

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

KENDİR (*CANNABIS SATIVA L.*) SOYMUK LİFLERİNDEN ASİDİK VE ALKALİ  
ORTAMLARDA ÜRETİLEN KAĞIT HAMURLARININ KİMYASAL VE KRİSTAL  
YAPI ÖZELLİKLERİ

727555

Orman Endüstri Yük Mühendisi Esat GÜMÜŞKAYA'ya  
Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Doktor"

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18.04.2002

Tezin savunma Tarihi : 20.05.2002

727555

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa USTA

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Güneş UÇAR

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Ekrem YANMAZ

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Hüseyin KIRCI

Jüri Üyesi : Doç.Dr. İlhan DENİZ

Enstitü Müdürü : Prof.Dr. Asım KADIOĞLU

TRABZON 2002

## ÖNSÖZ

Kendir (*Cannabis sativa L.*) soymuk lifleri oldukça kaliteli liflere sahip ancak kağıt endüstrisi için işleme açısında önemli sorunları olan bir hammadde kaynağıdır. Bu çalışmada; kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde etmek için asidik ve alkali ortamlarda gerçekleştirilen üç farklı yöntem kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan hammadde ile üretilen kağıt hamurlarının kimyasal ve kristal yapı özellikleri belirlenmiştir. Ortaya konan bu özellikler sayesinde de kendir soymuk liflerinin kağıt endüstrisinde neden olduğu sorunların sebepleri araştırılmıştır.

Bu çalışma, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne “ Kendir (*Cannabis sativa L.*) Soymuk Liflerinden Asidik ve Alkali Ortamlarda Üretilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal ve Kristal Yapı Özellikleri” adı altında Doktora tezi olarak sunulmuştur

Yüksek Lisans ve Doktora danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konusunu belirleyen, çalışmaların yürütülmesinde her türlü yardımını esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. Mustafa USTA'ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tez çalışmam bünyesinde şeker analizlerini gerçekleştiren İ.Ü. Orman Fakültesi Öğretim Üyeleri sayın Prof.Dr. Güneş UÇAR ve Doç.Dr. Mualla BALABAN'a teşekkür etmeyi zevkli bir görev sayarım . Ayrıca x-ışını analizlerini gerçekleştiren K.T.Ü. F.E.F Fizik Bölümü Arş.Gör.Dr. Osman GÖRÜR'e de teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her zaman desteklerini gördüğüm ve tavsiyelerinden faydalandığım Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof.Dr. Ekrem YANMAZ ve Doç.Dr. Hüseyin KIRCI'ya ve anabilim dalımız öğretim üyesi Doç.Dr. İlhan DENİZ'e teşekkür ederim. Uzun zamandır beraber çalıştığım arkadaşlarım Arş.Gör Zehra (ODABAŞ) SERİN , Arş. Gör. Sedat ONDARAL ve Arş.Gör. Derya USTAÖMER'e destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım boyunca sıkıntılarımı paylaşan ve bana destek olan değerli eşime de teşekkür ederim.

**K.T.Ü. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Bu çalışma K.T.Ü Araştırma Fonunca 20.113.002.3 kod nolu projeye desteklenmiş olup, göstermiş oldukları ilgiden dolayı fon yönetime teşekkür ederim.

Esat GÜMÜŞKAYA

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa no</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. GİRİŞ.....	1
1.2. Selüloz.....	3
1.2.1. Selülozun Kimyasal Yapısı.....	3
1.2.1.1. Selülozun Zincir Uzunluğu ve Molekül Ağırlığı.....	7
1.2.1.2. Selülozun Zincir Konformasyon Şekilleri.....	8
1.2.1.3. Selülozun Lifsel Yapısı.....	10
1.2.1.4. Selülozun Zincir Yapısı Üzerine Görüşler.....	11
1.2.1.5. Hücre Çeperinin Düzeni ve Mikro fibrillerin Dizilişi.....	13
1.3. Selülozun Kristal Yapısının Oluşumu.....	16
1.4. Selülozun Kristal Yapısı.....	18
1.5. Selülozun Kristal Yapısı Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	24
1.6. Selülozun Kristallik Derecesi ve Reaktifliği.....	26
1.7. Selülozun Kristalit Boyutu.....	31
1.8. Hemiselülozun Kimyasal Yapısı ve Kristal Özellikleri.....	32
1.9. Ligninin Kimyasal Yapısı.....	37
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
2.1. MATERYAL.....	39
2.1.1. Kendir (Cannabis sativa L.) Hakkında Genel Bilgiler.....	39
2.1.2. Araştırma Materyalinin Seçimi.....	42
2.2. METOT.....	43
2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler.....	43
2.2.1.1. Holoselüloz Tayini.....	44
2.2.1.2. Selüloz Tayini.....	45

2.2.1.3. Alfa selüloz Tayini.....	45
2.2.1.4. Çözünürlük Deneyleri.....	46
2.2.1.4.1. Soğuk su Çözünürlüğü.....	46
2.2.1.4.2. Sıcak Su Çözünürlüğü.....	46
2.2.1.4.3. Alkol-Benzen Çözünürlüğü.....	47
2.2.1.4.4. %1'lik ve %5'lik NaOH'da Çözünürlüğü.....	47
2.2.1.5. Lignin Tayini.....	48
2.2.1.5.1.Klason Yöntemi.....	48
2.2.1.5.2.Modifiye Klason Yöntemi.....	48
2.2.2. Kendir (Cannabis sativa L.) Soymuk Liflerinden Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planları.....	50
2.2.2.1.Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler.....	51
2.2.2.2.Kağıt Hamuru Viskozitesinin Belirlenmesi.....	52
2.2.3. Kantitatif Sakkarafikasyon.....	52
2.2.4. Kristal Yapı Aydınlatılmasında Kullanılan Yöntemler.....	54
2.2.4.1. Tabletlerin Hazırlanması.....	54
2.2.4.2. X-ışını Difraksiyonu Metodu.....	55
2.2.4.3. Kristallik Derecesinin Belirlenmesi (Ruland Metodu).....	56
2.2.4.4. Kristalit Boyutlarının Belirlenmesi (Scherrer Eşitliği).....	58
2.2.4.5. Birim Hücre Boyutlarının Belirlenmesi.....	58
2.2.5. Ayırma (Discriminant) Analizi.....	59
3.BULGULAR.....	62
3.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular.....	62
3.1.1.Kendir (Cannabis sativa L.) Soymuk Liflerinin Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular.....	62
3.1.2.Asetik asit / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular.....	63
3.1.3.Etanol / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular.....	64
3.1.4.Alkali Sülfid Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular.....	66

3.1.5.Kantitatif Sakkarafikasyon Sonucunda Elde Edilen Bulgular.....	67
3.2.Kristal Yapıya Ait Bulgular.....	68
3.2.1.Kendir (Cannabis sativa L. ) Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerine Kristal Yapılarına Ait Bulgular.....	68
3.2.1.1.Kendir Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulgular.....	68
3.2.1.2.Kendir Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulgular.....	69
3.2.2.Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulgular.....	70
3.2.2.1.Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulgular.....	70
3.2.2.2.Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulgular.....	71
3.2.3.Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulgular.....	72
3.2.3.1.Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutuna Ait Bulgular.....	72
3.2.3.2.Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulgular.....	73
3.2.4.Alkali Sülfid Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulgular.....	74
3.2.4.1.Alkali Sülfid Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulgular.....	74
3.2.4.2.Alkali Sülfid Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulgular.....	75
4. İRDELEME.....	77
4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi.....	77
4.1.1.Kendir (Cannabis sativa L.) Soymuk Liflerinin Kimyasal Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	77
4.1.2.Asetik Asit / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	79

4.1.2.1.Asetik Asit / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Viskozite Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	79
4.1.2.2.Asetik Asit / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Holoselüloz, Selüloz ve Alfa Selüloz Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi....	81
4.1.2.3.Asetik Asit / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Lignin Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	83
4.1.3.Etanol / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	85
4.1.3.1.Etanol / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Viskozite Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	85
4.1.3.2. Etanol / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Holoselüloz, Selüloz ve Alfa Selüloz Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	88
4.1.3.3.Etanol/ Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Lignin Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	90
4.1.4.Alkali Sülfite Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	93
4.1.4.1.Alkali Sülfite Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Viskozite Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	93
4.1.4.2.Alkali Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Holoselüloz, Selüloz ve Alfa Selüloz Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	96
4.1.4.3.Alkali Sülfite Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Lignin Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	99
4.1.5.Kantitatif Sakkarafikasyon Sonucunda Elde Edilen Bulguların İrdelenmesi.....	101
4.2.Kristal Yapıya Ait Bulguların İrdelenmesi.....	102
4.2.1.Kendir (Cannabis sativa l.) Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristal Yapılarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	102
4.2.1.1.Kendir (Cannabis sativa l.) Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	103
4.2.1.2. Kendir (Cannabis sativa l.) Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	106

4.2.2.Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	107
4.2.2.1.Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	107
4.2.2.2. Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	108
4.2.3.Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	109
4.2.3.1.Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	109
4.2.3.2.Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	113
4.2.4.Alkali Sülfid Pişirtmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	114
4.2.4.1.Alkali Sülfid Pişirtmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	114
4.2.4.2.Alkali Sülfid Pişirtmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	119
5. SONUÇLAR.....	121
5.1.Kimyasal Analizlere Ait Sonuçlar.....	121
5.2. Kristal Yapı Analizlerine Ait Sonuçlar.....	122
6. KAYNAKLAR.....	125
7. ÖZGEÇMİŞ.....	135



## ÖZET

Kendir (*Cannabis sativa L.*) soymuk lifleri ana hücre çeperi kimyasal bileşenlerinin oranları açısından değerlendirildiğinde kağıt endüstrisi için oldukça uygun bir hammadde kaynağıdır. Ancak pişirme süresinin ve dövme işleminin uzun olması nedeniyle bazı sakıncalara sahiptir. Bu çalışma süresince ; sözü edilen sakıncaların nedenini ortaya koymak için asetik asit / su, etanol / su ve alkali sülfid pişirmesi olmak üzere üç farklı yöntemle kağıt hamuru elde edilerek; bu kağıt hamurlarının kimyasal ve kristal yapılarına ait özellikler incelenmek suretiyle yukarıda sözü edilen sorunların sebepleri ortaya konmaya çalışılmıştır.

Kağıt hamurlarının kimyasal analiz sonuçlarına göre her üç yöntem sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının yapısında karbonhidrat oranlarının %82.30-96.53 arasında değiştiği belirlenmiştir. Kağıt hamurlarının alfa selüloz oranları ise %60.19-89.27 arasında değişmekte olup; pişirmeden sonra elde edilen bu değer kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir çok hammaddeye göre yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca uygulanan çözünürlük deneyleri incelendiğinde; pişirme reaksiyonunun ortamına bağlı olarak kağıt hamuru bünyesinde birtakım safsızlıkların kaldığı belirlenmiştir. Hammadde bünyesinde %6.59 olarak belirlenen lignin oranı alkali sülfid pişirmesi ile birlikte %2.48'e kadar düşürülebilmektedir.

Kendir soymuk liflerinin hammadde halinde iken kristal yapı özellikleri incelendiğinde; kristallik derecesinin %39.6 ve düzensizlik parametresinin ise 0.3 olduğu tespit edilmiştir. Uygulanan pişirme işlemleri ile elde edilen kağıt hamurlarının yapısında kristallik derecesinin %39.5-54.6 arasında, düzensizlik parametresinin ise 0.2-1.7 arasında değiştiği belirlenmiştir. Genel olarak; düzensizlik parametresinin çok düşük oranlarda olması nedeniyle hammadde ve kağıt hamurlarının yapısında kristalen selüloz oranının yüksek olduğu, buna bağlı olarak da kimyasal ve mekanik işlemlere karşı dayanıklı olduğunu söylemek mümkündür.

**Anahtar Kelimeler:** Selüloz, Kristal yapı, Kristallik derecesi, HPLC, X-ışını, Monoklinik



## SUMMARY

### **Chemical And Crystalline Structure Properties Of Hemp ( *Cannabis Sativa L.*) Bast Fibres Pulp Obtained With Alkaline And Acidic Processes**

Hemp (*Cannabis sativa L.*) bast fibres are an appropriate raw material for pulping, evaluated ratio of chemical component. But cooking and beating time of hemp bast fibres pulp is very long, so it has some disadvantages. In this study; acedic acid / water, ethanol / water and alkaline sulphite pulping processes were done by using hemp bast fibres, and then chemical and crystalline structure properties were investigated in pulp obtained with three different methods. Meanwhile, the reasons of disadvantages of hemp bast fibres were examined.

According to chemical analyses of these pulp, it was determined that carbohydrate content were changed between 82.30%-96.53%. Alpha-cellulose contents of these pulp were found between 60.19%-89.27%. Alpha-cellulose content pulp obtained hemp bast fibres were found higher than other raw material used in pulping. When the results of solving experiments of pulps were examined, it was found that unpureness in pulp were remained bounds to reaction media in pulping. Lignin content was determined as 6.59% in hemp bast fibres, but this ratio was decreased to 2.58% with alkaline sulphite pulping process.

While investigating the crystalline structure properties of hemp bast fibres, the crystallinity and disorder parameter were determined as 36.6% and 0.3 , respectively. By using alkaline and acidic pulping processes, the crystallinity and disorder parameter were changed between 39.5%-54.6% and 0.2-1.7 , respectively. It was found that disorder parameter at the least degree, so hemp bast fibres pulp obtained with three different processes had higher crystalline cellulose proportion. For these reasons, it is possible that hemp bast fibres is resistant to cooking chemicals and mechanical effects.

**Keywords:** Cellulose, Crystalline Structure, Crystallinity, HPLC, X-ray, Monosaccharide

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 1. Selüloz formülünün değişik biçimlerde gösterimi.....	4
Şekil 2. İki komşu selüloz molekülü arasındaki hidrojen bağları.....	5
Şekil 3. Selülozun fonksiyonel grupları.....	6
Şekil 4. Meyer-Misch selüloz zincir konformasyonu.....	9
Şekil 5. Kavisli zincir konformasyonu.....	10
Şekil 6. Selüloz liflerini meydana getiren zincir modelleri.....	12
Şekil 7. Hücre çeperi tabakaları ve mikrofibrillerin dizilişleri.....	14
Şekil 8. Sellebioz ünitesinde yer alan bağların uzunlukları ve açıları.....	17
Şekil 9. Glukoz biriminin etrafındaki Van der Waals güç etkileşim alanları.....	18
Şekil 10. Selülozun farklı kristalen formları.....	19
Şekil 11. Selülozun monoklinik kristal birim hücresi (Meyer-Misch, 1937).....	20
Şekil 12. Çeşitli selüloz örneklerinin x-ışını difraktogramları.....	21
Şekil 13. Selüloz birim hücresinin yansıma düzlemleri.....	22
Şekil 14. Hemiselülozu oluşturan şeker birimleri.....	34
Şekil 15. Ligninin prekursorları.....	38
Şekil 16. Kendir sapının kesit görünümü.....	39
Şekil 17. Kağıt hamurları için uygulanan lignin deneyi planı.....	50
Şekil 18. X-ışını Difraktometre aletinin optik düzenlenmesi.....	55
Şekil 19. Asetik ait / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişmeler.....	80
Şekil 20. Asetik ait / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının bünyesindeki holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerlerindeki değişmeler.....	82
Şekil 21. Asetik ait / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişmeler.....	83
Şekil 22. Farklı konsantrasyonlarda H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilave edilmesiyle gerçekleştirilen etanol/su pişirmesiyle elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişmeler.....	84

Şekil 23.	Farklı sürelerde gerçekleştirilen etanol / su pişirmesiyle elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler.....	86
Şekil 24.	Farklı etanol / su konsantrasyonlarında gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler.....	86
Şekil 25.	Farklı konsantrasyonlarda H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilave edilmesiyle gerçekleştirilen etanol/su pişirmesiyle elde edilen kağıt hamurlarının yapısındaki holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerlerindeki değişimler.....	88
Şekil 26.	Farklı pişirme sürelerinde uygulanan etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz oranlarındaki değişimler.....	89
Şekil 27.	Farklı etanol / su oranlarında gerçekleştirilen pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz oranlarındaki değişimler.....	90
Şekil 28.	Farklı konsantrasyonlarda H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ilave edilmesiyle gerçekleştirilen etanol/su pişirmesiyle elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişimler.....	91
Şekil 29.	Farklı pişirme sürelerinde uygulanan etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişimler..	92
Şekil 30.	Farklı etanol / su oranlarında gerçekleştirilen pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişimler...	92
Şekil 31.	Farklı pişirme sıcaklıklarında uygulanan alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler.....	94
Şekil 32.	Farklı pişirme sürelerinde uygulanan alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler.....	94
Şekil 33.	Farklı Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / NaOH oranlarının kullanılmasıyla gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler.....	95
Şekil 34.	Farklı sıcaklık kademelerinde uygulanan alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz, alfa selüloz değerlerindeki değişimler.....	97

Şekil 35.	Farklı pişirme sürelerinde uygulanan alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz, alfa selüloz değerlerindeki değişmeler.....	97
Şekil 36.	Farklı Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / NaOH oranlarının kullanılmasıyla gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerlerindeki değişmeler.....	98
Şekil 37.	Farklı sıcaklık kademelerinde uygulanan alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişmeler...	99
Şekil 38.	Farklı pişirme sürelerinde uygulanan alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin değerlerindeki değişmeler...	100
Şekil 39.	Farklı Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / NaOH oranlarının kullanılmasıyla gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin değerlerindeki değişmeler.....	100
Şekil 40.	Kendir soymuk lifi ana hücre çeperi bileşenlerinin kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişmeler. ....	105
Şekil 41.	Kendir soymuk lifi ana hücre çeperi bileşenlerinin kristalit boyutlarındaki değişmeler.....	105
Şekil 42.	Asetik asit / su pişirmesi ile elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişmeler.....	107
Şekil 43.	Asetik asit / su pişirmesi ile elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarındaki değişmeler.....	108
Şekil 44.	Farklı H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonlarında gerçekleştirilen etanol / su pişirmesi ile elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişmeler.....	109
Şekil 45.	Farklı sürelerde gerçekleştirilen etanol / su pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişmeler.....	110
Şekil 46.	Farklı etanol / su oranlarında gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişmeler.....	111
Şekil 47.	Farklı H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonlarında gerçekleştirilen etanol / su pişirmesi ile elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarındaki değişmeler.....	112

Şekil 48. Farklı sürelerde gerçekleştirilen etanol / su pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarındaki değişimler.....	112
Şekil 49. Farklı etanol / su oranlarında gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarındaki değişimler.....	113
Şekil 50. Farklı sıcaklık kademelerinde gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler.....	113
Şekil 51. Farklı pişirme sürelerinde gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler .....	116
Şekil 52. Farklı $\text{Na}_2\text{SO}_3$ / $\text{NaOH}$ oranlarında gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler.....	117
Şekil 53. Farklı sıcaklık kademelerinde gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarındaki değişimler.....	118
Şekil 54. Farklı pişirme sürelerinde gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarındaki değişimler.....	118
Şekil 55. Farklı $\text{Na}_2\text{SO}_3$ / $\text{NaOH}$ oranlarında gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarındaki değişimler.....	119

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 1. Odunsu ve odunsu olmayan bitkisel liflerin kimyasal bileşimleri.....	2
Tablo 2. Doğal selülozun birim hücre bünyesindeki bağ çeşitlerinin enerji kapsamları.....	17
Tablo 3. Doğal selüloz için teklif edilen birim hücre boyutları.....	22
Tablo 4. Selüloz modifikasyonlarının kristalen birim hücre boyutları.....	24
Tablo 5. Değişik tekniklerle belirlenmiş kristallik dereceleri.....	29
Tablo 6. Farklı selüloz örneklerinin Ruland metoduna göre tespit edilmiş kristallik dereceleri.....	30
Tablo 7. Kendir bitkisinin kısımlarına göre kimyasal bileşen miktarları.....	40
Tablo 8. Türkiye’de kendirin bitkisinin üretim ve ekim alanı miktarları.....	42
Tablo 9. Türkiye’de kendir bitkisinin bazı yörelere göre üretim miktarları.....	42
Tablo 10. Asetik asit/su yöntemi ile kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları.....	50
Tablo 11. Etanol/su yöntemi ile kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları.....	51
Tablo 12. Alkali sülfid yöntemi ile kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları.....	51
Tablo 13. Şeker analizleri gerçekleştirilen kağıt hamurlarının pişirme koşulları.....	53
Tablo 14. Kendir soymuk liflerinin kimyasal analiz sonuçları.....	62
Tablo 15. Asetik asit /su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal analiz sonuçları.....	63
Tablo 16. Asetik asit / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının lignin tayini sonuçları.....	64
Tablo 17. Etanol /su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal analiz sonuçları.....	65
Tablo 18. Etanol / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının lignin tayini sonuçları.....	66



Tablo 19.	Alkali sülfid pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal analiz sonuçları.....	66
Tablo 20.	Alkali sülfid pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının lignin tayini sonuçları.....	67
Tablo 21.	Hammadde, etil asetat/asetik asit/su, asetik asit/su (0.05/99.95, v/v), alkali sülfid (200 °C) ve etanol/su (40/60, 0.25M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 180 °C, 90 dak., 5/1) pişirmeleri sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının şeker analizi sonuçları.....	68
Tablo 22.	Hammadde olarak kullanılan kendir soymuk liflerinin kimyasal bileşenlerinin bazı kristal yapı özellikleri.....	68
Tablo 23.	Kendir soymuk liflerinin kimyasal bileşenlerinin d-space değerleri ve z-ayırma fonksiyonu sonuçları.....	69
Tablo 24.	Kendir soymuk lifi ve kimyasal bileşenlerinin birim hücre boyutları.....	69
Tablo 25.	Asetik asit / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurunun bazı kristal yapı özellikleri.....	70
Tablo 26.	Asetik asit / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının d-space değerleri ve z ayırma fonksiyonu sonuçları.....	71
Tablo 27.	Asetik asit / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının birim hücre boyutları.....	72
Tablo 28.	Etanol / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurunun bazı kristal yapı özellikleri.....	73
Tablo 29.	Etanol / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının d-space değerleri ve z ayırma fonksiyonu sonuçları.....	73
Tablo 30.	Etanol / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının birim hücre boyutları.....	74
Tablo 31.	Alkali sülfid pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurunun bazı kristal yapı özellikleri.....	75
Tablo 32.	Alkali sülfid pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının d-space değerleri ve z ayırma fonksiyonu sonuçları.....	75

Tablo 33. Alkali sülfid pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının birim hücre boyutları.....	76
Tablo 34. Kendir soymuk liflerinin kağıt üretiminde kullanılan diğer hammadde kaynaklarıyla ana hücre çeperi bileşenleri açısından karşılaştırılması.....	77
Tablo 35. Kendir soymuk liflerinin kağıt üretiminde kullanılan diğer hammadde kaynaklarıyla çözünürlük açısından karşılaştırılması.....	78
Tablo 36. Mineral asitlerin kullanıldığı pişirme yöntemleriyle değişik hammadde kaynaklarından elde edilen kağıt hamurlarının kappa numarası ve verim değerleri.....	81
Tablo 37. Etanol / su pişirmesiyle değişik kaynaklardan elde edilen kağıt hamurlarının kappa numarası ve verim değerleri.....	87

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1.GİRİŞ

Selüloz canlı organizmalar tarafından üretilen en önemli biyopolimer olup, bitkisel hücrelerin temelini oluşturmaktadır. Bitkisel hücrelerin oransal olarak büyük bir çoğunluğunu selüloz meydana getirmektedir. Biyosferde yaşayan organizmalara bağlı olarak 27 10<sup>11</sup> ton karbon bulunmaktadır. Bunun %99'u bitkisel hücre bünyesinde yer alırken , bu oranın yaklaşık %40'ının da selüloz bünyesine katıldığı kabul edilmektedir [1,2].

Selüloz, bitkilerde bulunan diğer polisakkaritlerden çok uzun molekül zincirine sahip olması, sadece tekrarlanan heksoz kalıntısı içermesi ve bazı deniz yosunlarında selüloz yerine bulunan (1-4) bağlanmasına sahip mannan ile (1-3) bağlanmasına sahip ksiloz hariç doğal olarak kristal formda olması bakımından farklılık gösterir. Selülozun kristal yapı özelliğini ilk kez 1858 yılında Carl Von Mogeli keşfetmiştir. Bu keşif polarize ışık mikroskobunun bu alanda kullanılmasıyla elde edilmiş olup, aynı dönemde Hoffmeister bu keşfe karşı çıkmıştır. Bu nedenle x-ışını kırınımlarından faydalanılarak selülozun kristal yapısının doğrulanması için 80 yıl kadar beklemek zorunda kalmıştır [3].

Son yıllarda selülozun morfolojik yapısı üzerine bir çok çalışma yapılmasına rağmen halen bazı özellikleri tam olarak açığa kavuşturulamamıştır. Selüloz birbirine 1-4-β glikozidik bağlar ile bağlanmış anhidroglukoz birimlerinden oluşan lineer bir polimerdir. Selüloz zincirinin yapı taşı olan glukoz birimleri birbirlerine göre 180<sup>0</sup>'lik dönüş yaparak helisel görünüm almaktadır. Selüloz bitkisel hücre çeperinin ana bileşenidir. Selüloz hücre çeperinde mikrofibril olarak adlandırılan uzunluğu belirsiz zayıf ipçikler halinde bulunur. Selüloz mikrofibrilleri bünyesinde kristalen kısımların varlığı kesin olarak dar açılı x-ışını (WAXD) ve elektron difraksiyonu çalışmalarıyla ortaya konmuştur. Farklı biyolojik orijine sahip selülozun kristallik yapıları üzerine WAXD metodu kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda kristallik dereceleri bakteriyel selülozda %40'dan, pamuk selülozunda %60'a ve Valonia selülozunda %70'e kadar değişen geniş bir aralıkta bulunmuştur [4].

Selülozun ince yapısı iki kısımdan oluşan kristalen ve amorf yapılı bir sistem olarak değerlendirilmektedir. Buna göre selüloz mikrofibrilleri kristalen ve amorf yapıların biraraya gelmesinden oluşmaktadır. Rejenere selülozlar için bazı özel durumlarda zayıf ve uzun düzlemler yansımalar tespit edilmesine karşın çoğu sentetik yarı kristalen polimerler ve doğal rejenere selülozlar boylamsal küçük açılı x-ışını (SAXD) ya da nötron yansıması göstermemektedir. Bu durum amorf ve kristal bölgeler arasında elektron yoğunluğunun farklı olması ve küçük açılı yansıma göstermeyecek kadar çok zayıf olmasıyla açıklanmaktadır. Bu farklılık aynı selüloz zinciri içerisinde kimyasal reaksiyonlara karşı yatkınlığını da (aksesibilite) etkilemektedir [4].

Selüloz gelişmiş ağaçlardan en ilkel canlı gruplarına (bakteri ve deniz algleri gibi) kadar bir çok canlı bünyesinde bulunmaktadır. Bitkisel hücre bünyesinde bulunma oranları orijine bağlı olarak değişmektedir. Selülozun izale edilmesinde büyük ölçüde bitkisel hücre bünyesinde birlikte bulunduğu diğer bileşenlerden etkilenmektedir. Örneğin pamuk ve ramie bünyesinde bulunan yağlar, vaksılar, protein ve pektinler organik çözücüler ve seyreltik alkalilerle kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Odunda ise selüloz hemiselüloz ve lignin ile birlikte bulunmakta olup, bunların ayrılması için hassas kimyasal işlemler gerekmektedir [1]. Farklı otsu ve odunsu bitkilerin yapısında yer alan kimyasal bileşenlerin miktarları Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Odunsu ve odunsu olmayan bitkisel liflerin kimyasal bileşimleri

Lif Kaynağı	Kimyasal Bileşenler					Kaynak
	Selüloz	Lignin	Pentozan	Kül	Silis	
<i>Bitki sapları</i>						
Buğday	47.92	17.04	-	4.91	3.64	5
Çavdar	54.5	18.07	29.4	3.2	-	6
Pamuk	50.79	21-25	-	1-4	-	7
Ayçiçeği	46-47	37.5	18.9	7-10	-	7
<i>Kamış</i>						
Göl kamışı	54.34	18.70	-	2.03	1.66	8
Bambu	50.1	24.3	-	1-3.5	1.03	9
<i>Soyumuk lifleri</i>						
Kenaf	44-57	15-19	22-23	2-5	-	10
Kendir	76.53	6.55	-	3.03	-	11
Ramie	87-91		5-8		-	
<i>Odunsu öz kısım</i>						
Kenaf	37-49	15-21	18-24	2-4	-	10
Jüt	41-48	21-24	18-22	0.8	-	10
<i>Odun</i>						
İğne Yapraklı	40-45	26-34	7-14	<1	-	10
Yapraklı	38-49	23-30	19-26	<1	-	10

Geçmişte ve günümüzde selüloz üzerine yapılan çalışmaları üç ana grup altında toplamak mümkündür. Bunlardan birincisi selülozun analitik yapısı ve reaksiyonları üzerinedir. Analitik yapısı içerisinde selülozun morfolojik, moleküler ve supramoleküler yapısı yer almaktadır. İkinci grup ise selülozdan yeni ürünlerin elde edilmesi ve bu ürünlerin faydalı bir biçimde kullanımını kapsamaktadır. Üçüncü grupta ise selülozun elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin geliştirilmesi ve bunların çevreye olan olumsuz etkilerini azaltmak için yapılan çalışmalara vurgu yapılmaktadır [12].

## 1.2. Selüloz

Kağıt yapımında temel hammadde olarak kullanılan selüloz bir çok bitkide lif şeklindeki hücrelerin iskeletini oluşturur. Selüloz bir karbonhidrat olup, bitki hücrelerinin bir çoğunun çeper dokularının ana kısmını teşkil eder. Selüloz basit lifler, traheidler veya odun lifi halinde ve özellikle pamukta olmak üzere bazı bitkilerde tohum lifi olarak bulunur. Tohum tüyü lifinde bulunan selüloz oldukça saf haldedir. Odundaki selüloz önemli miktarlarda lignin, hemiselüloz ve az miktarda diğer maddelerle birlikte bulunur.

Selülozun ana kaynağı odun olup; bunun yanı sıra pamuk, saman ve diğer odunsu olmayan bitkilerden de elde edilebilir. Kağıt yapımında kullanılan bazı hammaddelerin yaklaşık olarak ihtiva ettikleri selüloz oranları önceki kısımda Tablo 1’de verilmiştir .

Muhtelif kaynaklardan elde edilen selüloz, kimyasal ve fiziksel özelliklerinde olduğu gibi hücre yapısının tipi itibarıyla de farklılıklar gösterebilir. Selülozun kağıt yapımında bir hammadde olarak kullanılabilmesine imkan veren lifsel yapısı ve hücre yapısındaki farklılıklar nedeniyle kağıt endüstrisi açısından büyük önem taşımaktadır [13].

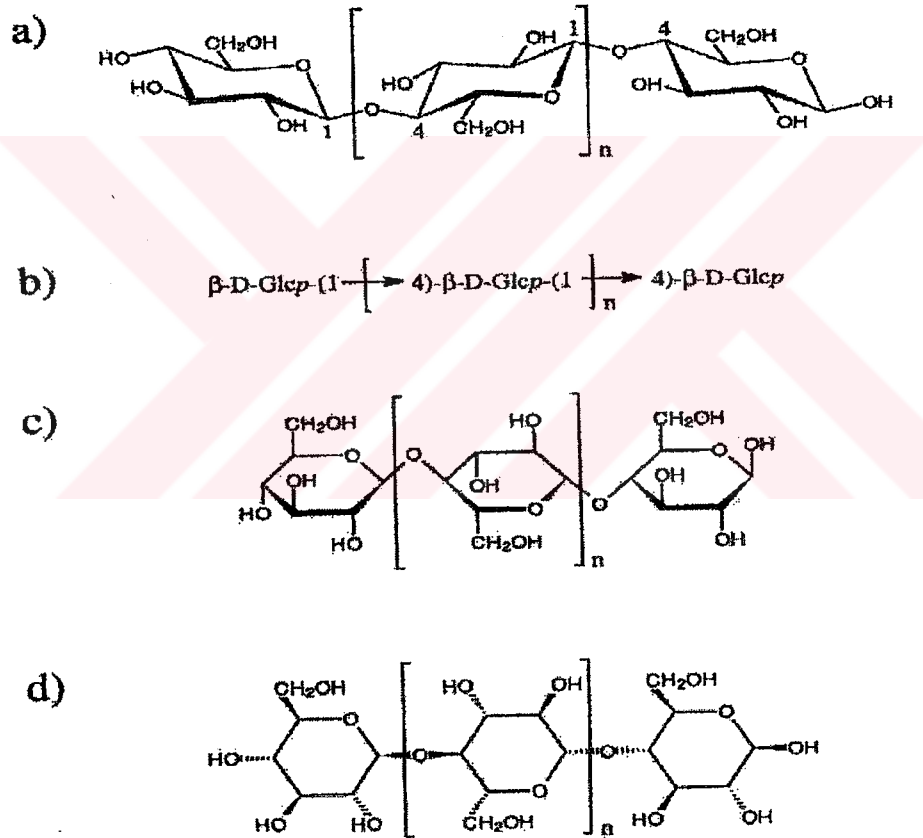
### 1.2.1. Selülozun Kimyasal Yapısı

Selüloz moleküler zincir formunda anhidroglukopiranoz birimlerinden oluşmaktadır. Bu yüzden lineer bir polimer olarak tanımlanmaktadır. Her bir glukoz birimi birbirine  $\beta$ -1-4 bağı ve iki glukoz birimi arasından bir su molekülünün çıkması ile bağlanmaktadır. Selüloz zinciri boyunca tekrarlanan iki glukoz birimine sellobioz ünitesi adı verilmekte olup, bu birimin uzunluğu 1.03 nm’dir. Selüloz zincirinin yapı taşı olan

glukoz birimleri birbirlerine göre  $180^\circ$ 'lik bir dönüş yapmaktadır. Selülozun bu üniform yapısı 1920-1930 yılları arasında metilasyon başta olmak üzere tekrarlanan diğer deneyler ile ortaya konmuştur.

Selüloz zincirinin her iki ucunda bulunan kimyasal gruplar farklı özellikler göstermektedir. Bunlardan C1-OH aldehit hidrat grubu olup indirgen özelliktedir. C4-OH ise alkolik hidroksil grup özelliğinde olup indirgen olmayan bir yapıdadır [1].

Selüloz zincirinin üç farklı biçimde gösterilmesi Şekil 1'de verilmiştir [2].



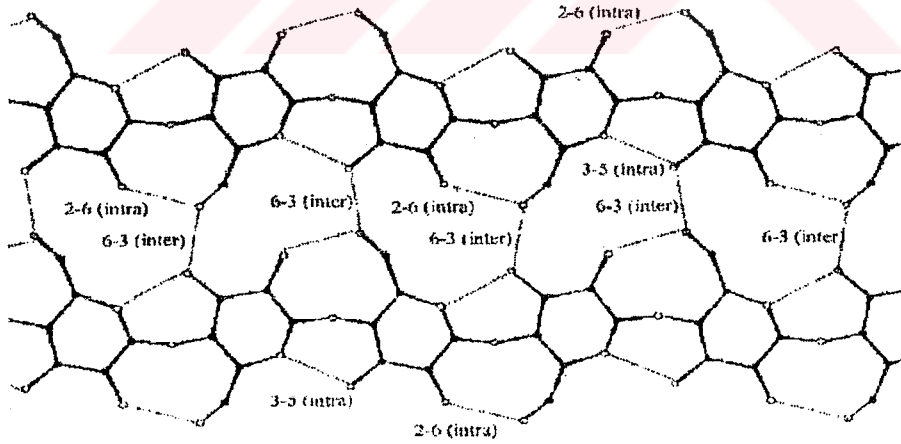
Şekil 1. Selüloz formülünün değişik biçimlerde gösterimi

Selüloz zinciri bir düzlem boyunca uzanmaktadır. Bu düzenlenmenin üç nedeni bulunmaktadır. Birincisi,  $\beta$ -1-4 glikozidik bağlanmadır. C1'deki hidroksil grubu sadece  $\beta$  pozisyonunda molekül zincirinin bir düzlem boyunca uzanmasına neden olurken, aynı hidroksil gruplarının  $\alpha$  pozisyonunda bulunması da selüloz zincirinin helisel bir şekil



almasına neden olmaktadır. Bu durum, aynı zamanda nişasta bünyesinde amiloz birimlerinde görülmektedir. Fakat nişastadaki glukozlar  $\alpha$ -D-Glukozdur. Bunun sonucu olarak nişastadaki selüloz molekülleri dönen burgumsu yapıdadır ve nişasta suda kolloidal halde çözünür. Selüloz ise suda çözünmeyen lineer yapıdadır. İkinci neden ise selülozun bünyesindeki piranoz halkasının sandalye konformasyonu biçiminde bulunmasıdır. Sandalye konformasyonunda iki ihtimal vardır. Bunlar koltuk ve küvet formudur. Koltuk konformasyon şekli oldukça stabil bir yapıya sahiptir. Üçüncü neden ise birbirine göre paralel halde bulunan selüloz zincirleri içerisinde alt ve üst halkalardaki hidroksil gruplarının bağlanma biçimleridir [1].

Selüloz molekülü içerisinde genelde molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları bulunmaktadır. Günümüzde Liang ve Marchessault tarafından önerilen model kabul edilmiştir. Bu modele göre glukoz halkasının üç nolu karbonuna bağlı hidroksil grubu komşu glukoz halkasının halka oksijenine ve altı nolu karbona bağlı hidroksil grubu da komşu selüloz molekülünün köprü oksijenine bağlanmıştır. Bunlardan birincisi molekül içi diğeryse moleküller arası hidrojen bağıdır [14]. Bu bağlanma biçimleri Şekil 2'de görülmektedir [1].

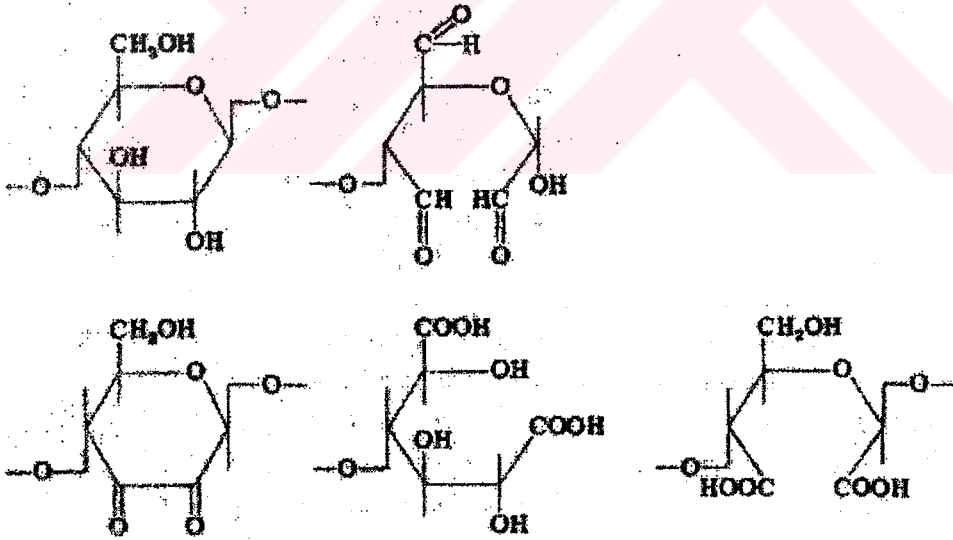


Şekil 2. İki komşu selüloz molekülü arasındaki hidrojen bağları

Cross ve Bevan'ın önerisi olarak bilinen polisakkaritlerin  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - selüloz şeklinde sınıflandırılması alkalide çözünürlüğe dayanmaktadır. Cross ve Bevan tarafından selülozun 20 °C'de %17.5'lük sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmeyen kısım alfa

selüloz olarak adlandırılmıştır. Çözünen kısmın nötralleştirilmesi sırasında çökelen kısım beta selüloz, çökmeyen kısım ise gamma selüloz adını alır. Fakat, bu ayırım tamamen ampiriktir. Son yıllardaki görüşler odunda sadece alfa ve gamma selüloz bulunduğunu, beta selülozun ise pişirme ve ağartma işlemleri sonucu oluştuğu savunulmaktadır [14].

Selüloz molekülünün bünyesinde bulunan fonksiyonel gruplar onun kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Saf selülozda bulunan birincil fonksiyonel gruplar C2, C3 ve C6 atomlarına bağlı olarak bulunan hidroksil gruplarıdır. Bir polialkol olan selüloz oksidasyona uğradığında oluşan reaksiyonlar sonucunda aldehit, keto ve karboksil grupları oluşmaktadır. Piranoz halkası bozunduğu zaman aldehit grupları selüloz zincirinin C6 atomunda, C2 ya da C3 atomuna bağlı olarak meydana gelebilir. Piranoz halkasının açılmasından sonra C2 ve C3 atomlarında keto grupları oluşabilir. Ayrıca, karboksil grupları indirgen uç grubun C1 atomunda ya da C6 atomunda olabileceği gibi C2 ve C3 atomlarında da meydana gelebilmektedir. Selüloz zinciri üzerinde oluşabilecek muhtemel fonksiyonel gruplar Şekil 3'de gösterilmiştir [15].



Şekil 3. Selülozun fonksiyonel grupları

### 1.2.1.1. Selülozun Zincir Uzunluğu ve Molekül Ağırlığı

Selülozun bitkide bulunduğu haldeki şekli ile zincir uzunluğu ve molekül ağırlığının tespiti için bir hayli çaba sarf edilmiştir. Bu konudaki bilgilerin selülozun sanayi ölçüsünde elde edilmesi (izole edilmesi) esnasında meydana gelen parçalanma miktarını tespit etmek yönünden büyük öneme sahiptir; fakat, günümüze kadar daha ziyade bitkiden selülozun ayrılması için kullanılan bütün analitik yöntemlerde meydana gelen parçalanma miktarının kesinlikle tespit edilememesi sebebiyle tamamen güvenilebilir bilgiler elde bulunmamaktadır. Ticari selülozun bünyesindeki zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı hakkındaki bilgilerin selüloz liflerinin fiziksel özellikleri ile ortalama zincir uzunluğu arasındaki ilişki nedeniyle pratik bir değeri vardır. Genellikle selülozun zincir uzunluğu ne kadar fazla olursa lif o kadar kuvvetli, ısıya, kimyasal maddelerin ve biyolojik etkenlerin parçalayıcı etkilerine karşı o kadar dayanıklı olur. Çok dayanıklı suni ipek (rayon) üretimi ve banknot kağıdı gibi kullanım süresi uzun kağıtlar için molekül ağırlığı yüksek olan selülozlar tercih edilir.

Odun selülozunun analizinde karşılaşılan zorluğun bir kısmı odun selülozunun çok moleküllü olmasından, yani çok değişen zincir uzunluklarında moleküller bulunmasından ileri gelmektedir. Selüloza bu özelliğinden dolayı polidispers bir bileşik olarak bakılır ve verilen polimerizasyon derecesi ortalama bir değeri gösterir. Selülozun çok moleküllü olması zincir uzunluğu ölçülerinin sonuçlarının ortalama esasına göre bildirilmesini gerektirmektedir. İzole edilmiş ticari selülozun içinde mevcut kısa zincirli maddenin bir kısmı orijinal bitkide aynı şekilde mevcut olmayabilir; ancak, ticari selülozdaki kısa zincirli maddenin dikkate değer bir kısmı muhtemelen selüloz üretimi ve beyazlatma prosesi esnasındaki parçalanmadan ileri gelmektedir [13].

Çok moleküllü yapısı nedeniyle selülozun zincir uzunluğu dağılımını göz önüne almaksızın yalnızca ortalama polimerizasyon derecesi ile değerlendirmek uygun değildir. İki ticari selüloz hemen hemen aynı polimerizasyon derecesine sahip, ancak zincir uzunluğu yönünden büyük değişkenlik gösterebilir, bunun sonucu olarak da fiziksel özellikleri bakımından da farklılıklar ortaya çıkabilir.

Ortalama polimerizasyon derecesi yapılması oldukça kolay bir ölçüm olup, selüloz kalitesinin bir göstergesi olarak sık sık kullanılır. Selülozun ortalama zincir uzunluğunu saptamak için kullanılan metotlar x-ışını kırılması, viskozite ölçümleri, ultra santrifüj metotları, ozmotik basınç ölçümleri ve uç grubu saptamalarıdır. Bu metotlar basit polimerler için yakın sonuçlar vermekte ise de selüloz için elde edilen sonuçlarda önemli farklılıklar meydana gelmektedir. Farklılıkların bir kısmı bu testler arasındaki doğal değişkenlikler nedeniyle oluşmaktadır. Genellikle, viskozimetrik, ve ultra santrifüj metotlar, x-ışını analizleri ile uç gruplarının tayinlerinden elde edilen sonuçlardan daha yüksek değerler vermektedir. Viskozite metodu daha basit olması nedeniyle çok yaygın olarak kullanılmaktadır [13].

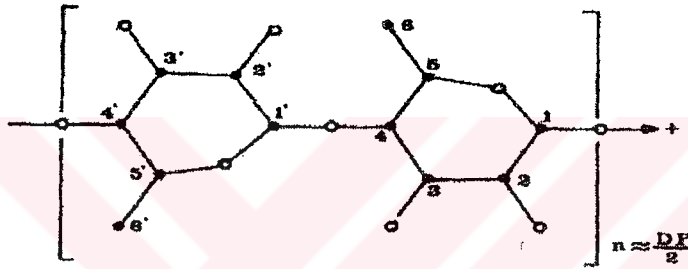
Selüloz zincirindeki  $(C_6H_{10}O_5)_n$  anhidroglukoz birimi sayısının ortalama değerine selülozun polimerizasyon derecesi (DP) denir. Başka bir deyişle selüloz zincirinin toplam molekül ağırlığının bir glukoz halkasının molekül ağırlığına oranı selülozunun polimerizasyon derecesini vermektedir. Bu aşınmamış pamuk selülozu için çok yüksek olup 3.000-5.000 arasında değişir, bazı hallerde 10.000'e kadar ulaşabilir. Odun selülozunda 2.500 veya daha fazla olup kimyasal işlemler sonucunda azalır. Ağartılmış kağıt hamurunda ise bu değer 600-1.500 arasında değişir. DP'nin 800'ün altına düşmesi kağıt yapımı için zararlıdır. DP ağartılmış pamuk lintersinde 1.000-5.000, ağartılmış sülfite hamurunda 1.255, ağartılmış sülfat hamurunda 965-975, rayon liflerinde ise 305 olarak tespit edilmiştir. Molekül ağırlığı incelenen örneğin orijinine bağlı olarak 50.000-2.5 milyon arasında değişir. Doğal selüloz zincirinin DP'si 20.000'e kadar ulaşmakta ve böylece doğal selülozunun molekül ağırlığı 1.500.000'i aşmaktadır.

Bir anhidroglukoz ünitesinin kütlesi 162 olduğuna göre pamuk selülozunun molekül ağırlığı 570.000 civarındadır. Kağıt hamurlarında ise bu değer 90.000-250.000 arasında değişmektedir [16].

### 1.2.1.2. Selülozun Zincir Konformasyon Şekilleri

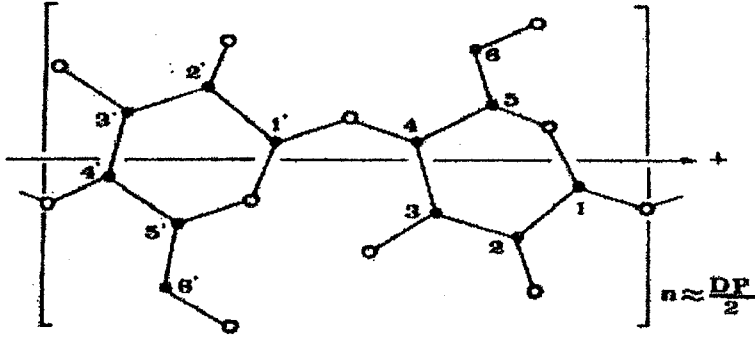
Selüloz kimyasal yapısının iyi bilinmesine rağmen ince yapısı (supramoleküler) hala ilginç bir konu olmaya devam etmektedir. Yapısal incelemeler piranoz halka düzenlemesinin selüloz zinciri için uygun bir yapı olduğunu ortaya koymuştur.

Meyer-Misch tarafından kabul edilen  $\beta$ -D anhidroglukoz ünitelerinin doğrusal konformasyonu hala tartışma konusudur. Meyer-Misch modelinde C1 ve C4 atomları arasındaki mesafe ile bir halkanın C2 atomuna bağlı oksijen atomu ile komşu halkanın C6 hidrojen atomu arasındaki mesafe Van der Waals limitlerinden daha kısadır. Şekil 4’de görüleceği gibi O3-O5’ atomları arasındaki mesafe bu atomlar arasında hidrojen bağları ile birliktelik oluşturabileceği normal mesafeden daha uzundur. Stereokimyasal olarak da görüldüğü üzere Meyer-Misch modeli oksijen köprüsü üzerinde C6-O2’ fazla sıkışmış durumda ve O3-O5’ arasındaki mesafe olması gerekenden çok fazladır [17].



Şekil 4. Meyer-Misch selüloz zincir konformasyonu

Meyer-Misch modelinde eksik olarak görülen kısımlar göz önüne alınarak çalışmalarını yürüten bilim adamları Şekil 5’de görülen “Kavisli Zincir Modelini” teklif etmişlerdir. Glukopiranoz halkalarının ana düzlemine dik etki eden Van der Waals kuvvetinin yardımı ile bir araya gelen grupların düz şeritimsi formdaki selüloz moleküllerinin kavisli zincir modelini oluşturduğu öne sürülmüştür. Hermans tarafından ortaya atılan bu model primer alkolün O6 atomunun kesin pozisyonu tespit edilmesine rağmen hem selüloz I hem de selüloz II molekülleri için kabul edilebilir bir model olarak diğer bilim adamları tarafından desteklenmiştir. Ancak, yine de bazı bilim adamları selüloz I ve selüloz II moleküllerinde sellobioz ünitelerinin aynı konformasyon biçiminde bulunamayacağını, molekül içi hidrojen bağlarında meydana gelebilecek değişmelere bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir [17].



Şekil 5. Kavisli zincir konformasyonu

### 1.2.1.3. Selülozun Lifsel Yapısı

1858 yılında botanikçi Nageli tarafından hücre çeperinin mikroskopik olarak görülemeyen hücre eksenine ve birbirine paralel çubuk şeklinde kristallerden meydana geldiği bildirilmiştir. Tıpkı harç içerisine dizilmiş tuğla sıralarında olduğu gibi bu kristallerin lignin, su ve diğer materyallerden oluşan harcın içinde dizildiğini öne sürerek bunlara misel adını vermiştir. Bu hipotezini polarize ışık mikroskobundaki incelemelerine ve odunun boyuna yönden çok enine yönde çalışmasına dayandırmıştır. Aradan geçen uzun zamana rağmen sonradan yapılan x-ışını ve elektron mikroskobu çalışmaları Nageli'nin bu hipotezini değiştirmemiştir [18].

Hücre çeperini oluşturan birimler küçükten büyüğe doğru atom→molekül→selüloz zinciri→mikrofibril→makrofibril→fibril→lif şeklinde sıralanabilir. Elektron mikroskobuyla görülebilen en küçük yapısal birim mikrofibrillerdir. Mikrofibrillerin yapısına ilişkin görüşler arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bazılarına göre mikrofibriller silindirik olup, çapı 20-30 m $\mu$ , diğerlerine göre yassı ve şerit şeklindedir [7]. Şeridin genişliği 10-30 m $\mu$ , kalınlığı 3.5-10 m $\mu$  ve uzunluğu birkaç mikrondur [19]. En küçük demet ise elementer fibril olarak adlandırılır. Elementer fibrillerin çapı 3.5 m $\mu$  olup aynı yönde uzanan 40 selüloz biriminden oluşur ve bu elementer fibriller bir araya gelerek daha büyük demetleri meydana getirirler [13,14].



Selüloz moleküllerinin yukarıda belirtilen yapısal birimlerindeki düzeni de bir bölgeden diğerine değişiklik gösterir. Ayrıca, bu birimlerde düzenli ve düzensiz kısımlar bulunmaktadır. Düzenli kısımdan düzensiz kısma geçiş belirgin olmayıp, tedricidir. Selüloz moleküllerinin aynı yönlü ve birbirine sıkı kenetlendiği kısımlara kristal kısımlar, kristalit ya da misel denilmektedir. Kristalen kısımlar arasında selüloz moleküllerinin düzensiz olarak biraraya geldiği amorf kısımlar bulunur. Aynı selüloz molekülü bir takım kristal ve amorf kısımlardan geçerek uzanmaktadır [14].

Kristal bölgenin amorf bölgeye oranları selüloz zinciri boyunca değişmektedir. Bazılarına göre selülozik maddelerin 2/3'ü kristalen, 1/3'ü ise amorf yapıdadır. Başka bir görüşe göre de amorf bölge oranı %5-10 kadardır. Kristal bölgenin amorf bölgeye oranı öz odunundan diri oduna gidildikçe, ilkbahar odunu ve yaz odununda ve hücre çeperlerinde sekonder çeper bünyesinde de değişmektedir [7].

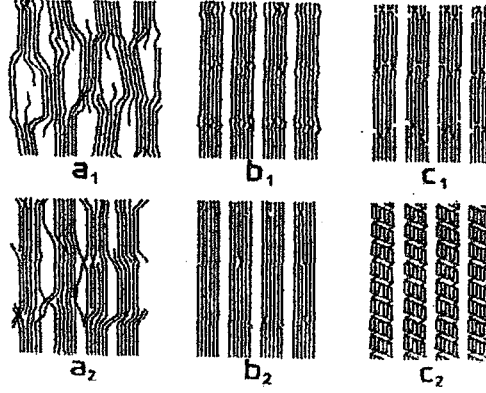
#### 1.2.1.4. Selülozun Zincir Yapısı Üzerine Görüşler

Selülozun zincir yapısı bir çok bilim adamı tarafından incelenmiştir. Ancak, şu ana kadar selülozun zincir yapısı üzerinde çok kapsamlı çalışmalar yapılmasına ve bir çok fikir öne sürülmesine rağmen gözlemlenen olayların tümü yeterli derecede bilgi sağlayamamıştır. Bu yüzden zincir modelleri hala tartışma konusu olarak durmaktadır.

Farklı difraksiyon metotları, degradasyon deneyleri ve elektron mikroskobu kullanılarak yapılan incelemeler sonucunda selülozun zincir düzenlenmesi hakkında farklı görüşler ortaya atılmıştır. Tüm modellerin dayandığı temel noktalar üç ana grup altında toplanabilir:

- Selüloz lifleri uzunlamasına düzenli kısımdan oluşur. Zincirin uç kısımları düzensiz yapıya sahiptir. Zincirlerin her biri bireysel olarak düşünülür ve lifin bittiği yerden düzenli bir lif daha devam eder (Saçaklanmış misel sistemi).
- Selüloz lifleri bir düzlem boyunca kopmadan hem düzenli hem de düzensiz kısımlardan oluşmaktadır.
- Selüloz lifleri katlı zincirlerden meydana gelmektedir.

Yukarıda sözü edilen üç grup Şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 6. Selüloz liflerini meydana getiren zincir modelleri (a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub> saçaklanmış misel teorisi, b<sub>1</sub>-b<sub>2</sub> düzenli ve düzensiz kısımlardan oluşan lif modeli, c<sub>1</sub>-c<sub>2</sub> katlı zincir modeli)

Saçaklanmış misel teorisinde Şekil 6'da görüldüğü üzere lifler bireysel halde düzenli biçimde bulunan selüloz zincirlerinden meydana gelmektedir. Ancak, diğer selüloz zincirine geçişte düzensiz kısımlar bulunmaktadır [1]. Saçaklanmış misel teorisinde enine gerilme gibi selülozun bazı fiziksel özelliklerini ve kimyasal maddeler etkisiyle meydana gelen boyuna şişmelerin açıklanması mümkün olmamıştır. Saçaklanmış misel teorisi rejenere selülozların mekaniksel deformasyonu ile ilgili bazı özelliklerini açıklayabilmektedir

Uzun bir zincir modeli içerisinde hem düzenli hem de düzensiz kısımların bulunduğunu kabul eden modele göre, selülozun fiziksel ve kimyasal yapısı üzerine yapılan çalışmalar sonucunda saçaklanmış lif yapısının kolaylıkla dağılabileceği öne sürülmüştür. Ayrıca, selüloz lifleri boyunca bulunacak kısa amorf düzensiz kısımların esnekliğe neden olacağı ve kimyasal maddeler için çekici özellik taşıyacağı da belirtilmiştir .

Selüloz bünyesinde katlı zincir yapısının incelenmesi sentetik polimerlerde bu yapının ortaya konmasıyla birlikte başlamıştır. Selüloz için katlı zincir modeli ilk defa 1963 yılında amorf bölgeler olmaksızın ince kristalen mikrofibrillerin şerit şeklinde bulunmasıyla açıklanmıştır. Daha sonra, bu model dikdörtgen kesitli (35X25 Å<sup>0</sup>), zig-zag yapı içeren katlı zincir şeridi olarak geliştirilmiştir [17].

Selülozun moleküler incelemeleri sonucunda uzun zincir modelinin termodinamik olarak katlı zincir modelinden daha stabil olduğu ve selüloz liflerinin şişmesinin ancak uzun zincir modeli ile açıklanabileceği belirtilmiştir [17]. Ancak, selülozun degradasyonu sırasında meydana gelen bazı olayların ancak katlı zincir modeli ile açıklanabilmesi nedeniyle bu yapının selüloz lifleri bünyesinde yer yer bulunduğu bugün de tartışma konusu olmaya devam etmektedir [1].

#### 1.2.1.5. Hücre Çeperinin Düzeni ve Mikrofibrillerin Dizilişi

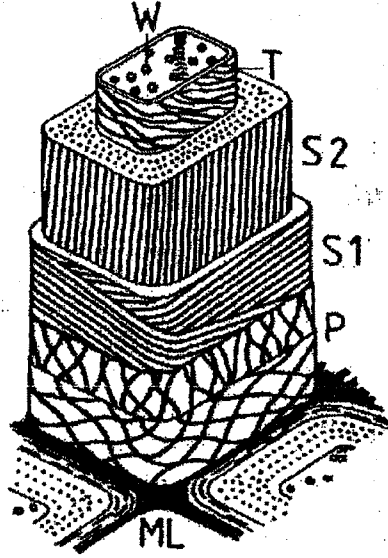
Bir bitki hücresi gelişirken artan boyutlarına uyum gösteren ince bir çeper tarafından çevrelenir. Hücre büyümesi durduğu an bir dizi lamelin bulunduğu primer çeperin üzerinde kalınlaşma olur. Bu kalınlaşma ile oluşan çepere sekonder çeper denir. Bu açıdan ince primer çeper ve sekonder çeper ayrı ayrı ele alınmalıdır [20].

Hücreleri birbirine bağlayan orta lamel başlangıçta pektinli maddelerden oluşmaktadır. Bu kısım hücre çoğalmasında oluşan en eski tabaka olup selülozunda katılmasıyla sertleşir ve çoğunluğu lignin olan bir yapıya dönüşür. Elektron mikroskobu ile elde edilen bilgilere göre orta lamelin belirli bir strüktürü yoktur [16].

Orta lamele bitişik olan primer çeper, başlangıçta pektin ve hemiselülozdan oluşmakta, bileşimi orta lamele benzemektedir. Primer çeperde mikrofibriller gevşek ağ şeklinde düzenlenmişlerdir. Primer çeperin 1/3'ü selüloz olup, tüm hücre yapısına oranla %2-5 selüloz içermektedir. Bu tabakada bulunan mikrofibriller ise gevşek ağ şeklinde dizilmiştir. Liflendirme sırasında liflerin birbirinden ayrılması orta lamelden olup, dövme sırasında hidratlanma ile pek şişmediğinden mekanik etkilerle primer çeperin parçalanması sonucu daha kolay hidratlanan ve şişen sekonder çeper ortaya çıkmaktadır. Primer çeper ince olup sekonder çeper gibi tabakalara ayrılmaz.

Odunun enine kesiti polarize ışık mikroskobunda incelendiğinde dıştaki  $S_1$  tabakası ile içteki  $S_3$  tabakası açık renkte, ortadaki  $S_2$  tabakası ise koyu renkte görülür. Bu farklılık mikrofibrillerin her sekonder çeper tabakasında farklı dizilmesinden ileri gelmektedir. Mikrofibriller  $S_1$  ve  $S_3$  tabakalarında hücre eksenine eğik olarak düz spiral olarak dizilmişlerdir.  $S_2$  tabakasında ise mikrofibriller hücre eksenine paralel yakın bir şekilde

dik spiral olarak dizilmişlerdir. Şekil 7'de hücre çeperini oluşturan tabakalar görülmektedir [16].



Şekil 7. Hücre çeperi tabakaları ve mikrofibrillerin dizilişleri

Sekonder çeperde mikrofibriller, primer çeperin aksine sıkı olarak ve kafes şeklinde dizilmişlerdir. Bu yapısından dolayı sekonder çeper liflevha ve kağıt yapımı için önemli olup lif üretimi ve dövme sırasında zarar görmemesi gerekir.  $S_1$  tabakası ince olup 4-6 adet lamelden oluşur. Mikrofibriller sağa ve sola doğru spiral oluşturarak kafes şeklinde dizilmişlerdir. Diziliş açısı hücre eksenine göre  $50-90^\circ$  arasında değişir.  $S_2$  tabakası özellikle yaz odunu traheidlerinde ve kalın çeperli liflerde geniş olup 30-150 lamelden meydana gelir. Buna göre, hücre çeperinin, orta lamel ve primer çeper %2'sini,  $S_1$  tabakası %16'sını,  $S_2$  tabakası %74'ünü ve  $S_3$  tabakası %18'sini oluşturur. Mikrofibriller birbirine paralel dizilmiş olup bu tabakada hücre eksenine paraleldir. Eksene göre açı genellikle  $30^\circ$ 'dir [21,22].

Hücre lümenine bitişik durumda yer alan  $S_3$  tabakasında bulunan mikrofibriller yine  $50-90^\circ$  açı ile helezonik ve sağa -sola doğru kafes şeklinde dizilmişlerdir. Bu tabaka genellikle  $S_1$  tabakasından daha ince olup lamel sayısı 6'ya kadar çıkmaktadır. Mikrofibriller bu tabakada nispeten gevşek yapıdadır.  $S_3$  tabakası bazen bulunmayabilir ya da diğer tabakalardan iyice ayrılmayabilir. Sekonder çeperin üç tabakası arasındaki

geçişler ani olmayıp, tedricidir. Sekonder çeperin kimyasal analizlerine bakıldığında büyük bir bölümünün selülozdan meydana geldiği görülmektedir [15,16].

Yukarda sözü edilen konular irdelendiğinde primer çeper ve sekonder çeperin mikrofibril dizilişlerinin farklı olduğu görülmektedir. Ayrıca primer çeper kalınlık yönünde gelişme gösterirken, sekonder çeper boyuna yönde gelişme göstermektedir [15].

Mikrofibrillerin diziliş farklılıkları lif direncini ve liflerin şişmesini etkilemektedir. Diziliş açısının küçük olması halinde lif direnci yüksek ve şişme minimuma inmekte, açının büyümesi halinde ise şişme artmaktadır [16,22]. Primer çeperin şişmesi sekonder çepere göre daha azdır. Hatta selülozu çözmek için kullanılan çözücüler bu tabakada çok az bir etkiye sahiptir. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda primer tabakanın enzimatik degradasyona sekonder çeperden daha dayanıklı olduğu ortaya konmuştur [15].

Hücre tabakalarının kimyasal tabakaları incelendiğinde orta lamel ve primer çeperde %16 selüloz, %29 hemiselüloz ve %55 lignin içermektedir. S1 tabakası ise %45 selüloz, %33 hemiselüloz ve %22 lignin oranına sahiptir. S2 tabakası ise %50 selüloz, %28 hemiselüloz ve %22 lignin oranına sahiptir. S3 tabakası %44 selüloz, %34 hemiselüloz ve %22 lignin içermektedir. Hücre tabakalarının kimyasal bileşenleri toplam hücre hacmine göre şu şekilde tespit edilmiştir: Orta lamel ve primer çeper yaz odununda % 3, ilkbahar odununda %4 selüloza sahipken, sekonder çeperin tümünde ise yaz odununda %97 ve ilkbahar odununda ise %96 oranında selüloz bulunmaktadır Lignin ise toplam hücre hacmine göre incelendiğinde orta lamel ve primer çeperde ortalama %23 olarak bulunurken, %72 olarak tespit edilmiştir. Odunsu hücrenin gelişmesinin son safhası ligninleşme veya odunlaşmadır. Odunlaşma sırasında lignin mikrofibriller arasına girmekte ve depolanmaktadır. Lignin orta lamelde %60-90, primer çeperde %60-70 ve sekonder çeperde %10-12 oranında bulunmaktadır. Orta lamel ile bitişik iki primer çeperin analizinde %71 lignin, %14 pentozan ve %4 selüloz bulunmakta olup geri kalan kısım glukuronik tip hemiselülozdan oluşmaktadır [3,14,15,16].

### 1.3. Selülozun Kristal Yapısının Oluşumu

Uzun molekül zincirine sahip polimerlerin stabilizasyonu ve düzenli bir yapıya sahip olmaları birbiriyle bağ yapabilen fonksiyonel grupların varlığıyla ilişkilidir. Selüloz zincirinde bu işlevi yerine getiren yani glukoz ünitelerini bir arada tutan üç adet hidroksil (-OH) grubu bulunmaktadır. Bu -OH grupları sadece kristal yapının meydana gelmesinde etkili olmayıp aynı zamanda selülozun kimyasal ve fiziksel özelliklerini ortaya koymakta da etkilidir. Hidroksil grupları O-, N-, ve S- grupları ile hidrojen bağı yardımıyla ilişki kurabilme yeteneğine sahiptir. Gerek doğal olsun gerekse sentetik polimerlerin kristal yapısının oluşumunda hidrojen bağının önemi çok büyüktür [1].

Selülozun kimyasal özellikleri hemen hemen sadece fonksiyonel gruplarca belirlenmektedir. Bu gruplar genellikle selülozun tüm kimyasal reaksiyonlarına katılmaktadır [23].

Selüloz molekülü bünyesinde fonksiyonel gruplar her glukozanhidrit ünitesindeki 3 alkolik hidroksil grubuyla, üniteler arasındaki oksijen köprüleridir. Hidroksil gruplarının biri primer ( $C_6-OH$ ) ikisi sekonder ( $C_2-OH$  ve  $C_3-OH$ ) karakterlidir. Bu hidroksil gruplarının asiditesi  $C_6-OH < C_3-OH < C_2-OH$  şeklinde artar. Bunun yanında  $C_2-OH$  grubu iyonize olursa bu durumda 3 nolu karbona bağlı -OH grubunun asiditesi düşer ve  $C_6-OH$  pozisyonunda da asidite artabilir. Genel olarak, 2 nolu karbona bağlı OH grubu daha fazla asitlik gösterdiğinden esterleştirme reaksiyonları için daha fazla reaktiflik gösterir. 6 nolu karbona bağlı OH grubu ise eterleşme reaksiyonları için önemlidir [24].

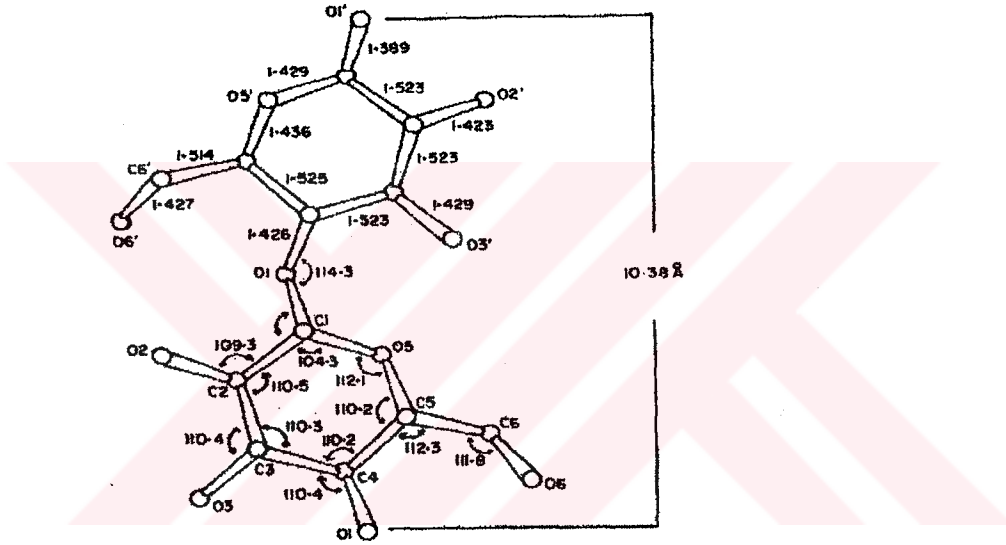
Doğal selülozun kristal yapı düzenlenmesi içerisinde a-b düzlemi boyunca sadece polar kuvvetler etkili olmayıp aynı zamanda hidrojen bağları da etkilidir. b lif aksisi boyunca ise oksijen köprüsü biçiminde oluşmuş en güçlü bağ bulunmaktadır. a eksenini boyunca oluşan hidrojen bağları daha zayıf olup yine de moleküller arası çekime katkıda bulunmaktadır. c eksenini boyunca ise OH dipollerinin çekici kuvvetler ile birlikte C-O-C gruplarının yeterli elektriksel momenti etkilidir. Selülozun kristal yapısının meydana gelmesinde etkili olan kimyasal bağların birim hücre eksenlerine göre enerji kapsamları Tablo 2'de verilmiştir.



Tablo 2. Doğal selülozun birim hücre bünyesindeki bağ çeşitlerinin enerji kapsamları

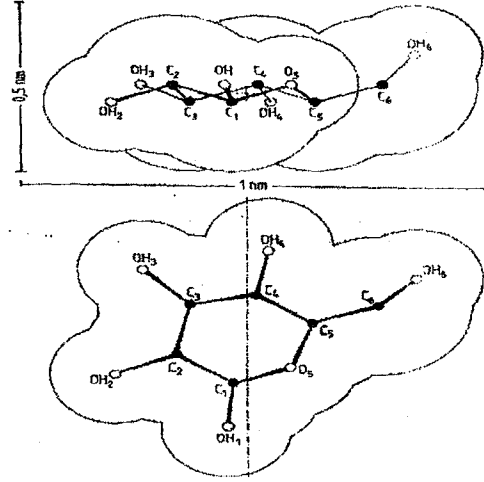
Birim Hücre Ekseni	Bağın Çeşidi	Enerji kapsamı (kcal)
a	Hidrojen bağı	15
b	Kovalent bağ	50
c	Van der Waals bağı	8

Selüloz molekülünü oluşturan glukoz birimlerinin bünyesindeki C-C, C-O bağlarının ve iki glukoz birimini birbirine bağlayan oksijen köprüsünün c eksenini boyunca uzunlukları ve birbirlerine göre düzlemsel açıları Şekil 8'de verilmiştir [17].



Şekil 8. Sellobioz ünitesinde yer alan bağların uzunlukları ve açıları

Meyer ve Misch tarafından selüloz için ortaya konan birim hücre bünyesindeki glukoz birimleri b eksenini boyunca valans bağları ( $\beta$ -1-4 glikozidik bağ) ile birarada tutulurlar. Karbon atomları arasındaki uzaklık  $1.54 \text{ \AA}$  ve C-O bağları arasındaki uzaklık  $1.35 \text{ \AA}$ 'dır. a eksenini boyunca anhidroglukoz birimleri arasındaki uzaklık  $2.5 \text{ \AA}$  olup hidrojen bağı oluşturabilirler. c eksenini boyunca ise en düşük uzaklık  $3.1 \text{ \AA}$ 'dır. Bu yönde kristal şebekesi Van der Waals güçleriyle birarada tutulurlar. Glukoz biriminin Van der Waals güç etkileşim alanı Şekil 9'da verilmiştir [14].



Şekil 9. Glukoz biriminin etrafındaki Van der Waals güç etkilişim alanları

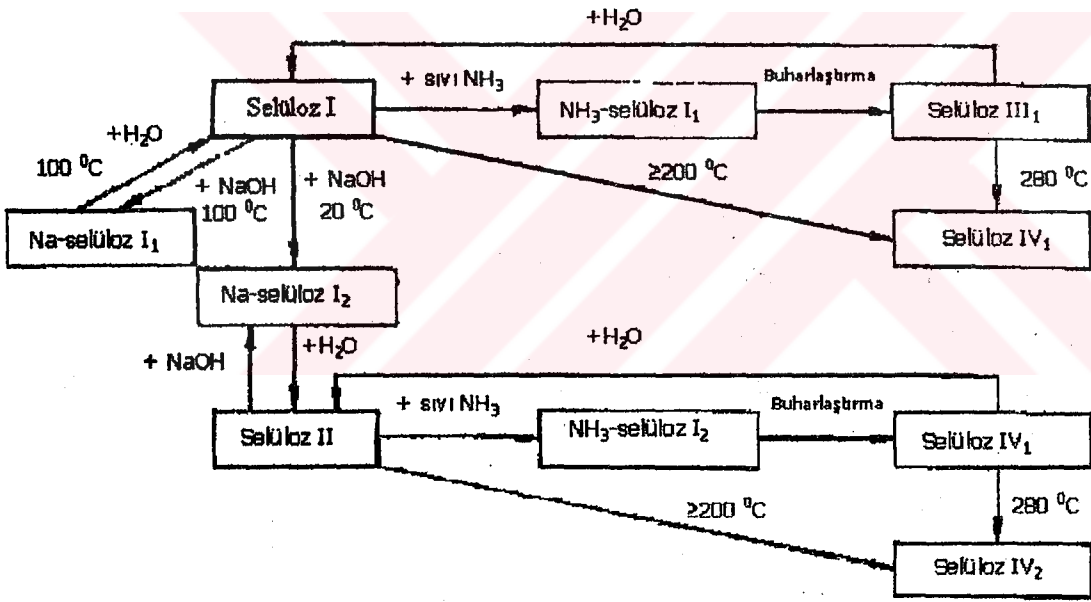
#### 1.4. Selülozun Kristal Yapısı

Polisakkaritlerin yapısı son yıllarda gelişen kristallografik teknikler kullanılarak incelenmiştir. Bunların arasında selüloz 1970'lerin ortasından itibaren en çok dikkati çeken polisakkarit olmuştur. Selülozun yapısıyla ilişkili olarak en çok ilgi çeken konular selülozun polimorfiz olayı ve buna bağlı olarak kristalen formları, lifsel yapısının ince yapısı ve meriserizasyon mekanizmasıdır [25].

Selüloz molekülü bünyesinde yer alan hidrojen bağları düzensiz ve rastgele olarak düzenlenmemiş olup, kristal formu oluşturabilecek bir şekilde meydana gelmiştir. Bu özellik ilk olarak 1913 yılında Nishikawa ve Ono tarafından x-ışını difraksiyonu metodu kullanılarak ortaya konmuştur. Bu çalışmayı diğer bilim adamları tarafından aynı teknik kullanılarak yapılan çalışmalar takip etmiştir. Bu bilim adamları tarafından selülozun kristal yapısı hakkında bir çok görüş ortaya atılmış ancak bunlar arasında en çok kabul gören Meyer ve Misch (1937) tarafından ortaya konan yapı olmuştur.

Selülozun herhangi bir işlem görmemiş doğal haldeki kristal formuna selüloz I (doğal selüloz) adı verilmiştir. Selülozun kristal formu uygulanan kimyasal işlem ve sıcaklık gibi etkenlerle değişime uğramaktadır. Bu işlemlerin çeşidine göre selülozun değişik kristalen modifikasyonları meydana gelmektedir. Selüloz II konsantre alkali çözeltisi ile selülozun meriserizasyonu sonucu meydana gelmektedir. Selüloz III ise sıvı

amonyak ile selüloz I veya II'nin şişirilmesi ve sonuçta bileşenlere ayrılması sonucunda oluşmaktadır. Selüloz I ve II'den sırasıyla elde edilen selüloz III<sub>1</sub> ve III<sub>2</sub>'nin boylamsal yansımaları arasında bir farklılık görülmemiştir. Sonuçta da Selüloz III<sub>1</sub>'in birim hücre boyutlarının selüloz III<sub>2</sub>'ninkine benzer olduğu ancak molekül düzenlenmesinin farklı olduğu yapılan çalışmalar sonucunda ortaya konmuştur. Selüloz IV ise yüksek sıcaklık formu olup selüloz I,II ve III'ün gliserol içinde ısıtılması sonucunda hazırlanmaktadır. Selülozun çeşitli kristalen modifikasyonları 250<sup>0</sup>C 'ye kadar ısıtıldığında molekül içi hidrojen bağı gevşemekte ve buna bağlı olarak kristal yapı değişmektedir. Selüloz V güçlü fosforik asit ya da hidroklorik asit ile pamuğun ya da kağıt hamurunun işleme tabi tutulması ile elde edilmektedir [26,27,28,29]. Selülozun farklı kristalen modifikasyonları şematik olarak Şekil 10'da verilmiştir [1].



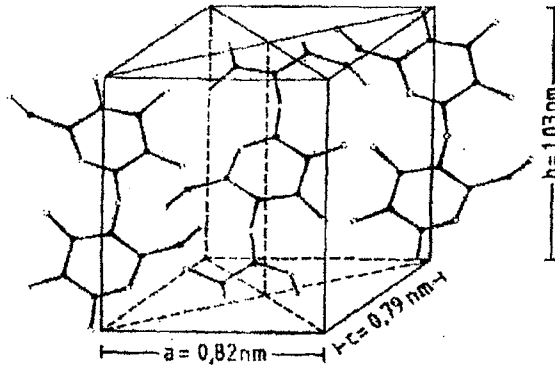
Şekil 10. Selülozun farklı kristalen formları

Doğal selülozun (Selüloz I) kristal yapısı x-ışını difraksiyonu yöntemiyle yapılan çalışmalar sonucunda monoklinik olarak belirlenmiştir. Yani üç kenar uzunluğu farklı olup iki açısı 90<sup>0</sup> ve bir açısı farklıdır (Sembol C<sup>2</sup><sub>2</sub>). Selülozun kristal üniteleri sadece köşelerde bulunup bu form primitif tip olarak adlandırılmaktadır (Sembol P). Ayrıca, selüloz molekül zinciri boyunca 180<sup>0</sup>'lik dönüş yapmaktadır (Sembol 2<sub>1</sub>). Bunlar göz önüne

alındığında kristal yapı tam olarak  $C_2^2 P2_1$  şeklinde ifade edilmektedir. Ayrıca, her kristal ünitesinin köşesindeki zincir formu diğerine göre ters yönde yönelmiştir [1].

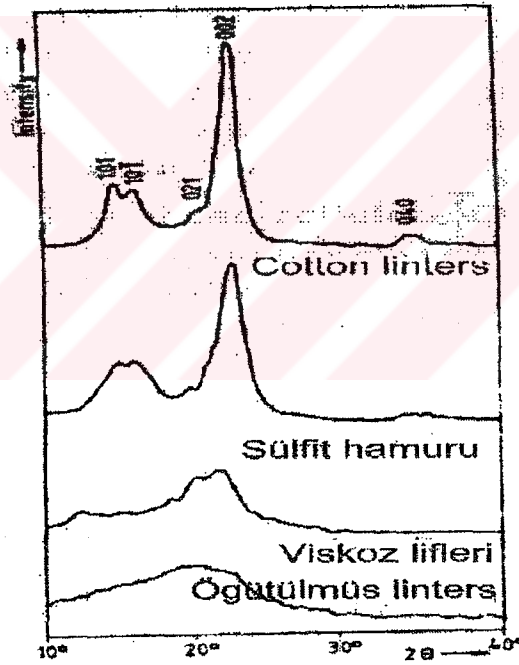
Birim hücre iki antiparalel selüloz zinciri içerir. Biri merkeze doğru yönelirken diğeri de köşenin ortasından geçer. Bu durum, selüloz I için yaygın olarak kabul edilir. Fakat, bu yapı çeşitli açılardan bazı bilim adamları tarafından tatmin edici bulunmamıştır. Ancak ortaya konan fikirlerde yine bu temel esas alınmıştır. Örneğin Jones, Meyer-Misch modelini temel alarak hesaplanan ışın şiddetleri ile yansıyan ışınların gözlenen ışın şiddetleri arasındaki ilişkinin pek tatmin edici olmadığını ileri sürmüştür. Ellis ve Wardwicker; x-ışınları şekillerindeki sistematik yansımalarının yokluğuna dayanarak selülozun birim hücre için triklinik simetrisinin uygun olduğunu ve selüloz zinciri için kabul edilen iki katlı dönme ekseninin kabul edilmesinin gerek olmadığını belirtmiştir. Ancak Norman'ın yaptığı çok geniş çalışmalar sonucunda Ellis ve Waswicker'in birim hücresinin, Meyer-Misch modelinin üstünde belirgin bir avantaja sahip olmadığı görülmüştür.

Selülozun kristalen eksenleri olarak kullanılan a, b, ve c son literatürlerde aynı anlamda kullanılmıştır. Son yıllarda, yapılan araştırmalarda lif yönü olarak c seçilse dahi a ve b eksenini diğer yönlerin seçilmesi üzerine herhangi bir görüş birliği yoktur. Selülozun kristal birim hücresi için Meyer ve Misch tarafından önerilen monoklinik yapı Şekil 11'de görülmektedir.



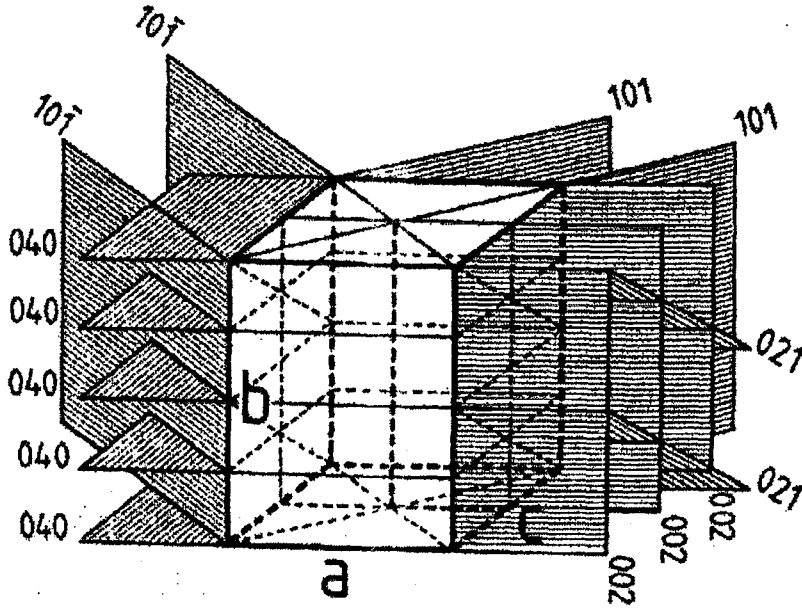
Şekil 11. Selülozun monoklinik kristal birim hücresi (Meyer-Misch, 1937)

Selüloz I doğal liflerde (pamuk, ramie, hint keneviri, deniz algleri ve bakterileri vb.) bol bulunan bir formdur. Selüloz I'in birim hücresi x-ışını, elektron difraksiyonu ve infrared spektroskopisi gibi teknikler kullanılarak uzun yıllar boyunca geniş çalışmaların konusu olmuştur. Diğer polimerler gibi selüloz da mükemmel bir düzenden yoksundur. Bu nedenle selülozun difraksiyon şekilleri çeşitli sınırlamalara elverişlidir. Tabakalardan gelen bireysel yansımalar genellikle benzer ışın şiddetlerinin ve Miller indislerinin direkt tespitine imkan vermeyecek şekilde çok yakın mesafelerde olur. Yansımaların bu denli zayıf ayrışımında aksiyal uyumun eksikliğinin diğer yapısal düzensizliklerin etkisini önemle belirtmek gerekir. Selülozun difraksiyon şekillerini sınırlayan diğer faktörler ise mevcut difraksiyon verilerinin nispeten az olması ve yaygın background şiddetleridir. Değişik selüloz örneklerinden elde edilen x-ışını difraktogramları Şekil 12'de görülmektedir [26].



Şekil 12. Çeşitli selüloz örneklerinin x-ışını difraktogramları

Selüloz I'in birim hücresinin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yansıma düzlemleri Şekil 13 'de görülmektedir.



Şekil 13. Selüloz birim hücrenin yansıma düzlemleri

Farklı bilim adamları tarafından değişik teknikler kullanılarak selüloz I (doğal selüloz) için belirlenen birim hücre boyutları Tablo 3’de verilmiştir [17].

Tablo 3. Doğal selüloz için teklif edilen birim hücre boyutları

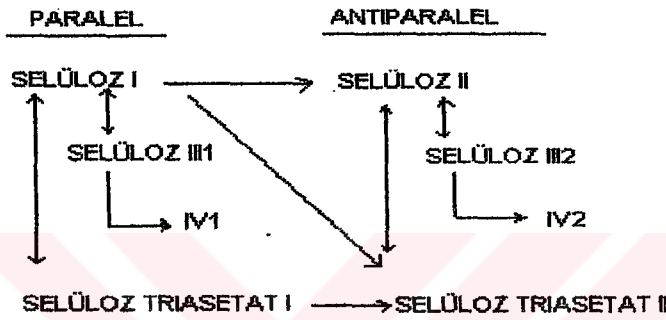
Bilim Adamları, Tarih	a, Å	b, Å (Lif ekseni)	c, Å	$\beta$ , °	Sistem	Metot
Meyer-Misch, 1937	8.35	10.30	7.90	96.0	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Jones, 1958	8.17	10.34	7.84	96.4	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Ellefsen et al., 1959	8.20	10.30	7.90	96.7	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Preston, 1962	16.78	10.30	7.90	97.0	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Ellis Warwicker, 1962	10.85	10.30	12.08	93.2	Triklinik	X-ışını difraksiyonu
Honjo ve Watanabe, 1958	16.78	10.58	15.88	98.0	Triklinik	Elektron difraksiyonu
Fischer ve Mann, 1960	16.40	10.34	15.68	98.0	Triklinik	Elektron difraksiyonu
Neiduszynski ve Atkins, 1970	16.43	10.33	15.70	97.0	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Gardner ve Blackwell, 1974	16.34	10.38	15.72	97.0	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Sarko ve Muggly, 1974	16.43	10.34	15.76	96.8	Triklinik	X-ışını difraksiyonu
Beg et al., 1974	16.78	10.30	15.88	98.0	Triklinik	Elektron difraksiyonu

Doğal selüloz uygulanan kimyasal ve termal işlemler ile farklı kristalen yapı formları kazanabilmektedir. Uygulanan bu işlemler sonucunda oluşan reaksiyonlar tek ya da çift yönlü olarak meydana gelmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda doğal selüloz



kristalen modifikasyonlarının (selüloz II,III,IV,V) x-ışını difraksiyon modelleri arasında farklılıklar bulunmaktadır.

Selülozun kristalen modifikasyonları yapısal olarak paralel ve anti-paralel zincirli olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Doğal selüloz paralel zincir yapısını, selüloz II ise anti-paralel zincir yapısını temsil etmektedir. Ancak, her iki yapının zincir konformasyon şekilleri yaklaşık olarak aynıdır. Selülozun kristalen modifikasyonlarının zincir yapılarına göre durumları aşağıda verilmiştir [25].



Paralel zincir düzenlenmesi, düzenli bir form olup yukarıdan aşağıya doğru aynı yönde ilerleyen biçimdedir. Anti-paralel zincir düzenlenmesinde ise yapı daha geniş ve yaygın biçimde olup, bu yüzden selüloz II bünyesinde selüloz I'den daha fazla hidrojen bağı oluşumu mevcuttur. Selüloz II bünyesindeki bu hidrojen bağının fazla olması nedeniyle daha stabil yapıda olup, enerji seviyesi düşüktür.

Belirli koşullar altında meydana gelen selüloz modifikasyonlarında paralel zincir yapısı değişmeden kalabileceği gibi antiparalel zincir yapısına da dönüşebilir. Örneğin, selüloz III<sub>1</sub> sıvı NH<sub>3</sub> ya da aminler ile işleme tabi tutularak selüloz I'e dönüşebilir. Benzer biçimde selüloz II<sub>1</sub> 260 °C'de gliserol içerisinde ısıtılması ile birlikte selüloz IV<sub>1</sub>'e dönüşebilir. Aynı tip dönüşümler farklı işlemler ile anti-paralel zincir yapısına sahip selüloz II , III<sub>2</sub> ve IV<sub>2</sub> için de geçerlidir.

Selülozun kristalen modifikasyonları karşılaştırıldığında zincir yapılarının relatif stabiliteleri yaklaşık olarak aynıdır. Örneğin, paralel zincir düzenlenmesine sahip selüloz II<sub>1</sub> ile selüloz I aşağı yukarı aynı stabiliteye sahiptir. Bu durum, selüloz II<sub>1</sub>'in selüloz I'den

türemesi ve tekrardan selüloz I'e dönüşebilmesi ile açıklanabilir. Diğer yandan, aynı durum anti-paralel zincir düzenlemesi içinde geçerli olup selüloz II'nin stabilitesi selüloz III<sub>2</sub> ve selüloz IV<sub>2</sub>'den biraz daha fazladır. Selülozun farklı modifikasyonlarının kristal birim hücre boyutları Tablo 4'de verilmiştir [26].

Tablo 4. Selüloz modifikasyonlarının kristalen birim hücre boyutları

Tip	Kaynak	a, Å <sup>0</sup>	b, Å <sup>0</sup> (Lif ekseni)	c, Å <sup>0</sup>	β, °
Selüloz I	Ramie	8.17	10.31	7.84	84.1
	Pamuk, kağıt hamuru	8.21	10.3	7.90	83.3
	Valonia	8.17	10.38	7.86	83.0
Na-selüloz I	Kağıt hamuru	12.8	20.5	13.2	40.0
Na-selüloz I <sub>1</sub>	Ramie, pamuk	24.6	20.49	8.92	-
Na-selüloz I <sub>2</sub>	Rayon	24.8	20.45	8.96	-
Selüloz II	Merserize ramie	8.01	10.30	9.13	62.6
	Merserize rayon	7.92	10.34	9.08	62.7
	Merserize pamuk, kağıt hamuru	8.02	10.3	9.03	62.8
	Rayon	8.01	10.36	9.04	62.9
	Merserize pamuk	8.02	10.36	8.99	63.4
Selüloz III		7.74	10.3	9.90	58
Selüloz IV		8.11	10.3	7.90	90

### 1.5. Selülozun Kristal Yapısı Üzerine Yapılan Çalışmalar

Selülozun poli-β(1,4) glukoz zincirinin makromoleküler yapısı, 1930'ların başında Haworth'un glukoz ve sellobioz yapılarını gözönüne alarak yaptığı araştırmalar sonucunda aydınlatılmıştır. Doğal selülozun (selüloz I) kristal yapısı Meyer, Mark ve Misch tarafından x-ışını difraksiyonu metodu kullanılarak monoklinik birim hücre ile açıklanmış ve kabul görmüştür. Bu model daha sonra yapılan çalışmalarla desteklenmiş ve selülozun kristal yapısı üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Selülozun kristal yapısı hala bilim adamları tarafından çekiciliğini korumakta olup, açıklanamayan bir çok yön bulunmaktadır. 1980'li yılların başında infrared ve katı hal NMR (nükleer magnetik rezonans) teknikleri kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda selüloz I'in bünyesinde triklinik (Iα) ve monoklinik (Iβ) yapılarının birbirleriyle ilişkili olarak değişen oranlarda bulunduğu ortaya konmuştur [30].

Değişik kaynaklardan elde edilen selülozların morfolojik yapı olarak farklılık gösterdiği, 1954 yılında Wellard tarafından bakteriyel ve ramie selülozu üzerine x-ışını fotografiyometrik yöntemiyle yaptığı çalışma sonucunda belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda her iki selüloz örneğinden elde edilen monoklinik açının farklılık gösterdiği tespit edilmiştir [31].

Son yıllarda  $^{13}\text{C}$  NMR (Nuclear Magnetic Resonance) ve CP/MAS (cross polarization / magic angle spinning) teknikleri kullanılarak yapılan araştırmalarda tüm doğal selülozların iki kristalen modifikasyondan (triklinik ve monoklinik) oluştuğu ortaya konmuştur. Bu görüş, daha sonra sonra elektron difraksiyonu, mikrodifraksiyon ve x-ışını difraksiyonu yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalarla desteklenmiştir [32,33,34,35]. Bu tekniklerin de kullanılmasıyla birlikte selüloz triklinik yapıca zengin algal-bakteriyel tip (I $\alpha$ ) ve monoklinik yapının baskın olarak bulunduğu pamuk-ramie tip (I $\beta$ ) olmak üzere iki gruba ayrılmıştır [36,37]. Bu iki yapı değişik orijinli selüloz bünyesinde değişen oranlarda bulunmaktadır. Valonia selülozu üzerine  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi metodu kullanılarak yapılan çalışmada I $\alpha$ / I $\beta$  oranı 65/35 olarak tespit edilmiştir [36].

Genel olarak bakıldığında selülozun monoklinik kristal yapısı daha çok yüksek yapılu bitki ve hayvan bünyesinde bulunurken, triklinik yapının daha ilkel canlılar bünyesinde bulunduğu tespit edilmiştir [37].

Değişik bilim adamları tarafından yapılan çalışmalar incelendiğinde kristal birim hücre boyutları, kristalitlerin oryantasyonu ve kristallik dereceleri gibi bazı kristal yapı özellikleri selülozun elde edildiği kaynağa göre farklılıklar gösterdiği görülmektedir [38,39,40,41].

Okano ve Koyagoni tarafından x-ışını difraksiyonu metodu kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda yapraklı ağaç odunu selülozu bünyesinde monoklinik açının iğne yapraklı ağaç odunu selülozundan daha küçük olduğu belirlenmiştir. Bu iki tür arasındaki kristal yapı farklılıklarına amorf selüloz oranı, lignin ve hemiselüloz bileşenlerinin değişik miktarlarda bulunmasına bağlanmıştır [42,43].

Atalla ve VanderHart'ın  $^{13}\text{C}$  NMR ve CP/MAS tekniklerini kullanarak yaptıkları çalışmalarda kristal yapı bünyesinde büyük önem taşıyan C1, C2 ve C6 atomlarının algal-bakteriyel tip ve pamuk-ramie tip selülozlarda farklı yansımalar gösterdiği ve farklı sinyaller verdikleri tespit edilmiştir [44]. Yine bu çalışmalar sonucunda EDA –selüloz I $\alpha$  komplekslerinin yeniden şişmesi ile düşük kristalliğe sahip I $\beta$  formuna dönüştüğü tespit edilmiştir. I $\beta$  tip selüloz termodinamik olarak I $\alpha$  yapısından daha stabildir. Çünkü, I $\alpha$  yapısı hidrotermal işleme birlikte I $\beta$  yapısına dönüşmektedir [43,45]. FT-IR ile yapılan çalışmalarda I $\alpha$  ve I $\beta$  tip selülozlardan farklı –OH gerilim bölgeleri tespit edilmiş olup bunun sonucunda da bu iki tip kristalen yapının farklı hidrojen bağı yapısı taşıdığı belirlenmiştir [46]. Yine, çeşitli tekniklerle yapılan çalışmalar neticesinde triklinik yapının tek zincirli, monoklinik yapının ise iki zincirli sistemden oluştuğu ortaya konmuştur [39].

### 1.6. Selülozun Kristallik Derecesi ve Reaktifliği

Liflerin dayanımının tahmin edilen değerlerden daha düşük olmasının nedenleri selüloz moleküllerini bir arada tutan bağların lif uzunluğunca devam etmemesi ve etkin bir şekilde düzenlenmemiş olmasıdır. Selülozun x-ışını analizleri lifi meydana getiren moleküllerin lifin kristalen bölgesi olarak adlandırılan belirli bölgelerinde kristal şeklinde mevcut olduğunu göstermiştir. Bu bölgelerde selüloz molekülleri birbirine yakın şekilde toplanmış olduğundan bitişik selüloz zincirleri arasında hidrojen bağlarının meydana gelmesi için en uygun koşullar oluşmaktadır. Diğer bölgelerde ise moleküllerin düzeni daha rastgele ve daha az sıklıdır. Bu bölgelerde amorf bölge olarak adlandırılır. Bu iki bölgenin birbirlerine göre oranları da kristallik derecesi olarak adlandırılmaktadır [13].

Genel olarak, yapılan çalışmalar sonucunda ister doğal isterse sentetik olsun tüm polimerlerin kristallik dereceleri büyük öneme sahiptir. Çünkü, polimerlerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerinde kristallik derecesinin çok büyük etkisi bulunmaktadır [47,48,49,50].

Selülozun kristallik derecesi elde edildiği hammaddeye, saflaştırma tekniğine (kimyasal ve mekanik işlemler) bağlı olarak değişebilir. Selülozun kristallik derecesinin

uygulanan mekanik işlemler sonucunda azaldığı yapılan çalışmalar sonucunda ortaya konmuştur [1].

Selülozun reaktifliği büyük ölçüde kristallik derecesiyle ilişkilidir. Yapılan çalışmalar sonucunda selülozun inceltmesi sonucunda (ball-milled) amorf kısım oranının arttığı, buna bağlı olarak da aksesibilite ya da çekiciliğin yani reaksiyonlara eğilimin arttığı belirlenmiştir [51,52,53]. Selülozun kristalen bölgeleri zayıf asitlere karşı direnç gösterebilmektedir. Bu nedenle, selülozun asitle muamelesi sonucunda daha az düzenli kısımların uzaklaşmasıyla selülozun kristallik derecesinin arttığı yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır [1].

Selülozun kristal bölgelerinde lifler en yüksek dayanıma, şişmeye karşı en yüksek dirence ve uzamaya karşı en çok dirence sahiptir. Kristal selülozun gerilme dayanımının amorf selülozdan 15 kat ve esneklik modülünün ise  $10^5$  katı olduğu tahmin edilmiştir. Kristal bölgelerde hidroksil grupları birbirleriyle hidrojen bağıyla bağlanmış olduklarından serbest hidroksil grupları bulunmamaktadır. Amorf bölgelerde lifler en büyük uzamaya ve esnekliğe sahiptir. Selüloz asitlerle veya yükseltgen maddelerle muamele edildiğinde meydana gelen parçalanmanın özellikle amorf bölgede olduğu bilinmektedir .

Selüloz katı kristal yapıyı oluşturmamış olsaydı yüksek molekül ağırlığına rağmen suda dağılabilir olacaktı. Bu kristal yapı, su moleküllerinin zincirler arasına sızmasını çok zorlaştırmaktadır. Selüloz bünyesindeki fonksiyonel hidroksil gruplarının yer değiştirmesi durumunda selüloz zincirleri birbirlerinden ayrılır ve nihai ürün suda dağılabilir hale gelir [13].

Selülozun kristallik derecesini belirlerken kullanılan metotları üç ana gruba ayırmak mümkündür. Bu, ana ve alt gruplar aşağıdaki gibidir [54].

#### 1. Fiziksel metotlar

- X-ışını difraksiyonu
- Yoğunluk ölçümleri
- Infrared spektroskopisi
- NMR spektroskopisi [55]

## 2. Kimyasal metotlar

- Asit hidrolizi
- Periyodat oksidasyonu
- Formilasyon (Formik asit metodu)
- Deuterium ( $D_2O$ ) süstitüsüonu
- Krom trioksit oksidasyonu
- Tallus etilat ile reaksiyon
- Formaldehit metodu

## 3. Sorpsiyon metotları

- İyot sorpsiyonu
- Brom sorpsiyonu
- Rutubet sorpsiyonu
- Nitrojen sorpsiyonu

Selüloz için kimyasal metotlar ile belirlenmiş olan kristallik dereceleri fiziksel metotlarla belirlenen kristallik derecesinden daha yüksektir. Bunun nedeni olarak reaksiyonlar sırasında meydana gelen yeniden kristalleşme olayının oluştuğu düşünülmektedir [13]. Saf selüloz için bu denli fazla metot bulunurken selülozun lignin ve hemiselüloz gibi amorf maddelerle karışım halinde bulunduğu odun ve kağıt hamuru gibi malzemelerin kristallik derecelerinin belirlenmesinde x-ışını difraksiyonu ve  $^{13}C$  NMR spektroskopisi gibi metotların kullanılması uygundur. Çünkü, sözü edilen bu metotlarda amorf bileşenlerin selülozun kristal yapı hesaplamaları sırasında sonuçlar üzerine yapabileceği olumsuz etkiler en aza indirilmekte olup, ayrı olarak değerlendirilebilmektedir [56,57].

Selülozun kristallik derecesi onun reaktifliği ile direkt olarak bağlantılıdır. Selüloz molekülü içerisindeki hidroksil gruplarına ait hidrojen atomlarının liflerin düzenli kısımlarına zarar vermeyen bir kimyasal ajanla yer değiştirmesi ve sonuçta reaksiyona giren hidroksil gruplarıyla girmeyen hidroksil gruplarının oranlanması bize kristallik derecesini ya da aksesibilitiyi verir. Bir diğer yol ise oksidasyon ve hidroliz reaksiyonları ve bunlarının hızlarının hesaplanmasıdır. Reaksiyon ilk aşamada hızlı, sonra yavaşlamakta en son aşamada da sabitlenmektedir. İlk aşama, kristal bölge dışında yani amorf bölgede



gerçekleşmektedir. Bu hız oranlarına göre bir sonuca varmak mümkündür. Burada genel kural amorf bölgenin kimyasallara karşı daha hassas olması, buna karşılık kristal kısımların daha dayanıklı olması ilkesine dayanmaktadır [1].

Selülozun x-ışını difraktogramı incelendiğinde kristalen bölgeler keskin uçlu piklerden, amorf bölgeler ise yaygın backgroundlardan ortaya konulur. Bu iki kısım birbirinden amorf ya da standartlar kullanmak suretiyle ayrılır ve bu eğriler altında kalan alanların hesaplanıp birbirine oranlanmasıyla kristallik dereceleri hesaplanır [58,59]. Farklı tekniklerle belirlenen kristallik dereceleri aşağıda Tablo 5'te görülmektedir [60].

Tablo 5. Değişik tekniklerle belirlenmiş kristallik dereceleri

Metot	Pamuk	Merserize pamuk	Odun kağıt hamuru	Rejenere selüloz
X-ışını difraksiyonu	0.73	0.51	0.60	0.35
Yoğunluk	0.64	0.36	0.50	0.35
Deutarasyon ya da yeniden rurtubetlendirme	0.58	0.41	0.45	0.25
Asit hidrolizi	0.90	0.80	0.85	0.70
Periyodat oksidasyonu	0.92	0.90	0.92	0.80
İyot sorpsiyonu	0.87	0.68	0.85	0.60
Formilasyon	0.79	0.65	0.75	0.35

Değişik kaynaklardan elde edilen selülozlar belirli bir örnek hacmi içerisinde düzenlilik derecesine sahiptir. Kristallik ve amorf oranları için kesin ve kati bir değere ulaşmak hemen hemen olanaksız gibidir. Yukarıda sözü edilen metotlar uygulanırken aynı örnek için aynı metodun uygulanmasında dahi elde edilen sonuçlar farklılıklar gösterebilir. Bu farklılıkların sebebi, kullanılan örneklerin hazırlanması, kullanılan amorf standartlar gibi bir takım değişkenlerden ileri gelmektedir. Ancak elde edilen bu sonuçlar kristallik derecesi için bir indeks sağlamaktadır [61].

X-ışını difraksiyonu tekniği kullanılarak elde edilen ışın yansıma şiddetleri kullanılarak Ruland metodu uygulanmış ve farklı selüloz örnekleri için kristallik dereceleri belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 6'da gösterilmiştir [61].

Tablo 6. Farklı selüloz örneklerinin Ruland metoduna göre tespit edilmiş kristallik dereceleri

Selüloz tipi	Kristallik derecesi (%)	Düzensizlik parametresi (k)
Pamuk	47	1.5
Merserize pamuk	42	2.0
Hidrolize pamuk	51	1.5
Ramie	44	1.5
Merserize ramie	45	2.0
Hidrolize ramie	56	1.5
Öğütülmüş selüloz	28	1.0

X-ışını radyografi tekniği kullanılarak yapılan bir çalışmada Türkiye'den sağlanan pamuk için kristallik derecesi %34 , Suriye'den elde edilen aynı tür pamuk için ise %30 olarak hesaplanmıştır [62]. X-ışını difraksiyonu metodu kullanılarak yapılan bir başka çalışmada pamuk selülozu için kristallik derecesi %43 olarak bulunurken aynı selülozun 4M KOH ile muamelesi sonucunda bu değer %29'a düştüğü tespit edilmiştir [63]. Bir diğer çalışmada ise saf pamuk üzerinde aynı yöntemle yapılan çalışma sonucunda kristallik derecesi %74.4 olarak bulunmuştur. Pamuğun değişen oranlarda asetonla muamelesi sonucunda kristallik derecesinin %75.4'e çıktığı, ortama asit ilavesi ile bu oranın %0.5-3 arasında değiştiği görülmüştür [64].

Kağıt hamuru ve odun bünyesindeki selülozun kristallik derecesi incelendiğinde kağıt hamuru üretimi boyunca odun bünyesindeki lignin, hemiselüloz ve daha az düzenli selüloz kısımları uzaklaşmakta ve buna bağlı olarak da sonuçta kağıt hamuru bünyesinde kristalen selüloz oranı artmaktadır. Bu süreç içerisinde uygulanan kimyasal ve mekanik işlemlerden kristalen kısımlar zarar görürken daha az düzenliliğe sahip kısımlar yeniden kristalize olabilmektedir [56].

X-ışını difraksiyonu kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada ise pamuk lintersi için kristallik derecesi %50 bulunurken ağartılmış kraft kağıt hamuru için bu değer %54 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma bünyesinde termomekanik hamur (TMP) , bu hamur bünyesindeki liflerin M+P+S1 ve S1+S3 tabakalarının kristallik derecesi sonuç olarak sırasıyla %33, %19 ve %38 olarak hesaplanmıştır [65].

Kristallik derecesinin sadece polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemediği bunun yanında optik özellikleri de etkilediği yapılan bir çalışma ile ortaya konmuştur. Bu çalışmada rejenere selüloz filmlerinin kalınlığının ve amorf bölge oranının azalmasına bağlı olarak ışık dağıtma katsayısının da azaldığı belirlenmiştir. Diğer bir deyişle kristallik derecesinin artmasıyla ışığın absorplanması azalmakta ve buna bağlı olarak da ışığın yansımaları artmaktadır [66].

### 1.7. Selülozun Kristalit Boyutu

Selüloz kristalitleri, lif bünyesindeki moleküllerin düzenli bir biçimde sıralandığı, birim hücrenin etkin olduğu bölgedir. Başlangıçta kristalitler temel birimler (misel) olarak ele alınıyor ve bunlar dışında fazla bir bölünme olduğu düşünülüyordu. Ancak elde edilen son veriler kristalitlerin ayrı birim olduğunu, çeşitli lif tiplerinde boyutlarının değiştiğini, ve hatta ciddi bir kimyasal ya da mekanik bir işlem gördüğünde aynı lif tiplerinin dahi boyut bakımından farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir.

Selüloz liflerindeki kristal ve amorf alanlar için benimsenen en yaygın açıklama şudur: Selüloz moleküllerinin paralel biçimde sıralandığı yerlerde kristal selüloz; diğer taraftan moleküllerin rastgele sıralandığı durumlarda ise amorf selülozlar etkendir. Bu teori belirli bir selüloz molekülünün hem kristalleşmiş hem de amorf alanlara sahip olabileceğini, düzenli ve düzensiz alanların tam olarak tanımlanamadığını kabul etmektedir [13].

Kristalit, selüloz kristallerinin biraraya gelmesiyle oluşturdukları bir yapıdır. Kristalit boyutu selülozdan elde edilen difraktogramın 002 düzleminden elde edilen pikin ışın şiddeti değeri, pikin genişliği ve bu pikin elde edildiği açı kullanılarak belirlenir. Yapılan çalışmalar sonucunda kristalit boyutu ile liflerin açıları arasındaki ilişki olduğu ortaya konmuştur. Bu ilişkiye göre kristalit boyutu açıları arttıkça liflerin hücre eksenleri ile yaptıkları açıların azalmakta olduğu belirlenmiştir [1].

Ahtee ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada TMP hamuru liflerinin, hücre çeperinin M+P+S<sub>1</sub> tabakasının ve S<sub>2</sub>+S<sub>3</sub> tabakasının kristalit boyutları Scherrer eşitliği kullanılarak 3.7 nm, olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışma kapsamında ağartılmış ve

ağartılmamış sülfite (kayın) kağıt hamurlarının kristalit boyutu 3.7 nm olarak bulunurken, ağartılmış ve ağartılmamış kraft (çam) kağıt hamurunun kristalit boyutu 4.0 nm olarak hesaplanmıştır [65].

Türkiye ve Suriye'den elde edilen pamuk örneklerinin kristalit boyutları x-ışını radyografi metodu kullanılarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak Türkiye'den elde edilen pamuk örneği için 6.14 nm, Suriye'den elde edilen pamuk örneği için 6.21 nm olarak bulunmuştur [62].

Awadel-Karim ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada saf pamuk aseton ile işleme tabi tutulmuştur. İşleme tutulmadan önce kristalit boyutu 4.02 nm olarak tespit edilmiştir. Ancak, asetonun değişik konsantrasyonlarıyla işlemiden sonra kristalit boyutunun 3.72 nm'ye kadar gerilediği belirlenmiştir. Daha sonra, aseton ve sudan oluşan ortama TFA (triflorik asit, 3N) ve HCl (0.8 N) katalizör olarak ilave edilerek saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sırasında da kristalit boyutunun sırasıyla 3.50 nm ve 3.44 nm'ye düştüğü görülmüştür [64].

Selüloz I'in Na-selüloz I'e dönüşmesi iki adımda meydana gelmektedir. Bunlardan ilki hızlı kısım olup toplam işlem süresinin yaklaşık 1/7'sini teşkil edip, dönüşümün %65'i bu aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada yapılan ölçümler sonucunda selüloz I için kristalit boyutu 62 Å<sup>0</sup>, Na-selüloz I için ise 35 Å<sup>0</sup> olarak belirlenmiştir. Selüloz I'in Na-selüloz I'e dönüştüğü anda ise Na-selüloz I'in kristalit boyutu 50 Å<sup>0</sup> olarak belirlenmiştir [67,68].

### **1.8. Hemiselülozun Kimyasal Yapısı ve Kristal Özellikleri**

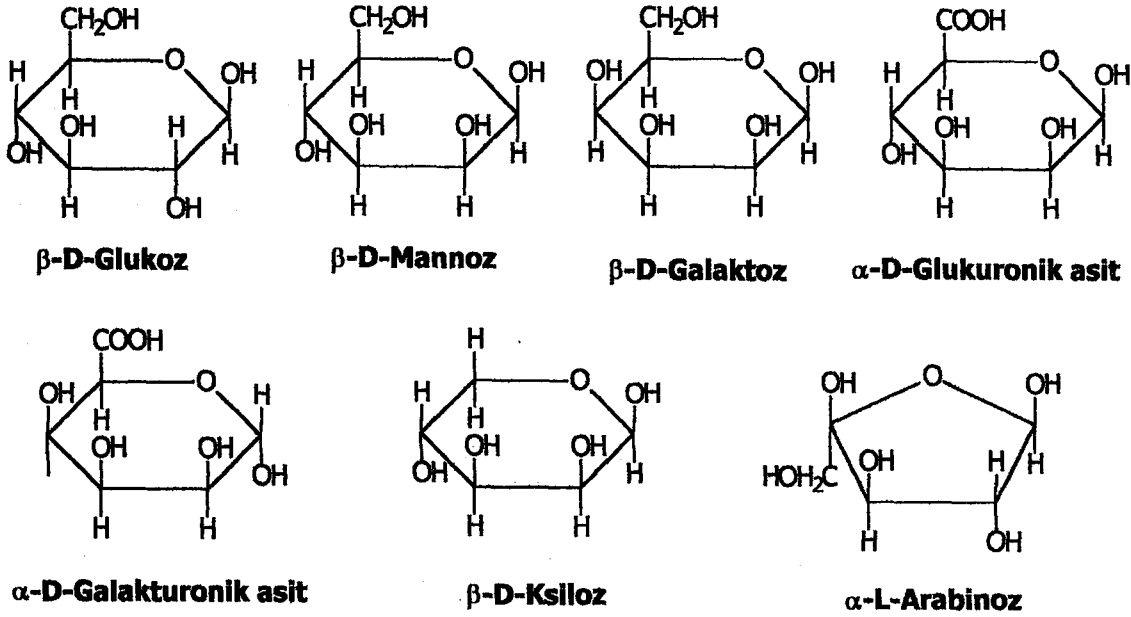
Odunda hücre çeperi bünyesinde bulunan selüloz dışında kalan ve alkalilerle kolaylıkla çözünebilen karbonhidratlara genel olarak hemiselüloz ya da polyoz adı verilmektedir. Hemiselüloz molekül ağırlığı 4.000-15.000 arasında bulunan ve polimerizasyon derecesi (DP) 25-200 arasında değişen bir polisakkarittir.

Hemiselülozlar aşağıdaki bileşenlerden oluşurlar [7]:

- Heksozanlar: Özellikle mannanlardan oluşup, iğne yapraklı ağaçlarda %15, yapraklı ağaçlar, saman ve alfa otunun %5'inden azını oluşturmaktadır. Altı karbonlu bileşiklerdir.
- Pentozanlar: Özellikle ksilandan oluşan, beş karbonlu hidrokarbonlardır. Yapraklı ağaçlar, saman ve alfa otunun %15-35'ini, iğne yapraklı ağaçların %10-15'ini oluştururlar.
- Poliüronitler: Poliüronidler hidroliz sonucu heksoz, pentoz ve üronik asitleri verirler. Heksozan ve pentozanlara göre daha az oranda bulunurlar.

Hemiselülozlar alkali sulu çözeltilerde kolaylıkla çözünebilen ve asitlerin etkisiyle kısmen hidrolize olabilen maddelerdir. Hemiselülozlar asit ile D-Glukoz, D-Mannoz, D-Ksiloz, D-Arabinoz ve D-Glukronik aside ek olarak L-Ramnozün küçük bir kısmına, 4-O-Metil-D-Glukronik asit ve D-Galatronik asitlerin oluşturduğu monomerik bileşenlere daha kolay hidrolize olur [26].

Odundan izole edilen hemiselülozlar kompleks polisakkarit karışımlarıdır. İğne yapraklı ağaç odunlarının başlıca hemiselülozu olan ve aynı zamanda yapraklı ağaç odunlarının da bünyesinde bulunan glukomannanlara, galaktoz ünitelerinin bağlanmasıyla galaktoglukomannanları oluşturması bu duruma iyi bir örnektir. Diğer bir örnekte yapraklı ağaç odunlarının bünyesinde bulunan glukronoksilandır. Bu polimerler ksilozün doğrusal zincirine yan grup olarak metil glukronik asit ünitelerinin bağlanmasıyla oluşur. İğne yapraklı ağaç odunlarında arabinoz üniteleri son ünite olarak ya da yan grup olarak zincire eklenerek arabinoglukroksilamı oluşturur. Hemiselülozu oluşturan şeker birimleri Şekil 14'de görülmektedir [69].



Şekil 14. Hemiselülozu oluşturan şeker birimleri

İğne yapraklı ağaç odunlarının başlıca hemiselülozları; galaktoglukomannan, arabinoglukronoksilan, arabinogalaktan, arabinoz, galaktoz, glukronik ve galaktronik asit nişasta ve pektin içeren maddelerdir. Yapraklı ağaçlarda bulunan hemiselülozlar ise; glukronoksilan, glukomannan ve pektinik maddelerden meydana gelmektedir [14].

Odundaki asetil grupları hemiselüloz içindeki şeker üniteleri ile esterleşmiş olarak bulunur. Bu gruplar, yapraklı ağaçlarda glukronoksilan ile iğne yapraklı ağaçlarda glukomannanlarla birliktelik oluştururlar [69].

Kuru odun ağırlığına oranla hemiselüloz genellikle %20-30 arasında yer alır. İğne yapraklı ağaçların hemiselüloz bileşeni, yapraklı ağaç hemiselüloz bileşiminden yukarıda belirtilen farklılıklar gösterir. Bu farklılıklar bir ağacın gövdesi, dalları, kökleri ve kabukları için de geçerlidir [26].

Selüloz, (galakto)glukomannan ve (arabino)glukronoksilan odunun yapısını destekleyen maddelerdir. Hemiselülozların mikrofibrillerinin arasına tutkal gibi yerleşerek yapıyı sağlamlaştırdığı düşünülmektedir. Hemiselüloz ile selüloz arasında herhangi bir kimyasal bağ bulunmadığı fakat birbirlerine hidrojen ve Van der Waals güçleriyle



bağlandıkları bilinmektedir. Hemiselüloz moleküllerinin bir kısmı lignine kimyasal bağlarla bağlanmıştır [14].

Selüloz ile hemiselüloz arasında bulunan başlıca farklılıklar aşağıda verilmiştir:

- Selülozun molekül ağırlığı hemiselülozlara göre daha büyüktür. Zaten polimerleşme dereceleri arasındaki fark bu durumu açık bir şekilde ortaya koymaktadır.
- Selüloz bir homopolimer , hemiselüloz ise heteropolimerdir.
- Selüloz zincirinde dallanma görülmeyip, doğrusal bir zincir yapısından oluşurken, hemiselüloz dallanmış zincir yapısından oluşmaktadır. Bu durum, her iki karbonhidrat grubunun çözünürlüğünü etkileyen bir faktördür.
- Selüloz alkalilerde çözünmezken hemiselüloz çözünebilmektedir.
- Selüloz her durumda kristal yapı özelliği taşımaktadır.

Aspinal (1973) tarafından hazırlanan tüm bitkisel karbonhidratları kapsayan genel sınıflandırma aşağıda verilmiştir [26].

- Selüloz
- Hemiselüloz, ksilan, glukomannan
- Pektik maddeler, galaktronan, arabinan, galaktan ve arabinogalaktan I
- Diğer polisakkaritler: Arabinogalaktan II (fazla dallanmış zincir yapılı), galaktoksiloglukan
- Glukoprotein

Ksilan özellikle asetillenmiş ve üronik asit gruplarını bünyesinde bulundurmadığı durumlarda hegzagonal yapı oluşturacak biçimde kristalize olabilirler. Ksilan bu yapı içerisinde katlı zincir yapısı olarak bulunabileceği fikri yapılan çalışmalar sonucunda ortaya atılmıştır. Ksilanın kristalize olmasında suyun çok büyük önemli rolü bulunmaktadır. X-ışını difraksiyonu yöntemiyle yapılan çalışmalar sonucunda ksilan monohidratları için belirlenen birim hücre boyutları  $a=c=0.916$  nm,  $b=1.485$  nm ve  $\beta=60^\circ$  olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında ksilanın kristalit boyutlarının rutubetin

artmasıyla arttığı da belirlenmiştir. Kristal yapı içerisinde altı adet monomer bulunmaktadır. Bu birim hücre yapısı içerisinde molekül içi hidrojen bağları (O5...O3) bulunurken, komşu iki birim arasında hidrojen bağı kurulmasının imkansız olduğu görülmektedir. Ksilanın kristal yapısını su moleküllerinin stabilize ettiği genel olarak kabul edilmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda holoselüloz bünyesinde asetil-4-O-metilglukronoksilan katıldığında lif düzlemi boyunca kristalizasyon meydana geldiği belirlenmiştir. Ksilanın molekül yapısı incelendiğinde asetil, arabinoz ve üronik asit gibi yan gruplar nedeniyle uzun bir mesafede düzenliliğe sahip olamayacağı açıktır. Buna ek olarak ksilan zincirlerinde CH<sub>2</sub>OH (C6) grubunun yokluğundan dolayı heksozanlardan daha esnek bir yapıya sahiptir [1].

Odundan elde edilen doğal mannanın kristalize olamadığı yapılan çalışmalar neticesinde belirlenmiştir. Güney Amerika hurma kozalağı ve deniz yosunlarından elde edilen mannanın x-ışını difraktogramları incelendiğinde belirgin pikler elde edilmiştir. Hurma kozalağı ve deniz yosunları çok az ya da hiç galaktoz içermezken, guar sapı yüksek oranda galaktoz birimleri içermektedir. Galaktozun x-ışını difraktogramı incelendiğinde 002 düzleminde yansıma verdiği görülmüştür. Ksilanda olduğu gibi mannanda da rutubetin atmasıyla birim hücrenin geliştiği görülmüştür.

Deniz yosunu mannanı ortorombik kristal birim hücreye sahiptir ve birim hücre bünyesinde hidrojen bağları bulunmaktadır. Mannanın kristal yapısı selülozda olduğu gibi %12-14 KOH ile işleme tabi tutulduğunda değişmekte ve birim hücre boyutları a=1.88nm, b=1.02 nm, c=1.87 nm ve  $\beta=57.5^\circ$  (monklinik, Mannan II) olmaktadır. Mannan I'in birim hücre boyutları ise a=1.35 nm, b=1.03 nm ve c=0.87 nm olarak tespit edilmiştir.

Yunt tarafından yapılan çalışmalar çamdan elde edilen hemiselülozların seçici hidrolizden sonra açığa çıkan glukomannanın yeniden kristalize olabildiğini ortaya koymuştur. Bu çalışma sırasında çam hemiselülozunun çubuk ve sakal biçiminde kristallere sahip olduğu elektron mikroskobu gözlemleriyle tespit edilmiştir. Ladinden izole edilen mannan KOH ile çözülmüş ve alkolle çöktürülerek elektron mikroskobunda

incelenmiş ve sonuçta nispeten düz ve birbirine paralele biçimde lif şeritleri görülmüştür.

Asetil gruplarının uzaklaştırıldığı *Pinus sylvestris* ve *Sequoia sempervirens* glukomannanlarının hurma kozalağının ya da selülozun kristal formuna benzeyen bir yapıya sahip olabileceği belirlenmiştir [1].

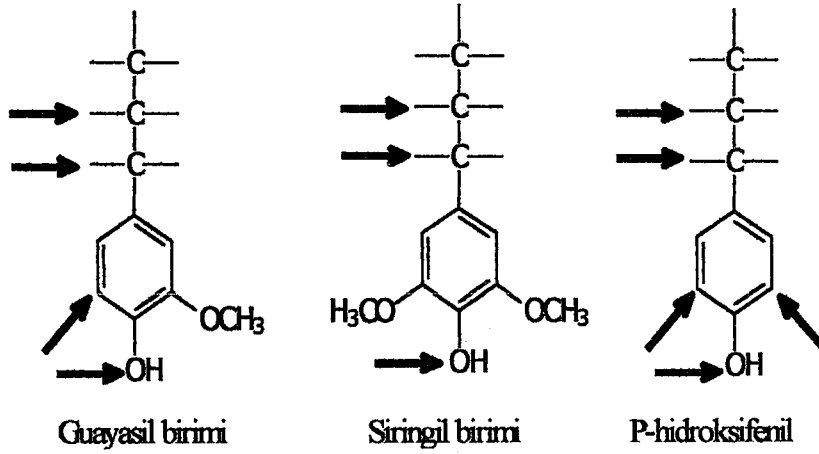
### 1.9. Ligninin Kimyasal Yapısı

Bitkilerin en önemli kimyasal bileşenlerinden bir de lignindir. Lignin odunun orta lamelinde ve hücre çeperinde yer alan amorf ve aromatik yapıda olan bir maddedir. Selüloz gibi kristal yapısı yoktur. Lignin hidrofil karakterdeki selüloz ve hemiselülozların tersine; hidrofob özellikte olup, odunun su almasını sınırlamaktadır. Ligninin kimyasal yapısı tam olarak belirlenememiştir. Bu durum lignini izole eden tekniklerin ligninin yapısında bazı değişikliklere neden olmasından ileri gelmektedir [14,16,26].

Lignin denilince genel olarak asitlerle hidrolize edilemeyen bitkinin odunlaşmasını sağlayan aromatik bir bileşim akla gelmektedir. Lignin asidik hidrolize gösterdiği bu direnç nedeniyle polisakkaritlerden , su ve nötral çözücülerde çözünmemesiyle de ekstraktiflerden ayrılmaktadır. Lignin selüloz gibi lifli bir yapıya sahip değildir. Karbon miktarı bakımından da karbonhidratlara göre daha zengindir [69].

Odunun en önemli bileşenlerinden biri olan lignin iğne yapraklı ağaç odunlarının %30'unu, yapraklı ağaç odunlarının ise %20'sini oluşturmaktadır. Moleküler yapısı itibariyle fenil propan birimlerinden oluşan lignin molekülleri üç boyutlu düzlemde dallanmış ve karmaşık yapılı bir polimer olarak yer alır [14].

Radyo aktif karbon ile yapılan çeşitli çalışmalar sonunda p-hidroksi sinnamil alkol, p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkolün ligninin öncelikli prekursorları olduğu ortaya çıkarılmıştır [2].



Şekil 15. Ligninin prekursorları

Hücre çeperinde lignin daima hemiselüloz ile birliktelik içerisinde bulunmaktadır. Bu birliktelik hem fiziksel hem de fiziksel hem de kimyasal olarak kovalent bağların söz konusu olduğu bir bağlılıktır. Ayrıca lignin yapısal özelliği gereği liflerin şişmesini engellemektedir [14].

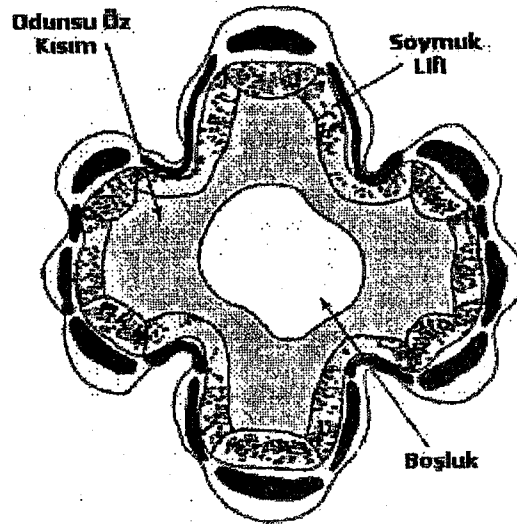
Lignin doğada fenolik yapıda yer alan metoksil (OCH<sub>3</sub>) gruplarının miktarı ve hidroksil gruplarının varlığı ile karakterize edilirler. Lignin birkaç benzer tipteki yapısal ünitenin kondenzasyonu şeklinde oluşan bir polimer olarak görülür. Bu ünitelerin ilki fenil propan (C<sub>6</sub>C<sub>3</sub>) tipidir. Ancak bunlar farklı oranlarda kombine olmaktadır. Fenil propanın bağlanma şekilleri tam olarak belirlenememiştir. Ancak basit lignin molekülünün çeşitli bağlanma tipleri vardır. Propil yan zinciri diğer ünitelerin yan zincirleri ile ya da lineer, halkalı veya yüksek derecede dallanmaya sahip fenil halkalarının 4. ve 5. pozisyonları ile  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  biçiminde bağlanırlar [69].

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. MATERYAL

#### 2.1.1. Kendir (*Cannabis sativa L.*) Hakkında Genel Bilgiler

Kendir (*Cannabis sativa L.*) ilk kültür bitkisi olarak bilinmektedir. İnsanlık tarihi boyunca kağıt, tekstil, yiyecek ve ilaç endüstrilerinde hammadde olarak kullanıldığı tarihsel kayıtlarda görülmektedir [70]. Kendir bitkisi botaniksel olarak *Cannabaceae* familyasına ait olup, tek yıllık ve dioik ( dişi ve erkek üreme organlarının ayrı bitkiler üzerinde bulunması) bir bitkidir [71]. Yaprakları el ayası şeklinde olup, yaprakların miktarı tek sayı biçimindedir. Genelde azotça zengin topraklarda yetişmektedir. Bitkinin boyu yetiştirme ortamına bağlı olarak 1-5m. arasında değişmektedir. Kendirin erkek bireyleri daha uzun olup belirgin şekilde çiçeklenir, dişi bireyler ise daha kısa olup, çiçekleri yaygın ve kısadır [70,72]. Ekim alanı içerisinde erkek ve dişi birey sayıları hemen hemen eşit olup, bir süre sonra erkek bireyler ölürler. Dişiler ise tozlaşmadan olgunlaşmaya kadar 20-40 gün yaşayabilirler. Kendir lif üretimi için sık dikilmektedir. Çiçeklenme dikildikten 4-5 ay sonra başlar. Biçme işlemi ise çiçeklenmenin hemen başında yapılmalıdır [11]. Kendirin kesit görünümü Şekil 16'de gösterilmiştir [72].



Şekil 16. Kendir sapının kesit görünümü

Genel olarak kendirin dişi ve erkek bireylerinin lifsel özellikleri incelendiğinde erkek bireylerin lifsel özelliklerinin dişi bireylere göre çok daha iyi olduğu belirlenmiştir [73]. Kendir lif hücrelerinin birkaçı bir araya gelerek lif şeritlerini oluştururlar. Ayrıca, sekonder lif hücreleri vardır ve bunlar bitkinin alt kısımlarında yer alırlar. Kendir sapının içerisinde kauçuk kıvamında süt kanalları vardır. Kendirin lif hücreleri köşelidir. Kalınlıkları buldukları yere göre değişebilirler. En kalın kısımlar bitki sapının alt bölümlerinde yer almaktadır. Bu hücreler uca doğru gidildikçe incelik ve küçülürler. Kendir liflerinde çeper kalınlığı olgunluğa bağlı olarak 3-5 mikron arasında değişir. Lif hücrelerinin ortasında lümen boşlukları bulunmaktadır. Lif uçları yuvarlakça olup birbirlerine lignin ile birlikte bağlanmaktadır. Kendir bitkisinin yetişme alanlarını sınırlayan faktörlerin başında sıcaklık, gün ışığı, yağış, bağlı nem ve rüzgar durumu gibi iklimsel etkenler gelmektedir [11].

Kendir bitkisinin yaklaşık olarak %65'lik kısmı odunsu öz kısımdan meydana gelirken, geri kalan %35'lik kısım ise soymuk liflerinden oluşmaktadır. Odunsu öz kısım kimyasal olarak %40 selüloz, %24 hemiselüloz ve %22 lignin içermekte iken; soymuk liflerinden oluşan kısım ise %75 selüloz, %9 hemiselüloz ve %5-9 ligninden oluşmaktadır. Odunsu öz kısım bünyesinde lif uzunluğu 0.55 mm. iken soymuk liflerinde bu uzunluk 20 mm.'ye kadar çıkabilmektedir. Belirtilen kimyasal ve lifsel özellikler göz önüne alındığında bir bitki bünyesinde birbirinden çok farklı iki kısım bulunmaktadır. Bu açıdan bakıldığında bilimsel çalışmalar yapılırken bu iki kısmın ayrı ayrı materyal olarak değerlendirilmesi uygun olacaktır [74]. Bu veriler göz önüne alındığında kendirin öz kısmının kimyasal özellikleri yapraklı ağaçlarınkine benzediği görülmektedir. Ancak, lif uzunluğu karşılaştırıldığında yapraklı ağaç odununa göre daha kısa olduğu görülmektedir. Kendir soymuk liflerinin kimyasal bileşenleri incelendiğinde hemiselüloz miktarının az olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda kendirin odunsu öz kısmı ve soymuk liflerinin kimyasal bileşenleri Tablo 7'de gösterilmiştir [75].

Tablo 7. Kendir bitkisinin kısımlarına göre kimyasal bileşen miktarları

Lif tipi	Lignin %	Kül %	Glukoz %	Arabinoz %	Galaktoz %	Rammoz %	Ksiloz %	Mannoz %
Kendir öz kısmı	22.74	-	41.46	0.26	0.73	0.27	17.08	1.94
Soymuk	11.14	0.21	56.38	1.08	2.05	0.29	1.97	2.99



J.S. Han tarafından yapılan bir araştırmada ise kendir soymuk liflerinin uzunluklarının 5-55 mm. arasında değiştiği ortalama olarak da 25 mm. olduğu belirlenmiştir [10].

Kendirin yukarda belirtilen özelliklerinden dolayı kağıt üretimi sırasında bazı sorunlara yol açtığı tespit edilmiştir. Kendirin odunsu öz kısmının lignin içeriğinin yüksek olmasından dolayı delignifikasyonu zordur. Geleneksel kağıt hamuru üretimi sistemleriyle üretilen ağartılmış odunsu öz kısım kağıt hamurları yapraklı ağaçlarınkine göre daha düşük verime ve daha yüksek kappa numarasına sahiptir. Kendir öz kısmının lif uzunlukları yine yapraklı ağaç odunlarıyla karşılaştırıldığında 2-3 kez daha kısa olduğu görölmüştür. Geleneksel yöntemlerle kendir öz kısmından üretilen kağıt hamurlarının oldukça kötü drenaja sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen kağıt safihalarının fiziksel ve mekanik özellikleri düşük olup kendirin öz kısmının silis oranı yüksektir [76].

Kendir lifleri yaklaşık 2000 yıldan daha fazla süre boyunca kağıt üretimi için kullanılmıştır. Dünyanın en eski kağıt parçası Çin'de bulunmuş olup, kendirden yapıldığı tespit edilmiştir. Ancak, tarihçiler bu parçanın klasik kağıt yapısından çok bir dokumayı temsil ettiğini savunarak ilk kağıtın Mısır'da papyrusdan yapıldığını belirtmektedirler.

Kendir liflerini işleyen endüstrilerin geçmişi son 50 yılı kapsamakta olup, bu endüstrilerin kullandığı yöntemlerin verimliliği ve ekonomikliği her zaman tartışılmıştır [77]. Kağıt endüstrisinde kendiri hammadde olarak kullanan fabrikaların çoğu Çin ve Hindistan'da bulunmakta olup, bunun yanında Amerika, İngiltere, Fransa, İspanya, Doğu Avrupa'nın bazı ölkeleri ve Türkiye'de bulunmaktadır. Genel olarak, kendirden sigara kağıtı, teknik ve bilimsel kullanımlar için filtre kağıtı gibi özel amaçlı kağıtlar üretilmektedir. Kendir lifleri kağıt üretiminde saf olarak değil farklı özellikteki liflerle (yapraklı ağaç odunu gibi) karıştırılarak kullanılmaktadır. Kendirden kağıt hamuru üretilirken uygulanan pişirme süresi sıcaklık, basınca göre bir 1-8 saat arasında değişmektedir. Elde edilen kağıt hamurunun dövölmesi içinde yaklaşık 12 saate varan süre gerekmektedir. Bu dezavantajları yanında kendir soymuk lifleri, ağaç odunlarının liflerine göre çok daha iyi fiziksel ve mekaniksel özelliklere sahip olup, kendir soymuk liflerinden elde edilen lifler kağıt hamuru ya da kağıt safihası üretimi için 7-8 kez kullanılabilir. Oysa, odun lifleri en fazla 2-3 kez kullanılabilir. Ayrıca, kağıtlık lif üretimi için

gerekli olan bir ağacın yetişmesi için ortalama 20 yıl gibi bir zaman gerekli iken, kendirin gelişmesi için 4-5 ay yeterli olmaktadır. Kendir dünyada en çok kullanım alanına sahip bir bitki olarak dikkatleri üzerine çekmektedir [78].

### 2.1.2. Araştırma Materyalinin Seçimi

Dünyada toplam kağıt üretiminde yıllık bitkilerin payı 1970'den sonra belirgin bir biçimde artış göstermektedir. Kağıt endüstrisinde yıllık bitkilerin kullanım oranları 1975 yılında %6.8 seviyelerinden, 1985 yılında % 8.1 seviyelerine kadar artmıştır [79]. Kağıt hamuru üretiminde kullanılacak olan hammaddenin teknik olarak uygun olmasının gerekliliği yanında, üretimi devamlı olarak destekleyecek biçimde temin edilebilmelidir. Bu açıdan ülkemizde kendir bitkisinin ekiliş alanı ve üretim miktarını gösteren Tablo 8 aşağıda verilmiştir [80].

Tablo 8. Türkiye’de kendirin bitkisinin üretim ve ekim alanı miktarları

Yıllar	1997	1998	1999
Ekim alanı (hektar)	1 600	800	536
Üretim (ton)	2 300	1 000	777
Verim (kg/hektar)	1 438	1 250	1 450

Ülkemizde kendir bitkisi (*Cannabis sativa L.*) en çok Taşköprü/Kastamonu, başta olmak üzere, Amasya, Vezirköprü/Samsun, Boyabat ve Durağan/Sinop, Tire ve Ödemiş/İzmir, Fatsa ve Ünye/Ordu, Birecik/Urfa dolaylarında sınırlandırılmış alanlarda üretilmektedir. 1999 yılında bazı şehirlere göre kendir üretim miktarları Tablo 9’da verilmiştir [80].

Tablo 9. Türkiye’de kendir bitkisinin bazı yörelere göre üretim miktarları

Bölgeler	Ekim alanı (hektar)	Üretim (ton)	Verim (kg/hektar)
Türkiye	1 600	2 300	1 435
Kastamonu	248	493	1 988
Samsun	186	204	1 097
Amasya	7	7	1 000

Ülkemizde kendir soymuk lifini hammadde olarak SEKA Kastamonu Taşköprü Müessesesi kullanmaktadır. Araştırma materyali olarak seçilen kendir (*Cannabis sativa L.*) soymuk lifleri bu fabrikanın bulunduğu Kastamonu ilinin Taşköprü ilçesinden alınmıştır. Bu yörede kendir bitkisinin ekimi Mart ve Nisan aylarında elle yapılmaktadır. Ekim işlemi arazi içerisinde dönüm başına 6-9 kg tohum düşecek şekilde yapılmaktadır. Ekim sırasında dikkat edilen bir başka husus ise tohumların en az 20-25 cm derinlikte ekilmesi gerektiğidir. Hasat işlemi ise traktörle ya da elle çıkarmak suretiyle gerçekleştirilmektedir. Hasatı yapılan kendir kuruması amacıyla tarla yüzeyine ince bir tabaka halinde serilir. Kuruma işleminde sonra elle sallanarak gövde yapraklarından ayrılır. Bu durumda kendirin odunsu öz kısmı ile soymuk lifleri bir arada bulunmaktadır. Üreticiler soymuk liflerini ayırmak için bu bitkiyi 7-10 gün süreyle su içerisine bırakmakta ve bu süre sonunda liflerin yumuşaması ile birlikte öz kısmından kolaylıkla ayrılması gerçekleşmektedir.

Bu şekilde odunsu öz kısımdan ayrılan soymuk lifleri balya haline getirilmekte ve bu şekilde hazırlanan lifler kağıt fabrikalarına ya da tekstil fabrikasına gönderilmektedir. Bu şekilde yöredeki kağıt fabrikasına gelen kendir, soymuk liflerinin çok uzun olması nedeniyle direkt üretime alınmayıp kesme işlemine tabi tutulmaktadır.

## 2.2. METOT

### 2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler

Kağıt yapımında kullanılacak hammaddenin kimyasal yapısının bilinmesi elde edilecek kağıt hamurunun miktarını ve özelliklerini belirlemek açısından önemlidir. Selüloz oranının düşük veya yüksek olması verim üzerine, lignin oranının düşük veya yüksek olması ise pişirme koşullarının belirlenmesi üzerinde etkili olabilir. Diğer taraftan, hemiselülozların oranı ve çeşidi, kağıt hamurunun sağlamlığı ve dövme niteliklerini çeşitli yönlerden etkileyebilmektedir. Ayrıca, kül oranının yüksek olması ve hammadde bünyesinde bulunan ekstraktif maddeler pişirme veya geri kazanma sırasında bazı sorunlara yol açabilmektedir [81].

Kimyasal analiz için alınan kendir (*Cannabis sativa L.*) soymuk lifi örnekleri 1-5 cm boyunda kesilmişlerdir. Daha sonra eşit oranda karıştırılarak Tappi T11 m-45 standart metoduna göre Wiley laboratuvar tipi değirmende öğütülmüştür. Öğütülen kendir soymuk lifi tozları 40 ve 60 mesh'lik elek sisteminden oluşan sarsıntılı elekten elenmiş olup, 60 mesh'lik elek üzerinde kalan örnekler alınarak cam kavanozlara konmuştur. Kimyasal analiz için kullanılacak olan örneklerin rutubetleri  $103 \pm 2$  °C'de kurutmak suretiyle aynı standart metoda göre belirlenmiştir [82].

Bu şekilde hazırlanan kendir soymuk lifi unu aşağıda açıklanan standart metotlara göre kimyasal analizleri yapılmıştır.

#### 2.2.1.1. Holoselüloz Tayini

Holoselüloz oranının belirlenmesinde Wise ve arkadaşları tarafından geliştirilen klorit yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin tercih edilmesinin sebebi ise kolay uygulanmasının yanında klorlama ve  $\text{ClO}_2$  yöntemine göre ligninle birlikte daha az oranda karbonhidrat uzaklaştırılmasıdır. Klorit yönteminin uygulanması ile birlikte %2-4 oranında lignin karbonhidrat bünyesinde kalmaktadır. Karbonhidrat kaybı olmadan ligninin tamamını uzaklaştırma mümkün olmayacağı için mevcut yöntemler arasında holoselülozu tam olarak belirleyebilen bir yöntem bulunmamaktadır [69].

Bu çalışma sırasında holoselüloz miktarı belirlenecek alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış 5 g hava kurusu örnek, 160 ml. saf su, 1.5 g  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla (0.5 ml.) asetik asitle birlikte 250 ml.'lik erlenmayere konulup bir saat süreyle 78-80 °C'deki su banyosunda tutulmuştur. Örnek konulan erlenmayerin ağzı ters çevrilmiş daha küçük bir erlenmayerle kapatılmış ve reaksiyon süresince arada bir erlen karıştırılmıştır. Her bir saatte yeniden 1.5 g  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla (0.5 ml.) buzlu asetik asit ilave edilmiş olup, bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır [83].

Asetik asit ortamın pH'sını 4 dolayında tutup  $\text{ClO}_2$  lignini oksitleyerek klorolignin halinde çözerek karbonhidratlardan ayırmaktadır [83].

### 2.2.1.2. Selüloz Tayini

Kullanılan selüloz tayini yöntemleri delignifikasyon işlemi temel almakta olup, uygulanan işlemler sayesinde delignifiye lignin ve hemiselülozlar uzaklaştırılmaktadır. Bunlarda bazıları Cross-Bevan tarafından geliştirilen klorlama yöntemi, Norman, Jenkins ve Bonett tarafından geliştirilip modifiye edilen hipoklorit yöntemi ve Kurschner-Hoffner tarafından geliştirilen nitrik asit yöntemleridir. Bu çalışma sırasında Kurschner-Hoffner tarafından geliştirilen nitrik asit yöntemi kullanılmıştır.

Nitrik asit yöntemine göre selüloz tayininde alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış yaklaşık 2 g örnek tartılarak bir cam balona konulmuştur. Üzerine 10 ml. 40 Be<sup>0</sup> HNO<sub>3</sub> ile , 40 ml. %96'lık etil alkol karışımı ilave edilmiş ve bir soğutucu altında bir saat süreyle kaynatılmıştır. Bir saatlik kaynatma işleminden sonra kroze yardımıyla cam balon içerisindeki kimyasal madde karışımı süzülerek alınmış ve tekrar üzerine 10 ml. HNO<sub>3</sub> ile 40 ml. etil alkolden oluşan 50 ml.'lik yeni karışım kroze üzerinde kalan örneklerde yıkayarak tekrar cam balona konulmuştur. Yeniden bir saat süreyle kaynatılmış olup işlem üç defa tekrarlanmıştır. Krozeden süzülüp, yıkama işleminden sonra 103±2 °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulularak tartılmış, elde edilen sonuç tam kuru örneğe oranla yüzde olarak hesaplanmıştır [84].

### 2.2.1.3. Alfa Selüloz Tayini

Selülozu oluşturan alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gamma ( $\gamma$ ) kısımları içinde alkaliye en dayanıklı kısım  $\alpha$ -selülozdur. Kullanılan bütün yöntemlerde alfa selüloz alkalide çözünürlük yöntemiyle elde edilmektedir. Bu amaçla %17.5'luk NaOH (20 °C) yöntemine dayanan %5, %10, %18'lik NaOH (20 °C) ile muameleye dayanan , % 21.5'lik NaOH (20 °C), %1'lik NaOH (100°C) ve %10'luk KOH'e (100°C) dayanan yöntemler mevcuttur. Bu çalışmada %17.5'luk NaOH (20 °C) e dayanan alkali yöntemi kullanılmıştır [85]. %17.5'luk NaOH'te çözünmeyen kısım  $\alpha$ -selüloz, çözünen kısmın nötrleştirilmesinde çökelen kısım  $\beta$ -selüloz ve çökeltmeyen kısım da  $\gamma$ -selülozdur. Son yıllardaki çalışmalar ; odunda sadece  $\alpha$ - ve  $\gamma$ -selülozun bulunduğunu,  $\beta$ -selülozun ise pişirme ve ağartma işlemleri sırasında meydana geldiğini göstermektedir [14]. Bu yönteme göre 2 g olarak tartılan holoselüloz örneği bir behere yerleştirildikten sonra işlemde kullanılacak çözeltiler

ile sıcaklığı daha önceden 20 °C'ye ayarlanmış bir su banyosuna yerleştirilmiştir. Böylelikle beherin ve çözeltilerin sıcaklıklarının 20 °C'ye gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra %17.5'lük NaOH çözeltisinden 10 ml behere ilave edilmiş ve iyice karıştırılmıştır. Bu işlemden 3 dakika sonra beherdeki örnekler bir cam baget yardımıyla iyice bastırılmış, 2 dakika sonra yani başlangıçtan 5 dakika sonra %17.5'lük NaOH çözeltisinden 5 ml ilave edilmiş ve iyice karıştırılmıştır. Bu işlem 5 dakika arayla üç kez tekrarlandıktan sonra 33 ml saf su ilave edilerek alkali konsantrasyonu %8.3'e indirilmiş ve 60 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda orta geçirgenlikteki bir krozeden süzülerek %8.3'lük NaOH ve 50 ml asetik asitle yıkanmıştır. Bu işlemden sonra 103±2 °C'de kurutularak tartılmış, tam kuru örneğe oranlanarak alfa selüloz miktarı elde edilmiştir [82].

#### **2.2.1.4. Çözünürlük Deneyleri**

##### **2.2.1.4.1. Soğuk Su Çözünürlüğü**

TAPPI T207 om-88 standardına uygun olarak 23±2 °C'de 300 ml destile su içerisine konulan 2 g hava kurusu örnek 48 saat süreyle zaman zaman karıştırılarak bekletilmiş; bu sürenin sonunda nümune, darası alınmış krozeden süzülerek destile su ile yıkanmıştır. Örnekler daha sonra 103±2 °C'de değişmez ağırlığa kadar kurutularak tartılmıştır [82].

Soğuk suda çözünen miktar tam kuru oduna oranla % olarak hesaplanmıştır.

##### **2.2.1.4.2. Sıcak Su Çözünürlüğü**

Sıcak suda çözünürlük TAPPI T207 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntemde daha önceden rutubeti belirlenmiş 2g hava kurusu örnek 200 ml'lik bir erlenmayere konularak üzerine 100 ml destile su ilave edilmiştir. Erlenmayer bir soğutucu altında 3 saat süreyle kaynayan su banyosunda tutulmuş, bu sürenin sonunda bir krozeden süzülüp sıcak su ile yıkanarak 103±2 °C'de kurutulmuş ardından desikatörde soğutularak tartılmıştır [82].

Çözünen madde miktarı tam kuru örnek ağırlığına oranla % olarak tespit edilmiştir.



### 2.2.1.4.3. Alkol-Benzen Çözünürlüğü

Bu deney örnek bünyesinde bulunan yağ, mumsu maddeler, tanen gibi maddelerin miktarlarını belirlemek üzere kendir soymuk lifleri TAPPI T204 om-88 standardına göre sokselet cihazında 1 kısım alkol ve 2 kısım benzen karışımı ile 6 saat ekstraksiyona tabi tutularak gerçekleştirilmiştir. Örnekten ekstrakte edilen kısım tam kuru örneğe oranla % olarak hesaplanmıştır [82].

### 2.2.1.4.4. %1'lik ve %5'lik NaOH Çözünürlüğü

Bu yöntem 100<sup>0</sup>C'de seyreltik alkalide çözünmeye karşı kullanılan materyalin dayanıklılığını belirler. %1'lik NaOH'de çözünürlüğün en önemli uygulaması, alınan odun örneğinde var olan mantar çürüklüğünün derecesini yani degradasyona uğramış selüloz miktarının belirlemesidir [81].

%1'lik NaOH çözünürlüğü deneyinde 0.1 g hassasiyetle tartılan 2 g örnek 200 ml'lik erlenmayer içerisine konulduktan sonra üzerine bir pipetle %1'lik NaOH çözeltisinden 100 ml ilave edilmiştir. Erlenmayerin ağzı küçük bir erlenle kapatılarak 100<sup>0</sup>C'deki su banyosuna konmuş ve bir saat süre ile su banyosu içinde bekletilmiştir. Bu bekleme süresinin 10., 15., ve 25. dakikalarında üç defa karıştırılmış; bu sürenin sonunda erlenmayerdeki kalıntı darası alınmış krozeden süzölmüştür. Daha sonra %10'luk 50 ml asetik asit ve sıcak su ile yıkandıktan sonra kroze ve içindekiler 103±2 <sup>0</sup>C'de kurutulmuş ve bir desikatörde soğutularak tartılmıştır [82].

Bütün bu işlemler TAPPI T212 om-88 standardına göre yapılmış olup; kuru örnek ağırlığındaki azalmadan faydalanılarak çözünen madde miktarı % olarak hesaplanmıştır.

%1'lik NaOH çözünürlüğü deneyinden elde edilen sonuçların kağıt hamurlarına göre oldukça yüksek bulunması ve çözünme olayının devam edip etmediğini belirlemek amacıyla sodyum hidroksit konsantrasyonunun %5'e çıkarılmasıyla bu çözünürlük deneyi tekrarlanmıştır. %5'lik NaOH çözünürlüğünün belirlenmesinde uygulanan tek farklılık kullanılan NaOH konsantrasyonunun %5 olmasıdır. Bunun dışında uygulanan diğer işlemlerin tümü standart metoda uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.2.1.5. Lignin Tayini

#### 2.2.1.5.1. Klason Yöntemi

Yıllık bitkilerin ve diğer odunların önemli asli bileşenlerinden biri olan lignin, lifsel olmayan, amorf ve hidrofobik yapıda olduğundan, lifler arası hidrojen bağlarının oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir. Dolayısıyla kimyasal yolla kağıt hamuru elde edilmesinde istenmeyen ve uzaklaştırılması gereken bir maddedir. Bitkisel maddelerdeki lignin oranının tayini için bir çok yöntem kullanılmakta ise de en çok tercih edileni "Klason lignini" yöntemidir. Belirlenmiş koşullarda sülfirik asit karbonhidratları hidrolizleyerek çözer ve aside dayanıklı olan lignin kalıntı olarak elde edilir [86].

Lignin tayini için önceden alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış hava kurusu kendir soymuk lifi ve elde edilen kağıt hamuru örneklerinden 1g alınarak bir behere aktarılmıştır. Üzerine %72'lik  $H_2SO_4$ 'den 15 ml örneğin üzerine dökülerek, 12-15 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda beherdeki örnek yıkanarak bir litrelik erlene konulmuştur. Asit konsantrasyonu %3 olacak şekilde erlendeki sıvı miktarı 560 ml olana kadar destile su ile seyreltilmiştir. Daha sonra bu karışım bir soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatılmıştır. Bu işlemden sonra kalıntı krozeden süzülerek, sıcak saf su ile birlikte yıkanmıştır. Bu şekilde elde edilen kalıntı  $103 \pm 2$  °C'de kurutularak, başlangıçta kullanılan örnek ağırlığına oranla hesaplanmıştır. Lignin deneyi için uygulanan işlemler TAPPI T211 om-88 standart metoda göre uygulanmıştır.

#### 2.2.1.5.2. Modifiye Klason Yöntemi

Literatürde kendir soymuk lifleri üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde lignin içeriğinin %5-11 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan kendir (*Cannabis sativa L*) soymuk lifleri herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmadan önce lignin içeriği klasik Klason lignini yöntemine göre tespit edilmiştir. Ancak, kağıt hamuru eldesinden sonra kendirin uzun liflere sahip olması sebebiyle Kappa numarasının belirlenmesi güç olmakta ve kağıt hamurları bünyesindeki lignin içeriğinin tespiti için Klason lignini belirleme yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir. Ancak, yapılan deneyler sonucunda elde edilen lignin içeriği değerlerinin hammaddede

bulunan değerden yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun zerine kendirin odunsu öz kısmının ve soymuk liflerinin hammadde olarak kullanıldığı bir başka çalışma incelenerek ve laboratuvarlarımızdaki imkanlar gözönüne alınarak modifiye edilmeye çalışılmıştır [87]. Modifiye yönteme göre kağıt hamurları TAPPI T11 m-45 standart metoduna göre öğütülerek , 40 ve 60 meshlik eleklerden elenmiştir. Sonuçta elde edilen tozlara sırasıyla sıcak su, aseton, %17'lik NaOH znrlğ işlemine tabi tutularak, son kademedede üç aşamalı çözünürlük deneyi uygulanmış örnekler %72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele edilmiştir.

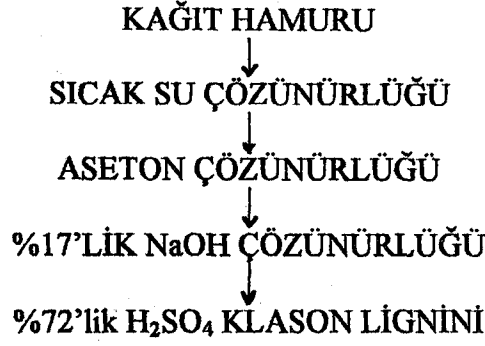
Birinci aşamada; sıcak su znrlğ TAPPI T207 om-88 standart yöntemine göre gerçekleştirilmiş olup; standart yönteme göre tek farkı kullanılan örnek miktarının 2.5 g olmasıdır.

İkinci aşamada; aseton çözünürlüğünde; sıcak su çözünürlüğünden kalan kalıntı, örnek olarak kullanılmıştır. Bu kalıntıdan 2 gr örnek alınmış olup bu örnek 250 ml. lik erlenmayere konularak üzerine 60 ml aseton ilave edilmiştir. Bu şekilde örnek 24 saat aseton ile muamele edilerek ekstrakte edilmiştir. Bu süre içerisinde erlenmayeri sık sık karıştırmak faydalı olacaktır. Bu süre sonunda örnek bir krozeden süzülerek alınmış ve asetondaki çözünürlüğü de başlangıçtaki örnek baz alınarak hesaplanmıştır.

nc aşamada; %17'lik NaOH znrlğ deneyinde; aseton çözünürlüğünden sonra elde edilen kalıntı kullanılmıştır. rnekten 1.5-2 gr örnek alınarak yine 250 ml. erlenmayere konulmuştur. Uygulanan diğer işlemler %1'lik NaOH znrlğ için geliştirilen TAPPI T212 om-88 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

Yukarda belirtilen şekilde üç farklı şekilde çözünürlük işlemine tabi tutulmuş rnelere önceden belirtilen TAPPI T211 om-88 standart metoda göre lignin deneyi uygulanmıştır.

Kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamuru için uygulanan lignin deney planının şematik görünümü şekil 17'de gösterilmiştir.



Şekil 17. Kağıt hamurları için uygulanan lignin deneyi planı

### 2.2.2. Kendir (*Cannabis sativa L.*) Soymuk Liflerinden Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planları

Kendir soymuk liflerinden asetik asit / su, etanol / su ve alkali sülfite yöntemleri kullanılarak üç farklı yöntemle kağıt hamuru elde edilmiştir. Bu çalışma esnasında 15 adet asetik asit / su, 9 adet etanol / su ve 9 adet alkali sülfite pişirmesi gerçekleştirilmiştir. Asetik asit / su pişirmesinin deney planı Tablo 10'da gösterilmiştir.

Tablo 10. Asetik asit/su yöntemi ile kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları

Piştirme no	Etil asetat (%)	Asetik asit (%)	Su (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Çözelti/Hammadde	Basınç (bar)
1	33.3	33.3	33.3	180	90	5/1	16
2	-	33	67	180	90	5/1	13
3	-	33	67	130	90	5/1	4
4	-	16.5	83.5	180	90	5/1	13
5	-	8.25	81.75	180	90	5/1	13
6	-	4	96	180	90	5/1	13
7	-	2	98	180	90	5/1	13
8	-	1	99	180	90	5/1	13
9	-	0.5	99.5	180	90	5/1	13
10	-	0.25	99.75	180	90	5/1	13
11	-	0.1	99.9	180	90	5/1	13
12	-	0.05	99.95	180	90	5/1	13
13	-	0.02	99.98	180	90	5/1	13
14	-	0.01	99.99	180	90	5/1	13
15	-	-	100	180	90	5/1	13

Kendir soymuk liflerinden etanol / su yöntemiyle kağıt hamuru elde edilmesi için uygulanan deney planı Tablo 11’de verilmiştir.

Tablo 11. Etanol/su yöntemi ile kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları

Pişirme no	Etanol (%)	Su (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Çözelti/Hammadde	Basınç (bar)
1	50	50	-	180	120	5/1	16
2	50	50	0.25	180	120	5/1	20
3	50	50	0.50	180	120	5/1	20
4	50	50	0.75	180	120	5/1	20
5	50	50	1	180	120	5/1	20
6	40	60	0.25	180	90	5/1	20
7	40	60	0.25	180	120	5/1	20
8	40	60	0.25	180	150	5/1	20
9	30	70	0.25	180	120	5/1	19

Kendir soymuk lifleri kullanılarak gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmelerine ait deney planı Tablo 12’de belirtilmiştir.

Tablo12. Alkali sülfid yöntemi ile kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları

Pişirme no	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (%)	NaOH (%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /NaOH	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Çözelti/Hammadde	Basınç (bar)
1	14	3.5	4/1	140	90	5/1	4
2	14	3.5	4/1	160	90	5/1	7
3	14	3.5	4/1	180	90	5/1	12
4	14	3.5	4/1	200	90	5/1	20
5	14	3.5	4/1	180	60	5/1	12
6	14	3.5	4/1	180	120	5/1	12
7	14	3.5	4/1	180	150	5/1	12
8	12	3	4/1	180	90	5/1	12
9	16	4	4/1	180	90	5/1	12

### 2.2.2.1. Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler

Kendir soymuk lifleri odunsu öz kısımlardan kalan artıklardan ve diğer maddelerden temizlendikten sonra , kesici bir aletle 1-5 cm arasında değişen uzunluklarda kesilmiştir.

Kağıt hamuru eldesi için uygulanan pişirme işlemi 15 lt. kapasiteli, elektrikle çalışan 25 kg/cm<sup>2</sup> maksimum basınca dayanıklı, otomatik ısı kontrollü laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Kazan doldurma ve boşaltma işlemleri elle yapılmış olup, her pişirmede 500 g tam kuru kendir soymuk lifi kullanılmıştır. Her pişirme işleminden sonra kağıt hamuru 150 mesh'lik elek üzerinde siyah çözelti uzaklaştırılincaya kadar bol suyla yıkanmıştır. Yıkanarak temizlenen kağıt hamuru el ile açılarak polietilen torbalara konulmuş olup, 24 saat rutubet dengelenmesi için beklendikten sonra rutubet tayinleri SCAN C3:63 standart yöntemine göre yapılmıştır. Bu hesaplamalardan yola çıkılarak uygulanan yöntemlerin verim tayinleri yapılmıştır [88].

#### 2.2.2.2. Kağıt Hamuru Viskozitesinin Belirlenmesi

Selülozun polimerizasyon derecesi (DP) ile bağlantılı olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini etkileyen önemli bir özelliktir. Özellikle kağıdın yırtılma ve gerilme ile ilgili direnç değerleri viskozite artışına paralel olarak artmaktadır [23].

Viskozite tayini yapılmadan önce kağıt hamuru örnekleri sodyum kloritle ön delignifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu araştırmada viskozite tayini SCAN-C 15:62 standardına uygun olarak yapılmıştır. Buna göre, hamur 0.5 M bakiretilendiaminde (CED) çözdükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bulunan bağıl viskozitenin Martin'in formülü esasına göre düzenlenen tabloda cm<sup>3</sup>/g olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmesi ile tayin edilmiştir [88]. Hesaplanan viskozite değerleri ile DP arasında aşağıdaki ilişki vardır [89]:

$$DP^{0.905} = 0.75 \times \text{Viskozite} \quad (1)$$

#### 2.2.2.3. Kantitatif Sakkarafikasyon

Yapılan çalışmalar sırasında herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmamış kendir soymuk lifi tozları, etil asetat / asetik asit / su, asetik asit / su ve alkali sülfite yöntemlerinden seçilen birer adet kağıt hamuru örneğinin şeker analizleri gerçekleştirilmiştir. Seçilen pişirmelerde uygulanan koşullar aşağıda Tablo 13'de



gösterilmiştir. Pişirme yöntemine bağlı olarak kullanılan kimyasal maddeler ve uygulanan sıcaklıklar farklı olarak seçilirken; tüm pişirme koşullarında çözelti / hammadde oranı, 5/1 olarak seçilmiştir.

Tablo 13. Şeker analizleri gerçekleştirilen kağıt hamurlarının pişirme koşulları

Etil asetat / asetik asit / su	Asetik asit / su	Etanol / su	Alkali sülfid
Etil asetat : %33.3	Asetik asit : %0.05	Etanol : %40	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> : %14
Asetik asit : %33.3	Su : %99.95	Su : %60	NaOH : %3.5
Su : %33.3	Sıcaklık : 180°C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : %0.25	Sıcaklık : 200°C
Sıcaklık : 180°C	Süre : 90 dak.	Sıcaklık : 180°C	Süre : 90 dak
Süre : 90 dak.		Süre : 90 dak.	

Bu yöntemin ilk aşaması asit hidrolizi olup, yaklaşık 100 mg örnek (odun veya hamur) 50 ml'lik bir cam balona konur. Üzerine buzdolabında bekletilmiş %77'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'den 1 ml eklenir ve cam bagetle karıştırılır. Buzdolabında -5 °C'de bir gece bekletilir. Bu bekletme süresinden sonra cam balonlara 1ml, %25'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenir ve 60 °C sıcaklıktaki etüvde 2 saat bekletilir. Süre sonunda bu kez 10 ml saf su eklenir ve 95 °C'deki bir su banyosunda soğutucu altında bir saat süreyle ısıtılır. Bütün bu işlemlerden sonra hidroliz işlemleri tamamlanmış olur.

İkinci aşama nötralizasyon işlemi olup şu şekilde gerçekleştirilir: Hidrolize edilmiş örnekler 100 ml'lik balon jodelere alınıp, üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Balon jodeden 50 ml örnek alınarak karıştırılmış olup ve su banyosunda Ba(OH)<sub>2</sub> ile nötralize edilmiştir. Oluşan BaSO<sub>4</sub>'ün çökmesi için bir süre beklenmiştir. Berrak kısımdan bir miktar uçurma balonuna alınmış ve rotoevaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen katı kısım ultra saf (deiyonize) suda çözülmüştür. Ardından mavi bant süzgeç kağıdından süzümüştür. Süzüntüden belirli bir hacim ( 10, 20 mikrolitre) alınıp HPLC'ye (High Performance Liquid Chromatography) enjekte edilmiştir.

Önce standart şekerlerden belli miktarlarda tartılıp karışık halde bir standart hazırlanmıştır ve ardından HPLC sistemine bu karışım enjekte edilmiştir. Bu işlemden sonra standart şekerlerin retensiyon zamanlarına bakılmıştır. Çünkü her bir şeker farklı retensiyon zamanlarında gelmektedir. Standart şekerlerin pik alanları ile hidrolize edilmiş

örneklerin pik alanları değerleri kullanılarak örnekteki monosakkarit yüzdeleri hesaplanmıştır.

Bu analiz sırasında kullanılan HPLC'ye (High Performance Liquid Chromatography) sistemine ait özellikler şu şekildedir:

- Waters 600 sistem kontroller ve pompa
- 717 plu otomatik örnek enjektörü
- 410 refractive indeks dedektör
- 746 veri modülü
- Aminex HPX 87P Bio-Rad kolon
- Mobil faz sudur.

#### **2.2.4. Kristal Yapı Aydınlatılmasında Kullanılan Yöntemler**

##### **2.2.4.1. Tabletlerin Hazırlanması**

Araştırma materyali olarak kullanılan kendir (*Cannabis sativa L.*) soymuk liflerinden önceki bölümlerde belirtilen yöntemlerle ve şartlarda kağıt hamurları üretilmiştir. Üretimden sonra elde edilen kağıt hamurları hava kurusu hale getirilmiştir. Daha sonra, bu kağıt hamurları TAPPI T11 m-45 standart metoduna göre Willey tipi değirmende öğütülmüştür. Elde edilen öğütülmüş hamur 40 mesh ve 60 mesh'lik elek sisteminden oluşan bir sistemden elenmiştir. En altta kalan kendir soymuk lifi tozu kısım(<60 mesh) x-ışını difraksiyonu analizinde kullanılmıştır [82].

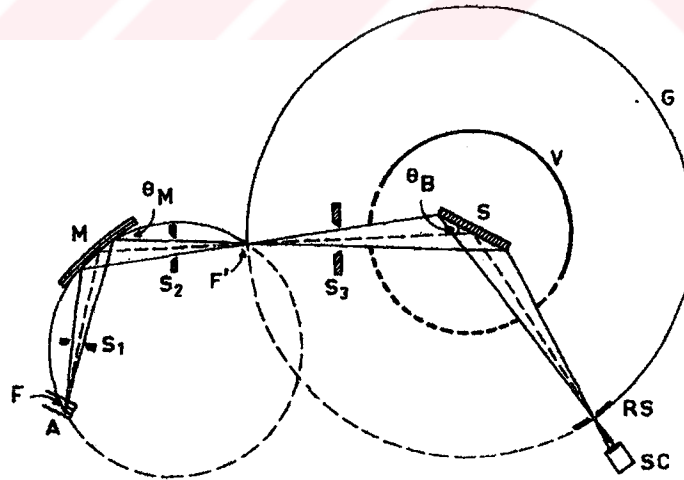
Bu çalışmada kullanılan tabletler maksimum 20 000 kg basınç yapabilen Perkin Elmer marka hidrolik presinde hazırlanmıştır. Farklı koşullarda uygulanan asetik asit/su, etanol/su ve alkali sülfid yöntemlerinden elde edilen kağıt hamurları için x-ışını difraksiyonu analizinde kullanılmak üzere ayrı ayrı tabletler hazırlanmıştır.

Her pişirmeden elde edilen kağıt hamuru örnekleri oda sıcaklığında, 13 mm çapındaki bir kalıp içinde 5 ton basınç altında 5 dakika süre ile preslenmek suretiyle x-ışını analizinde kullanılacak tabletler oluşturulmuştur.

### 2.2.4.2. X-ışını Difraksiyonu Metodu

Bu çalışmada x-ışınının hazırlanan tabletlerden yansıma ve kırılma pozisyonlarına göre ışın şiddetlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. X-ışını difraksiyonu metodunda x-ışınına duyarlı bir dedektör kullanılmıştır. Dedektörde sayılan x-ışınları toplanıp bir kaydediciye sevk edilir. Kaydedici  $2\theta$ 'ya karşı yansıyan noktalarda pikler elde eder. Sistemde x-ışınlarının geliş yönü sabit olup açı ölçer bir goniometre üzerine tespit edilen dedektör, yansıyan x-ışınlarını almak üzere iki kat hızla döndürülür. Bu çalışmada sintilasyon dedektör kullanılmıştır. Metodun sistematik şekli aşağıda Şekil 17'de verilmiştir [65].

Tabletlerden yansıyan x-ışını şiddetlerini, buna karşılık gelen pikleri ve backgroundları belirlemek için bilgisayar kontrollü Rigaku D/Max 3C serisi x-ışını toz difraktometresi ve x-ışını için  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ) kullanılmıştır. X-ışınları 40kV ve 30 mA'dir. Slitlerin pozisyonları  $1^\circ$ ,  $1^\circ$  ve  $0.15^\circ$  olarak seçilmiştir. Açı ölçüm hassasiyeti  $0.002^\circ$ 'dir. Açısal dağılım  $3^\circ$ - $143^\circ$  arasında alınmış ve açı adımları  $0.05^\circ$  olarak seçilmiştir.



Şekil 18. X-ışını difraktometre aletinin optik düzenlenmesi (A x-ışınının anodu, F ışın kaynağı, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> slitler, M monokromatör kristal,  $\theta_m$  monokromatör açısı, F' ışın odağı, S örnek, RS son slit, SC yansıyan ışınları sayan alet, V vakum çemberi, G, goniometre çemberi)

Hazırlanan tabletlerden yansıyan ışınların şiddetleri sayısal olarak, pik ve background şeklinde grafiksel olarak ifade edilmiştir. Işınlardan yansıma açıları, ışın şiddeti değerleri, kristal düzlemler arası mesafe, piklerin orta kısım genişlikleri sayısal olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu verilerden kristal birim hücre boyutları, kristallik derecesi, ve kristalit boyutları belirlenmiştir. Birim hücre boyutları önceden belirlenmiş olan hkl yansıma düzlemleri kullanılarak, bu noktalardaki yansıma açıları ve kristal düzlemler arası mesafe değerlerinden faydalanılarak tespit edilmiştir.

### 2.2.4.3. Kristallik Derecesinin Belirlenmesi (Ruland Metodu)

Bu çalışma kapsamında Ruland metodu farklı yöntemlerle elde edilen kağıt hamurları bünyesinde değişik safsızlıklarla bir arada bulunan selülozun kristallik derecesini belirlemek için kullanılmıştır.

Bu metot temel olarak parakristalen teorisine dayanmaktadır. Kristallik derecesi Ruland metoduna göre aşağıdaki formülle tespit edilmektedir [90].

$$X_{cr} = \frac{\int_0^{\infty} s^2 I_c(s) ds}{\int_0^{\infty} s^2 I(s) ds} \times \frac{\int_0^{\infty} s^2 \overline{f^2} ds}{\int_0^{\infty} s^2 \overline{f^2} D ds} \quad (2)$$

Burada s iki boyutlu uzay vektörünün büyüklüğüdür ve  $s = 2 \sin \theta / \lambda$  formülü ile hesaplanır.  $\theta$  atomik düzlem ve hem gelen hem de yansıyan ışınlar arasındaki açıdır.  $\lambda$  x-ışını dalga boyudur.  $I_c(s)$  ve  $I(s)$  sırasıyla kristalen ve toplam alan (kristalen ve amorf alan) içinde s'de tespit edilen ışın şiddeti değerlerini ifade eder.  $\overline{f^2}$  atomik dağılım faktörünün karelerinin ortalama dağılımıdır. Bu terim;  $\overline{f^2} = \sum N_i f_i^2 / \sum N_i$  şeklinde hesaplanır. Burada  $N_i$ , i tipi atomun numarasını,  $f_i$  atomik dağılım faktörünü ifade eder. D ise düzensizlik fonksiyonu olup aşağıdaki gibi ifade edilir [91,92,93,94].

$$D = \exp(-ks^2) \quad (3)$$

$$k = k_r + k_1 + k_2 \quad (4)$$

$k$  düzensizlik parametresidir. Burada  $k_r$  termal hareketi,  $k_1$  ve  $k_2$  birinci ve ikinci derece örgü kusurlarını ifade etmektedir [95,96,97].

Kristallik derecesi  $X_{cr}$  aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [91]:

$$X_{cr} = X_{cr}' x K \quad (5)$$

$$X_{cr} = \frac{\int_{so}^{sp} s^2 I_c(s) ds}{\int_{so}^{sp} s^2 I(s) ds} \quad (6)$$

$$K = \frac{\int_{so}^{sp} s^2 \overline{f^2} ds}{\int_{so}^{sp} s^2 \overline{f^2} D ds} \quad (7)$$

Burada  $sp$  integralin üst limitini,  $so$  integralin alt limitini temsil etmektedir. Bu limitler kristal yansıma ile elde edilen pik eğrisinin altında kalan kristal bölge alanının hesaplanmasını sağlar. Daha sonra yine aynı prensiple hem kristalen hem de amorf yansılardan elde edilen eğriler altında kalan toplam alan bulunur. Bunu takiben kristalen bölge alanının toplam alana oranlanması ile de kristallik derecesi tespit edilir.

Kristallik derecesi tespitinde kullanılan diğer metotlar ters örgü (lattice distortion) ya da örgü kusurlarını hesaba katmazlar [93]. Ruland gerçek kristalen fraksiyonların ışın şiddeti değerlerinden daha düşük değere sahip yansımaları kullanarak kristallik derecesini tespit etmeyi önermektedir [94]. X-ışını kristalen bölge tarafından dağıtılır ve atomik termal titreşim ile örgü kusurlarının bir sonucu olarak background içinde yaygın bir dağılım gösterir. Ruland düzensizlik faktörünü (distortion factor) ışın şiddeti değerindeki bu tür kayıplar için kullanmıştır. Bu faktör atomların ideal durumlarından sapmaları sonucundaki kristalen yansılardaki ışın şiddeti değerlerindeki kaybı ifade eder [95].

Kristallik derecesinin tespitinde kullanılan diğer metotlarda olduğu gibi Ruland metodunda da en önemli nokta ya da konu kristalen bölge alanı ile amorf bölge alanlarının ayrılmasıdır. Bu nedenle değişik metotlar arasında hatta aynı metot içinde dahi aynı örnek hakkında farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu farklılık kristalen bölge ile amorf bölgenin birbirinden ayrılması için kullanılan standart amorf ya da kristalen maddelerin farklılığından ileri gelmektedir [90].

Genel olarak kristallik derecesi önemli bir niceliktir. Ruland metodunda kullanılan düzensizlik faktörü de deneysel ya da bilgisayara ait hatalara karşı kristallik derecesinden daha hassastır. Bu yüzden daha kaliteli sonuçlar elde etmek için yüksek kalitede veriler ve tüm detayları ile kullanılan bir standardizasyon kullanılmalıdır [90].

#### 2.4.4.4. Kristalit Boyutlarının Belirlenmesi (Scherrer Eşitliği)

Kristalit boyutunun hesaplanması için Scherrer eşitliği kullanılmıştır. 0.1µm'den daha küçük kristalitler x-ışını difraksiyon yansımalarında genişlemeye neden olurlar. Bu yansıma ve pik genişliklerinden faydalanmak suretiyle kristalit boyutlarını belirlemek mümkündür. Scherrer eşitliği aşağıdaki gibidir [41,98,99]:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (8)$$

Burada  $L_{hkl}$ ; hkl yansıma düzlemine dik ortalama kristalit boyu,  $\lambda$ ; x-ışınının dalga boyu,  $B$ ; hkl düzleminde tespit edilen pik orta genişliği (Full Width Half Maximum, FWHM),  $\theta$ ; hkl düzleminde elde edilen yansıma açısını temsil etmektedir [65].

#### 2.2.4.5. Birim Hücre Boyutlarının Belirlenmesi

Kağıt hamuru örneklerinin kristalen birim hücre boyutları belirlenirken d-space değerleri kullanılmıştır. Bu değerler (101), (10-1), (002) ve (040) yansıma düzlemlerinden elde edilmiştir. Elde edilen bu değerlere ayırma (discriminant) analizi uygulanarak birim hücre tipine karar verilmiştir. Bu analiz yöntemi kullanılarak değişik kaynaklardan



sağlanan selülozun birim hücre tiplerinin ayrılması Wada ve çalışma arkadaşları tarafından daha önceden gerçekleştirilmiştir [34,44]. Daha sonra elde edilen veriler ışığında d-space değerleri, bunların yansıma açıları, yansıma düzlemleri yardımıyla birim hücre tipleri belirlenerek, T. Holland ve S. Redfern tarafından geliştirilen bir bilgisayar programı ile eksen boyutları ve bu eksenler arasındaki açılar belirlenmiştir [100].

## 2.5. Ayırma (Discriminant) Analizi

Ayırma analizi iki veya daha fazla sayıdaki grubun ayrımı ile ilgilenen bir çok değişkenli bağımlılık analizidir [101]. Bir başka deyişle başlangıçta tanımlanan sınıflandırma değişkeninin incelenen bireylerin gruplanmasını ne ölçüde başardığını ortaya koyan, gruplar arasında ayırım sağlama hususunda en fazla etkisi olan değişken veya değişkenleri belirleyen ve aynı değişkenler ile yeni bir bireyin hangi grupta yer alabileceği konularının ortaya çıkarılmasını amaçlayan çok değişkenli bir analizdir [102].

Ayırma analizinin amaçları aşağıdakilerden biri veya tamamı olabilir:

- Analiz öncesi tanımlanmış iki veya daha fazla sayıda grubun ortalama nitelikleri arasında önemli farkların olup olmadığının istatistiksel testi.
- Gruplar arasındaki farka her bir değişkenin katkısının saptanması.
- Grup içi değişimine oranla gruplar arasındaki ayrımı maksimize eden tahmin değişkenleri kombinasyonunun belirlenmesi.
- Analiz öncesi tanımlanmış olan grupların birinden geldiği varsayılan yeni bireylerin gruplara atanması ile ilgili yöntemlerin geliştirilmesi, yani yeni bireylerin grup üyeliklerinin saptanması

Ayırma analizinin varsayımları araştırmacının amaçları ile yakından ilgilidir.

- Şayet araştırmacı yalnızca grup içi değişimine oranla gruplar arasındaki değişmeyi maksimize eden ayırma fonksiyonunu saptamak istiyorsa (ki bu 2 ve 3 numaralı amaçlar demektir), bütün gruplar için varyans ve dağılımlarının birbirine eşit olduğunu varsaymak yetecektir.
- Şayet araştırmacı istatistiksel önem ile ilgileniyor ise (ki bu 1 nolu amaç demektir) , ele alınan nitelikler veya değişkenler açısından grupların bilinmeyen fakat birbirine

eşit kovaryans ve dağılımlara sahip olduğu ve bu dağılımların multinormal dağılımlar olduğunu varsaymak gerekecektir.

- Son olarak şayet araştırmacı yeni bireylerin gruplara atanması ile ilgileniyor ise (ki bu 4 nolu amaç demektir), yanlış sınıflandırma maliyetlerinin ve yanlış sınıflandırma olanaklarının eşit olduğunu varsaymak zorunluluğu vardır (102).

Ayırma analizi bireylerin değişkenler üzerindeki değerlerini bir doğrusal ağırlıklar seti aracılığıyla dönüşüme tabi tutulmasını gerektirir. Bu dönüşüme tabi tutulmuş değerler, ayırma değeri olarak kabul edilir. Bu değer bir noktanın ayırma eksenindeki izdüşümünden başka bir şey değildir. Z eksenindeki bu noktanın  $Z_c$  sağında veya solunda olmasına göre noktanın temsil ettiği birey şu veya bu gruba atanır. Kaba değerlerin doğrusal dönüşüm sonucu ayırma değerlerine dönüşmesi şöyle gösterilebilir (101).

$$Z_i = b_0 + b_1x_{1i} + b_2x_{2i} + \dots + b_nx_{ni} \quad (9)$$

Burada;

$Z_i$  : i inci bireyin ayırma değeri,

$b_i$  : İ inci değişkenin ayırma katsayısı veya aralığı,

$x_{ii}$  : i inci bireyin İ inci değişken üzerindeki değeri.

Wada ve çalışma arkadaşları tarafından ayırma analizi kullanılmak suretiyle farklı kaynaklardan elde edilen selülozlar triklinik ( $I\alpha$ , algal-bakteriyel tip selüloz) ve monoklinik ( $I\beta$ , pamuk-ramie tip selüloz) yapı olmak üzere iki gruba ayrılmıştır [37,44].

Bu çalışma sırasında (101), (10-1), (002) ve (040) yansıma düzlemlerinden elde edilen d-space değerlerine aşağıda belirlenen ayırma (discriminant) fonksiyonu uygulanarak, monoklinik ve triklinik birim hücre grupları belirlenmiştir. Ayırma için kullanılan ayırma fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$Z_i = 148.285 d_1 + 71.952 d_2 + 13.906 d_3 - 68.100 d_4 - 115.877 \quad (10)$$

Ayırma analizi yapılırken Statgraph istatistiksel paket program kullanılmıştır. Bu ayırım fonksiyonunun d-space değerlerine uygulanması sonucunda  $z > 0$  durumunda triklinik yapının ( $I\alpha$ ) örnek bünyesinde birim hücreyi büyük ölçüde oluşturduğu,  $z < 0$  durumunda ise birim hücre bünyesinde monoklinik yapının ( $I\beta$ ) baskın olduğu kabul edilmiştir.

D-space değerleri kullanılarak oluşturulan ayırma fonksiyonunun uygulanan istatistiksel işlemler sonucunda güvenilirliği %70.6 olarak tespit edilmiştir.



### 3. BULGULAR

#### 3.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular

##### 3.1.1. Kendir (*Cannabis sativa L.*) Soymuk Liflerinin Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular

Kağıt hamuru eldesinde hammadde olarak kullanılan kendir soymuk liflerinin kimyasal analizleri ana hücre çeperi bileşenleri ve çözünürlük deneyleri olmak üzere iki kısımda yapılmıştır. Önceki bölümlerde belirtilen standart yöntemlere göre gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen değerler Tablo 14’de verilmiştir.

Tablo 14. Kendir soymuk liflerinin kimyasal analiz sonuçları (Ekstrakte edilmemiş örneğe oranla hesaplanmıştır)

Kimyasal Bileşenler	Oran (%)
<i>Ana hücre çeperi bileşenleri</i>	
Holoselüloz	86.93
Selüloz	71.41
Lignin	6.59
Alfa selüloz	63.77
<i>Çözünürlük</i>	
Soğuk su çözünürlüğü	7.75
Sıcak su çözünürlüğü	9.06
%1 NaOH çözünürlüğü	29.55
Alkol-benzen çözünürlüğü	4.23

Kimyasal bileşenler için belirlenen değerlerde kül düzeltmesi yapılmamıştır. Kendir soymuk liflerinin hemiselüloz oranı deneysel olarak hesaplanan holoselüloz ve selüloz oranlarının farkının alınmasıyla birlikte %15.52 olarak belirlenmiştir.

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
EĞİTİM TEKNOLOJİLERİ MERKEZİ

### 3.1.2. Asetik asit / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular

Kendir soymuk liflerinden asetik asit /su pişirmesinden elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal analizleri önceki bölümlerde belirtilen standart yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz, alfa selüloz, %1 ve %5'lik NaOH'de çözünürlük değerleri Tablo 15'te verilmiştir. Ayrıca, kağıt hamurları için tespit edilen verim değerleri, viskozite ve polimerizasyon dereceleri (DP) yine aynı tablo içerisinde gösterilmiştir.

Bilindiği üzere bitki bünyesinde toplam karbonhidrat miktarını holoselüloz temsil etmekte olup, selüloz ve hemiselülozların toplamı ile ifade edilmektedir. Buradan yola çıkarak Tablo 15 içerisinde sayısal değer olarak verilen hemiselüloz içeriği; deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen holoselüloz (A) ve selüloz (B) oranlarının birbirinden çıkarılması ile tespit edilmiştir.

Tablo 15. Asetik asit /su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal analiz sonuçları (Kağıt hamuruna oranla hesaplanmıştır)

Pişirme no	Verim (%)*	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	DP	Holoselüloz A <sub>1</sub> (%)	Selüloz B <sub>1</sub> (%)	Hemiselüloz A-B, %	Alfa selüloz (%)	%1 NaOH Çöz. (%)	%5 NaOH Çöz. (%)
1	55.41	309	411	90.60	87.86	2.74	74.88	14.64	22.59
2	54.33	195	247	86.60	84.66	1.94	60.19	19.97	26.40
3	84.06	1012	1523	89.62	83.53	6.09	74.21	18.84	25.13
4	57.90	202	257	84.71	82.78	1.93	62.84	18.15	27.15
5	67.71	224	288	84.74	84.19	0.55	62.28	17.59	25.19
6	68.60	237	306	85.40	84.09	1.31	63.52	14.12	22.21
7	69.02	446	612	86.25	85.11	1.14	67.39	13.63	20.91
8	69.00	515	715	87.26	85.84	1.42	68.25	11.52	19.52
9	71.65	566	798	87.25	85.38	1.87	71.98	10.67	18.77
10	72.31	814	1190	87.27	85.78	1.49	73.39	10.19	18.41
11	73.76	986	1490	88.24	85.86	2.38	74.46	10.19	18.20
12	73.93	990	1496	88.21	85.99	2.22	76.09	10.08	17.91
13	73.73	1494	2325	88.42	85.82	2.6	76.43	9.82	17.64
14	75.07	1530	2338	88.82	85.84	2.98	77.45	9.65	17.38
15	75.47	1533	2352	94.12	91.17	2.95	82.04	6.86	13.99

\* Hammaddeye oranla hesaplanmıştır.

Kağıt hamurunun bünyesindeki lignin içeriğinin belirlenmesi için Kappa tayini yapılmaya çalışılmıştır. Ancak lif demetlerinin tam olarak açılmaması nedeniyle bu

yöntem verimli bir biçimde uygulanamamıştır. Bunun üzerine altı adet pişirmeden elde edilen kağıt hamurları için klasik klason lignin yöntemi uygulanmıştır. Yöntem uygulanmadan önce kağıt hamurları öğütülerek toz haline getirilmiştir. Ancak, Tablo 16'da görüleceği üzere elde edilen sonuçlar hammadde bünyesinde tespit edilen orandan yüksek olduğu için yöntem önceki bölümde belirtildiği üzere modifiye edilmiştir. Modifiye edilen klason yöntemi sonucunda asetik asit / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurunun farklı çözünürlük ve lignin deneyi sonuçları Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. Asetik asit / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının lignin tayini sonuçları (Kağıt hamuruna oranla hesaplanmıştır)

Pişirme no	Sıcak su çöz. (%)	Aseton çözünürlüğü (%)		%17 NaOH çözünürlüğü (%)		Modifiye Klason Lignini (%)*	Klason Lignini (%)
	I kademe	II kademe	Nihai*	III kademe	Başlangıç*		
1	1.23	2.93	4.20	34.44	37.19	2.59	7.86
2	1.81	3.76	5.50	43.79	46.88	4.57	10.82
3	2.92	3.58	6.21	30.06	34.61	3.75	8.65
4	1.64	3.62	5.92	46.35	49.34	4.66	9.27
5	1.57	3.55	5.06	41.32	44.29	4.48	-
6	1.44	3.07	4.59	36.59	39.49	4.02	-
7	1.38	3.19	4.41	31.89	34.89	3.67	-
8	1.35	3.07	4.07	29.59	32.46	3.42	-
9	1.24	2.76	3.94	28.34	31.17	3.26	-
10	1.22	2.30	3.49	27.48	30.01	3.20	-
11	1.21	2.13	3.32	25.66	28.14	2.80	-
12	1.28	3.35	4.58	24.78	27.33	2.52	-
13	1.52	3.39	4.86	25.57	28.92	4.71	-
14	3.08	3.55	4.88	25.80	29.15	5.87	9.86
15	3.12	3.71	4.94	26.10	29.21	5.92	10.23

\*Başlangıçta kullanılan örnek miktarına oranla hesaplanmıştır.

### 3.1.3. Etanol / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular

Farklı pişirme koşullarında gerçekleştirilen etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal analizleri, metotlar kısmında sözü edilen standart yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle elde edilen kağıt hamurlarının verim, viskozite, holoselüloz, selüloz, alfa selüloz %1 ve %5 NaOH'de çözünürlük değerleri tespit edilmiştir.



Etanol / su yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının hemiselüloz oranları, holoselüloz (A) ve selülozun (B) için belirlenen oranların birbirinden çıkarılması suretiyle hesaplanmıştır.

Etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal analiz sonuçları Tablo 17'de verilmiştir.

Tablo 17. Etanol /su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal analiz sonuçları (Kağıt hamuruna oranla hesaplanmıştır)

Pişirme no	Verim (%)*	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	DP	Holoselüloz A, (%)	Selüloz B, (%)	Hemiselüloz A-B, %	Alfa selüloz (%)	%1 NaOH Çöz. (%)	%5 NaOH Çöz. (%)
1	81.89	1742	2775	90.56	86.02	4.54	76.83	12.85	18.99
2	72.75	1536	2414	89.38	85.82	3.56	74.48	12.76	16.00
3	72.19	1502	2356	89.17	85.64	3.53	73.42	12.15	15.90
4	71.39	1366	2122	87.25	84.64	2.61	72.75	11.52	15.12
5	70.92	1142	1740	86.93	82.30	4.63	71.44	11.15	14.41
6	76.55	1572	2478	89.55	86.24	3.31	75.17	10.99	15.95
7	74.88	1520	2387	87.44	84.52	2.92	74.08	11.54	15.22
8	73.01	1314	2033	85.32	82.36	2.96	71.60	12.36	14.85
9	75.88	1248	1920	87.24	83.51	3.73	72.68	11.48	15.17

\* Hammaddeye oranla hesaplanmıştır.

Etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının öncelikle kappa numarası belirlenmeye çalışılmış olup, lif demetlerinin tam olarak açılmaması sebebiyle bu yöntem kullanılamamıştır. Daha sonra uygulanan klasik klason lignini yöntemi ile hamur içindeki lignin oranı tespit edilmeye çalışılmış ancak tespit edilen değerler hammadde bünyesinde bulunan orandan yüksek bulunmuştur. Modifiye edilerek uygulanan lignin tayini yöntemine göre tespit edilen değişik çözünürlük ve lignin içeriği değerleri Tablo 18'de belirtilmiştir.

Tablo 18. Etanol / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının lignin tayini sonuçları (Kağıt hamuruna oranla hesaplanmıştır)

Pişirme no	Sıcak su çöz. (%)		Aseton çözünürlüğü (%)		%17 NaOH çözünürlüğü (%)		Modifiye Klason Lignini (%)*	Klason Lignini (%)
	I. kademe	II. kademe	Nihai*	III. kademe	Başlangıç*			
1	1.99	3.06	4.99	23.35	27.17	3.41	10.25	
2	1.92	3.89	5.63	23.86	28.14	3.48	9.98	
3	1.77	4.52	5.72	23.85	28.21	3.74	9.68	
4	1.71	4.95	6.20	23.46	28.25	4.24	11.34	
5	1.58	5.25	6.95	24.65	28.46	4.52	-	
6	1.85	4.39	6.22	24.24	28.94	4.32	-	
7	1.81	4.02	5.82	24.16	28.52	3.97	-	
8	1.74	3.69	4.92	24.45	28.16	3.49	-	
9	1.52	5.30	6.73	23.68	28.67	4.35	-	

\*Başlangıçta kullanılan örnek miktarına oranla hesaplanmıştır.

### 3.1.4. Alkali Sülfid Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular

Kendir soymuk liflerinden alkali sülfid yöntemi kullanılarak elde edilen kağıt hamurlarının belirtilen standart yöntemlere göre verim, viskozite, holoselüloz, selüloz, alfa selüloz, %1 ve %5 NaOH'de çözünürlükleri belirlenmiş olup; elde edilen sonuçlar Tablo 19'da verilmiştir.

Alkali sülfid yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının hemiselüloz oranları önceden belirtilen standart yöntemlerle deneysel olarak tespit edilen holoselüloz (A) ve selüloz (B) oranlarının birbirinden çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

Tablo 19. Alkali sülfid pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal analiz sonuçları (Kağıt hamuruna oranla hesaplanmıştır)

Pişirme no	Verim (%)	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	DP	Holoselüloz (%)	Selüloz (%)	Hemiselüloz A-B, %	Alfa selüloz (%)	%1 NaOH Çöz. (%)	%5 NaOH Çöz. (%)
1	74.90	2204	3599	90.07	85.37	4.7	79.49	3.75	6.41
2	66.86	2049	3320	90.16	86.21	3.95	82.85	3.37	5.42
3	64.59	1696	2695	93.52	89.30	4.22	85.60	2.95	5.27
4	59.33	1258	1937	96.53	89.96	6.57	89.27	2.67	4.10
5	64.84	1894	3044	93.28	91.21	2.07	84.32	4.55	5.42
6	64.08	1568	2471	94.04	89.11	4.93	84.72	3.40	5.19
7	61.95	1360	2111	94.83	88.71	6.12	87.92	3.04	4.97
8	66.75	1960	3161	92.36	87.39	4.97	82.19	5.04	6.52
9	62.87	1506	2363	94.29	89.39	4.9	86.72	2.74	3.88

\*Toplam verimi ifade etmektedir.

Bu yöntemle elde edilen kağıt hamurlarının Kappa numarası tayini yapılmıştır. Ancak kağıt hamuru bünyesindeki lif demetlerinin tam olarak dağıtılamaması sebebiyle uygulanan yöntem gereği elde edilen sonuçlara şüphe ile bakılmıştır.

Alkali sülfite yöntemiyle kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının lignin içerikleri klasik klason yöntemi ile belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak, klasik yöntemle elde edilen bulgular hammadde bünyesindeki lignin içeriğinden daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle klasik klason ve modifiye edilen yöntemle göre belirlenen değişik çözünürlük deney sonuçları ile birlikte lignin içerikleri Tablo 20’de görülmektedir.

Tablo 20. Alkali sülfite pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının lignin tayini sonuçları (Kağıt hamuruna oranla hesaplanmıştır)

Pişirme no	Sıcak su çöz. (%)	Aseton çözünürlüğü (%)		%17 NaOH çözünürlüğü (%)		Modifiye Lignin (%)	Klason Lignini (%)
	I. kademe	II. kademe	Nihai	III. kademe	Başlangıç		
1	2.65	4.12	6.65	13.50	19.54	4.26	8.06
2	2.09	3.99	6.53	12.65	18.19	3.84	7.95
3	1.87	3.70	5.51	12.25	16.53	2.89	6.54
4	1.47	3.24	4.66	11.86	16.35	2.48	-
5	1.87	4.87	5.71	13.30	18.44	3.42	-
6	1.36	3.26	5.67	12.08	16.47	2.76	-
7	1.23	2.99	4.19	11.39	15.97	2.68	-
8	1.92	5.16	6.25	13.84	19.22	4.17	-
9	1.44	3.48	4.87	11.54	15.73	2.72	5.68

\*Başlangıçta kullanılan örnek miktarına oranla hesaplanmıştır.

### 3.1.5. Kantitatif Sakkarafikasyon Sonucunda Elde Edilen Bulgular

Hammadde, etil asetat / asetik asit / su, asetik asit / su (0.05/99.95, v/v), alkali sülfite (200 °C) ve etanol/su (40/60, 0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 180 °C, 90 dak., 5/1) pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamurları bünyesindeki sellobioz, glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz ve mannoz şeker birimlerinin oranları HPLC (High Performance Liquid Chromatography) sistemi kullanılarak kantitatif sakkarafikasyon yöntemi ile tespit edilmiştir. Burada analizi yapılan örneklerin bünyesindeki polisakkaritlerin saflık dereceleri belirlenmiştir. Belirtilen yöntemle göre örneklerin şeker analizleri yapılmış olup; elde edilen sonuçlar Tablo 21’de verilmiştir.

Tablo 21. Hammadde, etil asetat/asetik asit/su, asetik asit/su (0.05/99.95, v/v), alkali sülfite (200 °C) ve etanol/su (40/60, 0.25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 180 °C, 90 dak., 5/1) pişirmeleri sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının şeker analizi sonuçları (Kağıt hamuruna oranla hesaplanmıştır)

Şeker birimi	Hammadde	Etil asetat/asetik asit/su	Asetik asit/su	Alkalisülfite	Etanol/su
Sellobioz	4.16	0.61	1.03	2.33	1.76
Glukoz	69.3	86.18	89.73	93.83	87.33
Ksiloz	1.62	0.57	2.77	2.32	3.41
Galaktoz	1.95	1.23	1.66	0.99	2.24
Arabinoz	1.52	1.87	1.47	0.97	0.86
Mannoz	4.57	4.20	4.59	4.34	5.46
Toplam	83.12	94.67	101.26	104.78	101.08

### 3.2.Kristal Yapıya Ait Bulgular

#### 3.1.6. Kendir (*Cannabis sativa L.*) Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristal Yapılarına Ait Bulgular

##### 3.2.1.1. Kendir Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulgular

Kağıt hamuru elde edilirken hammadde olarak kullanılan kendir soymuk liflerinin kimyasal analizi sonucunda elde edilen ana hücre çeperi bileşenlerinden holoselüloz, selüloz ve alfa selülozun x-ışını difraksiyonu yöntemi kullanılarak bazı kristal yapı özellikleri belirlenmiştir. Bu özellikler örneklerin 101 (d<sub>1</sub>), 10-1 (d<sub>2</sub>), 002 (d<sub>3</sub>) ve 040 (d<sub>4</sub>) düzlemlerinden elde edilen yansımalar kullanılarak belirlenmiştir. Tespit edilen sonuçlar Tablo 22’de verilmiştir.

Tablo 22. Hammadde olarak kullanılan kendir soymuk liflerinin kimyasal bileşenlerinin bazı kristal yapı özellikleri

Kimyasal Bileşen	Kristallik Derecesi (%)		2θ (002)	FWHM (002)	d-space, nm (002)	Kristalit Boyutu, nm (002)
	X <sub>cr</sub>	k				
Hammadde	39.6	0.3	22.55	1.847	0.39398	4.1
Holoselüloz	47.6	0.5	22.65	1.539	0.39226	4.9
Selüloz	51.0	0.8	22.35	0.799	0.39746	4.55*
Alfa selüloz	53.6	1.3	21.70	1.041	0.40921	7.3

\*X-ışını ölçümleri sonucunda bulunan değer 9.1 nm’dir.

Bazı kaynaklarda x-ışını difraktometre yöntemi ile selüloz üzerine yapılan çalışmalar sonucunda kristalit boyutları belirlenirken yansımaların tek bir glukoz birimine ait olmadığı bazen bu yansımaların iki kristalit birimine ait olabileceği öne sürülmüştür [67]. Kendir soymuk liflerinden elde edilen selülozun kristalit boyutuna bakıldığında böyle bir durumun olabileceği göze çarpmaktadır. Buna göre selüloz için kristalit boyutu  $9.1/2 = 4.55$  nm olarak hesaplanmıştır.

### 3.2.1.2. Kendir Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulgular

Kendir (*Cannabis sativa L.*) soymuk liflerinin kimyasal bileşenlerinin, iki kristal düzlem arasındaki uzaklığı ifade eden d-space değerleri x-ışını difraktometre yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak oluşturulan z-ayırma fonksiyonu ile birlikte kristal birim hücrenin monoklinik ( $I_\alpha$ ) ya da triklinik ( $I_\beta$ ) olduğuna karar verilmiştir. Z fonksiyon değerinin sıfırdan küçük olması durumunda ortamda monoklinik yapının daha baskın halde bulunduğu, sıfırdan büyük olduğunda ise triklinik yapının ortamda daha yaygın halde bulunduğu kabul edilmiştir. Kendir soymuk liflerinin kimyasal bileşenlerinden x-ışını difraksiyonu yöntemi ile elde edilen d-space değerlerine uygulanan ayırma fonksiyonu aracılığıyla tespit edilen birim hücre tipleri Tablo 23'te verilmiştir.

Tablo 23. Kendir soymuk liflerinin kimyasal bileşenlerinin d-space değerleri ve z-ayırma fonksiyonu sonuçları

Örnek	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	z	Kristal yapı
Hammadde	0.60207	0.53844	0.39398	0.25900	-0.16829	$I_\beta$
Holoselüloz	0.59608	0.54336	0.39746	0.25900	-2.39576	$I_\beta$
Selüloz	0.59211	0.52730	0.39226	0.26013	-2.39576	$I_\beta$
Alfa selüloz	0.59409	0.53202	0.40921	0.25900	-1.70322	$I_\beta$

Kendir ve kimyasal bileşenlerin z ayırma fonksiyonuna göre belirlenen birim hücre tiplerinin boyutları Tablo 24'te verilmiştir.

Tablo 24. Kendir soymuk lifi ve kimyasal bileşenlerinin birim hücre boyutları

Örnek	a, (Å)	b, (Å)	c, (Å)	$\alpha, (^\circ)$	$\beta, (^\circ)$	$\gamma, (^\circ)$	V
Hammadde	8.29	10.32	7.95	-	83.22	-	674.19
Holoselüloz	7.96	10.41	7.90	-	83.37	-	649.69
Selüloz	8.15	10.41	7.98	-	84.70	-	674.09
Alfa selüloz	7.74	10.52	8.24	-	83.67	-	666.47



### 3.2.2. Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulgular

#### 3.2.2.1. Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulgular

Farklı asetik asit konsantrasyonlarında, aynı sıcaklık ve sürelerde kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının x-ışını analizleri sonucunda Ruland metoduna göre kristallik dereceleri ve Scherrer eşitliğine göre de kristalit boyutları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 25'de gösterilmiştir .

Asetik asit / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurları üzerinde tespit edilen sonuçlar incelendiğinde, kendir soymuk liflerinin kimyasal bileşenlerinde ortaya çıkan iki kristal birimine ait yansıma sonucunda 8 no'lu pişirmenin kristallik derecesi 10.2 nm olarak hesaplanmıştır. Ancak, bu değerin  $10.2 / 2 = 5.1$  nm olarak kabul edilmesi doğru olacaktır. Daha önce yapılan çalışmalar sırasında x-ışınlarının iki kristalit biriminden bir yansıma alabileceği ve bu yansımanın tek bir birime aitmiş gibi görünebileceği ortaya konmuştur [67,68].

Tablo 25. Asetik asit / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurunun bazı kristal yapı özellikleri

Pişirme no	Kristallik Derecesi (%)		2θ (002)	FWHM (002)	d-space, nm (002)	Kristalit Boyutu, nm (002)
	Xcr	k				
1	47.6	0.5	22.40	1.136	0.39658	6.7
2	51.2	0.8	22.75	1.394	0.39058	5.4
3	47.2	0.5	22.75	1.746	0.39056	4.3
4	47.6	0.6	22.70	1.447	0.39141	5.2
5	51.5	0.7	22.65	1.195	0.39226	6.3
6	50.5	0.8	22.50	1.346	0.39484	5.6
7	49.2	0.7	22.65	1.342	0.39226	5.6
8	49.5	0.7	22.80	0.744	0.38271	5.1*
9	50.7	0.6	22.75	1.494	0.39056	5.1
10	50.0	0.7	22.60	1.592	0.39312	4.8
11	50.6	0.8	22.50	1.495	0.39484	5.1
12	48.0	0.9	22.45	1.043	0.39510	7.3
13	47.3	0.7	22.55	1.499	0.39398	5.0
14	50.4	1.0	22.50	1.394	0.39484	6.9
15	54.6	1.2	22.60	1.092	0.39312	6.9

\*X-ışını ölçümleri sonucunda bulunan değer 10.2 nm'dir.



### 3.2.2.2. Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulgular

Asetik asit / su yöntemi kullanılması sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının x-ışını difraktometre yöntemi ile analizi sonucunda elde edilen d-space değerlerine uygulanan z ayırma fonksiyonu ile monoklinik ve triklinik kristal birim hücre tipleri tespit edilmiştir. Asetik asit / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının d-space değerleri aşağıda Tablo 26'de verilmiştir.

Tablo 26. Asetik asit / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının d-space değerleri ve z ayırma fonksiyonu sonuçları

Piştirme no	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	Z	Kristal yapı
1	0.59608	0.53844	0.39658	0.25872	-0,84943	$I_\beta$
2	0.59409	0.53202	0.39056	0.26013	-1,78619	$I_\beta$
3	0.59808	0.53521	0.39056	0.26013	-0,965	$I_\beta$
4	0.59409	0.53044	0.38554	0.25723	-1,77219	$I_\beta$
5	0.60009	0.52886	0.39226	0.26309	-1,30178	$I_\beta$
6	0.59221	0.53361	0.38971	0.25652	-1,73137	$I_\beta$
7	0.59808	0.54171	0.38554	0.26309	-0,7687	$I_\beta$
8	0.59608	0.53202	0.38971	0.25879	-1,41167	$I_\beta$
9	0.59409	0.53844	0.39056	0.26013	-1,32426	$I_\beta$
10	0.60623	0.54838	0.39312	0.26272	1,050348	$I_\alpha+I_\beta$
11	0.60623	0.53202	0.39484	0.25900	0,150464	$I_\alpha+I_\beta$
12	0.59409	0.55348	0.39571	0.26309	-0,37206	$I_\beta$
13	0.59409	0.55348	0.39398	0.25965	-0,16185	$I_\beta$
14	0.59409	0.53844	0.39484	0.25831	-1,09073	$I_\beta$
15	0.59409	0.54838	0.39312	0.26123	-0,64836	$I_\beta$

Z ayırma fonksiyonuna göre asetik asit / su pişirmesinden elde edilen kağıt hamurlarının birim hücre tipleri tespit edilmiştir. Birim hücre tipine bu şekilde karar verildikten sonra yine d-space değerlerini kullanmak suretiyle birim hücrenin eksen boyutları ve birbirlerine göre açıları hesaplanmıştır. Önceki bölümlerde belirtilen yöntemle göre belirlenen birim hücre boyutları Tablo 27'da verilmiştir.

Tablo 27. Asetik asit / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının birim hücre boyutları

Pişirme no	a, (Å <sup>0</sup> )	b, (Å <sup>0</sup> )	c, (Å <sup>0</sup> )	$\alpha_1$ ( <sup>0</sup> )	$\beta_1$ ( <sup>0</sup> )	$\gamma_1$ ( <sup>0</sup> )	V
1	8.09	10.32	7.97	-	84.18	-	662.33
2	8.09	10.41	7.86	-	83.69	-	657.97
3	8.20	10.38	7.86	-	83.64	-	664.81
4	8.05	10.29	7.89	-	83.52	-	648.58
5	8.09	10.29	7.91	-	82.77	-	653.71
6	8.01	10.26	7.93	-	84.05	-	648.35
7	8.26	10.52	7.88	-	84.33	-	682.62
8	8.14	10.52	7.85	-	83.49	-	667.87
9	8.19	10.41	7.85	-	84.37	-	666.25
10	8.49	10.54	7.92	93.86	84.08	92.72	702.56
11	8.17	10.54	7.98	94.09	82.38	92.59	680.21
12	8.32	10.52	7.93	-	85.94	-	692.78
13	8.36	10.52	7.90	-	85.94	-	693.12
14	8.10	10.33	7.94	-	84.37	-	661.11
15	8.30	10.33	7.89	-	85.41	-	674.03

### 3.2.3. Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulgular

#### 3.2.3.1. Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulgular

Etanol / su pişirmesi değişik alkol ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonları ile pişirme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Etanol / su pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının x-ışını analizleri yapılmış olup; Ruland metoduna göre kristallik dereceleri, Scherrer eşitliğinin kullanılması suretiyle de kristalit boyutları tespit edilmiştir. X-ışını difraktometre yöntemi sonucunda elde edilen veriler kullanılarak belirlenen bu özelliklere ait bulgular Tablo 28'de verilmiştir.

Tablo 28. Etanol / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurunun bazı kristal yapı özellikleri

Pişirme no	Kristallik Derecesi (%)		2 $\theta$ (002)	FWHM (002)	d-space, nm (002)	Kristalit Boyutu, nm (002)
	X <sub>cr</sub>	k				
1	46.0	0.2	22.50	1.289	0.39484	5.9
2	39.5	1.5	22.25	1.691	0.39922	4.5
3	43.9	1.3	22.40	1.329	0.39426	5.7
4	46.8	1.1	22.45	1.084	0.39571	7.0
5	51.0	1.3	22.50	1.139	0.39484	6.6
6	49.2	1.2	22.55	1.296	0.39626	5.8
7	47.8	1.4	22.65	1.744	0.39226	4.3
8	48.2	1.6	22.50	1.289	0.39571	5.9
9	42.6	1.2	22.75	1.763	0.39256	4.1

### 3.2.3.2. Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulgular

Etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının x-ışını analizleri sonucunda belirlenen d-space değerlerine uygulanan z ayırma fonksiyonu ile birlikte kristal birim hücreleri monoklinik ve triklinik yapı olarak iki kısma ayrılmıştır. Ayırma fonksiyonunda kullanılan d-space değerleri 101, 10-1, 002 ve 040 yansıma düzlemlerinden elde edilmiştir. Bu değerler ve z ayırma fonksiyonu sonuçları ile birlikte birim hücre tipleri Tablo 29'da verilmiştir.

Tablo 29. Etanol / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının d-space değerleri ve z ayırma fonksiyonu sonuçları

Pişirme no	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	Z	Kristal yapı
1	0.61460	0.54336	0.39484	0.25976	2,155789	I <sub><math>\alpha</math></sub> +I <sub><math>\beta</math></sub>
2	0.60623	0.55177	0.39922	0.25795	1,703929	I <sub><math>\alpha</math></sub> +I <sub><math>\beta</math></sub>
3	0.61460	0.54669	0.39226	0.25879	2,425568	I <sub><math>\alpha</math></sub> +I <sub><math>\beta</math></sub>
4	0.61888	0.54007	0.39571	0.26123	2,465718	I <sub><math>\alpha</math></sub> +I <sub><math>\beta</math></sub>
5	0.59409	0.55007	0.39484	0.26160	-0,52804	I <sub><math>\beta</math></sub>
6	0.59808	0.54838	0.39658	0.26123	-0,00859	I <sub><math>\beta</math></sub>
7	0.60623	0.53844	0.39226	0.25759	0,672539	I <sub><math>\alpha</math></sub> +I <sub><math>\beta</math></sub>
8	0.60212	0.53775	0.39571	0.25759	0,061416	I <sub><math>\alpha</math></sub> +I <sub><math>\beta</math></sub>
9	0.61038	0.53682	0.39056	0.25896	1,054422	I <sub><math>\alpha</math></sub> +I <sub><math>\beta</math></sub>

Z ayırma fonksiyonuna göre belirlenen birim hücre tiplerinin boyutları ve eksenler arasındaki açılar tespit edilmiştir. Bu fonksiyonun 101, 10-1, 002, ve 040 yansıma düzlemlerinden belirlenen  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  ve  $d_4$  d-space değerlerine uygulanması sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 30'da sunulmuştur.

Tablo 30. Etanol / su pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının birim hücre boyutları

Pişirme no	a, (Å)	b, (Å)	c, (Å)	$\alpha$ , (°)	$\beta$ , (°)	$\gamma$ , (°)	V
1	8.49	10.36	7.96	91.85	83.07	86.69	693.14
2	8.41	10.35	8.02	91.61	84.72	86.30	692.75
3	8.44	10.34	8.04	91.56	83.40	86.69	695.64
4	8.46	10.33	7.99	91.36	82.26	88.26	691.42
5	8.29	10.44	7.91	-	85.62	-	682.89
6	8.30	10.44	7.92	-	84.49	-	684.21
7	8.33	10.31	7.90	91.83	83.20	90.67	673.93
8	8.63	10.32	7.93	90.19	81.43	93.57	697.65
9	8.41	10.31	7.88	89.47	82.65	89.84	676.66

### 3.2.4. Alkali Sülfite Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulgular

#### 3.2.3.1. Alkali Sülfite Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulgular

Bu çalışma bünyesinde asetik asit / su ve etanol / su pişirmesi gerçekleştirilmiş olup, üçüncü olarak alkali sülfite pişirmesi yapılmıştır. Alkali sülfite pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının x-ışını toz difraktometre yöntemi ile elde edilen analiz sonuçlarından faydalanılarak bazı kristal yapı özellikleri ( kristallik derecesi, kristalit boyutu, d-space gibi) belirtilen yöntemlere göre tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 31'de verilmiştir.

Tablo 31. Alkali sülfite pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurunun bazı kristal yapı özellikleri

Pişirme no	Kristallik Derecesi (%)		2θ (002)	FWHM (002)	d-space, nm (002)	Kristalit Boyutu, nm (002)
	X <sub>cr</sub>	k				
1	47.7	0.6	22.70	1.391	0.39141	5.4
2	51.9	0.8	22.55	1.436	0.39383	5.3
3	53.4	0.6	22.35	0.799	0.39056	7.1
4	54.6	0.6	22.55	0.999	0.40280	7.6
5	42.4	1.0	22.65	1.348	0.39226	5.6
6	39.7	1.4	22.80	1.392	0.38971	5.4
7	45.9	1.5	22.70	1.296	0.39141	5.8
8	49.8	0.9	22.45	1.436	0.40011	5.3
9	39.9	1.1	22.35	1.326	0.39141	7.6

### 3.2.4.1. Alkali Sülfite Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulgular

Alkali yöntemle elde edilen kağıt hamurlarının x-ışını ile analizi sonucunda belirlenen d-space değerlerine ayırma fonksiyonu uygulanarak, örnekler monoklinik ve triklinik birim hücre olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Alkali sülfite yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının d-space değerleri ve z ayırma fonksiyonu sonuçları Tablo 32’de gösterilmiştir.

Tablo 32. Alkali sülfite pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının d-space değerleri ve z ayırma fonksiyonu sonuçları

Pişirme no	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	z	Kristal yapı
1	0.60212	0.55348	0.39141	0.26049	0,935936	I <sub>α</sub> +I <sub>β</sub>
2	0.60083	0.55177	0.39658	0.25987	1,843415	I <sub>α</sub> +I <sub>β</sub>
3	0.59608	0.54838	0.39056	0.26728	-0,80088	I <sub>β</sub>
4	0.62104	0.52575	0.40280	0.26158	1,830419	I <sub>α</sub> +I <sub>β</sub>
5	0.60830	0.54171	0.39226	0.26123	0,966888	I <sub>α</sub> +I <sub>β</sub>
6	0.59608	0.54502	0.38871	0.25987	-0,56374	I <sub>β</sub>
7	0.59608	0.53361	0.39141	0.26309	-1,56645	I <sub>β</sub>
8	0.61038	0.52886	0.40011	0.26347	0,307356	I <sub>α</sub> +I <sub>β</sub>
9	0.60835	0.52775	0.39658	0.26123	0,029926	I <sub>α</sub> +I <sub>β</sub>

d-space değerlerine uygulanan ayırma fonksiyonu ile belirlenen monoklinik ve triklinik yapılara göre pişirme örneklerinin birim hücre boyutları Tablo 33'de verilmiştir.

Tablo 33. Alkali sülfite pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının birim hücre boyutları

Pişirme no	$a_1$ (Å)	$b_1$ (Å)	$c_1$ (Å)	$\alpha_1$ (°)	$\beta_1$ (°)	$\gamma_1$ (°)	V
1	8.59	10.49	7.86	88.38	85.37	96.25	701.57
2	8.19	10.43	7.93	88.31	83.69	91.93	672.36
3	8.31	10.36	7.86	-	85.54	-	674.86
4	8.11	10.44	8.18	93.32	80.46	90.93	681.54
5	8.42	10.46	7.91	92.31	83.39	89.44	690.64
6	8.35	10.45	7.82	-	84.86	-	680.34
7	8.13	10.52	7.87	-	83.67	-	669.73
8	8.08	10.56	8.09	91.19	81.77	92.39	681.01
9	8.50	10.55	7.94	90.67	83.65	95.24	705.67



## 4. İRDELEME

### 4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi

#### 4.1.1. Kendir (*Cannabis sativa L.*) Soymuk Liflerinin Kimyasal Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Kağıt hamuru üretiminde hammadde olarak kullanılan kendir soymuk liflerinin kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde; elde edilen bulguların karakteristik özellikte olduğu görülmektedir. Özellikle; holoselüloz, selüloz ve lignin oranlarının kağıt hamuru üretiminde kullanılan diğer hammadde kaynaklarına (ibrelili ağaç odunları, yapraklı ağaç odunları ve yıllık bitkiler gibi) göre farklı olduğu Tablo 34 incelendiğinde görülmektedir.

Tablo 34. Kendir soymuk liflerinin kağıt üretiminde kullanılan diğer hammadde kaynaklarıyla ana hücre çeperi bileşenleri açısından karşılaştırılması

Hammadde	Holoselüloz A, %	Selüloz B, %	Hemiselüloz* A-B, %	Lignin %	Kaynak
Kendir soymuk lifi	86.93	71.41	15.52	6.59	Tespit
Kendir odunsu öz kısım	60	40	20	22	74
İbrelili ağaç odunu	67-75	40-45	27-30	26-34	16
Yapraklı ağaç odunu	70-80	38-49	32-31	23-30	1
Pamuk	-	95-99	-	-	1
Ramie	-	87-91	-	-	10
Buğday sapı ( <i>T. aestivum L.</i> )	71.9	48.0	23.9	15.7	16
Buğday sapı ( <i>T. aestivum L.</i> )	74.86	48.9	25.96	15.47	103

\*Hemiselüloz = Holoselüloz - Selüloz olarak hesaplanmıştır.

Kendir soymuk lifleri, ibrelili ve yapraklı ağaç odunu ve kendirin odunsu öz kısmıyla holoselüloz ve selüloz bileşenleri açısından karşılaştırıldığında, bu oranların kendir soymuk liflerinde odun türlerinden ve kendirin öz kısmından daha yüksek; ancak, pamuk ve ramieden daha düşük olduğu görülmektedir. Kendir soymuk lifleri bünyesinde bulunan lignin bileşeninin pamuk ve ramie hariç diğer hammadde kaynakları ile karşılaştırıldığında oldukça az oranda olduğu görülmektedir. Tespit edilen bu oranlara bakıldığında kendir soymuk liflerinin kağıt hamuru yapımı için uygun bir kaynak olduğunu söylemek mümkündür.

Tablo 34’de belirtilen örneklerin hemiselüloz içeriği deneysel çalışmalarla tespit edilen holoselüloz ve selüloz oranlarının farkının alınmasıyla hesaplanmıştır. Bu değerlere bakıldığında kendir soymuk liflerinin hemiselüloz içeriğinin diğerlerine oranla düşük olduğu görülmektedir. Bilindiği üzere, hemiselülozlar kimyasal yapısı gereği selülozdan daha çok su emer ve şişer. Bu özelliği sebebiyle su içinde liflerin daha kolay şişmesini sağlayarak dövmenin etkisini artırır ve kolaylaştırır. Ayrıca, kağıdın kurutulması sırasında hidrojen bağları oluşturarak kağıda sağlamlık kazandırır. Hemiselülozca zengin olan kağıt hamurları kopma ve patlama direnci yüksek kağıtlar verirler. Ancak hemiselüloz oranının yüksek oluşunun kağıt hamurunda süzülme problemine neden olduğunu da belirtmek gerekir (16,22). Bu açıdan bakıldığında kendir soymuk liflerinin zor dövülmesinin sebebi olarak kendir soymuk liflerinin doğal yapısında hemiselüloz oranının düşük olması ve kağıt hamuru üretimi sürecinde kendir soymuk lifi bünyesinde zaten az oranda bulunan hemiselülozların bir kısmının uzaklaştırılması gösterilebilir. Endüstriyel uygulamalarda kendir soymuk liflerinin ve yapraklı ağaç odunu hamurları karıştırılarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi ise hem dövmeyi kolaylaştırmak hem de üretilen kağıdın kopma ve patlama özelliklerini iyileştirmektir.

Kendir soymuk liflerinin çözünürlük değerleri ibrelî, yapraklı ağaç odunları ve yıllık bitkilerle Tablo 35’de olduğu gibi karşılaştırılmıştır [1,16].

Tablo 35. Kendir soymuk liflerinin kağıt üretiminde kullanılan diğer hammadde kaynaklarıyla çözünürlük açısından karşılaştırılması

Hammadde	Alkol benzen, %	Sıcak su, %	%1 NaOH, %	Kaynak
Kendir soymuk lifi	4.23	9.06	29.55	Tespit
İbrelî ağaç odunu	2.3-13.5	1.1-13.8	8-19	1
Yapraklı ağaç odunu	0.4-4.7	0.6-12.8	11-22	1
Buğday sapı ( <i>T. Aestivum L</i> )	5.3	10.5	40.1	16
Buğday sapı ( <i>T. Aestivum L</i> )	4.9	13.3	41.9	103

Kendir soymuk liflerinin çözünürlük sonuçları kağıt hamuru üretiminde kullanılan diğer hammadde kaynakları için geçerli olan sonuçlarla karşılaştırıldığında ibrelî ve yapraklı ağaç odunlarından yüksek; ancak, buğday saplarından düşük olduğu Tablo 35’e bakıldığında görülmektedir. Bu çözünürlük miktarlarında kendir soymuk liflerinin yapısında ana hücre çeperi bileşenleri dışında yer alan maddelerin miktarları da büyük

önem taşıdığı gibi yıllık bitkilerin morfolojik yapıları da etkili olmaktadır. Örneğin buğday samanının alkali delignifikasyonunda pişirme sıcaklığı 100°C'ye varınca buğday sapı lignininde %60-70, 160 °C'de ise %90 delignifikasyon oranına ulaşılmaktadır. Ladinde ise 140 °C'ye kadar delignifikasyon oranı sadece %20, 170 °C'de ise %80 delignifikasyon oranına ulaşılmaktadır. Ayrıca sülfat metodu için buğday samanının aktivasyon enerjisi 3571 j/mol, kavak için 6762 j/mol ve ladin için 7619 j/mol'dür. Görüldüğü gibi buğday samanının aktivasyon enerjisi ladin için gerekli olan enerjinin yarısından daha azdır [104].

Buğday samanı lignini oda sıcaklığında %1 NaOH çözeltisiyle %63 oranında çözünür. Alkalen çözünürlük buğday samanının morfolojisine , saman ligninin molekül ağırlığına ve dağılımına , fonksiyonel gruplara ve hemiselülozların bağ yapılarına bağlıdır [104].

Ayrıca çözünürlük ve desilikasyon üzerine yapılan bir çalışmada buğday sapsarı 80 °C'de %1 NaOH ile üç aşamalı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen çözünürlük değerleri birinci kademedede %11.1, ikinci kademedede %14.1 ve üçüncü kademedede %17.4 olarak tespit edilmiştir [105]

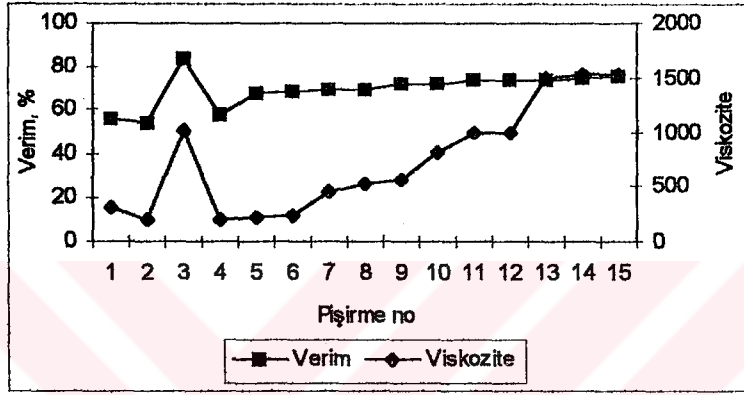
#### **4.1.2. Asetik Asit / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

##### **4.1.2.1. Asetik Asit / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Viskozite Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Kendir soymuk lifi kullanmak suretiyle değişik asetik asit konsantrasyonlarında, sıcaklık ve kimyasal madde ilavesi ile 15 adet pişirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerinin irdelenmesi bu bölümde yapılmıştır.

Etil asetat / asetik asit / su pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurunun verim değeri %55.41 olarak tespit edilmiştir. Pişirme şartları sabit tutularak etil asetat ilave edilmeden gerçekleştirilen pişirme sonucunda %1.08'lik bir düşüş ile verim %54.33

olmuştur. Bu sonuca göre etil asetatın selülozun üzerinde koruyucu özelliği olduğunu söylemek mümkündür. 130 °C’de yapılan pişirmede ise en yüksek verim değeri (%84.06) elde edilmiştir. Bu durumu pişirme sıcaklığının düşmesine bağlı olarak hammadde bünyesindeki karbonhidratların yüksek sıcaklıklara göre daha az zarar görmesiyle açıklamak mümkündür. Sonuçlara bakıldığında; asetik asit konsantrasyonu azaldıkça verim değerinin arttığı görülmektedir. Bu durum Şekil 19’de daha açık biçimde verilmiştir.



Şekil 19. Asetik asit / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler

Şekil 18’de görüldüğü üzere; gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda verim değerleri ile viskozite değerleri karşılaştırıldığında aynı eğilim belirlenmiştir. Asetik asit / su pişirmesine ilave edilen etil asetat viskoziteyi belirli bir dereceye kadar koruduğu tespit edilmiştir. Yine asetik asit konsantrasyonu azaldıkça viskozite değerlerinin iyileştiği görülmüştür.

Değişik hammadde kaynakları kullanmak suretiyle mineral asitlerle yapılan pişirme işlemleri sonucunda farklı özelliklere sahip kağıt hamurları elde edilmiştir. Daha önceki çalışmalarda değişik koşullarda gerçekleştirilen asetik asit / etil asetat ve sadece asetik asidin kullanıldığı pişirmelerden elde edilen kağıt hamurlarının verim değerleri ve kappa numaraları Tablo 36’da verilmiştir [106].

Tablo 36. Mineral asitlerin kullanıldığı pişirme yöntemleriyle değişik hammadde kaynaklarından elde edilen kağıt hamurlarının kappa numarası ve verim değerleri

Çözücü	Asit konsantrasyonu %	Katalizörler	Çözelti/hammadde	Kullanılan hammadde	Pişirme sıcaklığı °C	Kappa no / Verim
Asetik asit /Etil asetat	26-33/33-49	-	-	Kavak	165-170	8-11/%48
Asetik asit	50-95	- HCl	4-8/1	Kavak Ladin	110-220	10-30/%52-55 16/%46

%80 konsantrasyonda asetik asit ile birlikte kayın odunu kullanılarak elde edilen kağıt hamurlarının verim değeri %45-49 olarak belirlenmiştir [107, 108].

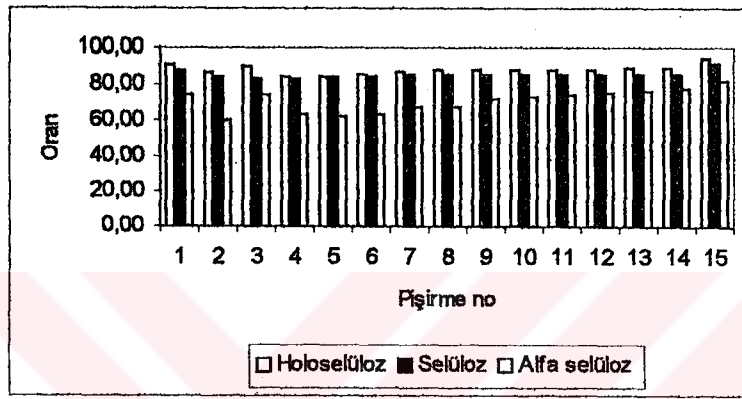
Tablo 36'ya bakıldığında, kendir soymuk liflerinden etil asetat / asetik asit yöntemiyle elde edilen kağıt hamurunun verimi yukarıda belirtilen şartlarda üretilen kavaktan elde edilen kağıt hamurunun veriminden yüksek bulunmuştur. Asetik asit yöntemiyle kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının verim değerleri ise %80 asetik asit konsantrasyonunda kayından elde edilen kağıt hamurunun veriminden ve Tablo 36'da belirtilen şartlarda kavak ve ladinden elde edilen kağıt hamurlarının verimlerinden yüksek bulunmuştur.

Daha önceden yapılan bir çalışmada kendir soymuk liflerinden soda-oksijen yöntemiyle, değişik şartlarda elde edilen kağıt hamurlarının viskozite değerlerinin 1100-2320 cm<sup>3</sup>/g arasında değiştiği belirlenmiştir [11]. Bu çalışma kapsamında asetik asit ile % 0-33.3 arasında değişen konsantrasyonlarda yapılan pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının viskozite değerleri ise 1533-1950 cm<sup>3</sup>/g arasında değişmektedir. Bu durumda kendir soymuk lifleri bünyesindeki selülozun asidik koşullarda, alkali koşullara göre daha fazla zarar gördüğünü söylemek mümkündür.

#### 4.1.2.2. Asetik Asit / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Holoselüloz, Selüloz ve Alfa Selüloz Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Standart yöntemlere göre gerçekleştirilen ana hücre çeperi bileşenlerine ait veriler Tablo 15'te gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde etil asetat / asetik asit / su pişirmesi

sonucunda holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerleri aynı şartlarda etil asetat ilavesi yapılmayan pişirmelere göre yüksek olduğu anlaşılmıştır. Asetik asit konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte bu üç bileşenin oranlarında artış tespit edilmiştir. Bu durumu hammadde bünyesindeki karbonhidratların asit ile yüksek sıcaklıklarda muamelesi sonucunda degrade olmasına bağlamak mümkündür. Asetik asit / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamuru bünyesindeki holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz oranlarındaki değişme Şekil 20’de gösterilmiştir.



Şekil 20. Asetik asit / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının bünyesindeki holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerlerindeki değişmeler

Holoselüloz oranı ile selüloz oranının farkının alınmasıyla hesaplanan hemiselüloz miktarının kağıt hamuru bünyesinde çok düşük oranda bulunduğu Tablo 15’e bakıldığında görülmektedir. Bu durum hamurun dövülmesi ve elde edilecek hamurun mekaniksel özellikleri üzerinde etkili olacaktır [22].

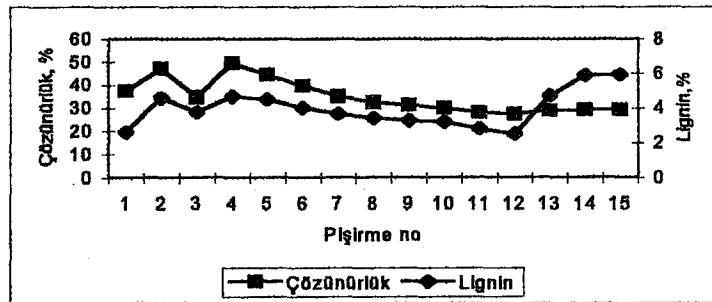
Etil asetat ilavesi yapıldığında kağıt hamurunun %1’lik NaOH çözünürlüğü %14.64 olarak hesaplanırken, %5’lik NaOH çözünürlüğü %7.95’lik bir artışla %22.59 olmuştur. Bu durum artan alkali konsantrasyonu ile birlikte düşük molekül ağırlığına sahip karbonhidratların daha fazla çözünmesine bağlıdır. Aynı şartlarda etil asetat ilavesi yapılmadan gerçekleştirilen pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurunun %1’lik NaOH çözünürlüğü %19.97 olarak tespit edilirken, %5’lik NaOH çözünürlüğü ise %26.40 bulunmuştur. Asetik asit konsantrasyonunun düşmesiyle birlikte hem %1 hem de %5’lik NaOH çözünürlüğünde azalma olduğu tespit edilmiştir.



#### 4.1.2.3. Asetik Asit / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Lignin Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Bu çalışma sırasında kağıt hamuru bünyesinde kalan lignin miktarı belirlenmesi için öncelikle kappa numarası tayini yapılmaya çalışılmıştır. Ancak lif demetlerinin tam olarak dağılmaması sebebiyle sağlıklı sonuçlar elde etmek mümkün olmamıştır. Bunun üzerine kağıt hamuru bünyesindeki lignin klasik klason yöntemi kullanılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Ancak bulunan değerler Tablo 16'da görüleceği üzere hammadde bünyesinde tespit edilen lignin oranından daha yüksek oranda bulunmuştur. Bu sonuçlar göz önüne alınarak daha önceden gerçekleştirilen çalışmaya göre lignin tayini modifiye edilmiştir. Bu konuda yapılan literatür çalışmaları dikkate alınarak örnekler öncelikle sıcak su, aseton ve %17'lik NaOH çözünürlük işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu üç kademeli işlemten sonra elde edilen örneğin bünyesindeki lignin içeriği klason lignini yöntemi ile tespit edilmiştir. Elde edilen oran başlangıçta kullanılan tam kuru örnek miktarına bölünerek kağıt hamuru içerisinde bulunan lignin miktarı hesaplanmıştır.

Lignin tespitinde örneğe uygulanan çözünürlük deneyleri sonucunda başlangıca oranla en yüksek lignin değeri %4.56 ile 16.5 / 83.5 oranında karıştırılmış asetik asit / su pişirmesinden elde edilmiştir. Bu oran asetik asit konsantrasyonunun azaltılmasıyla birlikte düşme göstermiştir. Lignin oranları incelendiğinde en düşük değer %2.52 ile 0.05 / 99.95 oranında karıştırılmış asetik asit / su pişirmesinden elde edilmiştir. Bir diğer düşük değer ise etil asetat ilaveli pişirmede sağlanmıştır. Pişirme çözeltilisindeki asit oranının artmasıyla paralel olarak gelişen lignin çökmesine bağlı olarak yüksek asetik asit konsantrasyonlu pişirmelerde lignin içeriği yüksek bulunmuştur. Asetik asit / su pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamuru bünyesindeki lignin oranlarındaki değişme Şekil 21'de verilmiştir.



Şekil 21. Asetik asit / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişmeler

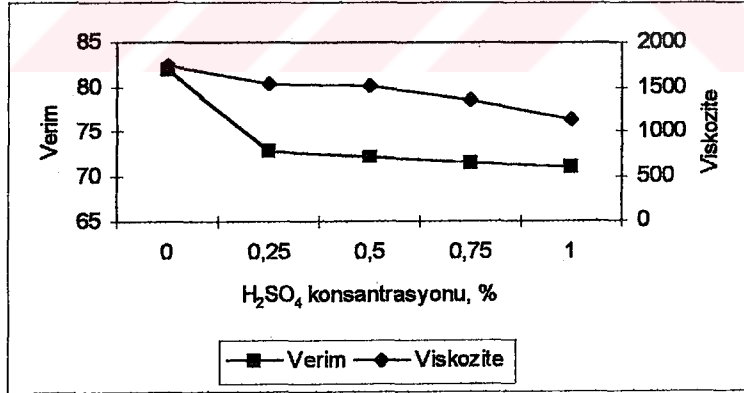
Asetik asit konsantrasyonunun % 0.05'in altına indirilmesiyle birlikte lignin oranının artması delignifikasyon işleminin tam olarak gerçekleşemediğini göstermektedir. Aynı durum pişirme sıcaklığının 130 °C alındığı zamanda ortaya çıktığı elde edilen veriler incelendiğinde görülmektedir.

Tablo 36'da belirtilen şartlarda gerçekleştirilen etil asetat / asetik asit pişirmesi sonucunda kavaktan elde edilen kağıt hamurunun lignin içeriği yaklaşık olarak %1.2-1.65 arasında tespit edilmiştir. Kendir soymuk liflerinden etil asetat / asetik asit yöntemiyle elde edilen kağıt hamurunda ise lignin içeriği %2.59 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca kendir soymuk liflerinden %0-33.3 asetik asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının lignin içeriklerinin %2.52-5.92 arasında değiştiği belirlenmiştir. Yine Tablo 36'da belirtilen şekilde %50-95 konsantrasyonda asetik asit yöntemiyle, 110°C ve 220°C'de kavak odunundan elde edilen kağıt hamurlarının lignin içeriği yaklaşık olarak %1.5-4.5 arasında bulunurken, ladin için bu değer %2.4 olarak belirlenmiştir [106]. Kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının lignin içerikleri Tablo 36'da belirtilen şartlarda kavak ve ladin odunlarından elde edilen kağıt hamurlarıyla karşılaştırıldığında yüksek olduğu görülmektedir. Sözü edilen hammaddelerin bünyesinde bulunan lignin içerikleri incelendiğinde ise asetik asit yönteminin kendir soymuk liflerindeki lignini uzaklaştırmada etkin olmadığı söylenebilir. Bu durumda ise kağıt hamuru eldesinde kullanılan hammaddelerin morfolojik yapılarından kaynaklandığı söylemek mümkündür. Ayrıca, çam ve kavak odunu kullanmak suretiyle gerçekleştirilen asetik asit pişirmeler sırasında ligninin kondenzasyon reaksiyonları oluştuğu belirlenmiştir [107].

### 4.1.3.Etanol / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

#### 4.1.3.1.Etanol / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Viskozite Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

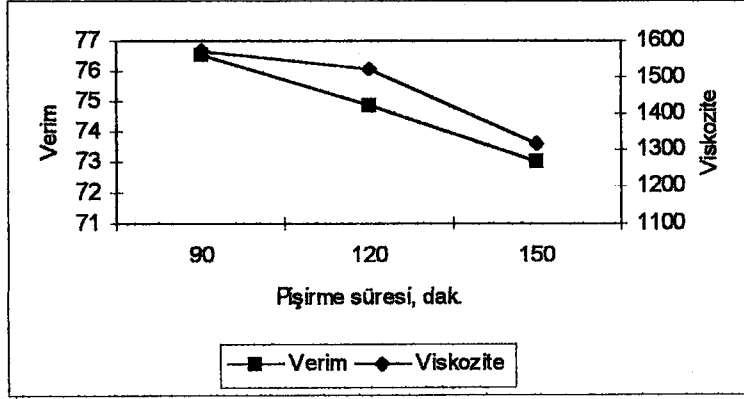
Etanol / su oranı , sülfirik asit konsantrasyonu ve pişirme süreleri değiştirilerek toplam dokuz adet organosolv pişirmesi gerçekleştirilmiştir. Bu pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının verim değerleri Tablo 17'incelendiğinde en yüksek verim değeri asit katalizörü ilave edilmemiş , 50 / 50 oranında karıştırılmış etanol / su pişirmesinden sağlanmıştır. Pişirme ortamına farklı konsantrasyonlarda  $H_2SO_4$  ilave edilmesi kağıt hamuru bünyesindeki karbonhidratların degrade olmasına sebep olmuş ve verim değeri %9-10 oranında düşmüştür. Etanol / su pişirmesine asit katalizörü ilave edilmesiyle viskozitede de azalma görülmüştür. Ancak, bu azalma verim değerlerinde olduğu kadar keskin ve belirgin değildir. Etanol / su pişirmesinde  $H_2SO_4$  katalizörü kullanılmasıyla birlikte elde edilen kağıt hamurlarının verim değerlerinde ve viskozitelerindeki değişme Şekil 22'de gösterilmiştir.



Şekil 22. Farklı konsantrasyonlarda  $H_2SO_4$  ilavesiyle gerçekleştirilen etanol / su pişirmesinden elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler (Etanol/su oranı, 50/50; 180 °C; 120 dak.)

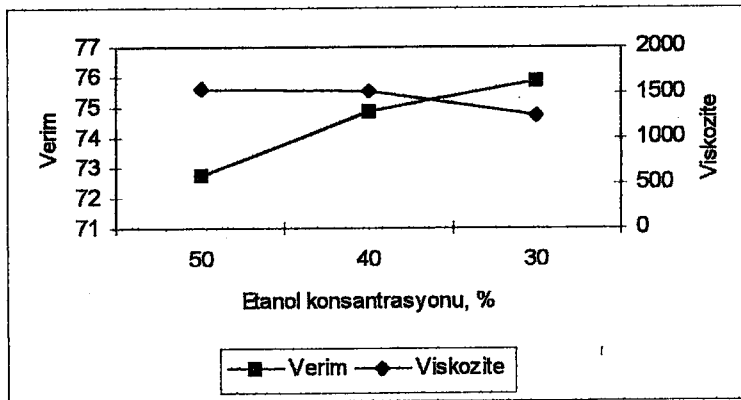
Etanol / su karışımının , 40 / 60;  $H_2SO_4$  oranının % 0.25 olduğu pişirme şartları hammaddeye farklı sürelerde uygulanmış olup, bu şartlarda pişirme süresinin artmasıyla birlikte kağıt hamuru veriminin azaldığı belirlenmiştir. Yine aynı şekilde pişirme

süresinin artmasına bağlı olarak viskozite değerlerinin azaldığı Şekil 23'e bakıldığında görülmektedir.



Şekil 23. Farklı sürelerde gerçekleştirilen etanol / su pişirmesinin elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler (Etanol/su oranı, 40/60; 180 °C; %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Sıcaklık, süre ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör oranlarını sabit tutmak suretiyle farklı etanol / su oranları kullanılmasıyla gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının etanol oranının azalmasıyla verim değerlerinin arttığı ancak viskozite değerlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Verim ve viskozite değerlerinde etanol oranına bağlı olarak meydana gelen değişimler Şekil 24'de gösterilmiştir



Şekil 24. Farklı etanol / su konsantrasyonlarında gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler (120 dak.; 180 °C; %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Literatürlerde etanol / su pişirmeleri ile ilgili kaynaklar araştırıldığında bu yöntemin kağıt hamuru üretiminde kullanılan diğer yöntemlere göre daha yüksek verim değerleri sağladığı; bu durumun sonucunda alkolün selülozu degradasyona karşı koruması ve kağıt hamuru bünyesinde karbonhidratların daha iyi tutunmasını sağlamasından ileri geldiği belirtilmiştir [108]. Farklı hammadde kaynaklarından ve koşullarda etanol/ su yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının kapa numarası ve verim değerleri Tablo 37'de verilmiştir [106]

Tablo 37.Etanol / su pişirmesiyle değişik kaynaklardan elde edilen kağıt hamurlarının kapa numarası ve verim değerleri

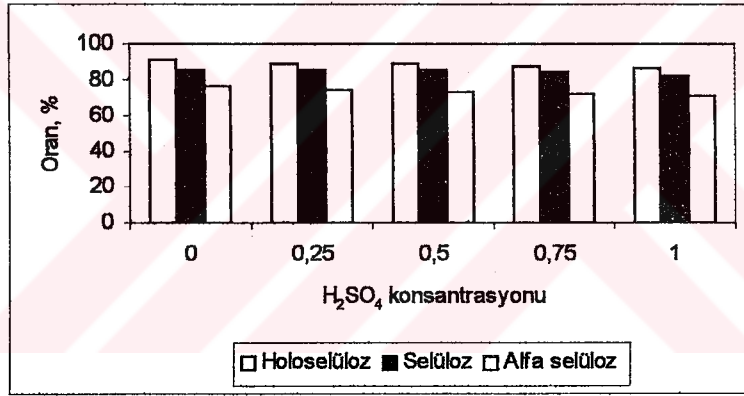
Çözücü	Etanol konsantrasyonu %	Katalizörler	Çözelti/ hammadde	Kullanılan hammadde	Pişirme sıcaklığı °C	Kappa no / Verim
Etanol	40-60	- HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> , NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> Antrakinin Metilantrakinin	6-15/1	Kayın Kavak Huş Ladin	120-240	44/%48 27-36/%53-58 29-38/%49-52 85/%56

Farklı etanol konsantrasyonlarında, asit ilavelerinde ve pişirme sürelerinde kendir soymuk liflerine uygulanan etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının verim değerlerinin Tablo 37 ile karşılaştırıldığında yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum kendir soymuk liflerinin doğal haldeki hücre çeperi bileşenlerinin oranıyla yakından ilişkilidir.

Kendir soymuk liflerinden soda-oksijen yöntemiyle değişik şartlarda elde edilen kağıt hamurlarının viskozite değerlerinin 1100-2320 cm<sup>3</sup>/g arasında değiştiği belirlenmiştir [11]. Bu çalışma kapsamında etanol / su yöntemiyle kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının viskozite değerleri ise 1314-1742 cm<sup>3</sup>/g arasında hesaplanmıştır. Sonuçlarına bakıldığında organosolv yöntemiyle kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının viskozite değerleri soda-oksijen yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarından düşük bulunmuştur. Ancak etanol/ su yöntemiyle önceki bölümlerde belirtilen şartlarda üretilen kağıt hamurlarının viskozite değerleri daha dar bir aralıkta değişmiştir. Bu durum pişirme koşullarından çok pişirme kimyasallarının türünün DP ve viskozite üzerine etkide bulunduğu göstermektedir.

#### 4.1.3.2. Etanol / Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Holoselüloz, Selüloz ve Alfa Selüloz Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Değişik  $H_2SO_4$  konsantrasyonlarında gerçekleştirilen etanol/su (50/50, v/v,  $180^\circ C$ , 120 dak.) pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının bünyesindeki holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerleri belirlenmiş olup Tablo 17’de gösterilmiştir. Tabloya göre asit katalizörü konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kimyasal bileşenlerin oranları bir miktar azalmıştır. Aynı şekilde %1 ve %5’lik NaOH çözünürlük deneyleri sonucunda da belirli azalma tespit edilmiştir. Pişirme ortamına  $H_2SO_4$  ilave edilmesiyle birlikte kağıt hamuru bünyesindeki ana hücre çeperi bileşenlerinin oranlarındaki değişme Şekil 25’te verilmiştir.



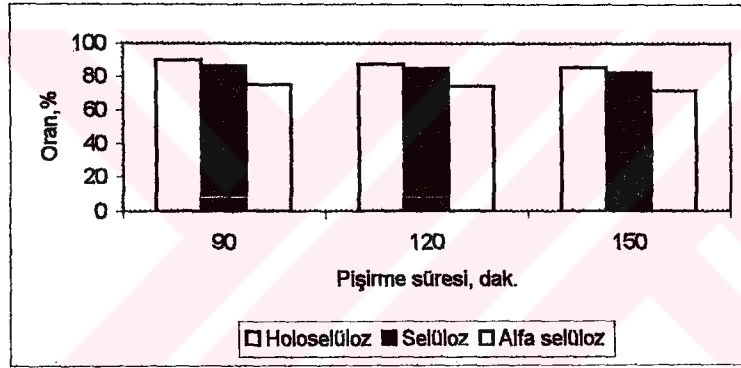
Şekil 25. Farklı konsantrasyonlarda  $H_2SO_4$  ilavesiyle gerçekleştirilen etanol / su pişirmesinden elde edilen kağıt hamurlarının yapısındaki holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerlerindeki değişmeler (Etanol/su oranı, 50/50;  $180^\circ C$ ; 120 dak.)

Farklı konsantrasyonlarda asit katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının hemiselüloz oranları, holoselüloz ve selüloz oranlarının birbirinden çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Bu şekilde belirlenen oranlara bakıldığında; asit katalizörü oranının artmasıyla birlikte hemiselüloz oranının azaldığı tespit edilmiştir. Ancak %1 sülfürik asit kullanıldığında bu oranın daha da düşmesi beklenirken, hemiselüloz oranı artmıştır. Bunun nedeni hemiselüloz oranı hesaplanırken çıkarma işlemi sırasında kullanılan holoselüloz ve selüloz oranları incelendiğinde görülecektir. Çünkü etanol / su pişirmesi sırasında kullanılan asit katalizörünün



konsantrasyonun artmasıyla birlikte holoselüloz ve selüloz oranlarında bir azalma olduğu Tablo 17'de görülmektedir. Ancak %1'lik  $H_2SO_4$ 'in kullanıldığı pişirmede elde edilen kağıt hamuru bünyesindeki selülözün diğerlerine göre daha fazla zarar gördüğü belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak da holoselüloz ve selüloz oranlarının farkının büyümesiyle birlikte hemiselüloz oranı diğerlerine göre yüksek gözükmemektedir.

Etanol / su oranı 40/60 ,  $H_2SO_4$  oranı %0.25 koşulları sabit alınarak farklı pişirme sürelerinde elde edilen kağıt hamurlarının ana hücre çeperini oluşturan kimyasal bileşenleri incelemiştir. Sonuç olarak; sürenin artmasıyla birlikte holoselüloz, selüloz, alfa selüloz oranlarında ve %1, %5'lik NaOH çözünürlük değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Bu oranlardaki azalma Şekil 26'da gösterilmiştir.

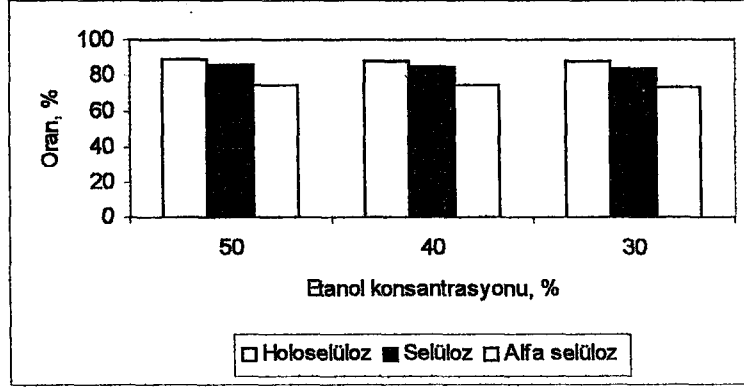


Şekil 26. Farklı pişirme sürelerinde uygulanan etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz oranlarındaki değişimler (Etanol/su oranı, 40/60; 180 °C; %0.25  $H_2SO_4$ )

Farklı pişirme sürelerinde gerçekleştirilen etanol / su pişirmeleri sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz ve selüloz oranlarının birbirinden çıkarılmasıyla hesaplanan hemiselüloz oranlarına bakıldığında; sürenin artmasına bağlı olarak azaldığı görülmektedir.

180 °C sıcaklıkta , %0.25  $H_2SO_4$  katalizörlü ve pişirme süresinin 120 dakika olarak sabit almak koşuluyla , sadece etanol / su konsantrasyonu değiştirilerek yapılan pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz oranları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ortamda etanol oranının artmasıyla birlikte kağıt hamuru bünyesindeki karbohidratların korunmasının da artmasına bağlı olarak

holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz oranlarında yükselme tespit edilmiştir [107, 108]. %1 ve %5 NaOH çözünürlük değerleri incelendiğinde en iyi değer 40/60 etanol /su oranında tespit edilmiştir. Bu oranlardaki değişme Şekil 27’da verilmiştir.



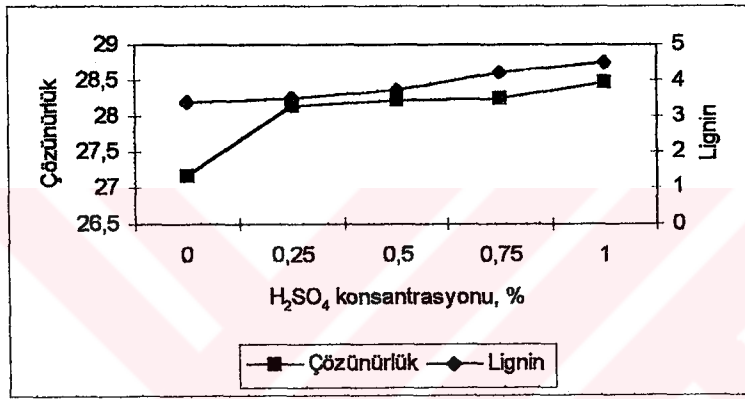
Şekil 27. Farklı etanol / su oranlarında gerçekleştirilen pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz oranlarındaki değişimler (120 dak.; 180 °C; %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Etanol oranlarının farklı alınmasıyla gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının %30-50 etanol konsantrasyonlarında hemiselüloz oranları (Hemiselüloz=Holoselüloz – Selüloz), %3.56 ve %3.73 olarak hesaplanmıştır. %40 konsantrasyonda ise bu oran % 2.92 olarak bulunmuştur.

#### 4.1.3.3. Etanol/ Su Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Lignin Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

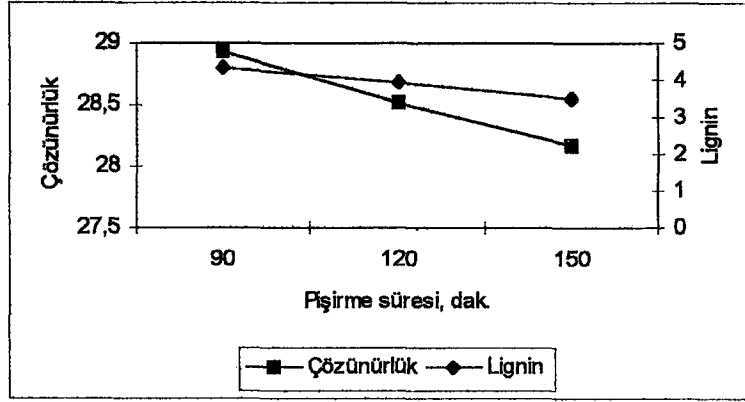
Etanol / su pişirmeleri sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kappa numaraları belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak, lif demetlerinin tam olarak açılmamasından dolayı bu işlem gerçekleştirilememiştir. Daha sonra bu hamurlara klason yöntemi ile lignin tayini yapılmıştır. Tablo 18’de görüleceği üzere elde edilen değerler hammadde bünyesinde bulunan lignin oranından yüksek bulunmuştur. Bu nedenle lignin tayinleri metot kısmında belirtilen şekilde modifiye edilmiş klason yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre etanol / su yöntemiyle elde edilen kağıt hamurları sıcak su, aseton ve %17’lik NaOH çözünürlüğünden oluşan üç kademeli işlemde geçirilmiştir. Bu kademeler sonunda belirtilen kimyasallarda çözünen maddelerin uzaklaştırılması sonucunda temizlenen kağıt hamurlarına klason yöntemi ile lignin tayini yapılmıştır.

Etanol / su karışımının 50/50 alınarak , farklı  $H_2SO_4$  konsantrasyonlarında yapılan pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının üç aşamalı çözünürlük değerleri incelendiğinde ; asit konsantrasyonu arttıkça sıcak su çözünürlüğünün azaldığı ancak aseton ve %17 NaOH çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Lignin oranlarına bakıldığında ise; asitlik derecesinin artmasına bağlı olarak meydana gelen çökelmeye bağlı olarak  $H_2SO_4$  konsantrasyonu arttıkça bu oranın yükseldiği tespit edilmiştir.  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna bağlı olarak kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişme Şekil 28’de verilmiştir.



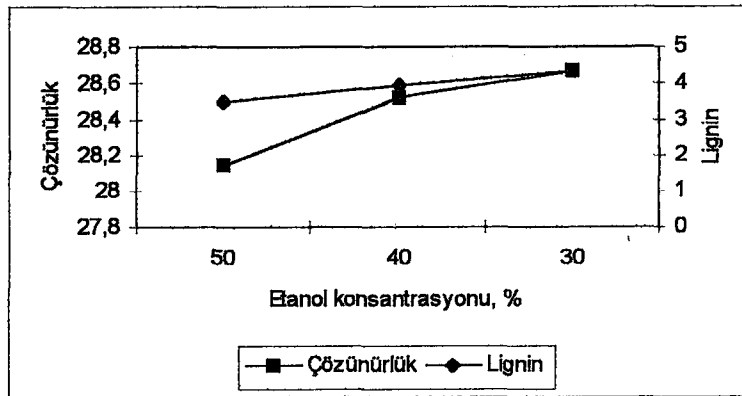
Şekil 28. Farklı konsantrasyonlarda  $H_2SO_4$  ilavesiyle gerçekleştirilen etanol / su pişirmesinden elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişmeler (Etanol/su oranı, 50/50;  $180^\circ C$ ; 120 dak.)

Tablo 18’e göre etanol / su oranının 40 / 60, %0.25  $H_2SO_4$  katalizör oranı alınarak, farklı pişirme sürelerinde pişirme işlemine tabi tutulan kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının sıcak su, aseton , %17 NaOH çözünürlüğü ve toplam çözünürlüklerine bakıldığında, pişirme süresi arttıkça azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde çözünürlüğe paralel olarak lignin oranı da pişirme süresi arttıkça azalmaktadır. Belirtilen pişirme şartlarında kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişme Şekil 29’da gösterilmektedir.



Şekil 29. Farklı pişirme sürelerinde uygulanan etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişimler (Etanol/su oranı, 40/60; 180 °C; %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

180 °C sıcaklık ve %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör oranları sabit kalması koşuluyla sadece etanol / su oranının değiştirilmesiyle yapılan pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının sıcak su çözünürlüğü etanol oranının azalmasıyla birlikte düştüğü, aseton çözünürlüğü ise arttığı belirlenmiştir. %17 NaOH çözünürlüğünde ise etanol / su oranının 40 / 60 olduğu koşulda yükseldiği tespit edilmiştir. Lignin oranı ise etanol konsantrasyonunun artmasıyla birlikte azaldığı Şekil 30'da görülmektedir.



Şekil 30. Farklı etanol / su oranlarında gerçekleştirilen pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişimler (120 dak.; 180 °C; %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Tablo 37'de verilen koşullarda kayın odunu kullanılarak gerçekleştirilen etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurunun lignin içeriği %6.6 olarak bulunurken ,

ladin odunundan elde edilen kağıt hamurunda ise %12.75 olarak tespit edilmiştir [106, 109]. Kendir soymuk liflerinden metot kısmında belirtilen koşullarda gerçekleştirilen etanol / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının lignin içeriklerinin %3.41-4.52 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Değişik hammaddeler için gerçekleştirilen organosolv pişirmelerinden elde edilen kağıt hamurlarının bünyesindeki lignin oranının etanol oranının artmasıyla birlikte azaldığı tespit edilmiştir [110,111]

Etanol / su yöntemiyle kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurunun bünyesinde kalan lignin miktarı, asetik asit / su yöntemiyle elde edilen kağıt hamurunun içerisindeki lignin miktarından fazla olduğu Tablo 16 ve Tablo 18'e bakıldığında görülmektedir.

Etanol / su yöntemiyle kendir bitkisi kullanılarak optimal koşullarda ve nitelikte kağıt üretimi için kendir soymuk lifleri ile odunsu öz kısmının birlikte karışık kullanılmasının uygun olacağı daha önceden yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [112].

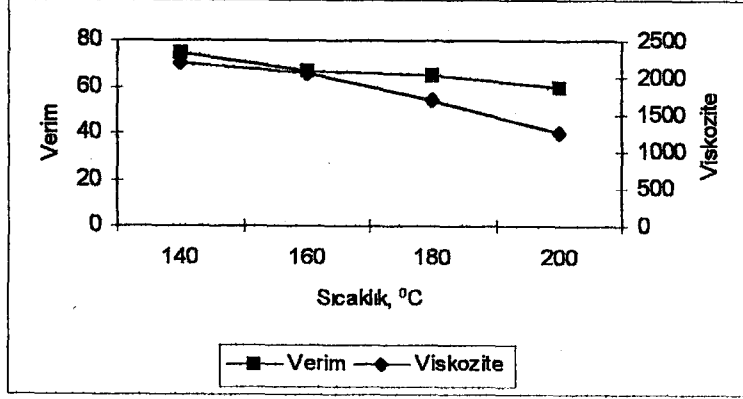
#### **4.1.4. Alkali Sülfite Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

##### **4.1.4.1. Alkali Sülfite Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Viskozite Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde ederken asetik asit / su ve etanol / su pişirmelerinin yanı sıra bir de alkali sülfite yöntemi kullanılmıştır. İlk iki yöntem kullanılırken pişirme işlemleri asidik ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde asidik ortamın yanı sıra alkali ortamda gerçekleşecek reaksiyonlar sonucunda kendir soymuk lifinden kağıt hamuru elde edilirken hammaddenin kimyasal yapısında meydana getirdiği değişimler incelenmeye çalışılmıştır.

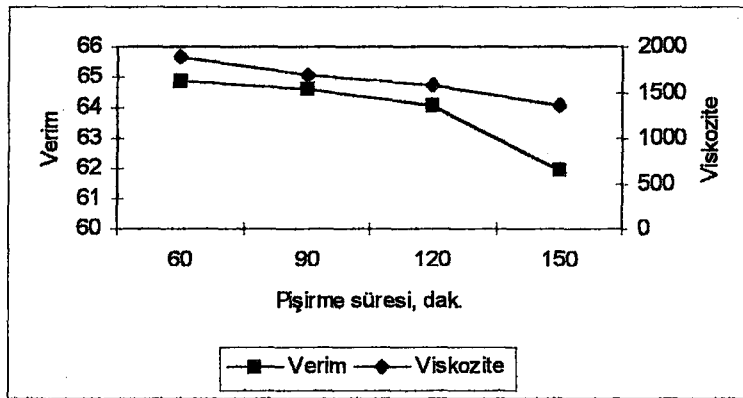
Aynı  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  / NaOH oranında ve pişirme süresinde , farklı sıcaklık derecelerinde uygulanan alkali sülfite pişirmesinden elde edilen kağıt hamuru verim değerlerinin sıcaklığın artmasına bağlı olarak düştüğü Şekil 31'e bakıldığında görülmektedir. Yine aynı şartlarda uygulanan pişirme şartlarına göre selülozun yüksek sıcaklıklarda zarar

görmesine bağlı olarak kağıt hamurunun viskozite değerlerinin sıcaklığın artmasına bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 31. Farklı pişirme sıcaklıklarında uygulanan alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  oranı, 14/3.5;90 dak.)

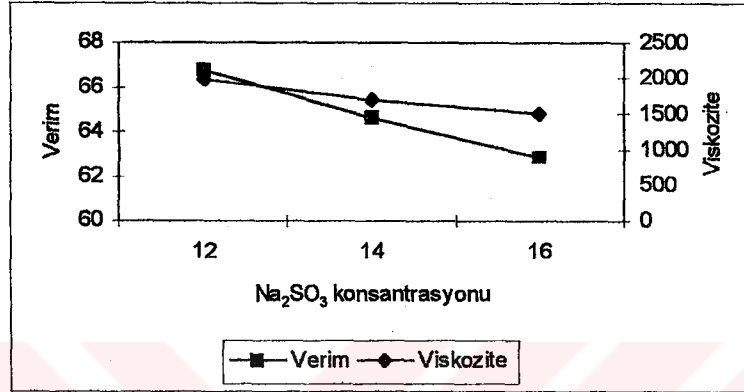
Alkali sülfid pişirmesi  $\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{NaOH}$  oranının ve pişirme sıcaklığı sabit alınarak, farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerleri incelendiğinde pişirme süresinin artmasına bağlı olarak bu değerlerin azaldığı belirlenmiştir. Pişirme süresine bağlı olarak verim ve viskozite değerlerindeki azalma Şekil 32’de verilmiştir.



Şekil 32. Farklı pişirme sürelerinde uygulanan alkali sülfid pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerindeki değişimler ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  oranı, 14/3.5; 180 °C)



Piştirme süresi ve sıcaklığını sabit almak koşuluyla farklı  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  /  $\text{NaOH}$  oranlarında gerçekleştirilen alkali sülfid piştirme sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değeri  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{NaOH}$  oranlarının artmasına bağılı olarak azalmıştır. Bu durum Şekil 33'de verilmiştir. Bu durum karbonhidratların alkali ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda soyulma reaksiyonu sonucunda degrade olması ile açıklanabilir.



Şekil 33. Farklı  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  /  $\text{NaOH}$  oranlarının kullanılmasıyla gerçekleştirilen alkali sülfid piştirme sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değeriindeki değişimler ( $180^\circ\text{C}$ ; 90 dak.)

Alkalen organosolv yöntemlerle kağıt hamuru üretiminde organik çözücülerin kullanım amacı delignifikasyon oranını artırmak, alkalen hidroliz ve soyulma reaksiyonlarını azaltmak, böylece üstün kaliteli ve verimi daha yüksek hamur elde etmektir [113]. Bu çalışmada alkol ilavesi yapılmaksızın alkali sülfid piştirmeyle kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde edilmiştir. Alkali sülfid antrakinin etanol (ASAE) yöntemiyle değişik koşullarda kızılçam odunundan elde edilen kağıt hamurlarının toplam verimlerinin %46.9-53.9 arasında değiştiği belirlenmiştir [114]. Yapılan bir başka çalışmada ise etanol kullanılmaksızın gerçekleştirilen alkali sülfid antrakinin piştirme sonucunda buğday saplarından elde edilen kağıt hamurunun verimi %51.46 olarak tespit edilmiştir [5]. Kendir soymuk liflerinin hammadde olarak kullanıldığı bir çalışmada ise soda-oksijen yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının verim değeri ise %58.3-66.72 arasında değiştiği tespit edilmiştir [11]. Etanol ve antrakinin kullanılmaksızın sadece alkali sülfid kullanmak koşuluyla önceki bölümlerde belirtilen şartlarda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının verim değeri ise %59.33-74.9 arasında değiştiği belirlenmiştir. Buna göre kendir soymuk liflerinin alkali sülfid yöntemiyle

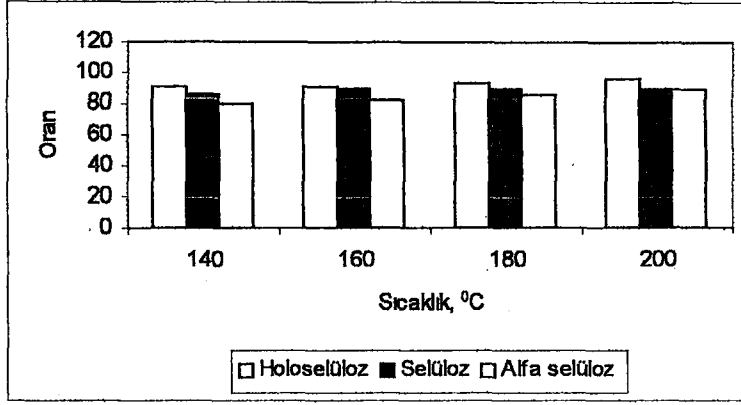
pişirilmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurunun verimi , etanol ve antrakinon ilavesiyle pişirilen kızılçam odunundan, sadece antrakinon ilavesiyle pişirilen buğday saplarından elde edilen kağıt hamurlarının verimlerinden yüksek bulunmuştur. Ayrıca, kendir soymuk liflerinden soda-oksijen yöntemiyle üretilen kağıt hamurlarının verimi alkali sülfite hamurlarının verimine göre düşük olduğu elde edilen bulgulardan görülmektedir.

Etanol ilavesi yapılmaksızın alkali sülfite antrakinon ile pişirilen kağıt hamurunun viskozite değeri  $1205 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak bulunmuştur [5]. Kızılçam'dan ASAE yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının viskozite değerlerinin  $987-1364 \text{ cm}^3/\text{g}$  arasında değiştiği tespit edilmiştir [114]. Ayrıca soda-oksijen yöntemiyle kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurunun viskozite değerlerinin ise  $1100-3000$  arasında değiştiği bulunmuştur [11]. Önceki çalışmalardan elde edilen bu değerlerle kendir soymuk liflerinden alkali sülfite yöntemiyle elde ettiğimiz kağıt hamurlarının viskozite değerleri karşılaştırıldığında buğdaya ve kızılçam kağıt hamurlarına göre yüksek ancak soda-oksijen yöntemiyle elde edilen kendir soymuk lifli kağıt hamuruna göre düşük olduğu görülmektedir.

#### **4.1.4.2. Alkali Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Holoselüloz, Selüloz ve Alfa Selüloz Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

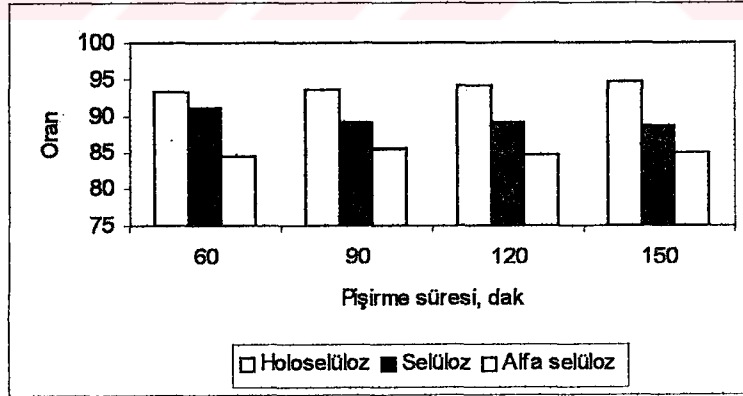
Kendir soymuk lifleri kullanılarak farklı pişirme sıcaklığı, süresi ve  $\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{NaOH}$  oranlarında gerçekleştirilen alkali sülfite pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının verim ve viskozite değerlerinin yanı sıra holoselüloz, selüloz, alfa selüloz, %1 ve %5'lik NaOH çözünürlükleri de incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 19'da verilmiştir.

Değişik sıcaklık kademelerinde uygulanan alkali sülfite pişirmesi sonucu yürütülen işlem sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerleri sıcaklık artışına bağlı olarak artmıştır. Ancak %1 ve %5'lik NaOH çözünürlük değerleri ise sıcaklık artışına bağlı olarak azalmıştır. Alkali sülfite pişirmesinin farklı sıcaklık kademelerinde uygulanması sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının ana hücre çeperi bileşenlerinin oranlarında meydana gelen değişimler Şekil 34'de verilmiştir.



Şekil 34. Farklı sıcaklık kademelerinde uygulanan alkali sülfite pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz, alfa selüloz değerlerindeki değişimler ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  oranı, 14/3.5; 90 dak.)

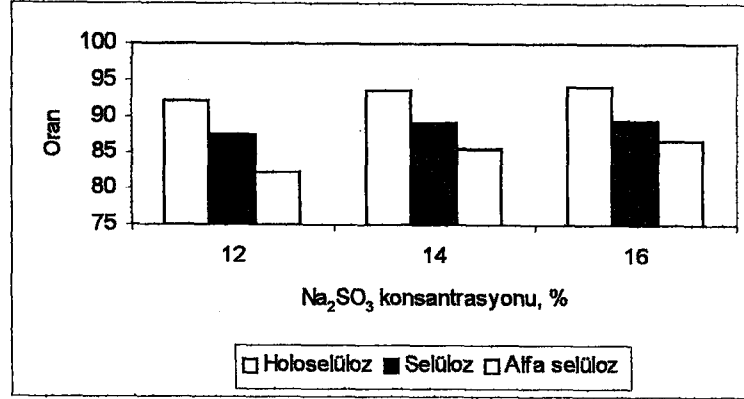
Farklı pişirme sürelerinde gerçekleştirilen alkali sülfite pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerleri incelendiğinde ; pişirme süresinin artmasına bağlı olarak bu değerlerin arttığı ancak %1 ve 5 NaOH çözünürlüklerinin azaldığı tespit edilmiştir. Farklı sürelerde uygulanan alkali sülfite yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz oranlarındaki değişim Şekil 35’de verilmiştir.



Şekil 35. Farklı pişirme sürelerinde uygulanan alkali sülfite pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz, alfa selüloz değerlerindeki değişimler ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  oranı, 14/3.5; 180 °C)

Pişirme sıcaklık ve sürelerini sabit almak koşuluyla değişik  $\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{NaOH}$  oranlarında ( 12/3, 14/3.5, 16/4) uygulanan pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt

hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerleri incelendiğinde; sodyum sülfite ve sodyum hidroksidin kullanım oranlarının artmasına bağlı olarak bu değerlerin arttığı, ancak %1 ve 5 NaOH çözünürlük değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu bileşenlerin elde edilen kağıt hamuru bünyesindeki bulunma oranlarındaki değişim Şekil 36'da verilmiştir.



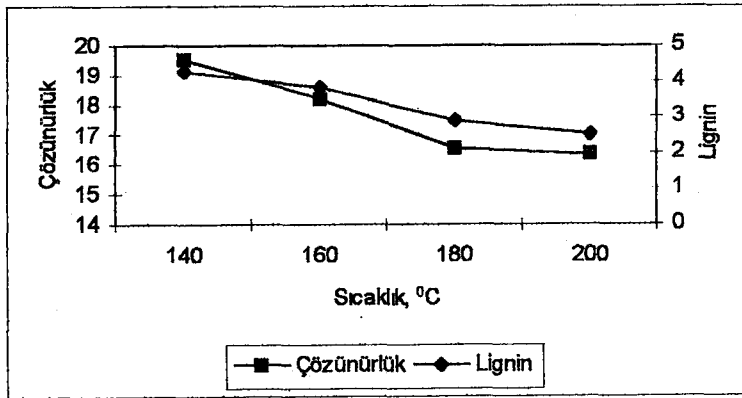
Şekil 36. Farklı Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve NaOH oranlarının kullanılmasıyla gerçekleştirilen alkali sülfite pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz değerlerindeki değişimler (180 °C; 90 dak.)

Alkali sülfite yöntemiyle kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının hemiselüloz içerikleri deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen holoselüloz ve selüloz oranlarının farkının alınmasıyla hesaplanmıştır. Bu şekilde belirlenen oranlar incelendiğinde, pişirme sırasında sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak hemiselüloz miktarının arttığı görülmektedir. Ancak, her türlü hammaddenin pişirilmesi sırasında sıcaklık ve süre artışından etkilenen ilk bileşen hemiselülozlardır [115]. Alkali sülfite pişirmesi sırasında hemiselüloz miktarının artış sebebi ise pişirme koşullarının ileri seviyelerinde selülozun zarar görmesine bağlı olarak kağıt hamuru bünyesindeki oranının düşmesi ve buna bağlı olarak holoselüloz ve selüloz farkının büyümesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, pişirme şartlarında Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / NaOH oranının değiştirilmesi hemiselüloz içeriğini belirgin bir şekilde etkilemediği bulgulardan görülmektedir.

#### 4.1.4.3. Alkali Sülfite Pişirmesi Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Lignin Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

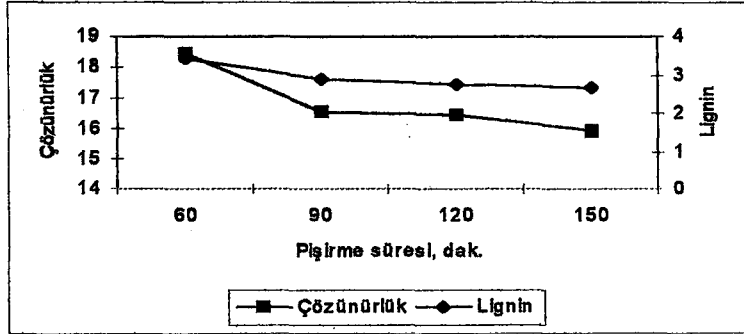
Alkali sülfite pişirmesi ile kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının içerisinde kalan lignin miktarı kappa numarası ve klasik klason lignini tayini yöntemleriyle belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak, Tablo 20'de hesaplanan değerlere bakıldığında kağıt hamuru içerisindeki lignin miktarı hammadde bünyesinde belirlenen lignin miktarından yüksek bulunmuştur. Bu nedenle kağıt hamuru bünyesinde lignin tayini için klason yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır.

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  /  $\text{NaOH}$  oranını ve pişirme süresini sabit almak koşuluyla farklı sıcaklık kademelerinde elde edilen kağıt hamurları modifiye edilmiş yöntemle öncelikle sıcak su, aseton ve %17'lik  $\text{NaOH}$ 'den oluşan üç kademeli çözünürlük işleminden geçirilmiştir. Daha sonra çözünürlük oranları göz önünde bulundurularak klasik klason lignin yöntemi kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda pişirme işlemi sırasında sıcaklığın yükseltilmesine bağlı olarak kağıt hamurlarının çözünürlük oranları azalmıştır. Uygulanan üç kademeli çözünürlük işlemi sonucunda gerçekleştirilen lignin deneyi sonucunda sıcaklığın artmasıyla birlikte kağıt hamuru bünyesindeki lignin oranının azaldığı belirlenmiştir. Değişik sıcaklık kademelerinde uygulanan alkali sülfite pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurunun lignin içeriğindeki değişimler Şekil 37'de verilmiştir.



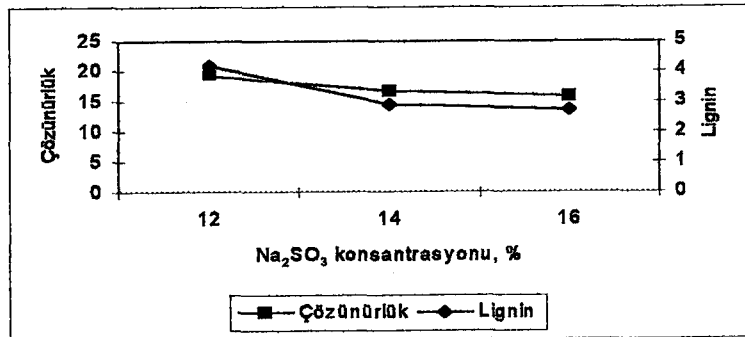
Şekil 37. Farklı sıcaklık kademelerinde uygulanan alkali sülfite pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişimler ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  oranı, 14/3.5;90 dak.)

Değişik pişirme sürelerinde ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{NaOH}$  oranı ve sıcaklık sabit) uygulanan alkali sülfite pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük değerleri incelendiğinde; süre artışına bağlı olarak çözünürlüğün ve lignin oranının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum Tablo 38’de görülmektedir.



Şekil 38. Farklı pişirme sürelerinde uygulanan alkali sülfite pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin değerlerindeki değişimler ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  oranı, 14/3.5;  $180^\circ\text{C}$ )

Pişirme sıcaklık ve süresini sabit almak koşuluyla değişik  $\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{NaOH}$  oranlarında ( 12/3, 14/3.5, 16/4) pişirme koşulları uygulanmıştır. Bu pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarına modifiye edilmiş lignin deneyi uygulanmıştır. Bu deney sırasında üç aşamalı çözünürlük işlemi sonucunda elde edilen toplam çözünürlük ve lignin oranı sodyum sülfidin ve sodyum hidroksit oranlarının artmasına bağlı olarak azalmıştır. Sodyum sülfite ve sodyum hidroksit oranlarının artmasıyla birlikte çözünürlük ve lignin oranlarındaki değişme Şekil 39’da gösterilmiştir.



Şekil 39. Farklı  $\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{NaOH}$  oranlarının kullanılmasıyla gerçekleştirilen alkali sülfite pişirmesi sonucu elde edilen kağıt hamurlarının çözünürlük ve lignin değerlerindeki değişimler ( $180^\circ\text{C}$ ; 90 dak.)



Kızılçam odunu kullanılarak ASAE yöntemiyle değişik pişirme koşullarında elde edilen kağıt hamurlarının lignin içeriklerinin %3.47-8.79 arasında değiştiği tespit edilmiştir [114]. Etanol kullanılmaksızın alkali-sülfite-antrakinin pişirmesi ile buğday saplarından elde edilen kağıt hamurunun lignin içeriği %1.78 olarak tespit edilmiştir [5]. Önceden farklı hammadde kaynakları kullanılarak yapılan bu çalışmalarla kendir soymuk liflerinden alkali sülfite pişirmesiyle elde edilen kağıt hamurlarının lignin miktarları hammaddelerin doğal halde bünyelerinde bulunan lignin miktarları da göz önüne alınarak karşılaştırıldığında, alkali sülfite yöntemiyle yeterince delignifikasyonun gerçekleşmediği görülmektedir. Kendir soymuk liflerinden bu yöntemle elde edilen kağıt hamurlarının lignin içeriklerinin %2.72-4.26 arasında değiştiği Tablo 20'de görülmektedir. Ayrıca yine aynı hammadde kullanılarak gerçekleştirilen soda-oksijen pişirmesinden elde edilen kağıt hamurlarının bünyesindeki lignin miktarlarının %0.48-1.2 arasında değiştiği tespit edilmiştir [11].

#### 4.1.5. Kantitatif Sakkarifikasyon Sonucunda Elde Edilen Bulguların İrdelenmesi

Hammadde halindeki kendir soymuk liflerinin , etil asetat / asetik asit / su , asetik asit / su (0.05 / 99.95), alkali sülfite ( 200 °C) ve etanol / su ( 40 / 60, %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 180 °C, 90 dak.) pişirmelerinden elde edilen kağıt hamurlarının HPLC kullanmak suretiyle kantitatif şeker analizi yapılmıştır.

Tablo 21 incelendiğinde sellobioz birimi en yüksek %4.16 olarak hammadde bünyesinde bulunurken , en düşük oranda ise etil asetat / asetik asit / su pişirmesinden elde edilen kağıt hamurunda tespit edilmiştir. Glukoz birimleri ise alkali sülfite (200 °C) kağıt hamurunda en yüksek oranda %93.63 olarak yer alırken, en düşük oranda safsızlıkları içerisinde bulunduran hammadde bünyesinde %69.30 olarak hesaplanmıştır. Ksiloz oranı incelendiğinde ise en yüksek oran etanol / su kağıt hamurunda bulunmuştur. Bu durumu etanolün asidik ortamda karbonhidratları koruyucu etkisine bağlamak mümkündür. En düşük ksiloz oranı ise etil asetat / asetik asit / su pişirmesi sonucunda hesaplanmıştır. Galaktoz birimleri için en yüksek değer yine etanol / su pişirmesi sonrası tespit edilirken, alkali sülfite pişirmesi sonrasında düşük miktarda bulunmuştur. Arabinoz birimleri incelendiğinde ise etil asetat / asetik asit / su pişirmesiyle birlikte en yüksek değere ulaştığı

, ancak etanol / su pişirmesi ile de en düşük değeri bulduğu tespit edilmiştir. Mannoz birimleri incelendiğinde ise yine en yüksek oran %5.46 ile etanol /su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurunda tespit edilirken , en düşük değer %4.20 ile etil asetat / asetik asit / su pişirmesi sonrası bulunmuştur.

Genel olarak Tablo 21'e bakıldığında gerek hammadde gerekse üç farklı yöntemle elde edilen kağıt hamurlarının bünyesinde belirlenen şeker birimleri incelendiğinde mannozun diğer şekerlere göre yüksek oranda bulunduğu görülmektedir.

%80 asetik asit yöntemiyle kayın odunu kullanılarak elde edilen kağıt hamuru bünyesinde pentozan içeriği %4.8-5.2 olarak belirlenmiştir [107]. Ayrıca, değişik etanol konsantrasyonlarında yapılan pişirmeler sonucunda alkolün selülozu koruduğu ve karbonhidratların hamurda daha fazla tutunduğu belirlenmiştir [109]. Bu sonuç kendir soymuk liflerinden etanol / su yöntemiyle elde edilen kağıt hamurunun şeker analizi sonuçlarıyla da desteklenmektedir.

## **4.2.Kristal Yapıya Ait Bulguların İrdelenmesi**

### **4.2.1. Kendir (Cannabis sativa L.) Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristal Yapılarına Ait Bulguların İrdelenmesi**

#### **4.2.1.1. Kendir (Cannabis sativa L.) Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi**

Kendir soymuk liflerinin kimyasal analizleri sonucunda elde edilen karbonhidrat bileşenlerinin x-ışını analizleri sonucunda kristallik dereceleri, kristalit boyutları, birim hücre tipleri ve birim hücre boyutları belirlenmiştir. Hiçbir işlem görmemiş kendir soymuk liflerinin kristallik derecesi %39.6 olarak hesaplanırken, k düzensizlik parametresi 0.3 gibi çok küçük bir değer olarak tespit edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan buğday sapı için kristallik derecesi %45.9 ( $k=2.3$ ), pamuk lintersi için de bu değer 57.9 ( $k=2.2$ ) olarak bulunmuştur [116,117]. Bu değerlerle kendir soymuk lifinde tespit edilen değer karşılaştırıldığında kendir soymuk liflerinin düşük kristallik derecesine sahip olduğu görülmektedir. Ancak burada k ile ifade edilen düzensizlik parametrelerinin de göz

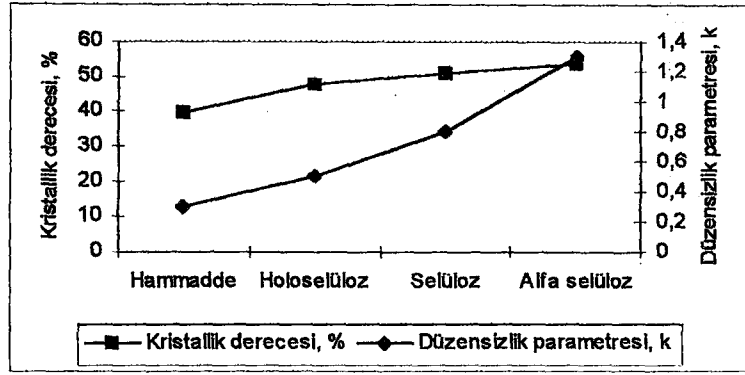
önüne alınması gerekmektedir . Çünkü, k değerinin düşük olması selüloz zinciri boyunca bulunan amorf kısımların daha az oranda olduğunu ifade etmektedir . Bu değer yüksek olması ise doğal olarak amorf kısımların daha yüksek oranda bulunduğunu göstermektedir. Bu değer kristallik derecesine olan katkısı ise amorf kısımların gerek sıcaklık gerekse rutubetin etkisi ile birlikte yeniden kristallenebilmesi ; böylece kristallik derecesinin artmasıyla açıklanabilir [56,1]. Buna bağlı olarak da k düzensizlik parametresinin büyümesine bağlı olarak yeniden kristallenme olayı gelişebilmekte ve kristallik derecesi yüksek gibi gözükmektedir. Ancak elde edilen sonuçlara bakıldığında kendir soymuk liflerinin hem buğday hem de pamuk lintersine oranla daha yüksek oranda kristalen selüloz içerdiğini söylemek mümkündür. Kendir soymuk liflerinden elde edilen holoselülozun kristallik derecesi %47.6 ( $k=0.5$ ) olarak bulunurken , bu değer önceki çalışmalarda buğday sapı holoselülozu için % 65.0 ( $k=2.4$ ) olarak tespit edilmiştir. Bu değerler incelendiğinde kendir soymuk lifi holoselülozu düşük kristallik derecesine sahip gibi görünmekte ise de buğday sapına göre oldukça düşük düzensizlik parametresine sahip olduğu belirlenmiştir. Yine kendir soymuk lifi selülozu için kristallik derecesi %51.0 ( $k=0.8$ ) olarak hesaplanırken, bu değer buğday sapı selülozu için %46.81 ( $k=2.4$ ) olarak tespit edilmiştir. Alfa selülozun kristallik derecesi kendir soymuk lifi için %53.6 ( $k=1.3$ ) olarak bulunurken , buğday sapı için %38.12 ( $k=2.4$ ) olarak tespit edilmiştir.

Kendir soymuk lifleri ana hücre çeperi bileşenlerinin kristallik dereceleri ile buğday saplarından elde edilen değerler karşılaştırıldığında çok farklı sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Buğday sapı bünyesinde kristallik derecesi büyükten küçüğe doğru holoselüloz<selüloz<alfa selüloz olarak sıralanırken; kendir soymuk lifinde bu bileşenler alfa selüloz<selüloz<holoselüloz olarak sıralanmaktadır. Bu durum kendirin yapısında bu bileşenlerin morfolojik yapısı ve buna bağlı olarak saflaştırma işleminde uygulanan kimyasal işlemlerle çok yakından ilişkilidir. Kendir soymuk lifinde hemiselülozun düşük oranda bulunduğu literatürlerde belirtilmektedir. Hemiselüloz bileşeni buğday sapı bünyesinde kendir soymuk lifine göre yüksek oranda bulunmasına ve selülozunun yüksek düzensizlik parametresine sahip olması sebebiyle yeniden kristallenmeye bağlı olarak buğday sapı bünyesinde holoselülozun kristallik derecesi yüksek bulunmuştur. Ancak kendir soymuk lifi bünyesinde hem hemiselüloz oranının hem de selülozun düzensizlik parametresinin düşük olması sebebiyle holoselülozun kristallik derecesi düşük çıkmıştır. Kendir lifi bünyesinde selülozun , holoselüloza göre daha yüksek kristallik derecesine

sahip olması ise hammaddeye uygulanan asidik işleme alakalıdır. Uygulanan bu işleme holoselüloz bünyesindeki düzensiz kısımların uzaklaştırılmasıyla hammadde bünyesinde kristalen selüloz oranının artmasıyla büyümüştür. Hemiselüloz oranının düşük olması sebebiyle uygulanan asidik işleme bu kısım kolayca uzaklaştırılır ve bu defa selülozun bünyesindeki düzensiz kısımlar asidik işleme maruz kalmaktadır. Böylece hem kristalen selüloz oranı atarken bir yandan da zarar gören kısımlar oluşmaktadır. Kendir soymuk lifi alfa selülozunun kristallik derecesinde en yüksek değere sahip olması ise; uygulanan alkali işlem sırasında düzensizlik parametresi çok düşük olan holoselüloz şişmekte ve yapı gevşemektedir. Ancak kendir soymuk liflerinden alfa selüloz elde edilmesi sırasında kristal yapının gevşemesi buğday sapının bünyesindeki gibi çok büyük derecelerde olmamaktadır. Bilindiği üzere alfa selüloz holoselülozun %17.5'lük NaOH ile muamelesi sonucunda elde edilmektedir. Zaten kristallik derecesi yüksek ve düzensizlik parametresi çok düşük olan kendir soymuk lifi selülozunun alkali ortamda çözünmeyen kısmı alfa selülozu ifade etmektedir. Uygulanan alkali işleme selülozun çok sıkı bir oluşuma sahip kristal yapısı biraz gevşemekte ve böylece oluşan düzensiz kısımlar kolayca kristallenip düzenlilik derecesini artırmaktadır [56].

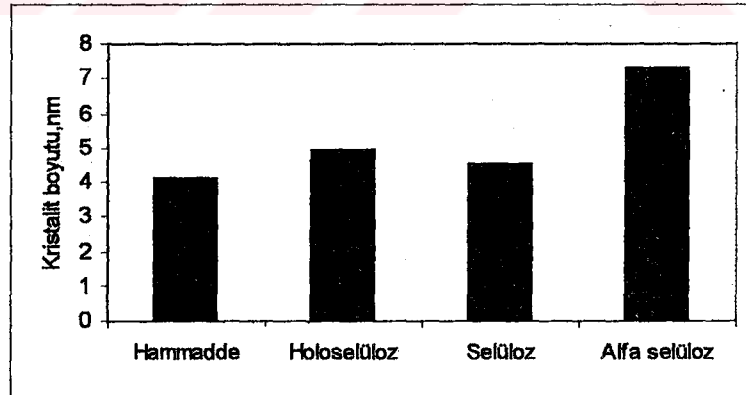
Kendir soymuk liflerinin ana hücre çeperi bileşenlerinin kristallik dereceleri ve k düzensizlik parametreleri incelendiğinde buğday sapı ve pamuk lintersine göre kendir soymuk lifleri daha fazla kristalen faz içerdiği ve bu nedenle kendir soymuk liflerinin gerek asidik gerekse alkali koşullarda pişirilmesi sırasında ana hücre çeperi bileşenlerini daha stabil olarak reaktifliğini etkileyerek işlemin verimliliği üzerinde önemli bir role sahip olacağı açıktır.

Kendir soymuk lifinin ana hücre çeperi bileşenlerinin kristallik derecelerinde ve düzensizlik parametrelerinde meydana gelen değişimler Şekil 40'da gösterilmiştir.



Şekil 40. Kendir soymuk lifi ana hücre çeperi bileşenlerinin kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler.

Kendir soymuk liflerinin ana hücre çeperi bileşenlerine ait 002 düzlemindeki yansımalarından yararlanarak kristalit boyutları incelendiğinde en düşük değer 4.1 nm ile herhangi bir kimyasal işlem görmemiş kendir soymuk lifi tozundan elde edilmiştir. Bu değer uygulanan asidik işlem sonucunda selülozda 4.5 nm'ye çıkarken , alkali işlem sonucunda elde edilen alfa selülozda bu değer 7.3 olarak tespit edilmiştir. Kendir soymuk lifi ana hücre çeperi bileşenlerinin kristalit boyutlarındaki değişimleri Şekil 41'de verilmiştir.



Şekil 41. Kendir soymuk lifi ana hücre çeperi bileşenlerinin kristalit boyutlarındaki değişimler.

Herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmaksızın pamuk lintersi üzerinde yapılan bir çalışmada kristalit boyutu 6.1 nm olarak hesaplanmıştır [117,118]. Bu değer kendir soymuk liflerinde tespit edilenden yüksek bir değerdir. Başka bir çalışmada ise buğday

sapının hiçbir işlem görmemiş hali, holoselülozu, selülozu ve alfa selülozu için kristalit boyutu değerleri sırasıyla 6.4 nm, 6.1 nm, 3.7nm ve 9.1 nm olarak tespit edilmiştir [60]. Bu değerler kendir soymuk lifi ve ana hücre çeperi bileşenlerinin kristalit boyutlarıyla karşılaştırıldığında; hammadde, holoselüloz ve selüloz için bulunan değerler yüksektir. Ancak, alfa selüloz için tespit edilen kristalit boyutu düşük bulunmuştur.

#### **4.2.1.2. Kendir (*Cannabis sativa L.*) Soymuk Liflerinin Kimyasal Bileşenlerinin Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi**

X-ışını difraktometre yöntemi kullanılarak, 101, 10-1, 002 ve 040 yansıma düzlemlerinden elde edilen d-space değerlerine ayırma analizinin uygulanması sonucunda; kendir soymuk lifinin herhangi bir kimyasal işlem görmemiş hali, holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz bileşenlerinin kristal yapıları monoklinik olarak tespit edilmiştir. Daha önceleri yapılan çalışmalar sonucunda da yüksek yapılı bitkilerin (pamuk, kendir, ramie, iğne yapraklı ve yapraklı ağaçlar vb.) bünyesindeki selülozun kristal yapısında monoklinik yapının baskın durumda bulunduğu, ancak alg ve bakteri bünyesinde yer alan selüloz bünyesinde ise triklinik yapının yüksek oranda bulunduğu belirtilmiştir [31,34,119].

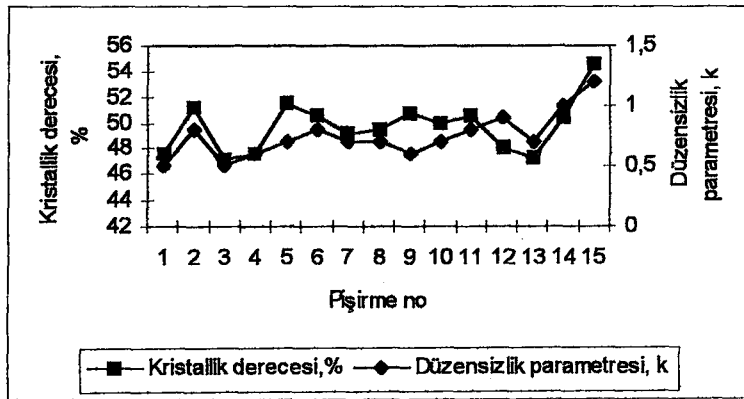
Ayırım analizine göre tespit edilen kristal birim hücre tiplerinin boyutları Tablo 22’de verilmiştir. Hesaplanan boyutlar ve taban açıları incelendiğinde uygulanan kimyasal işlemler sonucunda değiştiği görülmektedir. Boyutlara bakıldığında taban açısında en büyük artış asidik işlem sonucunda selülozda belirlenmiştir. Birim hücre eksenlerindeki en büyük değişme ise alkali işlem sonrası alfa selüloz bünyesinde olduğu görülmüştür. Daha önce selülozun alkali ile işlemi veya alkali işlem ile elde edilmiş alfa selülozun kristal yapısı triklinik olarak tespit edilmiş örneklerin kristal birim hacimlerinin 700-720 arasında değiştiği, ancak kendirin alkali muamelesi ile alfa selülozun kristal yapısının monoklinik ve hacminin 666.47 olduğu tespit edilmiştir.



#### 4.2.2. Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulguların İrdelenmesi

##### 4.2.2.1. Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

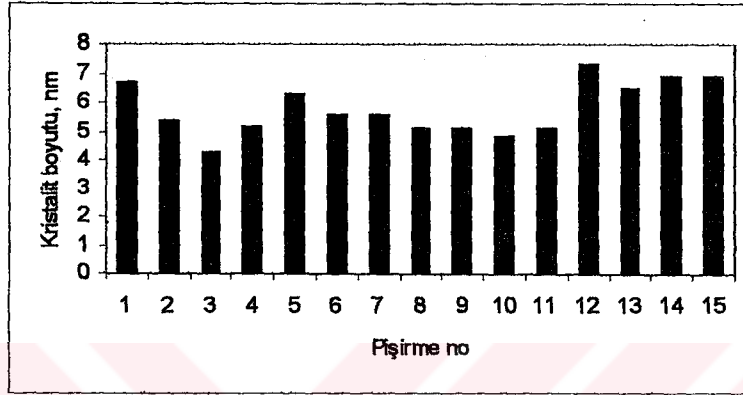
Pişirme süresi ve sıcaklıkları sabit tutularak farklı asetik asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametreleri x-ışını difraktometre metodu kullanılarak tespit edilmiştir. Bulgulara bakıldığında 180 °C'de yapılan etil asetat / asetik asit / su pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurunun kristallik derecesi %47.6 olarak bulunurken, düzensizlik parametresi 0.5 olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlarda etil asetatın kullanılmadığı pişirme koşullarında elde edilen kağıt hamurunun kristallik derecesi %51.2 ve k düzensizlik parametresi 0.8 olarak bulunmuştur. Genel olarak asetik asit / su pişirmesi ile kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristallik derecelerine bakıldığında değerlerin %47-54, düzensizlik parametresinin ise 0.5-1.7 arasında değiştiği görülmektedir. Kendir soymuk liflerinden asetik asit / su pişirmesiyle elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişim Şekil 42'de gösterilmiştir.



Şekil 42. Asetik asit / su pişirmesi ile elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler

Bu yöntemle üretilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarına bakıldığında en büyük değer asetik asit / su oranının 0.05 / 99.95 olarak alındığı pişirmeden elde edilen kağıt

hamurunda 7.3 nm olarak tespit edilmiştir. En küçük kristalit boyutu ise 4.3 nm ile asetik asit / su oranının 33 / 67 ve sıcaklığın 130 °C olduğu pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurunda hesaplanmıştır. Asetik asit / su pişirmesinden elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarına bakıldığında asit konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte şişmeye bağlı olarak kristalit boyutunda artış olduğu Şekil 43'e bakıldığında görülmektedir.



Şekil 43. Asetik asit / su pişirmesi ile elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarındaki değişimler

Rozmarin ve çalışma arkadaşları asidik ortamda selülozun sıcaklık ve reaksiyon süresine bağlı olarak meydana gelen penetrasyon sonucunda düzenli kısımların zarar görmesiyle birlikte kristallik derecesinin %1.5-2 arasında azaldığını tespit etmişleridir [120]. Aynı eğilim kendir soymuk liflerinin asetik asit yöntemi ile pişirilmesi sırasında da tespit edilmiştir.

#### 4.2.2.2. Asetik Asit / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

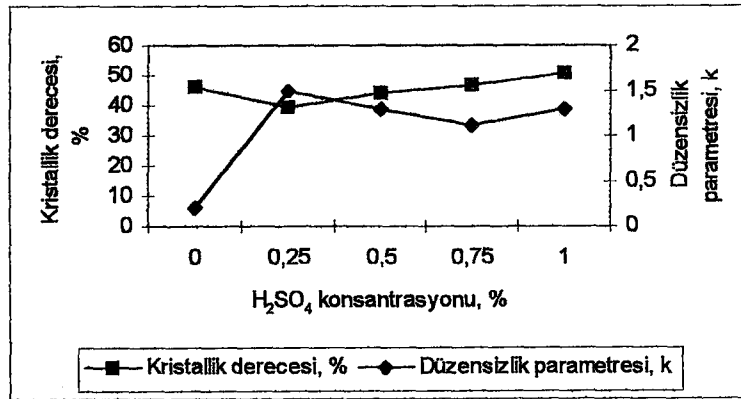
Kendir soymuk liflerinden asetik asit / su yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının x-ışını analizi ile birlikte 101, 10-1, 002 ve 040 yansıma düzlemlerinde d-space değerleri tespit edilmiştir. Belirtilen yansıma düzlemlerinde belirlenen d-space değerlerinden faydalanılarak oluşturulan ayırma fonksiyonunun kullanılması sonucunda genel olarak değişik asetik asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının bünyesinde monoklinik yapının çoğunlukta olduğu görülmüştür. Ancak

asetik asit / su oranının 0.25 / 99.75 ve 0.1 / 99.9 olduğu pişirmelerde kağıt hamuru bünyesinde triklinik yapının baskın olduğu tespit edilmiştir. Triklinik olarak belirlenen selüloz kristal birim hacimlerinin monoklinik yapıya göre daha büyük olduğu Tablo 27’de görülmektedir.

#### 4.2.3. Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulguların İrdelenmesi

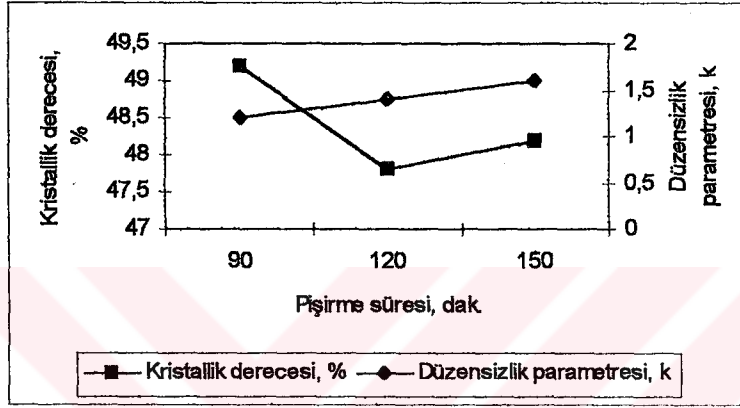
##### 4.2.3.1. Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Etanol / su pişirmesi farklı pişirme sürelerinde,  $H_2SO_4$  ve etil alkol oranlarında gerçekleştirilmiştir. Farklı  $H_2SO_4$  oranlarında gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının bulguları incelendiğinde; asit katalizörünün kullanılmadığı (etil alkol / su , 50 / 50, v / v) deneme sonucunda kristallik derecesinin %46.0 , düzensizlik parametresinin 0.2 olduğu tespit edilmiştir.  $H_2SO_4$  oranı %0.25’e çıkarıldığında ise kristallik derecesi %39.5 olarak bulunurken , k düzensizlik parametresi de 1.5’a yükselmiştir. Daha sonraki uygulamalar sırasında ise hem kristallik derecesi hem de düzensizlik parametrelerinin tekrar arttığı ve %1 sülfürik asit ilavesinde en yüksek noktaya ulaştığı görülmüştür. Etanol / su pişirmesi sırasında değişik oranlarda kullanılan  $H_2SO_4$  oranının kristallik derecesi ve düzensizlik parametresi üzerine olan etkileri Şekil 44’de verilmiştir.



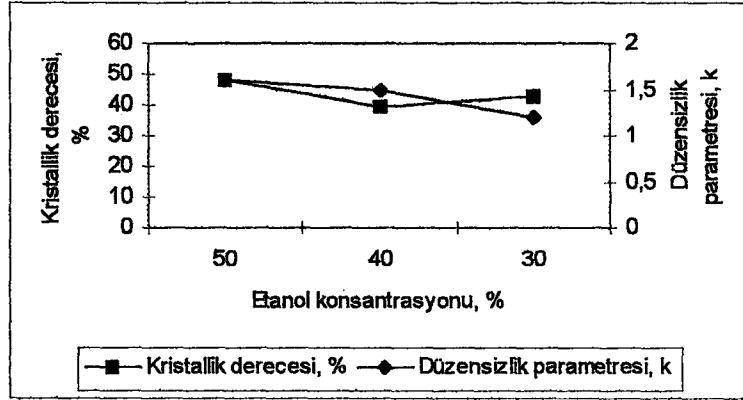
Şekil 44. Farklı  $H_2SO_4$  konsantrasyonlarında gerçekleştirilen etanol / su pişirmesi ile elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler (Etanol/su oranı, 50/50; 180 °C; 120 dak.)

Değişik sürelerde gerçekleştirilen etanol / su pişirmeleri (40 / 60, etanol / su; %0.25  $H_2SO_4$ , 180 °C) sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristallik derecelerine bakıldığında pişirme süresinin artmasına bağlı olarak % 1.0-2.4 oranlarında azaldığı görülmüştür. Ancak burada süre artışına bağlı olarak düzensizlik parametresinin arttığı belirlenmiştir. Bu şartlarda gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişim Şekil 45’de verilmiştir.



Şekil 45. Farklı sürelerde gerçekleştirilen etanol / su pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler (Etanol/su oranı, 40/60; 180 °C; %0.25  $H_2SO_4$ )

Etanol / su oranlarını değiştirmek suretiyle ( %0.25  $H_2SO_4$ , 180 °C) yapılan çalışmalar sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri incelendiğinde; en yüksek değer etanol / su oranının 40 / 60 olduğu pişirmesinde elde edilmiştir. Ancak en yüksek düzensizlik parametresi de yine bu pişirmede tespit edilmiştir. Etanol / su oranlarının değiştirildiği pişirmeler arasında en düşük kristallik derecesi %39.5 ile 50 / 50 oranının kullanıldığı pişirmelerde hesaplanmıştır. Değişik etanol / su oranlarında sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen pişirmeler sırasında elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişim Şekil 46’de verilmiştir.

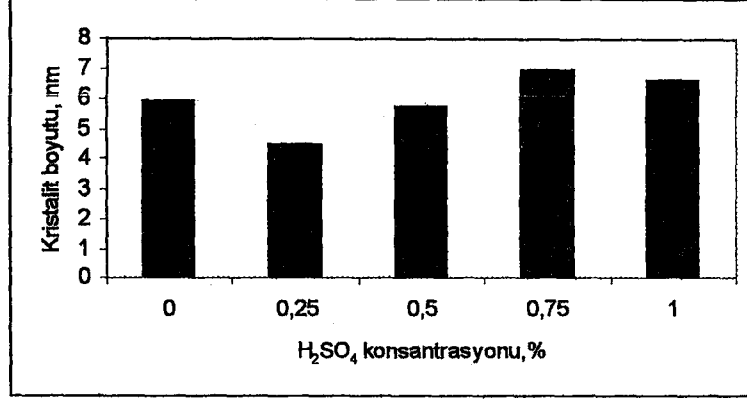


Şekil 46. Farklı etanol / su oranlarında gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler (120 dak.; 180 °C; %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Etanol / su yöntemiyle 160°C'de, 50/50 alkol-su oranında pamuk lintersi kullanılarak gerçekleştirilen pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri herhangi bir katalizör kullanılmaksızın %75.8, k düzensizlik parametresi 0.9 olarak bulunurken, 0.02M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi yapıldığında ise kristallik derecesi %74.8 ve k düzensizlik parametresi de 0.4 olarak hesaplanmıştır [118]. Etanol / su yöntemiyle kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri pamuk lintersine göre düşük kristallik derecesine sahip olduğu göze çarpmaktadır. Ancak sonuçları karşılaştırırken pişirme sırasında uygulanan sıcaklığı da göz önünde tutmak faydalı olacaktır. Ayrıca pamuk lintersinin ve kendirin hammadde halinde iken sahip oldukları kristal yapı özelliklerinin de bu sonuçlar üzerine oldukça etkili olduğunu da unutmamak gerekir.

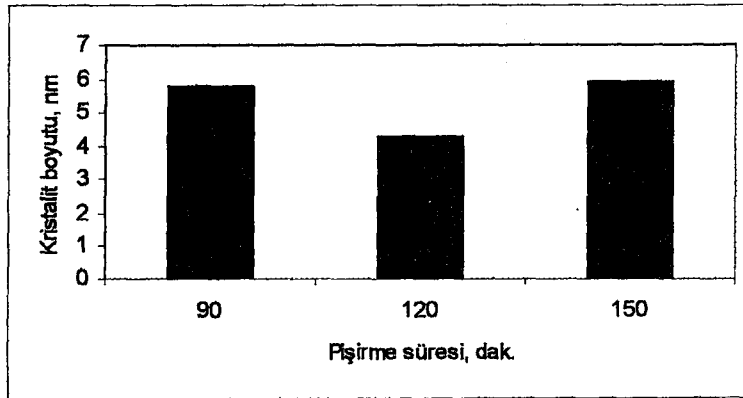
Etanol / su pişirmesi sırasında değişik oranlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizörünün kullanılmasıyla (etil alkol / su , 50 / 50, v / v) kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarında kristalit boyutu en yüksek 7.0 nm ile %1'lik asit katalizörü oranında bulunmuştur. En düşük değer ise 4.5 nm ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizörünün %0.25 olduğu pişirme sonucunda hesaplanmıştır. Asit katalizörü kullanılmadan ve %0.75 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun katalizör olarak kullanıldığı pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutları sırasıyla 5.9 nm ve 5.7 nm olarak tespit edilmiştir. Etanol / su pişirmesi (50 / 50 , v / v) sırasında farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizörünün kullanılmasıyla kendir

soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarında meydana gelen değişmeler Şekil 47’de verilmiştir.



Şekil 47. Farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlarında gerçekleştirilen etanol / su pişirmesi ile elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarındaki değişmeler (Etanol/su oranı, 50/50; 180 °C; 120 dak.)

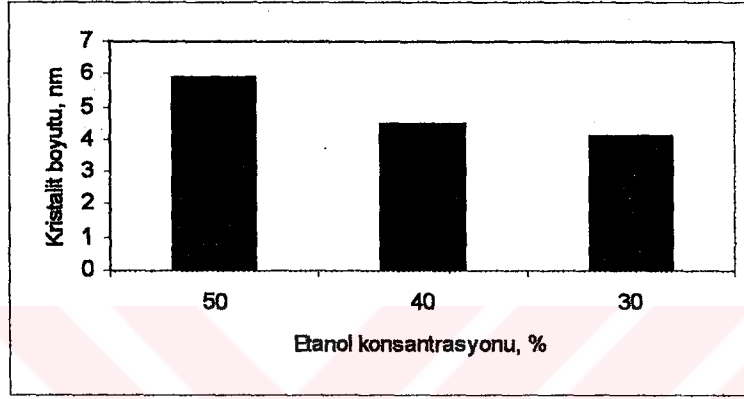
Etanol / su oranının 40 / 60; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oranının % 0.25 ve sıcaklığın 180 °C olduğu ortamda farklı pişirme sürelerinde kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutları incelendiğinde; 120 dakikada en düşük değer 4.3 nm olarak bulunurken, 90 ve 150 dakikalarda sırasıyla 5.8 nm ve 5.9 nm olarak tespit edilmiştir. Değişik pişirme sürelerine bağlı olarak etanol / su yöntemiyle kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarında meydana gelen değişmeler Şekil 48’de gösterilmiştir.



Şekil 48. Farklı sürelerde gerçekleştirilen etanol / su pişirmeleri sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarındaki değişmeler (Etanol/su oranı, 40/60; 180 °C; %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Sıcaklığın 180 °C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör oranının %0.25 ve sürenin 180 dakika olarak sabit alındığı pişirme koşullarında farklı etanol / su oranlarının kullanılmasıyla elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutları incelendiğinde en yüksek değer 40 / 60 oranında bulunurken; 30 / 70 ve 50 / 50 oranlarında ise sırasıyla 4.5 nm ve 4.1 nm olarak belirlenmiştir. Bu pişirmeler sonucunda etanol / su oranlarının kristalit boyutları üzerine olan etkileri Şekil 49'da verilmiştir.



Şekil 49. Farklı etanol / su oranlarında gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutundaki değişimler (120 dak.;180 °C; %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Daha önce yapılan çalışmalar sırasında 160°C'de, 50/50 etanol / su oranında ve herhangi bir katalizör kullanılmaksızın pamuk lintersi kullanılarak gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurunun kristalit boyutu 7.6 nm olarak tespit edilmiştir [118]. Bu değer kendir soymuk liflerinden 180°C'de etanol / su yöntemi ile üretilen kağıt hamurunda ise 5.9 nm olarak tespit edilmiştir.

#### 4.2.3.2. Etanol / Su Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Etanol / su pişirmeleri sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen tüm kağıt hamurlarının x-ışını analizleri sonucunda tespit edilen d-space değerlerine uygulanan ayırım analizi sonucunda genel olarak yapılar triklinik olarak belirlenirken; sadece , %1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör konsantrasyonu ( 50 / 50, 180 °C, 120 dakika) ve 90 dakikalık pişirme süresinde ( 40 / 60, 180 °C, %0.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) monoklinik olarak tespit edilmiştir . Birim

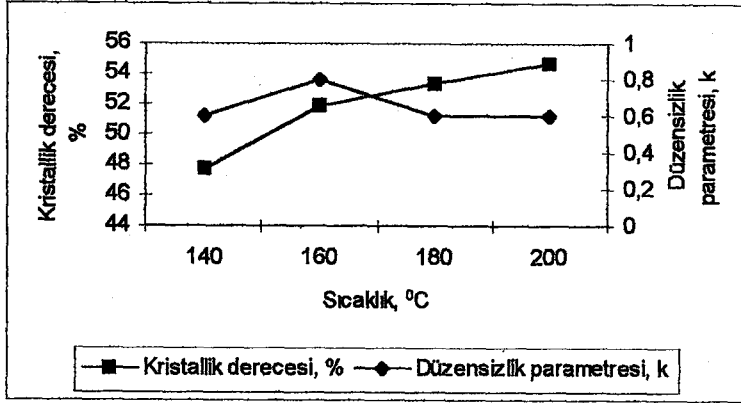
hücre hacimlerine bakıldığında etanol / su pişirmesiyle elde edilen kağıt hamurlarının hammaddeden daha büyük olduğu Tablo 28'de görülmektedir.

Yapılan başka bir çalışmada pamuk lintersi kullanılarak 160°C'de, katalizör kullanılmaksızın etanol/ su yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının kristal yapısı triklinik olarak belirlenmiştir. Pişirme ortamına %10 NaOH ilavesi ile kristal yapı yine triklinik olarak bulunmuştur.. Ancak katalizör olarak %1'lik sülfirik asit kullanılması durumunda ise ortamdaki düzensiz yapıya sahip karbonhidratların uzaklaştırılmasıyla birlikte birim hücre monoklinik olarak belirlenmiştir [118].

#### **4.2.4. Alkali Sülfite Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapılarına Ait Bulguların İrdelenmesi**

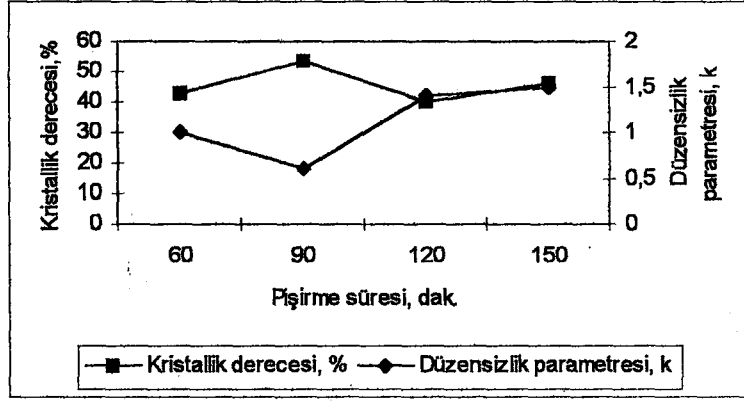
##### **4.2.4.1. Alkali Sülfite Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristallik Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi**

Bu çalışma sırasında kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde etmek için asetik asit ve etanol / su yöntemlerinin yanı sıra üçüncü yöntem olarak sıcaklık, süre ve alkali oranlarını farklı almak suretiyle alkali sülfite pişirmesi gerçekleştirilmiştir. Alkali sülfite pişirmesi sırasında sıcaklık derecelerinin ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  / NaOH , 14 / 3.5, 90 dak.) değiştirilmesiyle gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri sıcaklık derecesinin artmasıyla birlikte yükselmiştir. Sıcaklık kademelerinin artması sırasında ise düzensizlik parametresi 0.6-0.8 seviyelerinde kalmıştır. Sıcaklık kademelerinin değiştirilmesi koşuluyla yapılan alkali sülfite pişirmesi ile kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişim Şekil 50'de gösterilmiştir.



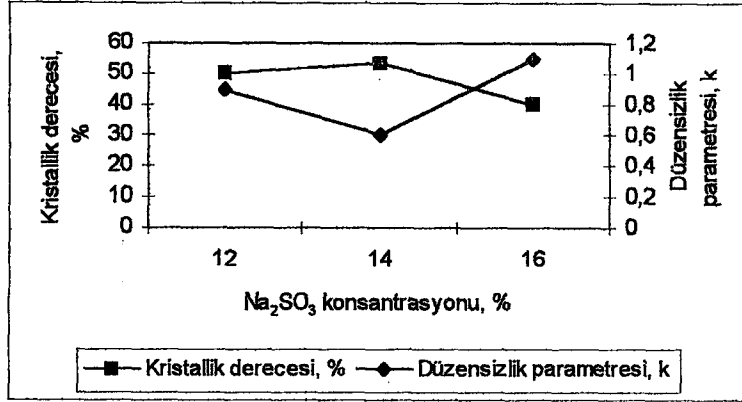
Şekil 50. Farklı sıcaklık kademelerinde gerçekleştirilen alkali sülfite pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  oranı, 14/3.5;90 dak.)

$\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{NaOH}$  ( 14 / 3.5 ) oranını ve sıcaklık derecesini ( 180 °C ) sabit alarak pişirme süresini değiştirmek suretiyle elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri incelendiğinde en yüksek değer 90 dakikalık pişirme sonrasında %53.4 olarak elde edilmiştir. Yine bu pişirme sırasında düzensizlik parametresi 0.6 olarak en düşük değerde tespit edilmiştir. Kristallik derecesi için en düşük değer ( %39.7 ) 120 dakikalık pişirme sırasında bulunurken, en yüksek düzensizlik parametresi 1.5 ile 150 dakikalık pişirmede hesaplanmıştır. Kristallik dereceleri incelendiğinde; 120 dakikalık pişirme sırasında düşük kristallik derecesi ve yüksek düzensizlik parametresi bulunmuştur. Ancak süre 150 dakikaya çıkarıldığında kristallik derecesinde bir artış görülürken , düzensizlik parametresinin pek fazla değişmediği tespit edilmiştir. Bu durumu yüksek sıcaklık derecelerinde meydana gelen yeniden kristallenme (rekristalizasyon) ile açıklamak mümkündür. 60 dakikalık pişirme sırasında düzensizlik parametresi 1.0 olarak tespit edilirken hammadde bünyesindeki orana yakın bir değer bulunmuştur. Ancak uygulanan kimyasal işlem sırasında meydana gelen yapısal bozunma sonucunda düzensizlik parametresi hammaddeninkinden yüksek belirlenmiştir. Alkali sülfite pişirmesi sırasında süreleri farklı almak koşuluyla gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler Şekil 51’de verilmiştir.



Şekil 51. Farklı pişirme sürelerinde gerçekleştirilen alkali sülfite pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  oranı, 14/3.5;  $180^\circ\text{C}$ )

Alkali sülfite pişirmesi sırasında sıcaklık ( $180^\circ\text{C}$ ), ve süre (90 dak.) sabit tutulmak koşuluyla sadece  $\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{NaOH}$  oranını değiştirmek suretiyle kağıt hamurları elde edilmiştir. Sodyum sülfite oranının 12 olduğu pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik derecesi %49.8, düzensizlik parametresi de 0.9 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın 14 çıkarılmasıyla birlikte kristallik derecesi %53.4'e yükselmiş olup, düzensizlik parametresi 0.6'ya düşmüştür. Ancak sodyum sülfite oranının 16 olarak alınmasıyla birlikte kristallik derecesinde azalma olurken, düzensizlik parametresinde de yükselme tespit edilmiştir. Sodyum sülfite ve sodyum hidroksit oranlarının değiştirilmesiyle birlikte aynı sıcaklık ve süre kademelerinde gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler Şekil 52'de gösterilmiştir.



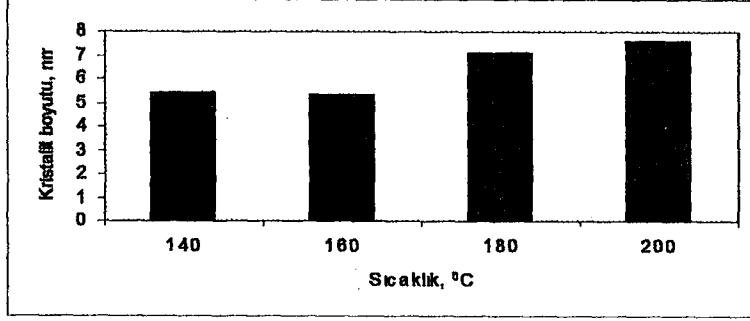
Şekil 52. Farklı Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / NaOH oranlarında gerçekleştirilen alkali sülfite pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri ve düzensizlik parametrelerindeki değişimler (180 °C; 90 dak.)

Önceden yapılan başka bir çalışmada buğday sapları kullanılarak soda-oksijen yöntemiyle elde edilen kağıt hamurunun kristallik derecesi %52.6, düzensizlik parametresi ise 2.8 olarak tespit edilmiştir [116]. Pamuk lintersinden 130 °C’de, soda yöntemiyle elde edilen kağıt hamurunun kristallik derecesi %63.2 olarak bulunurken, düzensizlik parametresi 2.0 olarak hesaplanmıştır [118]. Kendir soymuk lifleri kullanılarak bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen alkali sülfite pişirmeleri ile elde edilen kağıt hamurlarının kristallik dereceleri %39.7 ile %53.4 arasında değişmektedir. Elde edilen kendir soymuk lifi kağıt hamurlarının kristallik derecesi için bulunan bu değerler hem buğday sapları hem de pamuk lintersi ile karşılaştırıldığında düşük olduğu görülmektedir. Ancak düzensizlik parametreleri incelendiğinde kendir soymuk liflerinin buğday sapı ve pamuk lintersine göre çok düşük olduğu Tablo 31’de görülmektedir.

Pamuk lintersinden 160 °C’de sülfate yöntemiyle elde edilen kağıt hamurunun kristallik derecesi %67.6 olarak bulunurken, düzensizlik parametresi 3.1 olarak tespit edilmiştir. Sülfate pişirme çözeltisine alkol ilavesi yapılmak suretiyle pamuk lintersinden elde edilen kağıt hamurunun kristallik derecesi %76.8 bulunurken, düzensizlik parametresi ise 0.5 olarak belirlenmiştir [118].

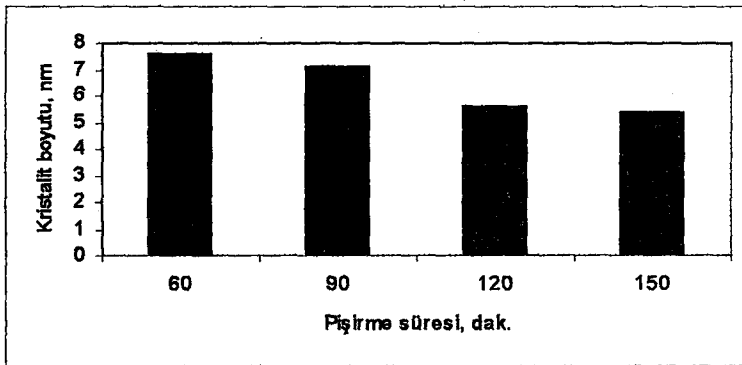
Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / NaOH oranını ( 14 / 3.5 ) ve pişirme süresini ( 90 dak.) sabit alarak sıcaklık kademelerini değiştirmek suretiyle yapılan alkali sülfite pişirmesi sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarına bakıldığında;

sıcaklık artışına bağlı olarak kristalit boyutunun yükseldiği görülmektedir. Bu koşullarda gerçekleştirilen pişirmelerin kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarında meydana getirdiği değişimler Şekil 53’de verilmiştir.



Şekil 53. Farklı sıcaklık kademelerinde gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutundaki değişimler ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  oranı, 14/3.5; 90 dak.)

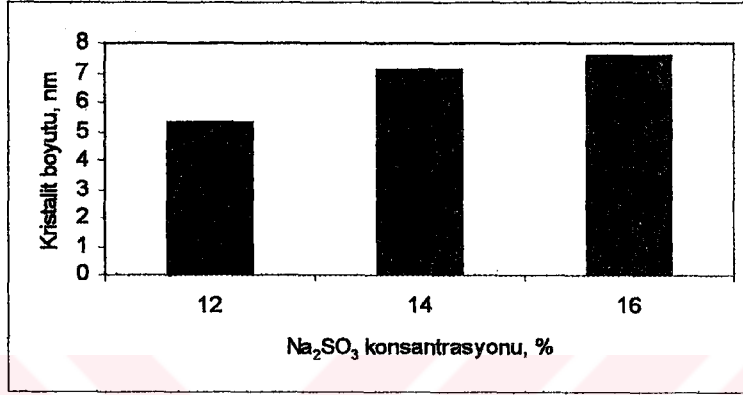
$\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{NaOH}$  oranını ( 14 / 3.5 ) ve pişirme sıcaklığını ( 180 °C) sabit alarak, pişirme sürelerini değiştirmek koşuluyla yapılan çalışmalar sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutları incelendiğinde en yüksek değer 7.1 nm ile 90 dakikalık pişirmede elde edilmiştir. Diğer sürelerde gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurları bünyesinde belirlenen kristalit boyutu miktarları birbirine yakın değerlerdir. Pişirme sürelerinin değiştirilmesi suretiyle yapılan pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarında meydana gelen değişimler Şekil 54’de verilmiştir.



Şekil 54. Farklı pişirme sürelerinde gerçekleştirilen alkali sülfid pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutundaki değişimler ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  oranı, 14/3.5; 180 °C)



Farklı  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  /  $\text{NaOH}$  oranlarında ( $180^\circ\text{C}$ , 90 dak.) gerçekleştirilen alkali sülfite pişirmesi sonrasında kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutları sodyum sülfite / sodyum hidroksit oranının artmasına bağlı olarak yükselmiştir. Bu şartlarda gerçekleştirilen pişirmelerle birlikte üretilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarında meydana gelen değişim Şekil 55’de verilmiştir.



Şekil 55. Farklı  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  /  $\text{NaOH}$  oranlarında gerçekleştirilen alkali sülfite pişirmesi sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutundaki değişimler ( $180^\circ\text{C}$ ; 90 dak.)

Pamuk lintersi kullanmak suretiyle  $130^\circ\text{C}$  ve  $180^\circ\text{C}$ ’de gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutları sırasıyla 5.4 nm ve 5.6 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca sülfate pişirmesi ( $160^\circ\text{C}$ ) ile pamuk lintersinden elde edilen kağıt hamurunun kristalit boyutu ise 6.9 nm olarak bulunmuştur [118]. Kendir soymuk liflerinden alkali sülfite yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının kristalit boyutlarına genel olarak bakıldığında dört ve dokuz nolu pişirmeler dışındaki diğer şartlarda belirlenen kristalit boyutlarının birbirlerine yakın değerler olduğu görülmektedir.

#### 4.2.4.2. Alkali Sülfite Pişirmesinden Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristal Yapı ve Birim Hücre Boyutlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Kendir soymuk lifleri kullanılarak farklı sıcaklık kademelerinde, sürelerinde ve  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  /  $\text{NaOH}$  oranlarında gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının x-ışını analizi sonucunda 101, 10-1, 002 ve 040 yansıma düzlemlerinden sağlanan d-space değerleriyle ayırma fonksiyonu oluşturulmuştur. Bu fonksiyondan

faýdalanılarak değişik şartlarda uygulanan pişirme işlemleri sonucunda kendir soymuk liflerinden üretilen kağıt hamurlarının monoklinik ya da triklinik kristal birim hücrelerine sahip olup olmadığına karar verilmiştir. Sonuçlar Tablo 31’de görülmektedir.

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  / NaOH oranının 14 / 3.5 olarak alındığı, 180 °C’de 90, 120 ve 150 dakikalarda gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kağıt hamurlarının kristal birim hücre yapıları monoklinik olarak tespit edilmiştir. Bu şartlar dışında gerçekleştirilen tüm koşullarda elde edilen kağıt hamurlarının kristal birim hücre yapıları ise triklinik olarak tespit edilmiştir.

Daha önce yapılan bir başka çalışmada.; 105 °C, 130 °C ve 160 °C’lerde , 60 dakika süreyle pamuk lintersi kullanmak suretiyle soda yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının kristal birim hücreleri monoklinik olarak bulunmuştur. Aynı çalışma bünyesinde 160 °C’de gerçekleştirilen sülfat pişirmesi ile elde edilen kağıt hamurlarının kristal birim hücre tipi monoklinik olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda sülfat pişirme çözeltisine alkol ilave edilmesiyle gerçekleştirilen işlem sonucunda üretilen kağıt hamurunun bünyesinde ise monoklinik yapının değişmediği tespit edilmiştir [118].

## 5. SONUÇLAR

### 5.1. Kimyasal Analizlere Ait Sonuçlar

Kendir (*Cannabis sativa L.*) soymuk liflerinin ana hücre çeperi kimyasal bileşenleri açısından incelendiğinde kağıt endüstrisinde kullanılan ibreli ağaç odunları, yapraklı ağaç odunları ve yıllık bitkilere göre daha yüksek karbonhidrat ve daha az lignin bileşeni içermekte, pamuk ve ramie gibi hammaddelere göre de az miktarda karbonhidrat bileşenlerini bünyesinde bulundurmaktadır. Dolayısıyla bu durum elde edilen kağıt hamurunun verimini olumlu yönde etkilemektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda asetik asit, etanol / su ve alkali sülfite yöntemleri ile kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının verim değerlerinin klasik hammaddelere (ibreli ve yapraklı ağaç odunları ve buğday, arpa sapı gibi yıllık bitki sapsarı vb.) göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışma süresince kendirden asetik asit / su, etanol / su ve alkali sülfite olmak üzere üç farklı yöntemle kağıt hamuru elde edilmiştir. Bunlar arasında en yüksek verim değerleri alkolün asidik ortamda karbonhidratları koruyucu etkisine bağlı olarak etanol / su pişirmesinde tespit edilmiştir. HPLC (High Performance Liquid Chromatography) yöntemiyle yapılan kantitatif şeker analizleri sonucunda elde edilen bulgular yukarıda belirtilen durumları desteklemektedir. En düşük verim değerleri ise alkali sülfite pişirmesinden elde edilen kağıt hamurunda hesaplanmıştır. Ancak elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal bileşen ve çözünürlük deneyleri sonuçlarına bakıldığında en iyi saflaştırma işleminin alkali sülfite pişirmesiyle birlikte yapıldığı görülmektedir. Kağıt hamuru eldesinde kullanılan asetik asit / su ve etanol / su pişirmeleri sonucunda hammadde bünyesinde reaksiyon ortamlarının genel olarak asidik olması sebebiyle belirli miktarda karbonhidrat degradasyonunun meydana gelmesi ve safsızlıkların kağıt hamuru bünyesinde çökerek kalmasıyla birlikte tam olarak saflaştırma işleminin yapılamadığı bulgulardan görülmektedir.

Kendir soymuk liflerinden üç yöntemle de elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz oranları incelendiğinde kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılan diğer hammaddelere göre yüksek oranlarda olduğu görülmüştür. Ancak holoselüloz ve selüloz oranlarının birbirlerinden çıkarılması ile belirlenen hemiselüloz

içeriği incelendiğinde ise hem kendir soymuk lifleri hem de elde edilen kağıt hamurlarının bünyesinde çok düşük oranlarda olduğu görülmektedir. Bu durum kendir soymuk liflerinden üç yöntemle üretilen kağıt hamurlarının dövülmesini zorlaştıracaktır. Ayrıca elde edilen kağıt safihalarının kopma ve patlama dirençleri olumsuz yönde etkilenecektir.

Modifiye edilerek uygulanan lignin deney sonuçlarına bakıldığında; hammadde bünyesinde çok az oranda bulunan ligninin etkin bir şekilde uzaklaştırılmasında pek başarılı olunamadığı görülmektedir. Kendir bünyesinde zaten çok az oranda bulunan lignin uygulanan kimyasal işlemlerden çok az oranda etkilenmiştir. Bu durumda ligninin büyük bir bölümünün hücre çeperi tabakalarından S2 tabakasında bulunduğu ihtimali ortaya çıkmaktadır. Ayrıca yapılan bu çalışma sırasında uygulanan kimyasal işlemle uzaklaştırılan safsızlıkların oranlarına bakıldığında bu maddelerinde incelenmesinin önemli olduğu konusu ortaya çıkmaktadır. Çünkü uygulanan kimyasal işlemlerin verimliliği üzerine bu safsızlıkların etkisinin tam olarak belirlenmesi ve kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru üretimi sırasında meydana getirdiği sorunların açığa kavuşturulması önemli olacaktır.

## 5.2. Kristal Yapı Analizlerine Ait Sonuçlar

Kendir (*Cannabis sativa L.*) soymuk liflerinin gerek hiçbir kimyasal işlem görmemiş hali gerekse ana hücre çeperi bileşenlerinin kristal yapı özellikleri, daha önce buğday sapları ve pamuk lintersi üzerinde önceden yapılan çalışmalardan elde edilmiş sonuçlarla karşılaştırıldığında daha stabil bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Çünkü bulunan düzensizlik parametrelerinin buğday sapı ve pamuk lintersine göre çok düşük olduğu, buna bağlı olarak içerdiği kristalen selüloz oranının çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Kendir soymuk liflerinden kağıt hamuru elde edilirken uygulanan kimyasal işlemlerin kristalen yapı üzerinde birtakım değişiklikler yaptığı görülmüştür. Uygulanan asetik asit / su ve alkali sülfite yöntemlerinde düzensizlik parametreleri belirgin bir şekilde değişmediği, ancak etanol / su pişirmesi sırasında bu parametrenin daha çok etkilendiği bulgulardan anlaşılmaktadır.

Kristallik derecelerine bakıldığında kağıt hamurlarının elde edilmesi sırasında uygulanan kimyasal işlemlerin şiddetine göre belirli bir eğilim göstermediği belirlenmiştir. Bu durumu şu şekilde açıklamak mümkündür: Kristallik derecesi üzerinde uygulanan sıcaklık ve kullanılan kimyasal maddelerin etkisi büyüktür. Buna bağlı olarak uygulanan bir işlem kademesi kristal yapı olarak stabil yapıya sahip olan kendir soymuk liflerinin yapısını kısmen bozarak kristallik derecesini düşürebilmektedir. Bir sonraki kademe ise uygulanan sıcaklık ya da kullanılan kimyasal maddenin etkisiyle halen tam olarak hangi durumlarda nasıl meydana geldiği açıklanamayan yeniden kristallenme (rekristalizasyon) mekanizması ortaya çıkmaktadır. Bu durum sonucunda da bir işlem kademesinde yüksek olan kristallik derecesi bir sonraki işlem kademesinde bu olaylara bağlı olarak artmakta ya da azalmaktadır. Bu durumda da sonuçlardan beklenen artan ya da azalan yönde belirli bir eğilim ortaya çıkmamaktadır.

Kristallik derecesi için yukarıda açıklanan durumlar kristalit boyutları için de geçerli olmaktadır. Ancak bulgular incelendiğinde kristalit boyutlarının uygulanan sıcaklık ve kimyasal işlemlerle birlikte kristallik derecesine göre daha iyi bir eğilim içerisinde olduğu görülmektedir. Uygulanan işlemlerin kristalit boyutunu hammaddeye göre arttırdığı tespit edilmiştir.

Kendir soymuk liflerinin hammadde bünyesinde kristal birim hücre yapısı monoklinik olarak tespit edilmiştir. Bu yapı asetik asit / su pişirmesi sırasında pek fazla değişmemiş, etanol / su ve alkali sülfid pişirmesi sonrasında çoğunluklu olarak triklinik yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Ancak belirlenen kristal birim hücre boyutları ve bunlara bağlı olarak hacimleri incelendiğinde birkaç istisna hariç diğerleri arasında çok bariz bir farkın olmadığı göze çarpmaktadır.

Kendir soymuk liflerinin ana hücre çeperindeki kimyasal bileşenlerin miktarları açısından kağıt endüstrisi için çok uygun bir hammadde olduğu, ancak pişirme işleminin ve dövme işleminin güçlüğü ve maliyetinin yüksek olması nedeniyle bir çok problemi beraberinde getirdiği literatürlerde belirtilmiştir. Yaptığımız çalışmalar sonucunda gerek hammadde bünyesinde gerekse kağıt hamurları bünyesinde lignin ve hemiselüloz oranlarının çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Kağıt endüstrisinde kullanılan hammadde kaynaklarının kimyasal yapısındaki bileşenlerin birbirlerine bağlanması lignin +

hemiselüloz + selüloz şeklinde olmaktadır. Bu durum göz önüne alındığında kendir soymuk lifinin hem hammadde hem de kağıt hamuru bünyesinde selüloz zincirlerinin birbirleriyle direkt bağ oluşturma olasılığının artması ihtimali oldukça yüksektir. Bu tür bağlanma sonucunda hem liflerinin mukavemetinin artması hem de lif demetlerinin açılmasının zorlaşacağı açıktır. Ayrıca uygulanan kimyasal işlemler sonrasında yapılan çözünürlük deneyleri sonuçlarına göre ana hücre çeperi bileşenleri dışında kağıt hamuru bünyesinde bulunan safsızlıkların asidik yöntemlerle etkin bir şekilde ayrılmadığı, bu ayırım ya da saflaştırma işinin en iyi alkali yöntemle gerçekleştiği belirlenmiştir. Ancak çalışmalar sonucunda hem alkali hem de asidik pişirme yöntemleriyle hammadde bünyesinde zaten çok düşük oranda bulunan lignin içeriği etkin bir şekilde uzaklaştırılmamıştır.

Kendir soymuk liflerinin bünyesinde düzensizlik parametreleri düşük , kristalen selüloz oranı yüksek bulunmuştur. Selüloz zinciri boyunca amorf ve daha az düzenli selüloz kısımlarını temsil eden düzensizlik parametresine bağlı olarak kendir soymuk liflerinin kağıt endüstrisinde kullanılan diğer tüm hammaddelere göre çok düşük reaktifliğe ( accessibility) sahip olduğunu söylemek mümkündür.

Kendir soymuk liflerinden asetik asit yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının yapısında monoklinik yapının, etanol / su ve alkali sülfite yöntemleriyle elde edilen kağıt hamurları bünyesinde ise triklinik yapının baskın halde bulunduğu belirlenmiştir. Monoklinik yapının hidrotermal işlemlere triklinik yapıya göre daha fazla dayanıklı olduğu önceden yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur. Asetik asit ile yüksek sıcaklıklarda uygulanan pişirme işlemi sırasında hammadde bünyesinde az oranda bulunan triklinik yapı uzaklaştırılmış ve ortamda monoklinik yapı baskın hale gelmiştir. Etanol / su yönteminde alkolün karbonhidratları koruyucu etkisi vardır. Alkali sülfite yönteminde ise daha az düzenliliğe sahip kısımların alkali ortam sebebiyle kağıt hamuru bünyesinde çökelerek kalmaktadır. Bu etkilerin yanı sıra uygulanan sıcaklık, işlem süresi ve kimyasalların şişirme etkisi gibi nedenlerle kristal yapı içindeki hidrojen bağı dengesinin bozulması sebebiyle kristal birim hücrenin triklinik yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Kendir soymuk liflerinden elde edilen kağıt hamurlarının monoklinik kristal birim hücresinin hacimsel değerleri triklinik yapıya göre düşük değere sahip olduğu elde edilen sonuçlardan görülmektedir.



## 6. KAYNAKLAR

1. Fengel, D., Wegener, G., Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter De Gruyter Co., New York, 1989.
2. Gullichsen, J., Paulopuro, H., Forest Products Chemistry, Ed. P. Stenius, Helsinki, 2000.
3. Preston, R.D., Natural Cellulose, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Wiley and Sons Inc., New York, 1986
4. Lin, J.S., Ming-Ya T., Fellers, J.F., Fractal Analysis of Cotton Cellulose as Characterized by Small Angle X-ray Scattering, in Structure of Cellulose, Edited by R.H. Atalla, U.S.A., 1982.
5. Usta, M., Eroğlu, H., Karaoğlu, C., ASAE Pulping of Wheat Straw (*Triticum aestivum* L.), Cellulose Chemistry and Technology, 33,(1999), 91-102
6. Usta, M., Soda-Oksijen Yöntemi İle Çavdar (*Secale cereale* L) Saplarından Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1995, Trabzon.
7. Eroğlu, H., Liflevha Üretim Teknolojisi, K.Ü. Basım evi, Yayın no: 304, Trabzon, 1988.
8. Kolaylı, S., Göl Kamışı (*Phragmites communis* L.) Soda-Hava Yöntemi İle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ocak 1996, Trabzon.
9. Deniz, İ., Bambunun (*Phyllostachy bambusoides*) Kağıt Hamuru Üretiminde Değerlendirilmesi, SEKA Kağıtçılık Dergisi, Sayı: 68, (2001), 24-26.
10. Han, J.S., Properties of Nonwood Fibers, Proceedings of The Korean Society of Wood Science and Technology, p3-12, Korea, 1998.
11. Demir, H., Kendir (*Cannabis sativa* L.) Soymuk Liflerinden Soda-Oksijen Töntemi İle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şubat 1996, Trabzon.
12. Schurz, J., Trends in Polymer Science "A Bright Future for Cellulose", Prog. Polymer Sci., 24 (1999), 481-483.

13. Casey, J.P., Selüloz ve Kağıt Kimyası Teknolojisi Cilt 1, Selüloz Üretimi ve Beyazlatma, John Wiley and Sons Inc., New York, 1951.
14. Hafizoğlu, H., Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları, Cilt 1, Odun Kimyası, K.Ü Orman Fakültesi Yayın no: 52, K.Ü. Basımevi, Trabzon, 1982.
15. Wezl, H.F.J., The chemical Technology of Wood, Academic Press, New York, 1970.
16. Eroğlu, H., Usta, M., Liflevha Üretim Teknolojisi, K.T.Ü Orman fakültesi Yayın no: 200, Fakülte Yayın no: 30, Trabzon, 2000.
17. Shenouda, S.G., The Structure of Cellulose , In Applied Fibre Science, Vol. 3 , Edited by F. Happey, Academic Press, London, 1979.
18. Preston, R.D., Natural Cellulose, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolisis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Wiley and Sons Inc., New York, 1986.
19. Rayond, A., Structure, Swelling and Bonding of Cellulose Fibers, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolisis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Wiley and Sons Inc., New York, 1986.
20. Blackwell, J., Lee, D.M., Kurz, D., Mao-Yao, S., Structure of Cellulose Solvent Complexes, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolisis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Wiley and Sons Inc., New York, 1986.
21. Nikitin, N.I., The Chemistry of Cellulose and Wood, Jarusalem, 1966.
22. Kırcı, H., Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, Yayın no: 63, Trabzon, 2000.
23. Bostancı, Ş., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi Ders Notlatrı, K.Ü. Basımevi, Genel Yayın no: 114, Fakülte Yayın no: 13, Trabzon, 1987.
24. Ekman, K., Eklund, U., Fora, J., Huttunen , J.I., Selin, J.F., Turunen, O.T., Cellulose Carmate, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolisis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Wiley and Sons Inc., New York, 1986.
25. Sarko, A., Recent X-ray Crystallographic Studies of Cellulose, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolisis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Wiley and Sons Inc., New York, 1986.

26. Sjöström, E., *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, Academic Press, Orlando, Florida, 1981.
27. Isogai, A., Hsuda, M., Kato, T., Uргу, T., Atalla, R.H., Solid State CP/MAS, <sup>13</sup>C NMR Study of Cellulose Polymorphs, Macromolecules, 24,(1989), 220-225.
28. Nishimura, H., Sarko, A., Mercerization of Cellulose IV. Mechanism of Mercerization and Crystallite size, Journal of Applied Polymer Science ., 33 ,(1987), 867-874.
29. Kim, N.H., Sugiyama, J., Okano, T., The Behaviour of Cellulose Fibers in The Early Stage of Alkali Swelling, Mokuzai Gakkaishi, 35, (1989), No: 5, 387-391.
30. Bengt , R., Morphology of Native Cellulose Related to The Biological Synthesis, Cellulose Chemistry and Technology 31 ,(1997), 3-16.
31. Wada, M., Okano, T., Sugiyama, J., Horii, F., Characterization of Tension and Normally Lignified Wood Cellulose in *Populus maximowiczii*, Cellulose, 2,(1995), 223-233.
32. Hirai, A., Tsugi, M., Yamamoto, H., Horii, F., In situ Crystallization of Bacterial Cellulose III. Influences of Different Polymeric Additives on Formation of Microfibrils as Revealed by Transmission Electron Microscopy, Cellulose, 5,(1998), 201-213.
33. Koyama, M., Sugiyama, J., Idoh, T., Systematic Survey on Crystalline Features of Algal Cellulose, Cellulose, 4,(1997), 147-160.
34. Wada, M., Sugiyama, J., Okano, T., Two Crystalline Phase ( $I\alpha/I\beta$ ) System of Native Cellulose in Relation Plant Phylogenesis, Mokuzai Gakkaishi, No: 2, 41, (1995), 186-192.
35. Koyama, M., Helbert, W., Imai, T., Sugiyama, J., Henrissat, B., Parallel-up Structure Evidences The Molecular Directionally During Biosynthesis of Bacterial Cellulose, Proc. Natl. Acad Sci., 94, (1997), 9091-9095.
36. Baker, A.A., Helbert, W., Sugiyama, J., Miles, M.J., High-Resolution Atomic Force Microscopy of Native *Valonia* Cellulose I Microcrystals, Journal of Structure Biology, 119, (1997), 129-138.
37. Imai, T., Sugiyama, J., Nanodomains of  $I\alpha$  and  $I\beta$  Cellulose in Algal Microfibrils, Macromolecules, 31, (1998), 6275-6279.
38. Okamoto, T., Sugiyama, J., Itoh, T., Structural Diversity of Ascidian Crystalline Cellulose, Wood Research, 83, (1996), 27-29.

39. Imai, T., Sugiyama, J., Itoh T., Structure Determination of Cellulose Microfibrils in Cell Wall of *Cladophora*, Wood Research 84, (1997), 28-30.
40. Helbert, W., Sugiyama, J., Ishihara, M., Yamanoko, S., Characterization of Native Cellulose in Cell Walls of Oomycota, Journal of Biotechnology, 57, (1997), 29-37.
41. Focher, B., Palma, M.T., Canetti, M., Torri, G., Cosentinos, C., Gastaldi, G., Structural Differences Between Non-wood Plant Celluloses Evidence From Solid State NMR, Vibrational Spectroscopy and X-ray Diffractometry, Industrial Crops and Products, 13, (2001), 193-208
42. Adachi, H., Sugiyama, J., Kondo, Y., Okano, T., The Difference of Cellulose Crystal Between Softwoods and Hardwoods, Sen-i Gakkaishi, 47, (1991), 580-584.
43. Wada, M., Sugiyama, J., Okano, T., The Monoclinic Phase is Dominant in Wood Cellulose, Mokuzai Gakkaishi, 40, (1994), 50-56.
44. Wada, M., Sugiyama, J., Okano, T., Native Celluloses on the Basis of Two Crystalline Phase ( $I\alpha/I\beta$ ) System, Journal of Applied Polymer Science, 49, (1993), 1491-1496.
45. Hayashi, N., Sugiyama, J., Okano, T., Ishihara, M., Selective Degradation of The Cellulose  $I\alpha$  Component in *Cladophora* Cellulose with *Trichoderma viride* cellulase, Carbohydrate Research, 305, (1998), 109-116.
46. Atalla, R.H., Vander Hart D.I., The Role of Solid State  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy in Studies of The Nature of Native Cellulose, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 15, (1999), 1-19.
47. Zhishen, M., Baoquan, Y., Hongfang, Z., The Degree of Crystallinity of Multicomponent Polymers by WAXD, Chinese Journal of Polymer Science, No: 4, 12, (1994), 293-301
48. Larena, A., Pena, M.C., Pinto, G., Effect of Water Absorption on The Variation of Degree of Crystallinity of Regenerated Cellulose Films, Journal of Material Science Letters, 12, (1993), 1745-1746.
49. Yao, N., General Procedure for Evaluating Apparent Crystallinity and Substantial Crystallinity from WAXS Patterns of Binary and Ternary Copolymers, Polymer, No: 9, 33, (1992), 1802-1808.
50. Vozar, M., Application in The Study of Cellulose of Six Hardwood Species, Medzinoradna vedecka konferencia, Les-Dreva, Zvatne Prostrede'97, 1997, 39-44.

51. Caulfield, F.D., Moore, W.F., Effect of Varying Crystallinity of Cellulose on Enzymic Hydrolysis, Wood Science , No:1, 6, (1973), 375-379.
52. Milet, M.A., Baker, A.J., Ferst, W.C., Mellenberger, R.W., Modifying Wood to Increase its in vitro Digestibility, J. Anim. Sci., 31, (1970), 781-788.
53. Whelon, W.J., Enzymic Synthesis and Degradation of Cellulose and Starch, In Recent Advances in The Chemistry of Cellulose, Ed. J. Honeyman, Interscience, New York, 1959.
54. Roberts, J.C., Paper Chemistry, Chapman Hall, Glasgov, 1996
55. Eklund, D., Lindstörn, T., Paper Chemistry, DT Paper Science Publications, Grankula, Finland, 1991.
56. Evans, R., Newman, R.H., Roick, U.C., Suckling, I.D., Wallis, A.F.A., Changes in Cellulose Crystallinity During Kraft Pulping. Comparison of Infrared, X-ray Diffraction and Solid State NMR Results, Holzforschung, 49, (1995), 498-504.
57. Steward, C.M., Foster, R.C., X-ray Diffraction Studies Related To Forest Products Research, Appita J., , 29, (1976), 440-448.
58. Jayme, G., New Solvents, In Cellulose and Cellulose Derivatives, Ed. M. Bikales, L. Segal, Wiley-Interscience, New York, 1971.
59. Mitra, G.B., Mukherjee, P.S., X-ray Diffraction Study of Fibrous Polymer. I Degree of Paracrystallinity A New Parameter for Characterizing Fibrous Polymers, Polymer, 21, (1980), 1403-1409.
60. Gümüşkaya, E., Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından NaOH-O<sub>2</sub> Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurunun Kristallik Derecesinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 1997.
61. Tripp, V.W., Measurement of Crystallinity, In Cellulose and Cellulose Derivatives, Ed. M. Bikales, L. Segal, Wiley-Interscience, New York, 1971.
62. Wlochowicz, A., Sarna, E., Parameter Evaluation of Turkish Cotton Versus Its Maturity Degree, Fibres and Textiles, 1996, 86-89.
63. Dominuque, M.R.G., Crystallinity of Lyophilised Carrot Cell Wall Components, Int. Journal of Biological Macromolecules, 26, (1999), 325-331.

64. Awadel-Karim, S., Nazhad, M.M., Pазsner, L., Factors Affecting Crystalline Structure of Cellulose During Solvent Purification Treatment, Holzforschung, 53, (1999), 1-8.
65. Ahtee, M., Hattula, T., Mangs, J., Paakari, T., An X-ray Diffraction Method for Determination of Crystallinity in Wood Pulp, Paperi ja Puu, , 65, (1983), 475-480.
66. Larena, A., Pinto, G., The Effects Crystallinity on The Light Scattering of Regenerated Cellulose Tubular Films, Polymer Engineering and Science, 35, (1995), 115-1160.
67. Nishimura, H., Sarko, A., Mercerization of Cellulose. III. Changes of in Crystallite Size, Journal of Applied Polymer Science, 33, (1987), 855-866.
68. Nishimura, H., Sarko, A., Mercerization of Cellulose. IV. Mechanism of Mercerization and Crystallite Sizes, Journal of Applied Polymer Science, 33, (1987), 867-874.
69. Browning, B.L., Methods of Wood Chemistry, Volume I, John Wiley and Sons Inc., New York, 1967.
70. Pate, D.W., Chemical Ecology of Cannabis, Journal of The Internatioanal Hemp Association, 2, 29, 32-37, 1994.
71. Zeybek, N., Zeybek, U., Farmasötik Botanik, Ege Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayınları No: 2, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova, İzmir, 1994.
72. Johnson, P., Industrial Hemp: A Critical Review of Claimed Potential for *Cannabis sativa*, Tappi Journal, Vol: 82, No:7, 1999.
73. Horkay, E., Bocza, I., Objective Basis for Evaluation of Differences in Fibre Quality Between Male and Female and Monoecious Hemp, Journal of The International Hemp Association, 3(2), 1996, 67-68.
74. Capelle, A., Hemp: Specialty Crop for The Paper Industry, In Progress in New Crops, Ed: J. Janick, ASHS Press, Arlington, 1996.
75. DeGroot, B., VanZuilichem, D.J., Van Der Zwann, The Use of Nonwood Fibres Pulping, Pulp and Papermaking Conference, Beijing, China, 216, 1988.
76. Krotov, V.S., Use of AAS Pulping for Flax and Hemp Shieves, Journal of The International Hemp Association, 3(1), 1995, 16-18.
77. Nebel, K.M., New Processing Stragies for Hemp, Journal of The International Hemp Association, 2(1); 1, 1995, 6-9.



78. Abel, L., *Marihuana, The First Twelve Thousand Years*, Plenum Press, 289, New York, 1980.
79. Atchison, J.E., *Global Aptterns in The Use Nonwood Plant Fibers for Paper Grade Pulps*, IPPTA Seminar, Vol. I, 1-32, New Delhi, 1989.
80. *Tarımsal Yapı ve Üretim*, T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, Ankara, 1999.
81. Eroğlu, H., *O<sub>2</sub>-NaOH Yöntemiyle Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edebilme Olanaklarının Araştırılması*, Doçentlik Tezi, Trabzon, 1980.
82. *TAPPI Standarts, Official Test Methods Association of The Pulp and Paper Industry*, U.S.A 1992.
83. Wise, E.L., and Karz, H.L., *Cellulose and Hemicellulose*, In *Pulp and Paper Science and Technology*, Ed: C. Earl Libby, McGraw Book Co., New York, 1962.
84. *E.P.F Manipulationsde Chimie Papetiere*, Grenoble, 1969.
85. Kuduban, E., *Anadolu Kestanesi (Castanea sativa Mill.) Odun ve Kabuğunun Kimyasal Bileşimi*, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 1996, Trabzon.
86. Rydholm, S.A., *Pulping Process*, Interscience Publishers, Fiesta, 1965.
87. Yaşar, S., *Beurteilung der technologischen Qualitat von Cellulose, Hemicellulosen und Lignin bei Miscanthus "Gigantus" und Cannabis sativa L.*, Dissertation Üniverstat für Badenkultur Wien, Institut für Chemie und Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung, Wien, 1999.
88. *Scan Test Methods*, Scandinavian Pulp, Paper and Board Commitee, Stockholm, Sweeden, 1989.
89. Clark, J.A., *Pulping Technology*, Miller Freeman Publications Inc., California, 1978.
90. Balta-Calleja- F.J., Vonk, C., *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*, Editors; A.d Jenkins, *Polymer Science Library 8*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
91. Ruland, W., *X-Ray Determination of Crystallinity and Diffuse Disorder Scattering*, Acta. Cryst., 14, 1961, 1180.

92. Rabiej, S., A Comparison Two X-Ray Diffraction Procedures for Crystallinity Detyermination, Eur. Polym. J., Vol. 47, No. 9, 1991, 947-954.
93. Fukuoka, E., Makita, M., Yamamura, S., Preferred Orientation of Crystallites in Tablets III) Variations of Crystallinity and Crystallite Size of Pharmaceutical with Compression, Chem. Pharm. Bull., 41(3),1993, 595-598.
94. Rabiej, S., Wlochowicz, A., Investigations of The Crystallinity of Polyamide-6 Fibers by Two X-Ray Diffraction Methods, Journal of Applied Polymer Science, Vol.46, 1992, 1205-1214.
95. Vonk. C.G., Cumputerization of Ruland's Method for Determination of The Crystallinity in Polymers, J. Apply Cryst., 6, 1973, 148.
96. Nakai, Y., Fukuoka, E., Nakajima, S., Morita, M., Physicochemical Properties of Crystalline Lactose I. Estimation of The Degree of Crystallinity and The Disorder Parameter by An X-Ray Diffraction Method, Chem. Pharm. Bull., 30(5), 1982, 1811-1818.
97. Aoiki, Y., Chiba, A., Koneko, M., X-Ray Determination of The Disorder in Poly(oxymethylene) Crystals, Ploymer Journal, Vol. 2, No:1, 1971, 22-28.
98. Heink,M., Haberle,K.B., Wilke, W., Wide and Small Angle X-ray Scattering Studies on Lateral The Real Structure of Fractions of (ethylene- $\alpha$ -olefine)-copolymers, Colloid Polym. Sci.,269, 19991, 675-681.
99. Newman, R., Estimation of The Lateral Dimensionss of Cellulose Crystallites Using  $^{13}\text{C}$  NMR Signal Strength, Solid State Nuclear Magnetic Rezonance, 15, 1999, 21-29.
100. Holland, T., Redfern, S. Unitcell Refinement from X-Ray Powder Diffraction Data, The Use of Regression Diagnostics, Minerological Magazines, 61, 1993, 65-67.
101. Kurtuluş, K., Pazarlama Araştırmaları, İ.Ü. İşletme Fakültesi Yayın No: 28, , İ.Ü. İşletme İktisadi Enstitüsü Yayın No: 16, İstanbul, 1996.
102. Akyüz, K.C., Doğu Kartadeniz Bölgesinde Yer Alan Küçük ve Orta Ölçekli Orman Ürünleri Sanayi İşletmelerinin Yapısal Analizi, Doktora Tezi, , K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2000.

103. Deniz, İ., Eroğlu, H., O<sub>2</sub>-NaOH Pulping of Predesilicated Wheat Straw (*Triticum aestevum L.*), INPAPER Internatioanal, Vol. 2, Issue 5(1998), 14-20.
104. Deniz, İ., Buğday (*Triticum aestevum L.*) Saplarının Ön Desilikasyonu ve Bu İşlemin O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamuru Üzerine Etkileri, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1994.
105. Eroğlu, H., Deniz, İ., Predesilication of Wheat Straw (*Triticum aestevum L.*) with NaOH, Das Papier, 47 (1993), 645-650.
106. Johanson, A., Aoltonen, O., Ylinen, P., Organosolv Pulping, Biomass, 13 (1987), 45-65.
107. Kin, Z., The Acetolysis of Beech Wood, Tappi J., 73 (11), 1990, 237-252.
108. Kleinert, T.N., Organosolv Pulping with Aqueous Alcohol, Tappi J., 57 (8), 1974,99-102.
109. Muurinen,E., Organosolve Pulping, A Review and Distillation Study Related to Peroxyacid Pulping, Department of Process Eng., Oulu University Library, Oulu, 2000.
110. Aravamuthan, R., Chen, W.Y., Zargarian,J, April, G.C., Ethanol from Southern Hardwoods: The Role Presulfonationin The Acid Hydrolsis Process, Chem. Eng. Comm., Vol. 69, 1988, pp. 115-127.
111. Abbot, J., Alkaline Delignification with Amines and Alcohols, Spensk Papperstinding, No: 12, 1984, pp 104-109.
112. Zommers, F.H.A., Gossellink, R.S.A., Dam, J.E.G., Tjeerdema, B.F., Organosolv Pulping and Test Paper Characterization of Fiber Hemp, Tappi J., 78 (5), 1995, 149-155.
113. Marton, R., Granzon, S., Ethanol-Alkali Pulping, Tappi J., 65(6), 1982, 103-106.
114. Kırıcı, H., Alkali Sülfite Antrakinon Etanol (ASAE) Yöntemiyle Kızılçam (*Pinus brutia Ten.*) Odunundan Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Haziran 1991, Trabzon.
115. Gullichsen, J., Paulopuro, H.,Chemical Pulping 6A., Tappi Press, Atlanta, USA, 1999.
116. Usta, M., Gümüşkaya, E., The Determination of Crystallinity in Wheat Straw Soda-Oxygen Pulp by X-Ray Diffraction Method, The 5<sup>th</sup> Meeting of Pulp and Paper Industries of Balkan Countries, 7<sup>th</sup>-9<sup>th</sup> October 1998, Constanta, Romania.
117. Usta, M., Gümüşkaya, E., Changes of Crystallinity of Cellulose in Cotton Linters Pulp Bleached with CEH Sequences,, 7<sup>th</sup> Meeting of Pulp and Paper Industries of Balkan Countries, 8<sup>th</sup>-10<sup>nd</sup> November 2000 , Novi Sad, Yugoslavia.

118. Usta, M., Gümüškaya, E., Serin, Z., Kağıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Bazı Kimyasalların Hamurun Kristal Yapısı Üzerine Etkileri, K.T.Ü. Araştırma Fonu, Proje kodu: 99.113.002.3, Trabzon, 2001.
119. Wada, M., Okano, T., Localization of I $\alpha$  and I $\beta$  Phases in Algal Cellulose Revealed by Acid Treatments, Cellulose, 8, 2001, 183-188.
120. Rozmarin, G.H., Ungureaney, V., Stolerav, A., A Study on The Supramolecular Structure of Cellulose Carried Out By Means Of Acid Hydrolysis, Cellulose Chemistry and Technology, 11, 1977, 523-5430.



## 7. ÖZGEÇMİŞ

12.08.1974 yılında Ordu ilinin Perşembe ilçesinde doğan Esat GÜMÜŞKAYA ilk öğrenimini Perşembe’de, orta öğrenimini ise Ordu’da tamamladı. 1990 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümüne kayıt yaptırdı ve lisans öğrenimini 1994 yılında tamamladı. Eylül 1994’de K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamış olup, aynı yıl K.T.Ü Orman Fakültesine Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1997 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladı. Esat GÜMÜŞKAYA evli olup, orta derecede İngilizce bilmektedir.

**TC. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**