



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİMYASAL HAMUR ÜRETİMİNDE ODUNUN TEMEL VE
YAN BİLEŞENLERİNİN İNCELENMESİ**

**Orman Endüstri Müh. Demet SÜRÜCÜ
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programı**

**Danışman
Doç.Dr. Mualla BALABAN UÇAR**

Haziran, 2005

İSTANBUL

ÖNSÖZ

"Kimyasal Hamur Üretiminde Odunun Temel ve Yan Bileşenlerinin İncelenmesi" adlı bu çalışma İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Çalışmaların tamamı İ.Ü. Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmam boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç.Dr. Mualla Balaban Uçar'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Güneş Uçar'a çok teşekkür ederim.

Araştırma materyalinin temininde katkılarından dolayı Mopak Kağıt Karton Sanayi ve Ticaret A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Mehmet Ali Mopal'a, Mopak Dalaman Tesisleri Koordinatörü Eray Atak'a, Selüloz ve Geri Kazanma Üniteleri Yönetmen Vekili Mehmet Özen'e ve tezin yazım aşamasındaki katkılarından dolayı Ar. Gör. Hasan Özdemir'e ayrıca teşekkür ederim.

Baharda oylar ve papatyalar kaplar tüm güzel bahçeleri, Oya'ya ve Papatyam Ece'ye yaşamıma kattıkları binlerce renk için çok teşekkür ederim.

Haziran, 2005

Demet Sürücü

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. ODUNUN KİMYASAL BİLEŞİMİ	3
2.1.1. Odunun Asıl Bileşenleri	4
2.1.1.1. Selüloz	4
2.1.1.2. Polyozlar	5
2.1.1.3. Lignin	8
2.1.2. Odunun Yan Bileşenleri	10
2.1.2.1. Terpenler ve Terpenoidler	12
2.1.2.2. Yağlar, Vaksılar ve Alifatik Asitleri	19
2.1.2.3. Fenolik Bileşikler	20
2.1.2.4. Tanenler ve Flavonoidler	21
2.2. KRAFT(SÜLFAT) YÖNTEMİ	25
2.2.1. Kraft (Sülfat) Yönteminin Tarihsel Gelişimi ve Uygulanışı	25
2.2.1.1. Pişirme Çözeltisi İle Lignin Arasındaki Reaksiyonlar	26
2.2.1.2. Pişirme Çözeltisi İle Polisakkaritler Arasındaki Reaksiyonlar	28
2.2.1.3. Pişirme Çözeltisi İle Ekstraktif Maddeler Arasındaki Reaksiyonlar	30
2.3. AĞARTMA VE AĞARTMA BASAMAKLARI	33
2.4. KRAFT SELÜLOZUNUN CEHDED BASAMAKLARI İLE AĞARTILMASI	33
2. 4.1. Kraft Selülozunun Klorlanması Sırasındaki Reaksiyonlar	33

2.4.2. Kraft Selülozunun Sodyum Hidroksit İle İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar	35
2.4.3. Kraft Selülozunun Hipoklorit İle İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar	36
2.4.4. Kraft Selülozunun Klordioksit İle İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar	37
2.5. LİTERATÜR ÖZETİ	38
3. MALZEME VE YÖNTEM	41
3.1. MALZEME TEMİNİ VE ÖRNEK HAZIRLAMA	41
3.2. UYGULANAN ANALİZ YÖNTEMLERİ	41
3.2.1. Kül Tayini	41
3.2.2. Ekstraktif Maddelerin Belirlenmesi	42
3.2.2.1. Sıcak Su Çözünürlüğü	42
3.2.2.2. Alkol Sikloheksan Çözünürlüğü	42
3.2.2.3. Alkol Çözünürlüğü	43
3.2.2.4. Diklor Metan Çözünürlüğü	43
3.2.2.4. Türevlendirme	43
3.2.3. %1'lik NaOH Çözünürlüğü	44
3.2.4. Lignin Tayini	44
3.2.4.1. Kalıntı Lignin Tayini	44
3.2.4.2. Çözünür Lignin Tayini	45
3.2.5. Heksenuronik Asit Tayini	45
3.2.6. Permanganat Sayısı Tayini	46
4. BULGULAR	47
4.1. KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI	47
4.1.1. Odun Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları	47
4.1.2. Hamur Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları	48
4.1.2.1. Hamurlarda %1'lik NaOH Çözünürlüğü	47
4.1.2.2. Hamurlarda Diklormetan Çözünürlüğü	50
4.1.3. Lignin Tayini	59
4.1.4. Heksenuronik Asit Tayini	60
4.1.5. Kappa Tayini	62
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	64
5.1. KIZILÇAM VE OKALİPTUS ODUNLARINA AİT KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI	64
5.2. KIZILÇAM VE OKALİPTUS KAĞIT HAMURLARINA AİT KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI	64

5.2.1. %1'lik NaOH Çözünürlüğü.....	64
5.2.2. Diklor Metan Çözünürlüğü ve GS-MS Sonuçları.....	64
5.2.3. Hamurlarda Çözünür Lignin	70
5.2.4. Heksenuronik Asit ve Kappa Numarası Arasındaki İlişki	71
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	76

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2-1.: Selülozun Stereo Kimyasal Formülü	5
Şekil 2-2 : Lignin Yapı Taşları.....	9
Şekil 2-3 : İzopren Birimi	13
Şekil 2-4 : Bazı Terpenlere Ait Temel Kimyasal Formüller.....	14
Şekil 2-5 : İğne Yapraklı Ağaç Odunu Monoterpen Örnekleri.....	15
Şekil 2-6 : Reçine Asiti Tipleri.....	16
Şekil 2-7 : İğne Yapraklı Ağaç Asidik Diterpen Örnekleri	17
Şekil 2-8 : Triterpenler ve Steroller.....	18
Şekil 2-9 : Yağ Asitleri.....	19
Şekil 2-10 : Lignanlar	20
Şekil 2-11 : Stilben Türevleri.....	21
Şekil 2-12 : Gallik Asit ve Dimerleri.....	22
Şekil 2-13 : Ellagitanin Örnekleri.....	23
Şekil 2-14 : Kraft Hamuru Üretimi Sırasında Linoleik Asitin Alkali Konjugasyonu	31
Şekil 4-1 : Kızılcım ve Okaliptus Odunlarına Ait Kimyasal Analiz Sonuçları.....	48
Şekil 4.2 : Kızılcım Hamurlarına Ait %1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri.....	49
Şekil 4-3 : Okaliptus Hamurlarına Ait %1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri.....	50
Şekil 4-4 : Kızılcım, Okaliptus Hamurlarına Ait Diklormetan Çözünürlük Değerleri .	51
Şekil 4-5: Kızılcım, Okaliptus Hamurlarına Ait Kalıntı ve Çözünür Lignin Analiz Sonuçları.....	59
Şekil 4-6 : Okaliptus ve Hamurlarına Ait Çözünür Lignin Absorbans Eğrileri.....	60
Şekil 4-7 : Kızılcım, Okaliptus Hamurlarına Ait Heksenuronik Asit Değerleri	61
Şekil 4-8 : Okaliptus ve Kızılcım Kağıt Hamurlarına Ait Heksenuronik Asit Absorbans Eğrisi.....	61
Şekil 4-9 : Kızılcım, Okaliptus Hamurlarına Ait Kappa Değerleri	63
Şekil 5-1 : Okaliptus Kağıt Hamuru Örnek Basamakları Boyunca Siterol Miktarı Değişimi.....	66
Şekil 5.2 : β Sitosterolün Oksidasyon Ürünlerine Örnekler.....	67
Şekil 5-3 : Kızılcım Kağıt Hamuru Ağartma Basamakları Boyunca Yağ Asitleri Değişimi.....	70

TABLO LİSTESİ

Tablo 2-1 : Lipofilik Reçine Bileşenlerinin Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretimine Etkileri	10
Tablo 2-2 : Odun Ekstraktiflerinin Sınıflandırılması	12
Tablo 2-3 : İzopren Birimi Sayısına Göre Terpenlerin Sınıflandırılması.....	13
Tablo 4-1 : Kızılçam ve Okaliptus Odunlarına Ait Kimyasal Analiz Sonuçları.....	47
Tablo 4-2 : Kızılçam Hamurlarına Ait %1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri.....	48
Tablo 4-3 : Okaliptus Hamurlarına Ait %1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri.....	49
Tablo 4-4 : Kızılçam, Okaliptus Hamurlarına Ait Diklormetan Çözünürlük Değerleri .	50
Tablo 4-5 : Okaliptus Hamurlarına Ait GS-MS Analiz Sonuçları	52
Tablo 4-6 : Kızılçam Hamurlarına Ait GS-MS Analiz Sonuçları	55
Tablo 4-7 : Kızılçam, Okaliptus Hamurlarına Ait Kalıntı ve Çözünür Lignin Oranları.	59
Tablo 4-8 : Kızılçam, Okaliptus Hamurlarına Ait Heksenuronik Asit Değerleri	60
Tablo 4-9 : Kızılçam, Okaliptus Hamurlarına Ait Kappa Değerleri	62

SEMBOL LİSTESİ

Cl	: Klor
Cl₂O	: Klordioksit
DMAC	: Dimetil Asetamid
DMF	: Dimetil Formamid
DP	: Polimerizasyon Derecesi
g	: Gram
GC-MS	: Gaz Kromatografi Kütle Spektrometrisi
G:S:H	: Guayisil: Sirngil: Hidroksifenil
TAPPI	: Technical Association of Pulp and Paper Industry
L	: Litre
m	: metre
μmol	: mikromol
N	: Normal

ÖZET

KİMYASAL HAMUR ÜRETİMİNDE ODUNUN TEMEL VE YAN BİLEŞENLERİNİN İNCELENMESİ”

Bu çalışmanın amacı, kraft hamuru üretim basamaklarında iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunu ekstraktif madde bileşenlerinin değişimini ortaya koymaktır. Bu amaçla okaliptus (*Eucalyptus grandis*) ve kızılçam (*Pinus brutia*) odunlarına ait örnekler ve ağartma basamaklarından alınan kağıt hamuru örnekleri temel odun analizleri ve çözünürlük denemeleri yapılarak incelenmiştir. Araştırmada kullanılan yonga ve kağıt hamuru örnekleri CEHDED ağartma basamaklarının uygulandığı Mopak Dalaman Kraft Hamuru Üretim Tesisleri’nden alınmıştır.

Çalışmadaki diklormetan çözünürlük değerlerine bakıldığında okaliptus örneklerinin kızılçam kağıt hamuru örneklerine göre daha fazla ekstraktif madde içerdiği belirlenmiştir. Kağıt hamuru örneklerinde esmer hamurdan itibaren ağartma basamakları boyunca ağartılmış ekstraktif madde miktarında sürekli bir azalma görülmüştür.

Bu çalışmada okaliptus kağıt hamurlarında ana ekstraktif madde bileşeni % 47.07 ile sitosterol olarak belirlenmiştir. Ağartma basamakları boyunca sitosterol miktarı azalırken, okside olmuş sterol türevleri artmıştır. Kızılçam kağıt hamurunun ekstraktif madde değişimine bakıldığında esmer hamurda ana bileşen % 16 oranında bulunan sitosteroldür. Ağartma boyunca doymamış yağ asitlerinin miktarı giderek azalmıştır. Heksadekanoik asit ve pentadekanoik asit gibi doymuş yağ asitlerinin miktarı ise CEHDED ağartma basamakları boyunca artmaktadır. Kızılçam kağıt hamuru sitosterolleri de oksidasyon ürünlerine dönüşmüştür.

Kağıt hamuru örneklerindeki heksenuronik asit miktarları incelendiğinde okaliptus örneklerinde bu değerler oldukça yüksek bulunmuştur. Her iki hamur örneğinde de esmer hamurdan itibaren ağartma basamakları boyunca hamurlarda heksenuronik asit miktarlarında sürekli bir azalma olduğu belirlenmiştir.

Ekstraktif maddeler odunda miktar olarak az bulunmalarına rağmen kağıt üretim proseslerinde önemli rol oynamaktadırlar. Özellikle lipofilik karakterdeki maddeler makinelerde birikir, kağıtta siyah noktalar şeklinde görülürler ve zift olarak adlandırılırlar. Ekstraktif madde değişimlerinin belirlenmesi üretimden uzaklaştırılmalarını sağlayacak uygun metodların geliştirilmesini destekleyecektir.

Temel odun analizlerinde iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarına ait sonuçlar genel geçerliliği kabul edilmiş sonuçlar olarak bulunmuştur.

SUMMARY

INVESTIGATION OF MAIN COMPONENTS AND EXTRACTIVES OF WOOD DURING CHEMICAL PULPING

The main purpose of the study is investigate chemical composition of softwood and hardwood pulps using as raw material in kraft pulping. To this end firstly the basic wood analyses were conducted then solubility experiments were analysed for Calabrian pine and Rose gum wood and bleaching kraft pulps with CEHDED bleaching sequences. The samples were taken from Mopak Dalaman Kraft Pulp Mill.

As a result of diclormetan extraction Rose gum samples are include more extractive material compared with Calabrian pine samples in this study.. The amount of extractives in pulps is decreased during bleaching.

The main lipofilic component of rose gum pulp is sitosterol with 47.07 %. The amount of sitosterol is decreasing during CEHDED bleaching sequence. Bleaching agent convert the sterol into more oxidised derivates. The main component of Calabrian pine kraft pulp is sterol with 16 %. Amount of unsaturated fatty acids were decreased. The amount of saturated fatty acids like hecsadeconoic and pentadeconoic were increased during CEHDED bleaching sequences. Also sterol was detected in pine pulp degraded to oxidised derivates.

When hexeneuronic acid amounts of Rose gum and Calabrian pine pulps were examined it was found out that this rates were quite high in Rose gum samples. Again, it was determined that there was a constant decrease of hexenuronic acid amount in pulps during bleaching squence beginning with unbleached pulp.

Wood extractives even when present in small amount in wood, play an important role in the efficiency of wood processing for pulp and paper production. The lipofilic fraction in particular, can be responsible for formation of stickey deposit in machinery and dark spots in bleached pulp and paper known commonly as pitch. The knowledge of the chemical character of these extractives materials will assist the development of suitable methods for their removal.

In the fundamental wood analyses results belonging to softwood and hardwood samples were considered as common facts, no difference was detected.

**Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: T-171/06032003**

1. GİRİŞ

İhtiyaçların artması, değerlerin değişmesi en iyi ürüne en kısa zamanda, en az maliyetle ulaşma isteği selüloz endüstrisi için de geçerlidir. Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi, ağartma proseslerindeki gelişim sayesinde daha kaliteli kağıdı daha yüksek verimlerle üretilmektedir. Bugün dünyada kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretiminin temelini kraft hamuru üretimi oluşturmaktadır. Üretimde kullanılan odunun kimyasal yapısının bilinmesi, oluşacak son ürünün kalitesini etkilemesi bakımından önemlidir. Son yıllarda kraft hamuru üretim proseslerinde karşılaşılan sorunları çözebilmek için kullanılan hammaddelerde ekstraktif madde analizlerini yapan araştırmaların sayısı giderek artmaktadır. Ekstraktif maddeler odunun yapısında miktar olarak az bulunmalarına rağmen kağıt hamuru ve kağıt üretimi sırasında zift problemi olarak adlandırılan sorunlara yol açmaktadır. Bu sebeple kullanılan hammaddenin ekstraktif madde değişiminin belirlenmesi üretim proseslerinde yaşanan sorunların çözülmesine temel kaynak oluşturacaktır. Yapılan araştırmalar maliyetlerin belirgin oranlarda azalmasını sağlamaktadır. Çünkü yaşanan bir elek tıkanması sorunu bile iş akışında beklemelere neden olmakta ve sürekli sistemler olan kağıt üretim sistemlerinde ciddi giderlere sebep olmaktadır.

Odunun hamurlaştırılması sırasında reçine kanalları ve paranzim hücrelerinde bulunan ekstraktif maddeler yapılarındaki değişimlerle beraber koloidal ziftlere dönüşürler. Zift parçacıkları lifler üzerinde veya üretim ekipmanlarının herhangi biri üzerinde birikerek kalite ve verimlilik üzerine belirgin etki yapar (Hillis, Sumimoto 1989).

Bu çalışmada Mopak Dalaman Kraft Selülozu Üretim Tesisleri'nden iş akışı dikkate alınarak kullanılan iki farklı oduna ait yonga örnekleri ve esmer kağıt hamuru, klorlama

sonrası kağıt hamuru, hipokloritle işlem sonrası ve ağartılmış kağıt hamuru olmak üzere dört farklı noktadan kağıt hamuru örnekleri alınmıştır.

Bu çalışmanın amacı kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde kullanılan odun hammaddesinin ve kağıt hamurunun ekstraktif madde değişiminin ağartma basamakları boyunca incelenmesidir. Temel bilgi oluşturması amacıyla öncelikle temel odun analizleri yapılmış ve kızılçam (*Pinus brutia*) ve okaliptus (*Eucalyptus grandis*) odunlarına ait verilere ulaşılmıştır. Ardından dört farklı noktadan alınan kağıt hamuru örneklerinde farklı çözücüler kullanılarak çözünürlük analizleri yapılmıştır. Yapılan heksanuronik asit tayini sonuçları ağartma basamaklarında harcanan kimyasal madde miktarı ile ilişkilendirilmiştir. Çözünürlük denemelerinden diklormetan çözünürlüğü ile lipofilik ekstraktif maddelerin analizi yapılmıştır.

Okaliptus (*Eucalyptus grandis*) hamuru için karakteristik olan sitosterolun varlığı benzer araştırmalarda olduğu gibi ön plana çıkmıştır. Ayrıca karakteristik yağlar, tanenler ve diğer ekstraktif maddeler de yapılan GS-MS analizleri her iki kağıt hamuru için belirlenmiştir.

Kızılçam (*Pinus brutia*) kağıt hamuru içinde bulunan ana ekstraktif madde bileşenin steroller olduğu aynı zamanda yağ asitlerinin üretim basamakları boyunca hidrolize uğrayarak ortamda kaldıkları ve zift birikimlerinin oluşmasına neden oldukları görülmüştür.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ODUNUN KİMYASAL BİLEŞİMİ

Bir ağaç türünün kimyasal bileşimi, alınan örneğin ağacın hangi kısmına ait olduğuna, ağacın yetişme ortamı, coğrafi mevki, iklim şartları, silvikültürel müdahaleler gibi bir çok sebebe bağlı olarak farklılık gösterir. Bunun yanı sıra her ağaç türünün kimyasal bileşimi, o türe özgü belirli karakteristikler ortaya koyar. Genel olarak yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlar arasında önemli farklılıklar vardır.

Ilıman kuşakta yetişen yapraklı ağaçlardaki apolar ekstraktif madde miktarı bazı türler dışında iğne yapraklı ağaçlardakilere oranla daha azdır. Ilıman kuşakta yetişen iğne yapraklı ağaçların ekstraktif maddelerinin büyük bir kısmını reçine asitleri, yağ asitleri ve gliseritler oluştururken, yapraklı ağaçlarda reçine asitleri bulunmaz. Uçucu bileşikler hem yapraklı ağaçlarda hem de iğne yapraklı ağaçlarda genellikle az miktarda bulunurlar. Fakat bazı iğne yapraklı ağaç türleri önemli miktarda uçucu bileşik bulundurabilir.

Aynı ağaç içinde de kimyasal bileşim bakımından farklılıklar görülür. Bu farklılık; odunun diri ve öz odun, ilkbahar ve yaz odunu gibi farklı kısımları arasındadır. İğne yapraklı ağaçların öz odunu, diri odununa oranla daha fazla ekstraktif madde, daha az miktarda lignin ve selüloz içerir. Yapraklı ağaçlarda ise bu fark genellikle çok azdır. Fakat hem yapraklı ağaçlar hem de iğne yapraklı ağaçların diri odununda asetil miktarı öz oduna oranla daha yüksektir. Selüloz miktarı ağaçların yaz odununda ilkbahar odununa oranla daha fazladır buna karşın lignin miktarı daha düşüktür. Bunun nedeni yaz odununda selüloz oranı fazla olan hücre çeperinin daha kalın ve lignin miktarı fazla olan orta lamelin daha ince olması ile açıklanabilir.

Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunlarında hücre çeperi makromoleküler bileşenleri selüloz, polyoz ve ligninlerdir. Bütün ağaç türlerinde selüloz aynı yapıyı gösterirken lignin ve polyozların kimyasal bileşimleri ve oranları yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlarda farklıdır. Ilıman bölge odunlarında bu bileşenler odunun % 97-99'unu oluştururken tropik kuşak ağaçlarında bu değer % 90 gibi ortalama bir değere kadar düşebilir. Odunun yaklaşık % 65-75'i polisakkaritlerden oluşur. Ayrıca temel makro moleküler bileşenler olan selüloz, polyoz ve lignine ilaveten odunda çok daha az miktarlarda başka polimerik maddeler de bulunur. Nişasta ve pektik maddeler bunların en önemlileridir. Proteinler, odunun paranzim hücrelerinde en fazla % 1 oranında yer alır, fakat gövdenin kambiyum ve iç kabuk gibi odunsu olmayan kısımlarında önemli miktarda bulunur (Fengel ve Wegener, 1984).

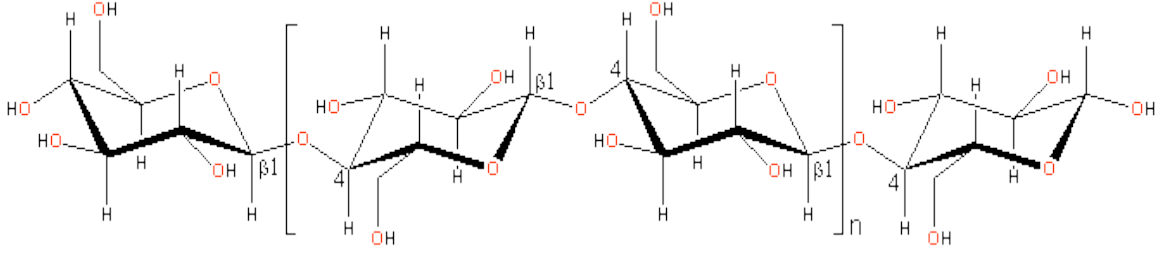
2.1.1 Odunun Asıl Bileşenleri

2.1.1.1. Selüloz

Biyosferdeki karbon (27×10^{10} t.), % 99'undan fazlasını bitkilerin oluşturduğu, yaşayan organizmalarda bağlanmış durumdadır. Bitki karbonunun yaklaşık % 40'ının selülozda bağlı olduğu kabul edilebilir. Bu değer, bitki dünyasındaki toplam selülozun yaklaşık 26.5×10^{10} t. olduğu anlamına gelir (Fengel ve Wegener, 1984).

Hücre çeperi asıl bileşeni olan selüloz, iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarının yaklaşık yarısını oluşturur. Selüloz; anhidroglukoz birimlerinin β (1→4)glukozidik bağlar ile birbirine bağlanması ile oluşan düz zincirli bir glukoz polimeridir. İki komşu glukoz ünitesi, C_1 ve C_4 deki OH grupları arasından bir su molekülü çıkışı ile bağlanır. Birinci C' deki OH grubunun β pozisyonu, bunu takip eden glukoz ünitesindeki piranoz halkasının C_1 - C_4 eksenini etrafında çevrilmesini gerektirir. Selüloz zincirinin tekrarlanan birimi 1.03 nm uzunluğuna sahip bir sellobioz ünitesidir.

Selülozdaki çapraz bağlanmanın ve birimlerin tek cins olduğunun kanıtı, başta metilasyon olmak üzere diğer denemeler ile 1920-1930 yılları arasında ortaya konulmuştur.



Şekil 2-1.: Selülozun Stereo Kimyasal Formülü

Selüloz bilinen organik çözücülerde ve suda çözünmez buna karşın konsantre asitlerde çözünür. Asitlerdeki çözünürlük selüloz zincirlerinde hidrolitik bir bağ ayrılmasına yol açar.

Son yıllarda selülozu çözmek için yeni organik çözücü sistemler geliştirilmiştir. Örneğin di metil formamid (DMF), di metil asetamid (DMAC), v.s. gibi. Bunlar selüloz molekülünü modifiye eden ve susuz bir çözücü içeren sistemlerdir.

Selülozun molekül ağırlığı, elde edildiği kaynağa bağlı olarak geniş bir aralıkta (50 bin– 2.5 milyon) farklılık gösterir. Selüloz aynı cins birimlere ve bağlara sahip olan düz zincirli bir polimer olduğundan, molekül zincirinin boyu genellikle Polimerizasyon Derecesine (DP) göre belirtilir. DP değeri; selülozun molekül ağırlığının, bir glukoz biriminin molekül ağırlığına bölünmesi ile hesaplanır

$$DP = \frac{\text{Selülozun Molekül Ağırlığı}}{\text{Bir Anhidroglukoz Biriminin Molekül Ağırlığı}}$$

Molekül üstü yapıların oluşumu, uzun molekül zincirlerinin stabilizasyonu, birbiri ile etkileşebilen fonksiyonel grupların varlığından meydana gelir. Selüloz zincirinin fonksiyonel grupları, hidroksil gruplarıdır. Her bir glukoz biriminde 3 tane serbest OH grubu bağlıdır. Selüloz zincirlerinin yüzeyine OH grupları serpiştirilmiş gibidir. Bu OH grupları, sadece molekül üstü yapıdan sorumlu değildir, aynı zamanda selülozun fiziksel ve kimyasal davranışından da sorumludur.

2.1.1.2. Polyozlar

Odunda bulunan polisakkaritler, selülozla birlikte polyozlardan oluşmaktadır. Polyozlar, selülozdan çok daha kısa ve dallanmış halde bulunan molekül zincirlerine sahip olmaları ve farklı şeker yapıtaşlarından oluşmaları ile ayrılmaktadırlar. Polyozların

yapıtaşları 4 gruba ayrılmaktadır: Pentozlar, heksozlar, heksouronik asitler ve deoksiheksozlar. Genelde polyozlar, daha az düzenli yapılarına karşın daha yüksek çözünürlüğe sahiptirler ve hızla hidrolize olmaktadır.

Polyozları, ana zincirini tek bir şeker yapıtaşının oluşturduğu homopolimer polyozlar ki bunlar odunda pek nadir olarak bulunurlar ve ana zincirini farklı yapıtaşlarının oluşturduğu heteropolimer polyozlar olarak da sınıflandırmak mümkündür. Polyozların sınıflandırılmaları ve adlandırılmaları genelde molekül yapılarında en fazla bulunan monomer şeker birimlerine göre yapılmaktadır. Bu kurala uygun olarak polyozlar, ksilanlar, mannanlar, galaktanlar v.b. şeklinde sınıflandırılmaktadır. Polyozlar farklı yapı taşlarından oluşmaktadır. Polyozların yapıtaşları pentozlar, heksozlar, heksouronik asitler, deoksiheksozlardır. Pentozlara β -D-ksiloz, α -L-arabinopiranoz, α -L-arabinofuranoz, heksozlara; β -D-glukoz, β -D-mannoz, α -D-galaktoz, heksouronik asitlere; β -D-glukuronik asit, α -D-4-o-metilglukronik asit, α -D-galaktronik asit, deoksiheksozlara ise; α -L-Frukoz örnek verilebilir.

İğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunları sadece toplam polyoz içerikleri açısından değil, polyoz bileşimleri açısından da farklılık göstermektedirler. İğne yapraklı ağaç odunlarının yüksek oranda mannoz birimlerinden oluştuğu ve yapraklı ağaç odunlarına göre daha fazla galaktoz birimleri içerdiği dikkati çekmektedir. Buna karşın yapraklı ağaç odunları da büyük ölçüde ksiloz birimleri ve daha fazla asetil grupları içermektedirler. Polyoz molekülleri, selüloz molekülleri ile kıyaslandığında, polyoz zincirlerinin kısa oluşları diğer bir deyişle DP değerlerinin çok düşük olması (200-300) ile yan dallar ve yan gruplar içermeleri aralarındaki önemli farklılıklardır. Yapılarındaki bu yan dallar ve yan gruplar nedeniyle kolayca bir araya gelip selülozda olduğu gibi düzenli molekül üstü kristal yapılar oluşturamazlar. Çoğu kez hidroksil gruplarının asetil gruplarınca yer değiştirmiş olması da molekül zincirleri arasında düzenli ve sistematik H köprü bağlarının oluşmasına engel olmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).

İğne yapraklı ağaç odunlarında bulunan polyozlar galaktoglukomannanlar ve arabinoglukronoksilandır. Galaktoglukomannanların ana iskelet yapısı β -D-glukopiranoz birimlerinin β -D-mannopiranoz birimleri ile (1→4) lineer bağlanması şeklinde oluşur. Bu iskelet yapıya C_2 -OH ve C_3 -OH birimlerine yer yer (1→6) α -D

galaktopironoz birimlerinin bağlandığı ve aynı yerlere zaman zaman asetil gruplarının da bağlandığı görülmektedir .

Galaktoglukomannanlar içerdikleri galaktoz miktarına göre iki sınıfa ayrılmaktadırlar. Galaktoz miktarının düşük olduğu sınıfta galaktoz:glukoz:mannoza oranı 0.1-0.2:1:3-4 iken galaktoz miktarının yüksek olduğu sınıfta galaktoz:glukoz:mannoza oranı 1:1:3'dür. Her iki sınıf içinde asetil grup içeriği her 3-4 hekso ünitesine bir asetil grubu karşılık gelecek şekilde toplam glukomannan içeriğinin yaklaşık % 6'sı kadardır. İğne yapraklı ağaç odununda bulunan mannanın asıl zinciri 150 civarında heksoz birimi içermektedir.

İğne yapraklı ağaç odunlarında bulunan polyozlar arasındaki diğer bir bileşen de arabinoglukronoksilandır. Bu polyozlar, β -D ksilopiranoz birimlerinin (1 \rightarrow 4) bağlanması ile oluşur, bu yapı içerisinde (1 \rightarrow 2) 4-O-metil- α -D glukuronik asit ve (1 \rightarrow 3) α -L-arabinofuranoz yan zincirleri de bulunmaktadır. Tipik arabinoz:glukoz:ksiloz oranı 1:2:8'dir.

Yapraklı ağaç odunlarının asıl polyoz bileşenleri glukronoksilan ve glukomannandır. Yapraklı ağaç odununu karakterize eden polyoz olan ksilanlar, odunun yaklaşık %20-30'unu oluşturmakta ve ana zincir β (1 \rightarrow 4) bağlı ksilopiranoz birimlerinden oluşmaktadır. Yapraklı ağaç odunlarında ksiloza oranla oldukça küçük miktarlarda bulunan glukomannanlar yapı olarak iğne yapraklı ağaç odunu glukomannanlarına benzerler fakat asetil grubu içermezler. Glukozun mannoza oranı 1:1-2'dir. İskelet olarak iğne yapraklı ağaç odunundaki arabinoglukronoksilana benzer fakat ondan daha fazla miktarda, üronik asit dallanması gösterir. Ana iskelette C₂ ve C₃ asetillendirilmiştir. Her 10 ksilan ünitesi ortalama 3.5-7 asetil grubunun katılımı ile toplam ksilan miktarının yaklaşık % 8 ile % 17 arasında değişen asetil grubu içermektedir. Bunlara ek olarak ksilanlar aynı zamanda az miktarda L-ramnoz ve galakturonik asit içerirler.

2.1.1.3. Lignin

Lignin, kimyasal yapısı diğer odun makro moleküllerinden oldukça farklı olan amorf bir polimerdir. Ligninin karakteristik özelliği yapısını oluşturan birimlerin birbirlerine diğer makromoleküler yapılarda olduğu gibi sistematik bağlanmayışıdır (Alen, 2000).

Bitki dünyasında selülozdan sonra en fazla rastlanan ve en önemli organik polimerik madde olan lignin terimi ilk kez Schulze (1856) tarafından odunsu anlamına gelen “Ligneuse” sözcüğünden türetilmiş ve böylece bu tanım odun kimyasına girmiştir (Uçar, 1980).

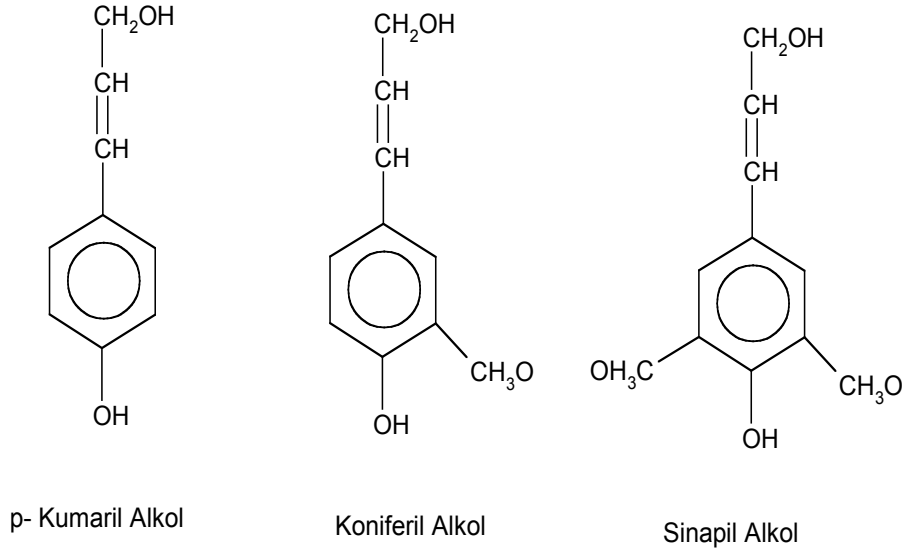
Ligninler iğne yapraklı ağaç odunu lignini, yapraklı ağaç odunu lignini olarak sınıflandırılabilirdiği gibi kimyasal hamurlaştırma proseslerinin yan ürünleri olan kraft lignini, alkali lignin gibi tanımlamalar da yapılmaktadır.

Lignin, hücreleri birbirine yapıştıran, basıncı stabilize eden, şişmeyi önemli ölçüde önleyen odun maddesidir. Farklı türlerde değişik oranlarda olmakla beraber, takriben odunun ¼'ini oluşturmaktadır. Lignin miktarı iğne yapraklı ağaç odunlarında % 23-33 arasında değişirken bu oran yapraklı ağaç odunlarında % 16-25'lere kadar düşmektedir (Uçar, 1980).

Lignin miktarı ağacın farklı kısımlarında farklı dağılım gösterirken bir tek hücre çeperinde de farklılık göstermektedir. Örneğin; iğne yapraklı ağaçların dalları, kabukları ve basınç odununda, gövdenin en yüksek, en alçak ve iç kısımları için yüksek lignin değerleri karakteristiktir. İbreler ve yaprakların lignin içerikleri ise muhtemelen gelişimin hangi basamağında olduklarına bağlı olarak, yüksek veya düşük olmak üzere değişkendir (Fengel ve Wegener, 1984).

Radyoaktif ¹⁴C ile yapılan çalışmalar p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkolün bütün ligninlerin yapıtaşları olduğunu kanıtlamıştır (Şekil 2-2).

Hücre çeperi içerisinde 3 boyut üzerinde dağılmış olması ve karışık bir molekül yapısı göstermesi bakımından, ligninin izole edilmesi ve strüktürünün tam bir açıklığa kavuşması mümkün olamamaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).



Şekil 2-2 : Lignin Yapı Taşları

Koniferil alkol, iğne yapraklı ağaç ligninlerinin baskın yapı taşıdır. Bunun yanında hem koniferil alkol hem de sinapil alkol, yapraklı ağaç ligninin yapı taşıdır. Bu alkoller lignin içinde, C-C ve eter bağları ile birbirlerine bağlıdır (Rowell, 1983).

Lignin'de en sık rastlanan bağ tipleri şöyledir; (Glasser ve Glasser, 1981)

- β -O-4 + α -O-4 bağı % 55
- β -5 bağı % 16
- β -1 bağı % 9
- 5-5 bağı % 9
- 4-O-5 bağı % 3

İğne yapraklı ağaç odunu ligninleri guayasil lignini (G) olarak adlandırılırken yapı taşı olarak % 90'ı koniferil alkolden, diğer kısmı ise p-kumaril alkolden meydana gelmektedir.

Yapraklı ağaç odunu ligninleri guayasil siringil lignini (GS) olarak adlandırılırken yapı taşı olarak % 50 koniferil alkolden, % 50 sinapil alkolden meydana gelmektedir.

2.1.2. Odunun Yan Bileşenleri

Ekstraktif maddeler, geniş anlamda dietil eter, metiltersiyerbütül eter, petrol eteri, diklormetan, aseton, etanol, metanol, heksan, toluen ve tetrahidrofuran gibi nötral organik çözücülerde veya suda çözünebilen düşük molekül ağırlıklı çok farklı kimyasal yapılardan oluşan lipofilik ve hidrofilik özellik gösteren bileşikler olarak tanımlanır (Alen, 2000).

Organik çözücülerde çözünen kısım ılıman bölge ağaçlarında sadece yüzde birkaçtır. Fakat konsantrasyon ağacın belirli bölgelerinde yani dal diplerinde, öz dunda, köklerde, yara bölgelerinde çok daha fazla olabilir. Nispeten yüksek miktarda ekstraktif maddeler belirli tropik ve subtropik odunlarda bulunmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).

Ekstraktif madde bileşenleri çok sayıda farklı bileşikten oluşur. Ekstraktif madde bileşimi geniş bir varyasyon gösterir ve bu bileşenlerin bazıları önemli miktarlarda sadece birkaç tür veya cinste bulunur. Bu nedenle odun, hücre çeperi bileşenlerinin oranları yerine ekstraktif maddelerin yapısı ve bileşimi ile daha iyi karakterize edilebilir. (Browning, 1967)

Tablo 2-1: Lipofilik Reçine Bileşenlerinin Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretimine Etkileri

Etki Sınıfları	Etkiyi Oluşturan Asıl Bileşen
Prosesteki Etkiler	
Köpük oluşumu	Reçine ve yağ asitleri sabunları
Kraft hamuru üretiminde depozit birikimi	Yağ asitlerinin Ca sabunları, steril esterler, hidrokarbonlar
Mekanik hamur üretiminde depozit birikimi	Tüm reçine grupları özellikle trigliseridler ve yağ asitleri
Kağıt makinesi ıslak bölüm sonunda	Trigliseridlerden ve yağ asitlerinden kaynaklanan asılı ziftler
Toksit etkiler	Reçine asitleri, diterpenaldehitler, alkoller, steroller
Kağıt Kalitesi Üzerine Etkiler	
Düşük kağıt direnci	Trigliseridler, yağ asitleri
Düşük su absorbansı	Tüm hidrofobik bileşenler
Düşük sürtünme	Yağ asitleri, trigliseridler
Alerjik oluşumlar	Okside olmuş reçine asit ürünleri

Kaynak Holmbom 1999

Reçine ve yağ asitlerinin sabunları kağıt hamuru üretiminde köpük oluşumuna sebep olurken, yağ asitlerinin Ca sabunları, trigliseridler ve hidrokarbonlar kraft hamuru üretiminde depozit birikimine sebep olurlar. Lipofilik reçine bileşenleri sadece kağıt hamuru üretiminde değil oluşan kağıdın kalitesi üzerine de etki etmektedir (Tablo 2-1).

Odon ekstraktifleri morfolojik özellikleri ve ağaçta bulunuş yerine göre sınıflandırılabilir. Lipofilik ekstraktifler, suda çözünmeyen buna karşılık diklor metan, dietil eter, heksan gibi çözücülerde çözünebilen bileşiklerdir.

Lipofilik ekstraktifler, iğne yapraklı ağaçlarda başlıca reçine asitleri ve reçine kanallarında bulunan diğer diterpenoidleri, yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunu paranzim hücrelerinde ise yağlar ve steril esterleri içermektedir. Tablo 2-2'de gösterildiği gibi iğne yapraklı ağaç odunu reçine kanallarında bulunan reçine asitleri ve monoterpeneoidler diklormetan, dietileter, aseton gibi çözücülerde kolay çözünürken, etanolde çözünebilir suda ise hiç çözünmezler. Yapraklı ağaç odunları paranzim hücrelerinde bulunan yağlar, yağ asitleri, steril esterler, steroller ise aseton, diklormetan ve dietileterde kolay çözünebilmektedir.

Yapraklı ağaç odun ekstraktifleri, iğne yapraklı ağaç odunu ekstraktifleri arasında ve odun türleri arasında pek çok fark bulunmaktadır. Reçine asitleri sadece iğne yapraklı ağaç odunlarında oluşurken, ağaç türleri arasında da farklılıklar vardır. Aynı farklılık iğne yapraklı ağaç odunu yağ asitleri ile yapraklı ağaç odunu ekstraktifleri arasında da görülmektedir. Hatta aynı tür içerisinde farklı iklim etkisi altında kalmış ağaçlarda farklı yağ asiti oluşumları görülmektedir. Soğuk iklimlerde yetişen ağaç odunlarında dienoik ve trienoik yağ asitlerinin miktarı fazla iken, ılıman iklim kuşağında yetişen ağaç odunlarında doymuş ve monoenoik yağ asitlerinin miktarı daha fazladır. Şekerler ve nişasta mevsimsel farklılıklar gösterir ve kış mevsiminde en fazla miktara ulaşır. Lipofilik ekstraktifler farkedilebilecek mevsimsel değişikliklere sahip değillerdir. Çamlar diri odunlarında dal odunlarından daha fazla miktarda reçine bulundurlar. Diri odun aynı zamanda öz odundan daha fazla miktarda trigliserid ve daha fazla serbest yağ asitleri bulundurur. Kısacası, ekstraktif maddeler miktar ve çeşit olarak odunun türüne, ağacın yetişme yeri şartlarına ve mevsime bağlı olarak farklılıklar gösterir. Odunun kendine özgü kokusu ve rengi içerdiği ekstraktif maddelerden kaynaklanmaktadır (Holmbom,1999).

Ekstraktif maddeler ağacın patolojik saldırılara karşı korunmasını sağlarlar. Günümüzde kabul edilen anlayış odunu çürüten mantarlar, yaprak yiyen böcekler ya da termitler sözkonusu olduğunda ağacın enerjisini polisakkaritleri oluşturmaktan çok ekstraktif maddelerin üretiminde kullandıklarıdır (Bozkurt ve Erdin, 2000).

Tablo 2-2: Odun Ekstraktiflerinin Sınıflandırılması

Odunda Bulunduğu Yer	Reçine Kanalları	Paranşim Hücreleri	Öz Odun	Diri Odun	Dal Odunu
Ana Bileşik Sınıfı	Reçine Asitleri Monoterpenoidler	Yağlar, yağ asitleri, steril esterler, steroller	Fenolik bileşikler	Glikozidler, şekerler, nişastalar, proteinler	İnorganik maddeler
Ana Fonksiyonu	Koruma	Fizyolojik, Besin rezervi	Koruma	Biyosentez Besin Rezervi	Fotosentez, Biyosentez
Çözünürlük					
Alkanlar	+++	+++	0	0	0
Dietileter Diklormetan	+++	+++	++	0	0
Aseton	+++	+++	+++	++	+
Etanol	++	++	+++	+	+
Su	0	0	+	+++	++
	İğne Yapraklı Ağaç Odunları	Tüm Odun Türleri	Özellikle İğne Yapraklı Ağaç Odunları	Tüm Odun Türleri	Tüm Odun Türleri

+++ : Kolay çözünebilir, ++ : Çözünebilir, + : Zorlukla çözünür, 0 : Çözünmez

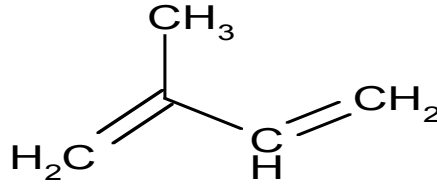
Kaynak Holmbom 1999

Odun ekstraktif maddeleri hamurlaştırma ve kağıt yapımı işlemleri sırasında özellikle incelenmeleri gereken elemanlardır çünkü proses akışında çok çeşitli olumsuz etkiler yaratırlar ve aynı zamanda oluşan kağıdın kalitesine kötü etki ederler (Holmbom,1999).

2.1.2.1. Terpenler ve Terpenoidler

Terpenler ve türevleri bitki dünyasında geniş bir yayılış gösteren büyük bir gruptur. 4000 farklı terpen iskeleti izole edilmiş ve belirlenmiştir (Alen, 2000).

İzopren (2 metil-1,3 butadien) birimlerinden meydana gelen terpenler içerdikleri izopren birimlerinin sayısına göre sınıflandırılırlar.



Şekil 2-3 : İzopren Birimi

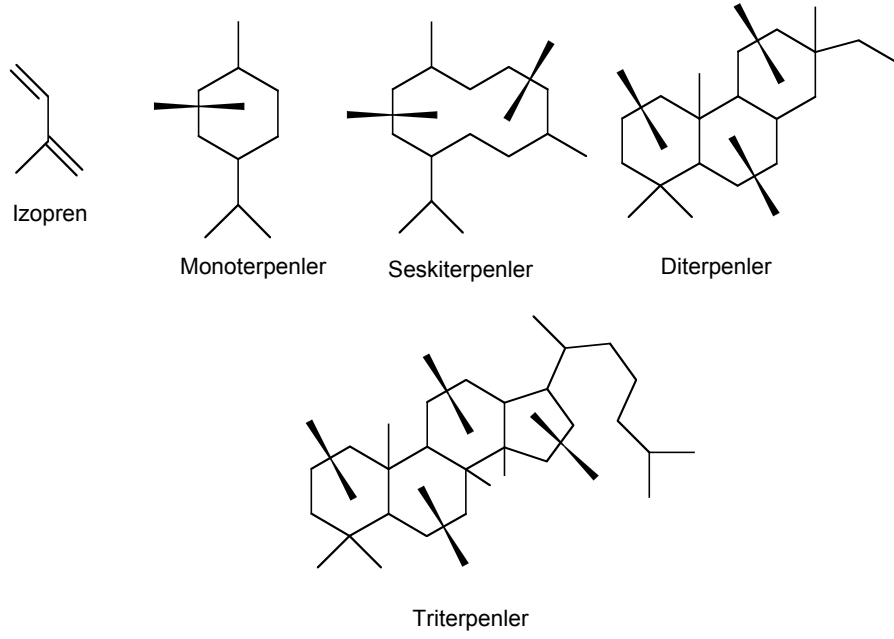
Tablo 2-3 : İzopren Birimi Sayısına Göre Terpenlerin Sınıflandırılması

İsim	İzopren Birimi Sayısı	Molekül Formülü
Hemiterpen	1	C ₅ H ₈
Monoterpen	2	C ₁₀ H ₁₆
Seskiterpen	3	C ₁₅ H ₂₄
Diterpen	4	C ₂₀ H ₃₂
Triterpen	6	C ₃₀ H ₄₈
Politerpen	>8	>C ₄₀ H ₆₄

Terpenlerin genel kimyasal yapısı izopren birimlerinin belirli bir kural çerçevesinde düzenlenmesi ile karakterize edilir (Gulichen ve Paulapuro, 2000). Kurala göre bir izopren biriminin uç kısmı ile diğer birimin baş kısmı birbirine bağlanır. İzopren kuralı 5 izopren birimine kadar kesin geçerlidir.

İzopren birimlerinin sayıları dikkate alınarak yapılan sınıflandırmanın dışında terpenler içerdikleri halka sayısına göre de asiklik, monosiklik, bisiklik ve tetrasiklik terpenler olarak da sınıflandırılabilir.

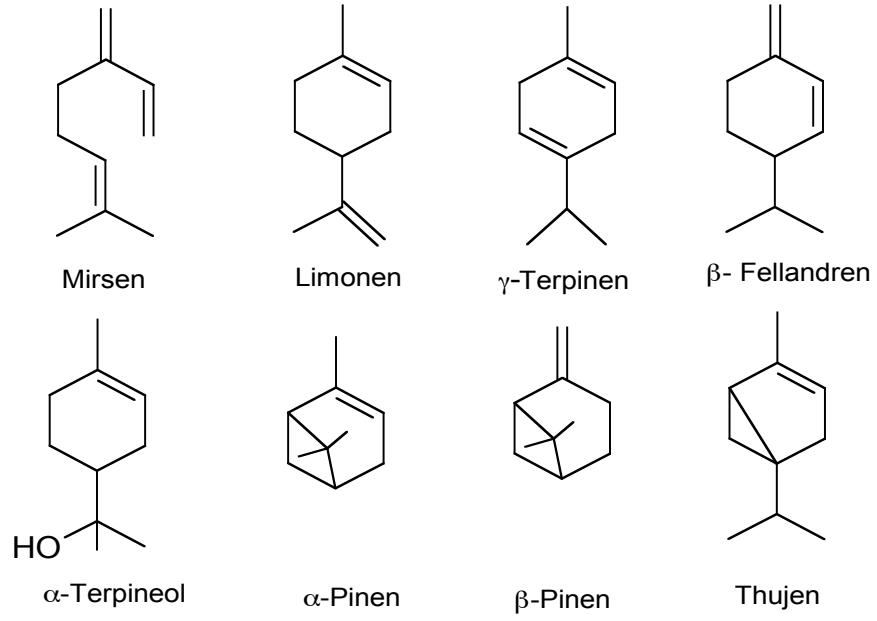
Terpenler doğada serbest ve bağlı olmak üzere iki farklı şekilde bulunurlar. Serbest halde bulunan terpenler fazla fonksiyonel grup içermezler. Bağlı olarak bulunan terpenler fazla miktarda oksijen içerirler ve glikozidler halinde bulunurlar (Alen, 2000).



Şekil 2-4 : Bazı Terpenlere Ait Temel Kimyasal Formüller

Monoterpenler ve monoterpenoidler oduna koku veren, kaynama noktaları düşük uçucu bileşiklerdir. Monoterpenler, terebentinde de oldukça yoğun bulunurlar. Asiklik, monosiklik ve bisiklik bileşikler olarak ayrılırlar. Bisiklik bileşikler karbon iskeletine göre karen, pinen, thujane ve kamfen olarak alt gruplara bölünmüştür. Monoterpenoid hidrokarbonların çoğu asiklidir ve çok azı aromatik yapıdadır. Oksijen içeren bileşikler de bu gruba dahildir.

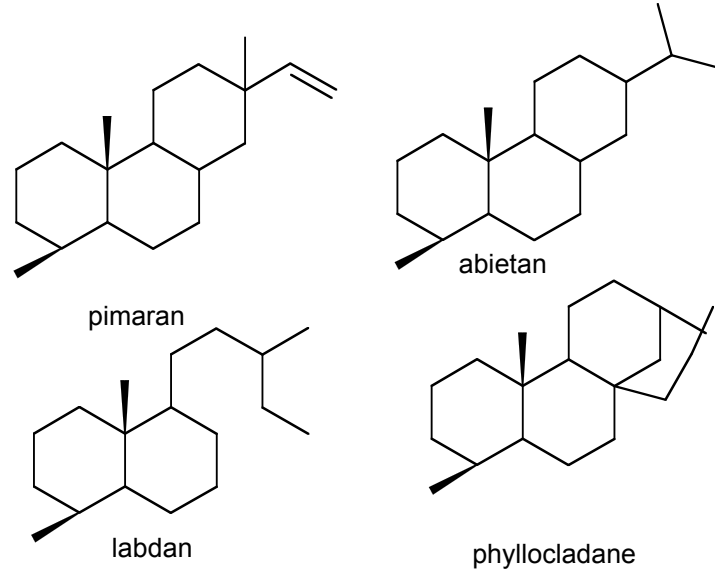
Monoterpenler en önemlileri aynı zamanda tüm iğne yapraklı ağaç odunlarında bulunan α - pinen, β -pinen ve limonen'dir (Şekil 2-5). Bununla beraber Δ^3 - karen, kamfen, mirsen ve β - fellandren de yaygın olarak görünen bileşiklerdir. Monoterpenler ve monoterpenoidler yapraklı ağaç odunlarında nadiren bulunurlar. Bu bileşiklerin bazıları tropik sert ağaç odunundaki oleoresinler içerisinde bulunur.



Şekil 2-5 : İğne Yapraklı Ağaç Odunu Monoterpen Örnekleri

Seskiterpenler ve terpenoidler çok fazla sayıda bileşik içerirler, bugün 2500'ün üzerinde seskiterpen bileşiğin yapısı tanımlanmıştır. Bunlar iğne yapraklı ağaç odunu reçine kanalları içerisinde bulunurlar. Seskiterpenler çok küçük miktarda özellikle çam odunlarındaki reçinede uçucu bileşikler olarak bulunurlar. Bu bileşikler ılıman iklim kuşağındaki yapraklı ağaç odunlarında daha nadir olarak da tropik ağaçlarda bulunurlar. Odun içerisinde düşük miktarlarda bulduklarından endüstriyel önemleri azdır. Seskiterpenler farklı iskelet tipleri ile asiklik, monosiklik, bisiklik ve trisiklik bileşiklere ayrılırlar.

Diterpenler, kanal ekstraktifleri içerisinde ana bölümü oluştururlar ve bu sebeple büyük bir endüstriyel öneme sahiptirler. Reçine asitleri özellikle iğne yapraklı ağaç odunlarında görülürken, tropik yapraklı ağaç odunlarında sadece bazı diterpenoidlere rastlanır. En çok bilinen reçine asitleri bisiklik, trisiklik, tetrasiklik diterpenoidlerdir. Bunlar aynı zamanda abietan, pimarane, labdane, phyllocandane türevleri şeklinde de sınıflandırılabilirler (Şekil 2-6). Konjuge dienoik yapılar içeren abietan tip reçine asitleri isomerizasyon ve oksidasyon etkilerine karşı pimarane tipten daha az kimyasal dayanıklılık gösterir.



Şekil 2-6 : Reçine Asiti Tipleri

Reçine asitlerinin sabunları hidrofilik karboksil grupları ile hidrofobik karbon iskeletinden meydana gelmiş olmaları nedeniyle yağ asitlerinin sabunları ile birlikte etkili bir çözme reaktifidir. Kraft hamuru üretimi ve takip eden yıkama işlemi sırasında nötral lipofilik ekstraktiflerin odundan uzaklaşmasına yardımcı olurlar.

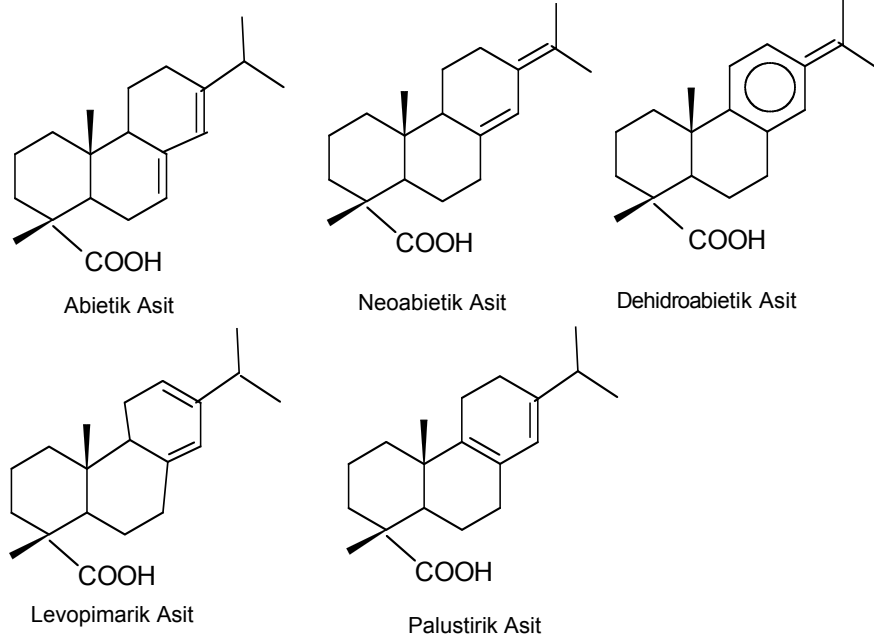
Paranşim hücreleri içerisinde bulunan ekstraktif maddeler ağırlıklı olarak yağ asitleri, trigliseridler, steroller, steroidal olmayan triterpenil alkollerini bulunduran yağ asiti esterleridir.

Ilıman iklim bölgelerinde yetişen iğne yapraklı ağaç odunlarında belirgin şekilde bulunan reçine asitleri çoğunlukla trisiklik bileşiklerdir.

Kraft pişirmesinden sonra siyah çözeltiliye geçen reçine asitleri, ayrıştırılarak tall yağı şeklinde elde edilir. Bu pişirme işlemi sonunda reçine asitleri izomerize olurlar. Levopimarik asitlerin bir kısmı abiyetik asite çevrilir.

Triterpenler ve terpenoidleri bitki dünyasında geniş bir dağılım gösterir. Triterpenler genellikle oksijenlendirilmiş türevleri içerirler ve geleneksel olarak iki gruba ayrılırlar, triterpenoidler ve steroidler. Bu iki grup kimyasal yapı ve biyogenetik özellikleri ile birbirine oldukça benzer. Triterpenenoidler dördüncü karbon atomlarında bir veya iki metil grubunun bağlı olması ile steroidlerden ayrılırlar. Bu sebeple triterpenler bazen

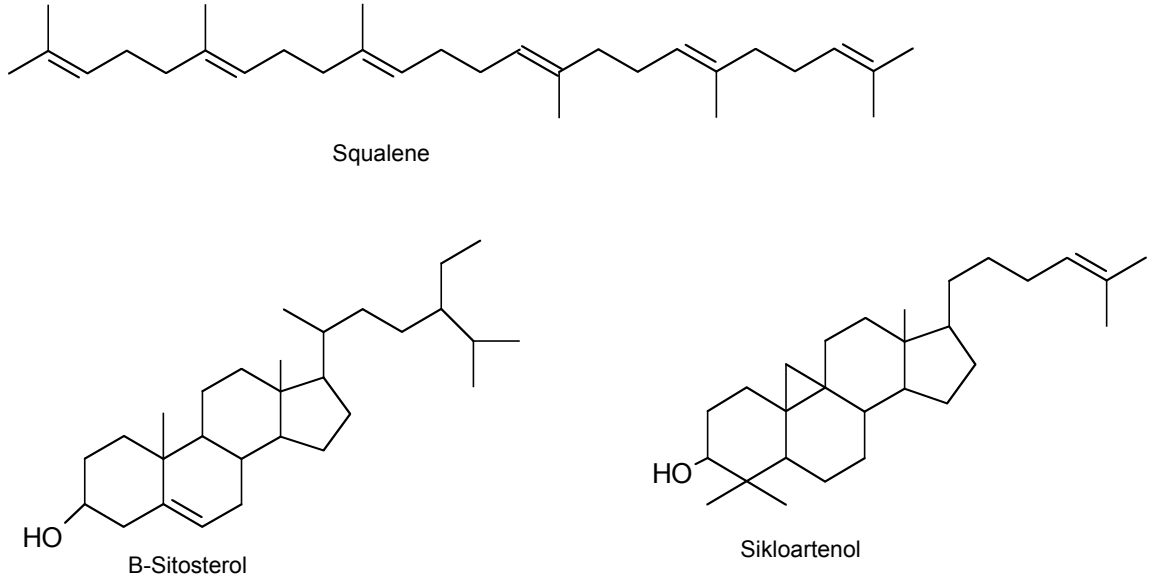
metil ve dimetil steroller olarak anılır. Triterpenoidler ve steroller yağ asiti esterleri ve glikozid şeklinde bulunabildikleri gibi serbest halde de bulunabilirler.



Şekil 2-7 : İğne Yapraklı Ağaç Asidik Diterpen Örnekleri

Triterpenoidlerin, sterollerin ve bozunma ürünlerinin hidrofobik yapılar içerisinde çözünmesi pişirme ve kağıt üretimi proseslerinde sorunlara sebep olur (Alen, 2000).

İğne yapraklı ağaç odunları ekstraktifleri arasında triterpenler de bulunmuştur. Bunların çoğu stearan yapısındadır. Odunda bulunan en önemli siteroid β -sitosterol'dür (Fengel, Wegener 1984).



Şekil 2-8: Triterpenler ve Steroller

Steroid terimi ilk kez Fieser tarafından 1949 yılında kullanılmıştır. Steroidler 1,2 siklopentanoperhidrofenantren olarak adlandırılan tetrasiklik halka sistemine sahip bileşiklerdir.

Sterollerin yapısında kolesterol ile fazla polar olmayan hidroksilik benzer bileşikler bulunur.

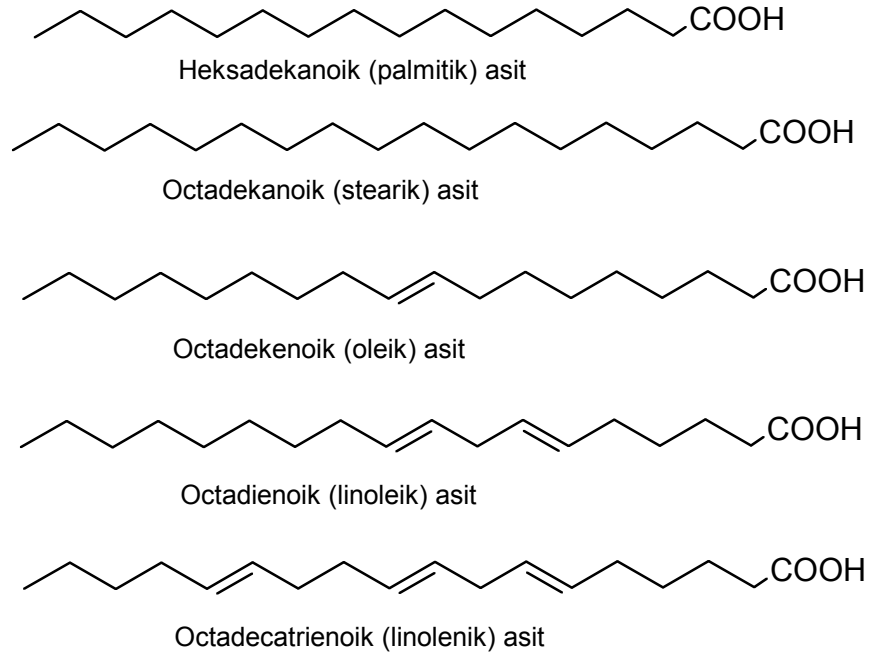
Odunda bulunan α , β , γ sitosterollerin önceleri izomer olduğu sanılmış fakat yapılan çalışmalar bunun doğru olmadığını kanıtlamıştır. α , β sitosteroller karışımlar halinde bulunurken sadece β -sitosteroller tek başlarına bulunurlar. Siteroller genellikle ağacın öz odununda bulunurlar (Rowell, 1983).

Tropik ağaçların birkaçı triterpen ve steroidlerin glikozidlerini içerir. Glikozidlerin su içerisinde sabunlaşma reaksiyonu meydana getirmesi ile bunlar sabunlar olarak adlandırılırlar.

İğne yapraklı ağaç odunları ekstraktiflerinde terpenlerden başka özellikle n-alkanlar olmak üzere diğer hidrokarbonlar da bulunabilir. Ladin (*Picea abies*) ve sarıçamın (*Pinus sylvestris*) petrol eteri çözeltilerinde % 0.2-0.6 oranında doymuş hidrokarbonlar tespit edilmiştir.

2.1.2.2. Yağlar, Vakslar ve Alifatik Asitleri

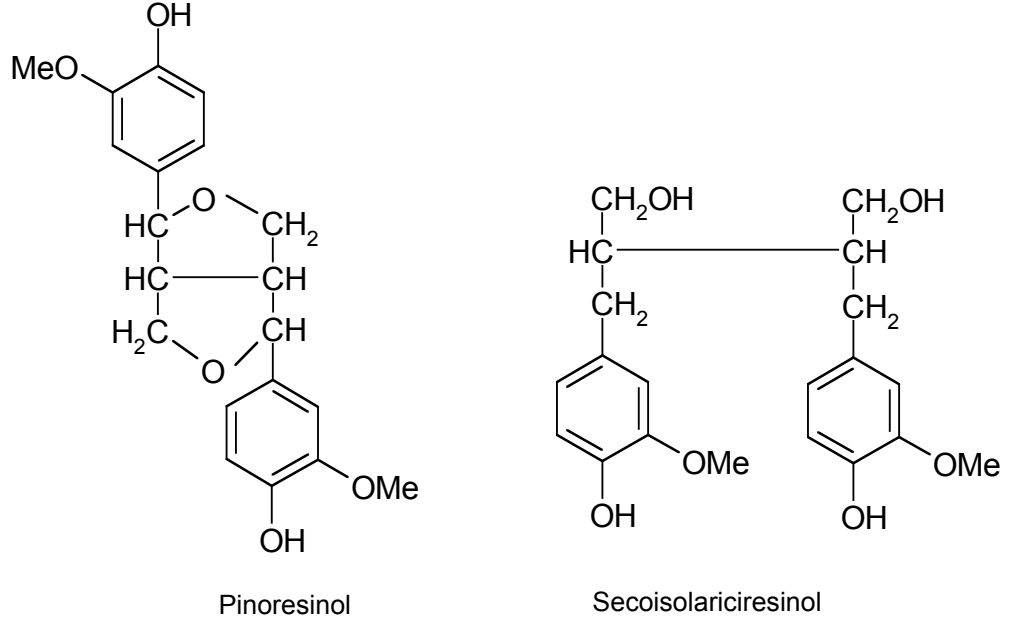
Yağlar ve vakslar organik çözücülerle (diethyl eter, petroleum, eter, aseton gibi) odundan ekstrakte edilebilir. Yapılan araştırmalarda farklı iğne yapraklı ağaç odunlarında 40'dan fazla yağ asiti tespit edilmiştir. C16- C22 atomları ile doymuş monoenik, dienik ve trienik asitlerdir, fakat aynı zamanda C10- C14 asitler az miktarda ve C24- C30 gibi yüksek karbon atomuna sahip asitler de düşük oranda bulunur. İğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarında daha çok 16-24 karbonlu asitler serbest veya gliserin ile esterleri halinde bulunurlar. Çeşitli odunların yağ asitleri incelendiğinde çoğunlukla oleik C18: 1(9), linoleik C18 : 2(9,12), ve linolenik C18 :3(9,12,15) asitten oluştuğu görülür (Şekil 2-9). Ayrıca çok düşük miktarlarda palmitik, stearik ve 14-metilheksadekanoik asit gibi doymuş asitlerin yanı sıra 5,11,14 eikosatrienik asit de görülmüştür.



Şekil 2-9 : Yağ Asitleri

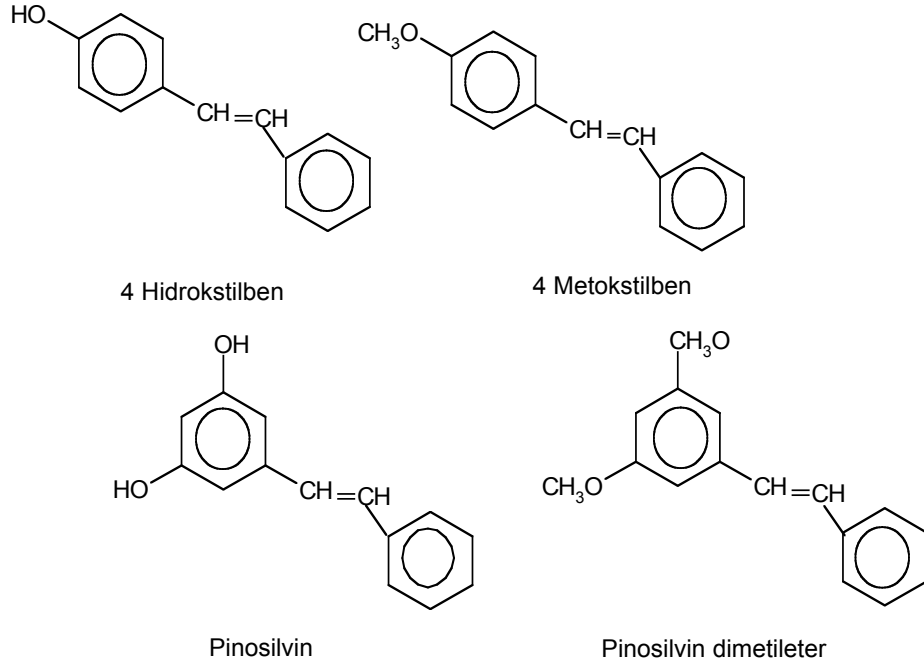
2.1.2.3. Fenolik Bileşikler

İğne yapraklı ağaç odunu ekstraktifleri fazla sayıda fenolik bileşikler içerir. Fenolik bileşiklerin bazıları lignin biyosentezi sırasında oluşan yan ürünlerdir. Diğer bir grup ise hem iğne yapraklı hem de yapraklı ağaç odunlarında bulunan lignanlardır.



Şekil 2-10: Lignanlar

Lignanlar farklı yapıda birbirine bağlanmış iki fenil propan biriminden oluşur. Fenolik bileşiklerin en önemli gruplarından biri özellikle çamların öz odunlarında bulunan stilbenlerdir. Stilbenler 1,2 difeniletan türevidir (Alen, 2000).

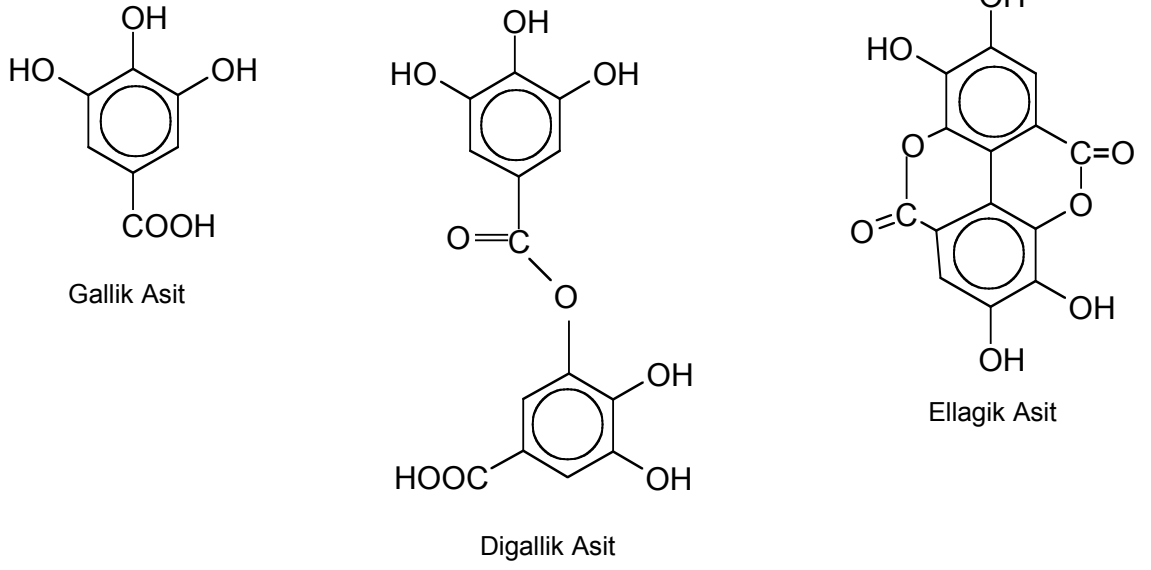


Şekil 2-11: Stilben Türevleri

2.1.2.4. Tanenler ve Flavonoidler

Tanenler hidrolize edilebilir tanenler ve hidrolize edilemeyen tanenler (kondanse tanenler) olarak iki gruba ayrılır.

Hidrolize edilebilen tanenler gallik asit, gallik asit dimerlerinin (digallik ve ellagik asitlerin) ve ellagik asidin özellikle glikoz gibi monosakkaritlerle oluşturduğu esterlerdir (Şekil 2-12). Kestane, okaliptus, sığla ağacı ve meşe türleri gibi birçok ağaç öz odunu ekstraktifleri arasında fenolik bileşikler bulunur. Hidrolize tanenler, hidroliz sonrası gallik asit veren gallo tanenler ve ellagik asit veren ellak tanenleri olarak alt sınıflara ayrılır.

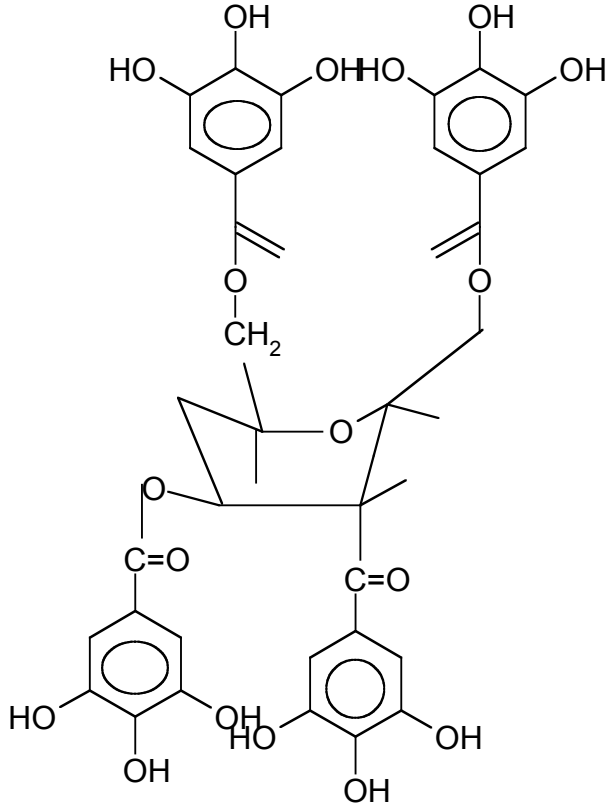


Şekil 2-12: Gallik Asit ve Dimerleri

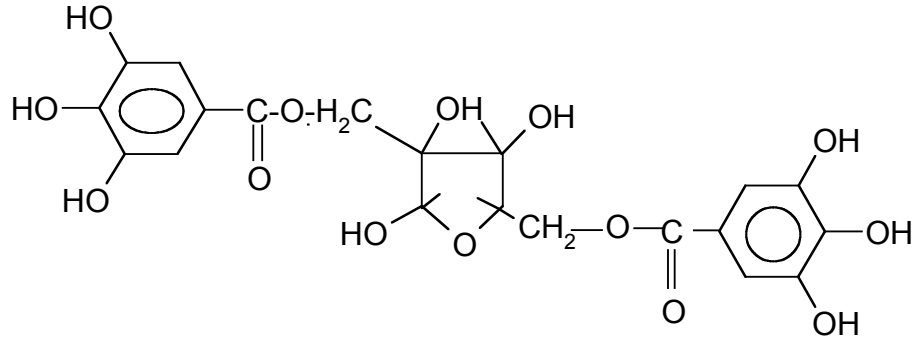
Kondanse tanenler, hidrolize edilebilir tanenlerle karşılaştırıldığında odunda daha az miktarlarda buldukları görülmüştür. Kestane, meşe ve okaliptus türlerinde rastlanılan tanenlerin pek çok farklı türde hatta zaman zaman tropik ağaç odunlarında da bulunduğu bilinmektedir.

Kondanse tanenlerin ana bileşikleri kateşin ve leucoanthocyanidinlerdir. Bu bileşikler bitkiler dünyasında geniş yayılım gösteren flavonoidler grubuna bağlıdır. Bunların birçoğu odunun ekstraksiyonu sırasında açığa çıkar ve fenolik nontanin olarak adlandırılır.

Okaliptus türleri tanen ekstraktifleri içerisinde ellagik asit metil türevleri, glikozidleri bulunur.



Okaliptus ellagitaninleri



Hammamelitanin

Şekil 2-13: Ellagitanin Örnekleri

Ellagitanenlerin soğuk soda ve alkali taş mekanik odun hamuru üretimindeki davranışları üzerine yapılan araştırmalarda taninlerin önemli bir direnç göstermedikleri bulunmuştur.

Hidrolize edilebilen taninlerin en önemli bileşeni olan ve özellikle okaliptus türleri içerisinde fazla miktarda bulunan ellagik asit alkali hamurlaştırma işlemi sırasında çözünebilir tuzlara dönüşerek üretimde problemlere sebep olur (Alen, 2000).

Kraft ve soda hamuru üretimi şartları sırasında gallik ve ellagik asitin dekarboksilizasyonu sırasında reaksiyon gösterdiği görülmüştür.

Flavonoidler 2 fenil benzoprone kimyasal yapısından türemişlerdir. Bunların türevleri hidratlanmış piren halkaları içeren flavanlardır. Ana flavonoid yapısının diğer türevleri flavonenler ve izoflavonenlerdir. Çeşitli ağaç türlerinde flavon türevleri görülmektedir.

Okaliptus odunları kağıt hamuru üretiminde kullanılan diğer ağaç türleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek miktarda polifenolik taninler ve kino olarak adlandırılan proantoyanidler, flavonoidler ve lignanlar gibi fenolik bileşikler içeren koyu renkli materyalleri yapısında bulundurur. Bu ekstraktif maddelerin izolasyonunda polar çözücüler gerekir.

2.2. KRAFT(SÜLFAT) YÖNTEMİ

2.2.1. Kraft (Sülfat) Yönteminin Tarihsel Gelişimi ve Uygulanışı

Yöntem, Çinlilerin kağıtçı dutunun iç kabuğunu alkali özellik gösteren sulandırılmış odun külü yardımıyla pişirmesi ile doğmuştur. Odundan selüloz üretiminde sülfürün kullanılmasında ilk patent 1871 yılında Amerika’da Eaton tarafından alınmıştır. Alman kimyacı Dahl, sülfat yönteminde kaybolan sülfürün sodyum sülfat, alkalinin ise sodyum karbonat ile yer değiştirebileceğini bulmuş ve bu konuda ilk patentini almıştır. Elde edilen hamurlar o zamana dek uygulanan diğer yöntemlerle oluşarlardan daha güçlü olduğu için Almanca’da ve İsveç dilinde sağlam anlamına gelen kraft adını almıştır (Gullichen ve Paulapuro, 2000).

1885 yılında İsveç’te Jönkopinde Munkjö kağıt fabrikasında ilk kraft kağıdı üretilmiştir (Clayton, 1969). Tamamıyla ağartılmış kraft hamuru üretebilmek 1940’ların ortalarında ağartıcı kimyasal madde olarak klordioksit yönteminin geliştirilmesi ile mümkün olmuştur.

Sülfat yönteminin hızlı gelişmesinin sebepleri şunlardır.

- Bütün odun türlerinin hammadde olarak kullanılabilmesi.
- Pişirme süresinin diğer yöntemlere göre daha kısa olması.
- Zift probleminin daha az olması.
- Hamurun daha dirençli olması.
- Siyah çözelti içerisinde pişirmede kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanılmasının kolay olması.
- Sülfat terebantın yağı ve tall yağı gibi değerli yan ürünlerin elde edilmesi.

Alkali pişirme çözeltisinin odun yongalarının nüfuzu, sodyum hidroksitin hücre çeperlerinden kolaylıkla geçmesiyle yonganın her yönüne doğru aşağı yukarı aynı şekilde olmaktadır. Alkali pişirme çözeltisinde odun içeriden şişer ve yayılma her iki tarafta eşit olur (Casey, 1960).

Kraft yönteminde odun NaOH ve Na_2S karışımı ile alkali ortamda $170\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda $7\text{-}10\text{ kg/cm}^3$ basınç altında pişirilir. Pişirme sırasında odunda bulunan lignin ve ekstraktif maddeler uzaklaştırılarak selüloz lifleri serbest hale getirilmeye çalışılır. Bu sırada odunda bulunan lignin pişirme çözeltilisindeki sülfürle etkileşerek tiyolignine dönüşür ayrıca bir kısım karbonhidratlar özellikle polyoslar degradasyona uğrayarak pişirme çözeltilisine geçerler (Casey, 1980).

Kraft hamuru üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar hala tam olarak anlaşılmamıştır. Bilinen, hidrojen sülfid (HS^-) iyonlarının öncelikle ligninle reaksiyona girdiği, karbonhidrat reaksiyonlarının ise OH^- iyonlarından etkilendiğidir. Bu öncelikli reaksiyon soda yöntemine göre kraft hamurlarının daha hızlı ve yüksek verimli hamurlar oluşturmasını sağlar. Kraft pişirme sırasında odun bileşenlerinin yaklaşık yarısı degradasyona uğrar ve çözünür. Siyah çözelti içerisinde kalan maddeler ligninin ve polisakkaritlerin degradasyon ürünleri ile az miktarda ekstraktif madde fraksiyonlarıdır. Kullanılan alkali maddelerin % 70- 75'i alifatik karboksilli asitlerin nötralizasyonunda, % 20'si de lignin degradasyon ürünlerini tüketmek amacıyla kullanılır.

Kraft hamuru üretiminde polyozların büyük bir bölümü hidroksi karboksilli asitlere dönüşür. Çözünmüş polisakkaritler degrade olmadan eser miktarda siyah çözelti içinde bulunur. Kraft hamuru üretiminde ligninin degradasyonu ve çözünmesi sırasında aynı zamanda düşük molekül kütleli fenolik bileşiklerden büyük moleküllere uzanan farklı kütle dağılımlı maddeler oluşur.

Kraft hamuru üretiminde odun organik bileşenleri arasındaki madde dengesi ligninin % 90'ı, hemiselülozların % 60'ı ve selülozların % 15'inin çözünmesi şeklindedir. Siyah çözelti içerisinde odun hammaddesinden, makinelerden ve proses suyundan gelen anyonik ve katyonik maddeler bulunur.

2.2.1.1. Pişirme Çözeltisi İle Lignin Arasındaki Reaksiyonlar

Kraft yöntemi ile selüloz üretiminde ligninin büyük bir kısmı hemen çözünmemektedir. Önce pişirme kimyasal maddeleri tarafından lignin degrade edilmekte ardından oluşan parçalanma ürünleri çözelti içerisinde çözünmektedir (Clayton, 1969).

İğne yapraklı ağaç odunu kraft hamurunda liginin çözünmesi 3 aşamada gerçekleşir. Birinci aşama olan ekstraksiyon aşamasında delignifikasyon sıcaklığı oldukça düşüktür. Ligninin yaklaşık % 15-25'i delignifike olur. Hemiselülozun % 40'ı değişime uğrar. Sıcaklığın yükselmesiyle reaksiyon hızlanır ve yüksek sıcaklıktaki yoğun delignifikasyon aşamasında ligninin % 90'ı delignifiye olur. Üçüncü faz olarak adlandırılan kalıntı delignifikasyon aşaması düşük hızda meydana gelir ve karbonhidrat kaybı fazladır. Kraft hamuru üretimi sırasında, hidrojen sülfür iyonlarının hidroksi iyonlarından daha fazla nükleofilik özellik göstermesi sayesinde delignifikasyon kolaylaşmaktadır.

Bütün alkali pişirmelerin ligninle olan reaksiyonları genel olarak nükleofiliktir. Delignifikasyona bağlı olarak lignin içerisindeki fenil propan birimleri arasında farklı davranışlar ve değişik bağlanma tipleri gerçekleşir. Kağıt hamuru üretimi sırasında karbon- karbon bağlarının çoğu dayanıklı olmasına karşın, karbon- oksijen bağları farklı şekilde parçalanır. Hidroksil, alkoksil ve aroksil grupları taşıyan karbon atomları pişirme çözültisindeki kimyasal maddelerden etkilenen esas bölgelerdir. Lignin depolimerizasyonu aril eter zincirlerinin bölünmelerine bağlıdır. α ve β aril eter bağları hem iğne yapraklı ağaç odunları hem de yapraklı ağaç odunları lignininde en fazla karşılaşılan bağ tipidir. Delignifikasyon boyunca lignin birimlerinin bazılarında artan kütle ağırlığına ve azalan çözünübilirliğe bağlı olarak kondenzasyon reaksiyonları meydana gelir.

Ligninde gerçekleşen en önemli reaksiyonlar şunlardır (Alden, 2000).

- Serbest fenolik yapılardaki α - aril eter bağlarının parçalanması ile kinonmentid ara ürününün oluşması.
- Serbest fenolik yapılardaki β - aril eter bağlarının parçalanması ile episülfid ara ürününün oluşması.
- Fenolik olmayan birimlerdeki β - aril eter bağlarının parçalanması ile epoksid ara ürününün oluşması.
- Demetillendirme reaksiyonları.
- Kondenzasyon reaksiyonları.

Serbest fenolik yapılarıdaki α -aril eter bağları delignifikasyonun ilk aşamasında kolaylıkla parçalanır. α -aril eter bağlarında olduğu gibi β -aril eter bağları da delignifikasyonun ilk aşamasında parçalanır.

Kraft selülozu üretiminde lignindeki degradasyon oldukça azdır. Bu durum lignin yapısının bozulurken yeni kondenzasyon yaratması ve polimerizasyonu ile açıklanabilmektedir. Kraft hamuru üretiminde çok değişik kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyonlarda fenolat ünitesi kinonmetide eklenir, bir proton ayrılması ile yeni C-C bağlarının oluşumuna sebep olur. Lignindeki metoksil grupları hidrojen sülfür iyonları tarafından etkin bir biçimde parçalanır ve metilmerkaptan oluşur. Bu bileşik bir başka metoksil grubu ile birleşerek dimetil sülfürü oluşturur. Metilmerkaptan ve dimetil sülfür oldukça uçucu ve hava kirliliğine neden olan maddelerdir. Oluşan kondenzasyon reaksiyonları degradasyon reaksiyonunun karşıtıdır. Sonuç olarak bütün kondenzasyon reaksiyonlarının ligninin çözünmesini engellediği söylenebilir. Ayrıca bu tarz reaksiyonlar doymamış ve konjuge yapıda lignin ürünleri (kromoforlar) oluşturmaktadır. Bu kromoforlar ağartılmamış hamurda tipik esmer rengi verir (Alden, 2000).

2.2.1.2. Pişirme Çözeltisi İle Polisakkaritler Arasındaki Reaksiyonlar

Kraft yöntemi ile hamur üretiminde delignifikasyonunun sıcaklığa etkisi oldukça düşüktür. Selülozun yüksek polimerizasyon derecesine sahip olması ve oldukça kristal yapısı nedeniyle en önemli kayıplar hemiselülozlarda gerçekleşir.

Polisakkaritlerde gerçekleşen en önemli reaksiyonlar şunlardır (Alden 2000).

- Degrade veya degrade olmayan karbonhidrat zincirlerinin çözünmesi.
- Hemiselüloz zincirlerindeki asetil gruplarının uzaklaşması.
- Değişik indirgen uç birimlerinde polissakkarit degradasyonu (Soyulma reaksiyonları, primer soyulma)
- Karbonhidrat zincirlerinde alkali stabil uç birimlerinin oluşması (reaksiyon durması)
- Karbonhidrat zincirlerinde glikozidik bağların alkali hidrolizi ve yani indirgen uç birimlerinin oluşması (sekonder soyulma)
- Liflerdeki ksilanların yeniden adsorpsiyonu.

Sıcaklığın yükselmesi sırasında oldukça yüksek miktarda karbonhidrat kaybı yaşanır. 100°C sıcaklıkta belirgin bir soyulma reaksiyonu gerçekleşir. Polisakkaritlerin soyulma reaksiyonları farklı monosakkaritlerden karboksilli asitlerin oluşumuna sebep olur.

Hemiselülozlar selülozdan daha hızlı soyulma reaksiyonu verir. Reaksiyon hızı hemiselülozların tipine bağlıdır. Örneğin, ksilanlar glukomannanlardan daha stabildir. Bu durum, iğne yapraklı ağaç odunu ksilanlarının arabinoz gruplarının stabilizasyon etkisine dayandırılarak açıklanabilir. 4-O-metilglukuronik asit gruplarının varlığı hem iğne yapraklı hem de yapraklı ağaç odunu ksilanlarını alkali soyulmaya karşı stabilize eder. Selülozda soyulma reaksiyonlarının sonlarına doğru 50-65 glikoz ünitesinin bölünmesi gerçekleşir. Durma reaksiyonu olmazsa soyulma işlemi sırasında tüm molekülün bozunması sözkonusudur. Kuşkusuz meydana gelen kısaltmalar son ürünün direnç özellikleri üzerine de olumsuz etkiler yapar. Soyulma reaksiyonunun gerçekleşmesi için polisakkarit zincirlerinde indirgen uç gruplarının bulunması gerekir. Bu başlangıç basamağı uç birimlerinin 2 keto-orta izomerizasyonudur. Bu işlemi β -alkoksi eliminasyonu takip eder. Böylece çözünebilir monosakkarit birimleri ve kısaltılmış polisakkarit zincirleri oluşur. Ara ürün olarak glukonosakkamik asit (glukomannan ve selüloz) veya ksiloizosakkarmik asit (ksilanlardan) oluşur. Ayrıca laktik asit, 2 hidroksi bütirik asit, 2,4 dideoksipentonaik asit ve 3 deoksipentonaik asit oluşumu gerçekleşir (Alen, 2000).

Soyulma reaksiyonuna ek olarak, 160-170°C yüksek sıcaklıklarda polisakkarit zincirlerinde alkali hidrolizi ile depolimerizasyon meydana gelir. Soyulma reaksiyonu süresince formik asit serbest bırakılırken yapraklı ağaç odunu ksilanları ve iğne yapraklı ağaç odunu glukomannanlardaki asetil gruplarının ayrılması ile alkali hamurlaştırmanın ön basamaklarında asetik asit açığa çıkar.

Asetil grupları uzaklaştırılmış olan ksilanlar delignifikasyon işlemi süresince özellikle konvensiyonel pişirmenin sonunda lifler üzerine yeniden depolanır. Sıcaklığın artması üronik asit içeren ksilan fragmanlarının çözünmesini sağlar. Kraft hamuru pişirme şartlarına bağlı olarak 4-O-metilglukuronik asit grupları bölümsel olarak 4-deoksi-4-heksenuronik asit gruplarına çevrilir. Heksenuronik asit grupları alkali oksijen ve

peroksit ağartma basamaklarında etkin değildir fakat klordioksit, klorit, ozonla ağartma basamaklarında daha fazla kimyasal madde tüketilmesine neden olurlar.

Permanganat heksenuronik asitle etkileşerek kappanın artmasına sebep olur. Heksenuronik asit grupları furan bileşenlerine çevrilir. Böylece çeşitli müdahalelerle ağartma kimyasal maddelerinin kullanım oranı azaltılabilir (Alden, 2000).

2.2.1.3. Pişirme Çözeltisi İle Ekstraktif Maddeler Arasındaki Reaksiyonlar

Alkali hamurlaştırmada odun reçinesi içerisinde meydana gelen reaksiyonlar yağ asitlerinin sodyum sabunlarına dönüşmesi, digliserid veya trigliseridlerin sodyum sabunları veya gliserollere dönüşümü, steril esterlerin sodyum sabunları ve sterollerin oluşturması şeklindedir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesinde etkin olan faktörler sıcaklık ve alkali konsantrasyonudur. Elbette ki kullanılan pişirme çözeltisinin oranı ve yonga boyutu da reaksiyonun hızını etkiler. Steril esterler trigliseridlerden daha yavaş sabunlaşma reaksiyonu gösterirler.

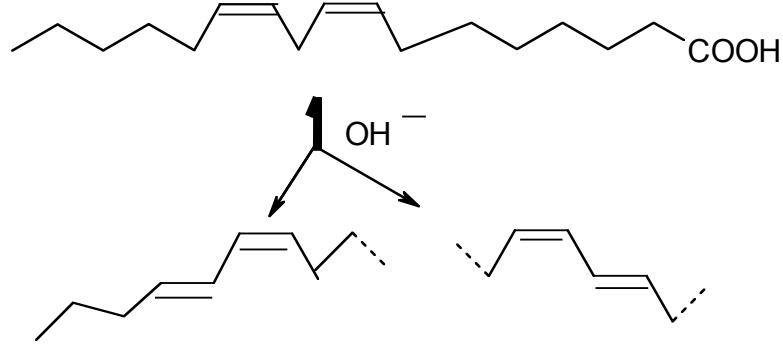
Kraft pişirmesinde gliseridler hidrolize uğrar ve pişirme çözeltisi içerisinde bu yağ asitleri sodyum tuzları olarak çözünür (Hillis ve Sumimoto, 1989).

Kraft pişirme işlemi sırasında steril esterler tamamıyla hidrolize olmazlar ve alkali şartlar altında steroller çözünebilir sabunları oluşturmazlar. Bu sebeple birikmeye ve zift problemlerinin oluşumuna neden olurlar (Swan 1967, Affect ve Ryan 1969, Leone ve Breuil 1998).

Ekstraktif maddelerin değişimine neden olan reaksiyonlar kraft hamuru üretimi yapan fabrikanın çalışma şartlarına tamamen bağlıdır. Bu sebeple değişimler üretim faktörlerinin tamamından etkilenir. Ayrıca paranzim hücresi ekstraktif madde miktarının reçine kanalı ekstraktif madde miktarına oranı da ekstraktif maddelerin kraft pişirmesi sırasındaki reaksiyonlarını etkiler.

İğne yapraklı ağaç odunların reçine kanalındaki serbest reçine asitleri sabunlaşma reaksiyonu gösterirler. Öz odun paranzim hücrelerinde bulunan yağ asitleri genellikle digliseridler ve trigliseridler ve yağ asitlerinin steril esterleridir. Bu steril esterlerin bazıları için sabunlaşma çok daha yavaş gerçekleşir (Ekman ve Holmbom 2000).

Kraft hamuru üretimi sırasında konjuge yapıdaki cis trans yağ asiti izomerleri, orijinal konjuge olmayan doğal cis- dienoik ve cis trienoik yağ asitlerinden oluşurlar (Ekman, Holmbom, 2000).



Şekil 2-14 : Kraft Hamuru Üretimi Sırasında Linoleik Asitin Alkali Konjugasyonu

Siterollerle birleşmiş bazı yağ asitleri ve aynı zamanda bazı yapraklı ağaç odunu triterpenil alkolleri zor hidrolize olurlar. Bunlar yıkama ve ağartma basamaklarında kalıntılar halinde bulunurlar.

Kraft hamuru üretiminde alkali pişirme şartları altında bazı yağ asitleri sabunlaşma reaksiyonları gösterirler. Ağartılmış kraft hamuru üretiminde görülen sabunlaştırılmış yağ asitler, myristik, pentadekanoik, palmitik, 14- metil heksadekanoik, stearik, 9-10 epoksi stearik ve lignoserik asitlerdir. Sabunlaşma reaksiyonu göstermeyen yağ asitleri ise palmiteloik, oleik, linoleik ve pinolenoik asitlerdir (Mörck ve diğ. 2000).

İğne yapraklı ağaç odunu ekstraktif maddeleri kraft pişirme reaksiyonları sırasında farklı davranış gösterirler buna göre uçucu fraksiyonlar (terebentin) ve uçucu olmayan fraksiyonlar (sülfat sabunu) olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Terebantın pişirme işlemi sırasında toplanır ve damıtılır. Sülfat sabunları yağ ve reçine asitlerinin kalsiyum ve sodyum tuzları ile bazı nötral bileşenlerden oluşur. Bu sabun bileşenleri siyah çözelti içerisinde çözünmüş veya süspansiyon şeklinde bulunurlar. Evaporasyon aşamasında sabunların büyük bir kısmı siyah çözelti yüzeyinden sıyrılır.

Alifatik karboksilli asitlerin nötralizasyonu pişirme kimyasal maddelerinin tükenmesine sebep olurlar.

Kraft pişirme işlemi sırasında uçucu terabantin bileşenleri kimyasal kararlılıklarını gösterirken yağ asiti esterlerinin tamamı hidrolize uğrar. Burada vakslar yağlardan daha büyük bir kararlılık gösterirler. Alkali pişirme işlemi sırasında doymamış yağ asitleri ve reçine asitleri isomerize edilir.

Pişirmenin ilk basamaklarından itibaren pek çok ekstraktif madde ortamdan uzaklaşır. Uzaklaşma işlemi sırasında iş akış elemanları içerisinde biriken maddeler zift problemi adı verilen sorunların oluşmasına sebep olmaktadır.

2.3. AĞARTMA VE AĞARTMA BASAMAKLARI

Ağartma basit anlamda kimyasal ve mekanik yöntemlerle elde edilmiş selülozların parlaklıklarını yükseltmek amacıyla farklı kimyasal maddelerle müdahalesine olanak sağlayan bir kimyasal olaydır. İstenilen parlaklık seviyesine ulaşılabilmesinde ağartma, kimyasal selülozlar için kalıntı ligninin uzaklaştırılması ile tanımlanırken mekanik hamurlarda madde kaybı olmaksızın kromoforik grupların stabilizasyonu ve dönüştürülmesi ile tanımlanabilir (Alen, 2000).

Selülozun ağartılması sırasında kimyasal reaksiyonlar, katyonik, anyonik ve radikal olmak üzere üç gruba ayrılır. Asidik ortamda katyonik prosesler gerçekleşir. (Cl ile ağartmada olduğu gibi). Asidik, alkali veya nötral ortamlarda radikal prosesler görülür (Cl₂O ile ağartmada olduğu gibi). Alkali ortamlarda anyonik prosesler meydana gelir (ClO ile ağartma).

2.4. KRAFT SELÜLOZUNUN CEHDED BASAMAKLARI İLE AĞARTILMASI

2. 4.1. Kraft Selülozunun Klorlanması Sırasındaki Reaksiyonlar

Kraft selülozunun ağartılmasındaki ilk aşama klorlama aşamasıdır. Bu aşamada klor karbonhidratlara etki etmez, ligninin delignifikasyonuna sebep olur. Bu sebeple bu basamak zaman zaman bir ağartma basamağı olarak adlandırılmamaktadır. Klorlama ve onu takip eden alkali ekstraksiyonu ile ağartma ile hamurdaki kalıntı ligninin % 75-90'ı uzaklaşır. Klorlama basamağı ile oluşturulan delignifikasyon etkisi pişirme ve oksijen delignifikasyonundan daha fazladır.

Klorlama genellikle % 3-4 gibi çok düşük yoğunlukta uygulanır ve klor çok hızlı reaksiyon verir. Reaksiyon süresi 30 dakika ile bir saat arasında değişir. Reaksiyon sırasında klorlu bileşikler bozunmaya uğrayarak ortamdan ayrılır.

Klorlama işlemine etki eden faktörler; kullanılan klor miktarı, pH, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, kalıntı lignin miktarı, yıkama işleminde uzaklaştırılan siyah çözelti miktarıdır.

Klorlama işlemi sırasında sıcaklığın yükselmesi karbonhidrat hidrolizini hızlandırır. Kullanılan klor miktarının az oluşu istenilen beyazlığın elde edilmemesine sebep olurken fazla olması ise direnç değerlerini olumsuz etkiler.

Klorlama işlemi sırasında klor ile lignin arasında 3 ana reaksiyon gerçekleşir. Bunlar yerdeğiştirme, oksidasyon ve katılma reaksiyonlarıdır. Yer değiştirme ve katılma reaksiyonları birbirinden bağımsız olmayan baskın reaksiyonlardır. Yer değiştirme ve oksidasyon reaksiyonları aynı zamanda klorlanmış kinonları veya dikarboksilik asitleri oluşturmak için gerçekleşir. Lignin depolimerize olur ve hidrofilik gruplar elde edilir. Ligninin hem asidik hem de alkali ortamda çözünürlüğü artar. Klorlama reaksiyonunun sonucu olarak hipoklorik asit oluşur ve ortamın pH'sı düşer. Yer değiştirme, ortamdaki pH düşüşü ve orijinal pişirilen lignin miktarı sebebi ile genişler (Gullichen ve Paulapuro, 2000).

Ligninin aromatik halkalarına klorun etkimesi ile gerçekleşen yer değiştirme reaksiyonları sonucunda organoklorid bileşikler oluşur. Aromatik halkada öncelikle 6. C atomunda daha az miktarda da 5. C atomunda gerçekleşen yer değiştirme ile aromatik bileşiklerin verimliliği artar.

Ligninde α karbon atomuna bağlı hidroksil veya alkil eter grupları varsa, klor ile gerçekleşen reaksiyon sırasında elektrofilik aromatik yer değiştirme ile bağlar parçalanır ve çözünür ürünlerde artış olur. Bu tip reaksiyonların sülfat selülozunun klorlanmasında büyük önem taşıdığı belirtilmektedir (Kraft, 1969).

Klorlama aşamasında klorla lignin arasındaki reaksiyonlar karbonhidratlarla lignin arasında gerçekleşen reaksiyonlardan çok hızlıdır. Gerçekleşen reaksiyon yavaş da olsa ciddi karbonhidrat kayıplarına sebep olurken, selüloz polimer zincirlerinde bölünmeler gerçekleşir. Glikozidik bağların klorun etkisi ile kopması sonucunda aldoz ve aldonic asit uç grupları oluşmakta ve oluşan aldoheksozlar klorun etkimesi ile okside olarak aldonic asit, aldopentoz ve pentonik asite dönüşürler.

2.4.2. Kraft Selülozunun Sodyum Hidroksit İle İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar

Alkali ekstraksiyonu genellikle klorlama veya farklı bir asidik basamağın ardından gerçekleştirilir. Bu ağartma basamağında amaçlanan bir önceki asidik delignifikasyon işlemi içerisinde oluşan ve sıcak alkali çözelti içerisinde çözünen renkli bileşikler çözmek, alkaliye hassas polisakkarit kalıntılarını veya alkalide çözünen maddeleri uzaklaştırmak, alkalide çözünmeyen alfa selüloz miktarını artırmaktır.

Alkali ekstraksiyonunun etkisi oksijen veya hidrojen peroksit gibi oksidanların katılımı ile genişletilebilir. Böylece ligninin fenolik gruplarının iyonizasyonu sağlanarak çözünebilirliği artırılır.

Selülozda bulunan reçine ve yağ asitleri sabunlaştırılır, polisakkarit bileşiklerinin zincir uzunluğu kısalmır. Bu basamakta yapılan ilk işlem daha önceki basamaktan gelen asidik grupları veya asitleri nötralize etmektir. Klorolignin iyonik formda çözünebilir yüksek miktarda asit bulundurur. Bunların bazıları alkali müdahalesi ile düşük molekül ağırlıklı bileşiklere parçalanır, oluşan bileşikler ekstraksiyon prosesinde daha kolay çözünürler. Alkali müdahalesi sırasında yağ asitlerinde meydana gelen sabunlaşma, selülozdaki diğer bileşenlerin ekstraksiyonuna yardımcı olur. Ekstraksiyona yardımcı olması için bazen alkali içerisinde yüzey aktif maddeleri eklenir.

Ağartma işleminde kimyasal maddelerin oluşturduğu oksidasyon etkisi özellikle polisakkarit zincirlerinde meydana gelir ve aynı zamanda zincirlerin uç gruplarını kısaltıcı etkiye sahiptir. Kraft selülozu üretimi sırasında karboksilli asit uç gruplarının glikozidik zincirleri yeni aldehit uç gruplarına dönüştürdüğü bilinmektedir. Bu sebeple alkali ekstraksiyonu sırasında en etkili reaksiyon monomerik şeker parçacıklarının C2, C3 ve C6 pozisyonlarının karbonil gruplarına oksidasyonudur çünkü bu gruplar polisakkarit zincirlerinde alkaliye hassas yapılar oluşturur (Alen, 2000). Oluşan karbonil tipi oksi selülozlar β glikoksi sisteminde yer almaları nedeniyle alkali çözeltilere dayanıklıdır.

Okside edilmiş polisakkaritlerin yapısı tam anlamıyla açıklanamamıştır, çünkü alkali hipokloritin etkisi tam olarak bilinmemektedir. Aldehit uç gruplarının aldonik asit uç

gruplarına oksidasyonundan başka, C2, C3 atomları arasında karbon karbon bağlarının oluşması, halkalı yapısının açılması ve dikarboksilik asitlerin formasyonu ile sonlanır.

Kağıt endüstrisinin asıl amacı olan istenilen özelliklere sahip kağıdı oluşturmak için maliyetlerin en aza indirgenmesi kalitenin ise en yükseğe ulaşması amacıyla sıcak alkali ekstraksiyonu iki basamak halinde gerçekleştirilir. Asıl önemli olan klorlama işlemini takip eden ilk sıcak alkali müdahalesidir. İkinci sıcak alkali ekstraksiyonu genellikle klordioksit basamağını takip eder.

2.4.3. Kraft Selülozunun Hipoklorit İle İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar

Kalsiyum hipoklorit klordioksitin ağartma kimyasal maddesi olarak kullanılmasına kadar kağıt endüstrisinde oldukça çok kullanılmış bir reaktiftir. Hipokloritle ağartma sırasında lignin ve lignin türevleri degrade edilerek ortamdan uzaklaştırılır. Ligninin hem oksidasyonu hem de klorlanması hipoklorit içerisinde gerçekleşebilir. Reaksiyonun sırasını belirleyen ortamın pH'sıdır. Ortamın pH'sının yükselmesiyle öncelikli reaksiyon oksidasyondur.

Hipoklorit ile lignin arasındaki reaksiyonlar serbest fenolik hidroksil gruplarında veya fenil propan iskeletlerindeki α veya β pozisyonuna bağlı fenol eterler üzerinde olur. Hipokloritin lignin üzerine etkisi kullanılan ağacın cinsine ve proses şartlarına göre farklılık gösterir.

Hipokloritin karbonhidratlara etkimesi düşük pH'larda daha hızlı olmaktadır. Polisakkaritlerle hipoklorit arasında belirli hidroksil gruplarının karbonil gruplarına dönüşmesi, karbonillerin oksidasyonla karboksillere dönüşmesi ve depolimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir. Hipokloritin etkisi ile ikinci, üçüncü ve altıncı karbon atomlarında karbonil grupları oluşur. Yine aynı etki ile birinci ve ikinci, ikinci ve üçüncü yerler arasında bağ ayrılması ve hidrolitik olmayan bir reaksiyonla asetil bağları üzerinde bağ ayrılması görülebilir. Hipoklorit önceleri safsızlıkların selülozu koruması sebebiyle selüloz üzerinde etkin değilken safsızlıkların ortamdaki uzaklaşması ile etkisini artırmaktadır.

2.4.4. Kraft Selülozunun Klordioksit İle İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar

Klordioksit ağartma işleminde çok amaçlı bir kimyasal ağartıcı olarak anılmaktadır. Delignifikasyon işleminde etkin olduğu gibi belirgin bir karbonhidrat kaybına fırsat tanımadan selüloz içerisindeki kromofor miktarının ve kalıntı lignin miktarının azalmasını sağlamaktadır. Siyah noktasal kirlilikleri ortadan kaldırma kabiliyeti klordioksidin en etkin ağartma basamağı olmasına sebep olmuştur (Gullichen ve Paulapuro, 2000).

Klordioksidin lignin ve doymamış yağ asitlerine etkisinde yapısında bulunan on dokuz valens elektronunun etkisi büyüktür. İçerdiği valens elektronları sayesinde gerçek bir serbest radikal olması ile lignin ve doymamış yağlar üzerinde okside edici etkiye sahiptir.

Klordioksidin çevresel zararlarına karşın günümüze dek önemini korumasında en önemli etken karbonhidrat bileşenlerine etki etmeksizin reçine ve lignini okside etmeye seçici davranmasıdır. Klordioksit kalıntı ligninde bulunan fenol grupları ile hızlı reaksiyon verir.

Ağartılmamış selülozun içerdiği odun reçine bileşenlerinin çoğu klordioksit ile renksiz bileşiklere okside olur, bu bileşiklerin bazıları çözüdür bazıları ise selüloz içerisinde kalır.

2.5. LİTERATÜR ÖZETİ

Okaliptus odununda bulunan ekstraktif maddeler toplam ekstraktif maddelerin küçük bir kısmını oluştururken içerdiği ekstraktif maddelerin büyük bir kısmını polifenoller yani ellagitaninler, proanthocyanidinler oluşturmaktadır (Wallis,1995).

6-10 yaş arasındaki *Eucalyptus globulus* odunlarında yapılan bir araştırmada odundaki ekstraktif madde miktarının % 0.16- % 0.25 arasında olduğu ve ana bileşenlerin steroller ve esterleri olduğu belirlenmiştir (Swan, 1967).

Wallis ve Wearne (1999) tarafından yapılan okaliptus odunları ve kağıt hamurlarında reçine miktarının incelendiği çalışmada okaliptus reçinesi içerisinde % 77 oranında steril esterler bulunmuştur. Aynı çalışmada arta kalan ekstraktif maddeler olarak GS-MS analizleri sonucunda C16- C18 asitlerinin baskın olduğu daha düşük miktarlarda da C22, C24, C26 asitlerinin bulunduğu serbest yağ asitleri görülmüştür. Bunlar palmitol, oleol ve lineol kalıntılarından oluşan trigliseridlerdir. Palmitik, linoleik, oleik ve stearik asit 2:3:2.5:1 oranında iken sitosterol, sitostanol oranı 2.5:1 olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada ağartılmamış kraft kağıt hamurunda toplam yağ asiti % 0.10, toplam sterol % 3.90, toplam steril esterler % 1.88 olarak belirlenmiştir. Steroller kraft pişirmesinde büyük oranlarda bulunurken yağ asitleri alkali ortamda daha düşük miktarlarda bulunurlar.

Eucalyptus globulus ağartılmamış kraft hamurunda yapılan bir çalışmada ana ekstraktif madde bileşeni β - sitosterol olarak belirlenmiş. Miktar olarak bu bileşiği takip eden ekstraktif maddeler β - sitotenol, heksadekanoik asit, dokosanoik asit, tetradekanoik asit, heksakosanoik asit, 24 hidroksidekanoik asit, 24 hidroksi tetrakanoik asit şeklinde sıralanmıştır. Aynı çalışmada trigliseridlerin kraft hamurlaştırması sırasında tamamen hidrolize uğradığı fakat steril esterlerin pişirmeden sonra da az miktarlarda dahi olsa ortamda bulunduğu belirlenmiştir (Freire ve diğ. 2003).

Ağartılmamış *Eucalyptus globulus* kraft hamurunda etil eter ekstraksiyonu ile belirlenen ana bileşen % 27.83 ile β - sitosterol olurken ikinci bileşen % 7.2 ile palmitik asit olarak tespit edilmiştir (Silvestre ve diğ.1999).

Eucalyptus maculata ve *Eucalyptus microcorys* odunlarında yapılan çalışmalarda sterollerin ve triterpenoidlerin fazla miktarda bulunduğu tespit edilmiştir (Wallis 1995).

Abe (1993) tarafından yapılan araştırmada bazı Japon ağaç türleri ve tropik ağaçların kraft hamuru üretimi sırasında reçine asitleri ve reçine asitleri arasındaki kimyasal reaksiyonları incelediğinde kraft hamuru üretiminde zift problemin ortaya çıkmasında odun reçinesi içerisinde sabunlaşmamış reçine asitleri miktarının etkili olduğu belirlenmiştir.

İğne yapraklı ağaç odunlarında bulunan pinolenik asit ilk kez (Lehtien ve diğ. 1967) tarafından belirlenmiştir.

Gutierrez ve diğ. (2001) tarafından yapılan çalışmada okaliptus hamurlarının kraft pişirme işlemi sonunda içerdiği en yüksek miktardaki bileşen siteroller ve sterol esterler olarak belirlenmiştir. Yine bu çalışmada aynı hamur örneği içerisinde az miktarda hidrokarbonlar, ketonlar, squalene ve yağ asitleri teşhis edilmiştir.

Gutierrez ve diğ. (1998) tarafından yapılan araştırmada 100 g okaliptus odununda 27.7 ± 1.0 mg yağ asiti, 49.4 ± 1.0 mg sitosterol, 5.8 ± 0.5 mg vaks, 51.7 ± 1.7 mg sterolester, 13.2 ± 0.4 mg oranında trigliserid belirlenirken çam öz odununun 1g'ında 4.0 ± 1.0 mg yağ asiti, 8.9 ± 0.9 mg reçine asiti, 0.2 ± 0.02 sitosterol, 1.6 ± 0.3 vaks, 1.2 ± 0.2 siterol esterler, 7.3 ± 2.0 trigliserid belirlenmiştir.

Del Rio ve diğ. (1999) tarafından yapılan kraft hamurlaştırması sırasında *Eucalyptus globulus* odunu organik ziftlerinin karakterizasyonu ile ilgili çalışmada *E. globulus* odun ekstraktifleri, ziftleri içerisinde kraft pişirmesi ve oksijenle ağartma basamaklarının ardından vaksların biriktiği ve bu birikimin zift ekstraktının % 43.3 kadar olduğu belirlenmiştir.

Freire ve diğ. (2003) tarafından yapılan araştırmada doymamış oleik ve linoleik asitlerin klordioksitle ağartma işlemi sırasında 9-10 dihidroksioktadekanoik asite dđnüřtüđü belirlenmiştir.

Ekman ve Holmbom (2000) tarafından yapılan iğne yapraklı ağaç odunu reçine asitlerinin analiz edildiği çalışmalarda *Pinus slyvestris* (sarıçam) odununda % 8.1 oranında pimarik asit, % 1.6 oranında sandarakopimarik asit, % 15.1 palustrik asit, %30 levopimarik asit, % 3.5 izopimarik asit, % 15.8 abietik asit, % 14.4 dehidroksi abietik asit, % 11.1 neoabietik asit belirlenmiştir.

Peng ve diğ. (2000) tarafından ladin ve karışık am odunu türlerinin hammadde olark kullanıldığı kimyasal taşmekanik kağıt hamuru üretim basamaklarında reçine asitlerinin incelendiği çalışmada pimarik tip reçine asitlerinin basamaklar boyunca kağıt hamuru içerisinde kaldığı buna karşılık abietik tip reçine asitlerinin proses boyunca değişime uğradığı görölmüştür.

Ekman ve diğ. (1989) tarafından yapılan araştırmada *Picea abies* (Norveç ladini) odununun kullanıldığı taş mekanik odun hamuru fabrikası proses suyu analizlerinde büyük miktarda oleik, linoleik ve pinoleik asitler belirlenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME TEMİNİ VE ÖRNEK HAZIRLAMA

Bu araştırmada kullanılan yonga ve kağıt hamuru örnekleri kraft yöntemine göre kağıt hamuru üretimi yapan Mopak Dalaman Tesisleri'nden alınmıştır. Araştırmada fabrikada hammadde olarak kullanılan kızılçam ve okaliptus odunlarına ait yonga ve kağıt hamuru örnekleme iş akışı dikkate alınarak yapılmıştır. Yonga örnekleri kamyr girişinden alınmıştır. Aynı yongaya ait kağıt hamuru örnekleri fabrika iş akışı takip edilerek belirlenen dört farklı noktadan alınmıştır. Örnek alınan noktaların belirlenmesinde yapılacak analizler dikkate alınmıştır. Örnek alınan noktalar esmer selüloz çıkışı, klorlama aşaması çıkışı, hipoklorit aşaması çıkışı ve teksif eleği çıkışı olarak belirlenmiştir. Örnekler iki farklı türe ait olduğu için işlem 7 gün ara ile tekrarlanarak örnek alma tamamlanmıştır. Aynı noktalardan iki farklı tür için de üçer kez örnekleme yapılmıştır. Alınan yonga örnekleri Retsch 2000 değirmeninde öğütüldükten sonra T 257 om- 85'de verilen analiz boyutuna (40-100 mesh) getirmek için de Retsch AS-200 elekten elenmiş ve kavanozlara konularak etiketlenmiştir. Böylece laboratuarda çalışılmaya hazır hale getirilmiştir. Alınan kağıt hamuru örneklerinin analizlerine hemen başlanmıştır. Bu çalışmada hamur örneklerinin rutubet miktarı 110 °C'de etüvde değışmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiş ve hesaplanmıştır

3.2. UYGULANAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.2.1. Kül Tayini

Odunda bulunan toplam organik madde kül tayini yolu ile belirlenir. Odunda organik maddelerin çoğu kuvvetli bir şekilde absorbe edilmiş olarak veya organik maddelerle çözünmez şekilde birleşmiş olarak bulunur. En fazla bulunan elementler Ca, K, Mg, Na, P, Cl, Al, Fe, Zn şeklinde sıralanır (Fengel, Wegener 1984).

Araştırmada kullanılan yonga örneklerinde kül tayini TAPPI T 211om- 85'e göre yapılmıştır. Yönteme göre önceden kızdırılarak 600°C'deki muffle fırınında sabit ağırlığa getirilen krozelerin tartımları alınmıştır. Ardından nem miktarı belirlenen 3-4 g hava kurusu örnek krozelere konmuş ve kütle kaybı olmayacak şekilde gaz çıkışı bitene kadar yakılmıştır. Ardından 600°C'deki muffle fırınına yerleştirilerek sabit ağırlık elde edilinceye kadar bekletilmiştir. Sabit ağırlık elde edilince örnekteki kül miktarı başlangıçta tartılan tam kuru odun ağırlığına oranlanarak belirlenmiştir. Bütün analizler ikişer örnekle yürütülmüştür.

3.2.2. Ekstraktif Maddelerin Belirlenmesi

Bu araştırmada incelenen odun ve hamur örneklerinde bulunan ekstraktif maddelerin yüzdesi; sıcak su , alkol ve alkol- sikloheksan çözünlükleri ile belirlenmiştir.

3.2.2.1. Sıcak Su Çözünürlüğü

Sıcak su ekstraksiyonu ile odunda bulunan anorganik maddeler, şekerler, tanenler, çözümler polisakkaritler, tuzlar, boyar maddeler, organik asitler, zamlar ve fenolik bileşikler belirlenir. Sıcak su çözünlüğü TAPPI T 207 om- 88 standardına göre yapılmıştır. Yönteme göre yonga örnekleri için 2 g tam kuru odun örneği 100 ml sıcak su ilavesiyle üç saat süre ile geri soğutucu altında su banyosunda bekletilmiştir. Süre bitişinden itibaren elde edilen çözelti zaman kaybetmeden porozitesi 2 olan süzme krozelerinden süzölmüş ve krozeler 105 ± 2°C'de etüvde kurutulmuştur. Ağırlık kaybı değerlendirilerek sıcak su çözünlük yüzdesi hesaplanmıştır.

3.2.2.2. Alkol Sikloheksan Çözünürlüğü

Odunda ve hamurda bulunan yağlar, vakslar, reçineler, uçucu olmayan hidrokarbonlar, düşük moleköl ağırlıklı karbonhidratlar, tuzlar ve suda çözümlen diğer bileşikler alkol-sikloheksan ekstraksiyonu ile belirlenir. Analiz, TAPPI T 204 om- 88'e göre yapılmıştır.

Buna göre, 1 hacim (50 ml) % 95'lik etanol ile 2 hacim (100ml) sikloheksan karıştırılarak kaynama taşları ile birlikte 250 ml'lik düz dipli balona konulmuştur. Sokslet cihazına kartuş içinde nem miktarı bilinen 5-6 g örnek konulmuştur. Üzerine soğutucu bağı olan sistem ilk sifonlamanın ardından altı saat süre ile ekstraksiyona devam edilmiştir. Yonga numunelerinde 5-6 g örnek işlem yapılmıştır.

Süre sonunda balon içerisindeki çözücü 50°C'deki etüvde bekletilerek darası alınan uçurma balonunda rotoevaporatör aletinde tamamen buharlaştırılmış. Kalıntı madde miktarı ve başlangıçtaki örneğe ait alkol- sikloheksan çözünürlüğü belirlenmiştir. (Browning, 1967).

3.2.2.3. Alkol Çözünürlüğü

Oduna bulunan ekstraktif maddelerden, hidrolize edilen tanenler, hidrolize edilemeyen tanenler, boyar maddeler, stilbenler ve flobafenler alkol çözünürlüğü ile belirlenmektedir. Ekstraksiyon işleminde % 95'lik etanol kullanılmış ve TAPPI T 204 om-88'e göre işlem yapılmıştır. Burada kullanılan örnekler alkol sikloheksan çözünürlüğünde kullanılan örneklerdir. İşlemin yapılışı alkol sikloheksan çözünürlüğünde olduğu gibidir.

3.2.2.4. Diklor Metan Çözünürlüğü

Vakum etüvünde bir gün kurutularak nem miktarı yaklaşık %5'lere indirilmiş olan belirli miktardaki hamur örnekleri sokslet sisteminde geri soğutucu altında 8 saat ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası çözelti süzülüş ve rotoevaporatörde çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kalıntı 40 °C'de kurutulmuş, ardından tartılarak çözünen madde yüzdesi hesaplanmıştır.

3.2.2.4. Türevlendirme

Diklormetan ekstraktları kullanılmaya kadar derin dondurucuda saklanmıştır. Ekstraktlar kullanılmadan önce silil türevlerine dönüştürülmüşlerdir. Bunun için ekstrakt üzerine önce piridin ilave edilerek ekstraktın ıslanması sağlanmış sonra trimetil kloroksilan ve N-O-bis (trimetilsilil), trifloresat amit reaktifleri eklenerek 70°C'de su banyosunda geri soğutucuda bir saat bekletilmiştir. Süre sonunda silillendirilmiş olan ekstrakt numune şişesine alınarak enjekte edilmek üzere GS-MS cihazına konulmuştur. Örnek GS-MS cihazına uygun sıcaklık ve akış programında enjekte edilmiştir. Bu çalışmada GS-MS cihazı koşulları 90 °C'de 0.75 dak., 8 °C' dak⁻¹ ile 250 °C'ye, 5 dak. 250 °C, 10°C' dak⁻¹ ile 280 °C'ye, 5 dak⁻¹ ile 300 °C'ye ve 12 dak. 300 °C'e şeklindedir. Helyum akış hızı 1.5 ml dak⁻¹'dir.

Elde edilen kromotogramdaki pikler, cihazın hafızasındaki Wiley ve NIST kütüphaneleri ile karşılaştırılarak içerdiği bileşikler tanımlanmıştır.

3.2.3. %1'lik NaOH Çözünürlüğü

Sıcak alkali ekstraksiyonu ile odunda ve odun hamurunda bulunan başlıca polyozlar ve degradasyona uğramış selülozlar gibi düşük molekül ağırlığına sahip karbonhidratlar belirlenir.

Alkali çözünürlüğünün artması odunda çürümenin gerçekleştiğini, hamurda da yapısal bozulmaların degradasyonların derecesini göstermektedir. Örneklerde böyle bir bozunma söz konusu ise alkali çözünürlük değerlerinde artış gözlenmesi kaçınılmazdır. Örneklerde TAPPI T-212 om-88'e göre % 1'lik NaOH çözünürlüğü belirlenmiştir. Buna göre hamur örneklerinde 2 g tam kuru örneğin üzerine 100 ml % 1'lik NaOH çözeltisi eklenmiş beher içerisindeki örnek sıcaklığı 95-100 °C arasında değişen su banyosunda 1 saat bekletilmiştir. İşlemin 5., 15., ve 20. dakikalarında prosedüre uygun olarak cam baget ile karıştırılmıştır. Bir saatlik zamanın ardından örnekler, önceden $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilerek değişmez ağırlıkları bulunan cam krozelerden süzölmüş ve değişmez ağırlığa gelinceye kadar etüvde bekletilmiş, tartımı alınmıştır. Oluşan ağırlık kaybından gidilerek % 1'lik NaOH çözünürlüğü yüzde olarak belirlenmiştir.

3.2.4. Lignin Tayini

3.2.4.1. Kalıntı Lignin Tayini

Odunda bulunan lignin miktarı, ağaç türü, ağacın büyüme şartları, reaksiyon odunu olup olmaması gibi etkenlere bağlı olarak değişiklik gösterir. Yonga örneklerinde lignin tayini Runkel Yöntemi'ne göre yapılmıştır. Yöntemde 1 g tam kuru örnek 400 ml behere konur, üzerine % 72'lik 50 ml H₂SO₄ ve % 40'lık 5 ml HBr'den oluşan asit karışımı dökülmüştür. Kullanılan HBr'nin varlığı seyreltme aşamasında lignin çökmesinin daha iyi olmasını sağlamaktadır. Beherlerin üzeri saat camı ile kapatılarak çeker ocak altında iki saat süre ile ara sıra karıştırılarak bekletilmiştir. Süre sonunda beher içerisine 2000 ml destile su dökülerek kaynatılmıştır. Kaynama işleminin ardından önceden ağırlıkları belirlenen siyah süzgeç kağıdı üzerinden kaynar destile su

ile süzme işlemi yapılmıştır. Süzülen örnekler etüvde kurutulmuş ve tartımı alınmıştır. Tartımı alınan kalıntı miktarından gidilerek lignin yüzdesi belirlenmiştir.

3.2.4.2. Çözünür Lignin Tayini

Ektrakte edilmiş yonga örneklerinde asitte çözünür lignin tayini TAPPI UM- 250'ye göre yapılmıştır. Yönteme göre 1 g tam kuru selüloz örneği tartılarak üzerine 20 ml % 72'lik H₂SO₄ eklenir ve iki saat beklenir. Ardından asit içerisindeki örnek 750 ml saf su ile 11'lik ağzı şilifli erlene alınır ve geri soğutucu altında dört saat manyetik karıştırıcıda kaynatılır. Süre bitiminde soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra erlendeki üst berrak faz dekantasyonla alınarak 3 numaralı krozeden süzülür. Süzüntüden 2 ml alınarak 50 ml'ye tamamlanır ve 205 nm'de absorbansı okunarak çözünür lignin yüzdesi hesaplanır (Dence,1992). (Lignin tayininde absorptivite hesaplanmasında $Epsilon = 110.litre.mol^{-1}.cm^{-1}$ formülü kullanılmıştır).

3.2.5. Heksenuronik Asit Tayini

Esmer hamur ve ağartma kademelerinden alınan hamurlardan 50 mg ile 175 mg arası örnek alınarak çalışılmıştır. Belirlenen örnek miktarı 25 ml'lik ağzı iyi kapanan bir cam kaba tartılır ve önceden hazırlanmış olan HgCl₂ ve sodyum asetat çözeltilerinden ekleme yapılır. Hidroliz çözeltisi elde edilmesi için 22 mmol/lit. (% 0.6)'lik civaklorür ve % 0.7'lik sodyum asetat çözeltileri karıştırılır. Elde edilen çözeltiden 10 ml. tartılan hamur üzerine eklenir, iyice karıştırılır, kapağı iyice kapatılır. 60-70°C'lik su banyosunda 30 dakika bekletilir. Süre sonunda iyice soğutularak oda sıcaklığına getirilir. 260 nm-290 nm'lerde hidroliz çözeltisi blank olarak kullanılarak spektrofotometrede absorbans değeri ölçülür. Ligninde meydana gelecek absorbans artımını önlemek için 290 nm'de de ölçüm yapılmıştır. Böylece gerçek heksenuronik asit miktarı hesaplanmıştır. Çünkü 260 nm'de ligninin de absorbansa etkisi olduğu daha önce yapılan çalışmalarda görülmüştür (Chai ve diğ. 2001).

3.2.6. Permanganat Sayısı Tayini

Üretilen kraft selülozunun istenilen parlaklık derecesine ulaşabilmesi için ne kadar ağartıcı kimyasal maddeye ihtiyaç duyulduğunun bilinmesi gerekmektedir. Permanganat sayısı, belirli sıcaklık, süre ve asidik şartlar altında 1 g tam kuru selülozun 0.1 N $KMnO_4$ çözeltisinden sarfettiği ml sayısı olarak hesaplanmaktadır. % 4-8 civarında lignin içeren kraft selülozlarında lignin miktarı ile permanganat sayısı arasında önemli bir ilişki olduğu bilinmektedir. Hamur örneklerinde permanganat sayısı TAPPI T-236 om-99'a göre belirlenmiştir.

4. BULGULAR

4.1. KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

Örnek hazırlama işleminden sonra ilk işlem olarak örneklerin rutubet miktarları belirlenmiştir. Rutubet sonuçları yonga örnekleri için tam kuru yonga ağırlığının yüzde oranı, hamur örnekleri için de tam kuru hamur örneklerinin yüzde oranı olarak hesaplanmıştır.

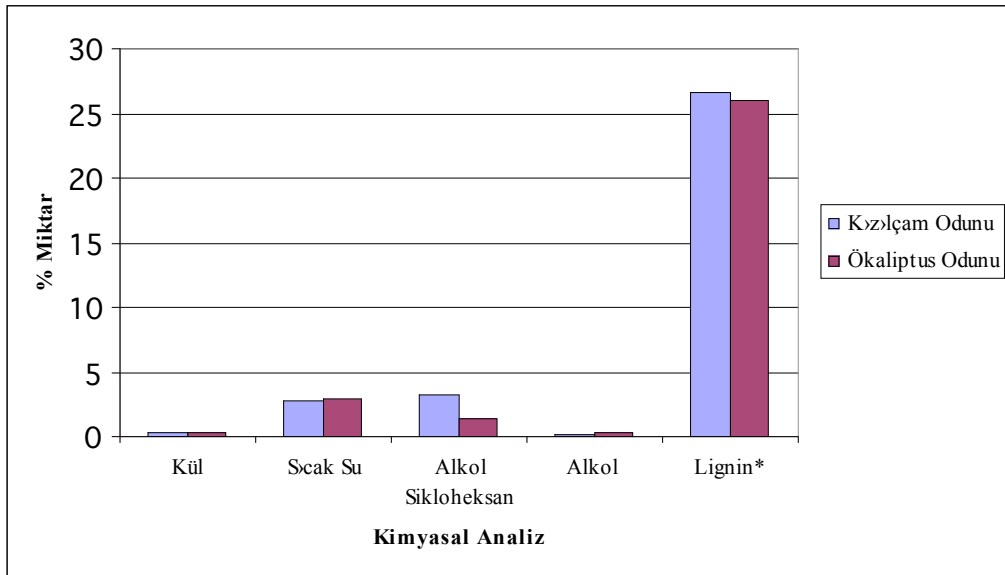
4.1.1. Odun Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Odun ve kağıt hamuru kimyasal analiz sonuçları tam kuru örneğin yüzde değeri olarak bulunmuştur.

Tablo 4-1 : Kızılcım ve Okaliptus Odunlarına Ait Kimyasal Analiz Sonuçları
(Tam Kuru Oduna Oranla)

Analiz	Kızılcım Odunu %	Okaliptus Odunu %
Kül	0.30	0.27
Sıcak Su	2.84	2.95
Alkol- Sikloheksan	3.30	1.39
Alkol	0.17	1.39
Lignin	26.65*	26.07*

*hesaplamalar ekstrakte edilmiş odun üzerinden yapılmıştır.



* işareti hesaplamaların ekstrakte edilmiş odun üzerinden yapılmış olduğunun ifadesidir

Şekil 4-1 : Kızılcım ve Okalıptus Odunlarına Ait Kimyasal Analiz Sonuçları

(Tam Kuru Oduna Oranla)

4.1.2. Hamur Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

4.1.2.1. Hamurlarda % 1'lik NaOH Çözünürlüğü

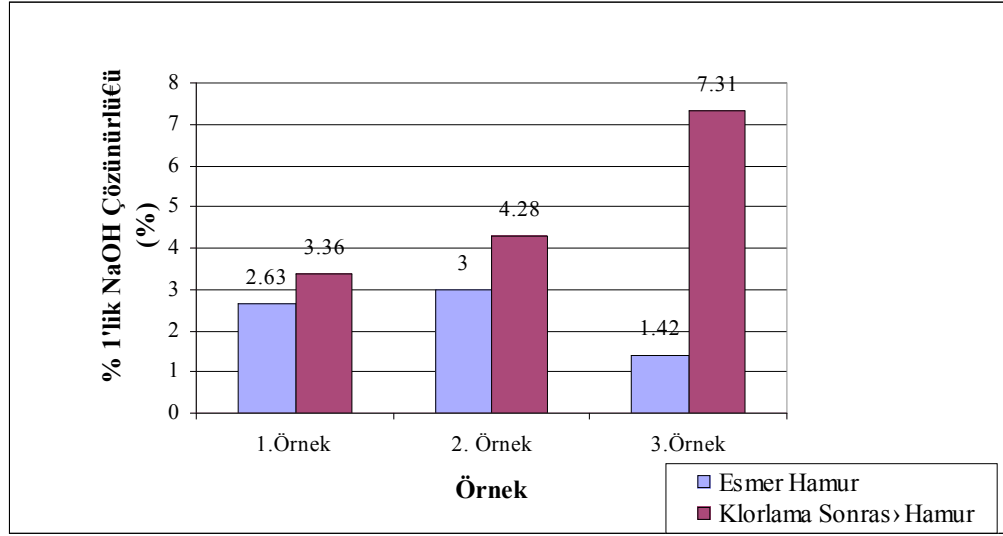
Kızılcım ve okalıptus hamurlarına ait esmer ve klorlama sonrası alınan 3 seri örnekte % 1'lik NaOH çözünürlüğü tayini yapılmıştır.

Kızılcım (*Pinus brutia*) odun hamurunun esmer hamur ve klorlama aşaması sonrası alınan örneklerinde % 1'lik NaOH çözünürlük değerleri Tablo 4-2 ve Şekil 4-2'de verilmiştir.

Tablo 4-2 : Kızılcım Hamurlarına Ait % 1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri

(Tam Kuru Hamura Oranla)

Örnek	Esmer Hamur NaOH Çözünürlüğü (%)	Klorlama Sonrası Hamur NaOH Çözünürlüğü (%)
1. Örnek	2.63	3.36
2. Örnek	3.00	4.28
3. Örnek	1.42	7.31

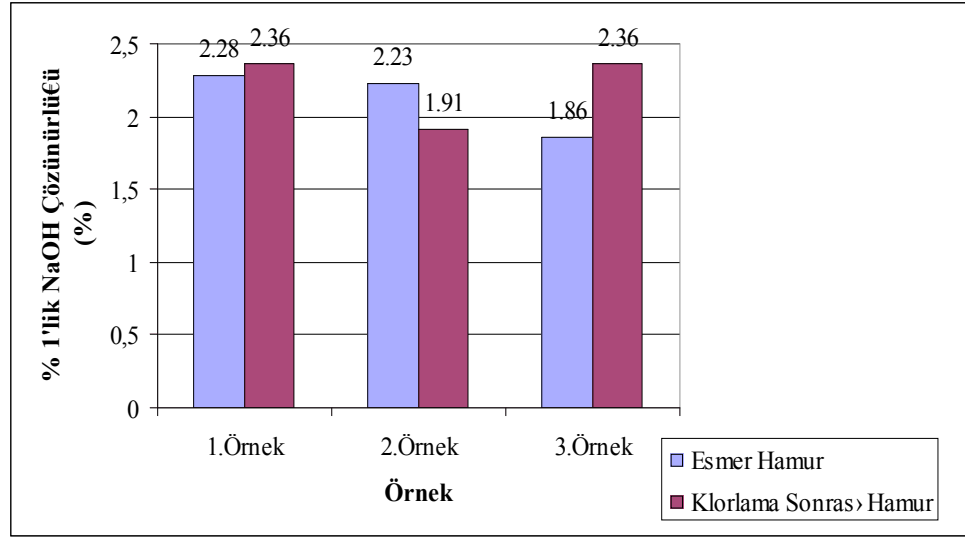


Şekil 4-2: Kızılcām Hamurlarına Ait %1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri
(Tam Kuru Hamura Oranla)

Okalıptus kağıt hamurunun esmer hamur ve klorlama aşaması sonrası alınan örneklerinde %1'lik NaOH çözünürlük değerleri Tablo 4-3'de verilmiştir.

Tablo 4-3 : Okalıptus Hamurlarına Ait % 1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri
(Tam Kuru Hamura Oranla)

Örnek	Esmer Hamur NaOH Çözünürlüğü (%)	Klorlama Sonrası Hamur NaOH Çözünürlüğü (%)
1. Örnek	2.28	2.36
2. Örnek	2.23	1.91
3. Örnek	1.86	2.36



Şekil 4-3 : Okaliptus Hamurlarına Ait %1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri

(Tam Kuru Hamura Oranla)

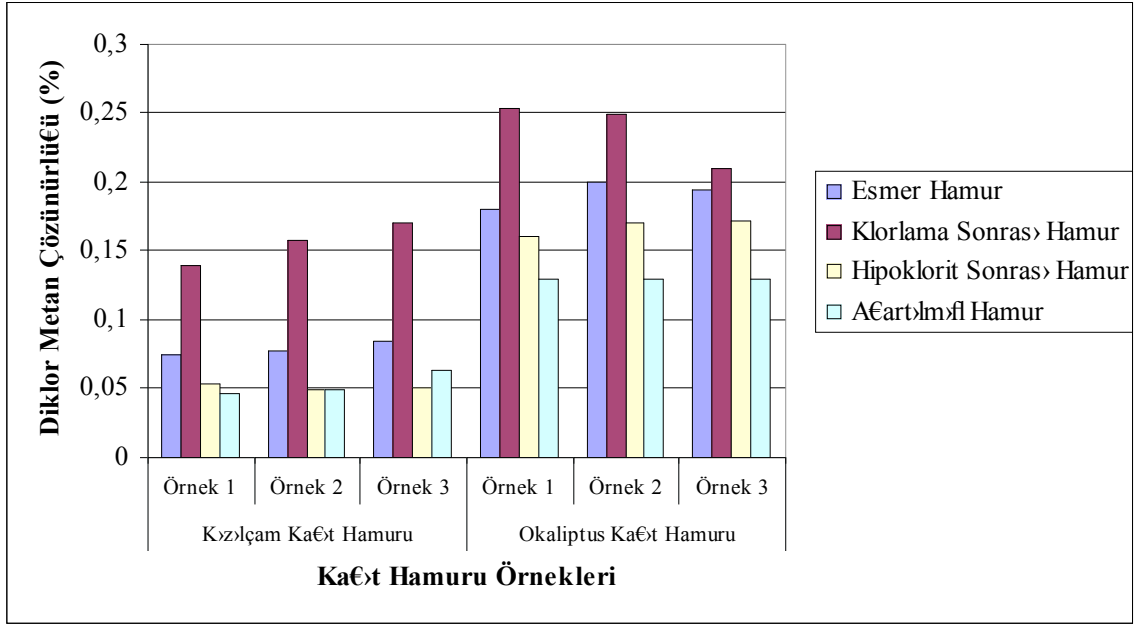
4.1.2.2. Hamurlarda Diklormetan Çözünürlüğü

Kızılçam ve okaliptus hamurlarına ait esmer hamur, klorlama sonrası, hipokloritle ağartma ve teksif eleği basamaklarından alınan 3 seri örnekte diklormetan çözünürlüğü tayini yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 4-4'te verilmiştir.

Tablo 4-4 : Kızılçam , Okaliptus Hamurlarına Ait Diklormetan Çözünürlük Değerleri %

(Tam Kuru Hamura Oranla)

	Kızılçam Hamuru			Okaliptus Hamuru		
	Diklormetan Çözünürlüğü (%)			Diklormetan Çözünürlüğü (%)		
	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek
Esmer Hamur	0.074	0.077	0.084	0.180	0.200	0.194
Klorlama Sonrası H.	0.140	0.158	0.170	0.254	0.250	0.210
Hipoklorit Sonrası H.	0.053	0.050	0.051	0.160	0.170	0.172
Ağartılmış Hamur	0.046	0.049	0.064	0.130	0.130	0.130



Ėekil 4-4 : Kızılcām, Okalıptus Hamurlarına Ait Diklorometan Çözünürlük Değerleri %

(Tam Kuru Hamura Oranla)

Tablo 4-5 : Okaliptus Hamurlarına Ait GS-MS Analiz Sonuçları

	Esmer Hamur % Toplam	Klorlama Sonrası Hamur % Toplam	Hipokloritle İşlem Sonrası Hamur %Toplam	Ağartılmış Hamur % Toplam
Dodekanoik Asit	0.18	0.28	0.3	0.56
Tetradekanoik Asit	0.28	0.52	0.51	0.68
Me- Tetradekanoik Asit	0.19	0.41	0.32	0.63
Heksidekanol TMS	0.38	0.4	0.51	0.98
Heksidekonoik Asit TMS iso	0.34	0.92	0.88	1.01
Heksidekonoik Asit TMS	4.96	6.95	5.02	6.74
Oktadekonoik Metil Ester	0.13	0.35	0.36	0.46
i- Heptadekonoik Asit	0.23	0.27	0.24	0.32
Heptadekonoik Asit TMS	0.29	0.46	0.36	0.46
Tetrametil Heksidekonol TMS	0.03	0.22	0.05	0.22
Oktadekanol	1.75	1,17	1.58	2.92
Oktadekanoik Asit TMS iso	0.26	0.1	0.13	0.16
Oktadeienoik Asit TMS	0.47	0.39	0.21	0.49
Oktadekanoik Asit TMS	0.83	1.28	1.1	1.48
Oleik Asit TMS	4.41	1.38	1.23	1.43
Eikasanol	0.4	0.27	0.31	0.49
Eikanoik Asit	0.56	0.77	0.41	0.46
iso Henikosanoik Asit TMS	0.17	0.32	0.15	0.43
Dokosanol	0.41	0.35	0.37	0.59

Tablo 4-5'in devamı

	Esmer Hamur % Toplam	Klorlama Sonrası Hamur % Toplam	Hipokloritle İşlem Sonrası Hamur % Toplam	Ağartılmış Hamur % Toplam
Belirlenememiş	0.13	2.17	1.11	2.78
Dokosanoik Asit TMS	0.46	1.28	0.39	0.8
Trikosanoik Asit TMS	0.17	0.49	0.11	0.53
Tetrakasonol TMS	0.71	0.73	0.82	0.98
Squalene	0.24	0.58	0.32	0.55
Tetrakosonoik Asit TMS	0.81	2.47	0.48	0.9
Pentakosonoik Asit	0.14	0.37	0	0.16
Heksakasanol TMS	0.49	0.53	0.6	0.67
Belirlenememiş Ester	0.11	0.41	0.07	0.1
Heksakosonoik TMS	0.59	1.72	0.37	0.97
Alkil Alkonoik Asit TMS	0.1	0.72	0.5	0.32
Oktakosonoik Asit TMS	0	0.31	0	0
Kampesterol TMS	0.83	0	0	0
Kampesterol TMS 474	0.13	0.26	0.26	0.07
Sitositenol	0	1.01	0.82	0.37
Sterol Keton	0	0.18	0.18	0.37
Sitosterol TMS	47.07	0.8	1.71	1.71
Sitostanol TMS	9.52	10.71	13.17	6.38
Sterol Ester	0	0.47	0.2	0.09
Stigmastenole	0	1.45	1.75	1.08
Okside Sterol Türevleri	0	1.18	1.46	1.29

Tablo 4-5'in devamı

	Esmer Hamur % Toplam	Klorlama Sonrası Hamur % Toplam	Hipokloritle İşlem Sonrası Hamur % Toplam	Ağartılmış Hamur % Toplam
Steral Esterler	3.09	0	0	0
Silolaudenol	1.74	0	0	0
Okside Sterol Türevleri	0	7.33	18.61	0.05
Okside Sterol Türevleri	0	3.52	6.45	0.93
Dihidroksisterol di TMS M574	0.11	0.9	1.18	0
Dihidroksisterol di TMS M576	1.2	1.43	1.73	0.59
Belirlenmemiş Sterol	0.57	0.68	0.8	0.1
Belirlenmiş Sterol	0	0.13	0.36	0.05
Okside Sterol Türevleri	0	1.67	2.23	2.17
Sterol Asetat	0	0	0	3,15
Belirlenmemiş SterolTMS	0	0.34	0.21	0.63
Dihidroksi Sterol TMS M	0.17	6.72	0.86	4.35
Belirlenmemiş MW 502	0.29	1.71	1.15	1.19
Stigmastanol	4.25	0	0	0
Sterol Türevleri	0	0.79	0.85	2.56
Belirlenmemiş	0	0.46	0	5.19
Oksisterol TMS	0	14.79	16.88	14.29
TOPLAM	82.63	75.64	82.13	65.28

Tablo 4-5'te okaliptus kağıt hamurlarına ait GS-MS sonuçlarında farklı piklere karşılık gelen ekstraktif maddelerin analiz sonuçları ayrıntıları ile yer almaktadır. % 0.2 oranının altında bulunan ekstraktif madde bileşenleri bu tabloya yansıtılmamıştır. Ağartma kimyasal maddelerinin ekstraktifler üzerine etkisi onların kimyasal yapılarını bozarak diğer basamaklarda etkilerinin hala sürdürdüklerini göstermektedir. Bu da fabrikalarda yaşanan zift probleminin yani ekstraktif maddelerin elekleri, pompaları tıkaması ve üretimde durmalara, aksamalara sebebiyet vermesini açıklar.

Tablo 4-6 : Kızılçam Hamurlarına Ait GS-MS Analiz Sonuçları

	Esmer Hamur % Toplam	Klorlama Sonrası Hamur % Toplam	Hipokloritle İşlem Sonrası Hamur % Toplam	Ağartılmış Hamur % Toplam
Gliserin	0.07	0.09	0.21	0.34
Nonanoik Asit	0.08	0.06	0.24	0.21
Dekanoik Asit	0.07	0.05	0.23	0.18
Isopropododekonat	0.32	0.23	0.69	0.51
n- Dodekanoik Asit	0.36	0.31	0.92	0.79
Tridekanoik Asit	0.13	0.09	0.14	0.29
Tetradekanoik Asit	0.18	0.08	0.36	0.28
Iso-Tetradekanoik Asit	0.17	0.11	0.31	0.24
Belirlenmemiş Asit	0.13	0.04	0.2	0.22
n- Tetradekanoik Asit	0.9	0.66	1.82	1.67
Pentadekanol	0.14	0.05	0.19	0.2
Pentadekanoik Asit	0.12	0.08	0.3	0.21
Pentadekonoik Asit	0.34	0.21	0.54	0.57
Pentadekanoik Asit	0.75	0.45	1.12	1.2
Heksadekanol	0.68	0.26	1.02	1.01
Iso- Heksadekanoik Asit	0.18	0.08	0.37	0.47
Heksadekonoik Asit	0.21	0.05	0.26	0.3
Heksadekanoik Asit	0.19	0.1	0.33	0.3
Heksadekanoik Asit	1.41	0.97	2.96	2.35
Heksadekanoik Asit	0.24	0.09	0.35	0.39
n- Heksadekanoik Asit	4.5	6.6	7.91	7.88

Tablo 4-6'nın devamı

	Esmes Hamur % Toplam	Klorlama Sonrası Hamur % Toplam	Hipokloritle İşlem Sonrası Hamur % Toplam	Ağartılmış Hamur % Toplam
Belirlenmemiş	0.2	0	0.24	0.31
Belirlenemeyen Alkonol	0.2	0.02	0.09	0.2
Belirlenemeyen	0.33	0.03	0.26	0.3
Oktadekanoik Metil Ester	0.73	0.33	1.2	1.31
i- Heptadekonoik Asit	0.9	1.35	0.78	1.08
Belirlenemeyen Asit	0.44	0.12	0.32	0.59
Oktadekanol	0.35	0.09	0.12	0.21
Heptadekonoik Asit	0.62	0.56	0.58	0.88
Pimaral	0.87	0.02	0.2	0.27
n- Oktadekanol	1.32	1.21	0.77	1.34
Belirlenemeyen	0.3	0.15	0.31	0.43
Belirlenemeyen Asit	0.35	0.19	0.2	0.51
Oktadedienoik Asit	0.87	0.38	0.65	1.61
Diterpeoid	0.53	0	0	0
Oktadekanoik Asit	7.55	1.31	3.17	4.02
Oktadekanoik Asit	0.8	0.25	0.72	0.83
Pimarol	2.1	0	0	0
Oktadekanoik Asit	1.94	2.28	1.95	2.61
İsopimarol	1.65	0	0	0
Neoabietol	0.4	0	0	0
Belirlenemeyen	0.27	0.07	0.06	0.23
Belirlenemeyen Asit	0.38	0.14	0.22	0.42
Belirlenemeyen	0.38	0.08	0	0.18
Belirlenemeyen	0.22	0	0	0

Tablo 4-6'nın devamı

	Esmer Hamur % Toplam	Klorlama Sonrası Hamur % Toplam	Hipokloritle İşlem Sonrası Hamur % Toplam	Ağartılmış Hamur % Toplam
Dehidroabietol	0.2	0	0	0
Pimarik Asit	0.6	0	0	0
İsopimarik Asit	1.95	0.05	0	0
Dehidroabietik Asit	1.62	0.24	0.15	0.14
Abietik Asit	1.19	0.23	0	0
Eicasanol	0.6	0.33	0.3	0.42
Eikaenoik Asit	0.36	0.05	0	0.19
Eicasoik Asit	0.65	0.66	0.34	0.46
Klorditerpasit	0	5.61	0	0
Hidroksi Asit	0.9	21.18	0.59	0.17
PalmitidiAsit- Alken	0.34	3	0.73	5.87
Dokosonoik Asit	1.05	1.29	0.91	0.74
Tricosonoik Asit	0.17	0.94	0.16	0.7
Dioik Asit	0.05	0.54	0.06	0.16
Hidroksi Asit	0	0.54	0	0
Tetrakasonol	0.82	1.09	1.19	0.72
Squalene	1.99	1.03	2.71	3.36
Tetrakasonoik Asit	0.69	0.99	0.79	0.55
Kolesterol	0.9	0.35	1.3	1.21
Nonocasonoik Asit	0.15	1	0.2	0.2
Kolesterol	0.9	0.35	1.3	1.21
Belirlenemeyen	0.38	0.03	0.43	0.52
Klostenonen	0.13	0.31	0.15	
Kampesterol	0.92	0.1	0.14	0.12
NorstanolTS	0.23	0.1	0.28	0.14

Tablo 4-6'nın devamı

	Esmer Hamur % Toplam	Klorlama Sonrası Hamur % Toplam	Hipokloritle İşlem Sonrası Hamur % Toplam	Ağartılmış Hamur % Toplam
Sterol Türevleri	0.35	0.02	0	0
Stanone	0.8	0.2	0.31	0.29
Sitosterol	12.32	0.45	1.1	0.64
Sitostanon	2.53	1.79	3.38	1.41
Dihidroksisterol	0	0	0.22	0
Sterol Keton	.2	0.31	0.76	0.23
Belirlenemeyen Sterol	0.03	0.16	0.36	0.25
Oksisterol	0.14	0	0	0.37
Sterol Keton	0	0.24	0.4	0.33
Sterol Keton	0.11	0.4	3.06	0.62
Sitosterol	0	0	3.98	0
SterolTS	0	0.16	0.72	0.05
Heksdadekonoikalkilester	0.2	0.28	0.82	0.5
SteroldiTS	0.21	2.03	0.59	0.92
Sitosterol Türevleri	0	0.69	0.37	0.16
Oksisterol	0	1.77	3.31	0.99
TOPLAM	67.80	66.83	64.49	39.54

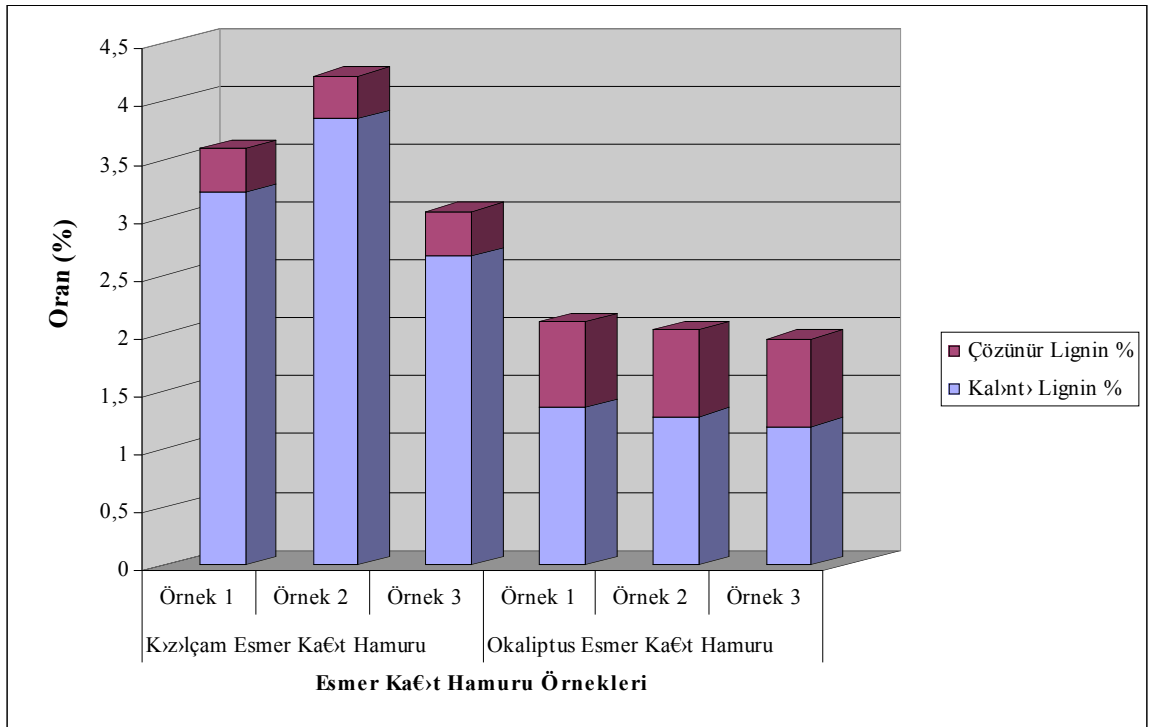
Tablo 4-6'da kızılçam kağıt hamuru GC-MS analizlerinde iğne yapraklı ağaç odunu reçine kanalı ekstraktif maddeleri içerisinde baskın olan terpenler, terpenlerin oksijen türevleri kağıt hamuru içerisinde de görülmektedir. Sitosterollerin hem iğne yapraklı hem de yapraklı ağaç ekstraktifleri içerisinde baskın olduğu bir kez daha görülmüştür.

4.1.3. Lignin Tayini

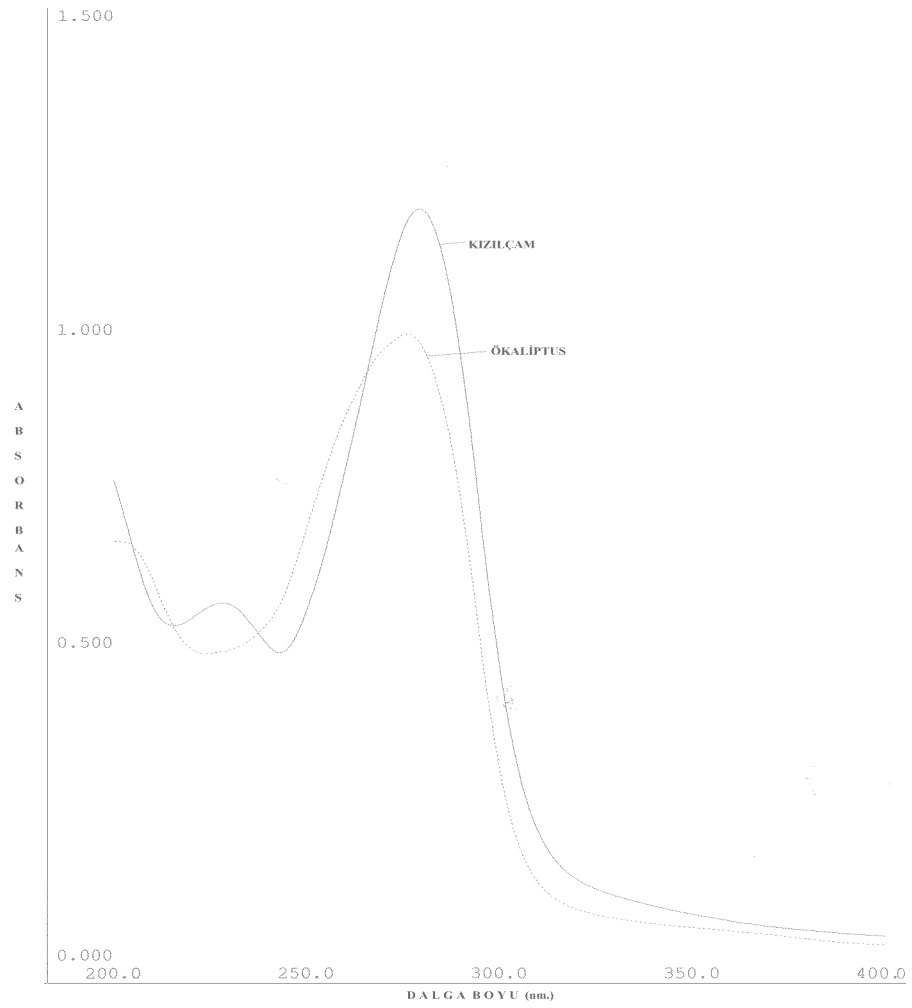
Kızılçam ve okaliptus esmer hamur örneklerinde çözümlü lignin (%) ve kalıntı lignin (%) tayinleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 4-5'te ve Şekil 4-5'te verilmiştir.

Tablo 4-7: Kızılçam , Okaliptus Hamurlarına Ait Kalıntı ve Çözümlü Lignin Oranları
% (Tam Kuru Hamura Oranla)

	Kalıntı Lignin %	Çözümlü Lignin %	Toplam Lignin %
Kızılçam Esmer H. 1. Örnek	3.21	0.37	3.58
Kızılçam Esmer H. 2. Örnek	3.84	0.37	4.21
Kızılçam Esmer H. 3. Örnek	2.65	0.39	3.04
Okaliptus Esmer H. 1. Örnek	1.35	0.74	2.09
Okaliptus Esmer H. 2. Örnek	1.28	0.75	2.03
Okaliptus Esmer H. 3. Örnek	1.19	0.75	1.94



Şekil 4-5: Kızılçam , Okaliptus Hamurlarına Ait Kalıntı ve Çözümlü Lignin Oranları
% (Tam Kuru Hamura Oranla)



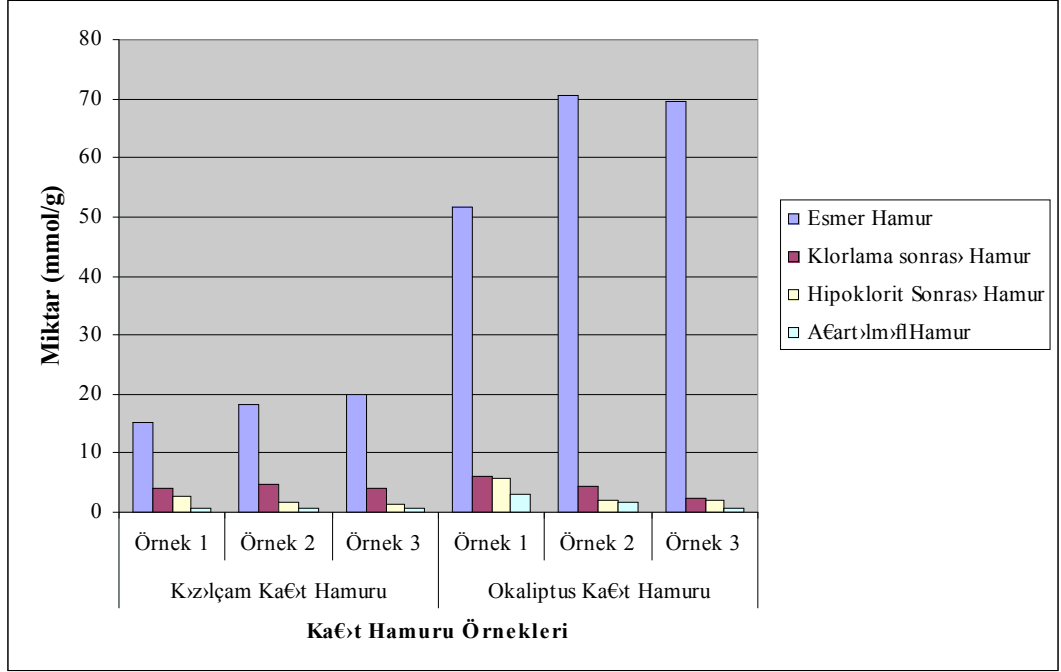
Şekil 4-6 : Okaliptus ve Hamurlarına Ait Çözünür Lignin Absorbans Eğrileri

4.1.4. Heksenuronik Asit Tayini

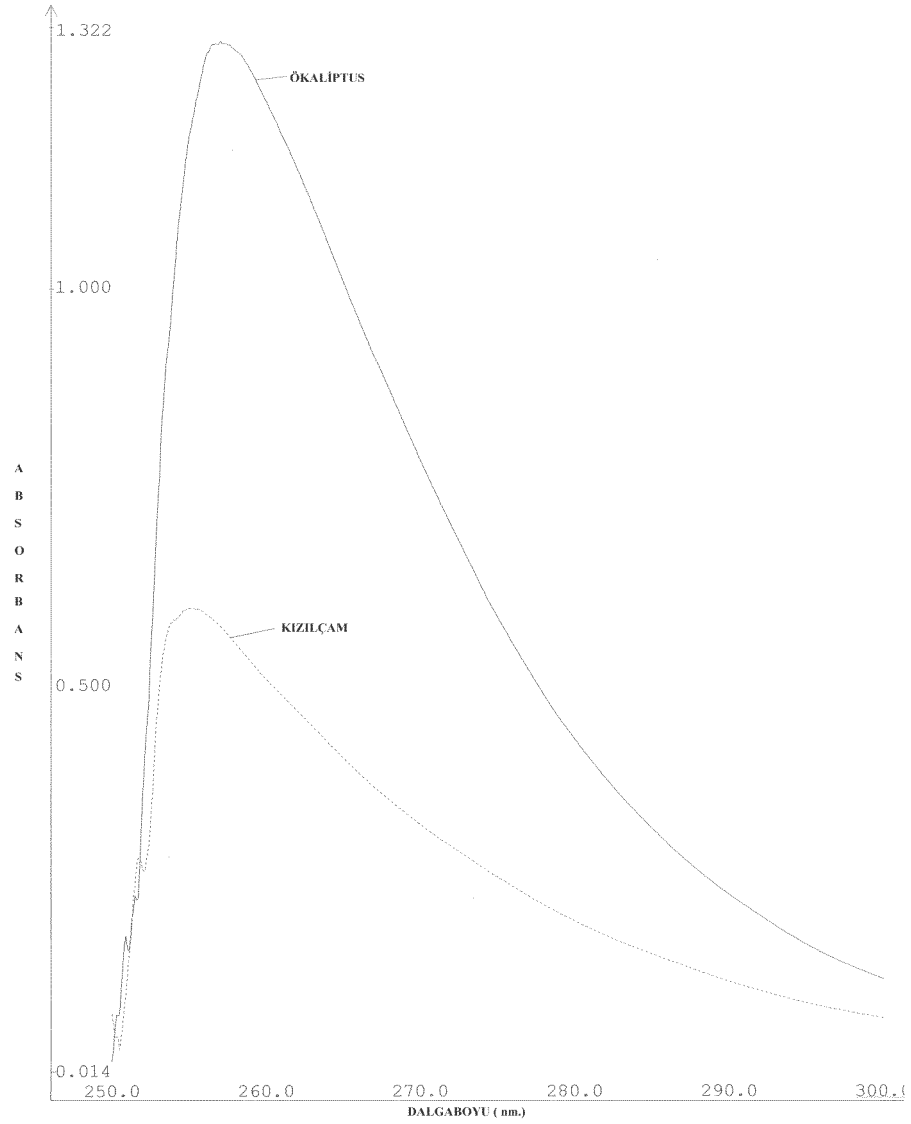
Kızılçam ve okaliptus hamurlarına ait esmer hamur, klorlama sonrası, hipokloritle ağartma ve ağartılmış kağıt hamuru basamaklarından alınan 3 seri örnekte heksenuronik asit tayini yapılmıştır.

Tablo 4-8 : Kızılçam, Okaliptus Hamurlarına Ait Heksenuronik Asit Değerleri $\mu\text{mol/g}$

	Kızılçam Hamuru			Okaliptus Hamuru		
	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	3. Örnek	1. Örnek	2. Örnek
Esmer Hamur	15.31	18.27	20.01	20.01	51,60	70.40
Klorlama Sonrası H.	4.020	4.620	4079	4079	6.040	4.500
Hipoklorit Sonrası H.	2.620	1.580	1.470	1.470	5.740	2.100
Ağartılmış Hamur	0.810	0.700	0.680	0.680	3.000	1.600



Şekil 4-7 : Kızılcām, Okaliptus Hamurlarına Ait Heksenuronik Asit Değerleri $\mu\text{mol/g}$.



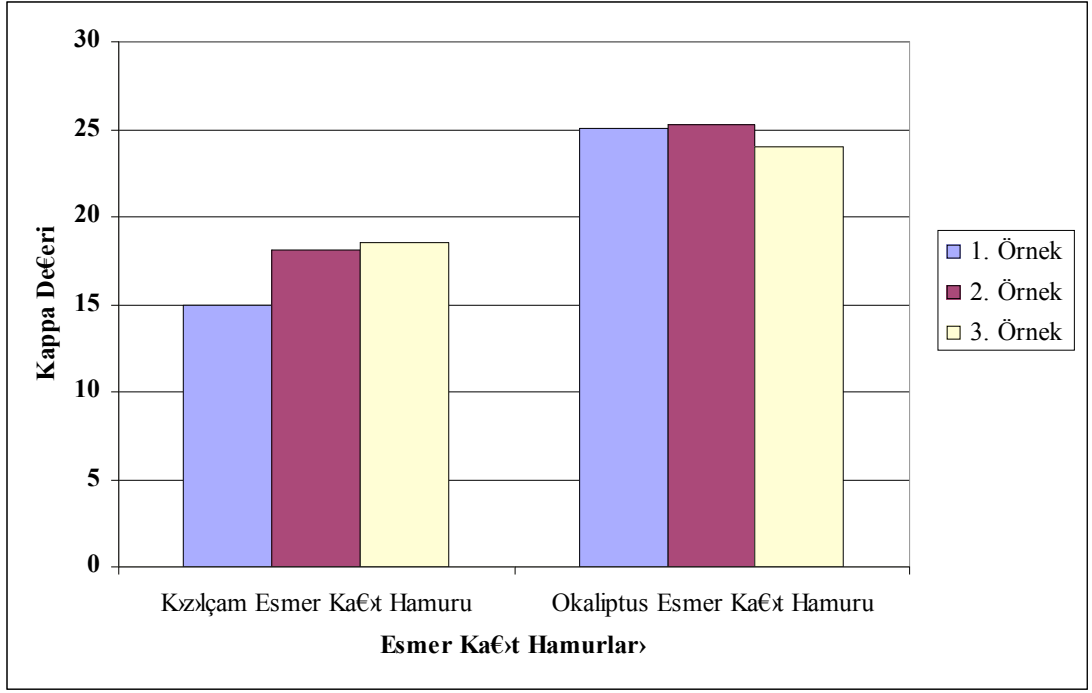
Şekil 4-8 : Okaliptus ve Çam Kağıt Hamurlarına Ait Heksenuronik Asit Absorbans Eğrisi

4.1.5. Kappa Tayini

Kızılçam ve okaliptus odunu esmer hamurlarında kappa tayini analizleri yapılmıştır.

Tablo 4-9 : Kızılçam, Okaliptus Hamurlarına Ait Kappa Numarası Değerleri

	Kızılçam Esmer Kağıt Hamuru	Okaliptus Esmer Kağıt Hamuru
1. Örnek	14.9	25.1
2. Örnek	18,1	25.3
3. Örnek	18.5	24.0



Şekil 4-9 : Kızılcam, Okaliptus Hamurlarına Ait Kappa Numarası Değerleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. KIZILÇAM VE OKALİPTUS ODUNLARINA AİT KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

Kızılçam odunun kül oranı % 0.30 olarak bulunurken, okaliptus odununun kül oranı % 0.27'dir. İki odunun sıcak su çözünürlükleri arasında belirgin bir farklılık yoktur. Alkol sikloheksan çözünürlüklerine bakıldığında okaliptus odununda % 1.39, *Pinus brutia* odununda % 3.30 olduğu belirlenmiştir. Alkol çözünürlüğü ise okaliptus odununda % 0.31 iken kızılçam odununda bu değer % 0.17'dir (Şekil 4-1).

Her iki oduna ait kalını lignin miktarı ekstrakte edilmiş odun örneklerinden yapılmış, okaliptusun lignin içeriği % 26.07, kızılçamın lignin miktarı % 26.65 olarak belirlenmiştir. İki odunun lignin miktarları arasında belirgin bir fark yoktur (Şekil 4-1).

5.2. KIZILÇAM VE OKALİPTUS KAĞIT HAMURLARINA AİT KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

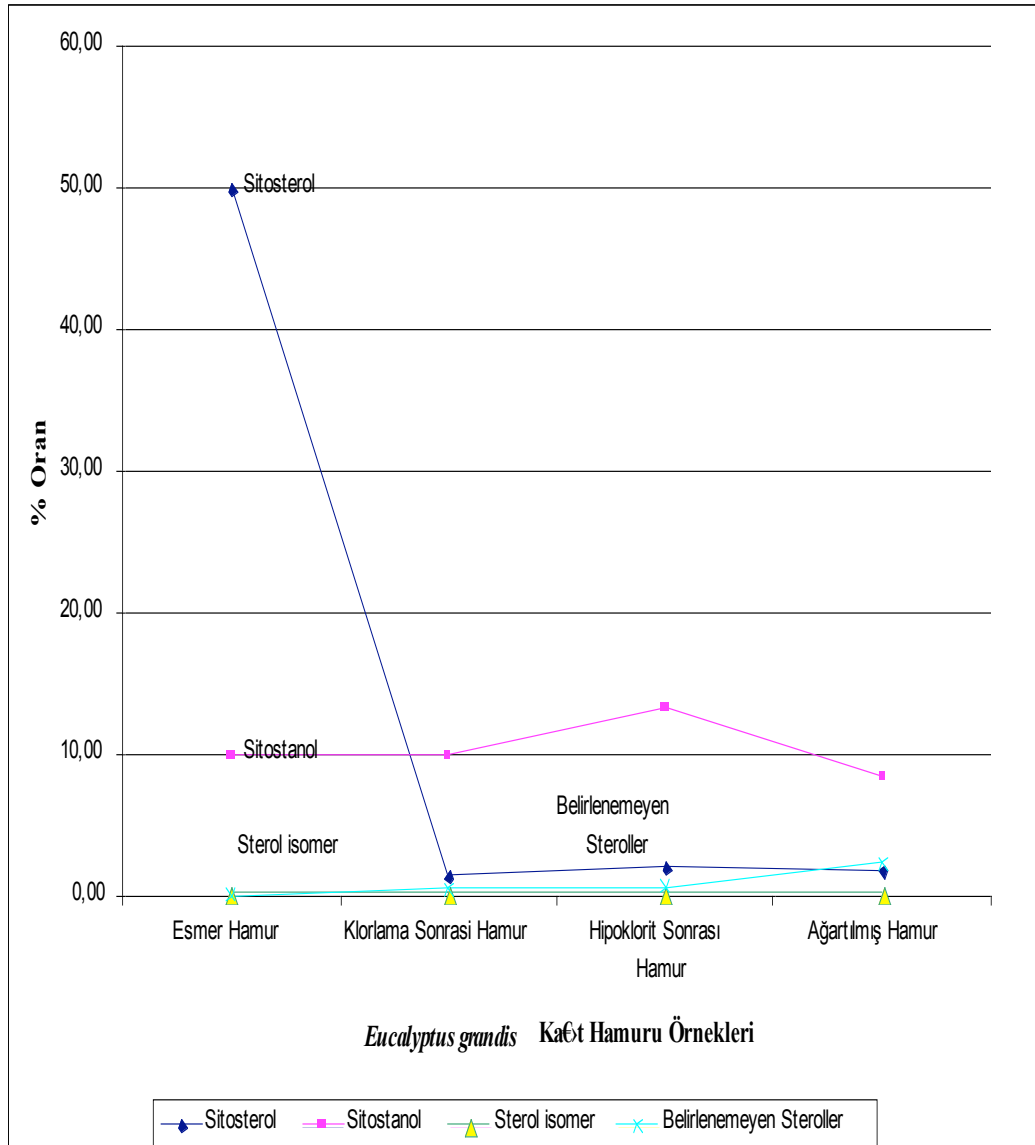
5.2.1. % 1'lik NaOH Çözünürlüğü

Kızılçam esmer hamurunda ortalama % 1'lik NaOH çözünürlüğü % 2.35, klorlama sonrası kağıt hamurun % 1'lik NaOH çözünürlüğü ise % 4.98 olarak belirlenmiştir (Şekil 4-2). Kızılçam kağıt hamurunda klorlama sonrası yüksek NaOH çözünürlüğü klorlama etkisi ile lignin yapısının parçalanması ve bu bileşiklerin alkali ortamda çözünmesi ile açıklanabilir.

Okaliptus esmer hamurunda ortalama % 1'lik NaOH çözünürlüğü % 2.12, klorlama sonrası kağıt hamurunun % 1'lik NaOH çözünürlüğü % 2.21 olarak belirlenmiştir Okaliptus kağıt hamurlarının NaOH çözünürlüğünün esmer hamur ve klorlama işlemi arasında çözünürlüğünde çok hafif bir artış olduğu görülmüştür (Şekil 4-3).

5.2.2. Diklor Metan Çözünürlüğü ve GS-MS Sonuçları

Alınan kağıt hamurlarının ekstraktif madde miktarları çözünürlük değerleri analizleri ile açıklanabilmiştir. Ekstraktif maddelerin diklormetan ekstraksiyonuna tabi tutulmasının sebebi hamurda kalan lipofilik ekstraktiflerin belirlenebilmesidir. Kızılçam esmer kağıt hamurunda alınan üç seri örnekte ortalama diklormetan çözünürlüğü % 0.078 iken okalıptus esmer kağıt hamurlarından alınan üç seri örnekte ortalama diklormetan çözünürlüğü % 0.191'dir. Her iki kağıt hamurunun klorlama sonrası diklormetan çözünürlük değerlerine bakıldığında kızılçam için ortalama değer % 0.156 iken okalıptus için bu değer % 0.238'dir. Bu değerler okalıptus kağıt hamurunun yapısında lipofilik karakterdeki ekstraktif madde varlığının kızılçam kağıt hamuru ile karşılaştırıldığında oldukça fazla olduğunu göstermektedir. Ağartma basamaklarında diklormetan çözünürlüğünün değerlendirilmesi yapıldığında çözünürlüğün esmer hamurdan ağartılmış hamura giderken her aşamada biraz daha azalması hem kızılçam hem de okalıptus kağıt hamuru örnekleri için geçerlidir (Tablo 4-4).

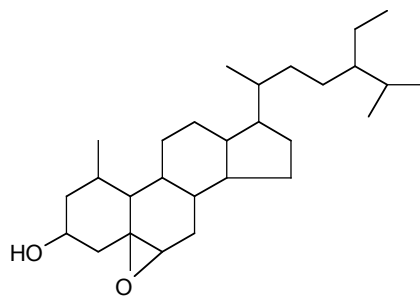


Şekil 5-1 : Okaliptus Kağıt Hamuru Örnek Basamakları Boyunca Sterol Oranı Değişimi

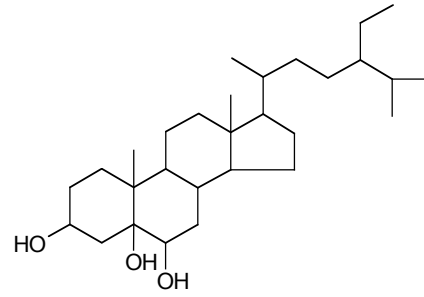
Bu çalışmada Şekil 5-1’de de görüldüğü gibi okaliptus esmer kağıt hamurunda % 47.07 ile sitosteroller en fazla bulunan bileşik olurken, ağartma basamakları sırasında bu bileşiğin oranı giderek azalmış ve ağartılmış hamurda % 1.71 olarak belirlenmiştir. Diğer önemli bileşik sitostanol olmuştur ve aynı esmer kağıt hamurunda % 9.52 oranında bulunurken ağartma sırasında giderek artış göstermiştir. Sitosterollerin ardından heksadekonoik asitin % 4.94 oranında bulunduğu belirlenmiştir. Bu artış olasılıkla sitosterolün doymasından kaynaklanmaktadır. % 3.09 oranında steril esterleri, % 4.25 oranında stigmastenol, % 0.17 oranında da dehidroksi sterollerin varlığı belirlenmiştir. Ayrıca ağartma basamakları sırasında oldukça önemli miktarda oksisiterol bileşikleri

belirlenmiştir. Bu bileşikler olasılıkla β sitosterolün oksidasyonundan kaynaklanan ürünlerdir.

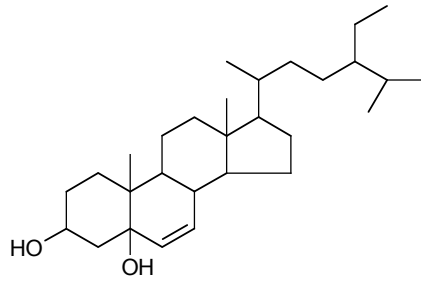
Freire ve diğ. (2002) tarafından yapılan araştırmada belirlenen β sitosterol oksidasyon örnekleri muhtemelen bu araştırmadakilerle benzerlik göstermektedir. Freire ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmadaki oksidasyon ürünleri aşağıda örneklendirilmiştir. Bu çalışmadaki β sitosterol oksidasyon ürünlerinin belirlenmesi için daha ayrıntılı bir çalışmanın yapılması gerekmektedir.



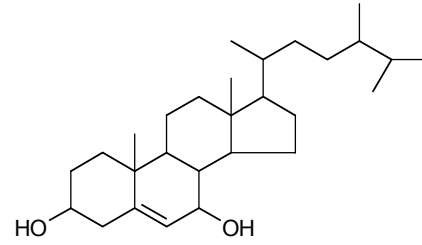
5,6 Epoksi-24- etilkolesten-3-ol
5,6 Epoksi B Sitositerol



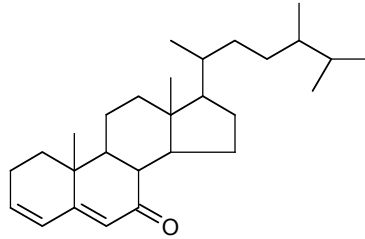
24 Etilkolesten-3,5,6- triol



24- Etil-6-kolestene-3,5-diol



24- Etil-5-kolestene-3,7-diol
7 Hidroksi B Sitositerol



24- Etil-3-5-kolestedi-7-one

Şekil 5.2 : β Sitosterolün Oksidasyon Ürünlerine Örnekler

Ağartma basamaklarında keton yapısındaki sterollerin varlığı yine sterollerin ağartma basamaklarındaki oksidasyonu ile açıklanabilir.

Bu çalışmada okalıptus kağıt hamurlarının yağ asitlerinin değişimine bakıldığında önemli miktarlarda oleik asit ve heksadekanoik asite rastlanmıştır. Heksidekanoik asit miktarı ağartma sırasında giderek artarken oleik asit miktarı giderek azalmıştır. Bu durum ağartma sırasında doymuş yağ asiti miktarının giderek arttığını göstermektedir.

Bu çalışmada okalıptus kağıt hamuru alkol içeriğine bakıldığında, en fazla bulunan bileşik oktadekanoldur ve ağartma sırasında giderek artmıştır. Dekazanol, tetrakazanol ve heksakazanol gibi alkol bileşiklerinin miktarlarında ise belirgin bir fark görülmemiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Gutierrez ve diğ. (1998) tarafından okalıptus kraft hamurlarının lipofilik ekstraktiflerini belirlemek amacı ile yapılan çalışma ile benzerlik göstermektedir.

Freire ve diğ. (2003) tarafından yapılan analizlerde *Eucalyptus globulus* esmer hamurunda sterollere ve uzun zincirli alifatik asitlere rastlanmıştır. En önemli bileşen β - sitosterol olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada da okalıptus esmer hamurlarında ana bileşenin steroller olduğu belirlenmiştir.

Okalıptus kağıt hamurunda CEHDED ağartma basamaklarından geçtikten sonra da heksadekanoik asit, oleik asit, tetradekanoik asit, sitosterol ve sitostanoln varlıklarını azalarak da olsa ağartılmış hamur basamağında da gösterdikleri görülmektedir. Sterollerin ağartma basamaklarındaki değişimi incelendiğinde okside olarak ve trevlenerek sistem içerisinde buldukları görülmüştür. Bu çalışmadaki sonuçlar Freire ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışma ile benzer sonuçlar göstermektedir.

Wallis ve diğ. (1999) tarafından yapılan çalışmada okalıptus renesi içerisinde % 77 oranında steril esterler belirlenmiştir.

Bu çalışmada okaliptus kağıt hamurlarının klorlama basamağındaki ekstraktif madde değişimi incelendiğinde glikozidik bağların klorun etkisi ile kopması sonucunda pentakazonoik asit miktarında artış olmuştur. Esmer okaliptus kağıt hamurunda pentakazonoik asit miktarı % 0.14 iken klorlama sonrası alınan kağıt hamurunda % 0.37 olarak belirlenmiştir.

Okaliptus kağıt hamurlarının klordioksit ile ağartılması sonrasında oleik asitin büyük oranda degrade olduğu görülmüştür. Okaliptus esmer kağıt hamurunda oleik asit miktarı % 4.41 iken klorlama sonrası oleik asit miktarı % 1.38'e düşmüştür. Buna rağmen oktadekanoik asit miktarında az da olsa klorlama basamağından sonra bir artış görülmüştür. Bu sonuçlar *E. globulus* kağıt hamuru üzerinde Silvestre ve diğ. (1999) ve Freire ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmalarla benzer sonuçlar göstermektedir. Bu iki farklı çalışmada klordioksitle ağartma işlemi sonrasında oleik asitin tamamen degrade olduğu ve eser miktarda 9,10 dihidroksioktadekanoik asit, 8-10 dihidroksioktadekanoik asit, 9-11 hidroksioktadekanoik asitin klordioksit basamağında ve diğer basamaklarda belirlenmiştir.

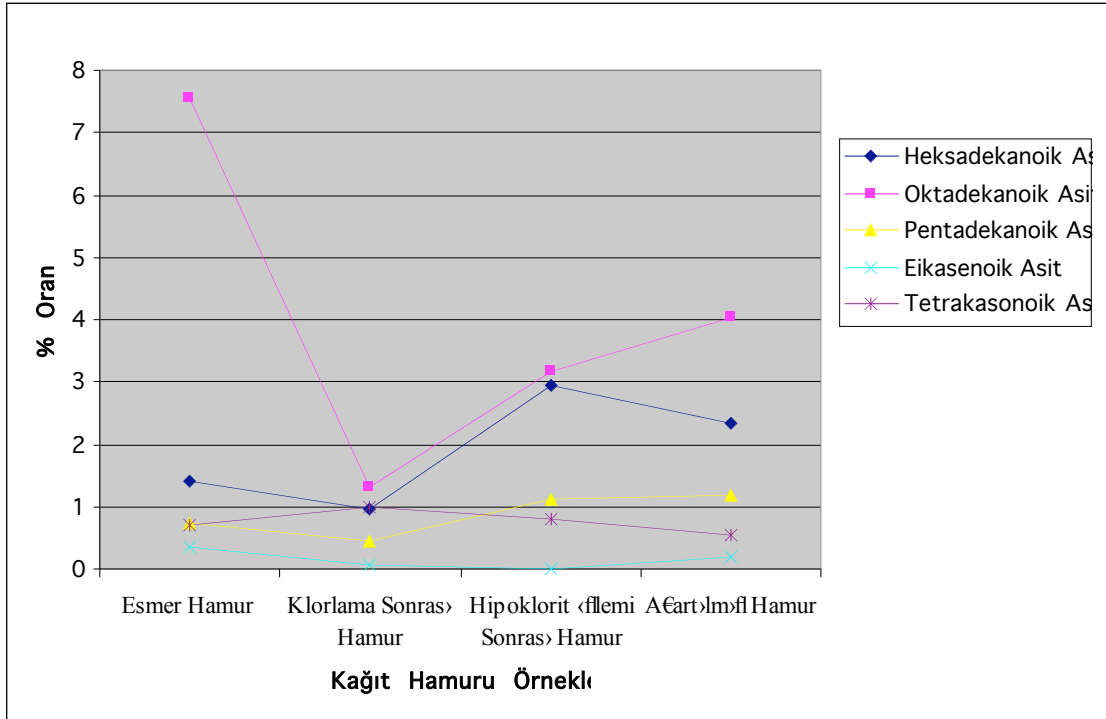
Klorlama işlemi sonrası squalen miktarı % 0.58 olarak belirlenmiştir. Esmer okaliptus kraft hamurundaki sitesterollerin varlığı CEHDED ağartma basamaklarından geçtikten sonra elde edilen ağartılmış okaliptus kağıt hamuru sitosterol miktarı ile karşılaştırıldığında miktarın ara basamaklarda artış göstermesine rağmen % 96.36 oranında düştüğü belirlenmiştir. Bununla beraber sitostenol miktarının % 63 oranında düştüğü belirlenmiştir. Jasson ve diğ. (1995) tarafından yapılan çalışmada *Eucalyptus globulus* kağıt hamuruna klordioksitle yapılan ağartma işleminin ardından sitosterol miktarının % 99 oranında düştüğü, buna rağmen sitostenol miktarının % 30 oranında düştüğü bilinmektedir.

Silvestre ve diğ. (1999), Freire ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmalarda okaliptus kraft hamurunda bulunan β sitosterolün ECF ağartma işlemi boyunca tamamen degrade olurken, DEDED ağartma basamaklarından geçtikten sonra ağartılmış okaliptus kağıt hamurunda az miktarda da olsa sterole rastlanmıştır.

CEHDED ağartma basamaklarından alınan örneklerle yapılan bu çalışmada da ağartılmış okaliptus kağıt hamurunda az da olsa sterole rastlanmaktadır. Bu çalışmada da okaliptus kağıt hamurunun farklı basamaklarda incelenen lipofilik karakterdeki ekstraktif madde içeriğinde de olduğu gibi kullanılan ağartma kimyasal maddelerinin etkisi ile ekstraktif bileşenlerin kimyasal yapılarında değişimler söz konusudur.

Ekstraktif maddelerin varlığı miktar olarak azalsa dahi kimyasal yapılarını değiştirerek bir diğer aşamaya taşınan bileşikler üretim sırasında belirli noktalarda birikerek zift problemlerine sebep olurlar.

Şekil 5-3'te de gösterdiği gibi kızılçam kağıt hamurunun ekstraktif madde değişimine bakıldığında esmer hamurda % 16 oranı ile sitosterol en fazla bulunan bileşik olarak belirlenmiştir. Aynı kağıt hamurunun klorlama sonrası sitosterol miktarı % 0.59'dur. Kızılçam hamurlarında pentadekanoik ve heksadekanoik yağ asitleri miktarlarının esmer hamurdan itibaren ağartma basamaklarında giderek arttığı görülmektedir. Öte yandan doymamış yağ asitleri ağartma boyunca giderek azalmaktadır.



Şekil 5-3 : Kızılçam Kağıt Hamuru Ağartma Basamakları Boyunca Yağ Asitleri Değişimi

Kızılçam ekstraktif madde bileşenleri içerisindeki alkollere bakıldığında heksadekanol ve oktadekanol belirgin oranda görülmekte ve ağartma basamakları sırasında azalmaktadırlar. Ayrıca kızılçam esmer kağıt hamuru içerisinde pimarol, isopimarol, neobitol gibi bileşenlerine rastlanmakta fakat bu bileşikler ağartma sonunda belirlenememektedir. Ayrıca yine kızılçam esmer hamurlarında izopimarik asit, pimarik asit, abietik asit ve dehidroabietik asit gibi reçine türü bileşenlere önemli miktarlarda rastlanmakta ve bu bileşikler ağartma sonunda belirlenememektedir. Çam türlerinde görülen pinosilvin ve pinosilvin dimetil eteri esmer kağıt hamurlarında görülürken ağartma sırasında belirlenememiştir (Tablo 4-5). Okaliptus kağıt hamurunda olduğu gibi incelenen kızılçam kağıt hamurunda da oksidasyona uğramış siterol bileşiklerine önemli ölçüde rastlanmıştır. Kızılçam kağıt hamurunda hidroksi asit türü bileşikler özellikle klorlama aşamasında % 21.18 oranı ile belirgin olarak farkedilmiştir (Tablo 4-6).

5.2.3. Hamurlarda Çözünür Lignin

Birçok araştırmacı tarafından da belirtildiği gibi delignifikasyon işlemi sırasında ligninin bir kısmı çözünür hale geçmektedir. Klorit delignifikasyonu sırasında ligninde meydana gelen değişiklikler çeşitli lignin model bileşikleri yardımıyla Sarkanen ve Ludwig (1971) tarafından incelenmiştir. Yonga ve hamur örneklerinde kalıntı lignin miktarı RUNKEL yöntemiyle belirlenmiştir. Okaliptus esmer hamuru çözünür lignin miktarı % 0.37 olarak belirlenirken kızılçam esmer hamuru çözünür lignin miktarı %0.74 olarak belirlenmiştir. Okaliptus esmer hamuru çözünür lignin miktarı kızılçam esmer hamuru çözünür lignin miktarının iki katıdır. Çözünür lignin miktarındaki bu farklılık iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunu ligninlerinin farklı yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Yapraklı ağaçlarda siringil oranının fazla olması çözünür lignin oranının artmasını sağlamaktadır.

5.2.4. Heksenuronik Asit ve Kappa Numarası Arasındaki İlişki

Polyozlardaki heksenuronik asit grupları kraft hamuru üretimi sırasında heksenuronik asite dönüştüğü bilinmektedir. Bu bileşiğin ağartma kimyasal maddeleri ile reaksiyona girerek daha fazla kimyasal madde tükettiği bilinmektedir. Ayrıca bu bileşikler kappa tayininde permanganat ile etkileşerek kappa değerinin daha yüksek çıkmasına neden olmaktadır. Kızılçam esmer hamurlarının 3 seri örneğinin heksenuronik asit analizi değeri ile karşılaştırıldığında 1. esmer kızılçam hamuru heksenuronik asit değeri 15.31

iken aynı hamura ait kappa değeri 25.3 olarak bulunmuştur. 3. esmer kızılçam odunu heksenuronik asit değeri 20.01 iken aynı hamura ait kappa numarası 24 olarak bulunmuştur.

Kraft hamuru üretimi sırasında ekstraktif madde değişiminin incelenmesi ile kimyasal hamur üretiminin en büyük sorunlarından bir olan zift problemine neden olan bileşenlerin belirlenmesi sağlanmıştır. Bu çalışmada CEHDED ağartma basamakları ile ağartılmış kraft kağıt hamuru ekstraktif madde değişimi ortaya konmuştur.

Bu çalışma kraft hamuru ekstraktif maddelerinin değişimini ortaya koyarak zift probleminin çözülebilmesi için gerekli alt yapıyı oluşturmaya çalışmıştır. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda farklı ağartma kimyasal maddeleri kullanılarak bu maddelerin zift birikimine etkisi incelenebilir. Böylece kraft kağıt üretiminde büyük maddi kayıplara yol açan zift problemini minimize edecek çözümler geliştirilerek üretim verimliliği arttırılabilir.

KAYNAKLAR

ABE, Z., 1993, *Japan Tappi Journal*, 41(3):392.

AFFLECK, R.R., RYAN, R.G., 1969, Pitch Control in a Kraft Pulp Mill, *Pulp and Paper Magazine*, 70(12), 563-567.

ALEN, R., 2000, *Forest Product Chemistry Book 3*, Fapet Oy Finland, 952-5216-03-9.

ANONİM, 1992, Tappi T-211 om-85: Ash in Wood and Pulp, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.

ANONİM, 1992, Tappi T-257 om-85: Sampling and Preparing Wood for Analysis , *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.

ANONİM, 1992, Tappi T-207 om-85: Water Solubility of Wood and Pulp, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.

ANONİM, 1992, Tappi T-204 om-88: Solvent Extractives of Wood and Pulp, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.

ANONİM, 1992, Tappi T-212 om-88: One Percent Sodium Hydroxide Solubility of Wood and Pulp, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.

ANONİM, 1992, Tappi UM- 250: Acid- Soluble Lignin in Wood and Pulp, *TAPPI Test Methods*, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.

BOZKURT, Y., ERDİN, N., 2000, *Odun Anatomisi*, İ.Ü. Rektörlüğü, Dilek Matbaası, 975-404-592-5.

BROWNING, B.L., 1967, *Methods of Wood Chemistry I-II*, Interscience Publishers, A Division of John Wiley and Sons, New York. London, Sydney.

CASEY, J.P., 1960, *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, Interscience Publisher Co. New York.

CASEY, J.P., 1980, *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, Interscience Publishers INC. Third Edition, New York.

CHAI, X.S., ZHU, J.Y., LI, J., 2001, A Simple and Rapid Method to Determine Hexeneuronic Acid Groups in Chemical Pulping, *Journal Pulp and Paper Science*, 27-5, 165-170.

CLAYTON, D.W., 1969, *The Chemistry of Alkaline Pulping, Vol 1.*, McGraw Hill Book Company Newyork, 2457

DENCE, C.W., 1992, *The Determination of Lignin In: Methods in Lignin Chemistry* (Edited by S.Y. Lin and C.W. Dence), springer- Verlag, Berlin, Heidelberg, 523-858

- DOUEK, M., ALLEN, H., L., 1978, Kraft Mill Pitch Problems, *The Journal of The Technical Association of The Pulp and Paper Industry*, 61, 7.
- EKMAN, R., HOLMBOM, B., 1989, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 4(1):16
- EKMAN, R., HOLMBOM, B., 2000, *The Chemistry of Wood Resin In: Pitch Control, Wood resin and Deresination*, Tappi Press, Atlanta Georgia, 00-89852-519-5.
- FENGEL, D., ve WEGENER, G., 1984, *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin New York, 3-11-008481-3.
- FREIRE, C.S.R., SILVESTRE, A.J.D.PEDIRA, C., L.,C., PASCOAL NETO, C., CAVALERIO, J.A.S., 2002, New Lipophilic Components of Pitch Deposits from Eucalyptus globulus ECF Bleaching Pulp Mill, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 22(1), 55-66.
- FREIRE, C.S.R., SILVESTRE, A.J.D., PASCOAL NETO, C., 2003, Oxidized Derivatives of Lipophilic Extractives Formed During Hardwood Kraft Pulp Bleaching, *Holzforschung*, 57, 503-512.
- GLASSER, W.G., And GLASSER, H.R., 1981, *Pap.Puu.*, 62, 71-83.
- GULLICHSEN, J., And PAULAPURO, H., 2000, *Forest Products Chemistry*, Gummerus Printing, 952-5216-03-9.
- GUTIERREZ, A., DEL RIO, J.C.,GONZALEZ- VILA, F.J., MARTIN, F., 1998, Analysis of Lipophilic Extractives from Wood and Pitch Deposits by Solid- Phase Extraction and Gas Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 823, 449-455.
- GUTIERREZ, A., ROMERO, J., DEL RIO, J.C., 2001, Lipophilic Extractives from Eucalyptus globulus Pulp During Kraft Cooking Followed by TCF and ECF Bleaching, *Holzforschung*, Vol. 55, 260-264.
- HILLIS, W. E., SUMIMOTO, M., 1989, *Effect of Extractives On Pulping*, Natural Products of Woody Plants II Ed. J.W. Rowe springer- Verlag, Berlin, 890-920.
- HOLMBOM, B., 1999, *Extractives In: Analytic Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*, (Edt by Sjoström E., Alen., R.) Springer Verlag, Berlin Heidelberg Newyork, 3-540-63102-X.
- JANSSON, M.B., WORMALD, P., DAHLMAN, O., 1995, Reactions of Wood Extractives During ECF nad TCF Bleaching of Kraft Pulp, *Pulp and Paper Canada*, 96, 42-45
- KRAFT, F., 1969, *Bleaching of Wood Pulp*, Macdonald, G.R. The Pulping of Wood, Volume 1, MCGraw, Hill Book Company, Newyork.

LEHTINEN O., KARKAINEN V.J., ANTILA, M., (1962) *Suamen Kemistil*, B 36(9): 154.

LEONE, R., BREUIL, C., 1998, Filamentous Fungi Can Degrade Aspen Steryl Esters and Waxes, *Int. Biodeter, Biodegr*, 41, 133-137.

MORCK., R., JASSON., B., M., DAHLMAN. O., 2000, *Resinous Compounds in Effluents from Pulp Mills In: Pitch Conrol, Wood resin and Deresination*, Tappi Press, Atlanta Georgia, 00-89852-519-5.

PENG, G., ROBERTS J.C., 2000, Formation of Recin Asids During Thermomechanical Pulping, *Appita Journal*, 53(1),351-355

RIO DEL, J.C., GUTIERREZ, A., GONZALEZ- VILA, F.J., MARTIN, F., ROMERO, J., 1998, Characterization of Organic Deposits Produced in The Kraft Pulping of *Eucalyptus globulus* Wood, *Journal of Chromatography A*, 823 (1998), 457-465.

ROWELL, R.M., 1983, *The Chemistry of Solid Wood*, Advanced in Chemistry Series 207, American Chemical Society, Washington.

SARKENEN, K.V. ve LUDWING, C.H., 1971, *Lignins Occurrence, Formation, Structur and Reactions*, ISBN 0-471-754422-6, John Wiley and Sons, INC. Canada.

SILVESTRE, A.J.D., PEREIRA, C.L.C., PASCOAL NETO, C., DUARTE, A.C., CAVALEIRO, J.A.S., FURTADO, F.P., 1999, Chemical Composition of Pitch Deposits From an ECT *Eucalyptus globulus* Bleached Kraft Mill: Its Relationship with Wood Ectractives and Additives in Process Streams, *Appita Journal*, 52 (5), 375-382.

SWAN, B.,1967, Extractrives of Unbleached and Bleached Prehidrolysis Kraft Pulp From *Eucalypyus globulus*, *Swenk Papperstidn*, 70, 616-619.

UÇAR, G., 1980, *Odun Kimyası Ders Notları I*, Basılmamış, Sayı: 77.

WALLIS, A.F.A., 1995, A Review of The Organic Extractives in Eucalypt Woods of Pulp Production, *National Pulp Mills Research Programme*, Technical Report Number 15, CSIRO, Canberra, 27 pp.

WALLIS, A.F.A.,WEARNE, R., 1999, Analysis of Resin in Eucalypt Wood and Pulps, *Appita Journal*, 54 (5), 282-287

ZHENG , H., UHING, M.C., COSPER, D.R., 2002, A New Method of Analyzing Pitch Deposits in Pulp and Paper Processes, *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(6):204-210.

ÖZGEÇMİŞ

Demet SÜRÜCÜ, 30.08.1979 yılında Bulancak'ta doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Giresun'da tamamladı. 1997- 2001 yılları arasında İ.Ü.Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. 2001 Ekim ayında İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen, İ.Ü. Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Doç.Dr. Mualla Balaban Uçar danışmanlığında çalışmalarını sürdürmektedir.

Şekil 2-1.: Selülozun Stereo Kimyasal Formülü.....	5
Şekil 2-2 : Lignin Yapı Taşları.....	9
Şekil 2-3 : İzopren Birimi	13
Şekil 2-4 : Bazı Terpenlere Ait Temel Kimyasal Formüller.....	14
Şekil 2-5 : İğne Yapraklı Ağaç Odunu Monoterpen Örnekleri.....	15
Şekil 2-6 : Reçine Asiti Tipleri.....	16
Şekil 2-7 : İğne Yapraklı Ağaç Asidik Diterpen Örnekleri	17
Şekil 2-8 : Triterpenler ve Steroller.....	18
Şekil 2-9 : Yağ Asitleri.....	19
Şekil 2-10 : Lignanlar	20
Şekil 2-11 : Stilben Türevleri.....	21
Şekil 2-12 : Gallik Asit ve Dimerleri.....	22
Şekil 2-13 : Ellagitanin Örnekleri.....	23
Şekil 2-14 : Kraft Hamuru Üretimi Sırasında Linoleik Asitin Alkali Konjugasyonu	31
Şekil 4-1: Kızılçam ve Ökalyptus Odunlarına Ait Kimyasal Analiz Sonuçları.....	48
Şekil 4.2 : Kızılçam Hamurlarına Ait %1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri.....	49
Şekil 4-3 : Ökalyptus Hamurlarına Ait %1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri.....	50
Şekil 4-4 : Kızılçam, Ökalyptus Hamurlarına Ait Diklormetan Çözünürlük Değerleri	51
Şekil 4-5: Kızılçam,Ökalyptus Hamurlarına Ait Kalıntı ve Çözünür Lignin Analiz Sonuçları.....	59
Şekil 4-6 : Ökalyptus ve Hamurlarına Ait Çözünür Lignin Absorbans Eğrileri.....	60
Şekil 4-7 : Kızılçam, Ökalyptus Hamurlarına Ait Heksenuronik Asit Değerleri	61
Şekil 4-8 : Ökalyptus ve Çam Kağıt Hamurlarına Ait Heksenuronik Asit Absorbans Eğrisi.....	62
Şekil 4-9 : Kızılçam (<i>Pinus brutia</i>), Ökalyptus (<i>Eucalyptus grandis</i>) Hamurlarına Ait Kappa Değerleri.....	63
Şekil 5-1 : Ökalyptus (<i>Eucalyptus grandis</i>) Kağıt Hamuru Örnek Basamakları Boyunca Siterol Miktarı Değişimi	66
Şekil 5.2 : β Sitosterolün Oksidasyon Ürünlerine Örnekler.....	67
Şekil 5-3 : <i>Pinus brutia</i> (Kızılçam) Kağıt Hamuru Ağartma Basamakları Boyunca Yağ Asitleri Değişimi	70

Tablo 2-1: Lipofilik Reçine Bileşenlerinin Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretimine Etkileri	10
Tablo 2-2: Odun Ekstraktiflerinin Sınıflandırılması	12
+++ : Kolay çözünebilir, ++: Çözünebilir, +: Zorlukla çözünür, 0: Çözünmez	
Kaynak Holmbom 1998	12
Tablo 2-3 : İzopren Birimi Sayısına Göre Terpenlerin Sınıflandırılması.....	13
Tablo 4-1 : Kızılçam ve Ökalyptus Odunlarına Ait Kimyasal Analiz Sonuçları.....	47
(Tam Kuru Oduna Oranla).....	47
* işareti hesaplamaların ekstrakte edilmiş odun üzerinden yapılmış olduğunun ifadesidir.....	47
Tablo 4-2 : Kızılçam Hamurlarına Ait %1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri.....	48
(Tam Kuru Hamura Oranla).....	48
(Tam Kuru Hamura Oranla).....	49
Tablo 4-3 : Ökalyptus Hamurlarına Ait %1'lik NaOH Çözünürlük Değerleri.....	49
(Tam Kuru Hamura Oranla).....	49
Tablo 4-4 : Kızılçam , Ökalyptus Hamurlarına Ait Diklormetan Çözünürlük Değerleri %	50
(Tam Kuru Hamura Oranla).....	50
Tablo 4-5 : Ökalyptus (<i>Eucalyptus grandis</i>) Hamurlarına Ait GS-MS Analiz Sonuçları	52
Tablo 4-6 : Kızılçam (<i>Pinus brutia</i>) Hamurlarına Ait GS-MS Analiz Sonuçları	55
Tablo 4-7: Kızılçam , Ökalyptus Hamurlarına Ait Kalıntı ve Çözünür Lignin Analiz Sonuçları % (Tam Kuru Hamura Oranla)	59
Tablo 4-8 : Kızılçam, Ökalyptus Hamurlarına Ait Heksenuronik Asit Değerleri $\mu\text{mol/g}$	60
Tablo 4-9 : Kızılçam, Ökalyptus Hamurlarına Ait Kappa Değerleri	62

1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. Odunun Kİmyasal BİleşİMİ.....	3
2.1.1. Odunun Asıl Bileşenleri	4
2.1.1.1. Selüloz.....	4
2.1.1.2. Polyozlar	5
2.1.1.3. Lignin.....	8
2.1.2. Odunun Yan Bileşenleri	10
2.1.2.1. Terpenler ve Terpenoidler.....	13
2.1.2.2. Yağlar, Vakslar ve Alifatik Asitleri.....	19
2.1.2.3. Fenolik Bileşikler	20
2.1.2.4. Tanenler ve Flavonoidler	21
2.2. KRAFT(SÜLFAT) YÖNTEMİ	25
2.2.1. Kraft (Sülfat) Yönteminin Tarihsel Gelişimi ve Uygulanışı.....	25
2.2.1.1. Pişirme Çözültisi İle Lignin Arasındaki Reaksiyonlar	26
2.2.1.2. Pişirme Çözültisi İle Polisakkaritler Arasındaki Reaksiyonlar	28
2.2.1.3. Pişirme Çözültisi İle Ekstraktif Maddeler Arasındaki Reaksiyonlar	30
2.3. Ağartma ve Ağartma basamakları.....	33
2.4. KRAFT SELÜLOZUNUN CEHDED BASAMAKLARI İLE AĞARTILMASI	33
2.4.1. Kraft Selülozunun Klorlanması Sırasındaki Reaksiyonlar	33
2.4.2. Kraft Selülozunun Sodyum Hidroksit İle İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar.....	35
2.4.3. Kraft Selülozunun Hipoklorit İle İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar	36
2.4.4. Kraft Selülozunun Klordioksit İle İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar	37
2.5. LİTERATÜR ÖZETİ	38
3. MALZEME ve yöntem.....	41
3.1. MATERYAL TEMİNİ VE ÖRNEK HAZIRLAMA	41
3.2. UYGULANAN ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	41
3.2.1. Kül Tayini	41
3.2.2. Ekstraktif Maddelerin Belirlenmesi.....	42
3.2.2.1. Sıcak Su Çözünürlüğü	42
3.2.2.2. Alkol Sikloheksan Çözünürlüğü	42
3.2.2.3. Alkol Çözünürlüğü	43
3.2.2.4. Diklor Metan Çözünürlüğü	43
3.2.2.4. Türevlendirme	43
3.2.3. %1'lik NaOH Çözünürlüğü.....	44
3.2.4. Lignin Tayini.....	44
3.2.5. Heksenuronik Asit Tayini	45
3.2.6. Permanganat Sayısı Tayini.....	46
4. BULGULAR	47

4.1. KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI	47
4.1.1. Odun Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları	47
4.1.2. Hamur Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları	48
4.1.2.1. Hamurlarda %1'lik NaOH Çözünürlüğü	48
4.1.2.2. Hamurlarda Diklormetan Çözünürlüğü	50
4.1.4. Lignin Tayini	59
4.1.5. Heksenuronik Asit Tayini	60
4.1.6. Kappa Tayini	62
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	64
5.1. KIZILÇAM ODUNU VE ÖKALİPTUS ODUNLARINA AİT KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI	64
5.2. KIZILÇAM VE ÖKALİPTUS KAĞIT HAMURLARINA AİT KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI	64
5.2.1. %1'lik NaOH Çözünürlüğü	64
5.2.2. Diklor Metan Çözünürlüğü ve GS-MS Sonuçları	65
5.2.3. Hamurlarda Çözünür Lignin	71
5.2.4. Heksenuronik Asit ve Kappa Numarası Arasındaki İlişki	71
kaynaklar	73
ÖZGEÇMİŞ	Error! Bookmark not defined.