajpai, P., Bajpai, K.P., 1987. High- Temperature Alkaline α -Amylase from *Bacillus licheniformis* TCRDC-B13. *Biotechnology and Bioengineering*, 33, s. 72-78.
- Bajpai, Pratima, Mishra, Shree, P., Om, P., 2006. Use of enzymes for reduction in refining energy. *Laboratory studies; Kumar, Sanjay, Bajpai, Pramod K. Tappi Journal*, 5(11), s. 25-32.
- Banerjee, U.C., Sani, R.K., Azmi, W., Soni, R., 1999. Thermostable Alkaline Protease from *Bacillus brevis* and its Characterization as a Laundry detergent Additive. *Process Biochemistry*, (35), s. 213-19.
- Bensend, D.W., 1975. *Wood Technology Forestry 380*. Ames, Iowa: Depertman of Forestry Iowa State University.
- Birler, A.S., 2009. Endüstriyel Orman Ağaçlandırmaları. 4. , s. 1-5.
- Black, C.C., 2001. Study of Oksalik Acid as a Pretreatment for mechanical Pulping in Papermaking.
- Brown, G.W., Knowles, S.E., 1979. Application of Anthraquinoneto Kraft and Polysulfide Pulping. Tokyo, Japan, 1979.
- Bujanovic, B., Cameron, J.H., Yılğör, N., 2003. Comparative studies of kraft and kraft-borate pulping of black spruce. *Journal of Pulp and Paper Science*, 6(29), s. 190-96.
- Bujanovic, B., Cameron, J.H., Yılğör, N., 2004. Some properties of kraft and kraft-borate pulps of different wood species. *Tappi Journal*, 6(3), s. 3-6.
- Casey, J.P., 1979. *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*. 1st ed. New York, USA: John Wiley and sons.
- Chefetz, B., Chen, Y., Hadaar, Y., 1998. Purification and characterization of laccase from *Chaetomium thermophilum* and its role in humification. *Appl. Environ. Microbiol.*, (Vol.64), s. 3175-79.
- Chen, X., Whitmire, D., Bowem, J.P., 1996. Xylanase Homology Modeling Using The Inverse Protein Folding Approach. *Protein Science*, (5), s. 705- 708.

- Christov, L.P., Akhtar, M., Prior, B.A., 1996. Impact of Xylanase And Fungal Pretreatment on Alkali Solubility And Brightness of Dissolving Pulp. *Bioleaching of Sulphite Pulp*, 50, s. 579-82.
- Courchene, C., 1998. The Tried, The True, and The New-Getting More Pulp from Chips; Modifications to The Kraft Process for Increased Yield. *IPST, Technical Paper Series*, (10).
- Çöpür, Y., Kiemle, D., Stipanovic, A., Koskinen, J., Makkonen, H., 2003. ¹H-NMR spectroscopic determination of carbohydrates and yield in Pine and Maple pulps. *Paperi Puu*, 85(3), s. 158-62.
- Demain, A.L., Solomon, N.A., 1981. In Industrial Microbiology and the Advent of Genetic Engineering. *Scientific American*, s. 3-14.
- Diaconescu, V., Petrovan, S., 1976. Kinetics of sulfate pulping with addition of sodium borohydride. *Cellulose Chem. Technol.*, (3), s. 357-78.
- Dillen, S., Noreus, S., 1967. On the Influence of Sulphidity and Alkali Charge in Kraft and Plysulfide Pulping of Scots Pine. *Svensk Papper Stidn.*, (704), s. 122-34.
- Du Plooy, A., Dunn, C., Grimbeek, E., Wingfield, M., 1998. Biopulping of Sugarcane Bagasse: Improvement of The Semi-Alkaline Sulphite-Anthraquinone Process. 2(3), s. B53-55.
- Ebringerova, A., Kosikova, B., 1990. Properties and Distribution of Lignin and Polysaccharides in The Whole Tree Mass of Spruce (*Picea abies*). *Drevarsky Vyskum*, (126), s. 55-63.
- Eggert, C., Temp, U., Dean, J., Eriksson, K., 1996. The lignolytic system of white rot fungus *Pycnocarpus cinnabarinus*: purification and characterization of the laccase, Appl. Environ. *Microbiol.*, (Vol.62), s. 1151-58.
- Ekşi, A., 1988. Meyve Suyu Durultma Tekniği. Ankara, 1988. Gıda Teknolojisi Derneği.
- El-Masry, A.M., Mostafa, N.Y., Hassan, H.A., Abou-State, M.A., 1998. Formamide and Dimethylformamide and Their Effects on Bagasse Dissolving Pulps. *Cellulose Chemistry and technology*, (32), s. 433-40.
- Eroğlu, H., 1980. O₂-NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kâğıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, *Doçentlik Tezi*. Trabzon.
- Eroğlu, H., 1981. Oksijen Alkali Yöntemiyle Odun Yongalarının Pişirilmesi ve kâğıt Hamurlarının Ağartılması. *KTÜ Orman Fakültesi Dergisi*, (Sayı 2), s. 314-15.
- FAO, 2013. *Faostat*. [Online] Adres: <http://faostat.fao.org/site/630/default.aspx> [Erişim Tarihi 09 Aralık 2013].

- Fengel, D., Wegener, G., 1989. *Wood, Chemistry Ultrastructure, Reactions*. Berlin-New York: Walter de Gruyter.
- Fetterly, N., Hache, M., Crowley, T., 2000. North American Mill Experiences with DBI, TAPPI Pulp./Process Prod. *Qual. Conf. Proceedings of the 2000 TAPPI Pulping/Process and Product Quality Process*, 11/05-08/00. s. 407-12.
- Fleming, B.I., Bolker, H.I., Kubes, G.J., McLeod, 1980. *Tappi journal*, 63(11), s. 73-77.
- Froehner, S.C., Eriksson, K.E., 1974. Purification and properties of *Neurospora crassa* laccase. *J. Bacteriol*, s. 458-65.
- Gabir, S., Khristov, T., 1973. Kraft cooks of papyrus (*Cyperus papyrus* L.) stalks in the presence of sodium borohydride. *Tseluloza Khartiya* 4. *Tseluloza Khartiya* 4, 6(1), s. 12-18.
- Gallerstedt, G., Lindfors, E.L., 1984. Structure Changes in Lignin During Kraft Pulping, *Holzforschung*. (38), s. 151-58.
- Gamerith, G., Groicher, R., Zeilinger, S., Herzog, 1992. Cellulase-Poor Xylanases Produced by *Trichoderma reesei* RUTC-30 on Hemicellulase Substrates. *Appl Microbiol Biotechnol*, (38), s. 315-22.
- Gessesse, A., 1999. Purification and characterization of two raw –sarch-digesting thermostable α -amylase from a thermophilic *Bacillus*. *Enzyme microb Technol*, (25), s. 433-38.
- Gierer, J., Noren, I., 1980. On The Course of Delignification During Kraft Pulping, *Holzforschung*. 34, s. 197-200.
- Gullichsen, J., 1999. Fiber Line Operations. In: *Chemical Pulping, Book 6A*, (Gullichsen, J. and Fogelholm, C-J. ends.). *Tappi Papermaking Science and Technology Series*, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, s.A19–60.
- Gullichsen, J., Fogelholm, C.J., 2000. *Chemical Pulping*. Jyväskylä, Finland, 2000. *Papermaking Science and Technology Series*, Gummerus Printing.
- Gücüş, M.O., 2007. *Titrek kavak (P. tremula L.) odunundan soda yöntemi ile kâğıt hamuru üretimine sodyum bor hidrür ve antrakinonun etkisi*. Bartın: Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.
- Hafizoğlu, H., 1982. *KTÜ. Orman Fakültesi Dergisi*, (52), s.245.
- Hafizoğlu, H., 1982. *Orman Ürünleri Kimyası*, KTÜ. Orman Fakültesi, KTÜ Basımevi, Fakülte Yayın No.52, Trabzo. Trabzon, 1982.
- Hartler, N., Onisko, W., 1962. *Swensk Papperstid*.
- He, Z., Ni, Y., Zhang, E., 2005. Further Understanding of Sodium Borohydride Assisted Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps process. *Appita J.*, 58(1), s. 72-76.

- Hiol, A., Jonzo, M.D., Rugani, N., Druet, D., Druet, D., Sadra, L., Comeau, L.C., 2000. Purification and Characterization of an Extracellular Lipase from Thermophilic *Rhizopus oryzae* strain isolated from Palm Fruit. *Enzyme and Microbial Technology*, (26), s. 421-430.
- Holton, H.H., 1997. Anthraquinone Addition to Kraft Pulping Liquor.
- Huijgen, W.J., Van der Laan, R.R., Reith, J.H., 2008. Modified organosolv as a fractionation process of lignocellulosic biomass for co-production of fuels and chemicals. *Proceedings of the 16th European Biomass Conference & Exhibition*.
- Igarashi, K., Hatada, Y., Hagihara, H., Saeki, K., 1988. Enzymatic Properties of a Novel Liquefying α -Amylase from an Alkaliphilic *Bacillus* Isolate and Entire Nucleotide and Amino Acid Sequences. *Applied and Environmental Microbiology*, s. 3282-89.
- Ito, S., 1997. Alkaline Cellulases From Alkaliphilic *Bacillus*: Enzymatic Properties, Genetics, And Application to Detergents. *Extremophiles 1*, s. 61-66.
- Ivanova, I.S., Dolinko, S.S., Aleksandrovich, A.N., 1974. Study of The Kraft and Polysulfide Pulping Processes. *Sb. Tr. Vses. Nauch.-Issled. Inst. Tsellyul.-Bumazh. Prom.*, (64), s.60–66.
- Jiang, J.E., 1995. Extended Delignification of Southern Pine with Anthraquinone and Polysulfide. *Tappi Journal*, 78(2), s.126–132.
- Jian, Z., Xuezhi, L., Yinbo, Q., 2006. Application of enzymes in producing bleached pulp from wheat straw. *Bioresource Technology*, 97(13), s. 1470-76.
- Johansson, A., Aaltonen, O., Ylinen, P., 1987. Organosolv Pulping Methods and Pulping Properties. *Biomass*, 15(vol.13), s. 45-52.
- Kıran, Ö.E., Çömlekçiöğlü, U., Dostbil, N., 2006. Some Microbial Enzymes And Usage Fields İn Industry. *KSU., Journal Of Science And Engineering*, 9(1).
- Kleppe, P.J., 1970. Kraft Pulping. *Tappi*, 53(1), s. 35-47.
- Klungness, H.J., Akhtar, M., 2003. Synthesis of Pulping Processes With Fiber Loading Methods for Lightweight Papers. Atlanta, GA: TAPPI Fall Technical Conference: Engineering, Pulping & PCE&I. : TAPPI Pres.
- Kocurek, M.A., 1989. Alkaline Pulping. Atlanta, USA, 1989. Tappi.
- Kordsachia, O., Wandinger, B., Patt, R., 1992. Some Investigations an ASAM Pulping and Chlorine Free Bleaching of Eucalyptus From Spain. *Holz als Roh und Werkstoff*, (Vol.50), s. 85-91.
- Krishna, Hari, S., Sekhar, K.C., Suresh Babu, J., 2000. Studies on The Production and Application of Cellulase From *Trichoderma reesi* QM-9414. *Bioprocess Engineering*, 22, s.467.

- Kubes, G., Fleming, B.I., MacLeod, J., Bolker, 1983. Viscosities of Unbleached Alkaline Pulps. II. The G-Factor. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 3(3), s. 313-33.
- Kubes, G., Fleming, B.I., MacLeod, J.M., Bolker, H.I., 1983. Viscosities of Unbleached Alkaline Pulps. II. The G-Factor. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 3(3).
- Leary, G., Wong, D., Giampaolo, 1997. The Bleaching of Mechanical Pulps with Oxygen and Borohydride. (Vol.51), s. 445-51.
- Lee, B.H., 1996. Fundamentals of Biotechnology, VCH Publishers. USA. s.431.
- Lierop, B.V., Skothos, Liebergott, N., 1996. The Technology of Chemical Pulp Bleaching, Chapter 5., Ozone Delignification Pulp Bleaching: Principles and Practice (Eds: Carlton W. Dence and Douglas W. Reeve, Atlanta, pp. 868. Atlanta. syf.323-40.
- Lin, J., Ndlovu, L.M., Singh, S., Pillay, B., 1999. Purification and Biochemical characteristics of B-DXylanase From a Thermophilic Fungus, *Thermomyces lanuginosus*-SSBP. *Biotechnol. Appl. Biochem*, (30), s. 73-79.
- Marbach, I., Harel, E., Mayer, A.M., 1984. Molecular properties of extracellular *Botrytis cinerea* laccase. *Phytochemistry Vol.13*, s.2713–2717.
- Martin-Smapedro, R., Villar, J.C., Eugenio, M.E., 2011. Biobleaching of Eucalyptus globulus kraft pulps: Comparison between pulps obtained from exploded and non-exploded chips. *Bioresource Technology*, (102), s. 4530-35.
- Marton, R., Goff, S., Brawn, A.F., Grazow, S., 1969. Tappi.
- Mohiuddin, G., Rashid, M., Rahman, M., Hasib, S.A., 2005. Biopulping of Whole Jute Plant in Soda-Anthraquinone (AQ) and Kraft Processes. *Tappi Journal*, 4(3).
- Niehaus, F., Bertoldo, C., Kahler, M., Antranikian, G., 1999. Extremophiles As a Source of Novel Enzymes For Industrial Application. *Microbiol Biotechnol.*, (51), s. 711-29.
- Niku-Paavola, K.E., Salola, P., Raunio, V., 1988. Lignolytic enzymes of the white rot fungus *Phlebia radiata*. *J. Biochem.*, (Vol.254), s. 877-84.
- Ohhira, Y., Wakai, M., 1994. Effects of Enzymes on Beating and Their Application to Specialty Paper. 2-5, 1994. Pulp and Paper Research Conference.
- Pan, X., Gilkes, N., Kadla, J.F., Pye, K., Saka, S., 2006. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: optimization of process yields. *Biotechnol. Bioeng.*, (94), s. 851-61.
- Parthasarathy, V.R., 1987. *Oxidation of loblolly pine (pinus teada L) with alkaline Hydrogen peroxide prior to Soda AQ pulping*. Phd Thesis NCSU.

- Patt, R., Kordsachia, O., Schubert, H.L., 1992. Laboratory and Pilot Plant Scale ASAM Pulping of Soft and Hardwoods and Chlorine Free Bleaching of The resulting Pulps, Proc. Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compan. *Lignins Other Wood Compan. 2ND.*, (Vol.3), s. 56-71.
- Pen, R.Z., Khaustova, L.G., Ioffe, G.M., 1971. Cellulose from larch wood: sulfate steaming of Dahurian larch." *Les Zh.*
- Pettersson, S.E., Rydholm, S.A., 1961. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. *Svensk Papperstiding*, 64(1), s. 4-17.
- Peydeh, A.L., 1994. Chemistry of Kraft Pulping of Compression Wood in Black Spruce, Master Thesis. Canada: Graduate Depertman of Forestry. University of Toronto.
- Puchart, V., Katapodis, P., Biely, P., Kremnický, L., Christakopoulos, P., Vrsanska, M., Kekos, D., Macris, B.J., Bhat, M.K., 1998. Production of Xylanases, mannanases, and pectinases by The Thermophilic Fungus *Thermomyces lanuginosus*. *Enzyme And Microbial Technology*, (24), s. 355-61.
- Quick, S.A., 1999. MSc. Thesis NCSU.
- Radley, J.A., 1976. Production of Microbial Amylolytic Enzymes: Starch Production Technology. *Applied Science Publisher Ltd.*, 16, s. 295-309.
- Ramos, J., Paulino, L., Turrado, J., Davalos, F.R., 2003. Surface Treatment of Chemithermomechanical Pulp (CTMP) to Prevent Brightness Reversion. *Cellul Chem Technol.*, 37(1-2), s. 95-115.
- Rogalsli, J., Lundell, T., Leonowicz, A., Hatakka, A., 1991. Production of laccase, lignin peroxidase and manganese-dependent peroxidase by various strains of *Trametes versicolor* depending on culture conditions. *Acta Microbiol. Pol.*, (Vol.40), s. 221-34.
- Ryhdolm, R.A., 1965. *Pulping Processes*,. London, UK: Interscience Publishers.
- Salles, B.C., Cunha, R.B., Fontes, W., Sousa, M.V., 2000. Purification and Characterization of a New Xylanase From *Acrophialophora nainiana*. *Journal of Biotechnology*, (81), s. 199-204.
- Saloheimo, A., Henrissat, B., Hoffren, A.M., Teleman, O., Penttilä, A., 1994. A novel Small Endoglucanase Gene, *egl5*, From *Trichoderma reesei* Isolated by Expression in Yeast. *Mol Microbiol*, 13, s. 219-228.
- Samuelson, O., Stolpe, L., 1969. Aldonic Acid End Groups in Cellulose After Oxygen Bleaching I. Model Experiment s with Hydrocellulose Tappi. 52(9), s. 179-1711.
- Sannia, G., Giardina, P., Luna, M., Rossi, M., Buonocore, V., 1986. Laccase from *Pleurotus ostreatus*. *Biotechnol. Lett.*, (Vol.8), s. 797-800.

- Sanyer, N., Laundire, J.E., 1964. Factors Affecting Yield Increase and Fiber Quality in Polysulfide Pulping of Loblolly Pine, Other Softwoods, and Red Oak. *Tappi Journal*, 1(47), s.640–652.
- Schneider, P., Caspersen, M.B., Mondorf, K., Halkier, T., Skov, L.K., Ostergaard, P.R., Brown, K.M., Brown, S.H., Xu, F., 1999. Characterization of a *Coprinus cinereus* laccase. *Enzyme Microbial. Technol.*, (Vol.25), s. 502-08.
- Shamim, A., Rupesh, J., Rajeev, M., Prasad, K.D., Arora, S.S., 2006. Enzymatic treatment on chemical pulp in beating/ refining process- An attempt towards energy conservation. *IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association*, 18(3), s. 127-32.
- Sierra-Alvarez, R., Tjeerdsma, B.F., 1995. Organosolv pulping of short-rotation intensive culture poplar wood. *Wood Fib.*, 27(4), s. 395-401.
- Sjöström, E., 1993. Wood Chemistry Fundamentals and Paper Technology. *Joint Textbook Committee of The Paper Industry, Tappi and CPPA*, s. 69-75.
- Slviter, A., Hanes, B., Ruiz, R., Scortata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D., 2000.
- Smook, G.A., 2000. *Handbook for Pulp and Paper Technologists*. Vancouver, Bellingham: Angulus Wilde Publications.
- Surewicz, W., Wandelt, P., 1976. Comparison of Delignification Selectivity of Softwood in Different Pulping Processes. *World Res. Devt.*, 57(61), s.68.
- Swaney, R., Akhtar, M., Horn, E., Lentz, M., Klunng, 2001. Oksalik Acid Pretreatment for Mechanical Pulping Greatly Improves Paper Strength While Maintaining Scattering Power and Reducing Shives and Triglycerides.
- Teeri, T.T., Lehtovaara, P., Kauppinen, S., Salovuori, I., Knowles, J., 1990. Homologous Domains in *Trichoderma reesei* Cellulolytic Enzymes. *Gene Sequence and Expression of Cellobiohydrolase II*. *Genes*, 51, s. 43-52.
- Tomme, P., Warren, R.A., Gilkes, N.R., 1995. Cellulose hydrlosis by bacteria and fungi. *Adv. Microb. Physiol.* 37:, s. 1-81.
- Tutuş, A., 2004. Buğday Saplarından Soda-Oksijen-Antrakinon(SOAQ) Yöntemiyle Elde Edilen Hamurların Hidrojen Peroksit ve Sodyum Bor hidrür ile Ağartılması. Editör II. *Uluslararası Bor Sempozyumu*. Eskişehir, 2004.
- Tutuş, A., 2005. Borlu Bileşiklerin Kâğıt Hamuru Üretimi ve Ağartmada Kullanılması. Editör I. *Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı*. Ankara. syf.399-404.
- Venemark, E., 1964. Some Ideas on Polysulfide Pulping. *Svensk Papper Stidn.*, (67), s.157.

- Viikari, L., Ranua, M., Kantelinen, A., Sundguist, J., Linko, M., 1986. *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*. Stockholm, Sweden.
- Wise, E.v.K.H., 1962. Cellulose and Hemicelluloses in Pulp and Paper Science., 1962.
- Wise, L.E., John, E.C., 1952. *Wood Chemistry*. 12th ed.
- Wiseman, A., 1987. Handbook of Enzymes Biotechnology. Editör *The Application of Enzymes in Industry*. 2nd. baskı syf.274-373.
- Wong, K.Y., Richardson, J.D., Mansfield, S.D., 2000. Enzymatic Treatment of Mechanical Pulp Fibers For Improving Papermaking Properties. *Biotechnol. Prog.* (16), s. 1025-29.
- Wood, D.A., 1980. Production, purification and properties of extracellular laccase of *Agaricus bisporus*. *J. Gen. Microbiol.*, (Vol.117), s. 327-38.
- Yamaguchi, H., Yaguchi, T., 1996. Fiber Beating with Enzyme Pretreatment Source: 50th Appita Annual General Conference., 1996. 50th Appita Annual General Conference.
- Yang, V.W., Zhuang, Z., Elegir, G., Jeffries, T., 1995. Alkaline-Active Xylanase Produced by an Alkaliphilic *Bacillus* sp. Isolated From Kraft Pulp. *Journal of Industrial Microbiology*, (15), s. 434-41.
- Yu, L., Zhen, W., Juan, W., Guiha, Y., Feng, H., Lucian, L., 2012. Evaluation of the structural and molecular weight changes of lignin during the treatment of hardwood alkaline peroxide mechanical pulp with laccase and a laccase-mediator-system. *Bioresources*, s. 4284-93.
- Zeman, N.W., Mccrea, J.M., 1985. Alpha-amylase Production Using a Recombinant DNA Organism. *Cereal Foods World*, 30(1), s. 777-80.
- Zhan, J., Mundt, C.C., McDonald, B.A., 2001. Using RFLPs to assess temporal variation and estimate the number of ascospores that initiate epidemics in field populations of *Mycosphaerella graminicola*. *Phytopathology*, s.91 pp. 1011–1017.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Mehmet Onurhan GÜCÜŞ
Uyruğu	TC
Doğum tarihi, Yeri	25.03.1979 ANKARA
Telefon	0532 776 42 71 / 0505 856 28 66
E-mail	onurgucus@hotmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Doktora	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Orman Endüstri Mühendisliği AnaBilim Dalı / Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programı	2013
Yüksek Lisans	Z.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Orman Endüstri Mühendisliği AnaBilim Dalı / Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programı	2007
Lisans	A.İ.B.Ü. Orman Fakültesi / Orman Endüstri Mühendisliği	2002
Lise	Ankara Kocatepe Mimar Kemal Lisesi	1996

Makaleler / Bildiriler

Gücüş, M.O., Eroğlu, H., 2012, Titrek Kavak Ağacının (<i>Populus tremula</i> L.) Lif-Morfolojik Özelliklerinin ve Kimyasal Yapısının İncelenmesi Akgül, M., Gücüş, M.O., Üner, B., Demir S., 2013, Melez Kavak (<i>Populus euramericana</i> (I-214)) Odunu ve Kabuğunun Kimyasal Bileşimi
