

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**BUĞDAY (*Triticum aestivum*) SAPLARINDAN ÇEŞİTLİ
YÖNTEMLERLE ELDE EDİLEN HAMURLARIN AĞARTILMA
KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Evren ERSOY KALYONCU

HAZİRAN 2011

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**BUĞDAY (*Triticum aestivum*) SAPLARINDAN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE ELDE
EDİLEN HAMURLARIN AĞARTILMA KARAKTERİSTİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Evren ERSOY KALYONCU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06.06.2011
Tezin Savunma Tarihi : 23.06.2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI

Trabzon 2011

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Lif ve Kağıt Teknolojisi Ana Bilim Dalında
Evren ERSOY KALYONCU Tarafından Hazırlanan

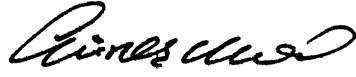
**BUĞDAY (*Triticum aestivum*) SAPLARINDAN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE ELDE EDİLEN
HAMURLARIN AĞARTILMA KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 07 / 06 / 2011 gün ve 1408 sayılı kararıyla
oluşturulan jüri tarafından 23 / 06 / 2011 tarihinde yapılan sınavda**

DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Güneş UÇAR



Üye : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI



Üye : Prof. Dr. Mustafa USTA



Üye : Prof. Dr. İlhan DENİZ



Üye : Prof. Dr. Nurettin YAYLI

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Buğday Saplarından (*Triticum aestivum*) Çeşitli Yöntemlerle Elde Edilen Hamurların Ağartılma Karakteristiklerinin Belirlenmesi” adlı bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmada hammadde sıkıntısı çeken ülkemizde oldukça önemli bir potansiyeli olan buğday saplarının kağıt hamuru endüstrisinde hammadde olarak değerlendirilmesi, çeşitli pişirme yöntemleri ile buğday saplarından üretilen hamurların klorlu bileşik içermeyen ağartıcılar ile etkili şekilde ağartılması ve bu sayede yazı-baskı kağıdı üretimi için en uygun kağıt hamuru üretiminin belirlenmesi üzerinde durulmuştur.

Danışmanlığımı üstlenerek çalışmanın her aşamasında görüş ve düşüncesini aldığım, ilgi ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Hüseyin KIRCI’ya sonsuz teşekkür eder ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez çalışmam süresince her zaman değerli görüş ve tavsiyelerini esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa USTA, Prof. Dr. İlhan DENİZ ve Doç. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA’ya ve Prof. Dr. Nurettin YAYLI’ya çok teşekkür ederim. Yrd. Doç. Dr. Sedat ONDARAL’a, Yrd. Doç. Dr. Derya USTAÖMER’e, Yrd. Doç. Dr. Emrah PEŞMAN’a ve Dr. Sevda BORAN’a tez çalışmam süresince ilgi ve destekleri için ayrıca teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince yardımlarından dolayı Arş. Gör. Onur Tolga OKAN’a, Arş. Gör. Emir ERİŞİR’e, Arş. Gör. Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR’a, Arş. Gör. Cenk DEMİRKİR’a, Arş. Gör. Eylem DİZMAN TOMAK’a, Arş. Gör. İbrahim YILDIRIM’a ve diğer tüm mesai arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim. Bu çalışmanın hazırlanmasında 2008-113-002.1 kodlu Bilimsel Araştırma Projesi ile maddi destek sağlayan KTÜ BAP birimine, AR-GE laboratuvarlarını kullandığım Denizli Dentaş Kağıt San. A.Ş.’ne ve laboratuvar imkânlarından yararlandığım KSÜ Üniversitesi, Orman Fakültesine, KTÜ ve Rize Üniversitesi Kimya Bölümlerine de çok teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamın en başından beri her türlü desteklerini benden esirgemeyen anneme, babama, kardeşime ve her daim desteğiyle yanımda olan, sıkıntılara ortak olan eşime ve de kızıma içtenlikle teşekkür ederim.

Evren ERSOY KALYONCU
Trabzon 2011

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Buğday (*Triticum aestivum*) Saplarından eşitli Yöntemlerle Elde Edilen Hamurların Ağartılma Karakteristiklerinin Belirlenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Hüseyin KIRCI’nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 06/06/2011

Evren ERSOY KALYONCU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	XII
SUMMARY	XIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
TABLolar DİZİNİ.....	XX
KISALTMALAR DİZİNİ	XXIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Kağıt Hamuru Üretiminde Hammadde Olarak Buğday Saplarının Kullanılması.....	5
1.3. Hammadde Olarak Buğday Sapının Morfolojik Yapısı ve Kimyası	7
1.4. Yıllık Bitkilerden Kağıt Hamuru Üretim Yöntemleri.....	7
1.4.1. Soda (S) Pişirme Yöntemi	9
1.4.2. Soda-Antrakınon (S-AQ) Pişirme Yöntemi.....	9
1.4.3. Kraft Pişirme Yöntemi	10
1.4.4. Alkali-Sülfite (AS) ve Nötral-Sülfite (NS) Yöntemi.....	10
1.4.5. Alkali-Sülfite-Antrakınon (AS-AQ) Pişirme Yöntemi.....	11
1.4.6. Soda-Oksijen (SO) Pişirme Yöntemi.....	12
1.4.7. Yıllık Bitkilerden Kağıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Diğer Yöntemler	12
1.5. Kimyasal Hamurların Ağartılması.....	14
1.5.1. Ağartmanın Tanımı ve Amacı	14
1.5.2. Kağıt Hamurunun Ağartılmasında Kullanılan Reaktifler	15
1.5.3. Ağartma Yöntemlerinin Sınıflandırılması ve Atık Su Döngüsü ile İlişkisi.....	17
1.5.4. Ağartmanın Tarihi Gelişimi	20
1.5.5. Heksenuronik Asit (HexA) Oluşumu ve Kimyasal Kağıt Hamurların Ağartılmasında Etkisi.....	22
1.5.6. Ağartma Kademeleri ve Dizinleri	24
1.5.6.1. Oksijen Delignifikasyonu	26

1.5.6.2.	Asit Hidrolizi	29
1.5.6.3.	Klordioksit Delignifikasyonu.....	32
1.5.6.4.	Peroksiasitler ve Perasetik Asit Ağartması	36
1.5.6.5.	Hidrojen Peroksit Ağartması.....	41
1.5.6.6.	Alkali Ekstraksiyonu.....	44
1.5.6.7.	Çelatlama İşlemi	45
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	47
2.1.	Materyal	47
2.1.1.	Araştırma Materyali.....	47
2.1.2.	Ağartma Reaktiflerinin Hazırlanması	47
2.1.2.1.	Perasetik Asit Çözeltilisinin Hazırlanması ve Analizi	47
2.1.2.2.	Klordioksit Çözeltilisinin Hazırlanması ve Aktif Klor Miktarının Belirlenmesi	49
2.2.	Yöntem.....	50
2.2.1.	Araştırma Materyalinin Kimyasal ve Morfolojik Analizi	50
2.2.1.1.	Araştırma Materyalinin Kimyasal Analizi ve Kimyasal Analizlerde Kullanılan Yöntemler.....	50
2.2.1.2.	Liflerin Morfolojik Açından İncelenmesi.....	51
2.2.2.	Buğday Saplarından Farklı Pişirme Yöntemleriyle Kağıt Hamuru Üretiminde Deney Planları	53
2.2.2.1.	Buğday Saplarından Soda-Oksijen Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı	54
2.2.2.2.	Buğday Saplarından Soda ve Soda-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı	54
2.2.2.3.	Buğday Saplarında Alkali-Sülfit ve Alkali-Sülfit-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı	55
2.2.3.	Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfit ve Alkali-Sülfit-AQ Yöntemleri için En uygun İşlem Koşullarının Seçilmesi	56
2.2.4.	Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfit ve Alkali-Sülfit-AQ Hamurlarının Çok Kademeli Ağartma Dizinleri ile Ağartılması.....	57
2.2.5.	Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfit ve Alkali-Sülfit-AQ Hamurlarının TCF ve ECF Ağartmasında Ağartma İşleminin Uygulanması	57
2.2.5.1.	Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfit ve Alkali-Sülfit-AQ Hamurlarının TCF Ağartmasında Uygulanan Deney Planları.....	58
2.2.5.1.1.	En Uygun Oksijen Delignifikasyonu (O) Koşullarını Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı	58

2.2.5.1.2.	En Uygun Asit Hidrolizi (A) Koşullarının Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı	59
2.2.5.1.3.	TCF Ağartma Dizininde Asit Hidrolizi (A) Kademesinin Oksijen Delignifikasyonuna (O) Göre Yerinin Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı.....	59
2.2.5.1.4.	En Uygun I. Perasetik Asit (Pa ₁) Kademesi Koşullarının Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı	60
2.2.5.1.5.	En Uygun Çelatlama (Q) Kademesi Koşullarının Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı	61
2.2.5.1.6.	En Uygun Peroksit (P) Kademesi Koşullarının Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı	62
2.2.5.1.7.	En Uygun II. Perasetik asit (Pa ₂) Kademesi Koşullarının Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı	63
2.2.5.2.	Soda, Soda-Oksijen, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Hamurlarının Çok Kademeli ECF Ağartma Dizini ile Ağartılması.....	63
2.2.6.	Kağıt Hamurlarına Uygulanan Analiz Yöntemleri	65
2.2.6.1.	Kappa Numarası Tayini	65
2.2.6.2.	Delignifikasyon Derecesinin Hesaplanması	65
2.2.6.3.	Viskozite Tayini.....	65
2.2.6.4.	Parlaklık Ölçümleri.....	66
2.2.6.5.	İşlem Verimi ve Genel Verim Tayini	67
2.2.6.6.	HexA Tayini.....	67
2.2.6.7.	Kağıt Hamurundaki Metal İyonlarının Analizi.....	68
2.2.6.8.	Kağıt Hamurundaki Silis Miktarının Belirlenmesi.....	69
2.2.6.9.	Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesi ve Kağıt hamurlarının PFI Metodu ile Dövülmesi.....	69
2.2.7.	Kağıtlara Uygulanan Fiziksel Testler	71
2.2.7.1.	Test Kağıtlarının Şartlandırılması.....	71
2.2.7.2.	Gramaj, Kalınlık, Yoğunluk ve Hacimlilik Tayinleri.....	71
2.2.7.3.	Patlama Testi.....	71
2.2.7.4.	Kopma Testi.....	71
2.2.7.5.	Yırtılma Testi	72
2.2.7.6.	Deneme Kağıtlarına Uygulanan Optik Testler	72
2.2.7.7.	FTIR Analizi	72
2.2.8.	İstatistiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler	74
3.	BULGULAR.....	75

3.1.	Araştırma Materyalinin Morfolojik ve Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular.....	75
3.1.1.	Hammaddenin Lif Morfolojisine ve Lif Boyut İlişkilerine Ait Bulgular.....	75
3.1.2.	Hammaddenin Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular.....	75
3.2.	Buğday Saplarından Farklı Yöntemlerle Kağıt Hamuru Üretimlerine Ait Bulgular	76
3.2.1.	Buğday Saplarından Soda-Oksijen Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular.....	76
3.2.2.	Buğday Saplarından Soda ve Soda-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular.....	76
3.2.3.	Buğday Saplarından Alkali-Sülfit ve Alkali-Sülfit-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular	77
3.3.	Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfit ve Alkali-Sülfit-AQ Yöntemleri İçin En Uygun Olarak Seçilen İşlem Koşulları ve Üretilen Hamurlara Ait Özellikler	78
3.4.	Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfit ve Alkali-Sülfit-AQ Hamurlarının Çok Kademeli Ağartma Yöntemleri ile Ağartılmasına Ait Bulgular	79
3.4.1.	Çok Kademeli TCF Ağartma Dizininde En Uygun İşlem Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular	79
3.4.1.1.	En Uygun Oksijen Delignifikasyonu (O) Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular	79
3.4.1.2.	En Uygun Asit Hidrolizi (A) Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular.....	82
3.4.1.3.	Asit Hidrolizinin Oksijen Delignifikasyonuna Göre Yerinin Belirlenmesine Ait Bulgular	84
3.4.1.4.	En Uygun I. Perasetik Asit (Pa ₁) Kademesi Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular	87
3.4.1.5.	En Uygun Çelatlama (Q) Kademesi Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular.....	90
3.4.1.6.	En Uygun Peroksit (P) Kademesi Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular.....	91
3.4.1.7.	En Uygun II. Perasetik Asit (Pa ₂) Kademesi Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular	94
3.4.2.	Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfit ve Alkali-Sülfit-AQ Hamurlarının TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılmasına Ait Bulgular.....	97
3.4.2.1.	Hamur Türü ve Ağartma Yöntemlerine Göre Kül ve Silis İçeriğine Ait Bulgular	103

3.4.2.2.	Hamur Türü ve Ağartma Yöntemlerine Göre ATR-FTIR Analizine Ait Bulgular	103
3.4.2.2.1.	TCF Yöntemine Göre ATR-FTIR Analizine Ait Bulgular.....	103
3.4.2.2.2.	ECF Yöntemine Göre ATR-FTIR Analizine Ait Bulgular.....	109
3.4.2.3.	TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılan Hamurların (50 °SR) Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulgular.....	115
3.4.2.4.	Hamur Türü ve Ağartma Yöntemlerine Göre İstatistik Analizlere Ait Bulgular.....	118
3.4.2.4.1.	Basit Varyans Analizi	118
3.4.2.4.1.1.	Kopma Uzunluğu İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları.....	118
3.4.2.4.1.2.	Patlama İndisi İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları.....	119
3.4.2.4.1.3.	Yırtılma İndisi İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları	120
3.4.2.4.1.4.	Parlaklık Değeri İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları	122
3.4.2.4.2.	Hamur Türleri İçin Man-Whitney U Testine Ait Bulgular	123
3.4.2.4.2.1.	Soda-Oksijen Hamuru İçin Man-Whitney U Testine Ait Bulgular	123
3.4.2.4.2.2.	Soda Hamuru için Man-Whitney U Testine Ait Bulgular	124
3.4.2.4.2.3.	Soda-AQ Hamuru İçin Man-Whitney U Testine Ait Bulgular	124
3.4.2.4.2.4.	Alkali-Sülfite Hamuru İçin Man-Whitney U Testine Ait Bulgular.....	125
3.4.2.4.2.5.	Alkali-Sülfite-AQ Hamuru İçin Man-Whitney U Testine Ait Bulgular.....	125
4.	İRDELEME	127
4.1.	Araştırma Materyalinin Kimyasal ve Morfolojik Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	127
4.1.1.	Hammaddenin Lif Morfolojisine ve Lif Boyut İlişkilerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	127
4.1.2.	Hammaddenin Kimyasal Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	128
4.2.	Buğday Saplarından Farklı Yöntemlerle Kağıt Hamuru Üretimlerinde En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi	129
4.2.1.	Buğday Saplarından Soda-Oksijen Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretiminde En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi	129
4.2.2.	Buğday Saplarından Soda ve Soda-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi	131
4.2.3.	Buğday Saplarından Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi	138
4.3.	Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Yöntemleri İçin En Uygun Olarak Seçilen İşlem Koşulları Altında Üretilen Hamurlara Ait Özelliklerin Değerlendirilmesi	145

4.4.	Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfıt ve Alkali-Sülfıt-AQ Yöntemleri ile Elde Edilen Hamurların Ağartılabilirlik Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	148
4.4.1.	Çok Kademeli TCF Ağartma Dızıninde Ağartma Kademeleri İçin En Uygun İşlem Koşullarının Belirlenmesi	148
4.4.1.1.	En Uygun Oksijen Delignifikasyonu (O) Koşullarının Belirlenmesi	148
4.4.1.2.	En Uygun Asit Hidrolizi (A) Koşullarının Belirlenmesi	155
4.4.1.3.	Asit Hidrolizinin Oksijen Delignifikasyonuna Göre Yerinin Belirlenmesi	161
4.4.1.4.	En Uygun I.Perasetik Asit (Pa ₁) Kademesi Koşullarının Belirlenmesi	170
4.4.1.5.	En Uygun Çelatlama (Q) Kademesi Koşullarının Belirlenmesi	177
4.4.1.5.1.	Çelatlama Kademesi (Q) Öncesinde ve Sonrasında Hamurlara Ait Metal İyonları İçeriğine Ait Değerlendirmeler	177
4.4.1.6.	En Uygun Peroksit (P) Kademesi Koşullarının Belirlenmesi.....	181
4.4.1.7.	En Uygun II. Perasetik Asit (Pa ₂) Kademesi Koşullarının Belirlenmesi	187
4.4.2.	En Uygun İşlem Koşulları Altında “AOPaQPPa” TCF Ağartma Dızını ile Ağartılan Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfıt ve Alkali-Sülfıt-AQ Hamurlarına ait Özelliklerin Değerlendirilmesi	193
4.4.3.	Farklı Hamur Türlerinin TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılabilirlik Derecelerinin Kıyaslanması	196
4.4.3.1.	Soda-Oksijen Hamurunun TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılması	196
4.4.3.2.	Soda Hamurunun TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılması	201
4.4.3.3.	Soda-AQ Hamurunun TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılması.....	205
4.4.3.4.	Alkali-Sülfıt Hamurunun TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılması.....	210
4.4.3.5.	Alkali-Sülfıt-AQ Hamurunun TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılması.....	214
4.4.4.	Hamur Türü ve Ağartma Yöntemlerine Göre Kül ve Silis İçeriklerinin Değerlendirilmesi.....	218
4.4.5.	Hamur Türlerine Göre Ağartma Yöntemlerinin ATR-FTIR Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	218
4.4.5.1.	TCF Yöntemine Göre Hamurların ATR-FTIR Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	219
4.4.5.2.	ECF Yöntemine Göre Hamurların ATR-FTIR Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	220
4.4.6.	Farklı Hamur Türlerinden Elde Edilen Test Kağıtlarının Bazı Fiziksel ve Optik Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	221
4.4.6.1.	Bazı Fiziksel ve Optik Özelliklerinin Dövme Derecelerine göre Değerlendirilmesi.....	221

4.4.6.1.1.	Kopma Uzunluğuna Ait zelliklerinin Değerlendirilmesi	222
4.4.6.1.2.	Patlama İndisine Ait zelliklerinin Değerlendirilmesi.....	224
4.4.6.1.3.	Yırtılma İndisine Ait zelliklerinin Değerlendirilmesi.....	227
4.4.6.1.4.	Parlaklık zelliklerinin Değerlendirilmesi	228
4.4.6.2.	Bazı Fiziksel ve Optik zelliklere Ait İstatistik Analizlerin Hamur Türü ve Ağartma Yöntemlerine Göre Değerlendirilmesi	231
5.	SONUÇLAR.....	234
5.1.	Pişirme İşlemlerinin Ardından Hamurlara Ait zellikler.....	234
5.2.	TCF Ağartmasının Ardından Hamurlara Ait zellikleri.....	235
5.3.	TCF Ağartması ile ECF Ağartmasının Karşılaştırılması.....	239
6.	ÖNERİLER.....	240
7.	KAYNAKLAR	241
8.	EKLER.....	265
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

BUĞDAY (*Triticum aestivum*) SAPLARINDAN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE ELDE EDİLEN HAMURLARIN AĞARTILMA KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Evren ERSOY KALYONCU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Hüseyin KIRCI
2011, 271 Sayfa, 6 Sayfa Ek

Bu çalışmada hammadde olarak orman kaynaklarına bağımlı olmayan tarımsal atıklardan buğday sapı kullanılmıştır. Kağıt hamuru üretimi için Soda-Oksijen (SO), Soda (S), Soda-AQ (S-AQ), Alkali-Sülfite (AS) ve Alkali-Sülfite-AQ (AS-AQ) olmak üzere beş farklı pişirme yöntemi seçilmiştir. Pişirme yöntemlerinin her biri için yazı-baskı kağıdı üretimine uygun olacak şekilde düşük kappa numaralı ve yüksek verim ve viskozite değerlerine sahip hamurlar elde etmek üzere optimizasyon yapılmıştır. Hamurların ağartılmasında, oksijen bazlı reaktiflerin oluşturduğu TCF ağartma yöntemi kullanılmış ve “AOPaQPPa” ağartma dizininin her kademesi optimize edilmiştir. TCF ağartması ile hamurların özelliklerinde görülen değişimleri karşılaştırabilmek için hamurlar referans olarak “DEDED” kademelerinden oluşan bir ECF ağartma dizini ile de ağartılmıştır. Klordioksidin seçici özelliğinden dolayı ECF ağartması, TCF ağartmasına göre daha başarılı olmuştur. Genel anlamda SO hamuru diğer hamurlara göre gerek delignifikasyon performansı gerek de karbonhidrat degradasyonu açısından en dirençli hamur türü olmuştur. S ve S-AQ hamurları delignifikasyon açısından, AS ve AS-AQ hamurları ise parlaklık açısından diğer hamurlara göre daha olumlu sonuçlar göstermiştir. Diğer hamurlara oranla en yüksek delignifikasyon S-AQ hamuru ile sağlanmıştır. Ayrıca buğday sapının yapısından kaynaklanan yüksek orandaki hemiselüloz, TCF ağartmasında kullanılan ağartıcılara karşı selüloz yapılarını daha iyi korumuş, hamur viskozitesinde oluşan kayıplar azalmıştır. Parlaklık değerleri açısından SO hamuru en düşük, AS-AQ hamuru ise başlangıçta olduğu gibi en yüksek parlaklığa sahip olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Buğday Sapı, TCF, ECF, Ağartma, Alkali Hamur, AQ, Delignifikasyon, Parlaklık, Hamur Özellikleri.

PhD. Thesis

SUMMARY

DETERMINATION OF BLEACHABILITY CHARACTERISTICS OF WHEAT STRAW (*Triticum aestivum*) PULP PRODUCED BY DIFFERENT PROCESSES

Evren ERSOY KALYONCU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Fiber and Paper Technology Graduate Program
Supervisor: Prof. Hüseyin KIRCI
2011, 271 Pages, 6 Pages Appendix

In this study, agricultural waste of wheat straw has been used as raw material which is not dependent on forest resources. Five different pulping methods such as Soda-Oxygen (SO), Soda (S), Soda-AQ (S-AQ), Alkaline-Sulfite (AS) and Alkaline-Sulfite-AQ (AS-AQ) has been chosen for pulp production. For each pulping method, some of the variable processing parameters have been optimized to achieve suitable properties such as kappa number as low as and the viscosity and yield values as high as possible to match writing and printing papers. In pulp bleaching, TCF bleaching method which has consisted of oxygen-based reagents was used and each stage of “AOPaQPPa” bleaching sequence was also optimized. To compare the changes in the properties of pulps bleached with TCF method, the pulps also has been brightened with an ECF method consisting of “DEDED” stages. Owing to highly selective properties of chlorine dioxide which is used in ECF bleaching sequence, ECF bleaching method has been more successful than TCF bleaching method. In general insignificant decrease was observed in the strength properties of TCF bleached pulps compared with ECF bleached pulps. As a result SO pulp has been the most resistant pulp type both in terms of delignification performance and in terms of degradation of carbohydrates compared with the other pulps. According to delignification performance of S and S-AQ pulps and brightness results of AS and AS-AQ pulps have showed more positive results when compared with other pulps. The highest delignification performance has been achieved with TCF bleached S-AQ pulp. At the same time, the structure of wheat straw stem which consists of high rate of hemicelluloses and inorganic substances has reduced the viscosity losses occurring in the pulps viscosity by protecting the structure of cellulose against the reagents used in TCF bleaching process. In terms of the brightness values, SO pulp has had the lowest and AS-AQ pulp has had the highest brightness values as the initial part of bleaching.

Key Words: Wheat Straw, TCF, ECF, Bleaching, Alkaline-Pulping, AQ, Delignification, Brightness, Pulp Properties

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Kağıt üretiminde odunsu özellikte olmayan hammaddelerin tüketimi.....	2
Şekil 2. Alkali katalizi ile heksenuronik asidin oluşumu.....	22
Şekil 3. Ksilana bağlı heksenuronik asidin fonksiyonel grupları	23
Şekil 4. Oksijenin kademeli indirgenmesi	27
Şekil 5. Kalıntı lignindeki serbest fenolik hidroksi grubunun alkaleen koşullar altında iyonlaşması	27
Şekil 6. Oksijenin fenolik çekirdek üzerine başlangıç atağı	28
Şekil 7. Oksijen delignifikasyonunun reaksiyon mekanizması	28
Şekil 8. Oksijenin selüloz ile reaksiyon mekanizması.....	29
Şekil 9. Heksenuronik asidin asit katalizli hidrolizi ve hidroliz ürünleri	31
Şekil 10. Delignifikasyon sırasında klordioksidin hamurla reaksiyonu	33
Şekil 11. Klordioksidin ligninin serbest fenolik gruplarıyla olan reaksiyonları.....	34
Şekil 12. Kloronyum iyonu ile yeni fenolik hidroksil gruplarının oluşması	35
Şekil 13. Fenolik olmayan model bileşiklerin klordioksit ile koparılması	36
Şekil 14. Perasetik asidin moleküler (asidik yapıda) ve iyonlarına ayrılmış formları	39
Şekil 15. Asetat anyonu ve hidroksil katyonunun oluşumu.....	39
Şekil 16. Perasetik asidin ligninle reaksiyonu	40
Şekil 17. Hidrojen peroksidin alkaleen ortamda ligninle reaksiyonu.....	44
Şekil 18. EDTA ve DTPA'nın kimyasal yapısı	45
Şekil 19. Klordioksit üretiminde deney düzeneği.....	49
Şekil 20. Franklin yöntemine göre maserasyon işlemine uğratılan buğday sapı liflerinin ışık mikroskobundan görünüşü.....	52
Şekil 21. Labtech marka ve 100-1 Model PFI değirmeni.....	70
Şekil 22. Ağartılmamış ve A, O, Pa ₁ , Q-P ve Pa ₂ kademeleri ile ağartılmış soda-oksijen hamurunun infrared spektrası.....	104
Şekil 23. Ağartılmamış ve A, O, Pa ₁ , Q-P ve Pa ₂ kademeleri ile ağartılmış soda hamurunun infrared spektrası	105
Şekil 24. Ağartılmamış ve A, O, Pa ₁ , Q-P ve Pa ₂ kademeleri ile ağartılmış soda-AQ hamurunun infrared spektrası	106
Şekil 25. Ağartılmamış ve A, O, Pa ₁ , Q-P ve Pa ₂ kademeleri ile ağartılmış alkali-sülfite hamurunun infrared spektrası.....	107
Şekil 26. Ağartılmamış ve A, O, Pa ₁ , Q-P ve Pa ₂ kademeleri ile ağartılmış alkali-sülfite-AQ hamurunun infrared spektrası.....	108

Şekil 27.	Ağartılmamış ve D ₀ , E ₁ , D ₁ , E ₂ ve D ₂ kademeleri ile ağartılmış soda-oksijen hamurunun infrared spektrası.....	110
Şekil 28.	Ağartılmamış ve D ₀ , E ₁ , D ₁ , E ₂ ve D ₂ kademeleri ile ağartılmış soda hamurunun infrared spektrası	111
Şekil 29.	Ağartılmamış ve D ₀ , E ₁ , D ₁ , E ₂ ve D ₂ kademeleri ile ağartılmış soda-AQ hamurunun infrared spektrası	112
Şekil 30.	Ağartılmamış ve D ₀ , E ₁ , D ₁ , E ₂ ve D ₂ kademeleri ile ağartılmış alkali-sülfid hamurunun infrared spektrası.....	113
Şekil 31.	Ağartılmamış ve D ₀ , E ₁ , D ₁ , E ₂ ve D ₂ kademeleri ile ağartılmış alkali-sülfid-AQ hamurunun infrared spektrası.....	114
Şekil 32.	Buğday saplarının soda-oksijen pişirmesinde alkali ve sürenin elenmiş ve elek artışı verimlerine etkisi	129
Şekil 33.	Buğday saplarının soda-oksijen pişirmesinde alkali ve sürenin kapa numarası ve hamur viskozitesi üzerine etkisi	130
Şekil 34.	Buğday saplarının soda-oksijen pişirmesinde alkali ve sürenin hamurların parlaklık değerleri üzerine etkisi	131
Şekil 35.	Buğday saplarının soda pişirmesinde süre ve sıcaklığın hamurların elenmiş verim ve elek artışı üzerine etkisi	132
Şekil 36.	Buğday saplarının soda pişirmesinde süre ve sıcaklığın hamurların kapa numarası üzerindeki etkisi	133
Şekil 37.	Buğday saplarının soda pişirmesinde süre ve sıcaklığın hamurların viskozite değerleri üzerine etkisi	134
Şekil 38.	Buğday saplarının soda pişirmesinde süre ve sıcaklığın hamurların parlaklık değerleri üzerine etkisi	134
Şekil 39.	Soda-AQ pişirmesinde AQ ilavesine bağlı olarak değişen verim ve elek artışı değerleri.....	136
Şekil 40.	Soda-AQ pişirmesinde AQ ilavesine bağlı olarak değişen kapa numarası ve viskozite değerleri	136
Şekil 41.	Soda-AQ pişirmesinde AQ ilavesine bağlı olarak değişen parlaklık değerleri.....	137
Şekil 42.	Buğday saplarının alkali-sülfid pişirmesinde Na ₂ SO ₃ oranı ve pişirme süresinin elek ve elek artışı verimlerine etkisi	138
Şekil 43.	Buğday saplarının alkali-sülfid pişirmesinde Na ₂ SO ₃ oranı ve pişirme süresinin kapa numarası üzerine etkisi	139
Şekil 44.	Buğday saplarının alkali-sülfid pişirmesinde Na ₂ SO ₃ oranı ve pişirme süresinin hamurun viskozite değerleri üzerine etkisi	140
Şekil 45.	Buğday saplarının alkali-sülfid pişirmesinde Na ₂ SO ₃ oranı ve pişirme süresinin hamurun parlaklık değerleri üzerine etkisi.....	141
Şekil 46.	AS-AQ pişirmesine ilave edilen AQ oranına ve pişirme süresine bağlı olarak değişen verim değerleri	142

Şekil 47.	AS-AQ pişirmesine ilave edilen AQ oranına ve pişirme süresine bağlı olarak değişen kapa numarası değerleri.....	143
Şekil 48.	AS-AQ pişirmesine ilave edilen AQ oranına ve pişirme süresine bağlı olarak değişen viskozite değerleri	144
Şekil 49.	AS-AQ pişirmesine ilave edilen AQ oranına ve pişirme süresine bağlı olarak değişen parlaklık değerleri.....	145
Şekil 50.	En uygun koşullar altında Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ yöntemleri ile üretilen hamurlara ait verim, kapa numarası, viskozite ve parlaklık değerleri	146
Şekil 51.	En uygun oksijen delignifikasyonun belirlenmesinde NaOH değişimine bağlı olarak hamurların kapa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim.....	149
Şekil 52.	En uygun oksijen delignifikasyonun belirlenmesinde NaOH değişimine bağlı olarak hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim.....	151
Şekil 53.	En uygun oksijen delignifikasyonun belirlenmesinde NaOH değişimine bağlı olarak hamurların elenmiş verimlerindeki değişim	153
Şekil 54.	En uygun oksijen delignifikasyonun belirlenmesinde NaOH değişimine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim	154
Şekil 55.	En uygun asit hidrolizinin belirlenmesinde pH derecesine bağlı olarak hamurların kapa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim.....	156
Şekil 56.	En uygun asit hidrolizinin belirlenmesinde pH derecesine bağlı olarak hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim.....	157
Şekil 57.	En uygun asit hidrolizinin belirlenmesinde pH derecesine bağlı olarak hamurların elenmiş verimlerindeki değişim	158
Şekil 58.	En uygun asit hidrolizinin belirlenmesinde pH derecesine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim.....	160
Şekil 59.	Asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde hamurların kapa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim.....	163
Şekil 60.	Asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim.....	164
Şekil 61.	Asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde hamurların elenmiş verimlerine ait değerlerdeki değişim.....	165
Şekil 62.	Asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde hamurların parlaklık değerlerindeki değişim	168
Şekil 63.	En uygun Pa ₁ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların kapa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim.....	171
Şekil 64.	En uygun Pa ₁ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların delignifikasyon derecesindeki değişim	173

Şekil 65.	En uygun Pa ₁ kademesinin belirlenmesinde değiştirilen PAA oranları ile Pa ağartmalarına ait tüketilen PAA ve kalıntı PAA oranlarındaki değişim.....	174
Şekil 66.	En uygun Pa ₁ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı kalarak hamurların elenmiş verimlerindeki değişim	175
Şekil 67.	En uygun Pa ₁ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı kalarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim	176
Şekil 68.	Çelatlama kademesinde DTPA, EDTA ve DTMPA kullanımına bağlı olarak hamurların Mn, Fe ve Cu iyon miktarlarındaki değişim	180
Şekil 69.	En uygun P kademesinin belirlenmesinde H ₂ O ₂ oranının değişimine bağlı kalarak hamurların kappanın numarası ve viskozite değerlerindeki değişim.....	182
Şekil 70.	En uygun P kademesinin belirlenmesinde H ₂ O ₂ oranının değişimine bağlı kalarak hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim.....	183
Şekil 71.	En uygun P kademesinin belirlenmesinde H ₂ O ₂ oranının değişimine bağlı kalarak hamurların elenmiş verim değerlerindeki değişim	185
Şekil 72.	En uygun P kademesinin belirlenmesinde H ₂ O ₂ oranının değişimine bağlı kalarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim	186
Şekil 73.	En uygun Pa ₂ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı kalarak hamurların kappanın numarası ve viskozite değerlerindeki değişim.....	188
Şekil 74.	En uygun Pa ₂ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı kalarak hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim.....	189
Şekil 75.	En uygun Pa ₂ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı kalarak hamurların elenmiş verim değerlerindeki değişim	191
Şekil 76.	En uygun Pa ₂ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı kalarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim	192
Şekil 77.	“AOPaQPPa” dizininden oluşan TCF yöntemi ile ağartılan SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının elenmiş verim, kappanın numarası, viskozite ve parlaklık değerleri.....	194
Şekil 78.	SO hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun kappanın numarasındaki değişimler	196
Şekil 79.	SO hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun viskozitesindeki değişimler.....	198
Şekil 80.	SO hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun verim değerlerindeki değişimler	199
Şekil 81.	SO hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun parlaklık değerlerindeki değişimler	200

Şekil 82.	S hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun kappa numarasındaki değişimler	201
Şekil 83.	S hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun viskozitesindeki değişimler.....	202
Şekil 84.	S hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun genel verim değerlerindeki değişimler	203
Şekil 85.	S hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler	204
Şekil 86.	S-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların kappa numaralarındaki değişimler	205
Şekil 87.	S-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların viskozite değerlerindeki değişimler	206
Şekil 88.	S-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların genel verim değerlerindeki değişimler	208
Şekil 89.	S-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler	209
Şekil 90.	AS hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların kappa numaralarındaki değişimler	210
Şekil 91.	AS hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların viskozitelerindeki değişimler	211
Şekil 92.	AS hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların genel verim değerlerindeki değişimler	212
Şekil 93.	AS hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler	213
Şekil 94.	AS-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların kappa numaralarındaki değişimler	214
Şekil 95.	AS-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların viskozite değerlerindeki değişimler	215

Şekil 96.	AS-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların genel verim değerlerindeki değişimler	216
Şekil 97.	AS-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler	217
Şekil 98.	Ağartmadan önce ve TCF-ECF ağartmalarından sonra dövmenin hamurların kopma uzunluklarına etkisi	223
Şekil 99.	Ağartmadan önce ve TCF-ECF ağartmalarından sonra dövmenin hamurların patlama indisine etkisi.....	225
Şekil 100.	Ağartmadan önce ve TCF-ECF ağartmalarından sonra dövmenin hamurların yırtılma indisine etkisi.....	227
Şekil 101.	Ağartmadan önce ve TCF-ECF ağartmalarından sonra dövmenin hamurların parlaklık özelliklerine etkisi.....	230

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	Dünya çapında İYA, YA ve yıllık bitki hammaddelerinden kağıt hamuru üretimi	2
Tablo 2.	Dünya ve Türkiye için yıllık bitki olarak hammadde kaynakları ve potansiyelleri	3
Tablo 3.	Kimyasal kağıt hamurlarının ağartılmasında kullanılan kimyasallar	16
Tablo 4.	Ağartıcı kimyasal maddelerin sınıflandırılması.....	17
Tablo 5.	Çeşitli farklı uygulamalarla yapılan asit hidrolizi işlemleri	31
Tablo 6.	Kimyasal analizlerde kullanılan standart yöntemler.....	51
Tablo 7.	Soda-Oksijen (SO) Pişirmesine ait deney planı	54
Tablo 8.	Soda (S) ve Soda-AQ (S-AQ) Pişirmelerine ait deney planı.....	55
Tablo 9.	Alkali-Sülfite (AS) ve Alkali-Sülfite-AQ (AS-AQ) Pişirmesine ait deney planı	56
Tablo 10.	Oksijen delignifikasyonu için deney planı	58
Tablo 11.	Asit hidrolizi için deney planı	59
Tablo 12.	Asit hidrolizinin (A) oksijen delignifikasyonundan (O) öncesi veya sonrasına uygunluğunun belirlenmesi amacıyla uygulanan deney planı.....	60
Tablo 13.	I. perasetik asit (Pa ₁) kademesi için deney planı	61
Tablo 14.	Çelat kademesi için deney planı	62
Tablo 15.	Peroksit kademesi için deney planı.....	62
Tablo 16.	II. perasetik asit kademesi için deney planı	63
Tablo 17.	DEDED ağartma dizinindeki D ve E kademeleri için aktif klor ve NaOH miktarlarının hesaplanması	64
Tablo 18.	DEDED ağartma dizini için deney planı	64
Tablo 19.	Infrared spektraların absorpsiyon pikleri.....	73
Tablo 20.	Hammadde olan buğday sapının lif boyutları.....	75
Tablo 21.	Hammadde olan buğday sapının kimyasal bileşimi	75
Tablo 22.	Buğday saplarından soda-oksijen yöntemi ile üretilen hamurların özellikleri	76
Tablo 23.	Buğday saplarından soda ve soda-AQ yöntemleri ile üretilen hamurların özellikleri	77
Tablo 24.	Buğday saplarından alkali-sülfite ve alkali-sülfite-AQ yöntemleri ile üretilen hamurların özellikleri	77

Tablo 25.	En uygun koşulda üretilen soda-oksijen, soda, alkali-sülfite, soda-AQ ve alkali-sülfite-AQ yöntemlerine ait proses şartları ve elde edilen hamurlara ait bazı özellikler	78
Tablo 26.	En uygun oksijen delignifikasyonunun (O) belirlenmesine ait bulgular	81
Tablo 27.	En uygun asit hidrolizinin (A) belirlenmesine ait bulgular	83
Tablo 28.	Asit hidrolizinin (A) oksijen delignifikasyonundan (O) öncesi veya sonrasında uygunluğunun belirlenmesine yönelik yapılan OA ve AO ağartmalarına ait bulgular	85
Tablo 29.	En uygun I. perasetik asit kademesinin (Pa ₁) belirlenmesine ait bulgular	88
Tablo 30.	En uygun perasetik asit oranının belirlenmesinde ağartmada tüketilen ve kalıntı olarak kalan perasetik asit	89
Tablo 31.	En uygun çelat kademesinin belirlenmesine ait bulgular	90
Tablo 32.	En uygun peroksit kademesinin (P) belirlenmesine ait bulgular	92
Tablo 33.	Hidrojen peroksit ağartmasında en uygun hidrojen peroksit oranının belirlenmesinde tüketilen ve kalıntı H ₂ O ₂ oranları	93
Tablo 34.	En uygun II. perasetik asit kademesinin (Pa ₂) belirlenmesine ait bulgular	95
Tablo 35.	Soda-oksijen hamurunun TCF ve ECF ağartması	98
Tablo 36.	Soda hamurunun TCF ve ECF ağartması	99
Tablo 37.	Soda-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartması	100
Tablo 38.	Alkali-sülfite hamurunun TCF ve ECF ağartması	101
Tablo 39.	Alkali-sülfite-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartması	102
Tablo 40.	TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile hamurların kül ve silis içeriğindeki değişim	103
Tablo 41.	Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ağartılmadan, ECF ve TCF ağartmaları sonrasında yapılan test kağıtlarının 50 SR° deki bazı özellikleri	116
Tablo 42.	TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin kopma uzunluğu üzerine etkisine ilişkin basit varyans analizi sonuçları	118
Tablo 43.	TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin kopma uzunluğu üzerine etkisine ilişkin Duncan Testi sonuçları	119
Tablo 44.	TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin patlama indisi üzerine etkisine ilişkin basit varyans analizi sonuçları	119
Tablo 45.	TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin patlama indisi üzerine etkisine ilişkin Duncan Testi sonuçları	120

Tablo 46.	TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin yırtılma indisi üzerine etkisine ilişkin basit varyans analizi sonuçları.....	121
Tablo 47.	TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin yırtılma indisi üzerine etkisine ilişkin Duncan Testi sonuçları.....	121
Tablo 48.	TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin parlaklık değeri üzerine etkisine ilişkin basit varyans analizi sonuçları.....	122
Tablo 49.	TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin parlaklık değeri üzerine etkisine ilişkin Duncan Testi sonuçları.....	123
Tablo 50.	Soda-oksijen hamuru için ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri arasındaki ilişkiye ait Man-Whitney U Testi sonuçları.....	124
Tablo 51.	Soda hamuru için ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri arasındaki ilişkiye ait Man-Whitney U Testi sonuçları.....	124
Tablo 52.	Soda-AQ hamuru için ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri arasındaki ilişkiye ait Man-Whitney U Testi sonuçları.....	125
Tablo 53.	Alkali-sülfite hamuru için ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri arasındaki ilişkiye ait Man-Whitney U Testi sonuçları.....	125
Tablo 54.	Alkali-sülfite-AQ hamuru için ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri arasındaki ilişkiye ait Man-Whitney U Testi sonuçları.....	126

KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Asit hidrolizi kademesi
AQ	: Antrakinon
AS	: Alkali-Sülfit hamuru
AS-AQ	: Alkali-Sülfit-Antrakinon hamuru
AOX	: Absorbe Edilebilir Organik Halojenürler
D	: Klordioksit kademesi
DP	: Polimerizasyon derecesi
DTPA	: Dietilen triamin penta asetikasit
DTMPA	: Dietilen triamin pentametilen fosfonik asit
dPAA	: Destile perasetik asit
E	: Alkali kademesi
ePAA	: Denge perasetik asit
ECF	: Elementel klorsuz ağartma
EDTA	: Etilen diamin tetra asetikasit
HexA	: Heksenuronik asit
O	: Oksijen delignifikasyonu
P	: Peroksit kademesi
Pa	: Perasetik asit kademesi
PAA	: Perasetik asit
Q	: Çelatlama kademesi
S	: Soda hamuru
S-AQ	: Soda-Antrakinon hamuru
SO	: Soda-Oksijen hamuru
TAPPI	: Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TCF	: Tamamıyla klorsuz ağartma

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günümüzde kağıt insan yaşantısında oldukça önemli bir yere sahiptir. Gazete, dergi, kitap, tüketim mallarının ambalajları, temizlik bezleri, kağıt mendiller, para ve daha sayılamayan çok geniş kullanım alanına sahip olan kağıt aynı zamanda tüketilme oranına göre de ülkelerin gelişmişlik derecesini belirlemede önemli bir ölçüt olarak değerlendirilmektedir. Buna bağlı olarak son yıllarda dünya çapında kağıt tüketimi giderek artmaktadır. Dolayısıyla sınırlı odun kaynaklarına sahip çoğu ülkede kağıt endüstrisi için hızla artan hammadde talebi söz konusudur. Bu durum ülkemiz için de geçerli olup, sınırlı orman kaynaklarımız nedeniyle son yıllarda üretim tüketimi karşılayamamakta, ithalat yoluna gidilmektedir. Yakın geçmişte ülkemizde kağıt hamuru üreten fabrikalar odun hammaddesinin maliyetinin yüksek oluşu ve odun ithalatında yaşanan problemlerden dolayı zaman zaman üretimlerini durdurmak zorunda kalmışlardır (Eroğlu, 1980a). Son zamanlarda ülkemizde olduğu gibi gelişmekte olan çoğu ülkede, hammadde temininde oluşan ağır masraflardan kaçınmak üzere kendi topraklarında yetişen diğer lif kaynaklarının değerlendirilmesi giderek daha cazip hale gelmektedir (Roberts, 1996).

Aşırı kesim nedeniyle giderek azalan orman alanları ve buna bağlı olarak odun hammaddesi üretimindeki kısıtlamalar yüzünden her yıl yenilenebilen lignoselülozik yapıdaki yıllık bitkilerin hammadde olarak kullanılmasına ondokuzuncu yüzyılın başlarında geçilmiştir (Atchison, 1987a; Atchison ve McGovern, 1987b; Judt, 1993; Hernadi, 2003). Yıllık bitkilerin odun hammaddesine göre bir takım avantajları bulunmaktadır. Yıllık bitkiler ağaç yetişmeyen, sınırlı oranda yağmur alan ve kalitesi düşük topraklarda yetişebilmekte ve yıllık büyüme oranı olarak çoğu ağaç türünden daha fazla biyokütle verme potansiyeline sahiptir. Ekimi yapıldıktan sonra yılda bir veya iki kere hasatı yapılmaktadır (Roberts, 1996). Oysa ağaçları yeterli olgunluğa erişmesi için 10-12 yıl geçmesi gerekmektedir. Tablo 1'de Dünya'da hammadde olarak iğne yapraklı ağaç (İYA), yapraklı ağaç (YA) ve yıllık bitki esaslı üretilen kağıt hamuru miktarları ve oranları yer almaktadır.

Yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretimi prensip olarak odununkine benzerdir. Ancak oduna göre daha ince ve geçirgen yapıya sahip olmaları nedeniyle yıllık bitkilerin

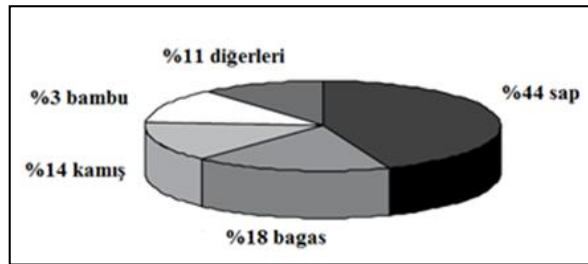
pişirilmesi daha kolaydır. Yıllık bitkilerden kâğıt hamuru üretimi üzerine literatürde dikkate değer sayıda bilgi mevcuttur (Rydholm, 1965; Casey, 1980; Biermann, 1993, Britt, 1970).

1970 yılından beri dünya çapında odunsu özellikte olmayan bitkilerden kağıt hamuru üretim kapasitesi %7'den %10'lara ulaşmış ve üretim potansiyeli bakımından odundan kağıt hamuru üretimine göre 2-3 kat artmıştır (Atchinson, 1998).

Tablo 1. Dünya çapında İYA, YA ve yıllık bitki hammaddelerinden kağıt hamuru üretimi (Roberts, 1996).

Hammadde	Milyon Ton	(%)
İğne Yapraklı Ağaç	99,2	62
Yapraklı Ağaç	41,6	26
Yıllık Bitki	19,2	12
TOPLAM	160	100

Yıllık bitki ve tarımsal atıkların kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde kullanımı üzerine giderek artan bir ilgi söz konusudur. Odunsu özellikte olmayan lifler üç ana gruba ayrılmaktadır (Sridach 2010). İlki buğday ve pirinç gibi, asıl üretim amacı tahıl üretimi olan ekin saplarından oluşan tarımsal atıklardır. Tarımsal atıkların hammadde olarak maliyeti düşüktür, orta kalitede hamur üretilir (Navaee-Ardeh 2003; Deniz v.d., 2004). Şeker kamışı, kenevir, kenaf gibi endüstriyel bitkiler ikinci grubu oluşturmaktadır ancak hammadde maliyetleri yüksektir ve yüksek kalitede hamur üretilir (Kaldor v.d.,1990, Zomers v.d. 1995). Üçüncü grubu ise bambu ve bazı otlar ve kamışlar oluşturmaktadır (Walsh, 1998; Shatalov ve Pereira, 2002; Salmela v.d, 2008). Şekil 1'de hammadde olarak kullanılan odunsu özellikte olmayan bitkilerin tüketim oranları gösterilmektedir (Sridach 2010).



Şekil 1. Kağıt üretiminde odunsu özellikte olmayan hammaddelerin tüketimi

Tarımdaki asıl amaç tahıl ve diğer tohumların hasatı olduğu için dünya genelinde tarım atıkları imha edilmek üzere çoğu zaman yakılmakta ya da tekrar sürülerek toprağa gömülmektedir. Bu durum önemli oranda enerji kaybı ve çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Oysa bu hammaddeler çevresel ve ekonomik yönden oldukça önemli değere sahiptir (Roncero v.d, 2003). Tarımsal atıklardan üretilen kağıtlar kusursuz özellikte olup, kağıt hamuru endüstrisi için oduna alternatif olarak görülen bir hammaddedir. Ayrıca bazı ülkelerde kağıt hamuru endüstrisi için tarımsal atıklardan başka hammadde kaynağı bulunmamaktadır (Lam v.d., 2001; Jimenez v.d., 2006). Son zamanlarda tarımsal atıkların farklı şekillerde değerlendirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Ülkemizdeki orman kaynakları kağıt hamuru üretimine dayalı endüstrilerin ihtiyacını karşılayabilecek yeterlilikte olmadığı için alternatif hammadde kaynağı olarak atık kağıtlar ve yıllık bitkiler, özellikle de ekin sapları giderek önem kazanmıştır. Ülkemiz için hammadde sorununun çözümünde başta ekin sapları olmak üzere yıllık bitkiler önemli bir şans olarak önümüzde durmaktadır. Çünkü önemli bir tarım ülkesi olan Türkiye’de senede yaklaşık 45 milyon ton ekin sapı üretilmektedir ve bunun 20 milyon tonunu buğday sapı oluşturmaktadır. Bu haliyle Türkiye dünyanın sayılı buğday üreticisi ülkeleri arasında bulunmaktadır. Tablo 2’de ülkemizdeki ve dünyadaki potansiyel lif kaynakları olarak kullanılan yıllık bitkiler karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 2. Dünya ve Türkiye için yıllık bitki olarak hammadde kaynakları ve potansiyelleri (Atchinson, 1993, Atchinson, 1997; Bostancı 1987).

Dünya		Türkiye	
Lif Kaynakları	Yıllık Bitki Sapı (ton)	Lif Kaynakları	Yıllık Bitki Sapı (ton)
Tahıl Sapları (buğday, çavdar, yulaf vs.)	1.145.000.000	Buğday Sapı	20.600.000*
Diğer sapsız (mısır, tütün, pirinç, pamuk, vs.)	970.000.000	Arpa sapı	7.300.000*
Şeker kamışı	75.000.000	Pamuk sapı	3.000.000
Göl kamışı	30.000.000	Mısır sapı	4.250.000*
Bambu	30.000.000	Ayçiçeği sapı	2.500.000
Pamuk lifi	15.000.000	Kendir-kenevir	2.000.000
Jüt, kenaf, kendir	10.900.000	Tütün sapı	411.000
Papirus	5.000.000	Çavdar sapı	240.000*
Pamuk linteri	1.000.000	Pirinç sapı	200.000
Esparto otu	500.000	Göl kamışı	200.000
Sisal ve abaca yaprakları	480.000	Pamuk linteri	100.000
Sabai otu	200.000	Pamuk şifti	580.000
Odun	1.750.000.000	Asma budama atığı	600.000
Toplam	4.033.080.000	Toplam	41.981.000

* Hasat indeksine göre hesaplanmıştır. (Hasat indeksi=Tane verimi x 100/Toplam verim), (White ve Cook 1997; Deniz v.d. 2009).

Hasat indeksi, $[\text{Tane Verimi} \times 100 / \text{Toplam Verim (Tüm sap + Tane)}]$ olup, White ve Cook (2000) bu değeri arpa, buğday için 0,43; yulaf ve çavdar için 0,40 ve mısır için 0,42 olarak vermiştir.

Hammaddenin lif özellikleri üretilen kağıdın kalitesini ve kullanılabilirliğini etkilemektedir. Buğday sapsarı lignoselülozik açıdan oldukça zengin bir hammadde olup %35-40 oranında selüloz, %30-38 oranında hemiselüloz ve %14-17 oranında lignin içermektedir. Bu oranlar buğday sapsarının kağıt hamuru endüstrisinde hammadde olarak kullanılabilmesini desteklemektedir (Sun v.d., 2004a). Kağıt ve kağıt hamuru üretiminde ekin sapsarı arasında en yaygın kullanılan lifsel hammadde buğday sapsarıdır. Kısa ve narin lifli olması nedeni ile iyi formasyonlu ve baskı kalitesi yüksek kâğıtlar üretmeye uygundur (Wagberg v.d., 1990). Yazı ve baskı kağıdı üretiminde formasyon özellikleri bakımından yapraklı ağaç lifleri ile başa baş rekabet edebilir (Macleod, 1998). Buğdayın yanında pirinç, çavdar, yulaf, arpa gibi ekinlerin sapsarı da kâğıt üretiminde kullanılabilir (Clark, 1969; Patel v.d., 1985; Jeyasingam, 1991a, 1991b; Brink v.d., 1988).

Pirinç sapsarı ile genelde düşük verimli hamurlar üretilir. Bunun nedeni, bitki bünyesinde fazla miktarda bulunan paransim ve epitel hücreleri gibi ince materyallerdir. Hamurda ince materyallerin yanında silis oranının yüksek olması, baskı özelliğinin iyileşmesinin yanında opaklığı da artırır (Brink v.d., 1988). Kimyasal pişirme için ekin sapsarı arasından en çok buğday ve çavdar tercih edilmektedir. Yulaf ve arpaya göre daha uzun lifleri olan çavdarı pişirmek zordur. Buğday ve çavdar gibi ekin sapsarından üretilen hamur genellikle daha katı ve sağlam liflerden oluşur. Ekin sapsarının liflerinin keçeleşme oranı yüksek olup çok mükemmel kâğıt özellikleri sergiler (Misra, 1980; Misra, 1987; Usta ve Eroğlu, 1987; Usta v.d., 1999).

Kağıt endüstrisi için hammadde sorunundan sonra çevre kirlenmesinin en az düzeye indirilmesi, gerek pişirme gerek de ağartma yöntemleri için çevreyi en az kirleten tekniklerin geliştirilmesi ve enerji tüketiminin azaltılması dikkate alınması gereken diğer önemli sorunlardır.

Çevresel problemlerin giderek artan baskısı sonucu kükürtsüz pişirme yöntemlerinin kullanılması gereği ortaya çıkmıştır. Dünyada halen en yaygın olarak kullanılan kraft pişirme yöntemi ile pişirme, buharlaştırma ve geri kazanma sırasında ortaya çıkan kötü kokulu metil merkaptan, dimetil sülfür, dimetil disülfür ve hidrojen sülfür gibi kükürtlü bileşikler soluduğumuz havayı kirletmektedir. Bu nedenle günümüzde yürütülen çalışmalar mevcut teknolojilerin olumsuz özelliklerinin ortadan kaldırılması, verimi yüksek, çevre

kirliliği oluşturmeyen, üretimde seçici kimyasalların kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır (Eroğlu, 1980a; Tutuş, 2000).

Çoğu pişirme işlemlerinden sonra hamurlar içerdikleri kalıntı ligninden dolayı koyu renklidir ve çoğu kez ağartma işlemi yapılmadan kağıt ve karton yapımına uygun değildir. Ağartma işleminin hamurdaki kalıntı lignini uzaklaştırmaktan başka hamurun safsızlıklardan temizlenmesi, parlaklık değerinin artırılması, renk kararlılığının sağlanması gibi bir dizi hedefi bulunmaktadır (McDonough, 1992). Kağıt hamurunun geleneksel yöntemlerle ağartılması sırasında zehirlilik etkisi gösteren klorlanmış fenolik maddelerin oluşumu kaçınılmazdır. Bu bileşiklere bağlı kalarak oluşan çevresel sorunları azaltmak adına yeni ve geliştirilmiş yöntemlere önem verilmelidir.

Bu çalışmanın konusu, hammadde sıkıntısı çeken ülkemiz için oduna alternatif olarak görülen tarımsal atıklardan olan ve Türkiye’de oldukça yaygın bir yetiştirme alanına sahip buğday saplarından, çevreye duyarlı çeşitli yöntemlerle üretilen kimyasal kağıt hamurlarının yine çevreye duyarlı ağartma yöntemleri ile ağartılması üzerinedir.

Üretilen kağıt hamurlarının oksijen esaslı ağartıcılar kullanarak ağartılması ile klorlu ağartıcıların oluşturduğu çevresel problemleri ortadan kaldırmak, ağartıcıların fonksiyonel özellikleri göz önünde bulundurularak geliştirilen uygun ağartma dizinleri ile en az onlar kadar etkili ağartma işlemi gerçekleştirmek çalışmanın asıl amacını oluşturmaktadır. Bu amaçla ağartmayı olumsuz yönde etkileyebilecek çeşitli karakteristikler üzerinde durularak buğday saplarından farklı yöntemlerle üretilmiş kağıt hamurlarının ağartılabilirlikleri de kıyaslanabilecektir.

1.2. Kağıt Hamuru Üretiminde Hammadde Olarak Buğday Saplarının Kullanılması

Buğday sapları, odundan kâğıt hamuru üretiminin yaygınlaştığı 1920’lere kadar Avrupa ve Kuzey Amerika’da, başlıca lif kaynağı olarak kullanılmıştır. Toplanması, depolanması ve pişirme işlemine hazırlanmasındaki aşırı işgücü isteği önemli ölçüde problem oluşturduğu için Avrupa ve Kuzey Amerika’da hammadde olarak kullanımı giderek eski önemini yitirmiştir. Ancak halen bazı Doğu Avrupa, Ortadoğu, Güney Amerika ve Asya’da ve özellikle Çin’de kâğıt endüstrisinde ekin saplarının kullanımı giderek önemli bir hammadde konumuna geçmiştir. Buğday sapları gelişmekte olan ülkelerde kesilmesi, toplanması ve diğer işçilik açısından az emekle elde edilebilen bir

hammadde konumundadır. Buğday saplarından üretilmiş kağıt hamurlarının ağartılmamış olanları daha ziyade oluklu mukavva ve karton üretiminde değerlendirilirken, ağartılmış hamurlar yazı ve baskı kağıtları üretiminde kullanılmaktadır (Clark, 1969; Misra, 1987).

Dünya çapında yıllık buğday üretiminin 2900 milyon tonu aştığı tahmin edilmektedir. Kağıt ve kağıt hamuru üretiminde ekin sapları arasında en yaygın kullanılan lifsel hammadde buğday sapıdır. Kısa liflere sahip olması nedeniyle kağıt oluştururken çok düzgün yüzeyli ve yoğun bir baskı kağıdı vermektedir. Buğday sapı kısa ve narin lifli olması nedeni ile iyi formasyonlu, kapalı yüzeyli (deliksiz) ve baskı kalitesi yüksek kâğıtlar üretmeye uygundur (Wagberg v.d., 1990). Yazı ve baskı kağıdı üretiminde formasyon özellikleri bakımından yapraklı ağaç lifleri ile başa baş rekabet edebilir (Macleod, 1998).

Buğday üretimin bolluğuna karşın bu hammaddeden üretilen hamurların oduna göre avantajları bulunduğu gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Buğday sapının yenilenebilir bir ürün olması, odundan her zaman çok daha ucuz olması, daha az lignin içermesinden dolayı daha hızlı delignifiye edilebilmesi, pişirme için daha az kimyasal gerektirmesi, pişirme süresi ve sıcaklığının azaltılabilmesi ve daha fazla hemiselüloz içeriğinden dolayı daha az dövme gerektirmesi bu hammaddenin kullanılabilirliğinin avantajlarını oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra buğday sapının hacimliliği, dolayısıyla taşıma ve depolama sorunları bulunması, silika içeriğinin yüksek olması, hasat mevsiminin bir aydan daha kısa olması, üretilen hamurun drenaj oranının düşük olması ise dezavantajları oluşturmaktadır (Hernadi v.d., 2003). Buğday saplarının düzgün şekilde işlenebilmesi için rutubet oranının %10 civarında tutulması gerekir. Yüksek rutubet içeriğine sahip saplar mikrobiyolojik olarak çürümeye hassastır. Ülkemizde buğday hasadı Haziran ve Temmuz aylarında yapılmaktadır. Hasat döneminde ortalama rutubet %8 olduğundan iyi bir depolama ile koruyucu kullanmadan muhafaza edilebilirler.

Başlıca sorunlardan olan silis, hammadde hazırlama bölümünde kullanılan kesiciler, pompalar ve elekleri kısa zamanda aşındırarak ömürlerini kısaltır, geri kazanma sistemlerinde ciddi problemler oluşturur. Buğday sapındaki silis miktarı %4-8'dir (Misra, 1972). Tüm bunlara rağmen buğday sapı, kağıt yapımında en uygun tahıl hammaddesi olarak görülmüş, diğer yıllık bitkilere göre daha iyi hamur özellikleri verdiği için ve bolluğundan dolayı birçok çalışmada buğday sapı kullanılmıştır (Hamilton ve Thompson, 1960).

1.3. Hammadde Olarak Buğday Sapının Morfolojik Yapısı ve Kimyası

Morfolojik karakterleri açısından buğday saplarından elde edilen lifler odun liflerine kıyasla daha heterojendir. Buğday sapı iç kabuğu hücrelerinden elde edilen lifler oldukça uzun (ortalama 0,75-1,33 mm), sivri uçlu ve incedir. Bu liflere ek olarak kısa ve lifsiz hücreleri de bünyesinde bulundurmaktadır. Genel olarak buğday sapı hücrelerinin ortalama %33-40'ı liflerden oluşmaktadır (Eroğlu, 1980a; Deniz, 1994).

Odunla kıyaslandığında, buğday sapları hemen hemen aynı miktarda holoselüloza sahip olmalarına rağmen çok daha az alfa-selüloza sahiptirler. Holoselüloz içeriği %70-75 oranındayken bunun yaklaşık olarak yarısı (%35) alfa-selülozdur. Pentozan miktarı fazla olmakla birlikte lignin miktarı odundan biraz daha azdır. Sonuç olarak, buğday sapları kimyasal içerik bakımından daha çok yapraklı ağaçlara benzemektedir. Bitki dokularındaki holoselüloz, suda çözünmeyen karbonhidrat olarak tanımlanır. Selüloz bulunduğu bitkiye bağlı olmaksızın aynı kimyasal yapıya sahip birbirlerine β -(1-4) glikozidik bağlı anhidro D-glukoz birimlerinden oluşur. Hemiselüloz ise genelde birden fazla türde monosakkarit şeker birimlerinden oluşan ve çoğunlukla dallanmış polimer yapısı göstermektedir. Hemiselülozlar bitki çeşitlerine göre oluşturdukları bloklar ve yapılar itibarıyla farklılıklar gösterir. Buğday sapının %30-40'ını hemiselülozlar oluştururlar (Sun v.d., 1995). Hemiselüloz fraksiyonunun önemli bir kısmı pentozlardan (beş karbonlu şekerler) oluşur. Bu beş karbonu içeren polimerler pentozanlar olarak anılırlar. Hemiselülozlar ısı ve alkalilere karşı selülozdan daha hassastırlar (Fengel ve Wegener, 1984).

Ekin türlerinin silika içeriği oduna göre daha yüksektir. Mantar ve böceklerle karşı koruma özelliklerinden dolayı ekin türleri silikayı epidermal hücrelerde toplamaktadır (Jones ve Handreck, 1965).

1.4. Yıllık Bitkilerden Kağıt Hamuru Üretim Yöntemleri

Yıllık bitkilerden kimyasal yöntemle kâğıt hamuru üretiminde alkalin (kraft, soda, soda-AQ), asidik (sülfite, nitrik asit), nötral (NSSC) ve organosolv (Alcell, ester) pişirme yöntemleri kullanılabilir. Bunların yanında Celdecor-Pomilio (soda-klor), iki kademeli Cusi ve NACO gibi özel yöntemler de geliştirilmiştir. Ayrıca kireç ve soda-kireç pişirmesi ile düşük kaliteli hamurlar üretilir. Sağlık ve verim özellikleri düşük hamur üretilmesi, çözeltinin geri kazanımında zorluklar yaşanması ve çevreyi kirletmesi gibi

problemlerinden dolayı, yıllık bitkilerin pişirilmesinde asit sülfite yöntemi pek arzu edilmemektedir. Ancak amonyum esaslı sülfite ve nitrik asit pişirmesi gibi yöntemler küçük ölçekli fabrikalar için uygun gözükmekte olsa da çözelti geri kazanma işleminde sorun yaşanabilmektedir (Rowell v.d., 1997).

Yıllık bitki saplarının oduna göre daha düşük lignin içermesi, lignin yapısının alkali ile kolayca parçalanabilmesi ve gözenekli yapısı nedeniyle çözeltinin sapa çok hızlı penetre olması nedeniyle delignifikasyon reaksiyonlarının hızı bir hayli yüksektir (Rowell v.d., 1997). Yıllık bitki gövdelerinden kâğıt hamuru üretimi için en uygunu alkali pişirme yöntemleridir. Yıllık bitki gövdesinin çoğu, alkalilerle çok hızlı delignifiye edildiğinden kraft yöntemi gibi etkili pişirme yönteminin uygulanmasına gerek yoktur. Soda yöntemi ile kraft yöntemindeki gibi kükürt kaynaklı bileşiklerin etkisiyle meydana gelen hava kirletici gaz salınımı olmaksızın, hem hamur verimi hem de kalitesi açısından yeterli sonuçlar alınabilmektedir. Ancak özgül ağırlığı daha yüksek olan bambu türlerinin pişirilmesinde soda yerine kraft pişirmesi tercih edilebilir.

Özellikle bazı alkali pişirme yöntemlerinin etkinliğini arttırmak üzere bazı katkı maddelerinin ilavesi ile pişirmelerin modifiye edilmesi yoluna gidilmektedir. Kraft-Antrakinin, Soda-Antrakinin ve Alkali-Sülfite-AQ bu yöntemlerden bazılarıdır. Alkali pişirme çözeltileri içerisine ilave edilen antrakininin (AQ), pişirme ortamında karbonhidratları stabilize ederek elek verimini arttırdığı ve delignifikasyon dolayısıyla da pişirme işlemini hızlandırdığı ilk kez 1977 yılında Holton tarafından keşfedilmiştir. AQ-AHQ anyon redoks döngüsü 1978 yılında model olarak kabul edilmiştir (Ingruber, 1982).

Antrakininin verim arttırıcı yönü, pişirme sırasında polisakkarit zincirindeki indirgen uçların soyulmaya karşı kararlı bir yapı olan aldonic asit uç grubuna dönüştürmesinden kaynaklanmaktadır. Bu işlem sırasında antrakinin, antrahidrokinona dönüşmekte, bu da ligninle reaksiyona girerek lignin molekülünü ya da çözelti fazına geçmiş lignin fragmentlerindeki kinonmetid yapılarını indirgeyerek onların kondenzasyon reaksiyonuna girmelerine önler. Bu işlem sırasında antrahidrokinon tekrar antrakininona yükseltgenir. Bu şekilde delignifikasyon reaksiyonlarının hızı artar. Verim ve delignifikasyon arttırıcı özellikleri bakımından antrakinin ideal bir katalizör etkisi göstermektedir (Holton, 1977a; Kırcı, 2009). Teknik açıdan uygun bir katalizörün çevre açısından toksik etkiye sahip olmaması ve maliyetinin düşük olması gerekmektedir. Antrakinin bu açıdan başarılı bir kimyasaldır. Kimyasal pişirme yöntemlerinin modifikasyonları üzerine yapılan çalışmalar içerisinde antrakininli pişirmeler oldukça iyi

örneklerdir. Alkalen pişirme çözeltilerinde kullanıldığında ortaya çıkan olumlu etkileri nedeniyle antrakinonun kullanımı zaman içerisinde oldukça yaygınlaşmıştır (Macleod, 1983).

1.4.1. Soda (S) Pişirme Yöntemi

Dünya üzerinde yıllık bitkilere uygulanan en eski ve en yaygın yöntem soda yöntemidir. Yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretiminde en uygun alkalen pişirme yöntemidir. Pişirme işleminde kullanılan başlıca kimyasal sodyum hidroksittir. Ekin saplarından soda yöntemi ile elde edilen hamurun verimi ve kalıntı lignin içeriği kraft yöntemi ile elde edilen hamurlar ile hemen hemen aynıdır. Ancak dövülebilme özelliğinin düşmesi nedeniyle hamurun sağlamlık özelliklerinde bir miktar azalma oluşmaktadır. Soda yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde kullanılan NaOH oranı tam kuru sapa oranla %10-12 civarında olup uygulanacak sıcaklık süreye bağlı olarak değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda (130-140°C) uzun, yüksek sıcaklıklarda ise 170 (°C) daha kısa reaksiyon süreleri gerekmektedir (Jeyasingam, 1987b).

Yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretmek amacı ile kurulan fabrikaların çoğunda soda yöntemi tercih edilmektedir. Bunun nedeni pişirme kimyasallarının ve ısının etkili bir şekilde geri kazanılabilmemesinin yanı sıra, geleneksel doldurulup boşaltılan tip pişirme kazanlarında ağartılabilir nitelikte kağıt hamuru üretimine uygun olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yöntemin en önemli sakıncası fabrika atık sularından kaynaklanan çevre kirliliğinin önlenmesi için pahalı bir yatırım olan geri kazanma sisteminin kurulma zorunluluğudur (Kırcı, 1996).

1.4.2. Soda-Antrakinon (S-AQ) Pişirme Yöntemi

Alkali pişirmelerine AQ ilave edilmesi, pişirme işlemini geliştirmek adına yeni imkânlar sunmaktadır (Holton, 1977, Fossum v.d., 1980). Diğer alkalen pişirmelerde olduğu gibi soda pişirme çözeltilisine ilave edilen AQ, delignifikasyon oranını ve hamur verimini artırır. Yapılan çalışmalar sonucunda iğne yapraklı ağaçlardan Soda-AQ yöntemi ile üretilen hamurların fiziksel direnç özelliklerinin ve ağartılabilirlik derecelerinin, yine iğne yapraklı ağaçlardan kraft yöntemi ile üretilmiş hamurlarinkine yakın değerlerde

olduğu görülmüştür. Ayrıca yüksek oranda lignin içeriğinden dolayı ihtiyaç duyulan AQ oranı ekonomik olarak görülen limiti aşmaktadır. Bu durum hammadde olarak YA kullanımında değişmekte, daha ılımlı ve kraft yöntemi ile kıyaslanabilir durumda olmaktadır. Gözenekli yapılı ve düşük lignin içerikli buğday sapları ise odun hammaddelerine göre daha düşük sıcaklıkta ve kısa sürede pişirilebilmekte, buğday sapının lignini AQ'nun olumlu etkisine daha kolay tepki vermektedir (Eroğlu, 1986).

1.4.3. Kraft Pişirme Yöntemi

Yıllık bitkilerin pişirilmesinde kraft yöntemi soda yöntemi kadar yaygın değildir. Çünkü pişirmede kullanılan sodyum sülfür, soda yönteminde kullanılan sodyum hidroksite göre hem daha pahalı hem de pişirme sonrasında kükürlü organik bileşiklerin emisyonundan kaynaklanan hava kirliliği problemine neden olmaktadır (Jeyasingam, 1987a)

Yıllık bitki saplarının kraft yöntemi ile pişirilmesinde tam kuru sapa oranla %10-12 NaOH ve %2 Na₂S kullanılması yeterli olmaktadır. Bu yöntemle 150-170 °C sıcaklık ve 2,5-4 saat süre ile %35-40 hamur verimi elde edilebilmektedir (Jeyasingam, 1987b). Kraft yöntemi ile soda hamurlarına göre daha yüksek verim ve sağlamlık özelliklerine sahip hamurlar elde edilir. Ancak kraft hamurlarının ağartılması diğerlerine göre daha zordur.

1.4.4. Alkali-Sülfite (AS) ve Nötr-Sülfite (NS) Yöntemi

Cross, 1880 yılında sodyum sülfite (Na₂SO₃) pişirmedeki olumlu etkisini keşfetmiş, o dönemdeki engelleyici faktörler ve teknolojik yetersizlikler Alkali-Sülfite yönteminin yerine daha basit uygulanabilen Asit-Sülfite yöntemi ile hamur üretilmesine imkan vermiştir (Bostancı, 1987). Ancak yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretiminde Asit-Sülfite yönteminin kullanılması hem Alkali-Sülfite hem de Soda ve Kraft yöntemlerine göre pek uygun değildir.

Alkali-Sülfite yöntemi ile daha ılımlı reaksiyon koşulları altında Soda yöntemine göre daha açık renge sahip kağıt hamurları elde edilir. Tam kuru sapa oranla %8-12 oranında Na₂SO₃ ve %3-4 oranında NaOH kimyasalları kullanılarak 160-170°C sıcaklıkta, 3-4 saat süre ile yapılan pişirmeler sonucunda %35-40 oranında verime sahip açık renkli hamurlar

elde edilebilmektedir (Jeyasingam, 1987a). Bu yöntemle üretilen yüksek verimli kağıt hamurlarının hemiselüloz içerikleri diğer kimyasal yöntemlerle üretilen hamurların hemiselüloz içeriklerinden daha yüksektir. Ayrıca pişirmeden sonra uygulanacak olan ağartma işleminde tüketilen kimyasal madde miktarı soda ve sülfat yönteminden daha azdır. Soda ve sülfat hamurlarının parlaklık değerleri, Alkali-Sülfite hamurunun parlaklık değerinden % 5-10 oranında daha düşüktür. (Misra, 1971). Yıllık bitkilerin pişirilmesinde alkali tampon olarak NaOH yerine Na₂CO₃ veya NaHCO₃ kullanılarak daha düşük pH düzeyinde yapılan pişirmeler ile (nötral sülfite veya monosülfite pişirmesi) delignifikasyon hızı düşse de daha yüksek verimli ve daha açık renkli hamur üretmek mümkündür (Kırcı, 2009).

1.4.5. Alkali-Sülfite-Antrakinon (AS-AQ) Pişirme Yöntemi

Alkali-Sülfite pişirmesine antrakinon ilave edilerek antrakinonun pişirme sırasında gösterdiği katalizör etkisinden yararlanmak amaçlanmıştır. Yıllık bitki saplarının AS-AQ pişirmesi ile kraft pişirmesine göre %8-10 oranında daha fazla hamur üretmenin mümkün olduğu ve üretilen kağıt hamurlarının daha kolay dövüldüğü, daha açık renkli olduğu, daha kolay ağartılabildiği ve benzer kappa numaralarında direnç özelliklerinin neredeyse aynı olduğu yapılan birçok çalışma ile ortaya koyulmuştur (Kettunen vd., 1979; Virkola vd. 1981; Virkola vd., 1982, Ingruber vd.; 1982; Macleod, 1983; Macleod, 1986). AS-AQ yöntemi ile elde edilen hamurların sağlamlık özelliklerinin bazıları kraft yöntemi ile üretilen hamurlarinkine benzer ya da ondan bir miktar daha iyidir (McDonough, 1985). Ayrıca AS-AQ ile üretilen hamurların ksilan ve glukomannan oranları kraft yöntemi ile üretilene göre daha yüksektir. Yüksek orandaki hemiselüloz içeriği ve polimerizasyon derecesi ile liflerin birbirleriyle bağ yapma kapasitesi daha iyi olduğundan üretilen hamurların kağıt yapım özellikleri oldukça iyidir (Virkola vd., 1981). Alkali-sülfite pişirmelerine ilave edilen AQ ile kullanılan aktif kimyasal oranı azaltılabilir (Kettunen v.d., 1979).

1.4.6. Soda-Oksijen (SO) PişirmeYöntemi

Soda-Oksijen yöntemi klasik soda yönteminin bir modifikasyonu olup ana prensibi alkali koşullar altında oksijen gazının sapa nüfuz ederek lignini oksitlemesine dayanır. Odun yongası kullanıldığında pek başarılı olamayan bu işlem açık ve gözenekli yapısı nedeni ile gaz difüzyonunun kolay olduğu yıllık bitki saplarına oldukça uygundur (Eroğlu, 1980a).

Ekin saplarının Soda-Oksijen yöntemi ile pişirilmesinde oldukça fazla avantajlar elde edilebildiği gibi bir takım dezavantajlar da görülmektedir. Avantajlara göre Soda-Oksijen yöntemi ile Kraft yöntemi kıyaslandığında, kükürtlü bileşik kullanılmadığı için oluşabilecek kirlilik etkileri azaltılabilmekte ve parlaklık değerleri yüksek hamurlar üretilmektedir. Ayrıca Kraft ve Soda yöntemi ile 170°C sıcaklık ve 1-3 saat sürede yapılmakta olan pişirme işlemi Soda-Oksijen yöntemi ile 120-140°C'de 40 dakikaya indirildiğinden ve bu yöntemle üretilen hamurlar kolay dövüldüğünden önemli miktarda enerji tasarrufu sağlanabilmektedir. Soda-Oksijen yönteminde kullanılan oksijenin karbonhidratlar üzerine yapabileceği oksidatif atağı, ekin saplarında doğal olarak bulunan silikatların koruyucu etki göstermesiyle önlemek mümkün olup bu amaçla ilave bir koruyucu madde kullanımına gerek kalmamaktadır (Eroğlu, 1980a; Nardi, 1993).

Düşük alkali oranlarında yeterli kimyasal defibrasyon olmamaktadır. 160°C gibi yüksek sıcaklıklarda ise hızlı ve kontrolsüz pişirme olmaktadır ve bu nedenle alkalinin aşırı tüketimine bağlı olarak pH derecesi hızla düşmekte, buna bağlı olarak çözelti fazına geçen lignin tekrar lifler üzerine çökmeye eğilimli olmaktadır. Ayrıca soyulma ve alkali hidroliz reaksiyonlarının yüksek sıcaklıkta baskın olması nedeniyle elde edilen hamurun fiziksel ve optik özelliklerinin düşmesi bu yöntemin diğer dezavantajını oluşturmaktadır. Bu nedenlerle Soda-Oksijen pişirmesini oldukça kontrollü koşullar altında uygulamak gerekir.

1.4.7. Yıllık Bitkilerden Kağıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Diğer Yöntemler

Kireç kaymağı ile muamele, yıllık bitki saplarından oluklu mukavva ve karton yapımında kullanılacak hamurları üretmede kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Bu yöntemde kireç kaymağında bekletilen saplar yumuşadıktan sonra mekanik bir işlemle liflendirilir. Bu yolla elde edilen hamur sarı renkte olup, daha ziyade oluklu mukavvanın

ondüleli iç kısmının imalinde kullanılmaktadır. Yöntemin basitliğine karşın yıkama sonrası elek ve keçelerin kısa zamanda tıkanma problemleri oluşmaktadır (Casey,1980).

Celdecor-Pomilio Yöntemi birçok farklı yıllık bitki gövdesine başarılı bir şekilde uygulanmış bir pişirme yöntemidir. Yöntemde yıllık bitki saplarının NaOH ile ılımlı pişirilmesinin ardından elde edilen hamur gaz fazında klorlanmaktadır (Misra, 1980; Clark, 1969). Kimyasal madde ve enerjinin bol ve ucuz olduğu yerlerde uygulanabilecek bir yöntem olması ve bazı korozyonla ilgili problemlerin olmasından dolayı dünyada yalnızca birkaç tesiste halen uygulanmakta olan bir teknolojidir (Jeyasingam, 1987a, Jeyasingam, 1987b).

Kimyasal Mekanik Yöntemle üretilen kağıt hamurunun ise kalitesi düşük olup hamur içinde büyük oranda lekeler ve lif demetleri bulunur. Tam ağartılmış kağıt hamuru elde etmek için uygun bir yöntem olarak görülmemektedir.

Esher Wvss Yöntemi özellikle buğday sapına uygulanan bir kimyasal mekanik yöntem olup Fransa, İspanya ve Yugoslavya'da bu yöntemi kullanan üç tane fabrika mevcuttur. Pişirme sistemi yalnızca oluklu mukavva orta tabakasını yapmaya uygun hamur üretimine yöneliktir. Kullanılan kimyasal maddeler yalnızca NaOH olabileceği gibi NaOH ve kireç ya da sadece kireç olabilmektedir (Jeyasingam, 1987a, 1987b).

NACO ise, samandan kesintisiz yolla kaliteli kağıt hamuru üretmeye yönelik bir yöntemdir. İtalya'da geliştirilen bu yöntemde kağıt hamuru üretimi sırasında sodyum karbonat ve sodyum hidroksit karışımı kullanılarak oksijen delignifikasyonu ve ardından ozon ağartması gibi yeni teknikler uygulanmaktadır (Jeyasingam, 1987a, 1987b).

Sürekli üretim tekniğine göre çalışan Pandia Yöntemi yıllık bitkilerden kâğıt hamuru üretimi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemde yıllık bitki sapları, içerisinde helezon taşıyıcı olan bir emprenye silindiri içersine çözelti ile birlikte gönderilir. Böylece pişirme çözeltisi saplara emdirilir. Silindir sonundan karışım uygun bir karıştırma işlemi ile belirli sıcaklıkta pişirilir. Bu pişirme sisteminde silindir sayısı ve helezon taşıyıcı hızı farklı hammaddelere göre ayarlanabilir (Young, 1997; Clark, 1969).

Sürekli üretim tekniğine göre çalışan Kamyr Yöntemi, yıllık bitkilerden kâğıt hamuru üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde pişirme işleminden önce saplar içersine buhar verilen bir emprenye kazanına gönderilir. Kapta hammadde düşük basınçlı buharla hem ısıtılır hem de pişirme çözeltisiyle karıştırılır. Karıştırma ve homojenleştirme işlemini kap içersindeki vidalı taşıyıcı sağlar. Materyal daha sonra Kamyr kazanına beslenir (Young., 1997).

HF (Hosbygaard Fabrik) Yöntemi samandan oluklu mukavva yapımında kullanılacak yarı kimyasal hamur üretmek amacıyla Danimarka'da geliştirilmiştir. Pişirme süresi 4 saat olup % 6-7 NaOH kullanılarak %12-18 konsantrasyonda % 75-78 hamur verimine ulaşmaktadır (Jeyasingam, 1987a, 1987b).

Saica Yöntemi ise HF yöntemine benzer bir çalışma ilkesine sahip olup İspanya'nın Zaragoza kentindeki SAICA fabrikasında ekin saplarından yarı kimyasal hamur elde etmek amacıyla geliştirilmiştir. Bu yöntemde sıcaklık 98 °C, konsantrasyon % 20-25 ve tam kuru sapa oranla NaOH oranı % 5 olarak sabit tutulduğunda % 71 verim elde edilmektedir. Elde edilen hamurun direnç özellikleri düşük olduğundan fazlaca atık kağıt hamuru karıştırılarak kullanılması tavsiye edilmektedir (Jeyasingam, 1987a, 1987b)

Sürekli üretim tekniğine göre çalışan Cusi Yönteminde öncelikle yıllık bitkinin türüne uygun olarak ılımlı bir alkali pişirme yöntemi seçilir. Pişirme sonrasında materyal elenerek iki farklı fraksiyona ayrılır. Birinci fraksiyon çoğunlukla bireysel liflerden oluşan pentozanca zengin ve dövülme isteği olmayan liflerden oluşurken ikinci fraksiyon, tekrar pişirmeye veya rafinasyona uğratılacak kıymıklı lif ve lif demetlerinden oluşmaktadır. Bu iki fraksiyon birleştirildiğinde kâğıt üretimine son derece uygun bir hamur karışımı elde edilir (Misra, 1980; Clark, 1969; Jeyasingam, 1987a, 1987b).

1.5. Kimyasal Hamurların Ağartılması

1.5.1. Ağartmanın Tanımı ve Amacı

Pişirme işlemi ardından üretilen kağıt hamurları oldukça koyu renkli olduğu için ağartma işlemine uğratılmadan pek çok kağıt ve karton türünün yapımına uygun değildir. Kaliteli kağıt üretimi sağlam ve yüksek parlaklık özelliğine sahip lifler ile yapılmaktadır. Kağıt hamurunun parlaklığını arttırmak ve kalıntı lignini uzaklaştırmak için ağartma işleminin uygulanması kaçınılmazdır. Kağıt hamuru liflerinin görünür ışığı absorbe etmesi, dolayısıyla daha koyu renkli olması hammaddenin başlıca bileşenlerinden olan ligninden ileri gelir. Başlangıçta ligninin hammaddeyi renklendirme özelliği azken, özellikle alkali ortamda uygulanan pişirme işlemi ile hamurda bulunan kalıntı lignindeki kromoforik grupların artmasından dolayı görünür ışığı daha fazla absorbe eder ve hamur rengini koyulaştırır. Parlaklık, selülozik hamur liflerinden oluşan kağıt sayfalarından yansıyan görünebilir ışık olarak tanımlanır. Ağartma işlemi ile ligninin uzaklaştırılması ve ligninin

renginin açılması ile hamurun parlaklığı artırılır. Ağartma işleminin en temel amacı selüloz liflerini kalıntı ligninden en düşük fiziksel zararlarla ayırmak ve liflerden mümkün olduğunca fazla kalıntı lignini çözerek uzaklaştırmak, böylece istenilen parlaklık seviyesine ulaşmaktır (Reeve, 1989; Farr v.d., 1992; Fredette, 1996; McDonough, 1992, Bajpai, 2005). Parlaklık değerinin artırılmasının yanı sıra kağıt hamurunda kirlilik oluşturan safsızlıkların arındırılması, oluşan ürünün yaşlanması ve sararmasını önlemek amacıyla renk kararlılığının artırılması ve çevresel yönden problem olabilecek durumların ortadan kaldırılması ağartma işleminin diğer hedeflerini oluşturmaktadır (EPA, 1993).

Ağartma ile kağıdın yazım ve basım için istenen özellikleri iyileştirilir. Ağartma işlemi selülozik tekstile, odunsu ya da odunsu olmayan hammaddelerden üretilen kağıt hamurlarının lif-su süspansiyonuna uygulanan, ağartıcı kimyasalların belirli pH, sıcaklık, süre ve konsantrasyon koşulları altında hamur süspansiyonuna karıştırılması ile gerçekleştirilen kimyasal bir işlem olarak tanımlanır. Ağartma reaksiyonları ligninin yapısına, ağartıcı reaktifin çeşitliliğine bağlıdır. İşlemin tamamlanmasına ya da devam etmesine hamurdaki lignin içeriğinin, selüloz yapısının, hamur parlaklığının ve kalıntı kimyasalların belirlenmesi ile karar verilir.

Kimyasal hamurların ağartılması sırasındaki reaksiyonların çoğunluğu oksidasyon reaksiyonlarıdır. Bu güne kadar kimyasal kağıt hamurlarının ağartılmasında kullanılan indirgeyici ajan sadece sodyum borhidrürdür. Oksitleyici kimyasallar ağartılacak maddeden elektron alarak indirgenir (Sixta, 2006). Oluşan ağartma reaksiyonları ligninin kompleksliğine ve ağartma reaktiflerinin özelliğine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Ayrıca kağıt hamurlarındaki kromoforik bileşikler, hamurdaki bozunmuş ve yapısı değişmiş ligninin başlıca fonksiyonel gruplarını oluşturmaktadır ve bu yapılar orjinal lignin bileşenlerine göre liflerle çok daha kuvvetli bağ yaparlar (McDonough, 1992). Ağartma işlemi ile hamurda bulunan bu renkli yapılar ya doğrudan çözünür ya da ileriki kademeler için daha kolay uzaklaştırılabilir duruma getirilir.

1.5.2. Kağıt Hamurunun Ağartılmasında Kullanılan Reaktifler

Selüloz ve hemiselüloz, hamur verimine katkısı olan ve üretilen kağıtlara mukavemet veren başlıca bileşenlerdir. Bu bileşenlerin pişirme esnasında pişirme kimyasalları ile reaksiyona girmesi ve bozunması istenmediği gibi ağartma işleminde de istenmez. Asıl

istenen ağartma kimyasallarının lignin ve ekstraktif maddelerle yüksek oranda, karbonhidrat bileşenleriyle ise düşük oranda reaksiyona girmesidir.

Ağartma etkinliği, uzaklaştırılan veya renklendirme özelliği giderilen lignin miktarına bağlıdır ve uzaklaştırılan birim lignine karşın tüketilen ağartıcı kimyasal madde miktarının oranı ile belirlenir. Ağartıcı kimyasalların etkinliği odun türüne, pişirme yöntemine ve ağartma koşullarına göre değişir. Ağartma reaksiyonları çoğu zaman ortamın pH derecesinden etkilenir. Çoğu ağartma reaksiyonu sıcaklığın, hamur konsantrasyonunun ve kimyasal konsantrasyonunun artmasıyla hızlanır (Reeve, 1996a).

Tablo 3. Kimyasal kağıt hamurlarının ağartılmasında kullanılan kimyasallar

Sembol	Kimyasal	Sembol	Kimyasal
C	Klor	E	Sodyum hidroksit
D	Klordioksit	X	Enzim
H	Hipoklorit	Q	Çelatlama ajanı
O	Oksijen	A	Asit
P	Hidrojen peroksit	Pa	Perasetik asit
Z	Ozon	Px	Peroksimonosülfürik asit

Ağartma kimyasallarının birçoğu kalıntı ligninde asidik gruplar oluşturan oksitleyici ajanlardır. Kağıt hamurlarının ağartılmasında kullanılan belli başlı kimyasallar Tablo 3'deki gibidir (Reeve, 1996a, Nelson, 1998).

Klor içeren her kimyasalın oksijen esaslı bir kimyasala dengi vardır (Nelson, 1998). Bunlar ağartma sırasında ligninde reaksiyona girdiği yer bakımından gösterdiği benzerliğe göre gruplandırılırlar. Yaygın olarak kullanılan belirli ağartma reaktiflerinin sınıflandırılması ilk olarak Gierer tarafından yapılmış daha sonra 1993 yılında Lachenal ve Nguyen-Thi tarafından basitleştirilerek reaktifliklerine göre üç kategoriye ayrılması önerilmiştir (Gierer, 1990; Lachenal ve Nguyen-Thi, 1993). Bunlar Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 4'te gösterildiği gibi ağartma maddeleri reaktifliklerine göre üç gruba ayrılmıştır. Örneğin ozon ve klor gazı elektrofilik ajan olarak hem ligninin aromatik halkası hem de serbest fenolik ve olefinik yapılarıyla reaksiyona girdiği için aynı gruba alınmıştır (Sixta, 2006). Ancak ozon, hamurdaki karbonhidrat yapılarına atakta bulunduğu klor kadar seçici bir oksidasyon maddesi olmayıp lignin yanında karbonhidratlarla da reaksiyona girmektedir. Bu nedenle ağartmanın son kademelerinde ozonun kullanımının sakıncalı olduğu söylenebilir (Kırcı, 2002).

Tablo 4. Ağartıcı kimyasal maddelerin sınıflandırılması (Nelson, 1998; Kırıcı, 2002).

	Sınıflandırma		
	I	II	III
<u>Ağartma Kimyasalları</u>			
Klor içerikli	Cl ₂	ClO ₂	NaOCl
Klorsuz	O ₃ , CH ₃ COOOH	O ₂	H ₂ O ₂
Reaksiyon türü	elektrofilik	elektrofilik	nükleofilik
pH derecesi	asidik	Asidik/alkalen	alkalen
Lignindeki reaksiyon yerleri	olefinik ve aromatik	Serbest fenolik gruplar Çifte bağlar	Karbonil grupları Konjuge çifte bağlar
Karbonhidratlardaki reaksiyon yerleri	Heksenüronik asit	Heksenüronik asit (Sadece ClO ₂)	

Klordioksit ve oksijenin her ikisi de ligninin serbest fenolik yapılarıyla ve çifte bağlarla reaksiyona girdiğinden dolayı aynı gruptadır ancak lignin degradasyonunda klor ve ozon kadar etkili değildir (Nelson, 1998). Klordioksit hem lignin ünitesinin parçalanmasında, hem de reaksiyon sırasında hipokloroz aside dönüşüp hamur renginin açılmasında etkili bir bileşiktir. Dolayısıyla klordioksit, gerek ağartmanın birinci kademesinde, gerekse son kademelerinde kullanılmaya elverişlidir. Benzer şekilde oksijen, lignin yapısının parçalanması yanında reaksiyon ortamında peroksit dönüşerek lignin renginin açılmasında da etkindir. Ancak oksijenin delignifikasyon seçiciliği klordioksit kadar mükemmel olmayıp ağartmanın başında kullanılmaya daha uygundur (Nelson, 1998; Kırıcı, 2002). Son grupta yer alan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit normal şartlar altında karbonil gruplarının yükseltgenmesinde etkin maddelerdir. Dolayısıyla bu maddelerin ağartmada lignini koruyucu rolleri bulunmakta olup genellikle ağartmanın sonlarında kullanılır (Kırıcı, 2002).

1.5.3. Ağartma Yöntemlerinin Sınıflandırılması ve Atık Su Döngüsü ile İlişkisi

Ağartma yöntemleri kullandıkları ağartma kimyasalının klor içeriğine göre sınıflandırılırlar (Dahl, 1999). Üç farklı ağartma yöntemi vardır. Bunlardan ilki, ağartma işleminde klor ve çeşitli klorlu bileşiklerin kullanıldığı geleneksel klorlu ağartma yöntemidir. Geleneksel ağartma yöntemi ile yapılan ağartma işleminde dizinin ilk kademesi olarak kullanılan klor (C) düşük pH, sıcaklık ve klor gazının sudaki çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle %3-5 gibi düşük kesafette uygulanır. Atık çözeltilerin yüksek oranda korozif özellikli Cl⁻ iyonu içermesinden dolayı geri dönüşümle

tekrar kullanılabilmesi mümkün değildir (Meuller, 1998). Klor ağartması sırasında ligninin yanı sıra bazı karbonhidrat bileşenlerinin de yapıları bozulmakta, oksitlenmekte ve klorlanmaktadır. Yıkama işleminin ardından yüksek pH, sıcaklık ve kesafette uygulanan alkali ekstraksiyonu (E) ile bir önceki kademedeki klorlanmış ve oksitlenmiş yapılar çözülerek atık suya karışmaktadır. Bu klorlu organik bileşikler ile ağartma atık suyunda sadece biyolojik oksijen isteği (BOD) ve kimyasal oksijen isteği (COD) oluşturmakla kalmayıp atık suyun rengini değiştirerek kirlenmesine ayrıca akut ve kronik zehirlilik de oluşturmaya neden olmaktadır (Magnus v.d., 1997; Bajpai ve Bajpai, 1997; Kringstad ve Lindstrom, 1984; Sibley v.d., 1997; Nagarathnamma ve Bajpai, 1998). Ağartma atık suyunun biyolojik oksijen isteği (BOD) ve akut zehirliliğine klorlanmış organik bileşiklerin düşük molekül ağırlığındaki fraksiyonları neden olurken, renklenmesine, kimyasal oksijen isteğine (COD) ve kronik zehirlilik etkisi göstermesine hücre zarından geçebilme özelliği olmadığından dolayı büyük molekül ağırlığındaki fraksiyonlar neden olmaktadır (Nagarathnamma ve Bajpai, 1998; Eriksson v.d., 1985; Kringstad ve Lindstrom, 1984). Renklenme ile kirli görüntü oluşumunun yanında güneş ışığını absorbe edebilmesinden dolayı doğal fotosentez de engellemektedir (Kringstad ve Lindstrom, 1984). Büyük molekül ağırlığı olan fraksiyonlar çoğunlukla hidrofilik ve nonaromatik bileşiklerdir, düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar ise poliklorlu fenolikler gibi yüksek dereceli klorlu bileşikleri içerirler ve akuatik canlılar için potansiyel tehlikeyi oluştururlar (Sixta, 2006).

Ağartma sonucu oluşan klorlu organik bileşik oranını azaltmak üzere klor yerine klordioksit kullanımı ile elementel klorsuz ağartma anlamına gelen ECF yöntemi geliştirilmiştir (EPA, 2003). Klordioksit molekülü klor atomu içeriyor olsa da ligninle verdiği reaksiyon bakımından elementel klor gazından oldukça farklılık göstermektedir (Anonim, 1995). Ayrıca ECF ağartmasında, atık suda klorlu atık madde oluşumunda önemli bir etkisi olan hipoklorit kademesine (H) yer verilmemekte olduğundan atık suda oluşan klorlu organik bileşiklerin oranı önemli ölçüde azaltılmış, ancak tamamıyla bertaraf edilememiştir (Leithe-Eriksen, 2001).

Gerek geleneksel ağartma gerek de ECF yöntemleri ile ağartmada kullanılan klorlu kimyasalların hammaddenin asıl bileşenlerinden olan ligninle reaksiyona girmesi sonucunda oluşan klorlanmış fenolik maddelerden olan yüksek zehirlilik etkisi gösteren dioksinler ve furanlar kolayca biyodegrade olmayan toksinlerdir. Ağartma atık suyunda oluşan bu organik bileşikler, kanalizasyon yoluyla doğal su kaynaklarına karışarak akuatik

canlıların bünyelerinde kolayca birikir ve gıda zinciri yoluyla insan ve hayvan organizmasına alınarak çok düşük oranlarda bile önemli hastalıklara yol açar. Dünya genelinde tüm yetkili kurumlar bu önemli durumdan dolayı ağartma atık suyundan çevreye yayılan klorlu organik maddelerin miktarı için çeşitli yeni kısıtlamalar getirmiştir (Wang, 1995).

Ağartma atık suyunda absorbe edilebilir organik halojen bileşiklerin miktarının (AOX) belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalara göre elementel klordan kaynaklanan AOX miktarını azaltmak için ağartmanın ilk kademesindeki klorun klordioksit ile yer değiştirmesi AOX'u %80-90 oranında azaltır (Solomon v.d., 1996; Süss v.d., 2000; Sixta, 2006). Germgard ve Larsson (1983) tarafından AOX miktarını tahmin etmekte kullanılan formüle göre klordioksit ağartması ile oluşan klorlu organik madde miktarı klorlu ağartmanın beşte biri kadardır (Bajpai, 2005).

AOX: Ağartma atık suyundaki organik klor miktarı (kg/t hamur)

$AOX = 0,1 \times (C + D/5)$ C: Kullanılan klor gazının miktarı (kg/t hamur)

D: Kullanılan klordioksit gazının miktarı (kg aktif klor/t hamur)

Yapraklı ağaç ve yıllık bitki ligninlerinin, iğne yapraklı ağaç ligninlerinden yapısal olarak farklılık göstermesi sonucu daha düşük oranda AOX oluşumu gözlenir. İğne yapraklı ağaç hamurları için geliştirilen AOX eşitliğinde kullanılan 0,1 katsayısı ligninin türü ve reaksiyon şartlarına bağlı kalarak YA ve yıllık bitkiler için 0,05-0,08 olarak alınabilir (Sixta, 2006). Klordioksit ağartması ile ağartma atık suyunda oluşan kanserojen özellikli klorlu organik bileşiklerin önemli oranda azalacağını belirlenmesi sonucunda elementel klor yerine klordioksit kullanım oranı %60 veya daha üst seviyelere ulaşmıştır (Sixta, 2006; Renberg v.d. 1995). Sonuçta klordioksit, moleküler klora göre daha çok tercih edilebilir konuma gelmiş, elementel klor kullanımını giderek terk edilmeye başlamıştır. Ayrıca bu kısıtlamalar neticesinde kağıt hamuru endüstrisi gelişmeye, alternatif ağartıcılar keşfedilmeye zorlanmıştır (Wang, 1995).

ECF ağartması için geliştirilen bir diğer önemli yenilik ise AOX miktarını azaltmak için ağartmanın başlangıcında hamurun kappa numarasının azaltılması gerektiğidir. Klorlama kademesinden önce hamuru oksijen delignifikasyonu işlemine uğratarak hamurdaki kalıntı lignin miktarını yarı yarıya indirmek, böylece ağartmada kullanılan reaktiflerden tasarruf sağlamak mümkündür (Meuller v.d., 1998).

Klor içeren herhangi bir ağartıcı kullanılmadan gerçekleştirilen ağartma tekniğine ise, tamamıyla klorsuz anlamına gelen TCF yöntemi denilmektedir. Ağartıcı kimyasal olarak oksijen, peroksit, ozon ve peroksi asitler gibi oksijen bazlı ağartıcılar kullanıldığı için atık su bileşiminde klorlu organiklerin oluşumu tümüyle bertaraf edilmektedir (EPA, 2003). Atık çözeltilerde korozyona neden olan iyon miktarı düşük olduğundan ağartma ünitesinde tümüyle kapalı su döngüsü kullanılabilir. TCF ağartmasında asıl hedeflenen hamur viskozitesinde önemli kayıp oluşturmadan yüksek parlaklık değerlerine ulaşabilmektir.

1.5.4. Ağartmanın Tarihi Gelişimi

Klorun ağartıcı özelliğe sahip olduğu ilk kez 1774 yılında Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilmiş daha sonra 1810'da Humphry Davy tarafından da desteklenmiştir. 1785'de Berthollet, kloru kireç süspansiyonunda absorbe edip kalsiyum hipoklorit üreterek ağartma işlemine yeni bir alternatif sunulmuştur. 1792'de İngiltere'de Clement ve George Taylor keten, pamuk, kağıt vs. ağartmasında klor ve hipoklorit kullanılabileceğine dair patent almıştır (Suess, 2010).

Geleneksel ağartma yönteminde kullanılan bir diğer ağartıcı olan sodyum hipoklorit, elementel klorla oranla daha düşük reaktivite ve seçicilik özellikleri göstermekte ve bu sayede üretilen kağıtların direnç özellikleri daha zayıf olmasına rağmen ondokuzuncu yüzyıl boyunca hipoklorit en yaygın ağartma kimyasalı olarak kullanılmıştır (Suess, 2010). Yirminci yüzyılın ilk otuz yılı boyunca klor gazı ağartıcı kimyasal olarak yaygın şekilde kullanılmıştır (Reeve, 1996a). Klorun yaygın olarak kullanılmasını sağlayan en önemli özellikleri ucuz ve etkili bir ağartıcı olmasıdır. Ayrıca hipoklorit (H) kademesi, alkali ekstraksiyonu (E) ile birlikte HEH ağartma dizini olarak kullanılmış, sonrasında ilk kademedeki (H) yerini klor gazı (C) almış ve 1970'lerin ortalarına kadar CEH ağartma dizini sülfite ve kraft hamurlarının ağartılmasında yaygın şekilde kullanılmıştır (Reeve, 1996a). Singh (1979)'e göre 1930'lu yıllarda ilk kademe olarak kullanılan klorun ardından alkali ekstraksiyon kademesinin uygulanması ile modern çok kademeli ağartma dizinlerinin temeli atılmıştır (Dahl, 1999).

Klordioksit ilk olarak 1811'de Humphrey Davy tarafından keşfedilmiştir. Katı kloratın konsantre sülfürik asit ile karıştırılması ile önce klorat asidi (HClO_3), sonra perklorat asit (HClO_4) ve klordioksit (ClO_2) oluşmaktadır (Suess, 2010). Klordioksidin

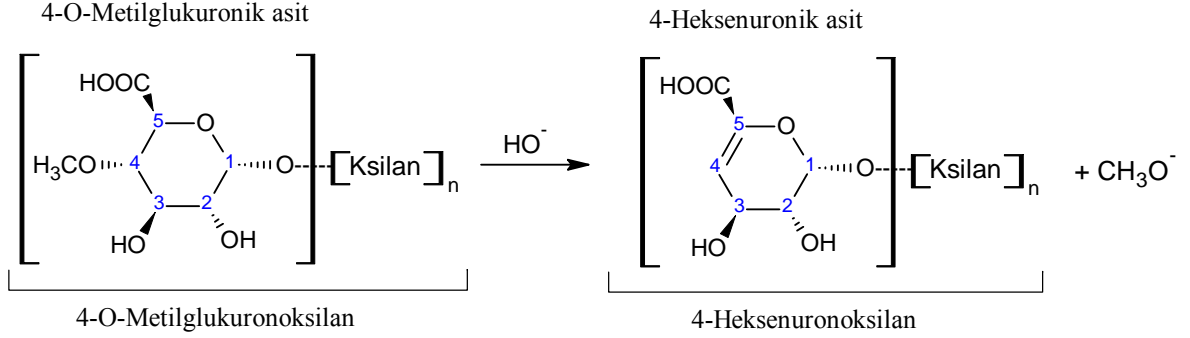
karbonhidratlarla reaksiyona girmeden lignini kolayca oksitleyen seçici bir kimyasal olduğu ilk defa 1921 yılında E. Schmidt tarafından belirtilerek oldukça seçici bir ağartma ajanı olarak tanımlanmıştır (Suess, 2010). Klordioksidin ticari olarak kullanılmaya ilk defa 1946 yılında İsveç'te başlanılmıştır ve 1950'lerin sonlarında yüksek parlaklıkta kraft hamuru elde edebilmek için tüm ağartma dizinlerinin ayrılmaz parçası haline gelmiştir (Bajpai, 2005). Klordioksit önceleri son kademe olarak CEHD şeklinde kullanılmış olsa da ilerleyen yıllarda delignifikasyon ve parlaklık artışıdaki olumlu özellikleri göz önünde bulundurularak kademelerin sayıları artırılarak CEDED veya CEHDED şeklinde beş veya altı kademeli ağartma dizinleri geliştirilmiştir (Sixta, 2006; Suess, 2010). İlk geleneksel beş kademeli CEDED ağartma dizini 1950'lerde geliştirilmiştir (Dahl, 1999). 1960'lı yıllarda ağartma atık sularında klorlanan bileşiklerin alkali ekstraksiyonunda çözülmesiyle oluşan koyu kahverengi renklenme çevresel problem oluşturmuştur. 1960'lı yılların başlarında en yüksek parlaklık (%>90) elde edilebilmiştir (Rapson, 1979; Reeve 1996a; Bajpai, 2005). 1960'ların sonlarına doğru enerji tüketimi, kirlilik kontrolü gibi ciddi endişelerin oluşmaya başlamasıyla ağartma işlemlerinde oksijen esaslı kimyasallar kullanılmaya başlanmıştır. Kimyasal hamurların ağartılmasında oksijenin endüstriyel ölçekte ilk kez kullanımı Güney Afrika'da Sappi tarafından gerçekleştirilmiştir (Rowlandson, 1971; Myburgh, 1974). 1980 yılında oksijen delignifikasyonu için gerekli ekipmanlar geliştirilerek uygulama standart hale getirilmiştir (Reeve, 1996a; Dahl 1999). Oksijen delignifikasyonun yaygın olarak kullanılmasında ağartma maliyetini önemli oranda düşürmesi etkili olmuştur (Nelson, 1998). Oksijen delignifikasyonu ile hem hamurdaki kalıntı lignin oranı yarı yarıya olacak şekilde azaltılmış hem de ağartma işleminde klorlu bileşiklerin kullanım oranları azaltılarak atık suyun kirlilik ve zehirlilik etkisi azaltılabilmektedir. 1980'lerin başlarında hidrojen peroksit gerekse oksijen gerek de ekstraksiyon kademesine ilave olarak yaygın şekilde kullanılmıştır (Suess, 2010). Ozon, peroksit ve kostik soda ile yapılan tamamıyla klorsuz ağartma (TCF) ilk kez 1968'de Scott Kağıt Fabrikası tarafından gerçekleştirilmiş ve ağartma atık suyunun geri dönüşümünün mümkün olabileceğini ortaya çıkarmıştır (Singh, 1979).

Günümüzde, geleneksel yöntemler gidererek terk edilirken elementel klor içermeyen (ECF) yöntemlerin kullanımı hız kazanmıştır. Bunun yanında tamamen çevre dostu diyebileceğimiz klor içermeyen (TCF) ağartma dizinlerinin kullanımı sınırlı bir gelişim göstermektedir. Kağıt hamuru piyasasındaki sıkı rekabet nedeniyle TCF teknolojisini kullanan fabrikalar tekrar ECF teknolojisine geri dönmüşlerdir (Dahl, 1999). Bugün (2010

yılında) dünya çapında ECF (elementel kloruz ağartma) ağartması açık farkla en yaygın olarak kullanılan ağartma yöntemidir.

1.5.5. Heksenuronik Asit (HexA) Oluşumu ve Kimyasal Kağıt Hamurların Ağartılmasında Etkisi

Alkalin delignifikasyon koşulları altında ksilanlardaki 4-O-Metilglukuronik asitten metanolün uzaklaştırılması ile heksenuronik asit (HexA) oluşmaktadır (Buchert v.d., 1995; Gratzl 1995; Suess, 2010). Şekil 2’de alkalin işlemler sırasında heksenuronik asit oluşumu gösterilmektedir.

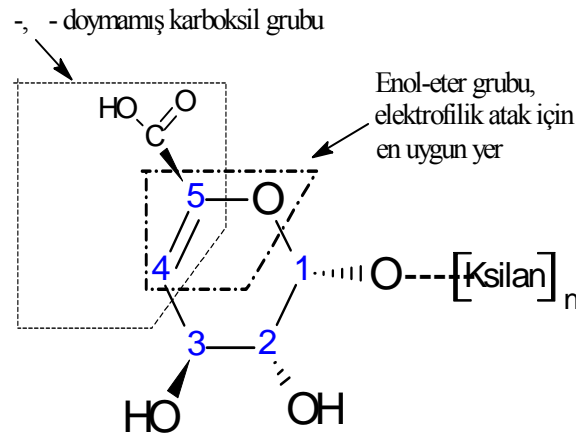


Şekil 2. Alkali katalizi ile heksenuronik asidin oluşumu (Clayton 1963; Zhi-Hua, 2000).

İlk kez Clayton (1963) tarafından, sonrasında Johansson ve Samuelson (1977) ayrıca Simkovic ve çalışma arkadaşları (1986) tarafından, alkali pişirme koşulları altında ksilanlarda bulunan MeGlkA (4-O-metilglukuronik asit)’in büyük bir bölümünün HexA’ye dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu değişim metanolün β -eliminasyonu yoluyla uzaklaştırılması ile gerçekleşmektedir (Shatalov v.d., 2006). Sıcaklığın 110-150°C ve pH’ın 12-13 olduğu reaksiyon ortamı HexA’in hızla oluşumu için oldukça uygun reaksiyon şartlarıdır (Petit-Breuilh v.d.,2004; Gustavsson ve Wafa, 2000).

HexA elektrofilik ağartma kimyasallarına karşı lignin kadar reaktif olduğundan klordioksit, ozon ve perasitler gibi elektrofilik kimyasalları tüketmekte ancak alkali peroksit ve oksijen delignifikasyonuna karşı etkisiz kalmaktadır. Ağartma kimyasallarını tüketerek ağartma proses maliyetlerini artıran heksenuronik asit ayrıca ürün kalitesini de olumsuz yönde etkilemektedir (Vuorinen v.d., 1999; Zhi-Hua, 2000). Heksenuronik asit, doymamış yapısı nedeniyle kağıt hamurunun ağartılmasını engelleyen, hamurda renk

koyuluğuna neden olan ve renk stabilizasyonunu azaltan bir bileşiktir (Shatalov v.d., 2006). Hamurun parlaklık değerini ve renk kararlılığını düşüren heksenuronik asidin ayrıca ağartma kimyasallarının etkinliğini sınırlandıran metal iyonlarının da hamurdan uzaklaşmasını engellemesi, ağartmayı olumsuz yönde etkileyen bir dizi özelliklerdir. Özellikle TCF ağartma dizini ile ağartılmış kâğıtlar eskimeye bağlı olarak HexA'daki karşılıklı çift karbon bağlarında kromofor oluşturmakta, bu da daha sonradan renk dönüşümüne neden olmaktadır (Presley v.d.,1997; Granström v.d. 2001). Son yapılan çalışmalar, HexA'in parlaklık için lignin ve diğer renk verici yapılardan daha önemli olduğunu göstermektedir (Sevastyanova, 2005). Ayrıca kappa numarası tayinindeki standart prosedürün uygulanmasında HexA, permanganatla hızla reaksiyona girerek lignin harici reaksiyonlar ile permanganatın tüketilmesine neden olmaktadır. Bu durum hamurdaki kalıntı lignin içeriğinin tahmininde yanılgılara neden olmaktadır (Buchert v.d., 1996; Zhi-Hua v.d, 2000). Aynı zamanda HexA'in oksidatif degradasyonu ağartma donanımında kalsiyum oksalat birikmesine neden olmaktadır (Shatalov v.d., 2006). HexA'in oluşturduğu bir dizi olumsuz etki göz önünde bulundurularak gerek hamurdaki HexA içeriğini belirlemede uygulanan analitik metotlar üzerine (Vuorinen v.d., 1996; Teleman 1995, Tenkanen v.d., 1995; Dahlman v.d.,1996; Gellerstedt ve Li, 1996) gerekse de HexA'in ağartma tesisine girmeden uzaklaştırılması (Vuorinen v.d., 1996) ve HexA'in farklı ağartma kademelerinde gösterdiği etkiler üzerine (Ikeda v.d.,1997; Hosoya v.d., 1993; Ratnieks v.d., 1997) çeşitli çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 3. Ksilana bağlı heksenuronik asidin fonksiyonel grupları (Zhi-Hua, 2000).

Heksenuronik asit enol eter ve doymamış karboksilik asit grupları içeren bileşiklerin sınıfına bağlıdır. Bu gruplar heksenuronik asitlerin kararlılık ve reaktifliğini oldukça etkilemektedir (Zhi-Hua, 2000). Şekil 3’de ksilanın fonksiyonel grupları görülmektedir. Genellikle zayıf reaksiyon şartları altında hem enol eter hem de doymamış karboksilik asit grupları büyük ölçüde tepkimeye girmezler. Heksenuronik asit türevleri oda sıcaklığında yıllarca bozunmadan kalır. Bununla beraber heksenuronik asit bileşenleri hem elektrofilik hem de nükleofilik atakların hedefleri altındadır. Yüksek alkali özellikteki çözeltilerde, yüksek sıcaklıklarda heksenuronik asit yavaş parçalanır. Enol eter yapısından dolayı, heksenuronik asit grupları asit çözeltilerde kararlı yapıda değildir. Asit degradasyon reaksiyonları reaksiyon sıcaklığı ve pH’dan oldukça kuvvetli şekilde etkilenmektedir. Yapraklı ağaç kraft hamurları, benzer şekilde pişirilen iğne yapraklı ağaç kraft hamurlarına göre daha fazla heksenuronik asit grubu içermektedir. Çünkü yapraklı ağaçlar daha fazla 4-O-metilglukronoksilan içermektedir (Zhi-Hua, 2000).

HexA grupları alkali oksijen ve peroksit ağartmalarında reaktif değildirler ancak klordioksit ve ozon gibi elektrofilik ağartma kimyasalları ile reaksiyona girebilirler (Vuorinen v.d., 1996). HexA’nın elektrofilik ağartma kimyasallarına karşı lignin kadar reaktif olduğu tespit edilmiştir (Vuorinen v.d., 1997). Dahlman ve çalışma arkadaşları kraft hamurunun hidrojen peroksit ağartması üzerine yaptıkları çalışmada ağartma sırasında çözünen ksilan fraksiyonlarının önemli miktarda heksenuronik asit grupları içerdiğini tespit etmişlerdir. Bu sonuç HexA’in oksijen delignifikasyonunu ve hidrojen peroksit ağartmasına karşı kararlı olduğunu göstermektedir (Dahlman v.d., 1997)

1.5.6. Ağartma Kademeleri ve Dizileri

Kimyasal kağıt hamurlarının ağartılmasında tek bir ağartıcı ile elde edilen delignifikasyon oranı ve parlaklık artışı oldukça sınırlı olduğundan tam etkili ağartma işlemi gerçekleştirilemez. Bu yüzden ağartma işlemi için her biri farklı ağartma özelliği gösteren birbirini takip eden kademeler ve yıkama işlemlerinden oluşan dizin şeklinde uygulanması kaçınılmazdır. Ağartma kimyasallarının çok kademeli olarak kullanılmasının ağartma üzerine etkisi büyük olup bu sayede kalıntı ligninin liflerden seçici şekilde uzaklaştırılması mümkündür (Reeve, 1996a). Ağartma dizininin ilk kademeleri hamurdaki kalıntı ligninin büyük oranda uzaklaştırıldığı kademelerdir. Dizindeki son ve sona yakın kademeler ise hamurdaki kromoforik grupların uzaklaştırıldığı ve dolayısıyla parlaklığın

en üst seviyeye ulaştırıldığı parlaklık arttırıcı kademelerdir (Nelson, 1998). Kimyasal hamurun ağartılmasında kullanılan oksidantlar, lignini parçalayarak molekül büyüklüğünün azaltılmasını sağlarlar. Çoğu ağartma kimyasalları, kalıntı ligninde asidik gruplar oluşturan oksitlenme ajanlarıdır. Asidik koşullar altında yapılan bir ağartma kademesinin ardından yapılan alkali ekstraksiyon kademesi ile ortamda oluşan, suda çözünmeyen asidik lignin ürünlerinin uzaklaştırılması sağlanır (Nelson, 1998).

Alkaliler, özellikle sodyum hidroksit, asidik özellik kazanan lignini hidrolize eder ve çözer. Günümüz teknolojisinde ağartılacak hamurun türüne ve istenen parlaklık derecesine bağlı olarak hamurdaki lignini oksitlemek, çözmek ve hamur rengini açmak gibi işlemler için 4-6 adet ağartma kademesinden oluşan dizinler kullanılmaktadır. Her bir oksidatif ağartma kademesi sonrasında uygulanan yıkama işlemleri ile hamurdan çözülmüş partiküller uzaklaştırılarak, ağartmanın etkisi geliştirilir. Seçicilik, ağartma işlemi öncesi ve sonrasına ait birim viskozite kaybına karşılık elde edilen kappa numarası farkı olarak tanımlanır (Nelson, 1998). Ağartma dizini oluşturulurken kimyasalların seçicilik özellikleri ve maliyetleri dikkat edilen en önemli ölçütlerdir.

Ağartma dizinlerindeki çeşitli kademelerin simge olarak gösterimi aşağıdaki gibidir (Nelson, 1998; Reeve, 1996a).

O	:	Oksijen delignifikasyonu
C	:	Klorlama
D	:	Klordioksit ile muamele
(C+D) veya (D+C)	:	Klor ve klordioksit karışımı ile muamele (Önce olan daha yüksek konsantrasyonda kullanılmaktadır)
H	:	Hipokloritle muamele
E	:	Alkali ekstraksiyonu
(EO)	:	Oksijenle modifiye edilmiş alkali ekstraksiyonu
(EP)	:	Hidrojen peroksit takviyeli alkali ekstraksiyonu
(EOP)	:	Oksijen ve peroksit takviyeli alkali ekstraksiyonu
Q	:	Çelatlama
A	:	Asit hidrolizi
Z	:	Ozonla muamele
P	:	Hidrojen peroksitle muamele
(PO)	:	Oksijen takviyeli peroksit muamelesi
Pa	:	Perasetik asit muamelesi
Px	:	Peroksomonosülfürik asit muamelesi

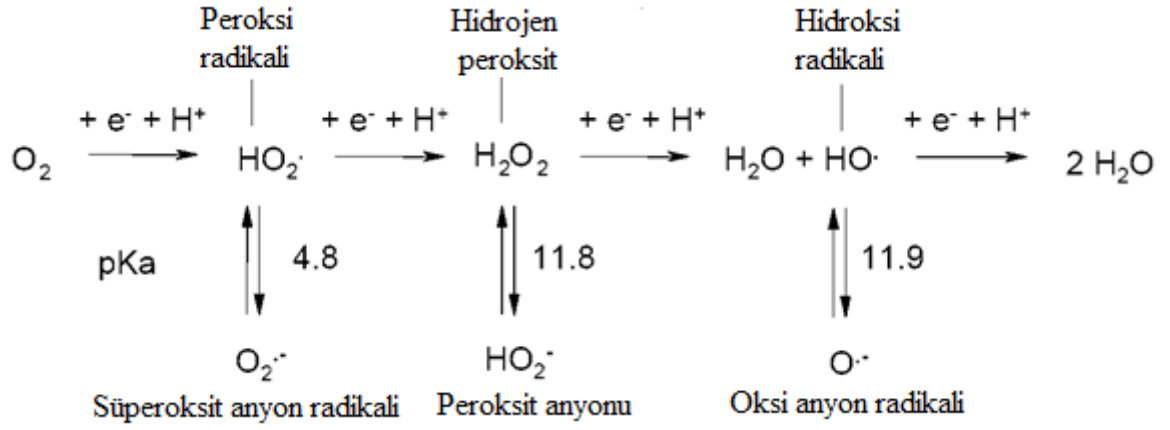
1.5.6.1. Oksijen Delignifikasyonu

Oksijen delignifikasyonu, oksijen kullanılarak alkali ortamda ağartılmamış hamurdaki kalıntı lignin fraksiyonunu uzaklaştırmak olarak tanımlanabilir. Bu işlem basınç altında yürütülmekte olup hamurdaki ligninin yaklaşık olarak %35-50'si uzaklaştırılır (McDonough, 1996). Tüm hamur tiplerine uygulanabilen bu işlem, uygun sıcaklık ve basınç altında, yüksek veya orta konsantrasyonda, tek veya çok kademeli olacak şekilde gerçekleştirilebilir (Gullichsen ve Fogelholm, 1999). Pişirme ve ağartma arasında bir köprü oluşturan oksijen delignifikasyonu uygulama kolaylığı, işlem sonrası hamur kalitesi, toplam maliyet ve çevresel açıdan çeşitli avantajlar sağlar. Delignifikasyon işlemi ile lignin uzaklaştırma oranı % 45-50'in altında kaldığı sürece direnç özelliklerinde ciddi kayıplara yol açmamaktadır (Suchy ve Argyropoulos, 2002).

Oksijenin düşük maliyetli bir oksidasyon maddesi olması ve bu kademedeki çıkan atık suların korozyon yapıcı bileşik içermemesi nedeniyle doğrudan çözelti geri kazanma sistemine gönderilebilmesi, oksijen delignifikasyonunun birçok fabrika tarafından kolaylıkla benimsenmesine yol açmıştır (Nelson, 1998; Kiviahho, 1995).

Klor ve klor esaslı ağartıcıların kullanıldığı ağartma işlemlerinde ilk kademe olarak oksijen delignifikasyonunun kullanılmasının en olumlu etkisi, ağartma dizininde sarf edilecek ağartma kimyasallarının azaltılmasıdır. Bu şekilde klor ve klorlu bileşiklerin kullanım oranı ve ağartma atık çözeltisindeki klorlanmış organik bileşik oluşumu azaltılabilecektir. Tamamıyla klorsuz ağartma yöntemi (TCF) kullanıldığında ise atık sudaki klorlu bileşik oluşumu önlenmiş ve sonraki kademelerde kullanılan kimyasalların maliyeti azaltılmış olur (McDonough, 1996).

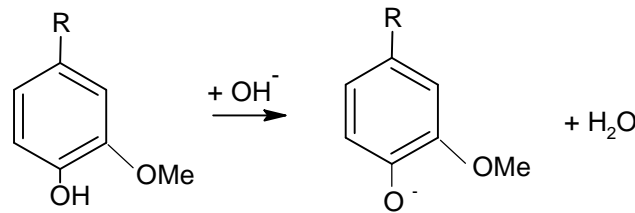
Moleküler oksijen eşsiz bir oksitleme ajanı olmasına rağmen seçicilik özelliği klor ve klordioksit oranla biraz daha düşüktür (Nelson, 1998). Oksijenin normal elektron yapısı kararlıdır ve iki adet paylaşılmamış elektrona sahiptir. Ara ürün olarak oluşan peroksi ve hidroksi radikalleri oldukça güçlü oksitleyicilerdir. Şekil 4'den görüldüğü üzere moleküler oksijenin suya indirgenmesi dört basamak halinde olmakta ve oksidasyon reaksiyonları başlamaktadır.



Şekil 4. Oksijenin kademeli indirgenmesi (Barton ve Sawyer, 1993; Sixta, 2006).

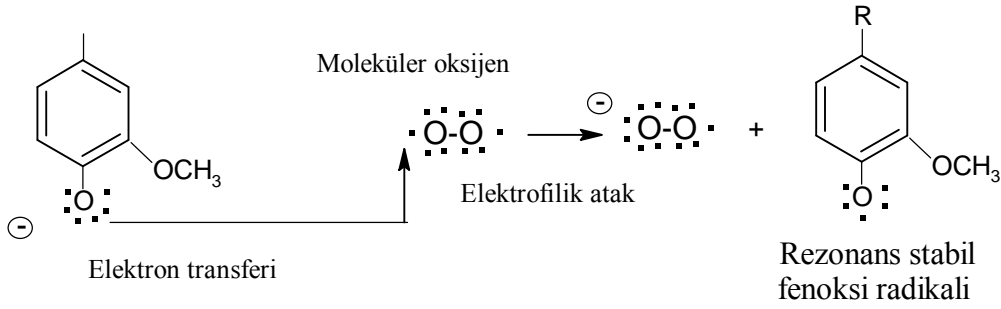
Sürekli elektron alımı sonucunda moleküler oksijenden önce peroksi radikali, sonra hidrojen peroksit ara ürünü ve en son su meydana gelmektedir. Bu bileşenler içerisinde O_2 , H_2O_2 , HO_2 gibi olanlar ılımlı oksitleyicilerken, $\text{O}_2^{\cdot-}$ ve HO^\cdot radikalleri kuvvetli oksitleyicilerdir ve seçici olmayıp sadece lignini değil, karbohidratları da oksitlemektedir (Lachenal 1976; Kırıcı, 1996).

Normalde oksijen zayıf bir oksidattır. Ortam sıcaklığının artırılmasıyla ve reaktif bir substrat ile oksijenin reaksiyona girme eğilimi artar. Substratın reaktivitesi lignindeki serbest fenolik hidroksi gruplarının alkalen koşullar altında iyonlaşması ile sağlanır (Şekil 5).



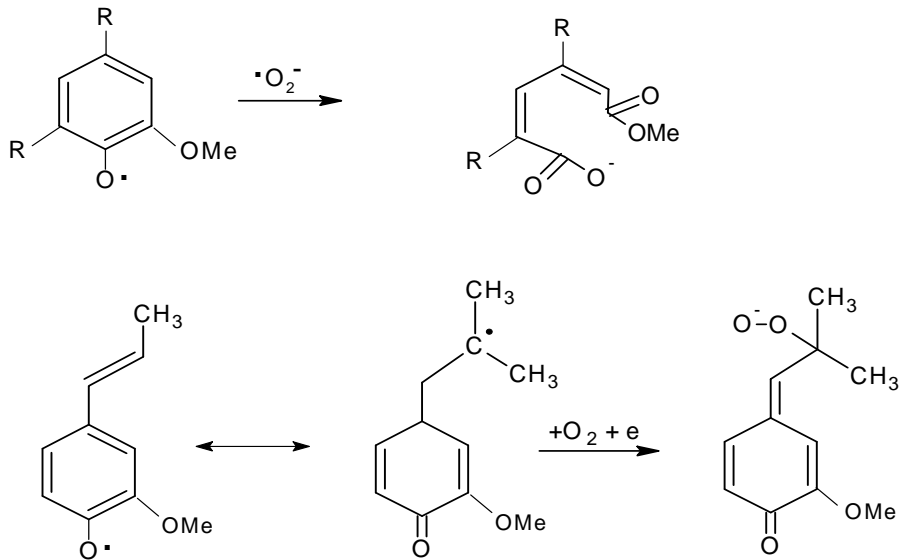
Şekil 5. Kalıntı lignindeki serbest fenolik hidroksi grubunun alkalen koşullar altında iyonlaşması (URL-1, 2011).

Şekil 5'den de görüldüğü üzere lignin ünitesindeki fenolik grup delignifikasyonda önemli rol üstlenmektedir. Fenolat iyonları oksijenle reaksiyona girerek rezonans yoluyla stabil bir fenoksi radikaline dönüşmektedir. Bu durum Şekil 6'dan da görülmektedir.



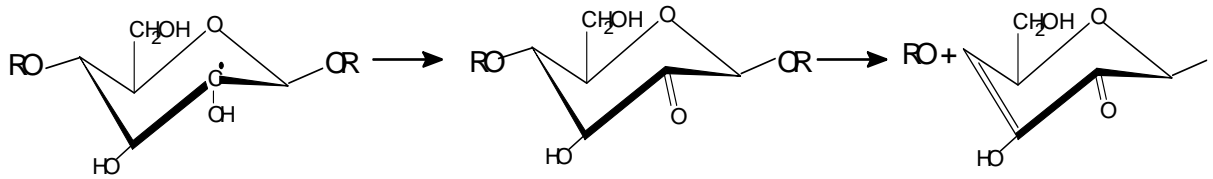
Şekil 6. Oksijenin fenolik çekirdek üzerine başlangıç atağı (Kratzl v.d., 1974; Singh 1976, Kırcı 1996).

Fenoksi radikalleri değişik şekillerde reaksiyon gösterebilirler. En yaygın olarak görülen, oksijenin indirgenme ürünlerinden olan süperoksit radikalleri ile reaksiyonudur. Reaksiyon sonucunda hidroperoksit ara ürünü oluşmaktadır. Bundan sonra oluşan reaksiyonlar ile lignin makromoleküllerinin zincir koparılması ile parçalanması, fenolik halkanın bozunması ve parçalanması, fenolik halkanın kondenzasyonu ve alkalen ortamda oluşan kinonların degradasyonu gibi bir takım reaksiyonlar oluşur (Lachenal 1976, Eroğlu, 1980b). Ligninin süperoksit radikal anyonu ($OO^{\bullet-}$) ile halka açılma reaksiyonu ve ligninin fenolik bileşiklerinin ootoksidasyonu ile hidroperoksit ara ürününün oluşumu Şekil 7'de yer almaktadır (Suess, 2010).



Şekil 7. Oksijen delignifikasyonunun reaksiyon mekanizması (Gierer 1982).

Belirtilmesi gereken önemli diğer durum ise, daha önce Sjöström (1981) tarafından demir (Fe), mangan (Mn) ve bakır (Cu) gibi geçiş metal iyonlarının az miktarının bile peroksit bozunması için katalizör olarak görev yaptığının tespit edilmiş olduğudur. Geçiş metal iyonları oksijenin peroksi ara ürünlerinin hızla bozunmasına ve seçicilik özelliği oldukça düşük radikallerin oluşmasına neden olmaktadır. Peroksidin geçiş metallerinin etkisiyle ya da yüksek sıcaklık şartları altında katalitik olarak bozunması sonucu seçici özellikte olmayan hidroksi radikalleri ($\text{OH}\cdot$) oluşmaktadır. Bu radikal oksijen delignifikasyonunda selüloz degradasyonuna en çok neden olan radikal türdür (Dence ve Reeve, 1996). Bozunma işlemi hidroksi radikalinin elektronca zengin kısımlara atakta bulunması ile başlar. Polisakkarit zincirinden bir hidrojen absorplanır, karbon oksitlenerek karbonil yapısı oluşur ve β -eliminasyon reaksiyonu ile glikozidik bağ koparılır ve selüloz depolimerizasyona uğrar. (Singh, 1976; Dence ve Reeve, 1996; Suess, 2010). Bu durum Şekil 8'den de görülmektedir.



Şekil 8. Oksijenin selüloz ile reaksiyon mekanizması (Singh, 1976; Reeve, 1996a; Suess, 2010).

Ortama ilave edilen magnezyum tuzları degradasyonu önlemekte, dolayısıyla oksijen için iyi bir seçici özellik sağlamaktadır (Nelson, 1998). Selüloz ve diğer polisakkaritlerin oksijen delignifikasyonu boyunca degradasyonu hamur verimi ve viskozite ile ilişkilendirilir. Alkalin proseslerde karbonhidratların soyulma reaksiyonları verim kayıplarındaki başlıca neden olarak bilinse de oksijen delignifikasyonu sırasında oluşan soyulma reaksiyonunun dikkate değer bir önemi yoktur (Samuelson ve Stolpe, 1969; Singh, 1976; Dence ve Reeve, 1996).

1.5.6.2. Asit Hidrolizi

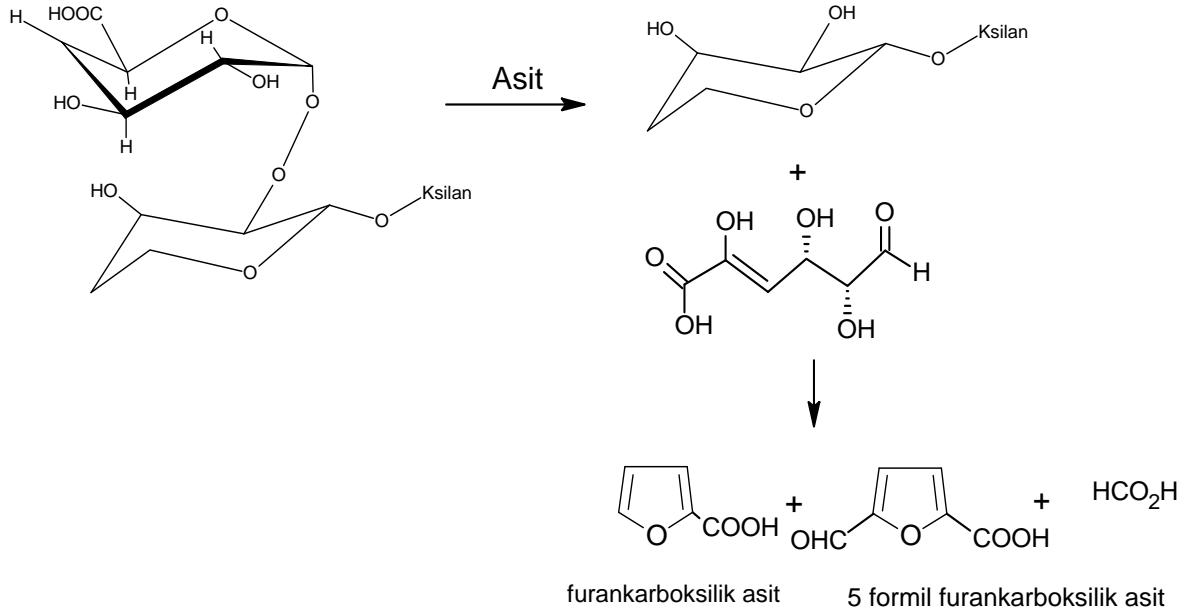
Özellikle hamurdaki mangan ve demir iyonlarının HexA ile kompleksler oluşturduğu bilinmektedir (Sixta, 2006). Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen asit

kademesindeki amaç HexA uzaklaştırılmasından ziyade hamurda bulunan geçiş metallerinin uzaklaştırılmasıdır. Bu metallerin uzaklaştırılması ile daha sonra uygulanacak olan peroksit kademesinde delignifikasyon etkinliğini artırmak amaçlanmaktadır (Bouchard v.d., 1995). Bu işlemde sıcaklığın pek bir önemi yoktur. Asıl önemli olan parametre pH'tır ve 1,5-2 civarında tutulması gerekir (Henricson ve Oy, 2001).

Alkale delignifikasyon koşulları altında oluşan heksenuronik asit (HexA), sıcaklık arttırıldığında asidik koşullar altındaki hidroliz reaksiyonları ile bozunmaya başlamaktadır (Maréchal, 1993; Vuorinen v.d., 1997). Hidroliz reaksiyonu için yüksek sıcaklık ve düşük pH gereklidir. HexA'in tamamıyla hidrolizini sağlamak için sıcaklık 80°C'nin üzerinde tutulmalıdır (Petit-Breuilh v.d., 2004). Kimyasal yapısı gereği HexA'ler diğer şekerlerden çok daha hızlı hidroliz olmaktadır. Bu şekilde önemli verim kaybı olmadan seçici hidroliz sağlanabilmektedir (Presley v.d, 1997). Ancak bir çalışmada yüksek sıcaklıkta yapılan asit hidrolizi işleminde hamurun direnç özelliklerinin olumsuz yönde etkilenme olasılığı göz önünde bulundurularak işlem süresi ve işlem sıcaklığı birlikte düşünülerek bir formül geliştirilmiştir. Bu çalışmaya göre işlem süresi (t) 30 ile 300 dakika arasında tutulurken sıcaklık (T) C° cinsinden $T_{min} < T < T_{max}$ şeklinde ayarlanmalıdır (Henricson ve Oy, 2001).

$$T_{min} = \frac{10517}{24 + \ln(2t)} - 273 \quad T_{max} = T_{min} + 23 \text{ C}^\circ \quad t: \text{İşlem süresi (dak)}$$

HexA uzaklaştırmada asit hidrolizinde ucuz ve seçici olması nedeniyle genellikle peroksimonosülfürik asit tercih edilmektedir. Heksenuronik asidin asit katalizli hidrolizi ve hidroliz ürünleri Şekil 9'da yer almaktadır (Ragauskas, 1999).



Şekil 9. Heksenuronik asidin asit katalizli hidrolizi ve hidroliz ürünleri (Ragauskas, 1999).

Başlıca reaksiyon ürünleri formik asit, furankarboksilik asit ve 5-formil furankarboksilik asittir. Bu reaksiyon ürünleri suda kolaylıkla çözünebilir formdadır ve hidroliz reaksiyonunun ardından kolaylıkla yıkanarak uzaklaştırılır (Suess, 2010).

Asit hidroliz yöntemleri üzerine yapılan çalışmalara göre uygulama koşulları ve elde edilen sonuçlar Tablo 5’de özetlenmiştir (Zhi-Hua, 2000).

Tablo 5. Çeşitli farklı uygulamalarla yapılan asit hidrolizi işlemleri

	pH	Sıcaklık, °C	Süre, saat	Asıl Hedef	Hamur Direncine Etkisi
Perolle v.d. (1969)	~ 3	Oda koşulları	0,3-1	Oksijen delig. etkinliğini artırmak	Etki yok
Bouchard v.d. (1995)	1,0-3,0	50	0,5	Geçiş metal iyonlarını uzaklaştırmak için	Etki yok
Hosoya v.d. (1993)	1,2-1,4	100	1	Delignifikasyon için asit hidroliz kademesi	Viskoziteyi düşürür
Buchert v.d. (1996)	3,0-4,0	85-115	0,1-24	HexA gruplarını uzaklaştırmak için asit hidrolizi	Çok az veya hiç

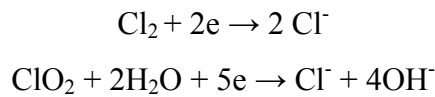
HexA için belirtilen tüm olumsuz özellikler göz önünde bulundurularak HexA gruplarının tespiti ve hamurdan uzaklaştırılması üzerine geliştirilen bir dizi yöntem mevcuttur. Vuorinen ve çalışma arkadaşlarına göre zayıf asit muamelesi ile kraft

hamurlarından HexA grupları uzaklaştırabilir. En uygun HexA uzaklaştırmasının kimyasal hamurun pH'ı 3,0-3,5 olan bir çözelti ile 85-115°C'de 2-4 saat muamele edilmesiyle gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Vuorinen v.d., 1996). Asit hidroliz işleminde ciddi viskozite kayıplarını önlemek için pH'ın kontrolüne dikkat edilmesi gerekir.

HexA gruplarının uzaklaştırılması için uygulanan asit hidrolizi işlemi birçok nedenden dolayı ilgi uyandırmaktadır. Asit hidrolizi (A) kademelerinin hem ECF hem de TCF ağartma dizinlerinde yer alması önerilmektedir. Örneğin yapılan bir çalışmada oksijen delignifikasyonundan önce uygulanan asit muamelesi ile parlaklık değeri 2-6 birim arttırılmıştır (Perolle v.d., 1969). Ayrıca bu durum polisakkaritlerde önemli degradasyon olmadan sağlanmaktadır (Marechal, 1993). Başka bir çalışmada, ECF ağartmasında kullanılan D₀ kademesinden önce yer alan bir asit hidroliz kademesi ile ağartma masrafları %50 oranında azaltmıştır (Ragauskas, 1999). Bu durum HexA içeriği yüksek kağıt hamurları için ağartma kimyasallarının tüketim oranlarının düşürülmüş olması ile sağlanır (Zhi-Hua, 2000). TCF ağartmasında, asit hidroliz kademesi ile HexA gruplarının uzaklaştırılması sonucu parlaklık değerleri ve renk stabilitesi yüksek kağıtlar üretilmiştir (Ragauskas, 1999).

1.5.6.3. Klordioksit Delignifikasyonu

Klordioksit oldukça kuvvetli bir oksitleyici kimyasaldır. Kimyasal özellik bakımından moleküler klordan oldukça farklıdır. Oksidasyon potansiyeli bakımından her iki kimyasal kıyaslanacak olursa, klordioksit klorür iyonuna indirgenmek için beş elektron alırken, klor iki elektron alır.



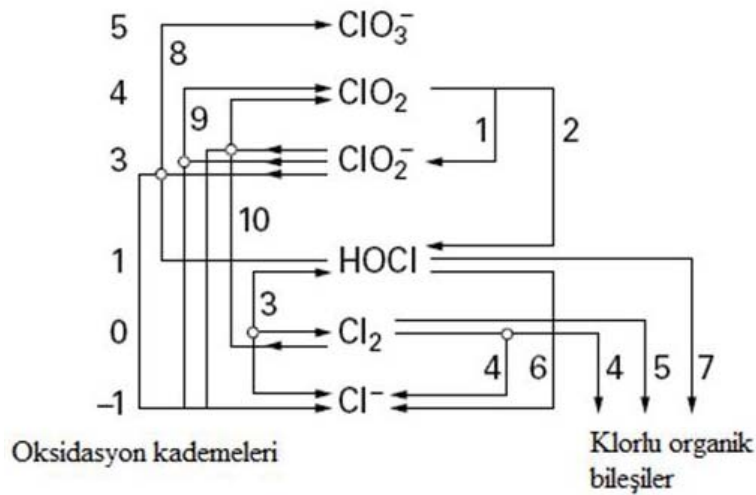
Reaksiyonlardan da görüleceği üzere klordioksit oksitleyeceği materyalden beş elektron alırken, elementel klor iki elektron alır. Dolayısıyla klordioksit elementel klordan 2,5 kat daha fazla oksitleme potansiyeline sahiptir.

Klordioksit çok amaçlı bir ağartıcı olarak tanımlanabilir. Seçici özelliğinden dolayı önemli oranda karbonhidrat kaybı olmaksızın hamurun direnç özellikleri korunmaktadır. Bu durum karbonhidratlardaki aldehit gruplarının karboksilik asit gruplarına

yükseltgenmesi ile olur (Reeve, 1996b-d; Gullichsen ve Fogelholm, 2000; Rapson and Strumila, 1979; Rydholm, 1965; Harrison, 1953; Rapson, 1963; Casciani, 1953; Smook, 1992; Pikka v.d. 2000; Bajpai 2005). Ayrıca hamurdaki kromoforları da indirgeyerek etkili bir delignifikasyon ve yüksek ve kararlı parlaklık değerleri elde edilir. Hamurdaki kir lekelerini renksiz hale dönüştürebilmesi de klordioksidin bir diğer önemli özelliğini oluşturmaktadır (Bajpai, 2005).

Tüm bunların yanında yüksek sıcaklık altında kararsız olması ve basınç altında patlama etkisi göstermesi ve saf klordioksidin depolanamayacağı ve taşınamayacağı bilinmesi gereken özellikleridir. Klordioksit gazı üretildikten hemen sonra soğuk suda çözülmeli ve genelde 5-10 °C sıcaklıkta, 8-12 g/l olacak şekilde seyreltik çözelti halinde kullanılmak üzere saklanmalıdır.

Klordioksit klorür iyonuna (Cl^-) indirgenmesi birçok ara ürünle beraber birkaç basamak halinde olmaktadır. İndirgenme sırasında oluşan ara ürünlerden hipoklorit asidi (HOCl) ve klor (Cl_2) delignifikasyon sırasında klorlanmış organik madde oluşumuna neden olurken bir diğer ara ürün olan klorat (ClO_3^-) iyonunun ise reaktivlik özelliği olmadığından dolayı ağartma kapasitesini olumsuz olarak etkilemektedir. Şekil 10'da klordioksidin indirgenme basamaklarını ve oluşan reaktif ara ürünleri görülmektedir (Kolar v.d., 1983; Suess, 2010).



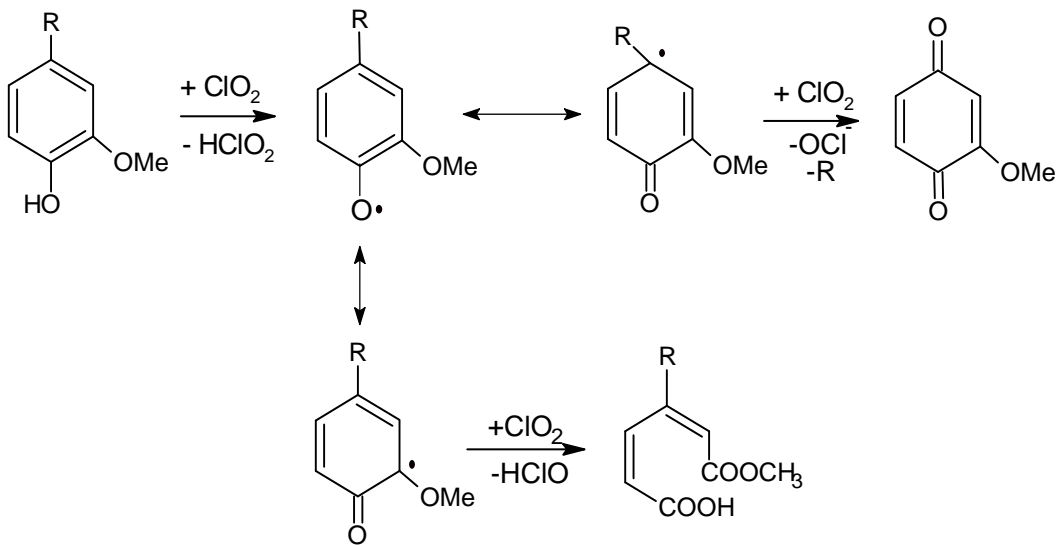
Şekil 10. Delignifikasyon sırasında klordioksidin hamurla reaksiyonu (Kolar v.d.,1983; Suess, 2010; Dence ve Reeve, 1996).

Şekil 10'dan da görüldüğü üzere klordioksit delignifikasyonunun başlangıç reaksiyonunda (1) klordioksit hidrojen alarak klorit iyonuna (ClO_2^-) dönüşmektedir. Klorit

ligninle doğrudan reaksiyona girmez. Asidik şartlarda yapılan ağartma işleminde klordioksidin ligninle reaksiyonu ile klorit asit (HClO_2) oluşur. Klordioksidin 2 numaralı reaksiyonu ile hipoklorit asit (HOCl) ve 3 numaralı reaksiyonu ile de ona eşdeğer klor (Cl_2) oluşmaktadır. Kloroz asit (HClO_2) lignin için reaktif özellik göstermezken hipoklorit asit (HOCl) ve elementel klor (Cl_2) reaktif ürünlerdir, ligninle reaksiyona girerek klorlanmış organik bileşikler ve klorür iyonları (Cl^-) oluşturur. Önemli bir diğer yan reaksiyon (8) ürünü ise, klordioksidin klorat iyonuna (ClO_3^-) dönüşümüdür. Klorat iyonu reaktif olmadığından dolayı ağartma kapasitesini düşürür. Dolayısıyla istenmeyen bir üründür. Klorit iyonu (ClO_2^-) 9 numaralı reaksiyon ile klorür iyonuna (Cl^-) indirgenmektedir.

Klordioksidin lignin ile reaksiyonu sonucu indirgenmesi ve indirgenme sonucu oluşan diğer klor bileşikleri ya çeşitli şekilde bozunurlar ya da kendi aralarında reaksiyona girerler. Klorit asit ve hipoklorit asit klordioksidi oluşturmak üzere reaksiyona girebilirler (Gordon v.d., 1972). Klorun klorit iyonu ile reaksiyona girmesi ile tekrar klordioksit oluşumu görülür. Başka bir reaksiyonda ise pH'a bağlı olarak klorit hipoklorit asitle reaksiyona girerek klorat oluşturur (Ni v.d., 1993).

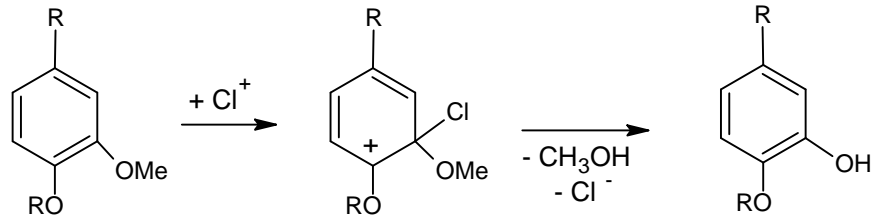
Klordioksit elektrofilik bir ağartıcıdır ve ligninin tercihen elektronca zengin bölgelerine atakta bulunur. Bunlar halkadaki fenolik ve fenolik olmayan gruplar ve bozulmuş halkadaki etilen gruplarıdır (Dence ve Reeve, 1996). Şekil 11'de klordioksidin lignindeki fenolik gruplar ile başlangıç reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 11. Klordioksidin ligninin serbest fenolik gruplarıyla olan reaksiyonları (Suess, 2010).

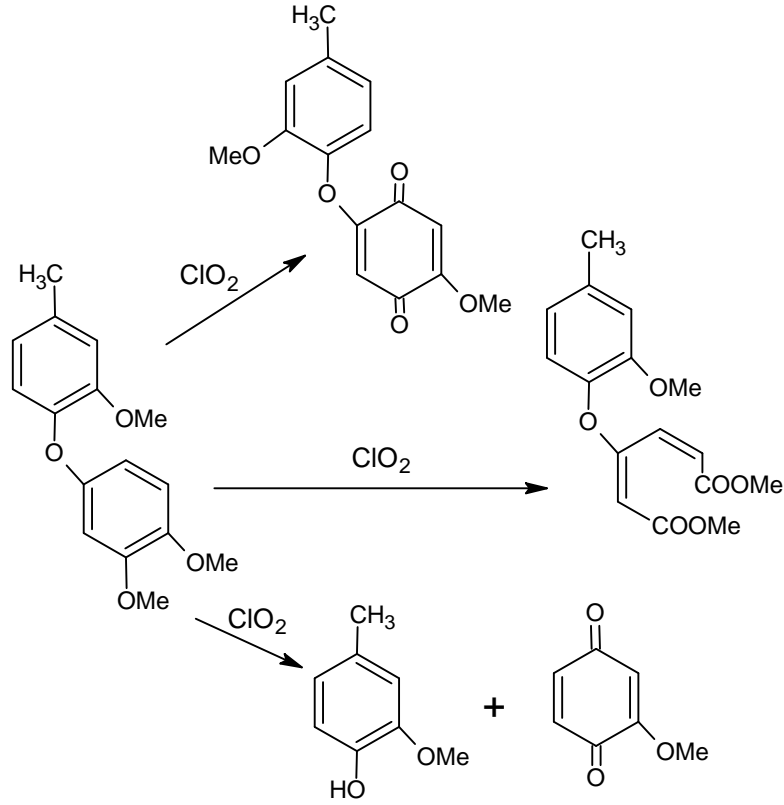
Şekilden de görüldüğü üzere klordioksit ilk önce ligninin fenolik grupları ile reaksiyona girer. Başlangıç reaksiyonu ile fenoksi radikali ($O\bullet$) oluşmaktadır. Sonrasında gerçekleşen reaksiyonlar ya yan zincirin koparılması yoluyla kinon yapılarının oluşması ya da aromatik halkanın açılmasıyla mukonik asit yapıları oluşması şeklindedir.

Klordioksitin reaksiyon ürünlerinden hipoklorit asidin ($HOCl$) kloronyum (Cl^+) iyonunun ligninle reaksiyonu ile klordioksitin oksidasyon işlemine devamını sağlayan Şekil 12'den de görülebileceği üzere yeni fenolik hidroksil grupları oluşur.



Şekil 12. Kloronyum iyonu ile yeni fenolik hidroksil gruplarının oluşması (Suess, 2010).

Klordioksit ağartması aynı zamanda lignin model bileşikleri (fenol eterler) ile de incelenmiştir. Ancak bu tür fenol eterlerin reaksiyonları fenolik hidroksil gruplarla olan reaksiyonlara göre oldukça yavaştır (Suess, 2010). Bu reaksiyonlar Şekil 13'de yer almaktadır.



Şekil 13. Fenolik olmayan model bileşiklerin klordioksit ile koparılması (Brage v.d., 1991; Suess, 2010).

Şekilden de görüldüğü üzere klordioksit ile reaksiyon sonucunda kinonlar oluşmakta, ligninin aromatik halkası açılarak mukonik asit yapılar ortaya çıkmakta ve aril eter bağları koparılmaktadır (Brage v.d., 1991; Suess, 2010). Oluşan bu ürünler klordioksit ile tekrar reaksiyona girmezler.

1.5.6.4. Peroksiasitler ve Perasetik Asit Ağartması

Perasitler, yapılarında hidroksil grubu yerine perhidroksil gruplarını (OOH) içermektedir. Delignifikasyon ve parlaklık artırma amacıyla yaklaşık 50 yıldır kullanılmaktadır (Rapson, 1956; Basta, 1994a-b; Liebergott, 1994; Suchy ve Argyropoulos 2002; Ricketts, 1997). Önceleri bu asitlerin yüksek maliyet ve düşük seçicilik özelliği bakımından kullanımı pek uygun görülmemiş olsa da kloruz ağartıcılar için önemli bir alternatif olarak görülmektedir. Peroksiasitler organik ve inorganik peroksiasitler olarak ikiye ayrılmaktadır. Perasetik asit ve peroksiformik asit organik, peroksimonosülfürik asit ise inorganik perasitleri oluşturmaktadır. Hidrojen peroksitteki hidrojen atomlarından

birinin asetil (CH_3CO^-) grubu veya bir sülfon grubuyla (HSO_3^-) yer değiştirmesiyle oluşan peroksiasitler, bir hidrojen peroksit türevidir.

Oksidasyon potansiyeli bakımından klor ve klordioksit ile benzer özellikte olup hidrojen peroksitten daha yüksek oksidasyon potansiyeline ve lignini seçici olarak oksitleyebilme yeteneğine sahiptir (Bajpai, 2005; Basta, 1994a; Amini ve Webster, 1994; Liebergott, 1994; Anderson v.d.,1995; Seccombe v.d.,1994; Geng v.d., 1993; Devenyn v.d., 1993; Poppius-Levlin v.d., 1991; Lai ve Sarkanen, 1968). Perasitlerin asetil ve sülfon anyonu, düşük sıcaklıklarda ve asidik ortamlarda, H_2O_2 'nin reaksiyona giremediği kalıntı ligninin fonksiyonel gruplarıyla kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir (Wang, 1995). Peroksiasitler asidik ya da zayıf bazik şartlar altında uygulanır (Nelson, 1998). Ağartma dizininin sonunda final parlaklık için son kademe olarak ya da aktivatör olarak iki oksijen veya peroksit kademeleri arasında kullanılabilir (Thomasfolk v.d., 1996). Peroksi asitlerin en önemli olumsuz özellikleri korozyona neden olan yapıları, oldukça sert ve yakıcı bir kokuya sahip olmalarıdır (Dence ve Reeve, 1996).

Peroksiasitlerden perasetik asidin kimyasal hamurların delignifikasyonunda kullanımı 1950'li yıllara kadar gitmektedir. Ancak yüksek maliyeti ve nakliyesinde yaşanan sıkıntılar endüstriyel ölçekte kullanımını engellemiştir. Ancak, yapılan çalışmalar kimyasal hamurların delignifikasyon ve parlaklık artırma işlemlerinde etkili şekilde kullanılabileceğini ve gelecek vaat eden bir ağartıcı olduğunu göstermiştir (Wang, 1995; Bailey ve Dence, 1966).

Perasetik asit ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$), hidrojen peroksit ve asetik asidin karıştırılmasıyla elde edilir. Reaksiyonun gelişmesini kuvvetli asit (H_2SO_4) ve sıcaklık hızlandırmaktadır. Kuvvetli asit katalizörlüğünde asetik asit, perasetik asit, hidrojen peroksit ve su karışımı için aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi bir denge sağlanmaktadır (Greenspan 1946).

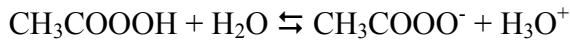


Eşitlikte oluşan perasetik asit miktarı (a) asetik asit, peroksit ile suyun konsantrasyonuna ve reaksiyon sıcaklığına göre değişmektedir. Perasetik asit, asetik asitten daha zayıf bir asittir. %15 ağırlık oranındaki perasetik asit için %20 H_2O_2 ve % 20 ağırlık oranında CH_3COOH ve ilave katalizörler gerekmektedir. Bu durumda denge perasetik asit üretiminin maliyeti yüksek olmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek üzere destile perasetik asit kullanılmaya başlanmıştır. Vakum destilasyonu yoluyla destile persatik asit

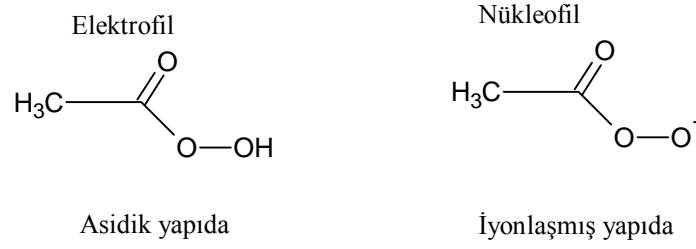
üretiminde peroksidin büyük bir çoğunluğu perasetik aside dönüştürülebilmekte, daha saf ve temiz çözelti olarak üretilen perasetik asit içerisinde selüloz degradasyonuna neden olan peroksit ve diğer safsızlıklar bulunmamakta ve destilasyon işleminin ardından geriye kalan kimyasallar tekrar işleme sokulabilmektedir (Suchy ve Argyropoulos, 2002; Devenyns v.d., 1993). Bu sayede perasetik asit için üretim maliyeti azaltılabilmektedir. Üretilen perasetik asit suyla %35 konsantrasyonda olacak şekilde karıştırılarak bozulmaması için 0-4°C sıcaklıkta, 30 günü geçmemek koşuluyla saklanmalıdır (Jäkärä v.d, 1998; Suess, 2010).

Ağartma dizinlerinde perasetik asidin uygulanmasındaki asıl amaç, parlaklık değerlerini bir kademe daha öteye taşıyabilmektir. Ağartma işlemi için düşük miktarlarda dahi perasetik asit kullanımı yeterli olabilmektedir. Alkalen peroksit kademesinden önce uygulanan bir perasetik asit kademesi, peroksit uygulamasının potansiyel etkisini arttırmaktadır. Bu durum ya parlaklık artışı ya da ağartma işleminde kullanılan ağartıcıların toplamda tüketim miktarlarının azalması ile sağlanmaktadır (Suess, 2010).

Koubek, sulu çözeltideki perasetik asidin bozunmasını hidroliz, baz katalizli, metal iyon katalizli ve termal olmak üzere sınıflandırmıştır (Jääskeläinen ve Poppius-Levlin, 2001). Metal iyon katalizli bozunma perokside benzese de bozunma hızı ondan oldukça düşüktür (Gullichsen ve Fogelholm, 1999; Kırcı 2002). Perasetik asitler zayıf asitlerdir ve iyonlaşmaları için yüksek pH gerekmektedir. Perasetik asit pH<6,0 olduğu ortamlarda genel anlamda kararlıdır, yalnızca %5,5 oranında iyonlaşma söz konusudur. İyonlaşma 6,0<pH<8,1 aralığında artmaya başlarken 8,1<pH<10,0 aralığında ise ılımlı bir şekilde azalmaya başlamaktadır (Rucker ve Cates, 1988). Aşağıda sulu ortamda perasetik asidin iyonlaşma reaksiyonu görülmektedir.



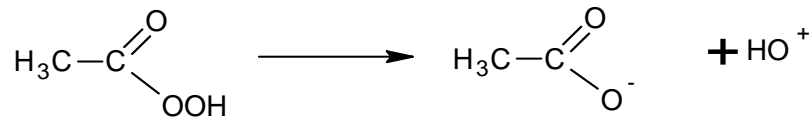
Perasetik asit hidrojen perokside benzer özellikler sergilese de asidik ortamda perokside göre daha güçlü elektrophil özelliğe sahiptir. Bu özelliği dolayısıyla perasetik asidin 100 °C' nin altındaki sıcaklıklarda H₂O₂'nin reaksiyona giremediği kalıntı ligninin fonksiyonel grupları ile reaksiyona girebilmesi bir ağartıcı olarak onu önemli bir konuma getirmektedir. Yukarıdaki reaksiyondan görüldüğü üzere perasetik asit iyonlarına ayrıldıktan sonra nükleofilik özellik kazanmaktadır. Elektrophil ve nükleofil yapılar Şekil 14'te görülmektedir.



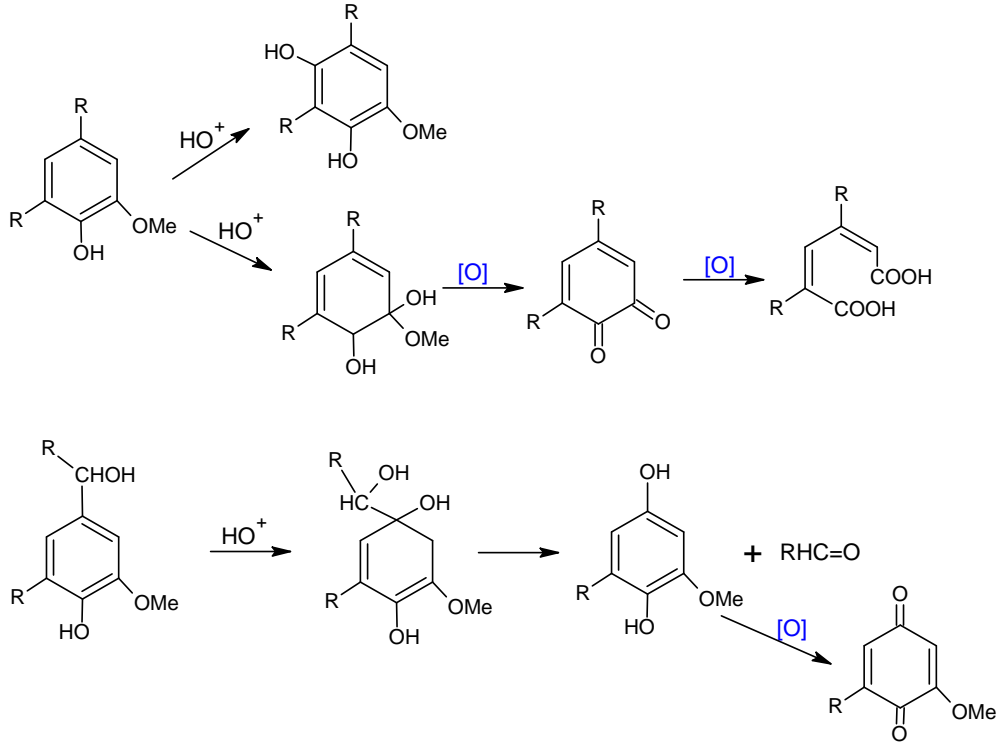
Şekil 14. Perasetik asidin moleküler (asidik yapıda) ve iyonlarına ayrılmış formları

Perasetik asit ağartmasında oluşan reaksiyonları hidroksillenme, demetilasyon, aromatik halka açılımı, yan zincir koparılması, β -eter bağlarının koparılması ve epoksidasyon olarak sınıflandırılabilir (Gierer, 1986).

Perasetik asitle oksidasyon işlemi için asidik şartlar gerekmektedir. Asidik pH'ta elektrofil olarak davranan perasetik asit fenolik lignin bileşiğinin aromatik halkasının hidrokinon oluşturmak üzere hidroksillenmesini sağlar (Suess, 2010). Hidrokinonlar ise kolayca kinonlara oksitlendikten sonra halka açılımı reaksiyonu ile hidrofilik özellikli karboksilik asitlere dönüşmektedir. (Suess, 2010; Dence ve Reeve, 1996; Bajpai, 2005). Ayrıca perasetik asit çifte bağlarla reaksiyona girerek epoksit yapılar oluşturabilmektedir. Perasetik asitten oluşan OH^+ iyonu ligninle reaksiyonlarında lignini parçalama yönünden büyük öneme sahiptir. Şekil 15'de asetat anyonu ve hidroksil katyonunun oluşumu Şekil 16'da ise perasetik asidin ligninle reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 15. Asetat anyonu ve hidroksil katyonunun oluşumu (Gierer, 1982).



Şekil 16. Perasetik asidin ligninle reaksiyonu (Gierer, 1982).

Perasetik asidin kağıt hamuru bileşenleri ile olan başlıca reaksiyonları delignifikasyon ve heksenuronik asitlerin bozunması üzerinedir. Heksenuronik asitlerin bozunma reaksiyonunun olma olasılığı delignifikasyon reaksiyonlarından daha yüksektir (Jääskeläinen v.d. 2000b).

Elektrofilik özellikteki perasetik asit oldukça etkili bir ağartıcıdır. Perasetik asit ağartmasında oluşan karbonhidrat bozunması, düşük pH'larda oluşan asit hidrolizi ile olabildiği gibi, nötral pH'larda perasetik asidin hidroksi radikali gibi bozunma ürünleri de oluşabilmektedir. Elektrofilik ağartıcılar için çifte bağlar aktif bölgeleri temsil ettiğinden dolayı perasetik asit çoğu karbonhidratlarla reaksiyona girmese de ksilanlardaki heksenuronik asitlerle (HexA) yapılarındaki çifte bağdan dolayı reaksiyona girmektedir. Ayrıca perasetik asit hidroliz ürünü monosakkaritler ile reaksiyona girerek C1 aldehit gruplarını yükseltger ve aldonic asitler oluşur (Jääskeläinen ve Poppius-Levlin, 2000a; Jääskeläinen v.d., 2000b).

Perasetik asidin seçiciliğini arttırmak amacıyla düşük pH'larda kullanılan perasetik asit konsantrasyonu artırılabilir ancak sıcaklık artırılmamalıdır. Çünkü asidik ortamda sıcaklık artışı selüloz depolimerizasyonuna neden olmaktadır. Nötral pH'da ise sıcaklık ve perasetik asit konsantrasyonunun artırılması delignifikasyonu artırırken sıcaklığın selüloz

depolimerizasyonuna etkisi yoktur (Jääskeläinen ve Poppius-Levlin, 2000a; Jääskeläinen v.d., 2000b).

1.5.6.5. Hidrojen Peroksit Ağartması

Hidrojen peroksit kağıt hamuru endüstrisinde çok yaygın ve çok yönlü kullanılan oksidatif bir ağartıcıdır (Anderson, 1992; Anderson ve Amini, 1996; Gullichsen ve Fogelholm, 2000; Troughton ve Sarot, 1992; Nelson v.d., 1995; Nelson, 1998; Lachenal ve Muguet, 1992a, Lachenal v.d., 1992b; Lachenal, 1996; Pikka v.d., 2000; Beeman ve Reichert, 1953; Holladay and Solari, 1963; Andrews ve Singh, 1979). Gerek mürekkep uzaklaştırma işleminde, gerek de alkalen koşullar altında hem mekanik hem de kimyasal hamurların ağartılmasında uygulanması, oluşan reaksiyonlar açısından bilinen en iyi kimyasaldır. Hidrojen peroksit, peroksi asit üretiminde başlangıç kimyasalı olarak da kullanılmaktadır.

Hidrojen peroksitin bozunma ürünleri su ve oksijen olduğundan çevresel yönden problem oluşturmaz. Bu yüzden klorlu bileşiklerin yerine peroksit kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. TCF ağartma yönteminde kullanılmaya oldukça uygundur (van Lierop v.d., 1993; Troughton v.d., 1994). Ancak geleneksel ağartma dizinleri için etkili bir ağartıcı değildir (Bajpai, 2005).

Hidrojen peroksit kimyasal hamurların ağartılmasında çoğunlukla diğer ağartıcıların etkinliğini ve ağartılmış hamurların son parlaklık değerlerini arttırmak üzere kullanılır (Anderson, 1992; Anderson ve Amini, 1996). Hidrojen peroksit ağartma dizininin başlangıç kademelerinde kullanılan klor, klordioksit veya oksijenin oluşturduğu kinon yapılarını (Gess ve Dence, 1971; Sjöström, 1993) ve ağartılmış hamurlarda parlaklık dönüşümünü sağlayan karbonil gruplarını (Argyropoulos, 1995) uzaklaştırabilme özelliğine sahip olduğu için daha çok TCF ağartmasının son kademesinde kullanılmaktadır (Dence ve Reeve, 1996; Lachenal ve Nguyen-Thi, 1993). Bu şekilde kararlı parlaklık değeri sağlanabilir.

Anderson ve Amini (1996) ve Gullichsen (2000) hidrojen peroksit ağartmasının kimyası üzerinde çalışmışlar ve alkalen hidrojen peroksit ile yüksek parlaklık değerlerine ulaşmak için yapılan ağartma işleminde başlıca iki reaksiyonun oluştuğunu belirtmişlerdir. Bunlardan ilki perhidroksil anyonu (HOO^-) ile ligninin yapısındaki konjuge karbonil yapılarını içeren kromoforların uzaklaştırılması, ikincisi ise ligninin peroksidin ayrışması

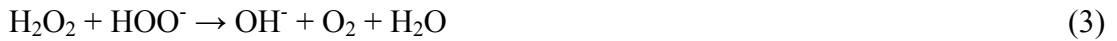
sonucu oluşan HO[•] ve O₂[•] radikalleri ile degradasyonu ile çözünmesi ve uzaklaşmasıdır (Backman ve Gellerstedt, 1993). Radikaller ligninin aromatik halkası ile oksidatif bozunma reaksiyonu şeklinde reaksiyona girer ve ligninin moleküler hidrofilik özelliğini ve çözünürlüğünü artırır (Bajpai, 2005).

Troughton ve Sarot (1992) hidrojen peroksidin asidik koşullar altında elde edilebilir oksijende önemli kayıp olmaksızın aylarca depolanabileceğini ancak H₂O₂'in alkalen koşullar altında veya ortamdaki ağır metal iyonları ile aşağıdaki eşitliklerde olduğu şekilde bozunmakta olduğunu bildirmişlerdir (Bajpai 2005). Hidrojen peroksit ağartmasında asıl ağartıcı fonksiyonu olan radikallerin oluşabilmesi için alkalen şartlar mutlaka gereklidir (Sixta,2006).

Alkali koşullar altında H₂O₂ ile HOO⁻ arasındaki denge eşitliği:



Baz katalizli bozunma ve radikal oluşumu:



Metal katalizli bozunma ve radikal oluşumu:

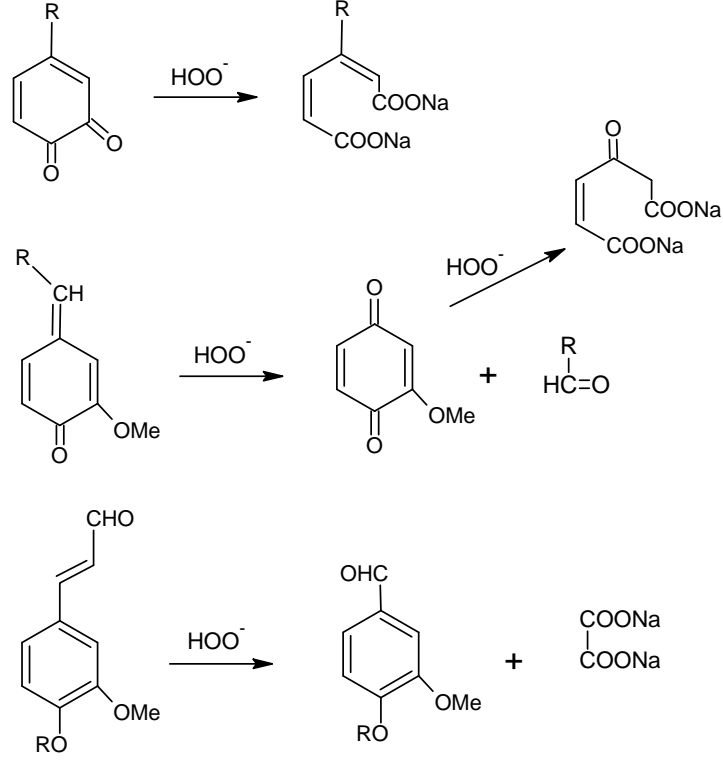


Metaller H₂O₂ bozunmasında katalizör özelliği bakımından birbirlerinden farklı davranırlar (Troughton ve Sarot, 1992). Chirat ve Lachenal (1994)'e göre Fe⁺² ve Cu⁺² iyonlarının hidrojen peroksit çözeltisine eklenmesi ile HO[•] ve O₂[•] radikallerinin oluşum oranını arttırmak mümkündür. Magnezyum, kalsiyum ve silikatlar gibi bazı iyonlar peroksit üzerinde stabilizasyon etkisi yapmaktadır (Bajpai, 2005; Basta v.d., 1994b; Bambrick, 1985). Peroksit ağartma ortamına ilave edilen Mg⁺² ve SiO₃²⁻ iyonları zararlı geçiş metal iyonları ile oksijen veya hidroksi köprüleriyle kompleksler oluşturur ve bu kompleks yapılar H₂O₂ bozunmasına neden olan geçiş metallerinin katalitik etkisini düşürmektedir (Bajpai, 2005). Genel anlamda delignifikasyon işleminde radikallerin olumlu etkilerden çok olumsuz etkileri bulunduğundan dolayı yüksek miktarda bulunan

geçiş metallere peroksit ağartmasından önce ya asit yıkaması işlemiyle ya da çelatlama işlemi ile uzaklaştırılması gerekmektedir (Sixta, 2006).

Mekanik hamurların peroksit ağartmasında hamura renk veren kromoforik yapılar seçici şekilde uzaklaştırılırken lignin ve hamur verimi değişmeden kalır. Ancak kimyasal hamurların peroksit ağartmasında lignin kapsamlı bir modifikasyona uğrar ve çeşitli yeni yapılar oluşur. Kimyasal hamurların ağartılma ve delignifikasyon işlemleri peroksidin bozunma ürünü olan perhidroksil (HOO^\cdot) iyonları, hidroksil (HO^\cdot) radikalleri ve süperoksit (O_2^\cdot) radikal iyonları ile olmaktadır (Dence ve Reeve, 1996; Hobbs ve Abbot, 1992). Bu yapılar önemli ara ürünlerdir ve her biri ağartma işlemi sırasında yan reaksiyonlar vermektedir. Perhidroksil anyonu (HOO^-) oldukça kuvvetli bir nükleofildir ve ligninin elektronca zengin aromatik halkasına atakta bulunamaz sadece lignindeki karbonil içerikli kromoforlarla reaksiyona girer (Gierer, 1982). Perhidroksil iyonları polisakkaritlerin uç gruplarını aldonik aside oksitlediğinden alkali kaynaklı soyulma reaksiyonu azaltılmış olur (Dence ve Reeve, 1996; Lorås, 1980). Hidroksil (HO^\cdot) ve ondan daha az oranda oluşan süperoksit (O_2^\cdot) radikallerinin ağartma reaksiyonlarına katılımları düşük oranlardadır (Hobbs ve Abbot, 1991; Gellerstedt ve Pettersson, 1982; Dence ve Reeve, 1996; Gellerstedt ve Lindors, 1991; Lachenal v.d.,1994). Hidroksil radikalleri hidrojen peroksidin geçiş metallere katalizörleme etkisiyle bozunma sonucu oluşmaktadır (Dence ve Reeve, 1996; Gierer v.d., 1991). Hidroksil radikalleri tercihen lignindeki fenolik yapılarla reaksiyona girmekte ancak aynı zamanda karbonhidratları da doğrudan bozundurabilme özelliğine sahiptir. Süperoksit radikali ise doğrudan selülozu bozundurur (Dence ve Reeve, 1996). Bu yüzden hidroksil (HO^\cdot) ve süperoksit (O_2^\cdot) radikallerinin oluşturduğu reaksiyonlar, delignifikasyon işlemi için olumlu olurken selüloz için olumsuz depolimerizasyon reaksiyonlarıdır. Bu radikallerin lignine karşı reaktivitesi selülozdan yüksektir ancak bu fark oldukça düşüktür (Backman ve Gellerstedt, 1993).

Şekil 17’de alkali peroksidin ligninle olan reaksiyonu görülmektedir



Şekil 17. Hidrojen peroksidin alkalen ortamda ligninle reaksiyonu (Suess, 2010, Gierer, 1982).

Ligninin hidrojen peroksitle reaksiyona girebilecek bölgeleri oldukça sınırlı oranda olduğundan özellikle düşük sıcaklık altında yapılan peroksit ağartmasında peroksidin oldukça fazla oranda tükenmeden kaldığı görülmektedir. Sıcaklığın artırılması ile kappa numarası düşürülse de hamurun viskozite değeri de düşer (Suess, 2010).

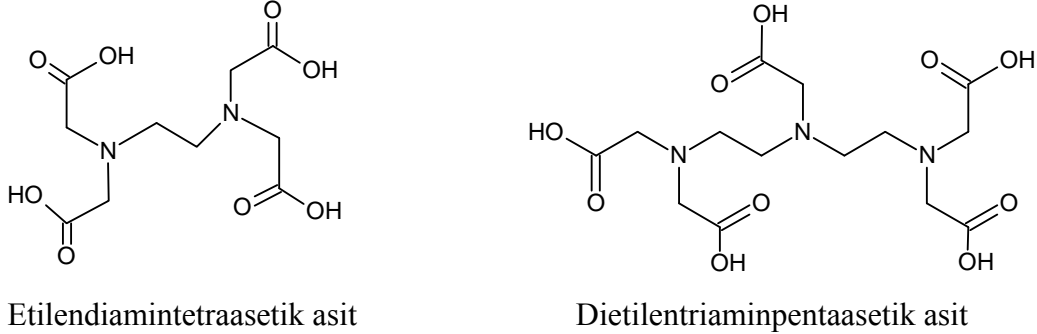
1.5.6.6. Alkali Ekstraksiyonu

Alkali ekstraksiyon kademesi, çok kademeli ağartma dizinlerinde tamamlayıcı olarak görülmektedir (Meller v.d., 1970). Alkali kademelerin asıl amacı, potansiyel olarak çözülebilir yapıdaki bileşenleri sıcak, seyreltik alkalin çözelti ile çözmektir. Ağartma dizininde daha çok oksitleyici kademelerden sonra hamuru temizleme amacıyla kullanılmaktadır. Oksidasyon işlemi ile ligninde oluşan fonksiyonel gruplar alkali ekstraksiyonu kademesi ile nötralize olur ve ardından uygulanan yıkama işlemi ile hamurdan uzaklaştırılır.

Ekstraksiyon kademesinde kostik soda (NaOH) kullanılır. Yöntem oldukça etkili ve ekonomiktir.

1.5.6.7. Çelatlama İşlemi

Manganez, demir ve bakır, ECF ve TCF ağartma dizinlerinde kullanılan H_2O_2 , O_3 ve CH_3COOOH gibi oksijen esaslı ağartıcıların bozunmasında önemli oranda etkilidir (Colodette 1989, Evans 1985, Abbot ve Hobbs, 1991). Geçiş metal iyonları ayrıca hamur viskozite değerini düşürmekte ve ağartma işleminin sonunda final hamurda renk koyuluğu oluşumunu da hızlandırmaktadır (Kutney ve Evans, 1985). Bu yüzden özellikle TCF ağartmasında metal uzaklaştırma işlemi oldukça önemlidir. Hamurlardaki metallerin uzaklaştırılması için ya asit muamelesi ya da çelatlama işlemi yapılmaktadır (Sixta 2006). Çelatlayıcıların görevi ağır metal iyonları ile çözünebilir formda kompleksler oluşturarak, hidrojen peroksit gibi ağartıcı kimyasalları, zararlı metal iyonlarına karşı korumaktır. En fazla kullanılan çelatlayıcılar DTPA (dietilentriaminpentaasetik asit) ve EDTA (etilendiamintetraasetik asit) dir (Colodette v.d., 1989). Bu çelatlayıcılar ağartma işleminde hamura ilave edilerek viskoziteyi koruyucu etki yapmaktadır. Şekil 18’de EDTA ve DTPA’nın kimyasal yapısı yer almaktadır.



Şekil 18. EDTA ve DTPA’nın kimyasal yapısı

TCF ağartma dizinde kullanılan çelatlama kademesi (Q) ile bir sonraki hidrojen peroksit, perasetik asit ve ozon gibi oksijen esaslı ağartıcıların kullanıldığı kademelerde sorun oluşturmaması açısından hamurun metal içeriğini düşürmek amaçlanmaktadır. (Heuts ve Gellerstedt, 1998). Kuvvetli asitlerle yapılan muamele işleminin avantajları yanı sıra bir takım dezavantajları da bulunmaktadır. Zararlı metal iyonları yanında viskozite kaybında koruyucu rol üstlenen magnezyum iyonu da bu işlem sırasında uzaklaştırılmaktadır. Bu yüzden metal uzaklaştırma işleminin çeşitli çelatlayıcılar ile ılımlı pH’larda (6), 50-70 °C sıcaklıkta ve 1 saat süre ile yapılması daha doğru olmaktadır.

Hamurda oldukça küçük oranlarda bile kalan metaller hamura sıkıca bağlandığından dolayı çelatlama işleminin ardından etkili bir yıkama işlemi yapılmalıdır (Sixta, 2006).

Mekanik hamurların veya yıllık bitkilerin ağartma işleminde DTPA'nın türdeşi DTMPA yani dietilen triamin pentametilen fosfonik asit gibi fosfonatlar çok daha avantajlı olabilmektedir (Süss, 2006).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

2.1.1. Araştırma Materyali

Çalışmada Kastamonu civarından temin edilen ekmeklik buğday sapları (*Triticum aestivum*) kullanılmıştır. Ülkemizde buğday hasatı sırasında tanesinden ayrılan sapların endüstriyel kullanım alanı çok sınırlıdır. Oysa açık strüktürü, geçirgen yapısı nedeniyle kısa lif kaynağı olarak ekin saplarının, özellikle de buğday sapının kağıt hamuru üretiminde önemli bir potansiyeli vardır. Lif verebilen bir hammadde olarak orman kaynaklarına bağımlı olmaması ve ülkemizde düzenli tarımının yapılması nedeniyle temininde önemli bir avantaja sahip olması, bu çalışma kapsamında buğday sapının deney materyali olarak seçilmesinde etkili olmuştur. Bu çalışmada kullanılan buğday sapları öncelikle başak, kök, yabancı cisim ve tozlardan temizlenmiş, daha sonra da boyları 5-7 cm uzunluğunda kesilmiştir. Ardından hava kurusu haline gelecek şekilde kurutulmuştur. Kuruluk tayini yapıldıktan sonra tam kuru ağırlığı 500 gr olacak şekilde ayrı ayrı polietilen torbalarda muhafaza edilmiş ve her biri farklı pişirmelerde kullanılmak üzere depolanmıştır.

2.1.2. Ağartma Reaktiflerinin Hazırlanması

Çalışma kapsamında her bir hamur türüne uygulanan TCF ağartma dizininde Pa kademesi olarak kullanılan perasetik asit ve ECF ağartma dizininde D kademesi olarak kullanılan klordioksit çözeltilerinin hazırlanması ve standardize edilmesinde, aşağıdaki yöntemler uygulanmıştır.

2.1.2.1. Perasetik Asit Çözeltisinin Hazırlanması ve Analizi

Perasetik asit çözeltisi hazırlamak için 250 ml'lik erlen içerisine glacial asetik asitten 90 ml ve %35'lik hidrojen peroksit çözeltisinden 75 ml koyularak karıştırılmış ardından katalizör olarak 10 ml H₂SO₄ eklenmiştir. Hazırlanan bu çözelti karışımı, reaksiyonun

dengelenmesi için 1 hafta bekletilmiştir. Çözeltideki peroksit içeriğini azaltmak ve daha saf perasetik asit elde etmek amacıyla bu karışım döner buharlaştırıcıda destile edilmiştir. Destilasyon işleminde patlama riskini önlemek için sıcaklık 60°C'ye ayarlanmıştır. Karışım hacminin 2/3'ü buharlaştırılıncaya kadar destilasyon işlemine devam edilmiştir. Elde edilen destilat, saf su ile 1/1 oranında seyreltildikten sonra PAA ve H₂O₂ konsantrasyonları titrasyon yoluyla belirlenmiştir.

Bu amaçla 150 ml, %5'lik H₂SO₄ çözeltisi 250 ml'lik behere koyularak, kırılmış buz parçacıkları ilavesiyle sıcaklığının 10°C'nin altına düşmesi sağlanır. Bu sıcaklığa ulaşıldığında hazırlanan perasetik asit çözeltisinden 1 ml H₂SO₄ çözeltisine eklenir. Daha sonra karışıma 3 damla ferrorin indikatörü damlatılarak 0,1 N seryum amonyum sülfat çözeltisi ile titrasyon başlatılır. Titrasyon işlemine çözeltinin rengi kırmızıdan maviye dönünceye kadar devam edilir ve sarfiyat V₁ olarak kaydedilir. İkinci aşamada karışıma 10 ml %10'luk KI çözeltisi ve 3 damla amonyum molibdat çözeltisi ilave edilir. Serbest hale gelen iyot 0,1 N tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir ve sarfiyat V₂ olarak kaydedilir. Karışımındaki PAA ve H₂O₂ oranları aşağıdaki formüller yardımıyla belirlenir (Kırcı, 2002; Gullichsen ve Fogelholm, 1999).

$$C1 = \frac{E1 \times N1 \times V1}{a} = 1,7 \times V1 \qquad C2 = \frac{E2 \times N2 \times V2}{a} = 3,8 \times V2$$

Burada,

C1 : Hidrojen peroksit konsantrasyonu

C2 : Perasetik asit konsantrasyonu

E1 : Hidrojen peroksitin ekivalent ağırlığı

E2 : Perasetik asidin ekivalent ağırlığı

N1 : Seryum amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi

N2 : Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

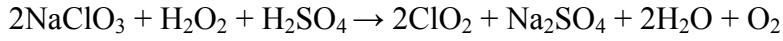
a : Titre edilen seyreltilmemiş örnek hacmi (ml)

V1 : Seryum amonyum sülfat çözeltisinin sarfiyatı (ml)

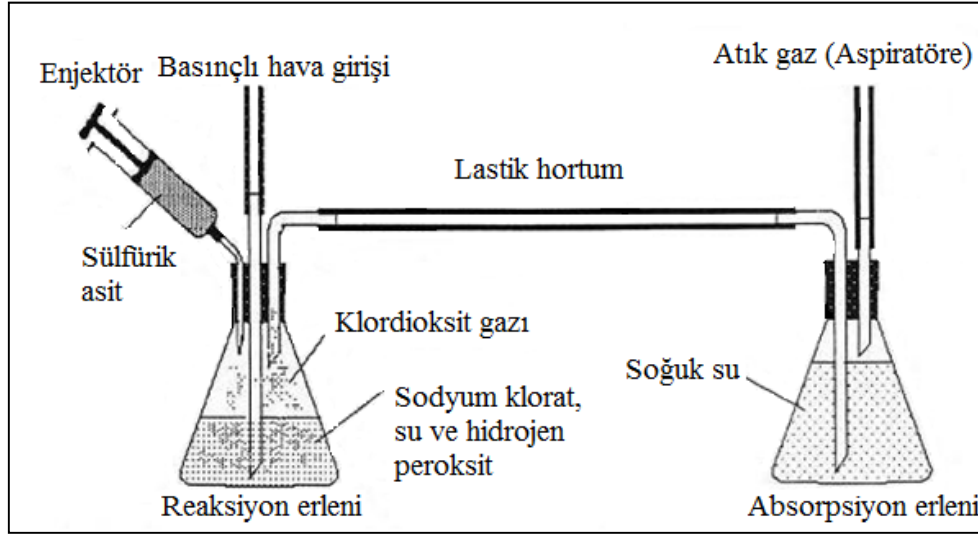
V2 : Sodyum tiyosülfat çözeltisinin sarfiyatı (ml)

2.1.2.2. Klordioksit Çözeltisinin Hazırlanması ve Aktif Klor Miktarının Belirlenmesi

Klordioksit (D) kademelerinde kullanılacak çözelti sodyum klorattan aşağıdaki reaksiyon mekanizmasına göre elde edilmiştir (Yin ve Ni, 1999; Sixta, 2006).



Bu reaksiyonu gerçekleştirebilmek için Şekil 19'daki düzenek kurulmuştur.



Şekil 19. Klordioksit üretiminde deney düzeneği

Reaksiyon için 53 gr sodyum klorattan bir miktar su ilavesiyle doymuş bir çözelti elde edilmiştir. Daha sonra üzerine 10 gr hidrojen peroksit ilave edilerek reaksiyon erlenine koyulmuştur ve ardından Şekil 19'da görüldüğü gibi düzenek kurulmuştur. Absorpsiyon erlenine ise buz ilave edilerek soğutulmuş su koyulmuştur. Reaksiyon erlenindeki klordioksitin yüksek konsantrasyona erişip kendiliğinden patlamasını önlemek ve oluşan gazı absorpsiyon erlenine sürüklemek için reaksiyon erlenine basınçlı hava gönderilmeye başlanır. Daha sonra enjektöre %70'lik H_2SO_4 çekilerek, azar azar reaksiyon erlenine boşaltılmaya başlanır. Oluşan gazlar lastik boru vasıtasıyla absorpsiyon erlenine gönderilir. Absorpsiyon erlenindeki soğuk suda tutunmayan gazlar aspiratöre gönderilir.

Turuncuya çalan sarı renkli klordioksit gazı, klora göre suda çok daha iyi çözünür. Absorpsiyon işlemi sonrasında koyu sarı renkli bir çözelti elde edilir. Bu çözelti fazla

kararlı olmadığından soğuk yerde muhafaza edilmeli ve kullanımdan hemen önce aktif klor konsantrasyonu belirlenmelidir.

Çözeltinin aktif klor konsantrasyonu, iyodimetrik titrasyonla belirlenir. Aktif klor miktarı belirlenecek klordioksit çözeltisinden bir pipet yardımıyla 10 ml çözelti çekilerek 100 ml'lik erlene koyulur. Erlene 20 ml, 2N H₂SO₄ çözeltisi ve ardından 10 ml, %10'luk KI çözeltisi ilave edilir. Bürete 0,2 N tiyosülfat koyularak titrasyona başlanır. Uç noktasının belirlenmesinde nişasta indikatörü kullanılır. Titrasyonun sonunda 30 saniye içerisinde sararma olmamalıdır. Çözeltideki aktif klor konsantrasyonu aşağıdaki formül ile hesaplanır (Gullichsen ve Fogelholm, 1999; Kırıcı, 2002).

$$C = \frac{E \times N \times V}{a} = \frac{35,453 \times 0,2 \times V}{10} = 0,709 \times V \text{ (g/lt)}$$

Burada,

E: Klorun ekivalent ağırlığı

N: Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

a: Titre edilen klordioksit çözeltisinin hacmi (ml)

C: Aktif klorun konsantrasyonu (g/lt)

V: Titrasyonda tüketilen tiyosülfat çözeltisinin hacmi (ml)

2.2. Yöntem

2.2.1. Araştırma Materyalinin Kimyasal ve Morfolojik Analizi

2.2.1.1. Araştırma Materyalinin Kimyasal Analizi ve Kimyasal Analizlerde Kullanılan Yöntemler

Hammaddenin kimyasal yapısının bilinmesi, elde edilecek kağıt hamurunun miktarını ve özelliklerini belirlemede önemli hususlardan biridir. Selüloz oranının düşük veya yüksek olması verimin düşük ya da yüksek olacağına, lignin oranının düşük veya yüksek olması pişirme işleminin kolay veya zor olacağını gösterebilir. Diğer taraftan hemiselüloz oranı kağıt hamurunun sağlamlığı ve dövülme niteliklerini çeşitli yönlerden etkiler. Ayrıca kül oranının yüksek olması ve bazı ekstraktif maddeler pişirme sırasında

bazı sorunlar çıkarabilmektedir (Eroğlu, 1990). Bu bilgilerin ışığında çalışmada kullanılacak olan buğday saplarının kimyasal analizleri için örnek hazırlama işlemi TAPPI T 257 cm-02 standardına göre yapılmıştır. Laboratuvar tipi Willey değirmininde ğttlen örneklerin sarsıntılı elek üzerinde elenmesinden sonra 40 mesh'lik elekten geçen 60 mesh'lik elek üzerinde kalan kısmı alınarak $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulduktan sonra rutubeti belirlenerek, havanın nem değişiminden etkilenmeyecek şekilde poşetlenerek ya da ağzı kapalı cam kaplara koyularak analizler için hazır hale getirilmiştir. Örneklerin rutubet içeriklerinin belirlenmesi TAPPI T 264 cm-97 standardına uygun olarak yapılmıştır.

Belirtilen şekilde hazırlanan buğday sapı örneklerinin selüloz, hemiselüloz, alfa-selüloz, lignin, inorganik madde olarak kl ve silis içeriklerini belirlemek amacıyla uygulanan kimyasal analizler ve bileşimlerinde bulunan yağ, mumsu maddeler, reçine ve tanen gibi maddelerin belirlenmesi için uygulanan çeşitli çözünürlük analizleri Tablo 6'da belirtilen standart yöntemlere göre yapılmıştır.

Tablo 6. Kimyasal analizlerde kullanılan standart yöntemler

Analiz adı	Yöntem
Holoseleloz tayini	Wise klorit yöntemi
Alfa selüloz tayini	TAPPI T 203 cm-99
Lignin tayini	TAPPI T 222 om-02
Kül tayini	TAPPI T 211 cm-85
Silis tayini	TAPPI T 244 cm-99
Alkol-benzen znrlğ	TAPPI T 204 om-88
Soğuk-sıcak suda znrlk	TAPPI T 207 om-88
%1 NaOH'te znrlk	TAPPI T 212 om-88

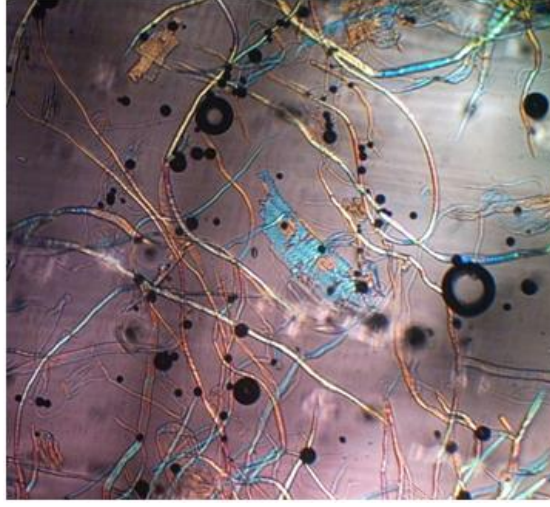
2.2.1.2. Liflerin Morfolojik Açıdan İncelenmesi

Lignoselülozik bir hammaddenin kağıt hamuru üretimine uygunluğu hakkında n fikir edinmek için bu hammaddenin lif yapısının incelenmesi gereklidir. Bir hammaddenin lif yapısının incelenebilmesi için öncelikle sapın maserasyon işlemine uğratılarak liflerinin serbest hale getirilmesi gerekir.

Lif boyutlarının belirlenmesi amacıyla buğday sapı rnekleri Franklin yöntemi ile maserasyon işlemine uğratılmıştır (Franklin, 1945). Bu yönteme göre 1/1 oranında olacak şekilde %30'luk hidrojen peroksit ve %98'lik asetik asit karışımı hazırlanarak kibrit p büyüklüğünde hazırlanan 5 gr sap örneklerinin üzerine dökülür ve ağzı kapaklı bir erlende 60°C , sıcaklığa ayarlanmış bir etüvde 48 saat boyunca bekletilir. Süre tamamlandıktan

sonra erlenin ağzı açılmadan soğutulur. Masere olmuş lifler süzme krozesinden süzülür ve birkaç kez yıkandıktan sonra liflerin serbest hale gelmesi için manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılır.

Elde edilen liflerden hazırlanan preparatlar Projectina marka ışık mikroskobu ile lif uzunlukları için x90, lif genişliği ve çeper kalınlıkları için x560 büyütme oranlı mercekler kullanılarak preparatların dijital fotoğrafları çekilmiştir. Fotoğraflar DIGIMER™ görüntü analiz programı ile analiz edilerek lif boyutları belirlenmiştir. Şekil 20’de Franklin yöntemi ile maserasyon işlemine uğratılan buğday sapı liflerinin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 20. Franklin yöntemine göre maserasyon işlemine uğratılan buğday sapı liflerinin ışık mikroskobundan görünüşü

Belirlenen lif boyutları ile hesaplanan ve üretilecek kağıtların çeşitli özelliklerini yorumlamaya yardımcı olan bazı oranlar aşağıdaki şekilde tespit edilmiştir.

$$\text{Keçeleşme oranı} = \text{Lif uzunluğu} / \text{Lif genişliği}$$

$$\text{Elastiklik katsayısı} = (\text{Lümen çapı} \times 100) / \text{Lif genişliği}$$

$$\text{Katılık katsayısı} = (\text{Lif çeper kalınlığı} \times 100) / \text{Lif genişliği}$$

$$\text{Runkel oranı} = (\text{Lif çeper kalınlığı} \times 2) / \text{Lümen çapı}$$

Keçeleşme oranı, kağıdın direnç özellikleri üzerinde önemli bir parametre olarak kullanılmaktadır. Elastiklik liflerin elde edildiği hammaddenin yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Bu orana göre lifler dört gruba ayrılır. Elastiklik katsayısı 75’den büyük olanlar çok esnek lifler, 50-75 olanlar esnek lifler, 30-50 olanlar rijit lifler ve 30’dan küçük olanlar çok rijit lifler olarak adlandırılırlar (Kırcı, 2000). Katılık katsayısının artması ile kağıdın

direnç özellikleri azalmaktadır. Runkel oranı göre lifler üç gruba ayrılır. İnce çeperli liflerde runkel oranı < 1 , orta kalınlıktaki liflerde runkel oranı $=1$, kalın çeperli liflerde ise runkel oranı >1 dir (Bostancı, 1987).

2.2.2. Buğday Saplarından Farklı Pişirme Yöntemleriyle Kağıt Hamuru Üretiminde Deney Planları

Daha önce de belirtildiği üzere buğday saplarının hammadde olarak narin ve kısa lifli olması, formasyonu iyi, baskı kalitesi yüksek kağıtlar üretmeye uygun olduğunu göstermektedir (Wagberg v.d., 1990). Bu yapısal özellikleri gereği buğday sapları çevresel olarak kabul edilebilir sülfürsüz prosesler için uygun bir hammadde olarak görülmektedir (Sun v.d., 1997). Gerek bu nedenle, gerek de maliyet açısından bu çalışma kapsamında Kraft yöntemi, yıllık bitkilere uygun bir yöntem olarak görülmemiştir. Bu tez çalışması kapsamında pişirme yöntemlerinden Soda (S), Soda-AQ (S-AQ), Soda-Oksijen (SO), Alkali-Sülfite (AS) ve Alkali-Sülfite-AQ (AS-AQ) olmak üzere 5 farklı pişirme yöntemi seçilmiştir.

Pişirme işlemleri 15 lt kapasiteli, 25 kg/cm² basınca dayanıklı, otomatik sıcaklık kontrollü, elektrikle ısıtılan ve dakikada iki kez devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Pişirme sıcaklığı $\pm 1^\circ\text{C}$ hassasiyetle ayarlanabilmiştir. Kazanı doldurma ve boşaltma işlemi elle yapılmış olup her bir deney için 500 gr tam kuru sap kullanılmıştır. Pişirme sonunda kazandan alınan siyah çözelti örneğinin önce pH değeri ölçülmüş ardından 10 ml siyah çözelti saf su ile 50 ml'ye seyreltildikten sonra 0,1 M HCl nötralize edilerek alkali tüketim miktarı bulunmuştur. Pişen materyal 150 mesh elek üzerinde siyah çözelti uzaklaşmaya kadar bol su ile yıkanmıştır. Kimyasal maddeler yıkama ile uzaklaştırıldıktan sonra hamur, laboratuvar tipi disintegratörde 10 dakika süre ile açılmış, ardından yarık açıklığı 0,15 mm olan laboratuvar tipi sarsıntılı hamur eleğinde elenerek pişmeyen kısımlar ayrılmıştır. Elek artığı kurutulduktan sonra tam kuru sap ağırlığına oranlanarak elek artığı oranı tespit edilmiştir. Elenen hamur sıkıldıktan sonra rutubet dağılımını dengelemek için polietilen torbalara koyulmuş, ağzı kapalı bir şekilde 24 saat bekletilmiştir. Hamur rutubeti TAPPI 210 cm-86 standart metoduna göre belirlenerek elenmiş verim tayini yapılmıştır. Hamurların viskozitesi SCAN-CM 15:88, kappa numarası TAPPI T 236 cm-85 parlaklık değeri ISO 2470 standardına göre belirlenmiştir.

2.2.2.1. Buğday Saplarından Soda-Oksijen Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı

Buğday sapından Soda-Oksijen yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde en uygun pişirme koşulunu belirlemek için daha önceki çalışmalar (Eroğlu, 1980a; Usta ve Eroğlu, 1988; Deniz 1994) dikkate alınarak pişirme sıcaklığı 120 °C, oksijen basıncı 7 kg/cm² ve çözelti/sap oranı 5/1 olacak şekilde sabit tutulmuş, alkali oranları %16 ve %20 olarak değiştirilmiştir. Ayrıca her iki alkali oranı için süre 20-40-60 ve 80 dakika olacak şekilde ayrı ayrı değiştirilerek sekiz farklı pişirme gerçekleştirilmiştir. Soda-Oksijen pişirmesi için uygulanan deney planı Tablo 7’de yer almaktadır.

Tablo 7. Soda-Oksijen (SO) Pişirmesine ait deney planı

Deney No	İşlem Koşulları				
	NaOH Oranı (%)	Süre (dak)	O ₂ Basıncı (kg/cm ²)	Sıcaklık (°C)	Çözelti/Sap
1	16	20	7	120	5/1
2	16	40	7	120	5/1
3	16	60	7	120	5/1
4	16	80	7	120	5/1
5	20	20	7	120	5/1
6	20	40	7	120	5/1
7	20	60	7	120	5/1
8	20	80	7	120	5/1

2.2.2.2. Buğday Saplarından Soda ve Soda-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı

Soda ve Soda-AQ pişirmeleri için deney planı Tablo 8’de yer almaktadır. En uygun uygulama koşullarını belirlemek amacıyla değişken deney parametreleri olarak sıcaklık ve süre alınmıştır. Sıcaklık 120,140 ve 160°C olarak değiştirilirken süre 80, 120, 150 ve 180 olarak değiştirilmiştir. Ayrıca Soda pişirmesi için en uygun olarak görülen sıcaklık ve sürede ortama %0,2 oranında antrakinon (AQ) ilave edilerek iki adet Soda-AQ pişirmesi de yapılmıştır.

Tablo 8. Soda (S) ve Soda-AQ (S-AQ) Pişirmelerine ait deney planı

Deney No	İşlem Koşulları				
	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	NaOH Oranı (%)	AQ (%)	Çözelti/Sap
1	120	80	20	0,0	5/1
2	120	120	20	0,0	5/1
3	120	150	20	0,0	5/1
4	120	180	20	0,0	5/1
5	140	80	20	0,0	5/1
6	140	120	20	0,0	5/1
7*	140	80	20	0,2	5/1
8*	140	120	20	0,2	5/1
9	160	80	20	0,0	5/1

* Soda-AQ pişirmesi

2.2.2.3. Buğday Saplarında Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı

Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ pişirmeleri için deney planı Tablo 9'da yer almaktadır.

Alkali-Sülfite pişirmeleri için değişken işlem parametreleri olarak Na_2SO_3 oranı, Na_2SO_3 oranına bağlı olarak NaOH oranı ve pişirme süresi alınmıştır. Deney sistematığı oluşturulurken Na_2SO_3 oranı %12 için 60 dakikalık, %14 için 60 ve 90 dakikalık ve %16 için 60, 90 ve 120 dakikalık pişirmelerin yapılması kararlaştırılmıştır.

Alkali-Sülfite-AQ pişirmeleri için ise değişken işlem parametreleri olarak süre ve AQ oranı alınmıştır. Tablodan da görüldüğü üzere önce Na_2SO_3 oranı ve pişirme süresi sabit tutularak AQ oranı %0,1 ve %0,2 olarak değiştirilmiş, sonra yine Na_2SO_3 oranı ve AQ oranı sabit tutularak pişirme süresi 90, 120 ve 150 dakikada olacak şekilde değiştirilerek toplam 5 adet pişirme yapılmıştır.

Her iki pişirme yönteminde de NaOH oranları ise $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ oranı 4/1'e bağlı kalacak şekilde değiştirilmiştir.

Tablo 9. Alkali-Sülfıt (AS) ve Alkali-Sülfıt-AQ (AS-AQ) Pişirmesine ait deney planı

Deney No	İşlem Koşulları						
	Na ₂ SO ₃ Oranı (%)	NaOH Oranı (%)	AQ (%)	Na ₂ SO ₃ / NaOH Oranı	Süre (dak)	Sıcaklık (°C)	Çözelti/Sap
1	12	3,0	0,0	4/1	60	170	5/1
2	14	3,5	0,0	4/1	60	170	5/1
3	14	3,5	0,0	4/1	90	170	5/1
4	16	4,0	0,0	4/1	60	170	5/1
5	16	4,0	0,0	4/1	90	170	5/1
6	16	4,0	0,0	4/1	120	170	5/1
7*	14	3,5	0,1	4/1	60	170	5/1
8*	14	3,5	0,2	4/1	60	170	5/1
9*	14	3,5	0,2	4/1	90	170	5/1
10*	14	3,5	0,2	4/1	120	170	5/1
11*	14	3,5	0,2	4/1	150	170	5/1

*Alkali-Sülfıt-AQ pişirmesi

2.2.3. Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfıt ve Alkali-Sülfıt-AQ Yöntemleri için En uygun İşlem Koşullarının Seçilmesi

Her bir pişirme yöntemi için en uygun işlem koşullarının belirlenmesinde asıl amaçlanan delignifikasyonu ve seçiciliği geliştirmek olmuştur. Kappa numarası mümkün olduğunca düşük, verimi yüksek hamurlar, pişirmeden sonraki ağartma işlemini olumlu yönde etkileyip, ağartma maliyetlerini düşüreceğinden bu özelliklere sahip hamurlar tercih edilmiştir. Ağartma işleminin farklı hamur türlerini nasıl etkilediği, ağartmaya nasıl cevap verdiğini tespit etmek amacıyla belirlenen en uygun koşullar altında, her bir hamur türü için 5'er pişirme daha yapılmıştır. Her bir hamur türü için yapılan 5 tekrarlı pişirme sonrasında üretilen hamurlar bir sonraki ağartma işleminde kullanılmak üzere birleştirildikten sonra homojen şekilde karıştırılmıştır. Her hamur türü için homojen olarak karıştırılan bu hamurların tekrar TAPPI 210 cm-86 standart metoduna göre rutubet içerikleri belirlendikten sonra SCAN-CM 15:88 standardına göre viskozite, TAPPI T 236 cm-85 standardına göre kappa numarası ve ISO 2470 standardına göre de parlaklık değerleri belirlenmiştir.

Her bir hamur türü için seçilen uygulama koşulları ve bu koşullar altında üretilen hamurlara ait kimyasal özellikler "Bulgular" başlığının altındaki Tablo 25'de yer almaktadır.

2.2.4. Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfıt ve Alkali-Sülfıt-AQ Hamurlarının Çok Kademeli Ağartma Dizinleri ile Ağartılması

Pişirme yöntemleri için belirlenen en uygun koşullar altında üretilen hamurların ağartılmasında asıl amaçlanan oksidatif özellikli, çevre dostu ağartıcılardan oluşan TCF ağartma dizini ile hamur kalitesinde ciddi kayıplar oluşturmada en etkili şekilde ağartma işlemi yapabilmektir. Bu amaçla ağartma kademelerinin işlem parametreleri değiştirilerek her bir hamur türü için en uygun işlem koşulları belirlenmiştir. Ayrıca hamurlar, TCF ağartma dizininin ağartma etkinliğini kıyaslamak amacıyla belirlenen bir ECF ağartma dizini ile ağartılmıştır. ECF ağartmasında daha önce yapılmış çalışmalar göz önünde bulundurularak seçilen parametreler sabit tutulmuştur. Bu sayede Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfıt ve Alkali-Sülfıt-AQ hamurlarının ağartılabilirlik özellikleri de kıyaslanabilmiştir.

TCF ağartma dizini A, O, Pa, Q ve P kademelerinden oluşurken ECF ağartma dizini D ve E kademelerinden oluşmaktadır.

2.2.5. Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfıt ve Alkali-Sülfıt-AQ Hamurlarının TCF ve ECF Ağartmasında Ağartma İşleminin Uygulanması

Oksijen delignifikasyonu kademesi (O) 15 lt kapasiteli 25 kg/cm² basınca dayanıklı, otomatik sıcaklık kontrollü, elektrik ile ısıtılan ve dakikada iki kez devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Basınç tahliye vanasına takılan bir düzenek yardımı ile oksijen gazı pişirme kazanına verilmiş, basınç kontrolü ise kazanda bulunan manometre yardımıyla yapılmıştır. Kazanı doldurma ve boşaltma işlemi elle yapılmıştır. A, Pa, Q, P ve D gibi diğer kademeler ise polietilen torbalar içersinde, sıcaklığı ayarlanabilir termostatlı su banyosu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Her bir işlem sonrasında hamurdan sıkılarak alınan ağartma çözeltinin pH derecesi ölçülmüştür. İşlem sonrasında hamurlar 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile çözelti uzaklaşıncaya kadar yıkanmıştır. Yıkanan hamur, rutubet dağılımı homojen olacak şekilde sıkılmış ve polietilen torbalara koyularak rutubetin dengelenmesi için ağzı kapalı olarak 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra hamurun rutubeti TAPPI T 264 cm-97 standart yöntemine göre belirlenerek işlem verimi, genel verim, kapa numarası ve hamur viskozitesi değerleri tayin edilmiştir.

2.2.5.1. Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Hamurlarının TCF Ağartmasında Uygulanan Deney Planları

Ağartma kademelerinin dizindeki yerleri belirlenirken ağartıcı kimyasallara ait özellikler, hamur bileşenleri ile reaksiyonları ve daha önce bu konuda yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulmuştur. Bu amaçla öncelikle daha çok yaygın şekilde ilk kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu kademesinden (O) önce asit kademesinin (A) uygun olup olamayacağı araştırılmıştır. Üçüncü kademe olarak perasetik asit (Pa), dördüncü kademe olarak peroksit kademesinin etkinliğini arttırmak amacıyla çelat (Q) kademesi kullanılmıştır. Beşinci kademe olarak peroksit (P) ve parlaklık değerlerini arttırmak amacıyla da son kademe olarak ikinci perasetik asit kademesi ile ağartma dizini tamamlanmıştır.

Sonuç olarak Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ hamurlarının “AOPaQPPa” kademelerinden oluşan TCF ağartma dizini ile ağartılmasına karar verilmiştir.

2.2.5.1.1. En Uygun Oksijen Delignifikasyonu (O) Koşullarını Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı

Her bir hamur türü için en uygun oksijen delignifikasyonunu belirlemek üzere diğer koşullar sabit kalacak şekilde yalnızca alkali (NaOH) oranı %1, %1,5 ve %2 olarak değiştirilerek oksijen delignifikasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir deney için 70 gr tam kuru hamur kullanılmıştır. Uygulama şartları Tablo 10’da yer almaktadır.

Tablo 10. Oksijen delignifikasyonu için deney planı

Deney Kodu	İşlem Koşulları					
	NaOH Oranı (%)	MgSO ₄ Oranı (%)	O ₂ Basıncı (kg/cm ²)	İşlem Süresi (dak)	Sıcaklık (°C)	Kons. (%)
O1	1,0	0,5	7	60	100	12
O2	1,5	0,5	7	60	100	12
O3	2,0	0,5	7	60	100	12

2.2.5.1.2. En Uygun Asit Hidrolizi (A) Koşullarının Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı

Asit hidrolizi için işlem koşulları belirlenirken daha önce yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulmuştur (Henricson ve Oy, 2001). Tüm hamur türleri için asit hidrolizinde, sıcaklık ve süre daha önceki çalışmalara göre sabit tutulmuş, en uygun pH değerini belirlemek amacıyla yalnızca ortam pH'ları 2, 3 ve 4 olarak değiştirilmiştir. Bu amaçla yapılan her bir deney için 20 gr tam kuru hamur kullanılmıştır. Ortam pH'ını ayarlamak için 1N H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Uygulama şartları Tablo 11'de yer almaktadır

Tablo 11. Asit hidrolizi için deney planı

Deney Kodu	İşlem Koşulları			
	İlk pH	İşlem Süresi (dak)	Sıcaklık (°C)	Kons. (%)
A1	4	70	100	3
A2	3	70	100	3
A3	2	70	100	3

2.2.5.1.3. TCF Ağartma Dizininde Asit Hidrolizi (A) Kademesinin Oksijen Delignifikasyonuna (O) Göre Yerinin Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı

Oksijen delignifikasyonunun öncesi ve sonrasında uygulanan asit kademesinin hamurların ağartılmasında kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi değerlendirilmek istenmiş ve bu amaçla her hamura ayrı ayrı (OA) ve (AO) kademeleri uygulanmıştır. Burada işlem koşulları olarak daha önce her iki kademe için de en uygun olarak belirlenen parametreler kullanılmıştır. Uygulama koşulları Tablo 12'de gösterilmektedir. Yapılan her bir deney için 70 gr tam kuru hamur kullanılmıştır.

Tablo 12. Asit hidrolizinin (A) oksijen delignifikasyonundan (O) öncesi veya sonrasında uygunluğunun belirlenmesi amacıyla uygulanan deney planı

Deney Kodu	İşlem Koşulları						
	NaOH (%)	MgSO ₄ (%)	O ₂ Basıncı (kg/cm ²)	İlk pH	İşlem Süresi (dak)	Sıcaklık (°C)	Kons. (%)
(SO)-O	1,0	0,5	7	12,80	60	100	12
(SO)-O-A	-	-	7	4,00	70	100	3
(SO)-A	-	-	7	4,00	70	100	3
(SO)-A-O	1,0	0,5	7	12,80	60	100	12
(S)-O	1,5	0,5	7	13,00	60	100	12
(S)-O-A	-	-	7	3,00	70	100	3
(S)-A	-	-	7	3,00	70	100	3
(S)-A-O	1,5	0,5	7	13,00	60	100	12
(S-AQ)-O	1,0	0,5	7	12,80	60	100	12
(S-AQ)-O-A	-	-	7	3,0	70	100	3
(S-AQ)-A	-	-	7	3,0	70	100	3
(S-AQ)-A-O	1,0	0,5	7	12,80	60	100	12
(AS)-O	1,5	0,5	7	12,95	60	100	12
(AS)-O-A	-	-	7	4,0	70	100	3
(AS)-A	-	-	7	4,0	70	100	3
(AS)-A-O	1,5	0,5	7	12,95	60	100	12
(AS-AQ)-O	1,5	0,5	7	12,90	60	100	12
(AS-AQ)-O-A	-	-	7	3,0	70	100	3
(AS-AQ)-A	-	-	7	3,0	70	100	3
(AS-AQ)-A-O	1,5	0,5	7	12,90	60	100	12

2.2.5.1.4. En Uygun I. Perasetik Asit (Pa₁) Kademesi Koşullarının Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı

Her bir hamur türü için en uygun perasetik asit kademesini (Pa) belirlemek üzere diğer koşullar sabit kalacak şekilde yalnızca perasetik asit oranı %1, %2 ve %3 olarak değiştirilmiştir. Sıcaklığın etkisi ile oluşabilecek karbohidrat reaksiyonlarını en alt seviyede tutmak amacıyla ortam pH'sı nötr olacak şekilde ayarlamak amacıyla artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak ilave edilen alkali oranı da arttırılmıştır.

Her bir deney için 25 gr tam kuru hamur kullanılmıştır. Uygulama şartları Tablo 13'de yer almaktadır.

İşlemden kullanılan perasetik asit destilasyon yoluyla daha önce belirtilen yöntemle uygun olarak hazırlanmış, perasetik asit ve hidrojen peroksit konsantrasyonları titrasyon yoluyla analiz edilerek belirlenmiştir. Ağartma işleminde kullanılan perasetik asit oranları aktif oksijen cinsinden hesaplanmıştır.

Tablo 13. I. perasetik asit (Pa₁) kademesi için deney planı

Deney Kodu	İşlem Koşulları									
	PAA (%)	Akt.Oks. Cins. Paa (%)	NaOH (%)	MgSO ₄ (%)	CaSO ₄ (%)	DTPA (%)	İlk pH	İşlem Süresi (dak)	Sıcaklık (°C)	Kons. (%)
Pa1	1	0,2	0,7	0,2	0,2	0,2	7,0	60	80	10
Pa2	2	0,4	1,3	0,2	0,2	0,2	7,0	60	80	10
Pa3	3	0,6	2,0	0,2	0,2	0,2	7,0	60	80	10

2.2.5.1.5. En Uygun Çelatlama (Q) Kademesi Koşullarının Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı

Kağıt hamurunun metal içeriğinin bilinmesi özellikle TCF ağartmalarında oldukça önemlidir. TCF ağartmasında kullanılan oksidatif ağartıcılardan en yaygın olarak kullanılan hidrojen peroksit, düşük seçicilik özelliği nedeniyle hamurda ciddi viskozite kayıpları oluşturabilir (Gierer v.d., 1991; Gierer, 1993). Bu duruma hidrojen peroksidin demir, bakır, manganez gibi geçiş metalleri katalizörlüğünde bozunması sonucu HO[•] gibi oluşan aktif radikaller neden olmaktadır (Johansson ve Ljunggren, 1991; Cardona-Barrau v.d., 2001; Duarte ve Lachenal, 2002; Cardona-Barrau v.d., 2003). Bu metal kompleks oluşturucu ajanlar ile çelatlanması peroksit degradasyonunu ve dolayısıyla da selüloz degradasyonunu azaltır (Mariani v.d., 1999; de la Rosa v.d., 2002; Duarte ve Lachenal, 2002; Lapierre v.d., 2003). Hamurların ağartma işleminde genellikle son kademe olarak kullanılan peroksit kademesinden önce, metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla hamurlara çelatlama işleminin uygulanması kaçınılmazdır.

Bu sebeplerden dolayı en yaygın kullanılan çelatlayıcılardan “DTPA” olarak kısaltılan dietilentriaminpentaasetik asit (C₁₄H₂₃N₃O₁₀), “EDTA” olarak kısaltılan etilendiamintetraasetik asit (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈.2H₂O) ve “DTMPA” olarak kısaltılan dietilentriaminpentametilen fosfonik asit (CaH₂₁N₃O₁₅P₅Na₇) seçilmiş ve bunların farklı hamur türleri için etkinliklerini kıyaslamak amaçlanmıştır. Bu amaçla mol oranlarını eşit tutacak şekilde kullanım oranları % olarak hesaplanmıştır. İşlem koşulları Tablo 14’de yer almaktadır. Her uygulamada 25 gr tam kuru hamur kullanılmıştır.

Tablo 14. Çelat kademesi için deney planı

Deney Kodu	İşlem Koşulları						
	Çelatlayıcı	Çelat Oranı (mMol)	Çelat Oranı (%)	İlk pH	İşlem Süresi (dak)	Sıcaklık (°C)	Kons. (%)
Q1	DTPA	0,76	0,30	4-6	60	70	10
Q2	EDTA	0,76	0,28	4-6	60	70	10
Q3	DTMPA	0,76	3,05	4-6	60	70	10

En uygun çelat kademesini belirlemek amacıyla, hamurların çelat kademesinden önceki ve sonraki metal içerikleri tespit edilmiş, hamurlara ait diğer kimyasal özellikler belirlenmemiştir. Q kademesinin amacı, P kademesinden önce metal iyonlarını uzaklaştırmak olduğu için daha önce yapılan çalışmalar da göz önünde bulundurularak çelat (Q) ve ondan sonra uygulanacak olan peroksit (P) kademesi bir bütün olarak düşünülmüştür. Bundan dolayı tezin “Bulgular” ve “İrdeleme” kısımlarında bu kademeler (Q-P) şeklinde gösterilecektir.

2.2.5.1.6. En Uygun Peroksit (P) Kademesi Koşullarının Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı

Genellikle yaygın olarak son ağartma kademesi olarak kullanılan peroksit kademesi (P) için işlem koşulları Tablo 15’de yer almaktadır. %1, %2 ve %3 olarak değiştirilen peroksit oranlarının her biri için işlem süresi 120 dakika olarak uzun tutulmuştur. Uygulamada kullanılan peroksit oranı aktif oksijen cinsinden hesaplanmıştır. Tüm hamur türleri için 3 farklı ağartma işlemi yapılmış olup her biri için 25 gr tam kuru hamur kullanılmıştır.

Tablo 15. Peroksit kademesi için deney planı

Deney Kodu	İşlem Koşulları									
	H ₂ O ₂ (%)	Akt.Oks. Cins. P (%)	NaOH (%)	MgSO ₄ (%)	DTPA (%)	Na ₂ Si ₂ O ₇ (%)	İlk pH	İşlem Süresi (dak)	Sıcaklık (°C)	Kons. (%)
P1	1,0	0,47	0,7	0,5	0,2	0,5	12	120	80	12
P2	2,0	0,94	1,4	0,5	0,2	0,5	12	120	80	12
P3	3,0	1,41	2,1	0,5	0,2	0,5	12	120	80	12

2.2.5.1.7. En Uygun II. Perasetik asit (Pa₂) Kademesi Koşullarının Belirlenmesinde Uygulanan Deney Planı

Her bir hamur türü için P kademesinin ardından son kademe olarak II. Perasetik asit kademesi (Pa₂) uygulanmıştır. Buradaki amaç perasetik asidin lignindeki kromoforik grupları uzaklaştırarak hamurların son parlaklık değerlerini bir ölçüde daha arttırabilmektir. Bu amaçla diğer koşullar sabit kalacak şekilde yalnızca perasetik asit oranı %1 ve %2 olarak değiştirilmiştir. Asit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak ilave edilen alkali oranı da arttırılmıştır. En uygun Pa kademesi nötr noktada yapıldığı için ağartma ortamına ilave edilen NaOH ile ortam pH'sı nötr seviyede tutulmaya çalışılmıştır. Her bir deney için 15 gr tam kuru hamur kullanılmıştır. Uygulama şartları Tablo 16'da yer almaktadır.

Tablo 16. II. perasetik asit kademesi için deney planı

Deney Kodu	İşlem Koşulları								
	PAA (%)	Akt.Oks. Cins. Paa (%)	NaOH (%)	MgSO ₄ (%)	DTPA (%)	İlk pH	İşlem Süresi (dak)	Sıcaklık (°C)	Kons. (%)
Pa1	1,0	0,2	0,7	0,2	0,2	5,0	60	80	10
Pa2	2,0	0,4	1,3	0,2	0,2	5,0	60	80	10

2.2.5.2. Soda, Soda-Oksijen, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Hamurlarının Çok Kademeli ECF Ağartma Dizini ile Ağartılması

TCF ağartma dizininin ağartma etkinliğini kıyaslamak üzere Soda, Soda-Oksijen, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ hamurları DEDED kademelerinden oluşan ECF ağartma dizini ile ağartılmıştır. Ağartma dizininin işlem koşulları belirlenirken daha önce yapılan çalışmalar dikkate alınmıştır. Klordioksit ve alkali ekstraksiyonu kademelerinde kullanılan reaktiflerin hesabı Gullichsen ve Fogelholm'a (1999) göre yapılmıştır.

Kimyasal maddelerin hesaplanmasında kullanılan hesaplama formülleri Tablo 17'de, DEDED ağartma kademesine ait uygulama koşulları ise Tablo 18'de verilmektedir.

Tablo 17. DEDED ağartma dizinindeki D ve E kademeleri için aktif klor ve NaOH miktarlarının hesaplanması

Ağartma Kademesi	Kimyasal Madde Dozajının Hesaplanması	
D ₀	[hamurun kappa numarası x 0,2]	(g aktif klor / 100g tk hamur)
E ₁	[(hamurun kappa numarası (D ₀ öncesi) x0,1) + 0,5]	(g NaOH/ 100g tk hamur)
D ₁	[hamurun kappa numarası (E ₁ sonrası) x0,4]	(g aktif klor / 100g tk hamur)
E ₂	[(hamurun kappa numarası (E ₁ sonrası) x0,1) + 0,5]	(g NaOH/ 100g tk hamur)
D ₂	[D ₁ kademesinde kullanılan aktif klor /2]	(g aktif klor / 100g tk hamur)

Tablo 18. DEDED ağartma dizini için deney planı

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	İşlem Koşulları				
		Kimyasal madde (100 g t.k. hamur için)		Konsantrasyon (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)
		g aktif klor	g NaOH			
Soda-Oksijen	D ₀	7,18	-	7	70	60
	E ₁	-	2,21	10	70	60
	D ₁	1,30	-	10	70	90
	E ₂	-	0,83	10	70	60
	D ₂	0,65	-	10	70	120
Soda	D ₀	7,38	-	7	70	60
	E ₁	-	2,26	10	70	60
	D ₁	1,14	-	10	70	90
	E ₂	-	0,86	10	70	60
	D ₂	0,65	-	10	70	120
Soda-AQ	D ₀	4,30	-	7	70	60
	E ₁	-	1,52	10	70	60
	D ₁	1,15	-	10	70	90
	E ₂	-	0,79	10	70	60
	D ₂	0,57	-	10	70	120
Alkali-Sülfitt	D ₀	4,62	-	7	70	60
	E ₁	-	1,60	10	70	60
	D ₁	1,64	-	10	70	90
	E ₂	-	0,91	10	70	60
	D ₂	0,82	-	10	70	120
Alkali-Sülfitt-AQ	D ₀	2,74	-	7	70	60
	E ₁	-	1,15	10	70	60
	D ₁	0,91	-	10	70	90
	E ₂	-	0,73	10	70	60
	D ₂	0,45	-	10	70	120

2.2.6. Kağıt Hamurlarına Uygulanan Analiz Yöntemleri

2.2.6.1. Kappa Numarası Tayini

Her bir hamur türü için delignifikasyonun kontrolü ve ağartma reaktiflerinin hesaplanması için tüm ağartma kademeleri arasında kappa numarası belirlenmiştir. Kappa numarası özel şartlar altında, 1gr tam kuru kağıt hamuru tarafından tüketilen 0,1N KMnO₄ çözeltisinin ml olarak miktarıdır. Lif süspansiyonu içerisine %50 daha fazla KMnO₄ katılarak fazlası 0.2N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Eğer lifler tarafından tüketilen KMnO₄ miktarı %50'nin altında veya üstünde ise düzeltmeler yapılır. Ancak tüketim miktarı en az %30 en çok %70 arasında bulunmalıdır (Scan Test Method, 1989).

Kappa numarası, ligninden arındırılmış hamur veriminin bulunması yanında ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının hesaplamasında da dikkate alınması gereken önemli bir faktördür (Bostancı, 1987). Ayrıca kağıt hamurlarının delignifikasyon oranı ve ağırlılabilirlik derecesi hakkında iyi bir göstergedir. Kappa numarası tayini TAPPI T 236 om-99 standardına göre her hamur için iki defa yapılmıştır.

2.2.6.2. Delignifikasyon Derecesinin Hesaplanması

Delignifikasyon derecesi uygulanan işlemler sonrası hamurdan, ligninin ne kadarlık kısmının uzaklaştırıldığı hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. Delignifikasyon derecesi aşağıda belirtilen formüle göre hesaplanmaktadır.

$$\text{Delignifikasyon Derecesi} = [(Ka - Kb) / Ka] \times 100$$

Burada;

Ka: Oksijen delignifikasyonu öncesi kappa numarası

Kb: Oksijen delignifikasyonu sonrası kappa numarasıdır.

2.2.6.3. Viskozite Tayini

Selülozu meydana getiren glukoz birimlerinin sayısına polimerizasyon derecesi denir ve DP olarak kısaltılır. Selülozun DP'si ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak

hamurun sağamlık özelliklerinin de bir göstergesidir. Özellikle kağıdın yırtılması ve kopması ile ilgili direnç değerleri viskozite artışıyla paralel olarak artmaktadır (Rhydolm, 1965). Kağıt hamurunun viskozitesi, ağartma öncesinde ve her bir ağartma kademesi sonrasında ayrı ayrı belirlenerek ağartma da kullanılan bileşiklerin hamur üzerine yaptığı bozunma etkisi tayin edilmektedir.

Viskozite tayini, SCAN-CM 15:88 standardına uygun olarak yapılmış olup ‘‘Sigma Aldrich’’ marka 0,5 M bakiretilendiamin (CED) zzeltisinde zndrldkten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, daha sonra bu değer Martin’in formülüne göre düzenlenen tablodan cm^3/g olarak gerçek viskoziteye dnstrlmştr. Hesaplanan viskozite ile hamurdaki selülozun ortalama polimerizasyon derecesi arasında, aşağıdaki gibi bir ilişki vardır:

$$DP^{0,0905} = 0,75 \times \text{Viskozite}$$

Viskozite tayini her hamur rneği için iki kez tekrarlanmış olup sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

2.2.6.4. Parlaklık lmleri

Yapılan her bir ağartma işleminin etkinliğini ve kontrolünü yapmak amacıyla gerek ağartmadan önce, gerekse de ağartma işlemlerinin her bir kademesinden sonra hamurların parlaklık değerleri tespit edilmiştir. Bu amaçla örnek olarak alınan 2 g tam kuru hamur, dövülmeden sadece lifleri serbest hale getirmek için disintigre edildikten sonra Frank’ın Rapid Kthen laboratuvar deneme kağıdı makinesinde deneme kağıtları yapılmış, Minolta CM-2600d marka, Spektrofotometre Parlaklık leri ile ISO 2470 standardına uygun kalacak şekilde parlaklık ölçümü gerçekleştirilmiştir (Scan Test Methods, 1486) Parlaklık lmleri, deneme kağıtları ışığı geçirmeyecek şekilde dörde katlanarak aşağıdaki koşulları sağlayacak şekilde 8 ayrı ölçüm ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın parametreleri ise aşağıdaki şekilde ayarlanmıştir.

MASK / GLOSG	: M / I+E
UV Ayarları	: UV %0
Aydınlatıcı 1	: D65

Aydınlatıcı 2	: C
Observer (gözlemleyici)	: 10°C
Ekran	: Diff&ABS
Renk Genişliği	: B ISO 2470
Auto Avg	: 1
Gecikme Zamanı	: 0,05

2.2.6.5. İşlem Verimi ve Genel Verim Tayini

Bu çalışmada iki türlü verim tayini yapılmıştır. İşlem verimi, her bir ağartma işleminin ardından hamurun yıkanması sonrasındaki tam kuru ağırlığının, ilgili ağartma öncesi tam kuru ağırlığına oranı olarak hesaplanır. Genel verim ise işlem sonrasındaki tam kuru hamur ağırlığın, başlangıçtaki tam kuru sap ağırlığına oranı olarak hesaplanır.

2.2.6.6. HexA Tayini

Hamurlardaki heksenuronik asit (HexA) içeriğinin belirlenmesi, TAPPI Test Metodunun TAPPI T282 pm-07 standardına uygun olarak yapılmıştır. Daha önce bahsedildiği gibi hamurda bulunan HexA ağartma işlemi sırasında ağartıcı kimyasalları tüketmekte, hamurda eser miktarda dahi bulunması, metal iyonlar ile bağ yaparak hamurun parlaklık değerinin kararlılığını düşürmektedir (Petit-Breuilh v.d., 2004). Kimyasal hamurlardaki HexA'in oluşumu ve degradasyonu alkali, sıcaklık gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu nedenlerden dolayı hamurların her birinin gerek ağartmadan önce, gerekse de her ağartma kademesinden sonra HexA miktarları tespit edilmiştir.

Hamurdaki HexA, civa asetat çözeltisinin zayıf hidrolizi ile seçici şekilde uzaklaştırılabilir ve UV spektroskopisi ile çözünen HexA miktarı belirlenebilir (Vuorinen vd., 1996; Chai v.d., 2001).

Hidroliz çözeltisinin hazırlanmasında civa klorür (%0,6) ve sodyum asetat (%0,7) kullanılmıştır. Yaklaşık 0,05 g tam kuru olarak alınan kağıt hamuru örneği 20 ml'lik cam test tüpüne koyularak üzerine 10 ml hidroliz çözeltisi ilave edildikten sonra çözelti ile liflerin homojen karışması için iyice çalkalanmıştır. Daha sonra 65 °C sıcaklıkta ve 30 dakika boyunca seçici bir şekilde hidroliz işleminin ardından hidroliz çözeltisi 0,2 µm

enjektör filitresi ile süzölmüştür. Süzölen hidroliz çözeltilisi silika UV küvetine koyulup ardından UV spektroskopisi ile ölçüm yapılmıştır. Spektral ölçümlere lignin karışmasını önlemek amacıyla 260 ve 290 nm olmak üzere çift dalga boyunda ölçüm yapılmıştır. Ölçümlerde Shimadzu marka ve UV-1208 model UV-VIS Spektrofotometre kullanılmıştır.

Tüm bu işlemlerden sonra HexA miktarı, 260 ve 290 nm'de okunan absorpsiyon değerlerinin aşağıdaki formüle yerleştirilmesi ile hesaplanır.

$$C_{HexA} (\mu mol/g) = 0,287 \times \frac{[A_{260} - (1,2 \times A_{290})]}{w (g)}$$

Burada;

0,287 : Kalibrasyon sabiti (Her hamur türü için aynıdır)

1,2 : 260 nm ve 290 nm dalga boylarında absorbe olan lignin miktarlarının oranıdır, HexA miktarının belirlenmesinde düzeltilme amacıyla kullanılır.

V : Ölçümü yapılan hidroliz çözeltilisinin hacmi (ml)

W : Tam kuru test örneği (g)

2.2.6.7. Kağıt Hamurundaki Metal İyonlarının Analizi

Daha önceden de bahsedildiği gibi, hamurdaki metal iyonlarının hidrojen peroksit gibi oksidatif özellikli ağartıcı kimyasalları ağartma işlemi sırasında bozundurması, bozunma sonucu oluşan radikallerin de hamur viskozitesini olumsuz yönde etkilemesi gibi nedenlerden dolayı çalışma kapsamında TCF ağartma dizinini oluştururken peroksit kademesinden (P) önce bir çelatlama (Q) kademesi eklenmiştir.

Ağartmanın başlangıcında, Q kademesinden önce ve buğday saplarından farklı yöntemlerle üretilmiş hamurlar için en uygun çelatlayıcıyı belirlemek adına kullanılan EDTA, DTPA ve DTMPA çelatlayıcıları ile yapılan Q kademelerinin her birinden sonra olmak üzere hamurdaki mangan (Mn), demir (Fe) ve bakır (Cu) içerikleri tespit edilmiştir. İşlem, TAPPI T 266 om-02 standardına uygun yapılmıştır. Standarda göre öncelikle kül haline getirilen hamur örnekleri, 6M HCl asitte çözüldükten sonra seyreltilir ve kalibre standartlar altında atomik absorpsiyon spektroskopisinde Mn, Fe ve Cu değerleri mg/l olarak belirlenir. Analiz işleminde ATI UNICAM AA-929 Model Atomik Absorpsiyon

Spektroskopisi (Solar England) kullanılmıştır. Daha sonra bu değerler aşağıdaki formül yardımı ile mg/kg (ppm) olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Element kons., mg/kg (ppm)} = \frac{\text{test çözeltisindeki element konsantrasyonu (mg/l)} \times 50 \times d}{\text{testte kullanılan tam kuru örnek miktarı (g)}}$$

Formüldeki “d” seyreltme faktörüdür. Ölçüm yapılmadan önce tekrar seyreltme işlemi yapılmadığı sürece d=1 olarak alınır. Ancak seyreltme yapılırsa “d” değişkeni aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$d = \frac{\text{test çözeltisinin seyreltikten sonraki hacmi (ml)}}{\text{test örneğinden seyreltmek üzere alınan çözelti miktarı (ml)}}$$

2.2.6.8. Kağıt Hamurundaki Silis Miktarının Belirlenmesi

Bütün tarımsal lif kaynakları mineral maddelerce zengindir ve mineral maddelerin %65-70'ini SiO₂ oluşturur. Kağıt hamuru üretimi sırasında oluşan delignifikasyon işlemi ile silikatlar çözülüp liflerden ayrılarak siyah çözeltiye geçerler. Buğday sapından kağıt hamuru üretiminde oluşan siyah çözeltideki silis miktarı % 4-8 civarındadır (Misra, 1972, Deniz, 1994). Silikatların bir kısmı yine hamurda kalmaktadır. Buğday saplarında doğal olarak bulunan silikatlar ağartma işlemi sırasında koruyucu madde olarak ilave edilen magnezyum silikatların görevini yapmaktadır (Eroğlu, 1980a).

Bu çalışma kapsamında hammadde olarak buğday sapının, Soda, Soda-Oksijen, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ hamurlarının ağartmadan önceki ve her iki yöntemle ağartıldıktan sonraki silis içerikleri ayrı ayrı TAPPI T 244 cm-99 standardına uygun olarak yapılmıştır. Bu sayede hamurların TCF ve ECF yöntemlerine bağlı kalarak silis içeriklerindeki değişimi tespit edilmiştir.

2.2.6.9. Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesi ve Kağıt hamurlarının PFI Metodu ile Dövülmesi

Buğday saplarından farklı pişirme yöntemleri ile üretilen tüm hamurların fiziksel testleri için deneme test kağıtları yapılmıştır. Bu amaçla, üretilmiş tüm hamur türleri için ağartılmamış, TCF ve ECF yöntemleri ile ağartılmış hamur örnekleri 10000 ve 30000

olmak üzere iki farklı devirde, TAPPI T 248 sp-00 Test Metoduna göre PFI yöntemi ile dövmeğe uğratılmıştır. Bunun için Denizli Dentaş Kağıt Sanayi A.Ş. AR-GE laboratuvarında bulunan Labtech marka ve 100-1 Model PFI değirmeni kullanılmıştır (Şekil 21).



Şekil 21. Labtech marka ve 100-1 Model PFI değirmeni

Her hamur örneği için gerek dövmeden önce, gerek de dövmeden sonra SCAN-C 20:65 standardına göre Schopper-Riegler test aletinde serbestlik dereceleri belirlenmiştir. Daha sonra ağartılmamış ve her iki yöntemle ağartılmış tüm hamur türleri için hem dövme işleminden önce hem de dövmeden sonra Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar tipi kağıt makinesinde sabit her iki devire göre 10³ar adet deneme kağıdı yapılmış ve kağıtların her biri için önemli fiziksel ve optik özellikler belirlenmiştir.

Üretilen bu deneme kağıtları üzerinden yapılan fiziksel testlerin her birine ait veriler, SR° göz önünde bulundurularak ayrı ayrı kaydedildikten sonra enterpolasyon yoluyla 50 SR°'ye karşılık gelen değerler tek tek hesaplanmıştır. Sonuçta farklı türde üretilmiş, sonrasında iki farklı yöntemle ağartılmış tüm hamur türleri için aynı serbestlik derecesi altında fiziksel direnç özellikleri kıyaslanabilmiştir.

2.2.7. Kağıtlara Uygulanan Fiziksel Testler

2.2.7.1. Test Kağıtlarının Şartlandırılması

Yapılan deneme kağıtları TAPPI T 402 om-88 standardına göre $23\pm 3^{\circ}\text{C}$ ve bağıl nemi $\% 50\pm 3$ olarak ayarlanmış kondisyonlama odasında 12 saat süreyle bekletildikten sonra fiziksel testlere tabi tutulmuştur.

2.2.7.2. Gramaj, Kalınlık, Yoğunluk ve Hacimlilik Tayinleri

Kullanılan test kağıtlarının gramajları TAPPI T 410 om-98 standardı kullanılarak yapılmış ve sonuçlar 1m^2 deki tam kuru madde miktarı olarak verilmiştir. Ayrıca kağıtların kalınlıkları TAPPI T 411 om-88 standardına uygun olarak belirlenirken hacimlilik ve yoğunluk değerleri ise hesaplama yoluyla bulunmuştur.

2.2.7.3. Patlama Testi

Kağıtların patlama testleri Tappi 403 om-91 metoduna göre Müllen aletinde kg/cm^2 cinsinden tipi standart patlama test cihazında gerçekleştirilmiştir. Patlama direnci kadran üzerinden kgf/cm^2 olarak kaydedilmiş ve patlama indisi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Patlama indisi } (\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}) = \frac{\text{Patl. Dir. } (\text{kgf}/\text{cm}^2) \times 98,06}{\text{Gramaj } (\text{g}/\text{m}^2)}$$

2.2.7.4. Kopma Testi

Tappi 404 om-87 standardına uygun olarak Karl Frank-800 pendulum tipi kopma cihazı ile kağıt şeritlerin gram-kuvvet cinsinden kopma direnci ölçülmüştür. 15 mm genişliğinde kesilen kağıt şeritler, 100 mm uzunluğunda aralığa sahip koparma çeneleri arasına yerleştirilerek ve çekme hızı 120 mm/dak. olarak ayarlanarak kopmanın 20 ± 5 saniyede gerçekleşmesi sağlanmıştır. Kaydedilen gram-kuvvet (gf) cinsinden kopma direnci aşağıdaki formüle göre kopma indisine çevrilmiştir.

$$Kopma\ indisi\ (N.m/g) = \frac{Kopma\ Direnci\ (gf) \times 0,0098}{\text{Şerit\ genişliği}\ (m) \times Gramaj\ (g/m^2)}$$

2.2.7.5. Yırtılma Testi

Yırtılma testi, Tappi 414 om-88 standardına göre Elmendorf-1650 tipi yırtılma cihazında yapılmıştır. Kağıt örnekleri 62x100 mm boyutlarında kesildikten sonra 4 kat olacak şekilde yırtılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kadrandaki okunan değer aşağıdaki formül yardımı ile yırtılma indisine çevrilmiştir.

$$Yırtılma\ indisi\ (mN.m^2/g) = \frac{Okunan\ Değer \times 3 \times 9,8}{Kağıt\ ad. \times Gramaj\ (g/m^2)}$$

2.2.7.6. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Optik Testler

Standart yöntemlere göre elde edilen deneme kağıtlarının optik özelliklerinin belirlenmesinde Elrepho-3300 model spektroskopik alet kullanılmıştır. Kağıtların parlaklık ölçümleri ISO/DIS 2470 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Beyazlık ölçümleri ise ISO/DIS 11476 standart yöntemine göre tespit edilmiştir. Renk ölçümleri ISO/CD 5631 standardına uygun olarak yapılmıştır. Elde edilen deneme kağıtlarının opaklık değerleri ise ISO/ DIS 2470 difüz reflektans metoduna göre belirlenmiştir.

Baskı opaklığı, arkasına siyah bir altlık bulunan bir kağıt tabakasının reflektansı olan R_0 değerinin aynı kağıttan kalın bir istifin reflektansı olan R_∞ değerine oranıdır. Buna göre aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$Baskı\ Opaklığı = (R_0/R_\infty) \times 100$$

2.2.7.7. FTIR Analizi

Kimyasal hamurların ağartma işlemlerinden sonra fiziksel ve kimyasal yapılarında oluşan değişimleri belirlemek amacıyla hamur türlerinin her biri için ağartma kademelerinin her birinden sonra FTIR spektrumları elde edilmiştir. Bu şekilde hamurların her birinde yeniden oluşan ya da kaybolan fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

FT-IR analizlerinde ölçüm yapmadan önce hazırlık aşamasında örnekler öğütülmekte ancak öğütme sırasında örneklerde kimyasal değişimler olmakta ve tekrar kullanma olasılığı bulunmamaktadır. Bu çalışma kapsamında ölçümler örnekler öğütülmeye gerek duyulmadan Perkin Elmer FTIR Spektrum 100 cihazında, ATR (Attenuated Total Reflectance) aparatı kullanılarak $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. ATR-IR ile ölçüm için örnek hazırlama işlemi kısadır, örneklerin hızlı bir şekilde ve kısa sürede ölçümü yapılabilir. Çeşitli lif analizlerinde, kimyasal modifikasyonlarının etkisini görmek için ATR kullanımı oldukça uygundur. Marton ve Sparks da (1967) kimyasal hamurlardaki kalıntı lignin içeriğini belirlemek amacıyla ATR Metodu seçmiştir.

Ölçümler için 40 gramdaki deneme test kağıtları kullanılmış, cihazın sıkıştırma aparatı ile kağıtların kristal prizmaya yakın tutulması sağlanmıştır. Spektrumlar, transmittans olarak ölçülmüştür.

Infrared spektroskopisinin absorpsiyon piklerinin açıklamaları Tablo 19'da gösterilmiştir.

Tablo 19. Infrared spektraların absorpsiyon pikleri

Frekans (cm^{-1})	Grup ve Fonksiyonu	Referans
1096	Ksılanlardaki C-OH gerilmesi	Fang v.d. (1999)
1125-1000	Ksılanlar	Marchessault ve Liang (1962)
1239	Lignindeki aril grubunda C-O gerilmesi	Troedec v.d. (2008), Jonoobi v.d. (2011)
1375	Selüloz ve hemiselülozdaki C-H deformasyonu	Kondo (1997)
1320	Selülozdaki C-H titreşimi	Çetin v.d. (2010)
1430-1422	Ligninin aromatik halka yapısındaki titreşimi gösterir.	Faix (1992)
1595 ± 5	Lignindeki aromatik halkalardaki C=C arasında titreşimler	Zhao v.d. (2010)
1638	Karboksilat iyon gerilmesi	Gnanasambandam ve Protor (2008)
1640	Selüloz ve hemiselülozun amorf bölgeleri tarafından absorbe olan su Absorbe olan suyun OH bağlanması Konjuge karbonil gruplarının gerilme ve titreşim	Sun v.d. (2004b, 2004c) Yang v.d. (2007) Zhao v.d. (2010)
1740	Karbonil gruplarının COO- iyonuna dönüşmesi	Sun ve Tomkinson (2003)

2.2.8. İstatistiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler

Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ hamurlarının TCF ve ECF yöntemleriyle ağartılmasından sonra hamurlara ait kopma, patlama, yırtılma ve parlaklık değerleri SPSS istatistik paket programı kullanılarak %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Bu amaçla her iki ağartma yöntemi için hamur türünün kağıtların kopma, patlama, yırtılma ve parlaklık değerleri üzerine etkisinin önemli olup olmadığını belirlemek amacıyla ayrı ayrı basit varyans analizi yapılmıştır. Basit varyans analizi sonuçlarına göre gruplar arasında belirgin bir farkın bulunması durumunda Duncan testi yapılmıştır. Ayrıca tüm hamur türleri için kullanılan TCF ve ECF ağartma yöntemlerinin kağıtların kopma, patlama, yırtılma ve parlaklık özelliklerine etkisini araştırmak üzere iki ortalama arasındaki farkın önemlilik testi olan independent T-testinin non-parametrik karşılığı olan Man-Whitney T-testi yapılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Araştırma Materyalinin Morfolojik ve Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular

3.1.1. Hammaddenin Lif Morfolojisine ve Lif Boyut İlişkilerine Ait Bulgular

Buğday saplarının morfolojik özelliklerine bağlı lif boyutlarına ait değerler Tablo 20'de yer almaktadır.

Tablo 20. Hammadde olan buğday sapının lif boyutları

	Ortalama	Std. sapma	Min.	Max.	Varyasyon (%)
Lif uzunluğu (mm)	1,344	0,363	0,792	2,646	27,01
Lif genişliği (mikron)	16,616	4,406	10,193	36,673	26,52
Lümen genişliği (mikron)	3,984	2,437	0,893	14,783	61,17
Çeper kalınlığı (mikron)	6,316	1,360	3,925	10,945	21,53
Keçeleşme katsayısı	80,89				
Katılık katsayısı	38,01				
Elastiklik katsayısı	23,98				
Runkel oranı	3,17				

3.1.2. Hammaddenin Kimyasal Analizlerine Ait Bulgular

Daha önce belirtilen standart yöntemlere uygun olarak çalışmada araştırma materyali olarak kullanılan buğday sapları (*Triticum aestivum*) örneklerinin üzerinde yapılan kimyasal analizlere ait sonuçlar Tablo 21'de verilmiştir. Tablodaki değerler tam kuru örneğe oranla hesaplanmıştır.

Tablo 21. Hammadde olan buğday sapının kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim	Holoseülüz (%)	α -Selüloz (%)	Lignin (%)	Toplam Kül (%)	Silikatlar (%)
	75,95	47,72	20,12	6,25	4,42
Çözünürlük	Alkol-Benzen (%)	%1 NaOH (%)	Sıcak Su (%)	Soğuk Su (%)	
	7,83	44,36	10,00	8,6	

3.2. Buğday Saplarından Farklı Yöntemlerle Kağıt Hamuru Üretimlerine Ait Bulgular

3.2.1. Buğday Saplarından Soda-Oksijen Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Buğday saplarından Soda-Oksijen pişirmesinde en uygun pişirme koşullarının belirlenmesi amacıyla NaOH (%) oranının ve sürenin ayrı ayrı değiştirildiği toplam 8 adet pişirme işlemi yapılmıştır. Yapılan pişirmelere ait bulgular Tablo 22’de yer almaktadır.

Tablo 22. Buğday saplarından soda-oksijen yöntemi ile üretilen hamurların özellikleri

Piş. No	NaOH Oranı (%)	Süre (dak)	Kağıt Hamuruna ait Kimyasal Özellikler						
			Elek Verimi (%)	Elek Artığı (%)	Kappa Num.	SCAN Viskozitesi (cm ³ /gr)	Alkali Tük. (%)	Parlaklık ISO (%)	Son pH
1	16	20	39,28	10,28	28,48	812	75,46	34,63	10,09
2	16	40	41,77	8,83	26,54	809	76,42	35,86	10,04
3	16	60	44,35	7,77	25,44	806	77,73	36,14	10,03
4	16	80	44,42	7,04	24,41	789	78,32	37,49	9,80
5	20	20	46,02	7,62	24,76	789	75,98	37,22	10,15
6	20	40	46,80	6,08	21,46	769	81,72	42,17	9,80
7	20	60	49,19	4,34	20,40	761	81,98	44,13	9,71
8	20	80	47,00	2,90	19,10	756	84,33	45,42	9,57

3.2.2. Buğday Saplarından Soda ve Soda-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Buğday saplarından Soda ve Soda-AQ yöntemleri ile kağıt hamuru üretiminde uygun pişirme koşullarının belirlenmesi amacıyla toplam 9 adet pişirme yapılmıştır. Soda pişirmesi için işlem parametrelerinden sıcaklık ve sürenin değiştirildiği 7 adet pişirme yapılmıştır. Soda pişirmesi sonrasında hamurlara ait özellikler göz önünde bulundurularak sıcaklık sabit tutulup sürenin değiştirildiği 2 adet Soda-AQ pişirmesi yapılmıştır.

Her iki yöntem için yapılan pişirmelere ait bulgular Tablo 23’de yer almaktadır.

Tablo 23. Buğday saplarından soda ve soda-AQ yöntemleri ile üretilen hamurların özellikleri

Piş. No	Sıc. (°C)	Süre (dak)	AQ Oranı (%)	Kağıt Hamuruna ait Kimyasal Özellikler						
				Elek Verimi (%)	Elek Artığı (%)	Kappa Num.	SCAN Viskozitesi (cm ³ /gr)	Alkali Tük. (%)	Parlaklık ISO (%)	Son pH
1	120	80	-	39,21	6,89	28,31	842,87	44,26	35,77	12,53
2	120	120	-	39,37	5,02	27,34	881,16	45,69	35,90	12,47
3	120	150	-	39,13	3,81	25,29	831,13	47,52	37,97	12,45
4	120	180	-	37,74	3,67	24,49	843,33	47,74	37,52	12,44
5	140	80	-	39,14	3,40	20,20	964,81	47,26	39,53	12,37
6	140	120	-	42,55	2,31	17,18	968,77	51,33	41,41	12,64
7*	140	80	0,2	43,29	0,87	13,29	1162,57	43,08	36,88	12,74
8*	140	120	0,2	45,39	0,50	11,19	1204,13	49,34	36,45	12,71
9	160	80	-	38,14	0,71	14,09	1031,86	55,35	40,69	11,91

*Soda-AQ pişirmesi
Alkali oranı %20 olarak sabit tutulmuştur.

3.2.3. Buğday Saplarından Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Buğday saplarından Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ pişirmeleri için en uygun pişirme koşullarının belirlenmesi amacıyla toplam 11 adet pişirme yapılmıştır. Bu pişirmelerden 6 adedi Alkali-Sülfite pişirmelerine, 5 adedi de Alkali-Sülfite-AQ pişirmelerine aittir.

Her iki yöntem için yapılan pişirmelere ait bulgular Tablo 24'de yer almaktadır.

Tablo 24. Buğday saplarından alkali-sülfite ve alkali-sülfite-AQ yöntemleri ile üretilen hamurların özellikleri

Piş. No	Süre (dak)	Na ₂ SO ₃ (%)	NaOH (%)	AQ Oranı (%)	Kağıt Hamuruna ait Kimyasal Özellikler					
					Elek Verimi (%)	Elek Artığı (%)	Kappa Num.	SCAN Vis. (cm ³ /gr)	Parlaklık ISO (%)	Son pH
1	60	12	3,0	0,0	49,63	2,65	14,36	1150	51,03	9,49
2	60	14	3,5	0,0	50,19	1,77	12,43	1143	51,57	9,72
3	90	14	3,5	0,0	50,35	1,52	10,87	1071	51,06	9,84
4	60	16	4,0	0,0	48,75	1,65	11,75	1139	51,08	9,91
5	90	16	4,0	0,0	51,30	1,13	10,33	1122	52,19	9,93
6	120	16	4,0	0,0	50,30	0,75	9,72	1073	51,00	9,92
7*	60	14	3,5	0,1	50,40	0,50	8,6	1020	51,51	10,04
8*	60	14	3,5	0,2	50,64	0,45	8,32	1030	50,80	10,32
9*	90	14	3,5	0,2	49,05	0,32	6,61	1023	55,55	10,09
10*	120	14	3,5	0,2	48,26	0,27	6,57	1020	54,96	10,03
11*	150	14	3,5	0,2	46,89	0,18	6,51	976	54,71	10,00

*Alkali-Sülfite-AQ pişirmesi

3.3. Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Yöntemleri İçin En Uygun Olarak Seçilen İşlem Koşulları ve Üretilen Hamurlara Ait Özellikler

Bu çalışmanın amaçlarından biri Soda, Soda-Oksijen, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ yöntemlerinin her biri için en uygun pişirme koşullarını belirlemek ve bu koşullar altında üretilen kağıt hamurlarının ağartılabilir nitelikte olmasıdır. Bu amaç doğrultusunda değiştirilen çeşitli işlem parametreleri ile üretilen hamurlara ait özellikler kıyaslanarak pişirme işlemlerinin ardından uygulanacak ağartma işlemi için en uygun hamurlar seçilmiş ve bu hamurların üretiminde kullanılan pişirme koşulları en uygun işlem parametreleri olarak belirlenmiştir.

Seçilen her bir hamur için pişirme yöntemlerine ait deney koşulları ve her bir hamur türüne ait kimyasal özellikler Tablo 25’de yer almaktadır.

Tablo 25. En uygun koşulda üretilen soda-oksijen, soda, alkali-sülfite, soda-AQ ve alkali-sülfite-AQ yöntemlerine ait proses şartları ve elde edilen hamurlara ait bazı özellikler

Pişirme Prosesleri	SO	S	S-AQ	AS	AS-AQ
<u>Pişirme Şartları</u>					
Na ₂ O cinsinden aktif alkali (%)	15,50	15,50	15,50	13,56	13,56
NaOH/Na ₂ SO ₃	-	-	-	1/4	1/4
Oksijen(kg/cm ²)	7	-	-	-	-
Antrakininon(%)	-	-	0,2	-	0,2
Çöz/Sap Oranı	5/1	5/1	5/1	5/1	5/1
Maksimum Sıcaklık (°C)	120	140	140	170	170
Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi (dak)	30	45	46	70	67
Maksimum Sıcaklıktaki Süre (dak)	60	120	120	60	90
Maksimum Sıcaklıktaki Basınç (kg/cm ²)	11	4	4	9	9
<u>Pişirme Sonuçları</u>					
Toplam Verim (%)	53,53	45,38	45,85	51,96	49,35
Elenmiş Verim (%)	49,19	42,63	45,24	50,19	49,05
Elek Artığı (%)	4,34	2,75	0,61	1,77	0,32
Kappa Numarası	20,40	17,18	11,19	12,43	6,61
Viskozite (cm ³ /g)	761	969	1204	1143	1023
ISO Parlaklığı (%)	44,13	41,41	36,45	51,57	55,55
Siyah Çöz pH	9,71	12,64	12,71	9,72	10,09
HexA (µmol/g)	3,61	8,97	12,41	2,74	3,05

3.4. Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Hamurlarının Çok Kademeli Ağartma Yöntemleri ile Ağartılmasına Ait Bulgular

Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ hamurlarının ağartılması için biri TCF, diğeri ise ECF olmak üzere kullanılan 2 farklı ağartma dizininden TCF ağartma dizininde. asıl amaçlanan oksijen bazlı ağartıcılar ile en etkili ağartmayı yapmak olduğu için, en uygun işlem koşullarını belirlemek amacıyla ağartma kademelerine ait bazı işlem parametreleri değiştirilmiş, en uygun olanı seçilerek diğerkademeye geçilmiştir. ECF ağartma dizininde ise her bir hamur türü için daha önce yapılmış çalışmalar göz önünde bulundurularak seçilen parametreler sabit tutulmuştur.

Tüm yapılan bu çalışmalara ait bulgular aşağıdaki başlıklar altındaki tablolarda ayrı ayrı verilmiştir.

3.4.1. Çok Kademeli TCF Ağartma Dizininde En Uygun İşlem Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ hamurlarının en uygun koşullar altında ağartılması için hamur türlerinin her birinin, her bir ağartma kademesi için ayrı ayrı optimizasyon işlemleri yapılmıştır. En uygun ağartma koşullarının belirlenmesi amacıyla AOPaQPPa dizininin her bir kademesi için işlem parametrelerinin değiştirilmesi ile yapılan ağartmalara ait bulgular tüm hamur türleri için karşılaştırmalı olarak ayrı başlıklar altında verilmiştir.

3.4.1.1. En Uygun Oksijen Delignifikasyonu (O) Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Buğday sapslarından elde edilen Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ hamurlarının her biri için oksijen delignifikasyonu için en uygun işlem koşullarını belirlemek amacıyla her biri için 3 farklı olmak üzere toplam 15 farklı oksijen delignifikasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Burada alkali oranları %1, %1,5 ve %2 olacak şekilde değiştirilerek hamur konsantrasyonu %12, oksijen basıncı 7 kg/cm², sıcaklık 100 °C ve süre 60 dak ayrıca koruyucu amacıyla ortama katılan MgSO₄ oranı da %0,5 olarak

sabit tutulmuştur. Her bir işleme ait kappa numarası, viskozite, işlem verimi, genel verim, siyah çözelti pH'ı ve delignifikasyon derecesine ait değerler Tablo 26'da verilmektedir.

Tablo 26. En uygun oksijen delignifikasyonunun (O) belirlenmesine ait bulgular

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	Delign. Koşulları*		Kimyasal Özellikler									
		NaOH (%)	İlk pH	İşlem Verimi (%)	Elenmiş Verim (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delignifikasyon Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH	
Soda- Oksijen (SO)	(SO)			100,00	49,19	53,53	20,40	761	-	44,13	3,61	-	
	(SO)-O1	1,0	12,80	96,29	47,36	51,54	17,50	812	14,21	46,56	3,05	9,26	
	(SO)-O2	1,5	12,98	94,98	46,72	50,84	15,47	798	24,17	47,65	4,38	10,08	
	(SO)-O3	2,0	13,18	91,32	44,92	48,88	15,28	796	25,10	46,38	4,87	10,50	
Soda (S)	(S)			100,00	42,55	44,86	17,18	969	-	41,41	8,97	-	
	(S)-O1	1,0	12,79	93,57	39,81	41,98	13,44	1013	21,77	42,61	10,52	9,10	
	(S)-O2	1,5	12,99	92,48	39,35	41,48	11,89	1075	30,79	46,63	9,98	9,40	
	(S)-O3	2,0	13,06	91,63	38,99	41,10	10,40	1031	39,46	47,54	9,52	10,00	
Soda-AQ (S-AQ)	(S-AQ)			100,00	45,39	45,89	11,19	1204	-	36,45	12,41	-	
	(S-AQ)-O1	1,0	12,84	93,94	42,64	43,11	7,50	1188	32,98	48,97	12,00	9,22	
	(S-AQ)-O2	1,5	12,99	93,60	42,48	42,95	6,12	1160	45,30	52,58	10,47	9,71	
	(S-AQ)-O3	2,0	13,12	91,85	41,69	42,15	5,07	1145	54,69	54,77	10,34	10,33	
Alkali- Sülfite (AS)	(AS)			100,00	50,19	51,96	12,43	1143	-	51,57	2,74	-	
	(AS)-O1	1,0	12,80	92,64	46,50	48,14	9,32	1013	25,02	55,20	1,78	9,46	
	(AS)-O2	1,5	12,95	90,98	45,66	47,27	8,98	988	27,76	60,31	1,48	10,16	
	(AS)-O3	2,0	13,06	90,15	45,25	46,84	7,71	983	37,97	60,23	2,00	10,53	
Alkali- AQ (AS-AQ)	(AS-AQ)			100,00	49,05	49,37	6,61	1023	-	55,55	3,05	-	
	(AS-AQ)-O1	1,0	12,74	91,62	44,94	45,23	4,42	1013	33,13	61,28	2,56	9,40	
	(AS-AQ)-O2	1,5	12,98	90,20	44,24	44,53	4,23	1006	36,01	65,42	3,28	10,17	
	(AS-AQ)-O3	2,0	13,09	90,14	44,21	44,50	3,61	994	45,38	65,04	3,69	10,53	

*Oksijen delignifikasyonunda her bir hamur türü için oksijen basıncı 7 kg/cm², sıcaklık 100 °C, süre 60 dak, konsantrasyon %12 ve MgSO₄ oranı %0,5 olarak sabit tutulmuştur.

3.4.1.2. En Uygun Asit Hidrolizi (A) Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Buğday saplarından elde edilen Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ hamurlarının her biri için en uygun asit hidrolizi kademesini belirlemek amacıyla 3 farklı olmak üzere toplam 15 farklı asit hidrolizi işlemi yapılmıştır. Burada ortam pH'nın asiditesi giderek arttırılmak üzere pH oranları 4, 3 ve 2 olacak şekilde değiştirilmiştir. Hamur konsantrasyonu %3, sıcaklık 100 °C ve süre 60 dak olarak sabit tutulmuştur. Her bir işleme ait kappa numarası, viskozite, işlem verimi, genel verim, siyah çözelti pH'ı ve delignifikasyon derecesine ait değerler Tablo 27'de verilmektedir.

Tablo 27. En uygun asit hidrolizinin (A) belirlenmesine ait bulgular

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	Delign. Koşulları*	Kimyasal Özellikler									
			İşlem Verimi (%)	Elenmiş Verim (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delignifikasyon Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH	
Soda- Oksijen (SO)	(SO)		100,00	49,19	53,53	20,40	761		44,13	3,61	-	
	(SO)-A1	4	93,60	46,04	50,10	17,05	811	16,42	42,14	0,00	8,24	
	(SO)-A2	3	93,51	46,00	50,06	16,98	727	16,76	43,65	0,00	5,69	
	(SO)-A3	2	93,30	45,89	49,94	16,40	723	19,61	44,65	0,00	2,66	
Soda (S)	(S)		100,00	42,55	44,86	17,18	969		41,41	8,97	-	
	(S)-A1	4	96,75	41,17	43,40	17,00	975	1,05	37,35	6,01	6,69	
	(S)-A2	3	96,55	41,08	43,31	16,44	1034	4,31	38,17	5,87	5,22	
	(S)-A3	2	95,50	40,63	42,84	16,11	1029	6,23	40,30	2,31	2,21	
Soda-AQ (S-AQ)	(S-AQ)		100,00	45,39	45,89	11,19	1204		36,45	12,41	-	
	(S-AQ)-A1	4	92,80	42,12	42,58	9,72	1123	13,14	40,07	5,54	7,17	
	(S-AQ)-A2	3	92,71	42,08	42,54	9,33	1096	16,62	40,24	5,16	6,37	
	(S-AQ)-A3	2	90,67	41,15	41,61	8,76	1019	21,71	41,76	2,94	2,28	
Alkali- Sülfite (AS)	(AS)		100,00	50,19	51,96	12,43	1143		51,57	2,74	-	
	(AS)-A1	4	95,03	47,70	49,38	9,46	1029	23,89	54,17	0,8	6,45	
	(AS)-A2	3	93,12	46,74	48,39	9,16	1027	26,31	55,02	0,00	4,07	
	(AS)-A3	2	92,28	46,15	47,95	7,79	1018	37,33	57,35	0,00	2,43	
Alkali- Sülfite-AQ (AS-AQ)	(AS-AQ)		100,00	49,05	49,37	6,61	1023		55,55	3,05	-	
	(AS-AQ)-A1	4	98,61	48,37	48,68	4,23	1005	36,01	56,52	3,10	6,67	
	(AS-AQ)-A2	3	92,08	45,16	45,46	4,07	993	38,43	57,77	3,39	5,17	
	(AS-AQ)-A3	2	90,92	44,60	44,89	3,75	971	43,27	58,57	2,46	2,32	

* Asit kademesinde her bir hamur türü için sıcaklık 100°C, süre 70 dak, konsantrasyon %3 olarak sabit tutulmuştur.

3.4.1.3. Asit Hidrolizinin Oksijen Delignifikasyonuna GÖre Yerinin Belirlenmesine Ait Bulgular

Buğday saplarından üretilen Soda, Soda-AQ, Soda-Oksijen, Alkali-Sülfit ve Alkali-Sülfit-AQ hamurlarının her biri için asit hidrolizi kademesinin oksijen delignifikasyonundan önce veya sonra yer almasının hamur özelliklerini nasıl etkilediğini tespit etmek üzere asit (A) ve oksijen (O) kademelerinin yerleri değiştirilerek OA ve AO ağartması şeklinde uygulanmıştır. Her iki uygulama için de daha önce hamur türlerinin her biri için ayrı ayrı belirlenen en uygun işlem parametreleri kullanılmıştır. Bu ağartmalardan sonra hamurlara ait kappa numarası, viskozite, verim ve parlaklık değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 28’de gösterilmiştir.

Tablo 28. Asit hidrolizinin (A) oksijen delignifikasyonundan (O) öncesi veya sonrasında uygunluğunun belirlenmesine yönelik yapılan OA ve AO ağartmalarına ait bulgular

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	Delign. Koşulları*		Kimyasal Özellikler									
		NaOH (%)	İlk pH	İşlem Verimi (%)	Elenen Verim (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delignifikasyon Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH	
Soda-Oksijen (SO)	(SO)			100,00	49,19	53,53	20,40	761	-	44,13	3,61	-	
	(SO)-O	1,0	12,80	96,29	47,36	51,54	17,50	812	14,21	46,56	3,05	9,26	
	(SO)-O-A	-	4,00	97,63	46,24	50,32	17,22	793	15,59	44,56	1,69	6,85	
	(SO)-A	-	4,16	93,60	46,04	50,10	17,05	811	16,42	42,14	0,00	8,24	
	(SO)-A-O	1,0	12,65	97,47	44,88	48,84	16,05	805	21,32	47,07	1,92	9,86	
Soda (S)	S			100,00	42,55	44,86	17,18	969	-	41,41	8,97	-	
	S-O	1,5	12,99	92,48	39,35	41,48	11,89	1075	30,79	46,63	9,98	9,40	
	S-O-A	-	3,20	96,32	37,90	39,95	11,42	1041	33,53	42,57	8,43	4,24	
	S-A	-	3,21	96,55	41,08	43,31	16,44	1034	4,31	38,17	5,87	5,22	
	S-A-O	1,5	12,86	95,83	39,37	41,50	10,60	1072	38,30	45,89	8,34	10,01	
Soda-AQ (S-AQ)	(S-AQ)			100,00	45,39	45,89	11,19	1204	-	36,45	12,41	-	
	(S-AQ)-O	1,0	12,84	93,94	42,64	43,11	7,50	1188	32,97	48,97	12,00	9,22	
	(S-AQ)-O-A	-	3,00	97,78	41,69	42,15	6,90	1199	38,34	44,37	8,21	6,39	
	(S-AQ)-A	-	3,30	92,71	42,08	42,54	9,33	1096	16,62	40,24	5,16	6,37	
	(S-AQ)-A-O	1,0	12,70	96,60	40,65	41,09	6,33	1216	43,43	46,59	9,81	9,78	
Alkali-Sülfite (AS)	(AS)			100,00	50,19	51,96	12,43	1143	-	51,57	2,74	-	
	(AS)-O	1,5	12,95	90,98	45,66	47,27	8,98	988	27,76	60,31	1,48	10,16	
	(AS)-O-A	-	4,00	98,63	45,03	46,62	7,93	1016	36,20	57,38	1,91	6,62	
	(AS)-A	-	4,10	95,03	47,70	49,38	9,46	1029	23,89	54,17	0,00	6,45	
	(AS)-A-O	1,5	12,89	95,78	45,69	47,30	7,41	1032	40,38	61,02	2,37	10,45	

Tablo 28'in devamı

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	Delign. Koşulları*		Kimyasal Özellikler									
		NaOH (%)	İlk pH	İşlem Verimi (%)	Elenmiş Verim (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delignifikasyon Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH	
Alkali Sülfite-AQ (AS-AQ)	(AS-AQ)			100,00	49,05	49,37	6,61	1023	-	55,55	3,05	-	
	(AS-AQ)-O	1,5	12,98	90,20	44,24	44,53	4,23	1006	28,29	65,42	3,28	10,17	
	(AS-AQ)-O-A	-	3,30	96,63	42,75	43,03	3,02	946	54,31	65,00	2,81	6,91	
	(AS-AQ)-A	-	3,30	92,08	45,16	45,46	4,07	993	38,42	57,77	3,39	5,17	
	(AS-AQ)-A-O	1,5	12,98	96,65	43,65	43,94	3,00	1025	54,61	64,88	3,82	10,65	

*Oksijen delignifikasyonunda (O) her bir hamur türü için oksijen basıncı 7 kg/cm², sıcaklık 100 °C, süre 60 dak, konsantrasyon %12 ve MgSO₄ oranı %0,5 olarak, asit hidrolizi kademesinde (A) ise sıcaklık 100 °C, süre 70 dak, konsantrasyon %3 olarak sabit tutulmuş, pH ayarı 1N H₂SO₄ çözeltisi ile yapılmıştır.

3.4.1.4. En Uygun I. Perasetik Asit (Pa₁) Kademesi Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Buğday saplarından elde edilen Soda, Soda-AQ, Soda-Oksijen, Alkali-Sülfüt ve Alkali-Sülfüt-AQ hamurlarının her biri, en uygun olarak belirlenen koşullar altında asit (A) ve oksijen (O) kademeleri ile ağartılmıştır. Ardından üçüncü ağartma kademesi olarak uygulanacak olan perasetik asit ağartması (Pa) için %1, 2 ve 3 olarak değiştirilen PAA oranları ile her hamur türü kullanılacak en uygun perasetik asit oranını belirlemek amaçlanmıştır. Bunun için farklı hamur türlerinin her biri için 3 farklı olmak üzere toplam 15 farklı delignifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir işleme ait kappa numarası, viskozite, işlem verimi, genel verim, siyah çözelti pH'ı ve delignifikasyon derecesine ait değerler Tablo 29'da, işlem sırasında tüketilen ve tüketilmeden ortamda kalan kalıntı perasetik asit değerleri Tablo 30'da verilmektedir.

Tablo 29. En uygun I. perasetik asit kademesinin (Pa₁) belirlenmesine ait bulgular

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	Delignifikasyon Koşulları*				Kimyasal Özellikler									
		Paa (%)	Akt.Oks. Cins. Paa (%)	NaOH (%)	İlk pH	İşlem Verimi (%)	Elenmiş Verim (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delig. Der. (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH	
Soda-Oksijen (SO)	(SO)					100,00	49,19	53,53	20,40	761	-	44,13	3,61	-	
	(SO)-A				4,16	93,60	46,04	50,10	17,05	811	16,42	42,14	0,00	8,24	
	(SO)-A-O				12,65	97,47	44,88	48,84	16,05	805	21,32	47,07	1,92	9,86	
	(SO)-A-O-Pa1	1,0	0,2	0,7	6,97	98,39	44,16	48,05	14,10	807	30,88	58,87	0,59	5,90	
	(SO)-A-O-Pa2	2,0	0,4	1,3	7,56	97,46	43,74	47,60	11,82	809	42,06	63,53	0,53	5,72	
	(SO)-A-O-Pa3	3,0	0,6	2,0	7,03	97,35	43,69	47,54	10,82	804	46,96	65,35	0,51	5,27	
Soda (S)	(S)					100,00	42,55	44,86	17,18	969	-	41,41	8,97	-	
	(S)-A				3,21	96,55	41,08	43,31	16,44	1034	4,31	38,17	5,87	5,22	
	(S)-A-O				12,86	95,83	39,37	41,50	10,60	1072	38,30	45,89	8,34	10,01	
	(S)-A-O-Pa1	1,0	0,2	0,7	6,98	97,97	38,57	40,66	9,03	1156	47,44	61,20	4,82	5,56	
	(S)-A-O-Pa2	2,0	0,4	1,3	6,94	97,95	38,56	40,65	7,50	1123	56,34	66,01	3,14	5,28	
	(S)-A-O-Pa3	3,0	0,6	2,0	7,06	97,77	38,49	40,57	7,26	1118	57,74	68,08	2,41	5,20	
Soda-AQ (S-AQ)	(S-AQ)					100,00	45,39	45,89	11,19	1204	-	36,45	12,41	-	
	(S-AQ)-A				3,30	92,71	42,08	42,54	9,33	1096	16,62	40,24	5,16	6,37	
	(S-AQ)-A-O				12,70	96,60	40,65	41,09	6,33	1216	43,43	46,59	9,81	9,78	
	(S-AQ)-A-O-Pa1	1,0	0,2	0,7	6,80	97,95	39,82	40,25	4,76	1171	46,46	60,94	1,92	5,49	
	(S-AQ)-A-O-Pa2	2,0	0,4	1,3	6,90	97,73	39,73	40,16	4,03	1168	63,98	66,72	1,73	5,23	
	(S-AQ)-A-O-Pa3	3,0	0,6	2,0	7,15	97,60	39,68	40,10	3,26	1120	70,87	70,63	1,23	5,22	

Tablo 29'un devamı

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	Delignifikasyon Koşulları*				Kimyasal Özellikler									
		Paa (%)	Akt.Oks. Cins. Paa (%)	NaOH (%)	İlk pH	İşlem Verimi (%)	Elenmiş Verim (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delig. Der. (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH	
(AS) Alkali-Süfit	(AS)					100,00	50,19	51,96	12,43	1143	-	51,57	2,74	-	
	(AS)-A				4,10	95,03	47,70	49,38	9,46	1029	23,89	54,17	0,00	6,45	
	(AS)-A-O				12,89	95,78	45,69	47,30	7,41	1026	40,38	61,02	2,37	10,45	
	(AS)-A-O-Pa1	1,0	0,2	0,7	7,04	97,95	44,75	46,33	6,35	1019	48,91	71,80	2,36	6,18	
	(AS)-A-O-Pa2	2,0	0,4	1,3	7,01	97,87	44,72	46,29	5,08	1011	59,13	75,50	2,20	5,37	
	(AS)-A-O-Pa3	3,0	0,6	2,0	7,13	97,76	44,67	46,24	4,37	977	64,84	76,40	2,10	5,24	
(AS-AQ) Alkali-Süfit-AQ	(AS-AQ)					100,00	49,05	49,37	6,61	1023	-	55,55	3,05	-	
	(AS-AQ)-A				3,30	92,08	45,16	45,46	4,07	993	38,42	57,77	3,39	5,17	
	(AS-AQ)-A-O				12,98	96,65	43,65	43,94	3,00	1025	54,61	64,88	3,82	10,65	
	(AS-AQ)-A-O-Pa1	1,0	0,2	0,7	7,09	97,68	42,64	42,92	2,98	923	54,92	75,34	1,15	6,23	
	(AS-AQ)-A-O-Pa2	2,0	0,4	1,3	7,13	97,20	42,43	42,71	2,08	868	68,53	76,87	1,10	5,37	
	(AS-AQ)-A-O-Pa3	3,0	0,6	2,0	7,06	96,80	42,25	42,53	1,68	847	74,58	81,31	0,64	5,25	

*Oksijen delignifikasyonunda (O) her bir hamur türü için oksijen basıncı 7 kg/cm², sıcaklık 100 °C, süre 60 dak, konsantrasyon %12 ve MgSO₄ oranı %0,5 olarak, asit hidrolizi kademesinde (A) ise sıcaklık 100 °C, süre 70 dak, konsantrasyon %3 olarak sabit tutulmuş, pH ayarı 1N H₂SO₄ çözeltisi ile yapılmıştır. Perasetik asit kademesinde(Pa) ise konsantrasyon %10, sıcaklık 80C, süre 60, MgSO₄ oranı %0,2, CaSO₄ oranı %0,2 ve DTPA oranı %0,2 olarak sabit tutulmuş, ortam pH'sı nötr olacak şekilde ayarlanmıştır.

Tablo 30. En uygun perasetik asit oranının belirlenmesinde ağartmada tüketilen ve kalıntı olarak kalan perasetik asit

Hamur Türü	Soda-Oksijen			Soda			Soda-AQ			Alkali-Süfit			Alkali-Süfit-AQ		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Paa Oranı (%)															
Kalıntı Paa (%)	0,39	0,46	0,54	0,42	0,54	0,62	0,23	0,37	0,39	0,49	0,54	0,62	0,23	0,27	0,39
Tüketilen Paa(%)	61,00	77,00	82,00	58,00	73,00	79,33	77,00	81,50	87,00	51,00	73,00	79,33	77,00	86,50	87,00

3.4.1.5. En Uygun Çelatlama (Q) Kademesi Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Çelatlama (Q) kademesi ile buğday saplarından elde edilen Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ hamurlarının her birine, en uygun koşullar altında uygulanan AOPa kademelerinin ardından uygulanacak olan peroksit (P) kademesinin etkinliğinin, hamur içeriğinde olan metal iyonlarının uzaklaştırılması ile geliştirilmesi istenmiştir. Değişen hamur türleri için en uygun çelatlayıcıyı belirleyebilmek amacıyla tüm hamur türleri için ayrı ayrı uygulanan DTPA, EDTA ve DTPMA çelatlayıcılarından önce ve sonra olmak üzere hamurların Fe, Cu ve Mn içerikleri tespit edilmiştir. Tüm hamur türleri için Q kademesinden önceki ve Q kademesinden sonraki Fe, Cu ve Mn içeriklerini gösteren değerler Tablo 31’de yer almaktadır.

Tablo 31. En uygun çelat kademesinin belirlenmesine ait bulgular

	Mn (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)
Soda (S) Hamuru	19,05	34,43	8,59
(S)-AOPa	0,50	31,13	3,37
(S)-AOPaQ1	0,15	29,38	0,93
(S)-AOPaQ2	0,20	29,35	0,76
(S)-AOPaQ3	0,45	30,55	2,88
Soda-AQ (S-AQ) Hamuru	21,26	46,72	6,86
(S-AQ)-AOPa	0,51	26,00	2,22
(S-AQ)-AOPaQ1	0,14	17,07	0,53
(S-AQ)-AOPaQ2	0,21	22,08	0,43
(S-AQ)-AOPaQ3	0,26	24,08	1,08
Soda-Oksijen (SO) Hamuru	10,66	10,50	5,10
(SO)-AOPa	2,30	10,20	4,64
(SO)-AOPaQ1	0,54	9,92	0,55
(SO)-AOPaQ2	0,15	10,14	0,58
(SO)-AOPaQ3	0,15	7,82	0,41
Alkali-Sülfite (AS) Hamuru	6,99	7,50	2,79
(AS)-AOPa	0,73	6,68	1,01
(AS)-AOPaQ1	0,35	6,63	0,29
(AS)-AOPaQ2	0,27	5,32	0,43
(AS)-AOPaQ3	0,56	6,36	0,98
Alkali-Sülfite-AQ (AS-AQ) hamuru	7,56	20,92	4,77
(AS-AQ)-AOPa	1,12	18,91	2,47
(AS-AQ)-AOPaQ1	0,34	4,58	1,32
(AS-AQ)-AOPaQ2	0,42	3,40	1,76
(AS-AQ)-AOPaQ3	0,70	18,74	2,34
Q1: DTPA ile çelatlama, Q2: EDTA ile çelatlama, Q3: DTPMA ile çelatlama			

3.4.1.6. En Uygun Peroksit (P) Kademesi Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Çelatlama kademesinin ardından uygulanan peroksit kademesi için öncelikle en uygun peroksit oranını belirlemek amacıyla her bir hamur türü için 3 farklı olmak üzere toplam 15 farklı ağartma işlemi yapılmıştır. Bu işlemlere ait kappa numarası, viskozite, işlem verimi, genel verim, siyah çözelti pH'ı ve delignifikasyon derecesine ait değerler Tablo 32'da, H₂O₂ tüketimleri ise Tablo 33'de yer almaktadır.

Tablo 32. En uygun peroksit kademesinin (P) belirlenmesine ait bulgular

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	Delignifikasyon Koşulları*			Kimyasal Özellikler									
		H ₂ O ₂ (%)	NaOH (%)	İlk pH	H ₂ O ₂ Tük. (%)	İşlem Verimi (%)	Elenmiş Verim (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delig. Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH
Soda-Oksijen (SO)	(SO)				100,00	49,19	53,53	20,40	761	-	44,13	3,61	-	
	(SO)-A-O-Pa			7,56	97,46	44,16	47,60	11,82	809	42,06	63,53	0,53	5,72	
	(SO)-A-O-Pa-Q-P1	1,0	0,7	11,53	99,83	44,08	47,52	10,28	803	49,61	67,58	3,22	10,28	
	(SO)-A-O-Pa-Q-P2	2,0	1,4	11,69	99,73	44,04	47,47	9,59	802	52,99	68,97	3,14	10,67	
	(SO)-A-O-Pa-Q-P3	3,0	2,1	11,69	99,17	43,79	47,20	8,91	800	56,32	73,51	2,31	10,99	
Soda (S)	(S)				100,00	42,55	44,86	17,18	969	-	41,41	8,97	-	
	(S)-A-O-Pa			6,94	97,95	38,56	40,65	7,50	1123	56,34	66,01	3,14	5,28	
	(S)-A-O-Pa-Q-P1	1,0	0,7	11,61	99,80	38,48	40,57	5,29	1135	69,21	72,80	2,48	10,78	
	(S)-A-O-Pa-Q-P2	2,0	1,4	12,06	99,72	38,45	40,54	4,00	1127	76,72	80,53	2,24	11,90	
	(S)-A-O-Pa-Q-P3	3,0	2,1	11,77	99,68	38,44	40,52	3,62	1119	78,93	81,43	4,12	11,65	
Soda-AQ (S-AQ)	(S-AQ)				100,00	45,39	45,89	11,19	1204	-	36,45	12,41	-	
	(S-AQ)-A-O-Pa			6,90	97,73	39,73	40,16	4,03	1168	63,98	66,72	1,73	5,23	
	(S-AQ)-A-O-Pa-Q-P1	1,0	0,7	11,62	99,88	39,68	40,11	2,81	1166	74,85	73,78	2,77	10,40	
	(S-AQ)-A-O-Pa-Q-P2	2,0	1,4	11,73	99,68	39,60	40,03	2,63	1130	76,49	77,98	3,17	10,82	
	(S-AQ)-A-O-Pa-Q-P3	3,0	2,1	11,75	99,64	39,59	40,01	1,83	1125	83,65	80,85	2,84	11,09	
Alkali-Sülfitt (AS)	(AS)				100,00	50,19	51,96	12,43	1143	-	51,57	2,74	-	
	(AS)-A-O-Pa			7,01	97,87	44,72	46,29	5,08	1011	59,13	75,50	2,20	5,37	
	(AS)-A-O-Pa-Q-P1	1,0	0,7	11,30	99,83	44,64	46,21	4,66	1009	62,51	78,79	2,92	10,36	
	(AS)-A-O-Pa-Q-P2	2,0	1,4	11,73	99,80	44,63	46,20	4,35	986	65,00	81,02	2,60	11,07	
	(AS)-A-O-Pa-Q-P3	3,0	2,1	11,75	99,40	44,45	46,01	4,22	981	66,05	81,59	2,93	11,37	

Tablo 32'nin devamı

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	Delignifikasyon Koşulları*			Kimyasal Özellikler									
		H ₂ O ₂ (%)	NaOH (%)	İlk pH	H ₂ O ₂ Tük. (%)	İşlem Verimi (%)	Elenmiş Verim (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delig. Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH
Alkali-Süfit-AQ	(AS-AQ)			7,09	100,00	49,05	49,37	6,61	1023	-	55,55	3,05	-	
	(AS-AQ)-A-O-Pa			11,57	97,68	42,64	42,92	2,98	923	54,92	75,34	1,15	6,23	
	(AS-AQ)-A-O-Pa-Q-P1	1,0	0,7	11,57	99,44	42,40	42,68	2,10	888	68,23	79,47	2,11	10,49	
Alkali-Süfit-AQ	(AS-AQ)-A-O-Pa-Q-P2	2,0	1,4	11,71	99,21	42,30	42,58	2,09	887	68,38	81,90	1,42	10,89	
	(AS-AQ)-A-O-Pa-Q-P3	3,0	2,1	11,71	99,17	42,28	42,56	1,83	884	72,31	82,52	-	11,14	

* Çelatlama (Q) kademesinde konsantrasyon %3, sıcaklık 70°C, süre 60 dak., pH 5 (pH gerektiği yerde 0,1 N H₂SO₄ çözeltisi ile ayarlandı), 0,76mMol/100g hamur çelatlayıcı ajan (S ve AS için EDTA, S-AQ ve AS-AQ için DTPA, SO için DTMPA) kullanılmıştır.

Peroksit (P) kademesinde konsantrasyon %12, sıcaklık 80°C, süre 120, MgSO₄·7 H₂O oranı %0,2, DTPA oranı %0,2 ve Na₂Si₂O₇ oranı %1 olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 33. Hidrojen peroksit ağartmasında en uygun hidrojen peroksit oranının belirlenmesinde tüketilen ve kalıntı H₂O₂ oranları

Hamur Türü	Soda-Oksijen			Soda			Soda-AQ			Alkali-Süfit			Alkali-Süfit-AQ		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
H ₂ O ₂ Oranı (%)	0,88	0,10	0,21	0,09	0,13	0,25	0,06	0,15	0,25	0,08	0,17	0,22	0,08	0,14	0,24
Kalıntı H ₂ O ₂ (%)	92,05	94,85	93,00	91,40	93,50	91,66	94,00	92,40	91,50	92,00	91,50	92,67	92,10	92,75	91,97

3.4.1.7. En Uygun II. Perasetik Asit (Pa₂) Kademesi Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Peroksit kademesinin ardından son kademe olarak uygulanan II. perasetik asit kademesinde (Pa₂) asıl amaç hamurların parlaklık değerlerini bir ölçü daha artırmak olduğu için kullanılan perasetik asit oranları %1 ve %2 olacak şekilde değiştirilerek hamur viskozitenin olumsuz yönde etkilenmemesi amaçlanmıştır. Bu şekilde her hamur türü için 2 farklı olmak üzere toplam 10 adet ağartma işlemi yapılmıştır. Ağartma işlemlerinden sonra hamurların her birine ait kappa numarası, viskozite, işlem verimi, genel verim, siyah çözelti pH'ı ve delignifikasyon derecesine ait değerler Tablo 34'de yer almaktadır.

Tablo 34. En uygun II. perasetik asit kademesinin (Pa₂) belirlenmesine ait bulgular

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	Delignifikasyon Koşulları*			Kimyasal Özellikler									
		Paa (%)	Akt.Oks. Cins. Paa (%)	NaOH (%)	İlk pH	İşlem Verimi (%)	Elenmiş Verim (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Scan Vis. (cm ³ /g)	Delig. Derecesi (%)	ISO Parl. (%)	HexA (µmol/g)	Son pH
(SO)	(SO)					100,00	49,19	53,53	20,40	761	-	44,13	3,61	-
	(SO)-A-O-Pa				7,56	97,46	44,16	47,60	11,82	809	42,06	63,53	0,53	5,72
	(SO)-A-O-Pa-Q-P			2,1	11,69	99,17	43,79	47,20	8,91	800	56,32	73,51	2,31	10,99
	(SO)-A-O-Pa-Q-P-Pa1	1,0	0,2	0,7	5,11	99,68	43,65	47,05	8,31	799	59,26	78,28	1,08	5,42
	(SO)-A-O-Pa-Q-P-Pa2	2,0	0,4	1,3	5,10	99,28	43,47	46,86	7,00	791	65,69	80,40	0,64	5,19
(S)	(S)					100,00	42,55	44,86	17,18	969	-	41,41	8,97	-
	(S)-A-O-Pa				6,94	97,95	38,56	40,65	7,50	1123	56,34	66,01	3,14	5,28
	(S)-A-O-Pa-Q-P				11,69	99,72	38,45	40,54	4,00	1127	76,72	80,53	2,24	11,90
	(S)-A-O-Pa-Q-P-Pa1	1,0	0,2	0,7	5,12	99,71	38,34	40,42	3,50	1067	79,63	81,14	1,12	5,22
	(S)-A-O-Pa-Q-P-Pa2	2,0	0,4	1,3	5,17	96,41	37,07	39,08	3,35	1050	80,50	81,91	0,12	5,24
(S-AQ)	(S-AQ)					100,00	45,39	45,89	11,19	1204	-	36,45	12,41	-
	(S-AQ)-A-O-Pa				6,90	97,73	39,73	40,16	4,03	1131	63,98	66,72	1,73	5,23
	(S-AQ)-A-O-Pa-Q-P				11,75	99,64	39,59	40,01	1,83	1125	83,65	80,85	2,84	11,09
	(S-AQ)-A-O-Pa-Q-P3-Pa1	1,0	0,2	0,7	5,12	99,87	39,54	39,96	1,60	1089	85,70	81,85	1,50	5,28
	(S-AQ)-A-O-Pa-Q-P3-Pa2	2,0	0,4	1,3	5,11	99,29	39,31	39,72	1,42	1063	87,31	82,31	0,27	5,15
(AS)	(AS)					100,00	50,19	51,96	12,43	1143	-	51,57	2,74	-
	(AS)-A-O-Pa				7,01	97,87	44,72	46,29	5,08	997	59,13	75,50	2,20	5,37
	(AS)-A-O-Pa-Q-P				11,73	99,80	44,63	46,20	4,35	986	65,00	81,02	2,60	11,07
	(AS)-A-O-Pa-Q-P-Pa1	1,0	0,2	0,7	5,12	99,75	44,52	46,11	3,32	972	73,29	82,84	1,58	5,46
	(AS)-A-O-Pa-Q-P-Pa2	2,0	0,4	1,3	5,11	99,31	44,32	45,88	3,17	949	74,50	85,25	-	5,21

Tablo 34'ün devamı

Hamur Türü	Ağartma Kademeleri	Delignifikasyon Koşulları*				Kimyasal Özellikler								
		Paa (%)	Akt.Oks. Cins. Paa (%)	NaOH (%)	İlk pH	İşlem Verimi (%)	Elenmiş Verim (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Scan Vis. (cm ³ /g)	Delig. Derecesi (%)	ISO Parl. (%)	HexA (µmol/g)	Son pH
Alkali-Sülfür-AQ	(AS-AQ)				7,09	100,00	49,05	49,37	6,61	1023	-	55,55	3,05	-
	(AS-AQ)-A-O-Pa				11,71	97,68	42,64	42,92	2,98	923	54,92	75,34	1,15	6,23
	(AS-AQ)-A-O-Pa-Q-P	1,0	0,2	0,7	5,18	99,21	42,30	42,58	2,09	887	68,38	81,90	1,42	10,89
	(AS-AQ)-A-O-Pa-Q-P-Pa1				5,18	99,61	41,46	41,68	1,52	860	76,86	83,37	0,90	5,32
	(AS-AQ)-A-O-Pa-Q-P-Pa2	2,0	0,4	1,3	5,14	99,52	41,42	41,64	1,38	847	78,99	84,51	0,33	5,18

* Perasetik asit kademesinde (Pa) konsantrasyon %10, sıcaklık 80C, süre 60 dak., MgSO₄ oranı %0,2, DTPA oranı %0,2 olarak sabit tutulmuş ve ortam pH'sı nötr olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.4.2. Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfıt ve Alkali-Sülfıt-AQ Hamurlarının TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılmasına Ait Bulgular

Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfıt ve Alkali-Sülfıt-AQ hamurlarının ağartılmasında asıl amaçlanan TCF yöntemi ile en etkili şekilde ağartma işlemi gerçekleştirmektir. Hamurların ağartılmasında kullanılan AOPa₁QPPa₂ kademelerinden oluşan TCF yönteminin ağartma etkinliğini kıyaslamak amacıyla hamurlar ayrıca daha önce belirlenen işlem koşulları altında D₀E₁D₁E₂D₂ kademelerinden oluşan ECF ağartma dizini ile ağartılmıştır.

Her iki yöneme ait işlem koşulları ve ağartılan hamurlara ait özellikler hamur türlerine göre ayrı ayrı tablolar halinde gösterilmiştir. Ağartma dizinlerine ait işlem koşulları ve hamur kaliteleri üzerine etkileri Soda-Oksijen hamuru için Tablo 35’de, Soda hamuru için Tablo 36’da, Soda-AQ hamuru için Tablo 37’de, Alkali-Sülfıt hamuru için Tablo 38’de ve Alkali-Sülfıt-AQ hamuru için Tablo 39’da verilmiştir.

Tablo 35. Soda-oksijen hamurunun TCF ve ECF ağartması

Hamur Tipi ve Ağartma Yöntemi	Ağartma Kad.	Ağartma kademesinde kullanılan kimyasal madde miktarı ve işlem şartları	İşlem Verimi (%)	Genel Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delig. Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH
Soda-Oksijen (SO)	Kontrol		53,53	20,40	761	-	44,13	3,61	-	-
	A	100°C sic., 70 dak. süre, %3 ham. kons., pH 4	93,60	46,71	17,05	811	16,42	42,14	0,00	8,24
	O	7 kg/cm ² oks. bas., 100°C sic., 60 dak. süre, %12 ham kons., %1 NaOH, %0,5 MgSO ₄ , pH 12,65	97,47	45,53	16,05	805	21,32	47,07	1,92	9,86
	Pa	80 °C sic., 60 dak. süre, %10 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , %0,2 CaSO ₄ , %0,2 DTPA, %2 Paa, %1,3 NaOH, pH 7,56	97,46	44,37	11,82	809	42,06	63,53	0,53	5,72
(SO)-TCF	Q-P	Q için 0,76mMol/100g hamur çelatlayıcı ajan (DTMPA), %3 ham. kons., 60 dak. süre, 70°C sic., pH 5 P için 80°C sic., 120 dak süre, %12 ham kons., %0,2 MgSO ₄ .7 H ₂ O, %0,2 DTPA, %1 Na ₂ Si ₂ O ₇ , %3 H ₂ O ₂ , %2,1 NaOH, pH 11,69	99,17	44,00	8,91	800	56,32	73,51	2,31	10,99
	Pa	80 °C sic., 60 dak. süre, %10 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , %0,2 DTPA, %1 Paa, %0,7 NaOH, pH 5,12	99,68	43,86	8,31	799	59,26	78,28	1,08	5,42
	D ₀	7,18g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %7 ham. kons., pH 2,71	97,30	48,55	5,95	745	70,83	62,00	3,86	2,69
	E ₁	2,21 g NaOH/100 g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %10 ham. kons., pH 12,30	97,72	47,44	3,26	743	84,02	67,36	3,21	12,21
(SO)-ECF	D ₁	1,30 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 90 dak. süre, %10 ham. kons., pH 3,49	97,24	46,13	1,40	737	93,14	78,19	2,52	3,17
	E ₂	0,83g NaOH/100 g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %10 ham. kons., pH 12,03	95,54	44,07	1,12	731	94,51	79,99	1,62	11,02
	D ₂	0,65 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 120 dak. süre, %10 ham. kons., pH 6,98	98,92	43,61	1,01	726	95,05	84,62	1,53	6,68

Tablo 36. Soda hamurunun TCF ve ECF ağartması

Hamur Tipi ve Ağartma Yöntemi	Ağartma Kad.	Ağartma kademesinde kullanılan kimyasal madde miktarı ve işlem şartları	İşlem Verimi (%)	Genel Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delig. Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH
Soda (S)	Kontrol		100,00	44,86	17,18	969		41,41	8,97	-
	A	100°C sic., 70 dak. süre, %3 ham. kons., pH 3	96,55	43,31	16,44	1034	4,31	38,17	5,87	5,22
	O	7 kg/cm ² oks. bas., 100°C sic., 60 dak. süre, %12 ham kons., %1,5 NaOH, %0,5 MgSO ₄ , pH 12,86	95,83	41,50	10,60	1072	38,30	45,89	8,34	10,01
	Pa	80 °C sic., 60 dak. süre, %10 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , %0,2 CaSO ₄ , %0,2 DTPA, %2 Paa, %1,3 NaOH, pH 6,94	97,95	40,65	7,50	1123	56,34	66,01	3,14	5,28
(S)-TCF	Q-P	Q için 0,76mMol/100g hamur çelatlayıcı ajan (EDTA), %3 ham. kons., 60 dak. süre, 70°C sic., pH 5 (0,1N H ₂ SO ₄ ile ayarlandı) P için 80°C sic., 120 dak süre, %12 ham kons., %0,2 MgSO ₄ .7 H ₂ O, %0,2 DTPA, %1 Na ₂ Si ₂ O ₇ , %2 H ₂ O ₂ , %1,4 NaOH, pH 12,06	99,72	40,54	4,00	1127	76,72	80,53	2,24	11,90
	Pa	80 °C sic., 60 dak. süre, %10 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , %0,2 DTPA, %1 Paa, %0,7 NaOH, pH 5,12	99,71	40,42	3,50	1067	79,63	81,14	1,12	5,22
	D ₀	7,38 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %7 ham. kons., pH 2,56	96,35	43,22	6,24	1123	63,68	49,23	4,64	2,28
(S)-ECF	E ₁	2,26 g NaOH/100 g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %10 ham. kons., pH 12,43	95,79	41,39	3,62	1090	78,93	56,94	3,70	12,48
	D ₁	1,45 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 90 dak. süre, %10 ham. kons., pH 2,84	99,19	41,05	1,07	1077	93,77	75,09	3,01	2,24
	E ₂	0,86g NaOH/100 g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %10 ham. kons., pH 12,16	98,64	40,49	0,62	1074	96,84	77,76	1,94	12,11
	D ₂	0,72 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 120 dak. süre, %10 ham. kons., pH 6,46	99,61	40,33	0,10	1021	99,42	85,42	1,61	4,99

Tablo 37. Soda-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartması

Hamur Tipi ve Ağartma Yöntemi	Ağartma Kad.	Ağartma kademesinde kullanılan kimyasal madde miktarı ve işlem şartları	İşlem Verimi (%)	Genel Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ² /g)	Delig. Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH
Soda-AQ (S-AQ)	Kontrol		100,00	45,89	11,19	1204		36,45	12,41	-
	A	100°C sic., 70 dak. süre, %3 ham. kons., pH 3	92,71	42,54	9,33	1096	16,62	40,24	5,16	6,37
	O	7 kg/cm ² oks. bas., 100°C sic., 60 dak. süre, %12 ham kons., %1 NaOH, %0,5 MgSO ₄ , pH 12,70	96,60	41,09	6,33	1216	43,43	46,59	9,81	9,78
	Pa	80 °C sic., 60 dak. süre, %10 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , %0,2 CaSO ₄ , %0,2 DTPA, %2 Paa, %1,3 NaOH, pH 6,90	97,73	40,16	4,03	1168	63,98	66,72	1,73	5,23
(S-AQ)-TCF	Q-P	Q için 0,76mMol/100g hamur çelatlayıcı ajan (DTPA), %3 ham. kons., 60 dak. süre, 70°C sic., pH 5 (0,1N H ₂ SO ₄ ile ayarlandı) P için 80°C sic., 120 dak süre, %12 ham kons., %0,2 MgSO ₄ .7 H ₂ O, %0,2 DTPA, %1 Na ₂ Si ₂ O ₇ , %3 H ₂ O ₂ , %2,1 NaOH, pH 11,75	99,64	40,01	1,83	1125	83,65	80,85	2,84	11,09
	Pa	80 °C sic., 60 dak. süre, %10 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , %0,2 DTPA, %1 Paa, %0,7 NaOH, pH 5,12	99,87	39,96	1,60	1089	85,70	81,85	1,50	5,28
	D ₀	4,30g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %7 ham. kons., pH 3,08	98,99	45,43	5,18	1127	53,71	45,89	4,61	3,82
	E ₁	1,52 g NaOH/100 g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %10 ham. kons., pH 12,27	98,13	44,58	2,70	1117	75,87	52,94	3,01	12,39
(S-AQ)-ECF	D ₁	1,15 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 90 dak. süre, %10 ham. kons., pH 2,95	97,75	43,58	1,06	1080	90,53	71,29	2,66	3,16
	E ₂	0,79g NaOH/100 g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %10 ham. kons., pH 12,13	98,42	42,89	0,83	1066	92,58	73,97	2,16	12,11
	D ₂	0,57 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 120 dak. süre, %10 ham. kons., pH 6,48	99,80	42,80	0,32	1061	97,14	85,03	1,06	5,39

Tablo 38. Alkali-sülfitt hamurunun TCF ve ECF ağartması

Hamur Tipi ve Ağartma Yöntemi	Ağartma Kad.	Ağartma kademesinde kullanılan kimyasal madde miktarı ve işlem şartları	İşlem Verimi (%)	Genel Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ² /g)	Delig. Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH
Alkali-Sülfitt (AS)	Kontrol		-	51,96	12,43	1143		51,57	2,74	-
	A	100°C sic., 70 dak. süre, %3 ham. kons., pH 4	94,36	49,03	9,46	1029	23,89	54,17	0,80	6,45
	O	7 kg/cm ² oks. bas., 100°C sic., 60 dak. süre, %12 ham kons., %1,5 NaOH, %0,5 MgSO ₄ , pH 12,89	95,78	47,30	7,41	1026	40,38	61,02	2,37	10,45
	Pa	80 °C sic., 60 dak. süre, %10 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , %0,2 CaSO ₄ , %0,2 DTPA, %2 Paa, %1,3 NaOH, pH 7,01	97,87	46,29	5,08	1011	59,13	75,50	2,20	5,37
(AS)-TCF	Q-P	Q için 0,76mMol/100g hamur çelatlayıcı ajan (EDTA), %3 ham. kons., 60 dak. süre, 70°C sic., pH 5 (0,1N H ₂ SO ₄ ile ayarlandı) P için 80°C sic., 120 dak süre, %12 ham kons., %0,2 MgSO ₄ .7 H ₂ O, %0,2 DTPA, %1 Na ₂ Si ₂ O ₇ , %2 H ₂ O ₂ , %1,4 NaOH, pH 11,73	99,80	46,20	4,35	986	65,00	81,02	2,60	11,07
	Pa	80 °C sic., 60 dak. süre, %10 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , %0,2 DTPA, %1 Paa, %0,7 NaOH, pH 5,12	99,75	46,11	3,32	972	73,29	82,84	1,58	5,46
	D ₀	7,38g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %7 ham. kons., pH 3,10	97,02	50,41	5,20	1048	58,16	63,03	2,27	2,95
	E ₁	1,60 g NaOH/100 g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %10 ham. kons., pH 12,31	96,96	48,88	4,10	1047	67,01	65,82	2,40	12,36
(AS)-ECF	D ₁	1,64 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 90 dak. süre, %10 ham. kons., pH 3,23	98,54	48,17	1,60	1029	87,13	80,56	2,44	2,43
	E ₂	0,91g NaOH/100 g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %10 ham. kons., pH 12,06	98,68	47,53	1,47	1022	88,17	80,98	1,91	11,95
	D ₂	0,82 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 120 dak. süre, %10 ham. kons., pH 6,74	99,72	47,40	0,61	984	95,09	89,90	0,83	6,48

Tablo 39. Alkali-sülfitt-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartması

Hamur Tipi ve Ağartma Yöntemi	Ağartma Kad.	Ağartma kademesinde kullanılan kimyasal madde miktarı ve işlem şartları	İşlem Verimi (%)	Genel Verim (%)	Kappa No	Scan Viskozitesi (cm ³ /g)	Delig. Derecesi (%)	ISO Parlaklığı (%)	HexA (µmol/g)	Son pH
Alkali-Sülfitt-AQ (AS-AQ)	Kontrol		-	49,37	6,61	1023	-	55,55	3,05	-
	A	100°C sic., 70 dak. süre, %3 ham. kons., pH 3	92,08	44,67	4,07	993	38,43	57,77	3,39	5,17
	O	7 kg/cm ² oks. bas., 100°C sic., 60 dak. süre, %12 ham kons., %1,5 NaOH, %0,5 MgSO ₄ , pH 12,98	96,65	43,17	3,00	1025	54,61	64,88	3,82	10,65
	Pa	80 °C sic., 60 dak. süre, %10 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , %0,2 CaSO ₄ , %0,2 DTPA, %1 Paa, %0,7 NaOH, pH 7,09	97,68	42,17	2,98	923	54,92	75,34	1,15	6,23
(AS-AQ)-TCF	Q-P	Q için 0,76mMol/100g hamur çelatlayıcı ajan (DTPA), %3 ham. kons., 60 dak. süre, 70°C sic., pH 5 (0,1N H ₂ SO ₄ ile ayarlandı) P için 80°C sic., 120 dak süre, %12 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , 7 H ₂ O, %0,2 DTPA, %1 Na ₂ Si ₂ O ₇ , %2 H ₂ O ₂ , %1,4 NaOH, pH 11,71	99,21	41,84	2,09	887	68,38	81,90	1,42	10,89
	Pa	80 °C sic., 60 dak. süre, %10 ham kons., %0,2 MgSO ₄ , %0,2 DTPA, %1 Paa, %0,7 NaOH, pH 5,12	99,61	41,68	1,52	860	77,00	83,37	0,90	5,32
	D ₀	2,74 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %7 ham. kons., pH 3,62	99,10	48,09	2,64	990	60,06	67,34	2,32	5,28
(AS-AQ)-ECF	E ₁	1,15 g NaOH/100 g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %10 ham. kons., pH 12,17	99,22	47,71	2,30	980	65,20	69,28	3,30	12,16
	D ₁	0,91 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 90 dak. süre, %10 ham. kons., pH 3,80	98,41	46,95	0,76	969	88,50	82,08	2,05	4,23
	E ₂	0,73g NaOH/100 g hamur, 70°C sic., 60 dak. süre, %10 ham. kons., pH 12,04	98,90	46,43	0,72	968	89,11	82,55	2,76	11,81
	D ₂	0,46 g aktif klor/100g hamur, 70°C sic., 120 dak. süre, %10 ham. kons., pH 6,63	98,49	45,73	0,18	957	97,28	85,60	2,35	6,56

3.4.2.1. Hamur Türü ve Ağartma Yöntemlerine Göre Kül ve Silis İçeriğine Ait Bulgular

Buğday saplarından Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ yöntemleri ile üretilen kağıt hamurlarının içerdikleri kül ve silis oranları ile bu hamurların TCF ve ECF yöntemleri ağartılmasıyla bu oranlardaki değişim karşılaştırmalı olarak Tablo 40'da verilmiştir.

Tablo 40. TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile hamurların kül ve silis içeriğindeki değişim

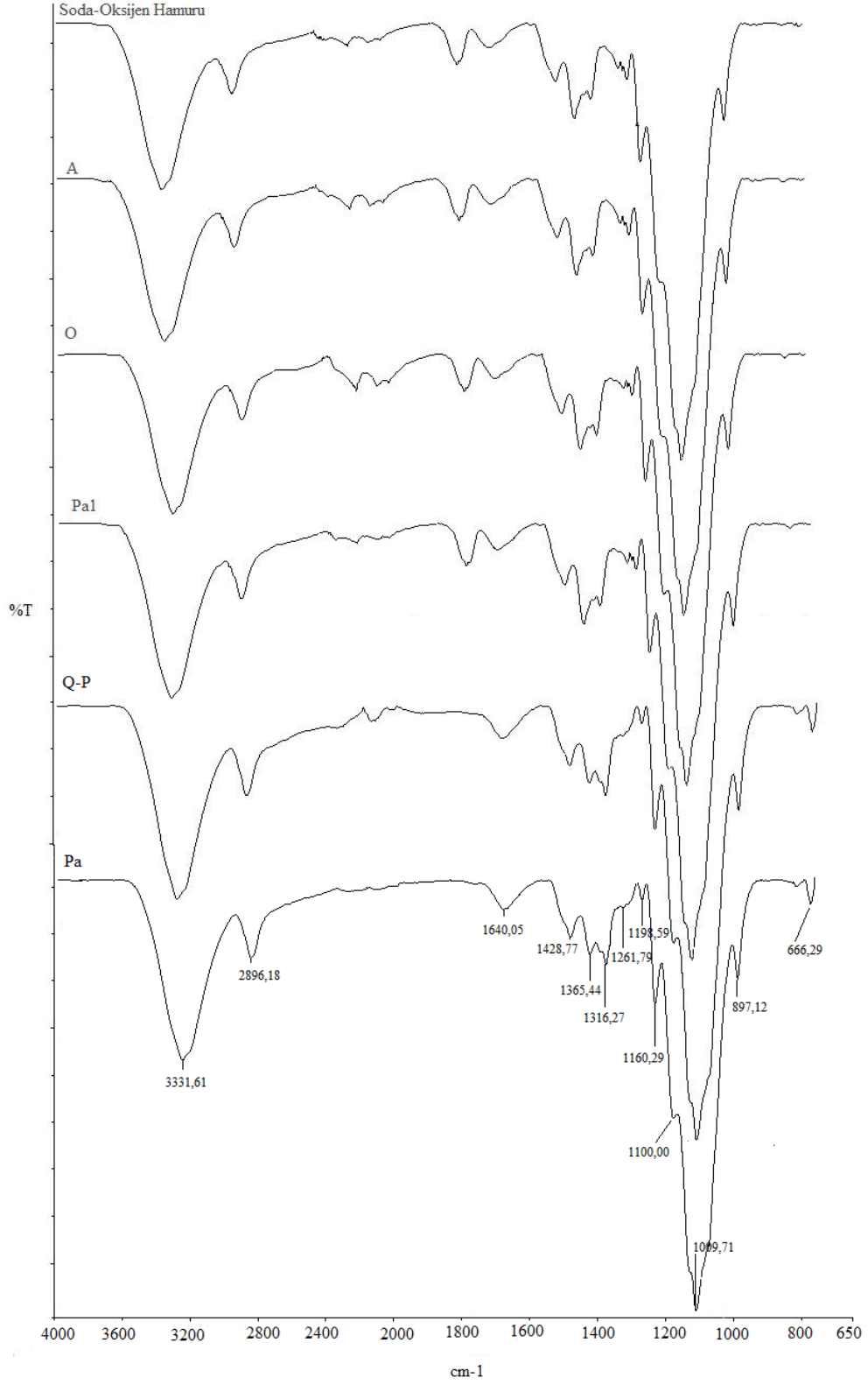
Hamur Türü	Kül (%)			[Silis ($\times 10^3$)] (ppm)		
	Ağartılmamış	Ağartılmış		Ağartılmamış	Ağartılmış	
		TCF	ECF		TCF	ECF
Soda	1,69	0,21	0,37	8,03	0,22	1,26
Soda-AQ	1,60	0,11	0,47	7,69	0,04	1,12
Soda-Oksijen	5,23	2,19	2,26	42,98	17,62	18,58
Alkali-Sülfite	6,41	3,72	4,32	54,97	29,99	37,48
Alkali-Sülfite-AQ	6,40	2,63	4,68	54,19	18,09	41,48

3.4.2.2. Hamur Türü ve Ağartma Yöntemlerine Göre ATR-FTIR Analizine Ait Bulgular

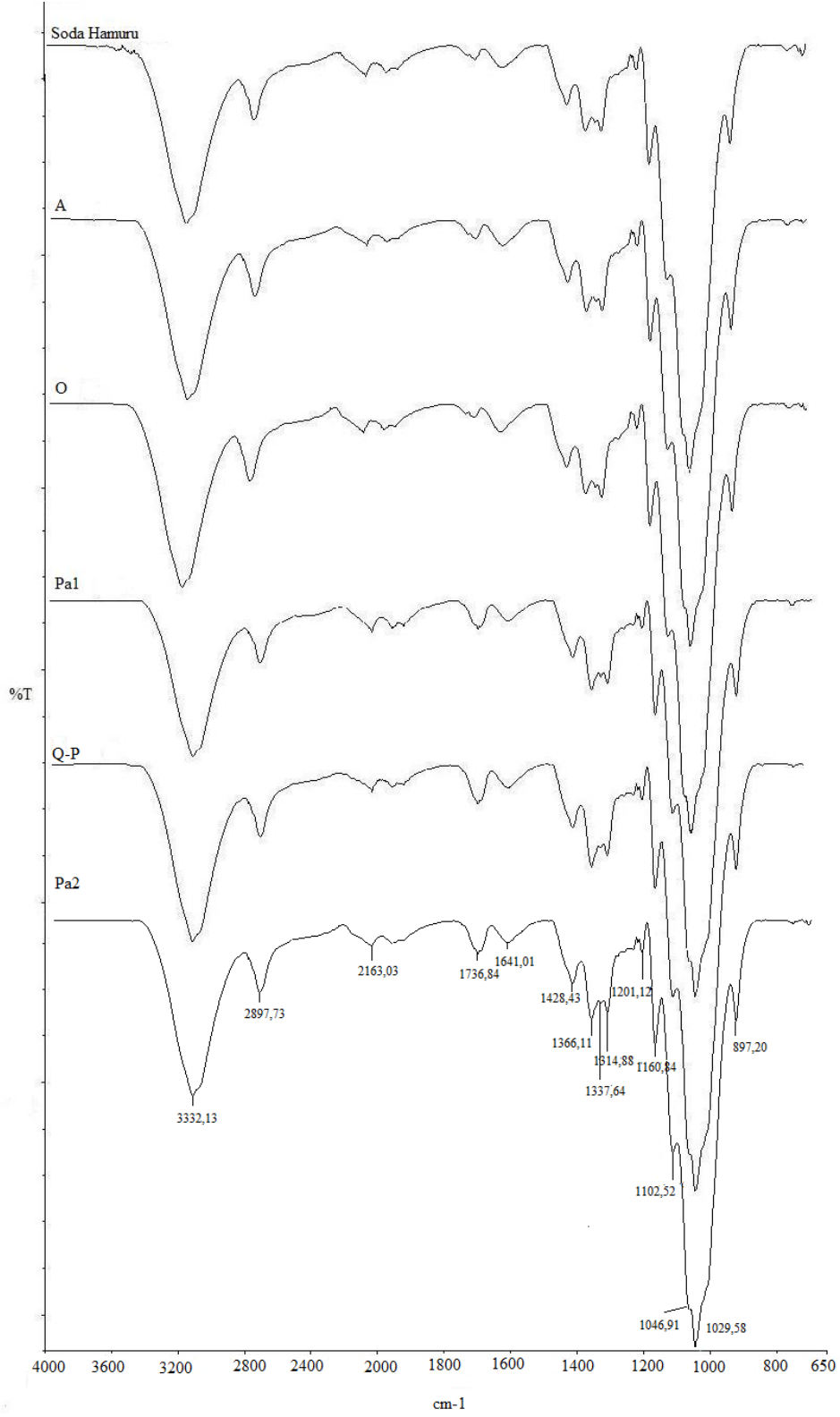
TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurların yapılarında oluşan değişimleri belirlemek amacıyla tüm hamur türleri için hem ağartmadan önce hem de her iki ağartma dizininin ağartma kademelerinin her birinden sonra FTIR spektrumları elde edilmiştir. Hamurların FTIR spektrumlarına göre ağartma işlemlerinin ardından yapılarındaki selüloz, hemiselüloz, lignin yapılarındaki ve fonksiyonel gruplarındaki değişimler gözlenmiştir, bunlar hamurlara ait kappas numarası, viskozite, parlaklık ve diğer özellikleri ile ilişkilendirilmiştir.

3.4.2.2.1. TCF Yöntemine Göre ATR-FTIR Analizine Ait Bulgular

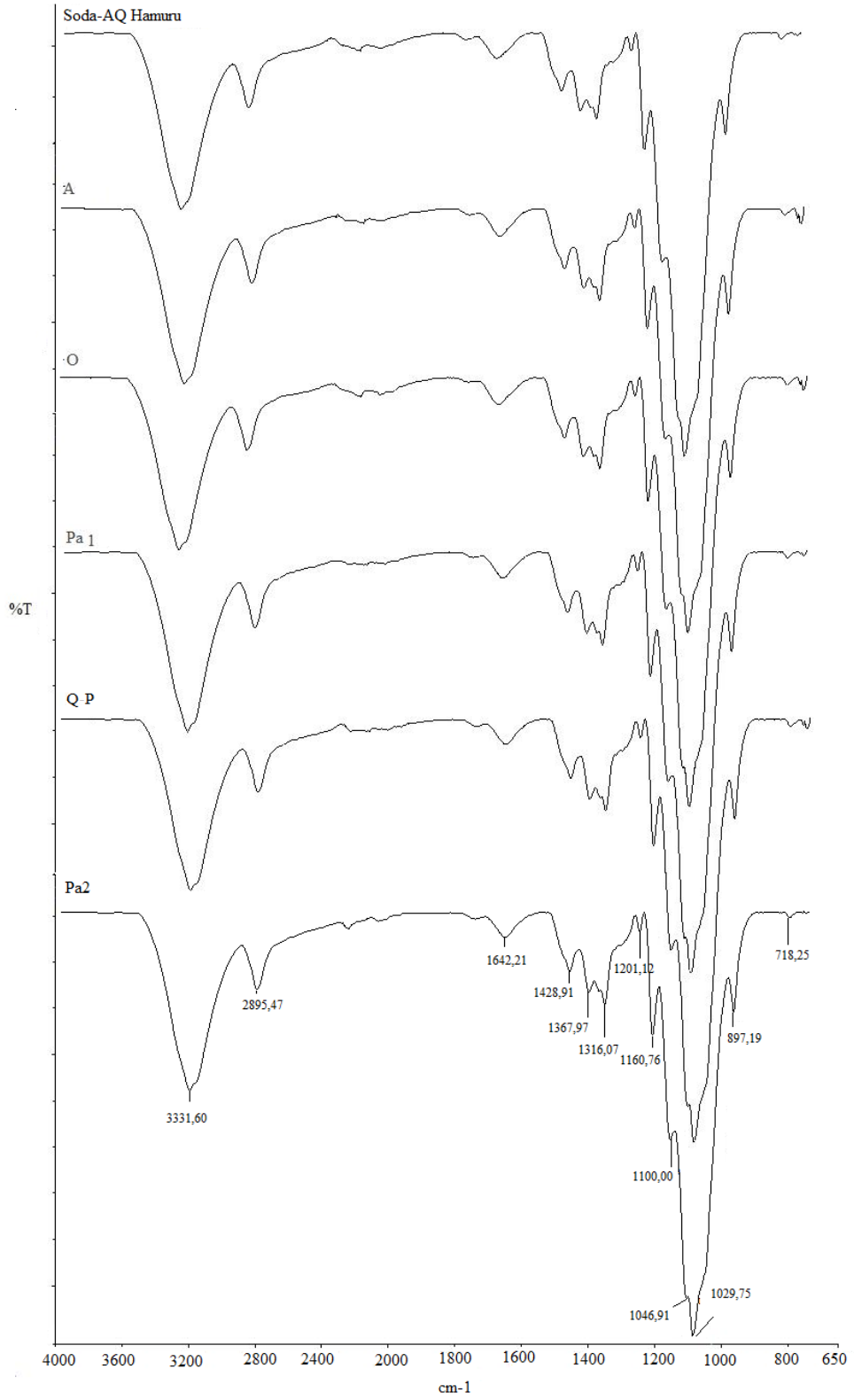
SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının TCF ağartma dizini ile ağartılmasında, her hamur türü için A, O, Pa1, P ve Pa2 kademelerinin ardından hamurların IR spektroskopileri sırayla Şekil 22, Şekil 23, Şekil 24, Şekil 25 ve Şekil 26'da gösterilmiştir.



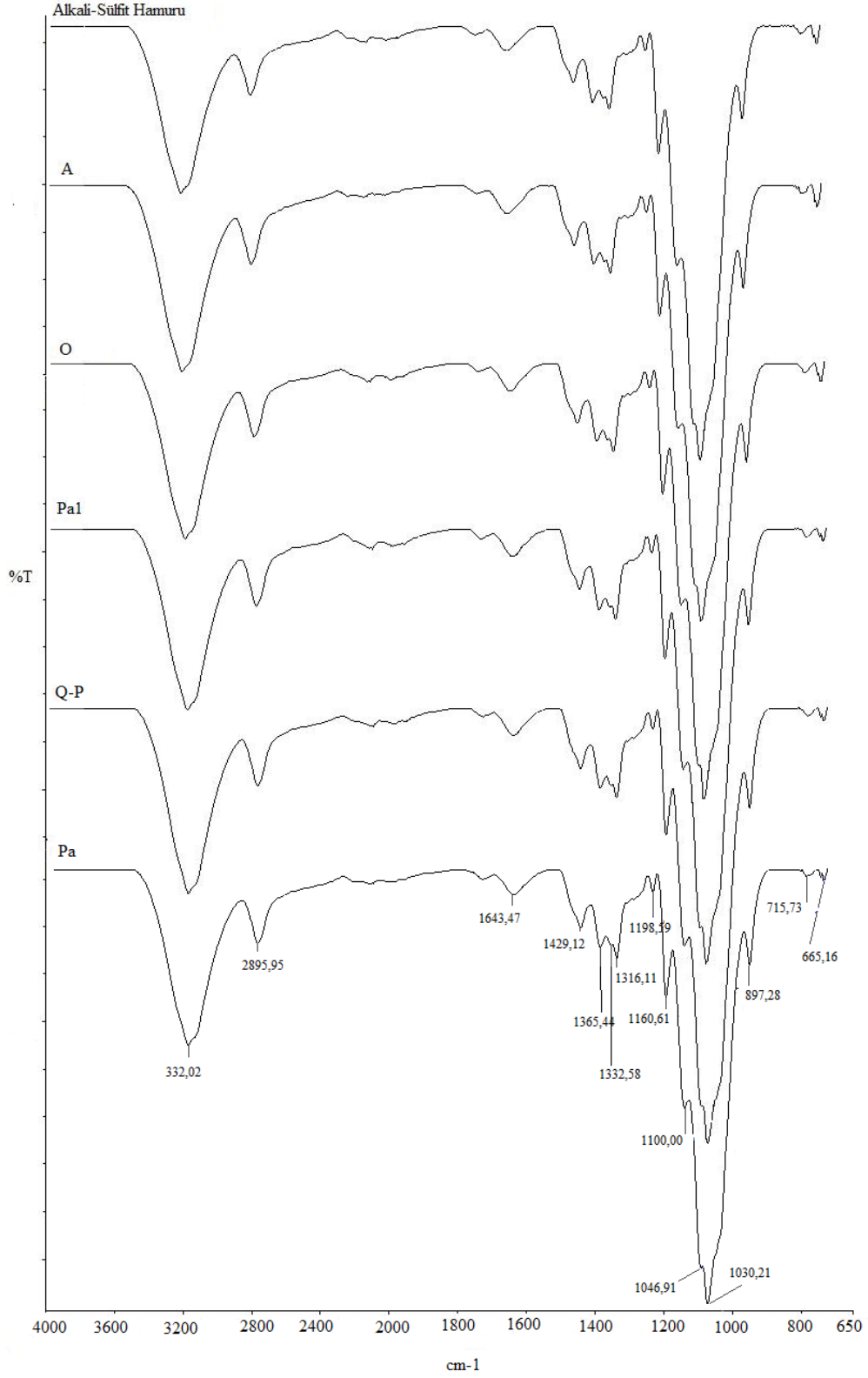
Şekil 22. Ağartılmamış ve A, O, Pa₁, Q-P ve Pa₂ kademeleri ile ağartılmış soda-oksijen hamurunun infrared spektrası



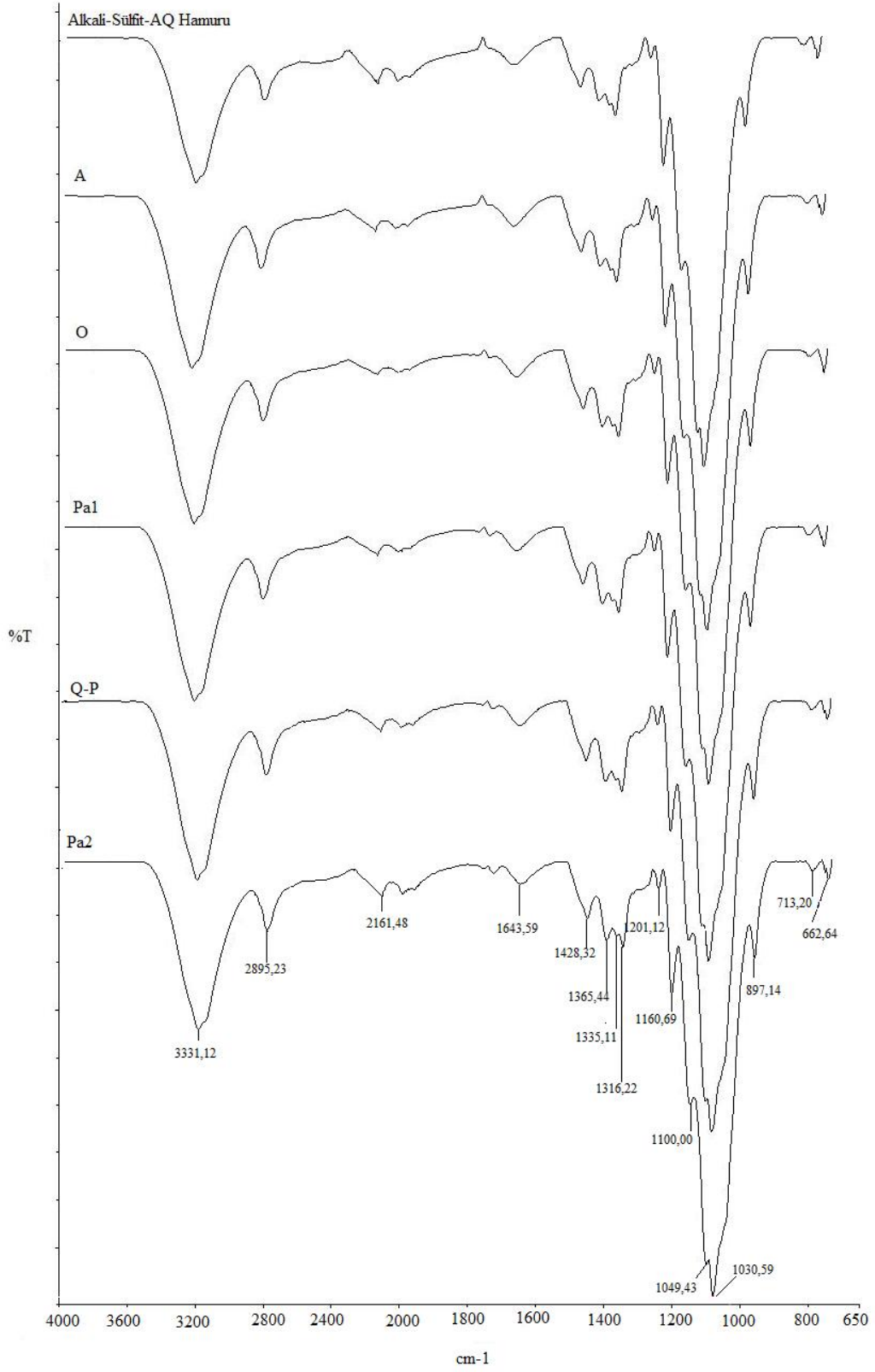
Şekil 23. Ağartılmamış ve A, O, Pa₁, Q-P ve Pa₂ kademeleri ile ağartılmış soda hamurunun infrared spektrası



Şekil 24. Ağartılmamış ve A, O, Pa₁, Q-P ve Pa₂ kademeleri ile ağartılmış soda-AQ hamurunun infrared spektrası



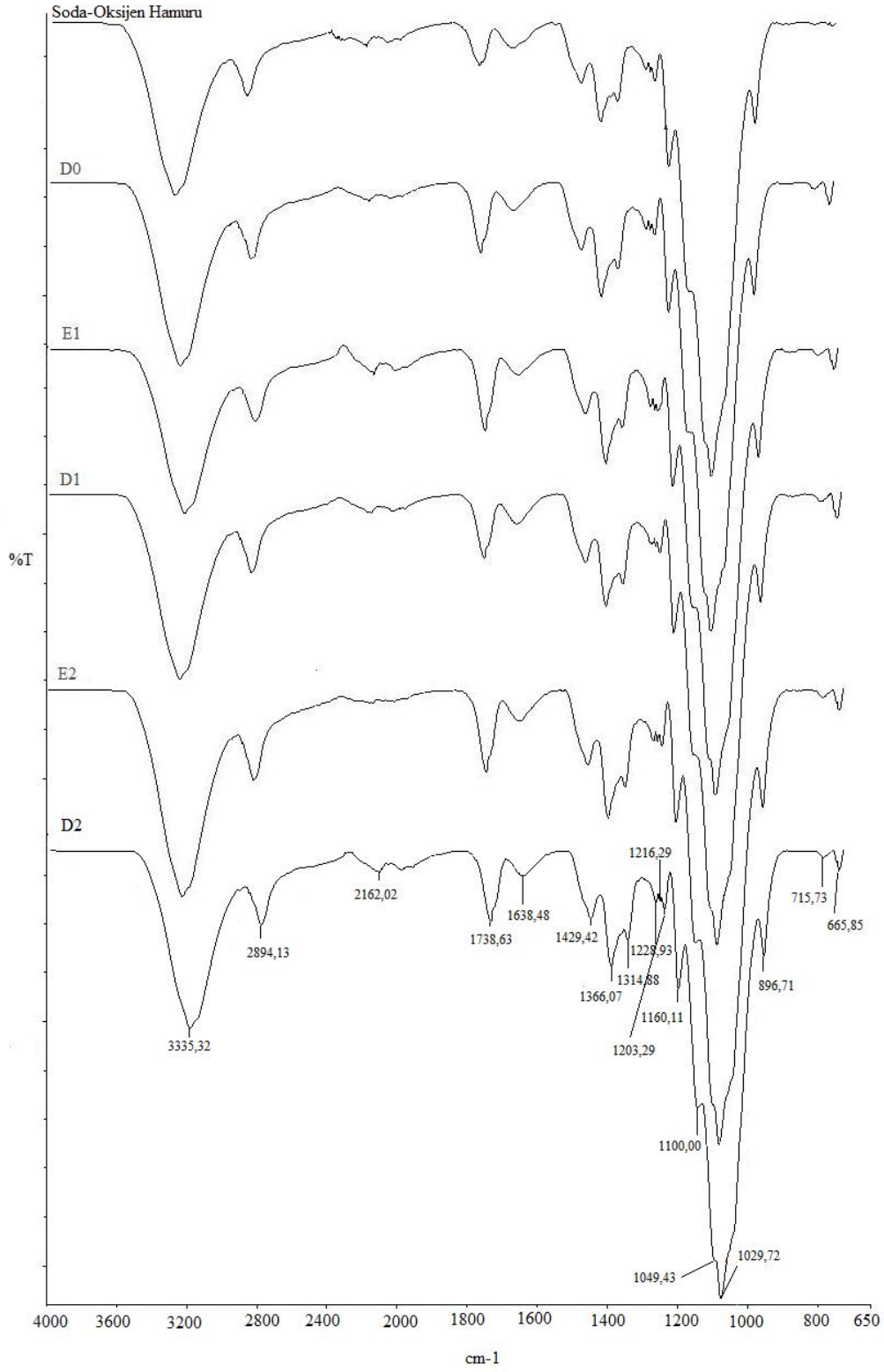
Şekil 25. Ağartılmamış ve A, O, Pa₁, Q-P ve Pa₂ kademeleri ile ağartılmış alkali-süfit hamurunun infrared spektrasi



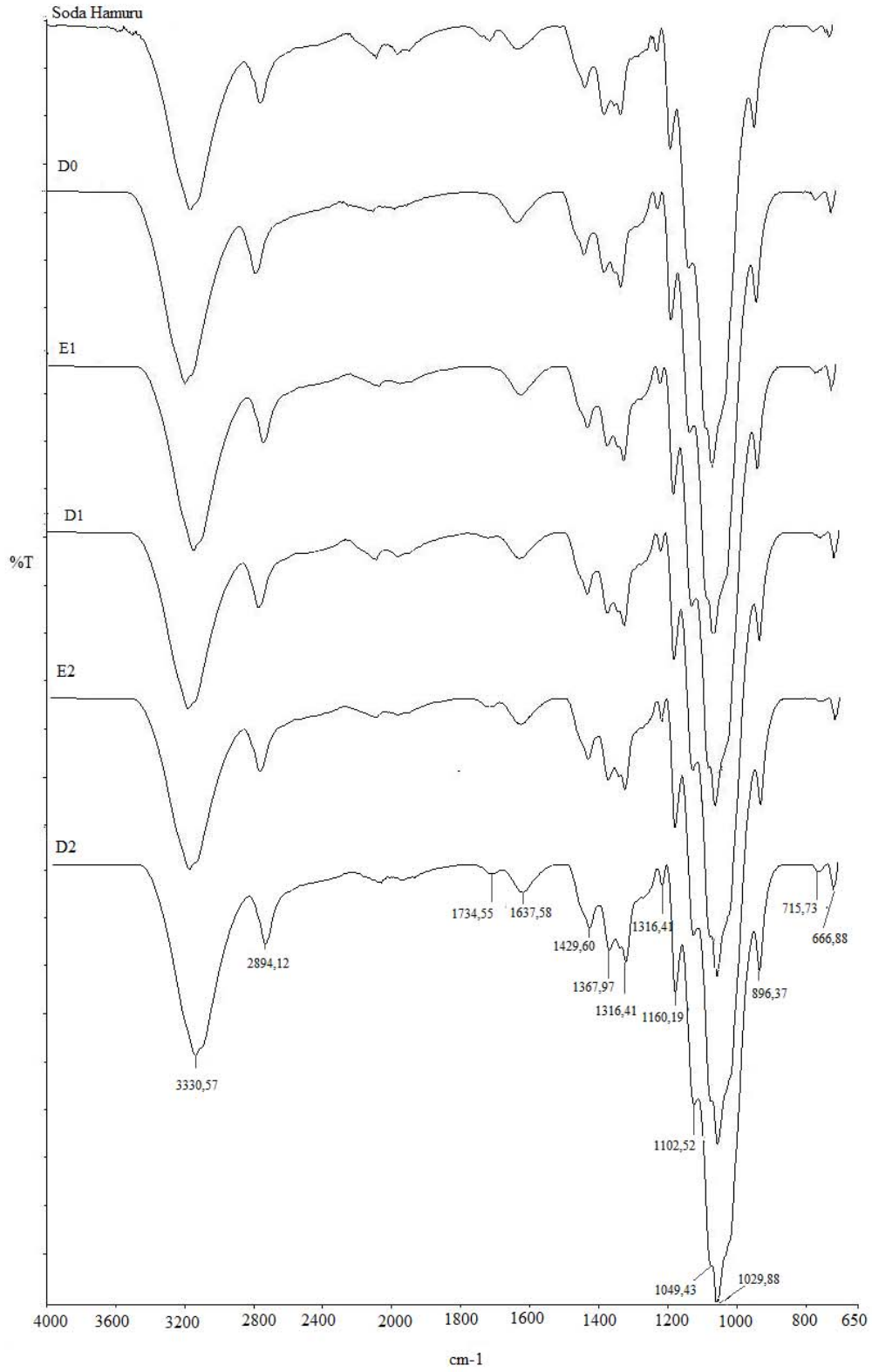
Şekil 26. Ağartılmamış ve A, O, Pa₁, Q-P ve Pa₂ kademeleri ile ağartılmış alkali-süfit- AQ hamurunun infrared spektrası

3.4.2.2.2. ECF Yöntemine Göre ATR-FTIR Analizine Ait Bulgular

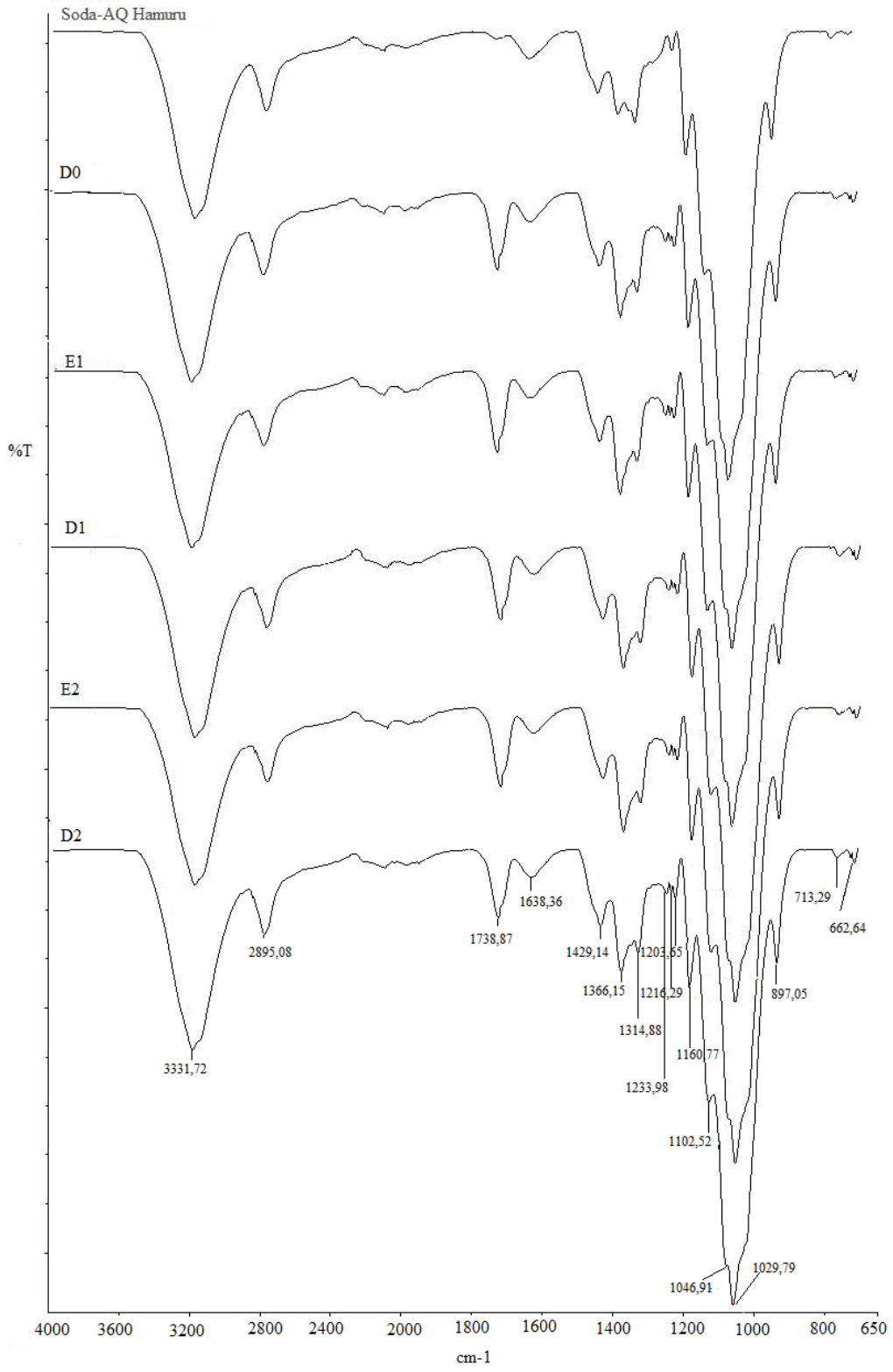
Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ hamurlarının ECF ağartma dizini ile ağartılmasında, her hamur türü için D₀, E₁, D₁, E₂ ve D₂ ağartma kademeleri ardından hamurların IR spektroskopileri sırayla Şekil 27, Şekil 28, Şekil 29, Şekil 30 ve Şekil 31’de gösterilmiştir.



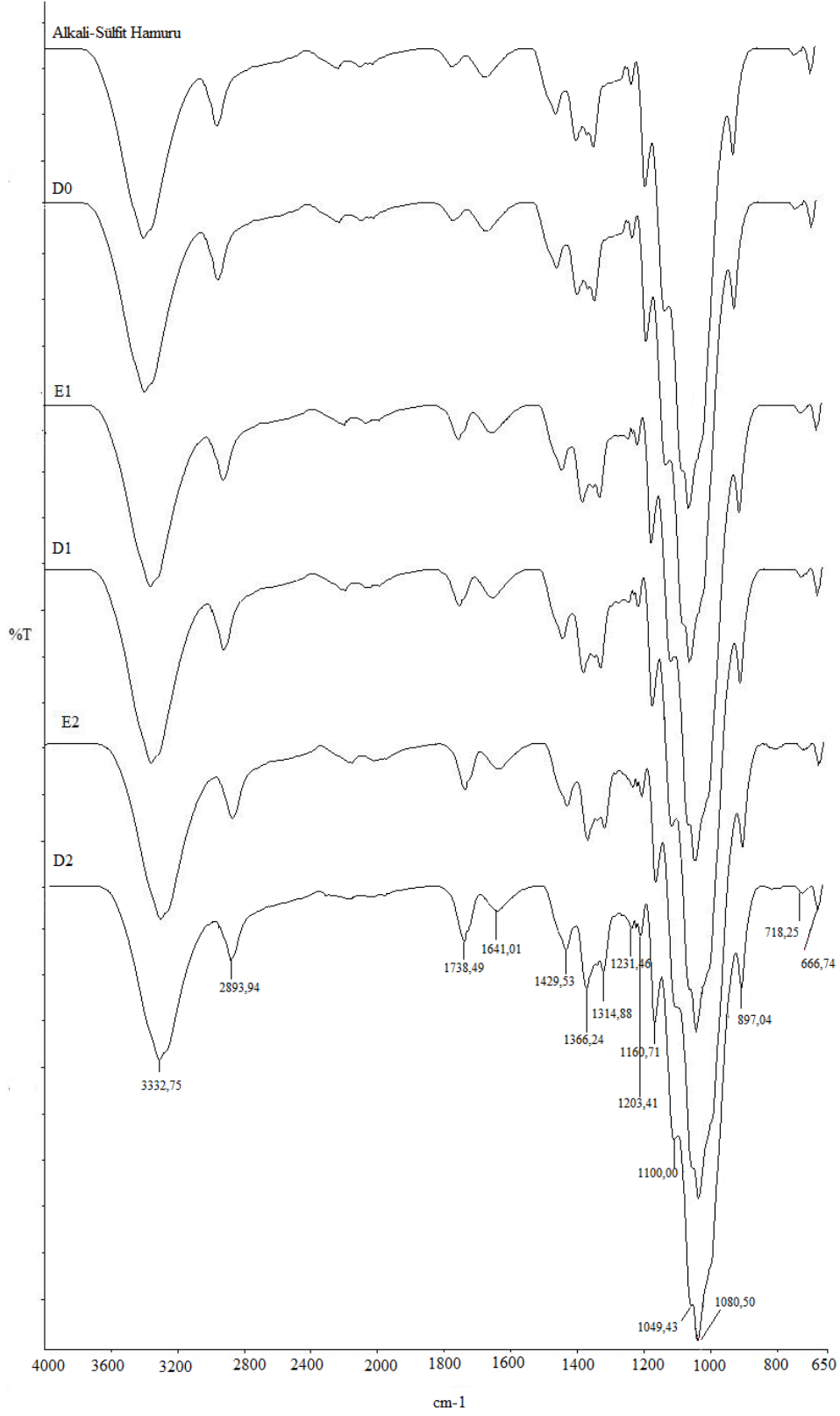
Şekil 27. Ağartılmamış ve D₀, E₁, D₁, E₂ ve D₂ kademeleri ile ağartılmış soda-oksijen hamurunun infrared spektrası



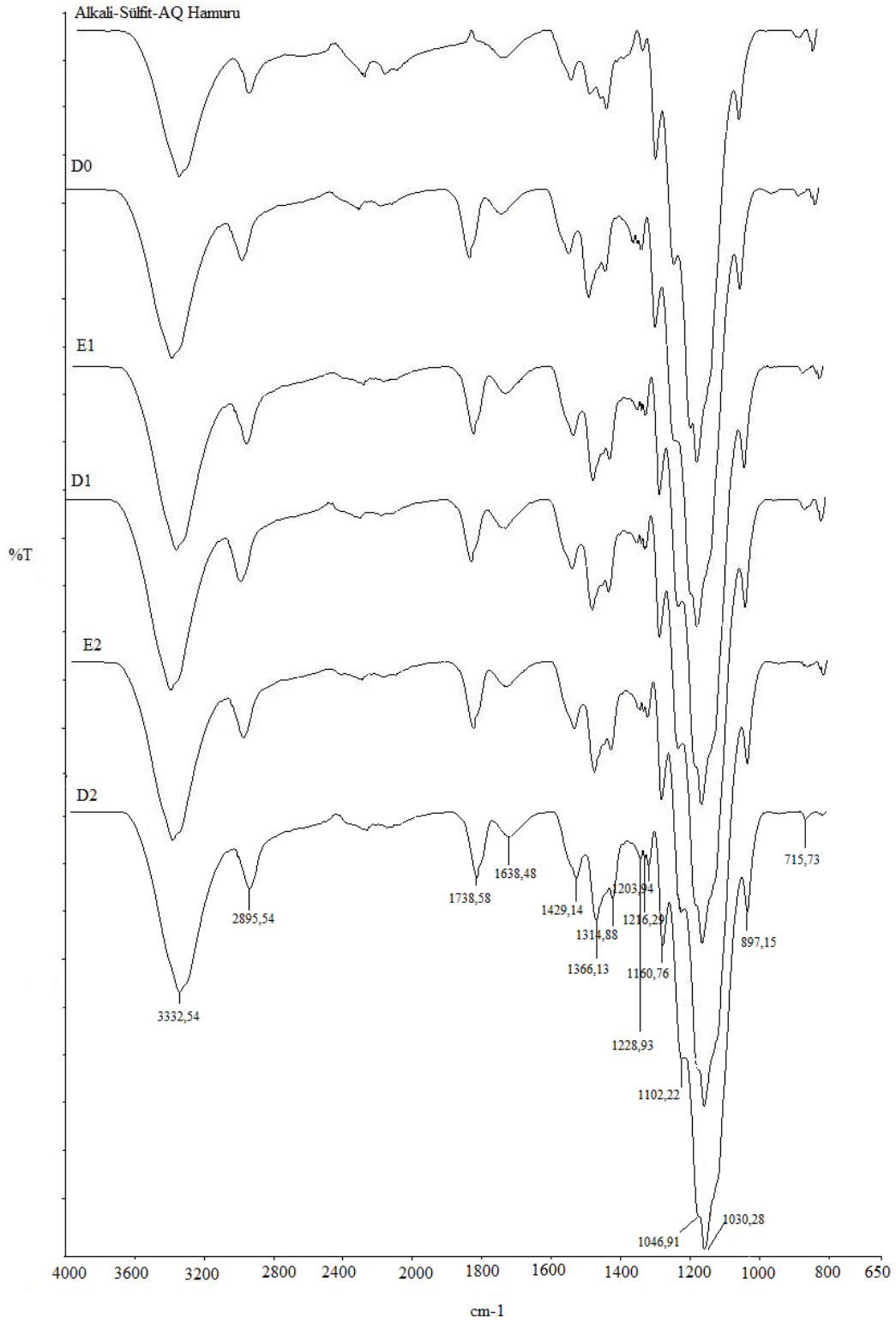
Şekil 28. Ağartılmamış ve D₀, E₁, D₁, E₂ ve D₂ kademeleri ile ağartılmış soda hamurunun infrared spektrasi



Şekil 29. Ağartılmamış ve D₀, E₁, D₁, E₂ ve D₂ kademeleri ile ağartılmış soda-AQ hamurunun infrared spektrası



Şekil 30. Ağartılmamış ve D₀, E₁, D₁, E₂ ve D₂ kademeleri ile ağartılmış alkali-sülfite hamurunun infrared spektrası



Şekil 31. Ağartılmamış ve D₀, E₁, D₁, E₂ ve D₂ kademeleri ile ağartılmış alkali-süfit-AQ hamurunun infrared spektrası

3.4.2.3. TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılan Hamurların (50 °SR) Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulgular

Buğday sapsarından Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfıt ve Alkali-Sülfıt-AQ yöntemleri ile elde edilen hamurların TCF ve ECF yöntemleri ile ağartılmalarından sonra 10000 ve 30000 devirde olmak üzere sabit tutulan iki farklı dövme kademelerinde dövme işlemine uğratılmıştır. Hamur türlerinin her biri için ağartma işleminden önce ve TCF-ECF ağartma işlemlerinden sonra sabit dövme kademelerinde kazandıkları serbestlik dereceleri, ile dövülmeden ve dövüldükten sonra yapılan test kağıtları üzerinde belirlenen kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi, parlaklık değerleri, baskı opaklığı, sarılık ve beyazlık değerleri, gramaj, kalınlık, yoğunluk ve hacimlilik değerlerine ait bulgular Ek Tablolar bölümünde verilmiştir.

TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurların her biri için fiziksel ve optik özelliklerin karşılaştırılması amacıyla çoğu literatürde standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR° serbestlik derecesi seçilerek enterpolasyon yoluyla bu serbestlik derecesine karşılık gelen önemli fiziksel ve optik özellikler Tablo 41’de gösterilmiştir.

Tablo 41. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ağartılmadan, ECF ve TCF ağartmaları sonrasında yapılan test kağıtlarının 50 SR° deki bazı özellikleri

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Fiziksel Özellikler										Optik Özellikler			
		Kopma Uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa.m ² .g ⁻¹)	Yırılma İndisi (mN.m ² .g ⁻¹)	Kalınlık (mikron)	Gramaj (gr/m ²)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Hacimlilik (cm ³ /gr)	Parlaklık (%)	Opaklık (%)	Beyazlık (%)	Sarılık (%)			
Soda-Oksijen	Ağartılmamış	\bar{X} 7,99	5,04	2,86	85,40	70,09	0,82	1,22	40,08	82,06	59,70	40,80			
	δ 0,34	0,37	0,43	2,68	2,87	1,07	0,93	0,81	0,93	0,32	0,49				
	TCF	\bar{X} 6,78	4,71	4,26	81,39	69,86	0,86	1,17	74,81	68,79	82,20	19,10			
	δ 0,41	0,22	0,36	2,52	2,86	1,13	0,88	0,12	1,17	0,19	0,81				
	ECF	\bar{X} 6,98	4,61	4,59	80,75	70,35	0,87	1,15	81,86	65,83	84,67	3,52			
	δ 0,50	0,23	0,83	4,71	2,13	0,45	2,21	0,35	1,06	0,17	0,45				
Soda	Ağartılmamış	\bar{X} 7,65	5,71	4,16	93,50	69,57	0,74	1,34	38,22	92,57	45,47	42,63			
	δ 0,30	0,11	0,85	2,65	4,55	1,72	0,58	0,45	0,99	0,99	1,48				
	TCF	\bar{X} 6,63	4,39	4,71	85,78	70,32	0,82	1,22	78,23	69,30	82,93	16,80			
	δ 0,29	0,05	0,13	0,38	2,43	6,39	0,16	0,33	0,67	0,18	0,43				
	ECF	\bar{X} 7,34	4,93	4,17	82,66	73,61	0,89	1,12	82,31	63,71	88,98	2,98			
	δ 0,06	0,24	0,07	5,85	4,48	0,77	1,31	0,13	3,46	0,02	0,37				
Soda-AQ	Ağartılmamış	\bar{X} 6,79	4,82	4,27	90,56	70,22	0,78	1,29	33,86	89,55	48,44	39,80			
	δ 0,20	0,05	0,39	3,71	1,46	0,39	2,54	0,37	0,75	0,49	0,36				
	TCF	\bar{X} 4,66	4,02	5,20	89,80	71,98	0,80	1,25	80,54	77,11	84,10	13,82			
	δ 0,12	0,03	0,30	0,77	0,46	0,60	1,67	0,72	0,50	0,06	1,03				
	ECF	\bar{X} 7,56	5,10	3,21	83,11	73,19	0,88	1,14	81,67	62,17	87,69	4,52			
	δ 0,51	0,32	0,58	3,13	2,44	0,78	1,28	0,14	0,74	0,14	0,20				

Tablo 41'in devamı

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Fiziksel Özellikler										Optik Özellikler			
		Kopma Uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa.m ² .g ⁻¹)	Yırtılma İndisi (mN.m ² .g ⁻¹)	Kalınlık (mikron)	Gramaj (gr/m ²)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Hacimlilik (cm ³ /gr)	Parlaklık (%)	Opaklık (%)	Beyazlık (%)	Sarılık (%)			
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	\bar{X}	5,68	3,73	3,74	94,06	71,02	0,76	1,32	47,63	83,16	63,00	28,90		
		δ	0,29	0,17	0,28	1,86	4,24	2,28	0,44	10,10	1,04	0,82	1,00		
	TCF	\bar{X}	5,20	3,35	4,09	92,57	71,58	0,77	1,29	79,26	74,66	85,20	13,04		
		δ	0,15	0,30	0,62	1,95	3,52	1,81	0,55	0,18	1,32	0,17	0,66		
	ECF	\bar{X}	6,86	4,37	3,88	85,71	70,61	0,82	1,21	86,26	67,80	88,37	2,69		
		δ	0,42	0,23	0,05	1,44	0,87	1,60	0,66	0,45	0,72	0,18	0,39		
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	\bar{X}	5,25	3,88	3,22	95,29	69,85	0,73	1,36	52,76	82,02	63,99	31,09		
		δ	0,30	0,08	0,18	2,84	1,30	0,46	2,18	0,28	0,98	0,10	1,11		
	TCF	\bar{X}	4,97	3,44	3,85	89,40	70,97	0,79	1,26	81,66	74,11	87,82	11,23		
		δ	0,80	0,17	0,59	3,55	3,26	0,92	1,09	0,71	1,01	0,11	0,16		
	ECF	\bar{X}	5,93	4,16	3,66	89,23	70,65	0,79	1,26	83,13	71,41	88,49	5,12		
		δ	0,37	0,21	0,39	2,81	2,61	0,93	1,08	0,35	0,86	0,06	0,32		

3.4.2.4. Hamur Türü ve Ağartma Yöntemlerine Göre İstatistik Analizlere Ait Bulgular

3.4.2.4.1. Basit Varyans Analizi

Ağartma yöntemine göre hamur türünün kağıtların kopma, patlama, yırtılma ve parlaklık değerleri üzerine etkisinin önemli olup olmadığını belirlemek amacıyla hem TCF hem de ECF ağartma yöntemleri için ayrı ayrı yapılan basit varyans analizine ait sonuçlar ayrı ayrı başlıklar altında verilmiştir.

3.4.2.4.1.1. Kopma Uzunluğu İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları

Hamur türünün kağıdın kopma uzunluğu üzerine etkilerinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığını saptamak için her iki ağartma türü için ayrı ayrı basit varyans analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 42’de gösterilmiştir.

Tablo 42. TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin kopma uzunluğu üzerine etkisine ilişkin basit varyans analizi sonuçları

Ağartma Tipi	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Derecesi
TCF	Gruplar Arası	27,298	4	6,825	36,558	***
	Gruplar İçi	5,600	30	0,187		
	Toplam	32,898	34			
ECF	Gruplar Arası	10,918	4	2,729	16,589	***
	Gruplar İçi	4,936	30	0,165		
	Toplam	15,853	34			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre hamur türleri arasında kağıdın kopma uzunluğu değerleri bakımından %5 önem düzeyi ile anlamlı istatistiksel farklılıklar saptanmıştır. Kopma uzunluğu değerleri arasındaki farklılığın kaynağını belirlemek amacıyla TCF ve ECF ağartmalarına ayrı ayrı Duncan testi yapılmış ve homojenlik grupları Tablo 43’de verilmiştir.

Tablo 43. TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin kopma uzunluğu üzerine etkisine ilişkin Duncan Testi sonuçları

Ağartma Tipi	Hamur Tipi	Homojenlik Grupları			
		1	2	3	4
TCF	Soda-AQ	4,6600 (C)			
	Alkali-Sülfite-AQ	4,9671 (C)	4,9671 (B)		
	Alkali-Sülfite		5,1957 (B)		
	Soda			6,6300 (A)	
	Soda-Oksijen			6,7848 (A)	
		Homojenlik Grupları			
		1	2	3	4
ECF	Alkali-Sülfite-AQ	5,9343 (D)			
	Alkali-Sülfite		6,8557 (C)		
	Soda-Oksijen		6,9800 (C)	6,9800 (B)	
	Soda			7,3386 (B)	7,3386 (A)
	Soda-AQ				7,5571 (A)
Harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.					

3.4.2.4.1.2. Patlama İndisi İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları

Hamur türünün kağıdın patlama indisi üzerine etkilerinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığını saptamak için her iki ağartma türü için ayrı ayrı basit varyans analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 44’de verilmiştir.

Tablo 44. TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin patlama indisi üzerine etkisine ilişkin basit varyans analizi sonuçları

Ağartma Tipi	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Derecesi
TCF	Gruplar Arası	10,354	4	2,588	80,542	***
	Gruplar İçi	0,964	30	0,032		
	Toplam	11,318	34			
ECF	Gruplar Arası	4,178	4	1,045	16,821	***
	Gruplar İçi	1,863	30	0,062		
	Toplam	6,041	34			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre, hamur türleri arasında kağıdın patlama indisi değerleri bakımından %5 önem düzeyi ile anlamlı istatistiksel farklılıklar saptanmıştır. Patlama indisi değerleri arasındaki farklılığın kaynağını belirlemek amacıyla TCF ve ECF ağartmalarına ayrı ayrı Duncan testi yapılmış ve homojenlik grupları Tablo 45’de verilmiştir.

Tablo 45. TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin patlama indisi üzerine etkisine ilişkin Duncan Testi sonuçları

Ağartma Tipi	Hamur Tipi	Homojenlik Grupları			
		1	2	3	4
TCF	Alkali-Sülfite	3,3271 (D)			
	Alkali-Sülfite-AQ	3,4429 (D)			
	Soda-AQ		4,0243 (C)		
	Soda			4,4229 (B)	
	Soda-Oksijen				4,7329 (A)
		Homojenlik Grupları			
		1	2	3	
ECF	Alkali-Sülfite-AQ	4,1586 (C)			
	Alkali-Sülfite	4,3686 (C)	4,3686 (B)		
	Soda-Oksijen		4,6300(B)		
	Soda				4,9271 (A)
	Soda-AQ				5,0971(A)
Harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.					

3.4.2.4.1.3. Yırtılma İndisi İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları

Hamur türünün kağıdın yırtılma indisi üzerine etkilerinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığını saptamak için ayrı ayrı basit varyans analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 46’da gösterilmiştir.

Tablo 46. TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin yırtılma indisi üzerine etkisine ilişkin basit varyans analizi sonuçları

Ağartma Tipi	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Derecesi
TCF	Gruplar Arası	7,474	4	1,869	14,537	***
	Gruplar İçi	3,856	30	0,129		
	Toplam	11,330	34			
ECF	Gruplar Arası	7,530	4	1,882	15,448	***
	Gruplar İçi	3,656	30	0,122		
	Toplam	11,185	34			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre hamur türleri arasında kağıdın yırtılma indisi değerleri bakımından %5 önem düzeyi ile anlamlı istatistiksel farklılıklar saptanmıştır. Yırtılma indisi değerleri arasındaki farklılığın kaynağını belirlemek amacıyla TCF ve ECF ağartmalarına ayrı ayrı Duncan testi yapılmış ve homojenlik grupları Tablo 47’de verilmiştir.

Tablo 47. TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin yırtılma indisi üzerine etkisine ilişkin Duncan Testi sonuçları

Ağartma Tipi	Hamur Tipi	Homojenlik Grupları			
		1	2	3	
TCF	Alkali-Sülfite-AQ	3,8671 (C)			
	Alkali-Sülfite	4,2057 (C)			
	Soda-Oksijen	4,2600 (C)			
	Soda		4,7100 (B)		
	Soda-AQ				5,2014 (A)
		Homojenlik Grupları			
		1	2	3	4
ECF	Soda-AQ	3,2086 (D)			
	Alkali-Sülfite-AQ		3,6786 (C)		
	Alkali-Sülfite		3,8786 (C)	3,8786 (B)	
	Soda			4,1686 (B)	
	Soda-Oksijen				4,5900 (A)

Harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.

3.4.2.4.1.4. Parlaklık Değeri İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları

Hamur türünün kağıdın parlak değeri üzerine etkilerinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığını saptamak için her iki ağartma türü için ayrı varyans analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 48’de verilmiştir.

Tablo 48. TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin parlaklık değeri üzerine etkisine ilişkin basit varyans analizi sonuçları

Ağartma Tipi	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	nem Derecesi
TCF	Gruplar Arası	192.867	4	48.217	204.138	***
	Gruplar İçi	7.086	30	.236		
	Toplam	199.953	34			
ECF	Gruplar Arası	109,842	4	27,460	159,050	***
	Gruplar İçi	5,180	30	0,173		
	Toplam	115,021	34			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre, hamur türleri arasında kağıdın parlak değerleri bakımından, %5 önem düzeyi ile anlamlı istatistiksel farklılıklar saptanmıştır. Parlaklık değerleri arasındaki farklılığın kaynağını belirlemek amacıyla ağartma türüne göre ayrı olarak Duncan testi yapılmış ve homojenlik grupları Tablo 49’da verilmiştir.

Tablo 49. TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurlara ait test kağıtlarında hamur türü değişkenlerinin parlaklık değeri üzerine etkisine ilişkin Duncan Testi sonuçları

Ağartma Tipi	Hamur Tipi	Homojenlik Grupları				
		1	2	3	4	5
TCF	Soda-Oksijen	74,8129 (E)				
	Soda		78,2314 (D)			
	Alkali-Sülfite			79,2557 (C)		
	Soda-AQ				80,5371(B)	
	Alkali-Sülfite-AQ					81,6557 (A)
		Homojenlik Grupları				
		1	2	3		
ECF	Alkali-Sülfite-AQ	81,6557 (C)				
	Soda-AQ	81,6686 (C)				
	Soda-Oksijen	81,8557 (C)		81,8557 (B)		
	Soda			82,3086 (B)		
	Alkali-Sülfite					86,2614 (A)
Harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.						

3.4.2.4.2. Hamur Türleri İçin Man-Whitney U Testine Ait Bulgular

Tüm hamur türlerini hem TCF hem de ECF ağartmalarından elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların kopma, patlama, yırtılma ve parlaklık özelliklerine etkisini araştırmak üzere iki ortalama arasındaki farkın önemlilik testi olan İndependent T-testinin non-parametrik karşılığı olan Man-Whitney U-testi yapılmıştır. Yapılan testler sonucu belirlenen bulgular hamur türlerine göre ayrı ayrı başlıklar altında verilmiştir.

3.4.2.4.2.1. Soda-Oksijen Hamuru İçin Man-Whitney U Testine Ait Bulgular

Soda-Oksijen hamurunun ağartılmasında kullanılan TCF ve ECF ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri açısından istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan Man-Whitney U Testine ait sonuçlar Tablo 50’de yer almaktadır.

Tablo 50. Soda-oksijen hamuru için ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri arasındaki ilişkiye ait Man-Whitney U Testi sonuçları

	Kağıt özellikleri			
	Kopma Uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa.m ² .g ⁻¹)	Yırtılma indis (mN.m ² /g)	Parlaklık (%)
Mann-Whitney U	15,500	19,500	16,000	0,000
Wilcoxon W	43,500	47,500	44,000	28,000
Z	-1,151	-,646	-1,086	-3,130
Önem düzeyi (çift yönlü)	0,250	0,518	0,277	0,002

3.4.2.4.2.2. Soda Hamuru için Man-Whitney U Testine Ait Bulgular

Soda hamurunun ağartılmasında kullanılan TCF ve ECF ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri açısından istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan Man-Whitney U Testine ait sonuçlar Tablo 51’de yer almaktadır.

Tablo 51. Soda hamuru için ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri arasındaki ilişkiye ait Man-Whitney U Testi sonuçları

	Kağıt özellikleri			
	Kopma Uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa.m ² .g ⁻¹)	Yırtılma indis (mN.m ² /g)	Parlaklık (%)
Mann-Whitney U	0,000	1,000	0,000	0,000
Wilcoxon W	28,000	29,000	28,000	28,000
Z	-3,130	-3,006	-3,130	-3,134
Önem düzeyi (çift yönlü)	0,002	0,003	0,002	0,002

3.4.2.4.2.3. Soda-AQ Hamuru İçin Man-Whitney U Testine Ait Bulgular

Soda-AQ hamurunun ağartılmasında kullanılan TCF ve ECF ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri açısından istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan Man-Whitney U Testine ait sonuçlar Tablo 52’de yer almaktadır.

Tablo 52. Soda-AQ hamuru için ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri arasındaki ilişkiye ait Man-Whitney U Testi sonuçları

	Kağıt özellikleri			
	Kopma Uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa.m ² .g ⁻¹)	Yırtılma indis (mN.m ² /g)	Parlaklık (%)
Mann-Whitney U	0,000	0,000	0,000	0,000
Wilcoxon W	28,000	28,000	28,000	28,000
Z	-3,134	-3,134	-3,134	-3,130
Önem düzeyi (çift yönlü)	0,002	0,002	0,002	0,002

3.4.2.4.2.4. Alkali-Sülfid Hamuru İçin Man-Whitney U Testine Ait Bulgular

Alkali-Sülfid hamurunun ağartılmasında kullanılan TCF ve ECF ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri açısından istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan Man-Whitney U Testine ait sonuçlar Tablo 53’de yer almaktadır.

Tablo 53. Alkali-sülfid hamuru için ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri arasındaki ilişkiye ait Man-Whitney U Testi sonuçları

	Kağıt özellikleri			
	Kopma Uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa.m ² .g ⁻¹)	Yırtılma indis (mN.m ² /g)	Parlaklık (%)
Mann-Whitney U	0,000	0,000	7,000	0,000
Wilcoxon W	28,000	28,000	35,000	28,000
Z	-3,151	-3,137	-2,239	-3,137
Önem düzeyi (çift yönlü)	0,002	0,002	0,025	0,002

3.4.2.4.2.5. Alkali-Sülfid-AQ Hamuru İçin Man-Whitney U Testine Ait Bulgular

Alkali-Sülfid-AQ hamurunun ağartılmasında kullanılan TCF ve ECF ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri açısından istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan Man-Whitney U Testine ait sonuçlar Tablo 54’de yer almaktadır.

Tablo 54. Alkali-sülfite-AQ hamuru için ağartma yöntemleri arasında hamurun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ve parlaklık değerleri arasındaki ilişkiye ait Man-Whitney U Testi sonuçları

	Kağıt özellikleri			
	Kopma Uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa.m ² .g ⁻¹)	Yırtılma indisi (mN.m ² /g)	Parlaklık (%)
Mann-Whitney U	3,000	0,000	16,000	0,000
Wilcoxon W	31,000	28,000	44,000	28,000
Z	-2,747	-3,134	-1,086	-3,130
Asymp. Sig. (2-tailed)	0,006	0,002	0,277	0,002

4. İRDELEME

4.1. Araştırma Materyalinin Kimyasal ve Morfolojik Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

4.1.1. Hammaddenin Lif Morfolojisine ve Lif Boyut İlişkilerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Bulgular kısmında, Tablo 20’de hammadde olarak kullanılan buğday sapı liflerinin morfolojik yönden incelenmesi sonrasında belirlenen lif boyutları verilmiştir. Bilindiği üzere lif uzunluğu arttıkça kağıt üretimi sırasında yan yana gelen iki lif arasındaki bağ yapma olasılığı artacağından kağıdın yırtılma direnci artış gösterir (Dadswell ve Watson, 1962). Çok uzun lifler katlanarak kümelenme oluşturabilirler. Buğday sapsarı kısa liflerden oluştuğu için normal koşullarda kümelenme olmaz. Lif uzunluğunun artması keçeleşme oranını olumlu yönde etkiler. Keçeleşme oranının yüksekliği kağıt sağlamlığını, özellikle de yırtılma direncini etkileyen önemli özelliklerden biridir (Bostancı, 1987). Çoğu iğne yapraklı ağaç liflerinde keçeleşme oranı 100’ün üzerindedir. Yapraklı ağaç ve yıllık bitki lifleri ise nadiren 70’in üzerine çıkabilir (Kırcı, 2000). Tablo 20’de görüldüğü üzere yapılan ölçümler sonucu hesaplanan keçeleşme oranı 80,89 olarak bulunmuş olup bu sonuca göre buğday sapsarı liflerinden üretilen kağıtların direnç özelliklerinin, özellikle de yırtılma direncinin çok düşük olmayacağı açıktır.

Elastiklik katsayısı liflerin esnekliği ile alakalıdır. Çalışmada kullandığımız buğday sapı liflerinin elastiklik katsayısı 23,98 olarak bulunmuş olup 30 değerinden daha düşük olduğu için rijit sınıfa girmektedir. Esneklik az olduğundan lifler yeterince yassılaşırlar, lif kesilmesi artar, saçaklanma azalır ve bunun sonucunda bağ oluşumu zayıflar (Suchsland ve Woodson, 1986).

Katılık katsayısı yükseldikçe kağıdın direnç özelliklerinden özellikle kopma ve patlama olumsuz yönde etkilenmektedir. Literatürde buğday sapsarı için katılık katsayısı ortalama 31,43 olarak bulunmuştur (Eroğlu, 1990). Çalışmada kullanılan buğday sapı için katılık katsayısı 38,01 olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca hesaplamalar sonucu çalışmada kullandığımız buğday sapsarının runkel oranı 3,17 olarak tespit edilmiştir. Runkel oranı 1’den büyük olduğu için buğday sapsarı lifleri

kalın çeperli sınıfına girmektedir. Kalın çeperli lifler dövmeğe karşı olumsuz cevap verirler. Bu durum kağıdın preslenmesinde, liflerin yassılaştırmasının zorluğu şeklinde kendini gösterir (Gençer v.d., 2010).

Lif boyut ilişkileri, hammadde olarak kullanılan buğday sapları ile bu hammaddeden üretilecek hamurların özellikleri hakkında yalnızca yüzeysel bir fikir vermektedir. Çünkü kağıt hamuru üretim aşamalarında lifler hem kimyasal olarak hem de mekanik olarak hasara uğramakta ve orijinal yapısını büyük ölçüde kaybetmektedir. Bu nedenle sağlıklı karar verebilmek amacıyla hammaddenin kimyasal yapısı incelenmelidir.

4.1.2. Hammaddenin Kimyasal Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Daha önce bahsedilen standart metodlara uygun olarak yapılan ve “Bulgular” kısmında Tablo 21’de verilen kimyasal analiz sonuçları, literatürde verilen analiz sonuçları ile benzerlik göstermektedir (Robson ve Hague, 1993; Eroğlu, 1983; Deniz, 1994). Düşük oranlarda görülebilen oransal farklar, hammaddenin temin edildiği bölgenin farklı coğrafik özellikte olması, yetiştiği iklim koşullarının ve toprak özelliklerinin farklılık göstermesinden kaynaklanabilir (Rowell v.d., 1997). Bu çalışmada buğday saplarının pentozan içerikleri belirlenmemiştir ancak daha önce yapılan çalışmalar ışığında buğday saplarının pentozan içeriklerinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir (Eroğlu, 1983; Deniz, 1994; Karaoğlu, 1994). Pentozanlar dövme işlemini kolaylaştırdığı gibi belirli oranlarda kağıt hamuru içerisinde bulunduğu zaman hidrasyonu ve kağıdın direncini arttırmaktadır. Buğday sapının kolay dövülmesinin nedeni pentozan oranının yüksek olmasından ileri gelmektedir.

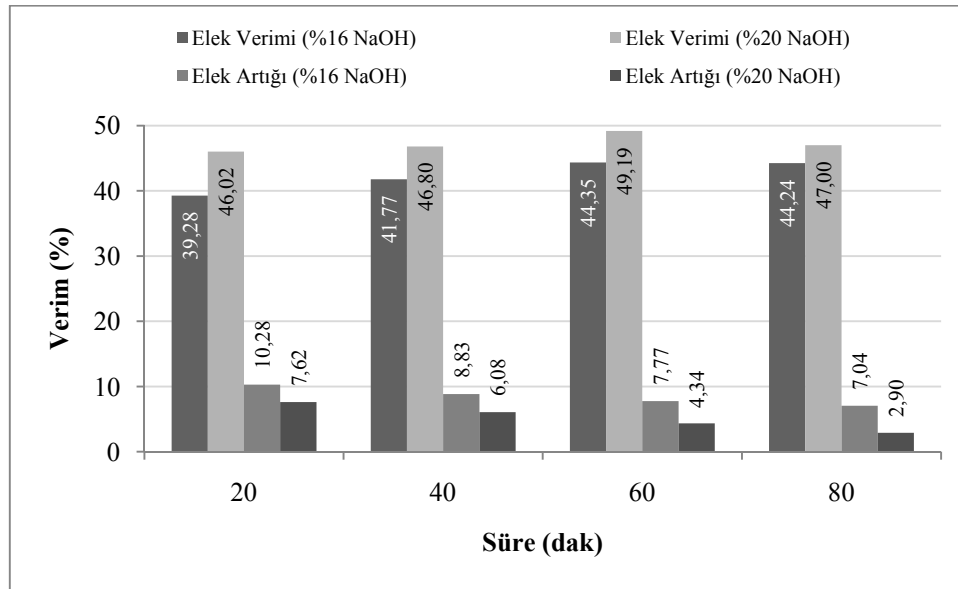
Ayrıca buğday saplarında doğal olarak bulunan silikatlar, geri kazanma sırasında bazı sorunlar çıkarıyor olsa da gerek pişirme işlemlerinde, özellikle Soda-Oksijen, gerek de pişirmeden sonraki ağartma işlemlerinde bazı avantajlar oluşturmaktadır. Çünkü Alkali yöntemlerle pişirme işlemleri ile silikatların tamamıyla hamurdan uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır. (Finell, 2003). Silikatlar oksijenin ve kullanılan diğer ağartıcı kimyasalların, karbohidratlar üzerine olan atağını önleyerek koruyucu etki yapmakta dolayısıyla ilave olarak kullanılan koruyucu bir madde miktarları azalmakta ya da kullanımına gerek kalmamaktadır (Deniz, 1994). Ayrıca üretilen kağıtların düzgün formasyon özelliklerine sahip olması ekin saplarında bulunan silikatların bazı teknik ve ekonomik avantajlarını oluşturmaktadır.

4.2. Buğday Saplarından Farklı Yöntemlerle Kağıt Hamuru Üretimlerinde En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi

4.2.1. Buğday Saplarından Soda-Oksijen Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretiminde En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi

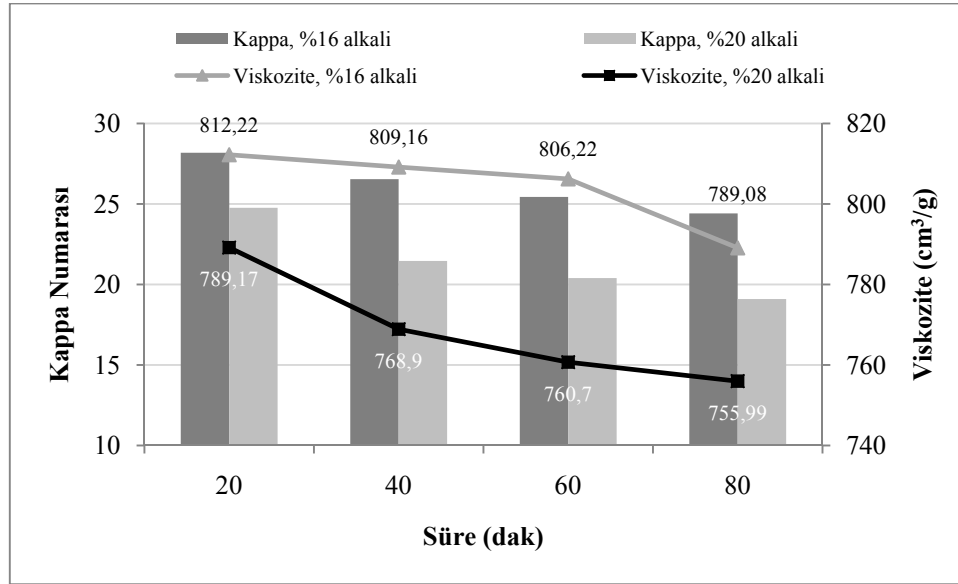
Buğday saplarından Soda-Oksijen (SO) yöntemi ile hamur üretiminde, en uygun pişirme koşullarının belirlenmesinde diğer faktörlere göre daha önemli olabileceği bilinen süre (dak) ve NaOH (%) oranı değiştirilerek gerçekleştirilen 8 adet pişirmenin kimyasal özellikleri Tablo 22’de yer almaktadır.

İlk 4 pişirmede alkali oranı %16 olarak sabit tutulmuş, işlem süresi 20, 40, 60 ve 80 dak olarak değiştirilmiştir. Süre artışına bağlı olarak her bir pişirme işleminin ardından elek artığı olarak kalan kısım alkali ve sıcaklığın etkisi ile birlikte pişerek elek verimine karışmaktadır. Alkali oranının %20’ye arttırıldığı diğer pişirmelerde, alkali oranının %16 olduğu pişirmelere göre elek verimi daha da artmış, elek artığı ise azalmıştır. Elek veriminde görülen bu ılımlı artış 60 dakikadan sonra giderek azalmaya başlamıştır. Bu durum Şekil 32’den de görülmektedir.



Şekil 32. Buğday saplarının soda-oksijen pişirmesinde alkali ve sürenin elenmiş ve elek artığı verimlerine etkisi

Alkali oranının ve sürenin artışına bağlı olarak hamurdaki lignin içeriği delignifikasyon reaksiyonlarına bağlı olarak azalmaktadır. Bu durum alkali ve süredeki değişime bağlı olarak kappa numarası ve viskozite değerlerinin değişimlerinin birlikte gösterildiği Şekil 33'den de görülmektedir.

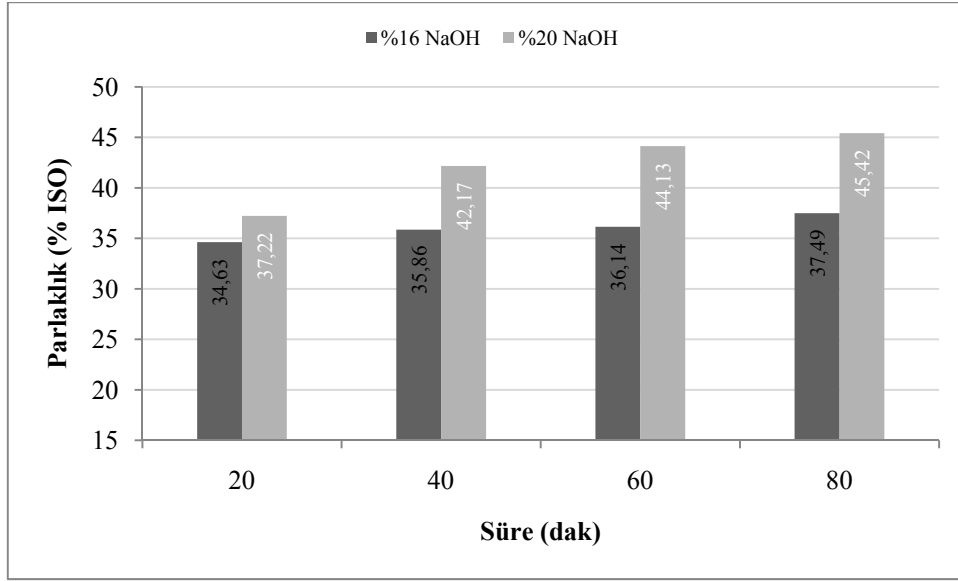


Şekil 33. Buğday saplarının soda-oksijen pişirmesinde alkali ve sürenin kappa numarası ve hamur viskozitesi üzerine etkisi

Grafikten görüleceği üzere gerek alkali oranının gerekse de pişirme süresinin arttırılmasına bağlı olarak hamur viskozitesinde dikkate değer bir kayıp söz konusudur. Bu durum, oksijen içerikli alkalen ortamlarda oluşan oksidatif bozunma reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Yüksek reaktivite özelliğine sahip, farklı türdeki birçok oksijen içerikli hidroksi radikallerinin, selüloz depolimerizasyonuna neden olmaktadır. Selüloz molekülünün oksitlenmesi ile molekül üzerinde zayıf noktalar oluşur. Reaksiyonun devamında zincir bu noktalardan kopar, sonuçta hamur viskozitesi ve selülozun polimerizasyon derecesi düşer (Gratzl, 1995; Van Heiningen ve Violette, 2003).

Daha önce bahsedildiği gibi, alkali oranının %20'ye arttırılması ile viskozite değerleri olumsuz etkileniyor olsa da en uygun pişirme koşullarının belirlenmesinde asıl hedeflenen hamur verimi ve hamur viskozitesinde önemli bir kayıp olmadan kappa numarasının mümkün olduğunca düşük hamurlar üretebilmektir. Bu yüzden Soda-Oksijen pişirmesi için %20 alkali en uygundur.

Alkali oranının %20 olarak sabit tutulup sürenin giderek arttırıldığı pişirmeler için sürenin artışına bağlı kalarak viskozite değerleri giderek azalmakta olduğu, elenmiş hamur veriminin ise 60 dakikaya kadar arttığı, daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı en uygun Soda-Oksijen pişirmesi için %20 NaOH oranı ve 60 dak pişirme süresi en uygundur.



Şekil 34. Buğday saplarının soda-oksijen pişirmesinde alkali ve sürenin hamurların parlaklık değerleri üzerine etkisi

Ayrıca ortamdaki oksijenin lignindeki kromoforik gruplarla verdiği reaksiyonun devam etmesi nedeniyle hamurun parlaklık değerleri de artmıştır (Şekil 34).

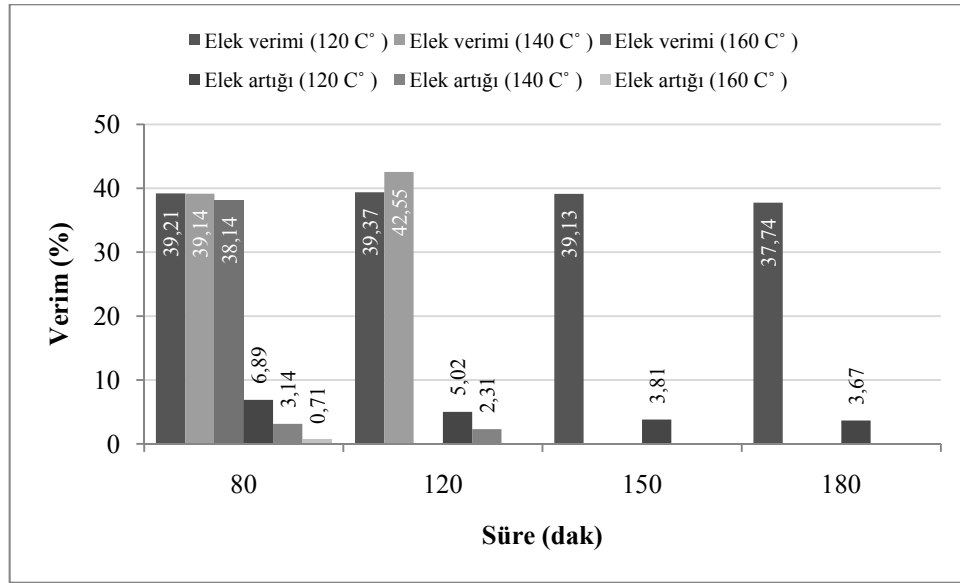
4.2.2. Buğday Saplarından Soda ve Soda-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi

Buğday saplarından Soda (S) ve Soda-AQ (S-AQ) yöntemleri ile hamur üretiminde, en uygun pişirme koşullarının belirlenmesinde diğer faktörlere göre daha önemli olabileceği bilinen sıcaklık (°C) ve süre değiştirilerek gerçekleştirilen 9 adet pişirmenin kimyasal özellikleri Tablo 23'de yer almaktadır.

İlk olarak Soda pişirmesi için sıcaklık 120 °C olarak sabit tutulup pişirme süreleri değiştirilmiştir. Tablo 23'de de görüldüğü üzere, 120 °C sıcaklıkta yapılan pişirmelerde sürenin kademeli olarak arttırılmasına rağmen kappa numarası yeteri kadar

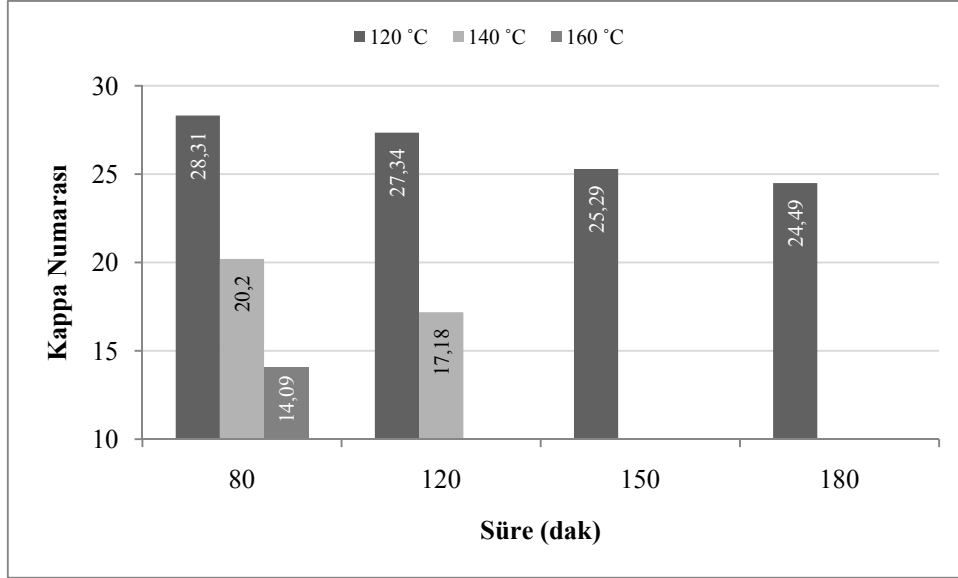
azaltılamamıştır. Bunun üzerine sıcaklığın arttırılmasına karar verilmiş, 140 °C' de 80 ve 120 dakika olmak üzere iki, son olarak da 160 °C' de 80 dakikada bir pişirme daha gerçekleştirilmiştir.

Şekil 35'den de görüldüğü üzere, sıcaklığın 120 °C' de sabit tutulduğu pişirmelerde, sürenin artışı ile hamur veriminin öncelikle zayıf oranda arttığı, sonra da yavaş şekilde azaldığı görülmektedir. Benzer gidişat sıcaklığın 140 °C'de olduğu durumlarda da görülmektedir. Bu durum liflere ayrılmanın artışı ile elek artığının hamur verimine katılması yanında daha çok alkale pişirmelerde görülen reabsorpsiyon reaksiyonları ile açıklanabilir (Fengel ve Wegener, 1984). Reabsorpsiyon reaksiyonları ile çözünür duruma geçen ksilan tekrardan lifler üzerine çökerek verimin artmasına neden olmaktadır (Roberts, 1996). Hamur verimi sürenin 80 dak'dan 120 dak'ya çıkarılması ile artış göstermiştir. Sonuç olarak iyi pişmeden dolayı elek artığının çok azalması nedeniyle hamur verimi açısından 140 °C sıcaklık, 120 dakikalık pişirme ile en yüksek değeri vermiştir.



Şekil 35. Buğday saplarının soda pişirmesinde süre ve sıcaklığın hamurların elenmiş verim ve elek artığı üzerine etkisi

Şekil 36'da sıcaklık ve süreye bağlı kalarak kapa numarasındaki değişim görülmektedir. Sıcaklık 120 °C' de sabit tutulduğunda, artan pişirme süresine bağlı olarak kapa numarası ılımlı şekilde azalmıştır.

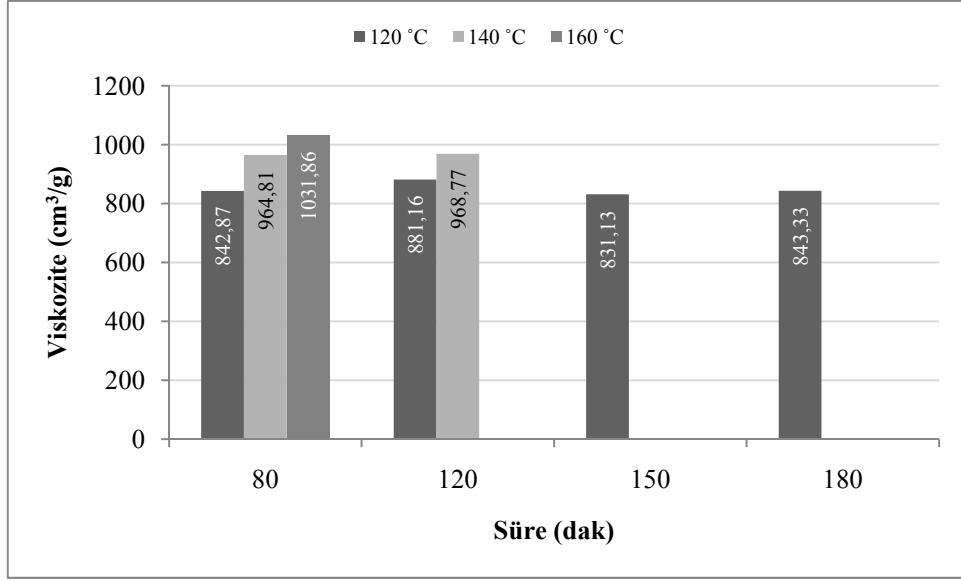


Şekil 36. Buğday saplarının soda pişirmesinde süre ve sıcaklığın hamurların kappa numarası üzerindeki etkisi

Ancak delignifikasyon işlemini ilerletmek, dolayısıyla kappa numarasını azaltmak amacıyla pişirme sıcaklığını arttırmaya karar verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere hem 80 dak hem de 120 dak pişirmelerde sıcaklığın artırılması ile kappa numarası azaltılabilmektedir.

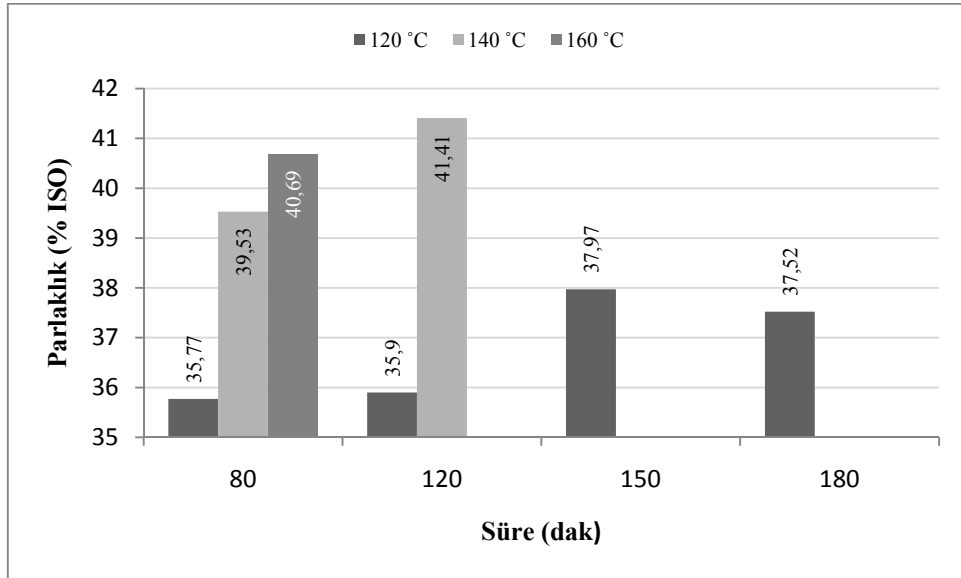
140 C° sıcaklıkta yapılan pişirmelerde pişirme süresi 80 dakikadan 120 dakikaya kadar uzatılarak kappa numarası ılımlı da olsa azaltılabilmektedir. Bundan sonraki süre artışlarında hamur verimi düşmeye başladığı için kappa numarası için de en uygun sürenin 120 dakika olduğu görülmektedir.

Tablo 23'deki viskozite değerleri incelenecek olursa, viskozite değerleri beklenenin tersi bir durumla önce artış sonrasında azalış eğilimi göstermektedir. Bu durum Şekil 37'den de görülmektedir. Sıcaklık veya süre artışı ile ortamdaki hemiselülozların uzaklaşmasına bağlı olarak selülozun viskozitesinde, dolayısıyla polimerizasyon dercesinde (DP) önce göreceli bir artışın olduğu, daha sonra selüloz molekülündeki degradasyona bağlı olarak viskozitenin tekrar azaldığı görülmektedir.



Şekil 37. Buğday saplarının soda pişirmesinde süre ve sıcaklığın hamurların viskozite değerleri üzerine etkisi

140 C° de 80 dakikalık pişirmeye kıyasla gerçekleştirilen 160 C° de 80 dakikalık pişirmede ise kapa numarasının yanı sıra elek verimi de azalmış, viskozitede ise artış görülmüştür. Belli ki hemiselülozların uzaklaştırılmasında yüksek sıcaklık daha etkilidir ve ortamda göreceli olarak daha fazla kalan selüloz, selülozun polimerizasyon derecesini arttırmıştır.



Şekil 38. Buğday saplarının soda pişirmesinde süre ve sıcaklığın hamurların parlaklık değerleri üzerine etkisi

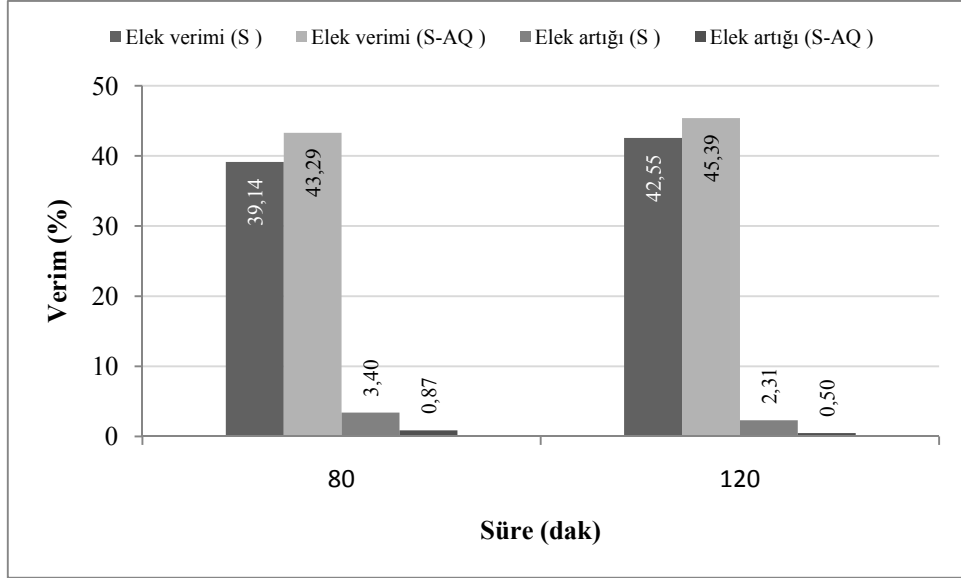
Şekil 38’de sıcaklık ve süreye bağlı olarak Soda pişirmesinde değişen parlaklık değerleri gösterilmektedir. En yüksek parlaklık değeri % 41,41 ISO değeri ile 140 °C sıcaklıkta ve 120 dakikada yapılan pişirme ile elde edilmiştir.

Sonuç olarak Soda pişirmesi için en uygun sıcaklığın 140°C, sürenin de 120 dakika olduğuna karar verilmiştir.

Alkalen ortamlarda bilinen en önemli degradasyon reaksiyonu selüloz zincirinin indirgen ucundaki monosakkarit ünitelerinin sırayla koparıldığı soyulma reaksiyonlarıdır. Soda pişirmelerine ilave edilen antrokinon (AQ), indirgen aldehit uç gruplarını alkaliye, dolayısıyla soyulma reaksiyonuna karşı kararlı aldonik asit uç gruplara oksitleyerek karbonhidratları korumakta ve lignin çözünürlüğünü arttırmaktadır. Bu sayede Soda yöntemi için sorun oluşturan birçok özellik AQ ilavesi ile iyileştirilebilir (Ingruber, 1982; Hedjazi v.d., 2008). Bilinen bu olumlu özelliklerinden dolayı Soda pişirmesi için seçilen en uygun sıcaklık değeri olan 140 C° de ortama AQ ilave edilerek 80 ve 120 dakika olmak üzere 2 farklı Soda-AQ pişirmesi gerçekleştirilmiştir.

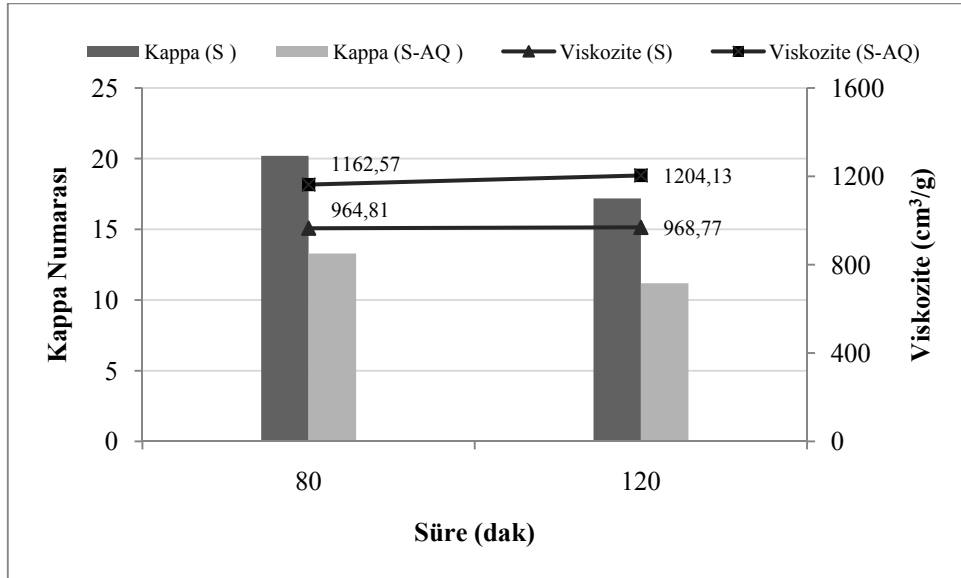
Tablo 23’den de görüleceği üzere her iki pişirme süresi için de AQ ilavesi ile kappa numarası azalırken hamurun verim ve viskozite değerleri artmaktadır. Soda hamurunun 80 dakikalık pişirmesinde, pişirme ortamına ilave edilen AQ ile verim değeri % 10,6 oranında artarken, 120 dakikalık pişirmesinde % 6,7 oranında artmaktadır. Bu durum Şekil 39’dan da görülmektedir. Ayrıca hem Soda hem de Soda-AQ hamurları için süre artışına bağlı olarak hamurların verimleri artmaktadır.

Soda-AQ hamurlarının verimlerinin Soda hamurundan daha yüksek olmasının nedeni AQ’nun karbonhidrat stabilizasyonunu sağlaması, dolayısıyla hamurdaki polisakkarit oranının artmasından kaynaklanmaktadır (Blain, 1992; Kırıcı, 2006; Gümüşkaya v.d., 2009).



Şekil 39. Soda-AQ pişirmesinde AQ ilavesine bağlı olarak değişen verim ve elek artığı değerleri

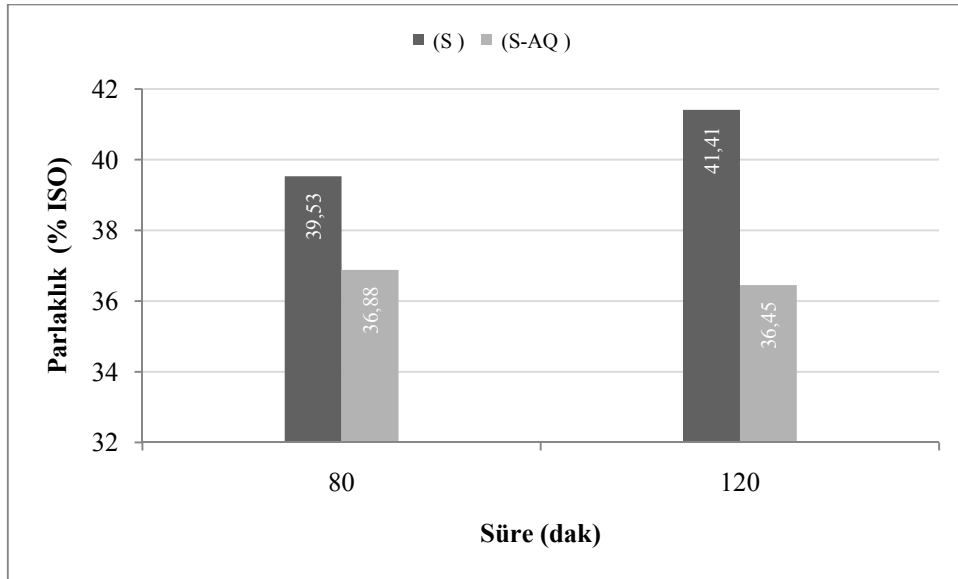
Şekil 40'ta 80 ve 120 dakikalık Soda pişirmeleri için AQ ilavesinin hamurların kapa numarası ve viskozitesindeki değişimleri birlikte verilmektedir. Soda-AQ hamurlarında polisakkarit stabilizasyonuna bağlı olarak viskozite artışı görülmektedir.



Şekil 40. Soda-AQ pişirmesinde AQ ilavesine bağlı olarak değişen kapa numarası ve viskozite değerleri

Soda-AQ hamurlarının kappa numaraları Soda hamurlarına göre daha düşüktür. Soda hamuruna AQ ilavesiyle 80 dakikalık pişirmede kappa numarasında %34,2 oranında azalma sağlanırken 120 dakikalık pişirmede %34,9 oranında azalma elde edilmiştir. Soda-AQ hamurlarının delignifikasyon reaksiyonlarının seçiciliği daha yüksektir. Soda hamurlarında, pişirmede kullanılan alkalinin büyük çoğunluğu karbonhidratlar tarafından tüketilmektedir. (Gullichsen ve Fogelholm, 1999; Sixta, 2006; Kırıcı, 2006; Gümüşkaya v.d., 2009).

Her iki pişirme süresi için de Soda-AQ hamurunun parlaklık değeri Soda hamurunun parlaklık değerinden daha düşüktür. Bu durum Soda-AQ hamurunun parçalanmış selüloz ve amorf özellikli hemiselüloz içeriğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Kristalen özellikli selüloz içeriği daha yüksek olan Soda hamurlarının parlaklık değeri, amorf özellikli hemiselüloz içeriği daha yüksek Soda-AQ hamurlarına oranla daha yüksek değerdedir (Gümüşkaya v.d., 2009). Bu durum Şekil 41'den de görülmektedir.



Şekil 41. Soda-AQ pişirmesinde AQ ilavesine bağlı olarak değişen parlaklık değerleri

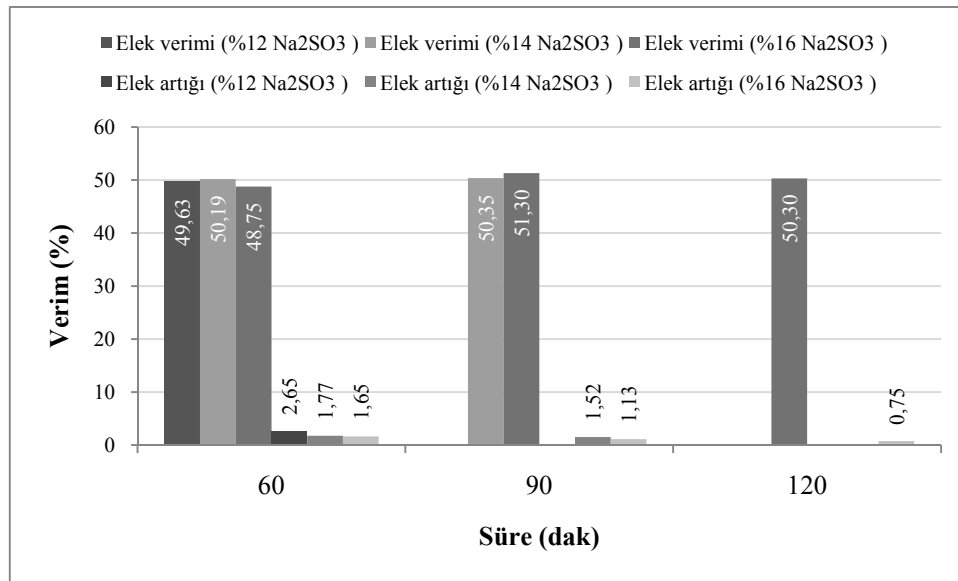
Sonuçlara bağlı olarak Soda pişirmesinde olduğu gibi Soda-AQ pişirmesi için de 140°C sıcaklık ve de 120 dakika süre en uygun olarak seçilmiştir.

4.2.3. Buğday Saplarından Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretiminde En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi

Buğday saplarından Alkali-Sülfite (AS) ve Alkali-Sülfite-AQ (AS-AQ) yöntemleri ile hamur üretiminde, en uygun pişirme koşullarının belirlenmesinde diğer faktörlere göre daha önemli olarak görülen bazı parametreler değiştirilerek en uygun pişirme koşullarını tespit etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla AS yöntemi için Na_2SO_3 oranı ve süre, AS-AQ yöntemi için ise AQ oranı ve süre değiştirilerek yapılan toplam 11 adet pişirmenin kimyasal özellikleri Tablo 24’de yer almaktadır.

Her iki yöntem için de en uygun pişirme koşullarının belirlenmesinde asıl amaçlanan mümkün olduğunca fazla oranda lignin uzaklaştırmanın yanında verim ve viskozite değerleri yüksek hamurlar üretebilmektir.

AS hamurları için artan Na_2SO_3 oranı ve pişirme süresine bağlı olarak elek artışı olarak kalan kısım pişerek elek verimine karışmaktadır. Hamurların verim değerlerinde oluşan bu değişim Şekil 42’den de görülmektedir.



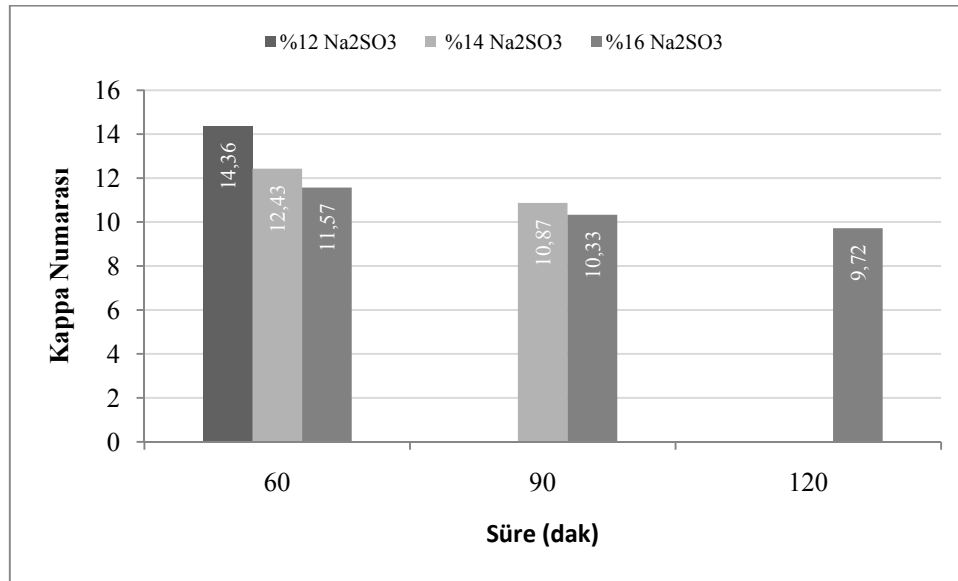
Şekil 42. Buğday saplarının alkali-sülfite pişirmesinde Na_2SO_3 oranı ve pişirme süresinin elek ve elek artışı verimlerine etkisi

Sodyum sülfite oranının %12’den %14’e çıkarılması ile elek verimi %1,12 oranında artarken sodyum sülfite oranının %16’ya çıkarılması ile elek verimi olumsuz yönde

etkilenecek verimde %2,87 oranında azalma söz konusu olmuştur. Hamur verimi açısından %14 Na₂SO₃ oranı diğerlerine göre daha uygun görülmektedir.

Sodyum sülfite oranı sabit tutulup pişirme süresi arttırıldığında verim değerleri önce artış, sonra azalış göstermektedir. Hamur verimi açısından en uygun pişirme süresi 90 dak olarak görülse de bu değerlendirmeyi hamurun kappa numarası ve viskozite değerleri ile birlikte yapmak daha doğru olacaktır.

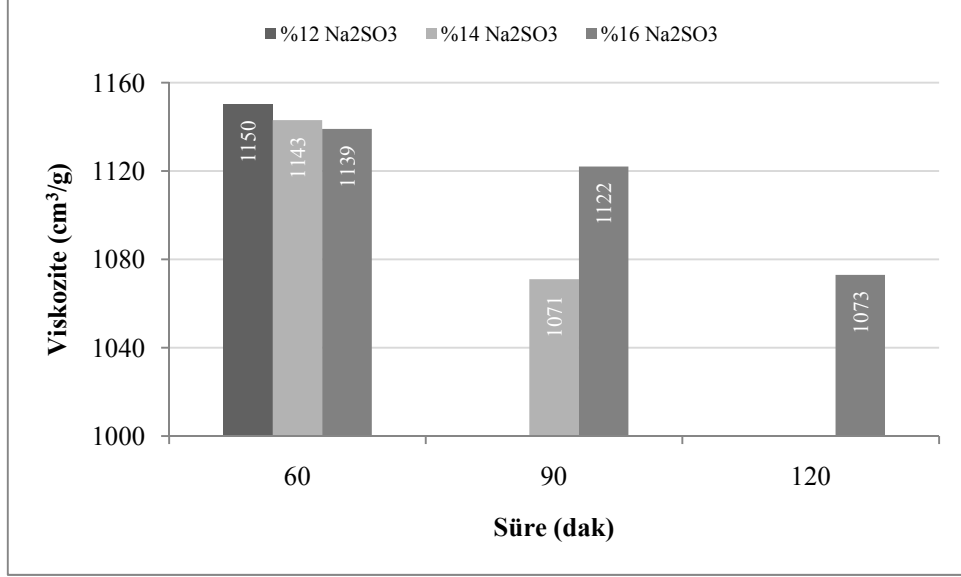
Şekil 43'te AS hamurları için Na₂SO₃ oranı ve pişirme süresine bağlı kalarak hamurların kappa numaralarındaki değişim görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere hem sodyum sülfite oranları sabit tutulduğunda, artan pişirme süresine bağlı olarak hem de pişirme süresi sabit tutulduğunda artan sodyum sülfite oranına bağlı olarak kappa numarası ılımlı şekilde azalmaktadır. En düşük kappa numarası en yüksek sodyum sülfite ve en yüksek pişirme süresi ile elde edilmiştir. Kappa numarası açısından en uygun pişirme koşullarına karar vermek için hamurlara ait viskozite değerleri de birlikte değerlendirilmelidir.



Şekil 43. Buğday saplarının alkali-sülfite pişirmesinde Na₂SO₃ oranı ve pişirme süresinin kappa numarası üzerine etkisi

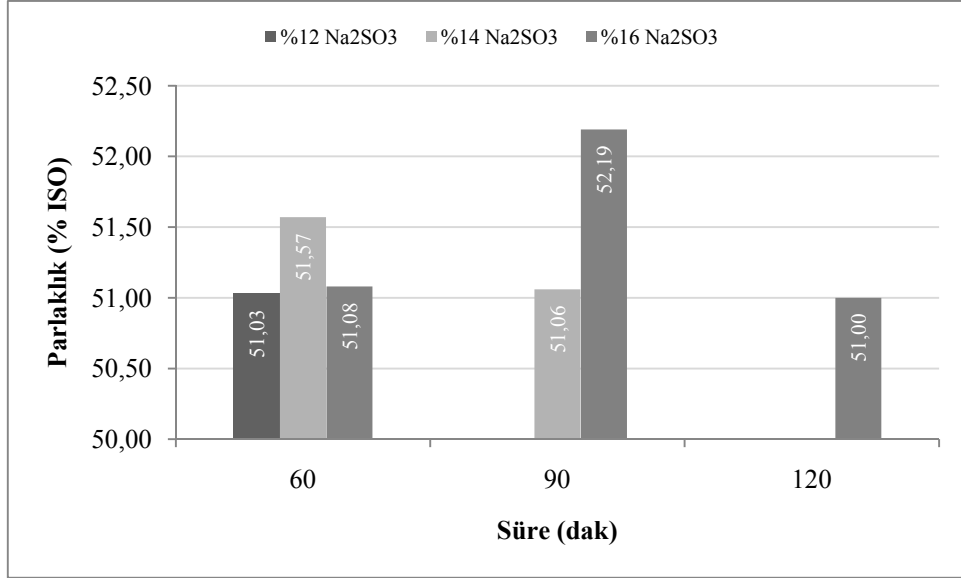
Şekil 44'te değişen sodyum sülfite ve pişirme sürelerine bağlı olarak AS hamurlarının viskozite değerlerindeki değişim görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere artan sodyum sülfite oranı ve artan pişirme süresine bağlı olarak hamur viskozitesi olumsuz yönde etkilenmektedir. Viskozite değerlerinde görülen bu olumsuz etkilenmenin

nedeni yüksek pH'larda pişirme koşulları ve uzun reaksiyon sürelerine bağlı olarak hemiselülozların yanı sıra selüloz zincirlerinde parçalanmadan kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 44. Buğday saplarının alkali-sülfite pişirmesinde Na₂SO₃ oranı ve pişirme süresinin hamurun viskozite değerleri üzerine etkisi

Sodyum sülfite oranının %14 ve pişirme süresinin 90 dak olacak şekilde sabit tutulduğu pişirme işlemi ile en uygun kapa numarası ve verim değerleri elde edilmiş olsa da üretilen hamurların viskozite değerleri diğer pişirme sürelerinde üretilen hamurların viskozite değerlerine göre daha düşüktür. Sodyum sülfite oranının sabit tutulup, işlem süresinin 60 dakikaya düşürülmesi ile viskozite 90 dakikalık pişirmeye göre 72 birim daha yüksek olmuştur.



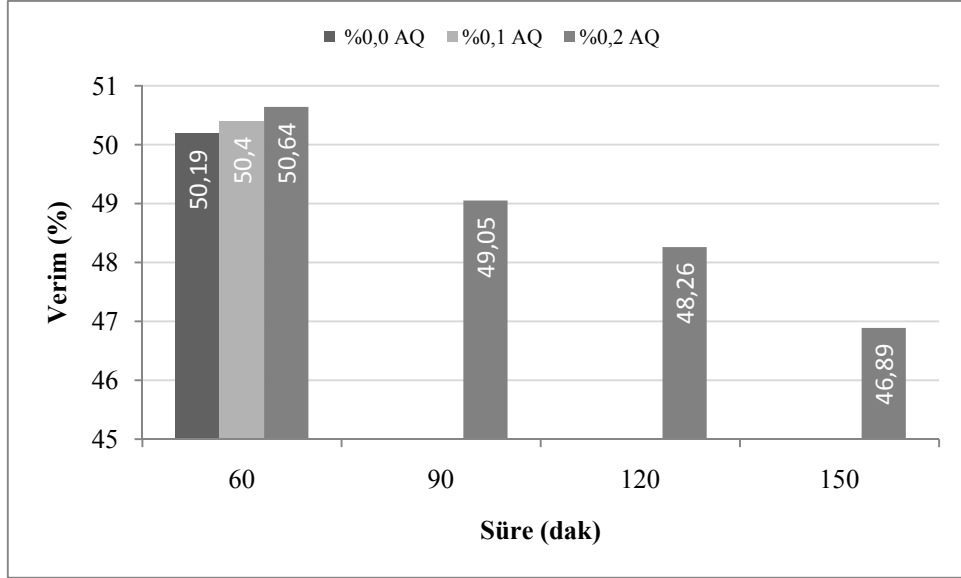
Şekil 45. Buğday saplarının alkali-sülfite pişirmesinde Na₂SO₃ oranı ve pişirme süresinin hamurun parlaklık değerleri üzerine etkisi

Şekil 45'te sodyum sülfite ve pişirme süresine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim görülmektedir.

Şekilden de görüldüğü üzere en yüksek parlaklık değeri %52,19 ISO değeri ile %16 Na₂SO₃ oranı ve 90 dakikada yapılan pişirme ile elde edilmiştir. Ancak bu koşullar altında üretilen hamura ait diğer özellikler kabul edilebilir değerlerin altında olduğu için diğer en yüksek %51,57 ISO parlaklık değeri %14 Na₂SO₃ oranı ve 60 dakikalık pişirme süresi ile elde edilmiştir.

Tüm değerlendirmelerin sonucunda buğday saplarından AS pişirmesinde en uygun Na₂SO₃ oranı %14 ve en uygun pişirme süresi 60 dakika olarak seçilmiştir.

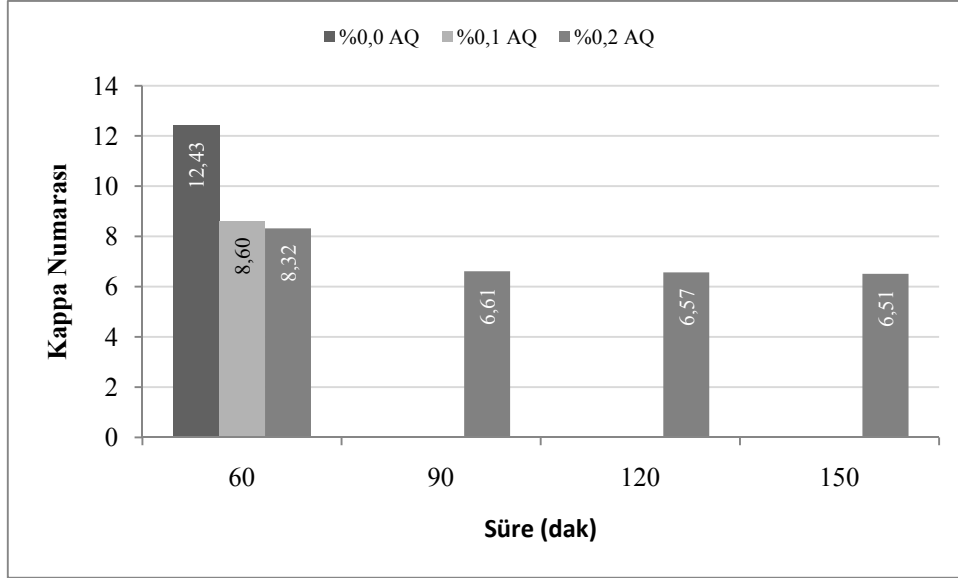
Antrakininonun (AQ) pişirme işlemini hızlandırıcı, delignifikasyon etkinliğini artırıcı ve karbonhidrat stabilizasyonunu sağlayıcı gibi bilinen bazı özelliklerinden yararlanarak AS pişirmesinin etkinliğini geliştirmek amacıyla pişirme çözeltilisine AQ ilave edilerek AS-AQ pişirmesi yapılmıştır. Bu pişirmelerde AS pişirmesinde en uygun olarak tespit edilen %14 oranındaki Na₂SO₃ sabit tutulup ilave edilen AQ oranları ve pişirme süreleri değiştirilmiştir. Bu pişirmeler sonrasında elde edilen hamurların elenmiş verimleri Şekil 46'da yer almaktadır.



Şekil 46. AS-AQ pişirmesine ilave edilen AQ oranına ve pişirme süresine bağlı olarak değişen verim değerleri

Şekilden de görüldüğü üzere 60 dakikalık pişirme süresinde artan AQ oranına bağlı olarak hamur verimi giderek artmıştır. En yüksek verim %0,2 oranındaki AQ ile elde edilmiştir. AQ oranı %0,2 olarak sabit tutulup pişirme süresi 30 dakikalık farkla giderek arttırıldığında hamur veriminde oluşan kayıp işlem süresinin artışına bağlı olarak bu defa azaldığı görülmektedir. Ayrıca 120 dakikadan daha uzun bir pişirme selüloz zincirlerinin daha fazla parçalanmasına ve hamur viskozitesinin hissedilir şekilde düşmesine yol açmaktadır.

AQ ilavesine ve değişen pişirme süresine bağlı olarak hamurların kappa numaralarındaki değişim ve alkale pişirmelere ilave edilen AQ'nun delignifikasyonu artırma üzerine gösterdiği etki ise Şekil 47'de görülmektedir.



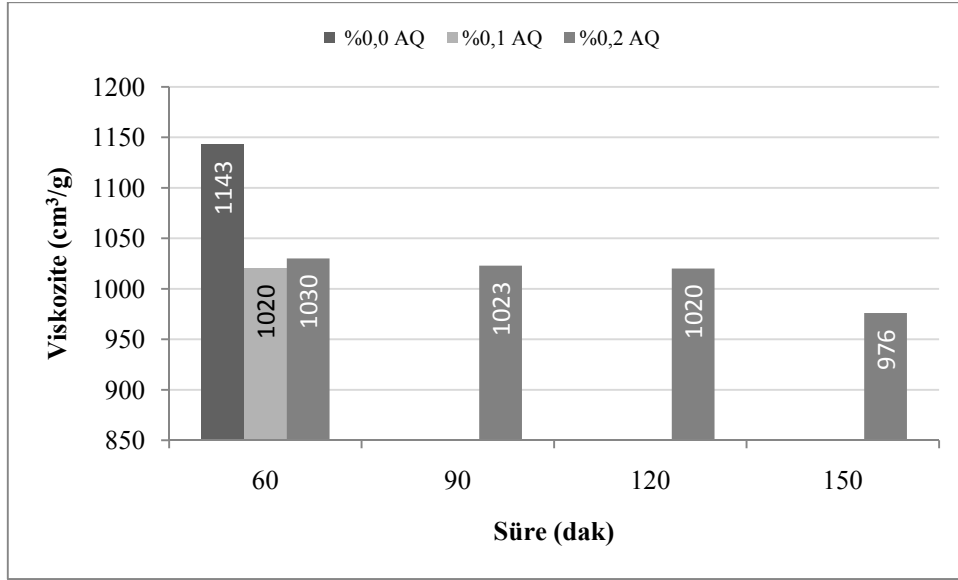
Şekil 47. AS-AQ pişirmesine ilave edilen AQ oranına ve pişirme süresine bağlı olarak değişen kapa numarası değerleri

Artan AQ oranına bağlı olarak hamurların kapa numaraları giderek azalmaktadır. AQ'nun %0,1 oranında kullanımı ile kapa numarası %30,8 oranında azaltılırken %0,2 oranında kullanımı ile kapa numarası %33,1 oranında azaltılmıştır. Ayrıca pişirme süresinin artışına bağlı olarak kapa numarasında oluşan azalma yavaşlaşsa da devam etmektedir. Sürenin uzamasıyla hamurdan uzaklaşan lignin oranının azalması, kraft yöntemindeki kalıntı delignifikasyon evresine benzer bir durumdur. Pişirme süresi 60 dakikadan 90 dakikaya çıkarıldığında kapa numarasındaki azalma %20,55 olurken 120 dakikaya çıkarıldığında %21,03 ve 150 dakikaya çıkarıldığında ise %21,75 oranında azalmıştır. Görüldüğü üzere 90 dakikalık pişirme süresinin ötesindedelignifiyasyonda dikkate değer bir artış oluşmamaktadır.

AS-AQ pişirmesi için ilave edilen AQ oranına ve pişirme süresine bağlı olarak değişen hamur viskozitelerine ait grafik Şekil 48'de yer almaktadır. Pişirme ortamına ilave edilen AQ'nun etkisi ile delignifikasyon artsa da hamur viskozitesi düşmektedir. Bunun nedeni, hammaddedeki kalıntı ligninin miktar olarak azalmasına bağlı olarak reaksiyonun karbonhidratlara yönelmesi olabilir.

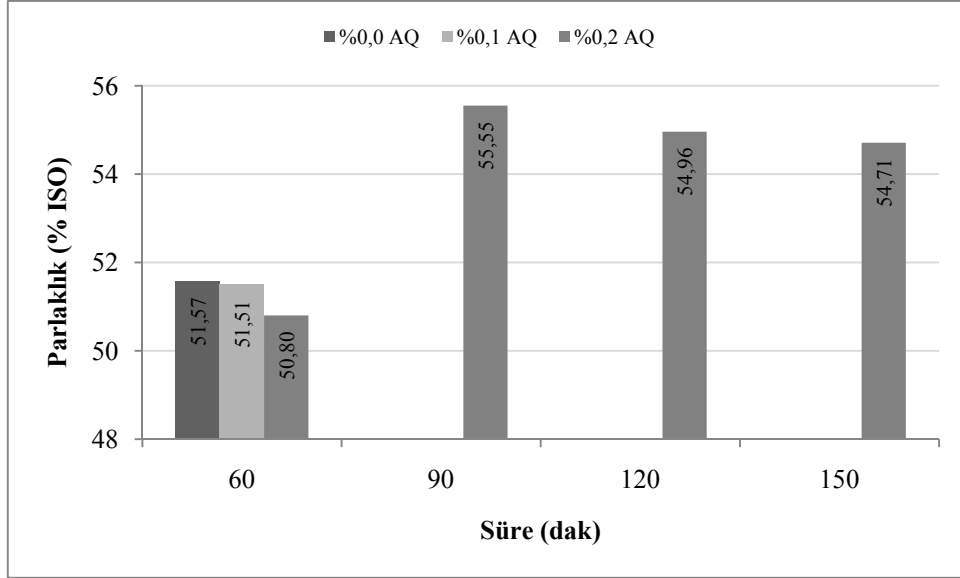
Pişirmeye ilave edilen AQ oranının %0,1 oranında artırılmasıyla viskozite değeri bir miktar artış göstermiş, sonrasında artan pişirme süresine bağlı olarak azalmıştır. Reaksiyon süresinin uzamasına bağlı olarak bir miktar karbonhidrat degradasyonunun oluşması muhtemeldir. 90 dakikalık ve 120 dakikalık pişirmeler sonrasında hamurlara ait

viskozite değerleri arasında sadece 3 birimlik fark oluşmuştur. Pişirme sũresinin daha da arttırılması ile 150 dak pişirmenin seçicilik ȳzellięi azalmakta, ȳretilen hamurların verim oranları ve viskozite değerleri dũřmektedir.



şekil 48. AS-AQ pişirmesine ilave edilen AQ oranına ve pişirme sũresine bağlı olarak değişen viskozite değerleri

şekil 49'de ise bu hamurlara ait parlaklık değerleri yer almaktadır. Arttırılan AQ oranına bağlı kalarak hamurun parlaklık değeri, azalmaktadır. Bu duruma, AQ ilavesi ile amorf ȳzellikli hemiselȳloz tutumununa bağlı olarak hamurdaki kristalen bȳlgelerin oransal olarak azalması neden olmaktadır (Gũmũřkaya v.d., 2009).



Şekil 49. AS-AQ pişirmesine ilave edilen AQ oranına ve pişirme süresine bağlı olarak değişen parlaklık değerleri

İşlem süresinin artışına bağlı olarak hamurlara ait parlaklık değerleri önce artmakta, ardından azalmaktadır. Şekilden de görüleceği üzere düşük kapa numaralı AS-AQ hamurları için pişirme süresini uzatmak hamurların parlaklık değerlerini az da olsa olumsuz yönde etkilemektedir.

Tüm değerlendirmeler sonucunda AS-AQ pişirmesinde AQ'nun hamur özelliklerine katmış olduğu olumlu etkilerden yararlanmak amacıyla %0,2 AQ oranı en uygun olarak bulunmuştur. Diğer yöntemlerde olduğu gibi bu yöntemde de asıl hedeflenen hamur verimi ve hamur viskozitesinde önemli kayıplar olmadan mümkün olduğunca düşük kapa numaralı hamurlar üretebilmektir. Bu amaçla, hamur özellikleri açısından 90 ve 120 dakikalık pişirmelerle üretilen hamurlar arasında ciddi farklar görülmediğinden 90 dakika AS-AQ pişirmesi için en uygun pişirme süresi olarak seçilmiştir.

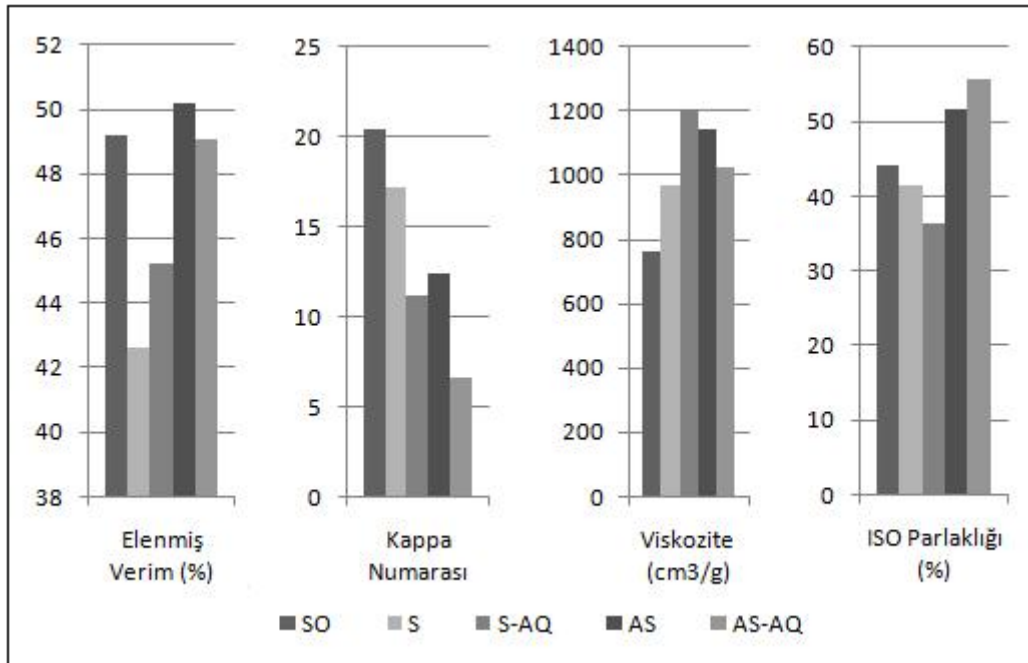
4.3. Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Yöntemleri İçin En Uygun Olarak Seçilen İşlem Koşulları Altında Üretilen Hamurlara Ait Özelliklerin Değerlendirilmesi

Soda, Soda-Oksijen, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ yöntemlerinin her biri için en uygun işlem parametrelerinin belirlenmesinde kapa numarası mümkün olduğunca düşük, verim ve viskozite değerleri ise mümkün olduğunca yüksek hamurlar

tercih edilmiştir. Burada asıl amaçlanan pişirmeden sonra uygulanacak ağartma işleminde delignifikasyon oranını ve hamurların kalitesini yüksek tutabilmek ve ağartıcı kimyasalların kullanım oranlarını azaltarak ağartma maliyetlerini düşürmektedir.

Her bir hamur türü için belirlenen en uygun koşullar altında üretilen hamurlara ait verim, kappa numarası, viskozite ve parlaklık değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 50'de gösterilmektedir.

Piştirme yöntemlerinin her birinin uygulanış şekli, yöntem koşulları ve işlem değişkenlerinin birbirlerinden farklılık göstermesi, üretilen hamur özelliklerinin de birbirlerinden farklı olmasına neden olmaktadır.



Şekil 50. En uygun koşullar altında Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ yöntemleri ile üretilen hamurlara ait verim, kappa numarası, viskozite ve parlaklık değerleri

Şekilden de görüleceği üzere buğday sapsılarından her bir yöntem için en uygun koşullar altında üretilen hamurlara ait verim, kappa, viskozite ve parlaklık değerleri birbirinden farklılık göstermektedir. Soda-Oksijen (SO) hamuru en yüksek kappa numarasına sahip olarak en düşük parlaklık değerine, Alkali-Sülfite-AQ (AS-AQ) hamuru ise en düşük kappa numarasına ve en yüksek parlaklık değerine sahiptir. Viskozite açısından değerlendirdiğimizde en düşük viskozite değerine sahip olan hamur türü Soda-

Oksijen hamuru iken en yüksek viskozite değerine Soda-AQ (S-AQ) hamuru sahiptir. Ayrıca en düşük verimli hamur Soda hamuru olurken en yüksek verimli hamur Alkali-Sülfür (AS) hamurudur. Özellikleri bakımından hamurları sınıflandıracak olursak SO ve S hamurları ile S-AQ ve AS hamurları kappa numaraları açısından, SO ve S hamurları ile AS ve AS-AQ hamurları parlaklık değerleri açısından birbirlerine benzerlik göstermektedir. Ayrıca Tablo 25’de hamurlardaki HexA miktarları da yer almaktadır. Pişirme işlemi sırasında oluşan HexA içerikleri ağartma işlemlerini olumsuz yönde etkilediğinden ağartma işlemlerinden önce hamurlara ait HexA miktarlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Tablo 25’deki değerler incelendiğinde HexA miktarları hamur türlerine göre farklılık göstermektedir. Bu farklılığa hamurların üretimleri sırasındaki pH değerlerinin ve pişirme etkinliğini arttırmak amacıyla pişirme ortamına ilave edilen AQ’nun neden olduğu düşünülmektedir. SO, AS ve AS-AQ hamurları için pişirme işleminde nihai pH değerleri ortalama 9,5-10 aralığında olup, HexA içerikleri SO için 3,61 $\mu\text{mol/g}$, AS için 2,74 $\mu\text{mol/g}$ ve AS-AQ için 3,05 $\mu\text{mol/g}$ olarak tespit edilmiştir. S ve S-AQ hamurlarında ise hamurların pişirmesindeki son pH değeri 12,5-13,00 aralığında olup HexA içerikleri S hamuru için 8,97 $\mu\text{mol/g}$, S-AQ hamuru için ise 12,41 $\mu\text{mol/g}$ olarak tespit edilmiştir. Pişirme ortamına ilave edilen AQ’nun etkisi ile HexA miktarlarının daha yüksek seviyede olmasının AQ’nun karbonhidrat stabilizasyonunu sağlayıcı etkisinden dolayı hamurlardaki hemiselüloz miktarlarının artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkı maddesi olarak AQ kullanılarak elde edilen hamurlarda daha fazla kalan ksilan hamurdaki HexA miktarını da artırdığı düşünülmektedir.

Bundan sonra yapılacak ağartma işlemlerinde en kolay ağartılabilen hamur türünü, hamurların ağartılabilirlik oranlarını, ağartma sırasında hamur özelliklerinde görülen değişimlerle beraber hamurların ağartılabilme karakteristiklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

4.4. Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Yöntemleri ile Elde Edilen Hamurların Ağartılabilirlik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

4.4.1. Çok Kademeli TCF Ağartma Dizisinde Ağartma Kademeleri İçin En Uygun İşlem Koşullarının Belirlenmesi

Soda-Oksijen (SO), Soda (S), Soda-AQ (S-AQ), Alkali-Sülfite (AS) ve Alkali-Sülfite-AQ (AS-AQ) hamurlarının ağartılmasında, ağartma kademelerinin her birinde değişen işlem parametrelerine bağlı olarak en uygun işlem koşullarının belirlenmesi amacıyla her hamur türü için ayrı ayrı değerlendirme yapılmıştır. Asıl amaçlanan delignifikasyonu ve seçiciliği geliştirmek olduğu için en uygun parametreleri belirlerken kappa numarası mümkün olduğunca düşük, viskozitesi yüksek hamurlar tercih edilmiştir. Bu nedenle ağartma kademelerinin her birinde en uygun işlem parametrelerini belirlerken kappa numarası ve viskozitenin ayrı ayrı değerlendirmek yerine birlikte değerlendirmek daha doğru görülmüştür. Ayrıca kappa numarası ile doğrudan ilişkili bir parametre olan delignifikasyon derecesi ile hamurdan ne kadar ligninin uzaklaştırıldığı yüzdelik oranla ifade edilmektedir. Hamurların her biri için elenmiş verim ve parlaklık değerleri de değerlendirilerek en uygun işlem parametreleri tespit edilmiştir. Hamurlara ait HexA içerikleri de göz önünde bulundurulmuştur. Çünkü hamurlara ait parlaklık değerini ve renk kararlılığını düşüren HexA, ayrıca ağartma kimyasallarının etkinliğini sınırlandıran metal iyonlarının da hamurdan uzaklaşmasını engellemesi ağartmayı olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle TCF ağartma dizini ile ağartılmış kağıtlardaki HexA, daha sonradan renk dönüşümüne neden olmaktadır (Granström v.d., 2001). Son yapılan çalışmalar, HexA'nın parlaklık için lignin ve diğer renk verici yapılardan daha önemli olduğunu göstermektedir (Sevastyanova, 2005).

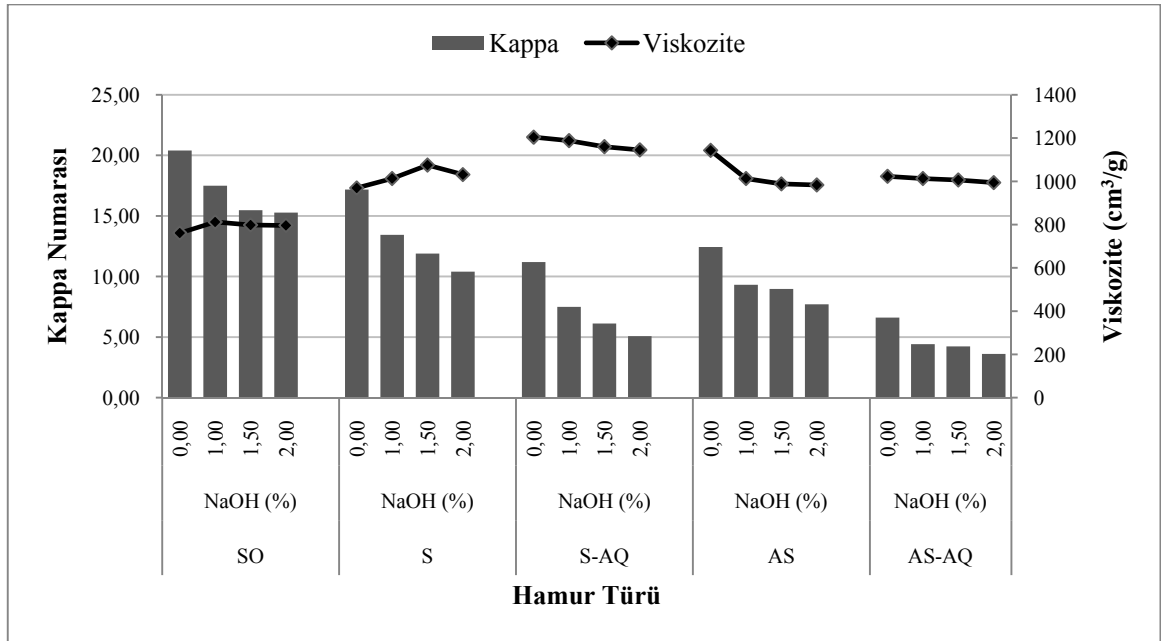
4.4.1.1. En Uygun Oksijen Delignifikasyonu (O) Koşullarının Belirlenmesi

Oksijen delignifikasyonunda %1, %1,5 ve %2 olarak değiştirilen alkali oranlarına bağlı olarak hamur türlerinin her biri için en uygun alkali oranının belirlenmesi amacıyla ağartılan hamurlara ait kimyasal özellikler tespit edilerek Tablo 26'da verilmiştir.

Şekil 51'de SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının oksijen delignifikasyonunda değiştirilen alkali oranına bağlı olarak hamurların kappa numaraları ve viskozite

değerlerindeki değişimler, Şekil 52’de ise delignifikasyon dereceleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. İyi bir delignifikasyon derecesine erişmek için alkali oranının artırılması durumunda degradasyona bağlı hamur viskozitesinde ve verimde ciddi kayıpların olacağı unutulmamalıdır.

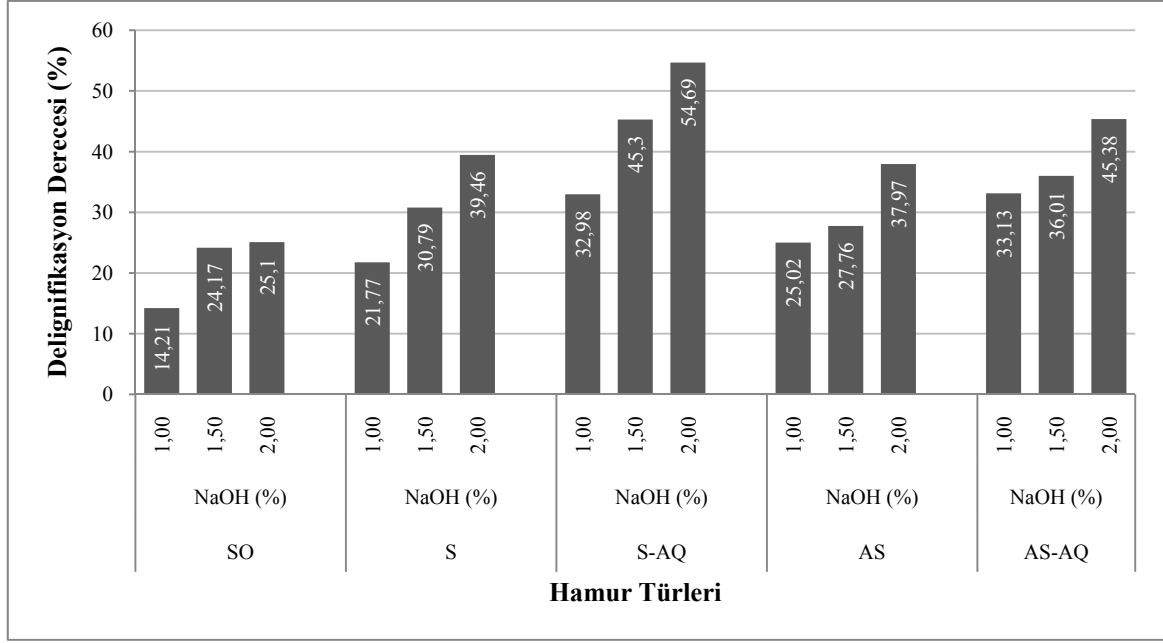
Şekil 51’den görüldüğü üzere tüm hamurlar için artan NaOH oranına bağlı kalarak hamurların kappa numaraları giderek azalmaktadır. Alkali oranındaki artışa bağlı kalarak kappa numarasındaki azalma ve delignifikasyonun artması ayrıca literatürde de belirtilmiştir Diğer taraftan alkali miktarının artırılması ile delignifikasyon reaksiyonlarının seçiciliği azalmakta dolayısı ile karbonhidrat fraksiyonu üzerine de yönelen ataklar sonucunda hamur verimi ve viskozitesinde önemli kayıplar meydana gelmektedir (Gullichsen ve Fogelholm, 1999). Bu nedenle oksijen delignifikasyonu için en uygun NaOH oranının belirlenmesinde, kappa numarası ve hamur viskozitesinin birlikte değerlendirilmesi gerekir.



Şekil 51. En uygun oksijen delignifikasyonunun belirlenmesinde NaOH değişimine bağlı kalarak hamurların kappa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim

SO hamurunun pişirme işlemi sırasında oksitlenen lignin, oksijen delignifikasyonu kademesinde daha kararlı bir yapıya dönüşmüş olduğundan delignifikasyon derecesi en düşük olan hamur türü SO hamurudur. Soda-Oksijen (SO) hamurunda artan alkali oranına bağlı olarak hamurun kappa numarası giderek azalmakta, viskozite değeri ise %1NaOH

değerine kadar artış gösterirken bundan sonra giderek azalmıştır. % 1 NaOH oranı ile %14,21 delignifikasyon oranı elde edilerek kappa numarası 17,50 değerine kadar düşürülmüştür. NaOH miktarını %0,5 oranında daha arttırmakla kappa numarası 15,47 değerine kadar azaltılmış ve bu şekilde %24,17 oranında delignifikasyon oranı elde edilmiştir. NaOH oranının %2'ye çıkarılması ile SO hamurunun kappa numarası önemli oranda etkilenmeyerek 15,28 değerinde kalmıştır. SO hamurlarının viskozite değeri %1 NaOH değerine kadar artış gösterirken bundan sonra giderek azalmaya başlamıştır. Aynı durum Soda hamurunda da görülmektedir. %1,5 NaOH oranına kadar artış gösteren viskozite değeri daha sonra azalmaya başlamıştır. Oksijen delignifikasyonu esnasında oluşan yüksek reaktiflik özelliğindeki bir çok hidroksi radikallerinin selüloz depolimerizasyonuna neden olduğuna inanılır (Gratzl, 1995; Van Heiningen ve Violette, 2003). Ancak hemiselüloz içeriği yüksek hamur türlerindeki selüloz degradasyonu daha düşük olmakta, bu da hamur viskozitesinde yükselme şeklinde sonuçlanmaktadır (Mazumder v.d., 2000). Hemiselüloz içeriği yüksek hamurların delignifikasyon seçicilikleri de yüksek olmaktadır (Zou ve Cole, 2002). Hemiselüloz buğday saplarının %30'undan fazlasını oluşturarak en yaygın bulunan doğal polimerdir (Sun v.d., 1995). Buğday saplarından üretilen kağıt hamurlarının içerdikleri yüksek orandaki hemiselülozlar, alkalinin etkisiyle hidroliz sonucu zincir kesilmesine uğramaktadır. Alkali ve serbest hidroksi radikalleri öncelikle ksilan türü hemiselülozlarla reaksiyona girmektedir (Van Heiningen ve Violette, 2003; Sixta, 2006). Hamur viskozitelerinin daha sonra düşmesi, oksijen içerikli alkali ortamında oksidatif bozunma reaksiyonları ile selülozun depolimerizasyona uğramasından kaynaklanmaktadır. Ortamdaki alkali ve oksijen ile oluşan hidroksi radikalleri selülozun depolimerizasyonuna neden olur (Gratzl, 1995; VanHeiningem ve Violette, 2003). Selüloz molekülünün oksitlenmesi ile molekül üzerinde zayıf noktalar oluşmakta ve reaksiyonun devamı ile selüloz zinciri bu zayıf noktalardan kopmaktadır. Bu şekilde selülozun viskozitesi ve polimerizasyon derecesi düşmektedir. Oksijen delignifikasyonu esnasında selülozun çözeltide meydana gelen radikaller tarafından bozunmasını ve katalitik ayrışmasını önlemek amacıyla ağartma ortamına magnezyum sülfat ilave edilmelidir (Linden ve Ohman, 1997; Van Heiningen ve Violette, 2003).



Şekil 52. En uygun oksijen delignifikasyonun belirlenmesinde NaOH değişimine bağlı olarak hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim

S hamurunun oksijen delignifikasyonunda % 1 oranında NaOH ile % 21,77'lik delignifikasyon derecesi ile kappa numarası 17,18'den 13,44'e kadar düşürülmüştür. NaOH oranının %1,5'a artırılması ile uzaklaştırılan lignin miktarı artırılmış ve delignifikasyon derecesi % 30,79'a çıkarılmıştır. NaOH oranının %2'ye yükseltilmesi ile delignifikasyon oranı %39,46'ya çıkmıştır.

S-AQ hamurunda ise artan alkali oranına bağlı olarak hamurların hem kappa numaraları hem de viskozite değerleri azalmaktadır. %1 NaOH oranına kadar ılımlı şekilde azalan viskozite değeri, artan alkali oranlarına bağlı olarak hızla azalmaya devam etmiştir. %1 NaOH oranı ile kappa numarasında 3,7 birimlik azalışla beraber %32,98 değerinde delignifikasyon oranı sağlanmıştır. NaOH oranının %1,5'a artırılması ile kappa numarası 11,89'a düşürülerek delignifikasyon oranı %45,30'a çıkmıştır. %2 NaOH oranı ile kappa numarası 10,40'a kadar düşürülmüştür. Bu sayede elde edilen delignifikasyon oranı % 54,69 olmuştur. Diğer hamur türlerine göre S-AQ hamurunun oksijen delignifikasyonu, delignifikasyon etkinliği açısından en olumlu sonucu gösterdiği Şekil 52'den de görülmektedir. Bu durum pişirme ortamına ilave edilen AQ'nun pişirme ortamında karbonhidratları stabilize ederek hem verimi arttırdığı hem de delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı gerçeğiyle açıklamak doğru olmaktadır (Holton, 1977a). Daha önce yapılan çalışmalar sonucunda diğer hamur türleri ile kıyaslanacak olursa, Soda-AQ

hamurlarının oksijen delignifikasyonundan sonra hamurların yüksek oranda galaktan ve düşük oranda ksılan kalıntıları içerdiği tespit edilmiştir (Lawoko v.d., 2004; Sixta, 2006).

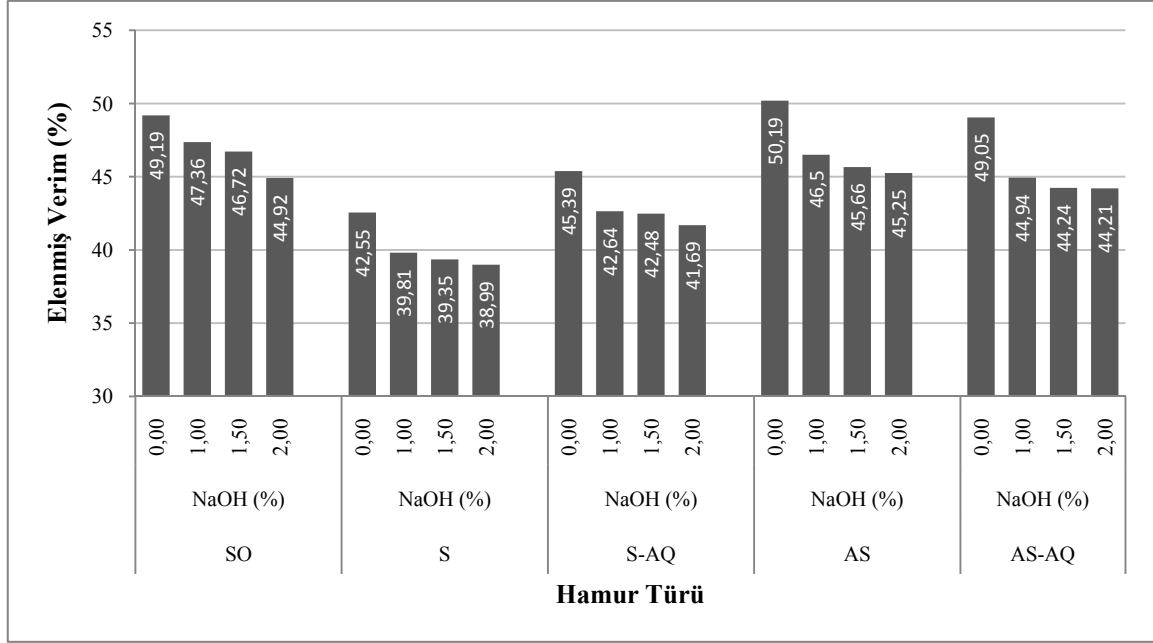
AS hamurunda, kappa numarasının artan alkali miktarına bağlı olarak giderek azaldığı görülmektedir. %1 NaOH ile kappa numarası 12,43'den 9,32'ye düşürülerek %25,02 oranında delignifikasyon sağlanmıştır. %1,5 oranına arttırılan NaOH oranı ile kappa numarası 8,98'e düşürülerek pek önemli fark elde edilmemiştir. NaOH oranının %2'ye arttırılması ile %37,97 oranında delignifikasyon oranı elde edilmiştir. AS hamurlarının viskozite değerleri %1 NaOH oranı ile yaklaşık %10 oranında azalış gösterdikten sonra artan alkali oranlarına bağlı olarak ılımlı şekilde azalmaya devam etmiştir.

AS-AQ hamurunun oksijen delignifikasyonunda artan NaOH oranına bağlı olarak kappa numarası ve viskozite giderek azalış göstermiştir. Başlangıç kappa numarası diğer hamur türlerine göre daha düşük olan AS-AQ hamurunda %1 NaOH ile %33,13 oranında delignifikasyon oranı sağlanarak kappa numarası 4,42'ye düşürülmüştür. NaOH oranının %1,5 oranına arttırılması ile delignifikasyon oranı %36'ya çıkarılmış, viskozitede ciddi kayıp görülmemiştir. %2 NaOH oranı ile kappa numarası 3,61 değerine kadar düşürülmüş olsa da hamur viskozitesi de $994 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a kadar düşmüştür. AQ'nun delignifikasyon işlemi üzerindeki olumlu etkisi burada da görülmektedir.

Hamur türlerinin her biri için değişen NaOH oranlarına bağlı olarak değişen elenmiş verim değerleri Şekil 53'de, parlaklık değerleri ise Şekil 54'de yer almaktadır.

Tüm hamur türleri için artan alkali oranına bağlı olarak hamurlara ait elenmiş verim değerleri ılımlı şekilde azalmakta olduğu Şekil 53'de görülmektedir. Bunun nedeni reaksiyona giren alkali miktarının artırılması ile hamurdan ayrılan bileşenlerin miktarının artmasına bağlanmıştır. Ancak yine de oluşan verim kaybı pişirme işlemine göre daha ılımlı seviyededir.

Oksijen delignifikasyonu ile hamurların verimlerinde oluşan azalma öncelikle hamurdaki ksılan türü hemiselülozların uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Alkalinin etkisi ile özellikle ksılanlar soyulma reaksiyonları ile tüketilmektedir (Sixta, 2006). Bu durum daha önceden de belirtildiği gibi SO ve S hamurlarının viskozite değerlerinde de görülmektedir. Ayrıca artan alkali oranına bağlı olarak hamurdan uzaklaştırılan lignin miktarı da verim değerleri üzerinde etkili olmaktadır.



Şekil 53. En uygun oksijen delignifikasyonun belirlenmesinde NaOH değişimine bağlı kalarak hamurların elenmiş verimlerdeki değişim

Verim grafiğinden de görüldüğü üzere SO, AS ve AS-AQ hamurları diğer hamurlara oranla daha yüksek verimle üretilmiş olsa da artan alkali oranı ile verim değerleri her birinde giderek azalmaktadır. SO hamurunun oksijen delignifikasyonunda %1 NaOH ile hamur veriminde % 3,72 oranında kayıp sağlanırken % 1,5 NaOH ile bu oran % 5,02'ye %2 NaOH ile de %8,68'e çıkmıştır.

S hamuru diğer hamurlara oranla verim değeri en düşük olmandır. Oksijen delignifikasyonunda %1 ve %1,5 oranındaki NaOH ile verim değerlerinde oluşan kayıp sırasıyla % 6,44 ve %7,52 oranlarında iken %2 NaOH ile verimde %8,15 olmuştur.

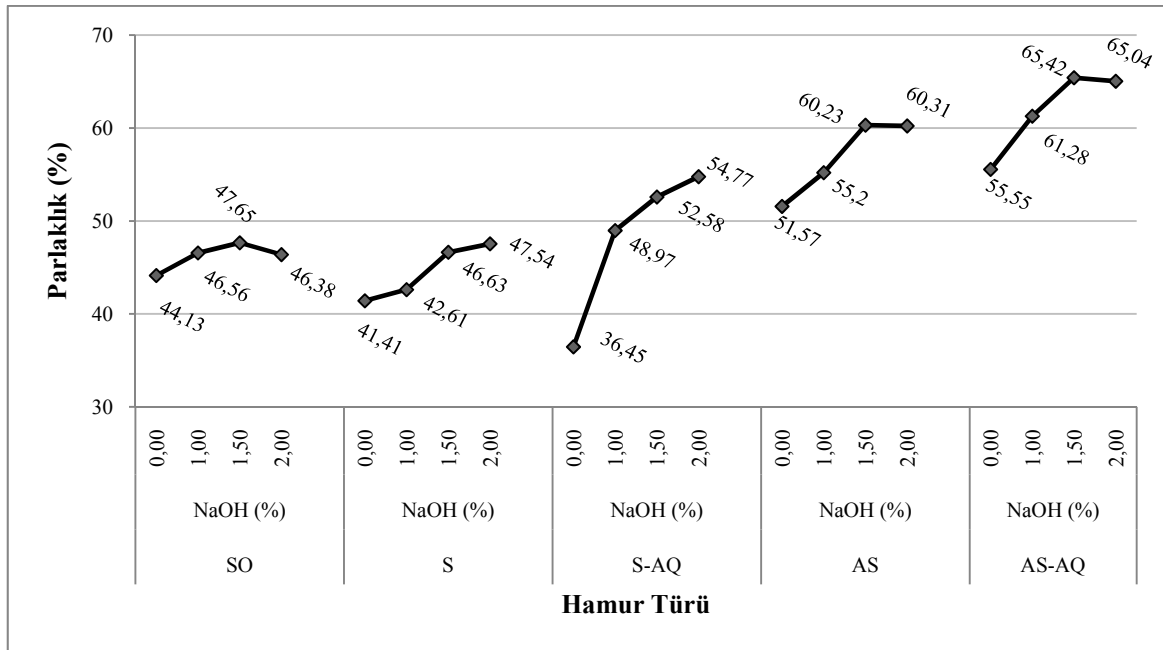
S-AQ hamuru S hamuruna göre daha yüksek verimle üretilmiş ve oksijen delignifikasyonu sırasında artan alkali oranına bağlı olarak verim değerlerinde oluşan değer kayıpları daha ılımlı seviyede olmuştur. %1 ve %1,5 NaOH oranlarında ortalama % 42 elenmiş verim elde edilirken oluşan verim kaybı yaklaşık %6 civarında olmuştur. NaOH oranı %2'ye çıkarıldığında ise verimde oluşan kayıp % 8,15 olarak hesaplanmıştır.

AS ve AS-AQ hamurlarının delignifikasyon işleminden önceki ve sonraki verim değerleri, artan alkali oranına bağlı olarak oluşan verim kayıplarının daha fazla olmasına rağmen diğer hamurlardan daha yüksektir. Oksijen delignifikasyonu ile hamur veriminde oluşan kayıplar hamurdaki öncelikle ksilan fraksiyonlarının uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Oksijen delignifikasyonunda kullanılan alkali, ksilanların yer aldığı

soyulma reaksiyonları ile tüketilmektedir (Sixta, 2006). AS hamurunda %1 NaOH ile yapılan oksijen delignifikasyonunda verimde oluşan kayıp %7,35 iken bu değer %1,5 NaOH'da %9,02'ye, %2 NaOH'da ise %9,84'e yükselmiştir.

AS-AQ hamurunda ise %1 NaOH ile verim değeri 49,05'den %8,38'lik bir kayıpla 44,94'e kadar düşerken %1,5 NaOH'da verim kaybı %9,81, %2'de ise %9,81 olmuştur.

Şekil 54'de ise hamur türlerinin her biri için azalan kappa numaralarına bağlı kalarak parlaklık değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Ancak başlangıç kappa numaraları benzer olan hamurların parlaklık değerlerinin ve artan alkali oranına bağlı kalarak parlaklık değişimlerinin benzer olmadığı görülmektedir. Oksijen delignifikasyonu ile reaksiyon ortamında oluşan perhidroksil iyonlarının lignindeki kromoforik grupları oksitleyerek renklerini açması parlaklık artışına neden olmaktadır (Gullichsen ve Fogelholm, 1999)



Şekil 54. En uygun oksijen delignifikasyonun belirlenmesinde NaOH değişimine bağlı kalarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim

Şekilden de görüldüğü üzere tüm hamur türleri için artan alkali oranına bağlı olarak en düşük parlaklık artışı SO hamurlarında olmuştur. SO hamuru için %1 NaOH ile %5,51 oranında parlaklık artışı sağlanırken, %1,5 NaOH ile % 47,65 ISO değeri ile %7,98 parlaklık artışı elde edilmiştir. NaOH oranı %2'ye arttırıldığında ise parlaklık değeri % 46,38 ISO değerine düşmüştür. SO hamuru için artırılan NaOH oranı parlaklık değerini

olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durum, alkali oranının yüksek olduğu ortamlarda ilave edilen NaOH ile hamurların parlaklık değerlerinde kayıpların olmasının mümkün olması, kalıntı ligninde alkali etkisiyle oluşan renk koyulaşmasına bağlı sarılık değerlerinin artmasına bağlanabilir (Bajpai, 2005). SO pişirme yöntemi sırasında oksitlenen lignin, bir sonraki ağartma işleminde oksijen delignifikasyonu kademesinde daha kararlı bir yapıya dönüşmüş olduğundan parlaklık artışı oldukça sınırlı kalmıştır.

S hamurunda % 1 NaOH ile parlaklık değerindeki artış sadece % 2,90 oranında olmuş, NaOH oranının % 1,5'a arttırılması ile başlangıçtaki değere oranla % 12,60 oranında önemli bir parlaklık artışı elde edilmiştir. Son olarak NaOH oranının % 2'ye çıkarılması ile elde edilen parlaklık değeri % 47,54 olmuştur.

S-AQ hamuru tüm diğer hamur türlerine göre en düşük parlaklık değerine sahip olmasına rağmen NaOH artışına bağlı olarak en yüksek parlaklık artışını gösteren hamur türü olmuştur. %1 NaOH ile % 34,35 oranında artışla % 48,97 ISO parlaklık değerine ulaşılrken, NaOH oranının %1,5'a arttırılması ile parlaklık değerindeki artış %44,25, %2 NaOH oranında ise % 50,26 olmuştur.

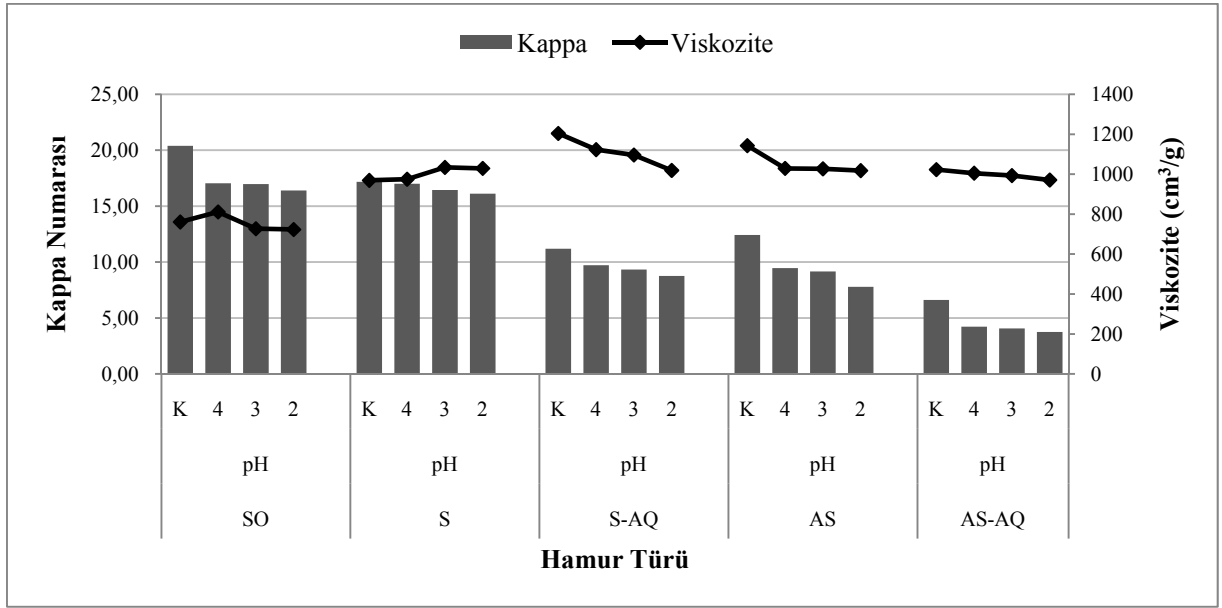
AS ve AS-AQ hamurlarının başlangıçtaki parlaklık değerleri diğer hamurlara oranla daha yüksektir. AS-AQ hamuru, diğer hamurlara göre en düşük kappa numarasına sahip olması bakımından en yüksek parlaklık değerine sahiptir. Her iki hamurun oksijen delignifikasyonunda kullanılan %1 ve %1,5 NaOH oranlarında parlaklık değerleri ılımlı şekilde arttırılmış olsa da NaOH oranının %2'ye arttırılmasının hamurların parlaklık değerleri üzerinde bir etkisi olmamıştır. %1 NaOH ile AS hamurunda elde edilen parlaklık artışı %7,04, AS-AQ hamurundaki parlaklık artışı ise %10,32 olmuştur. NaOH oranının %1,5'a arttırılması ile parlaklık artışı AS hamurunda %16,79, AS-AQ'da ise %17,77 olmuştur.

Tüm değerlendirmeler sonucunda en uygun alkali oranı SO ve S-AQ hamurlarının oksijen delignifikasyonunda, %1 NaOH, S, AS ve AS-AQ hamurlarının oksijen delignifikasyonunda ise %1,5 NaOH olarak belirlenmiştir.

4.4.1.2. En Uygun Asit Hidrolizi (A) Koşullarının Belirlenmesi

Hamur türlerinin her biri için asit hidrolizinde pH oranları 2, 3 ve 4 olarak değiştirilerek en uygun pH derecesinin belirlenmesi amaçlanmış, hamurlara ait kimyasal özellikler tespit edilerek Tablo 27'de verilmiştir.

Şekil 55’de SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının asit hidrolizinde değiştirilen pH derecelerine bağlı olarak hamurların kappa numaraları ve viskozite değerlerindeki değişimler, Şekil 56’da ise delignifikasyon dereceleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Burada asit kademesinin ağartma dizininin ilk kademesinde kullanılması ile asıl amaçlanan delignifikasyon olmayıp, oksijen delignifikasyonundan önce ligninin seçicilik etkisini artırmaktır.

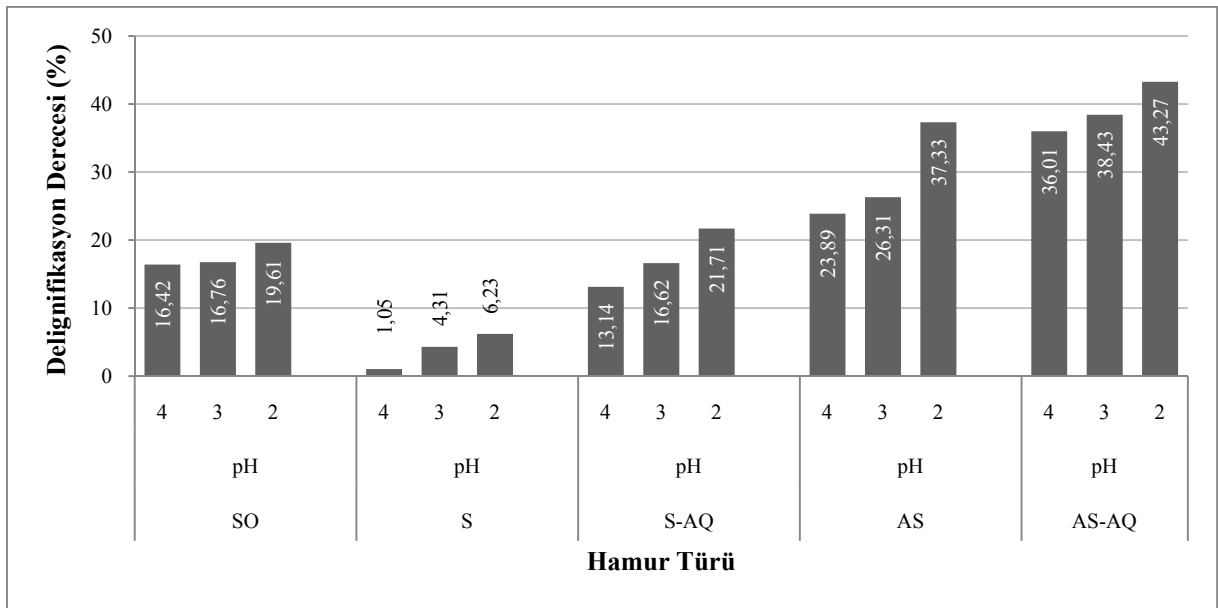


Şekil 55. En uygun asit hidrolizinin belirlenmesinde pH derecesine bağlı olarak hamurların kappa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim

Hamur türlerinin her biri için artan asitlik derecesine bağlı olarak kappa numarası azalmaktadır. SO hamurunun asit hidrolizinde pH 4 ve 3’e ayarlandığında yaklaşık %16 oranında delignifikasyon ile kappa numarasında yaklaşık 3 birimlik azalış sağlanmıştır. Ancak pH 4’de viskozite 811 cm³/g iken pH’ın 3’e düşürülmesiyle viskozitede 727 cm³/g’e kadar azalmıştır. Zayıf asitlik derecesinde (pH 4) hamurun viskozite değeri artmış ancak asitlik derecesi arttırıldıkça hamurun viskozite değeri azalmaya başlamıştır. Ortam pH’sı 2’ye ayarlandığında kappa numarası başlangıca oranla 4 birim azaltılarak %19,61 oranında delignifikasyon sağlanmıştır ancak viskozite değeri diğer pH derecelerine göre daha düşük olmuştur. Viskozite açısından SO hamurunun asit hidrolizinde en uygun pH değeri 4 olarak görülmektedir.

S hamurunun asit hidrolizi, her üç pH düzeyinde delignifikasyon oranını artırmıştır. Soda hamurunun hamur viskozitesi üzerinde asit hidrolizinin etkisi oldukça sınırlıdır. pH düzeyinin düşüşüne bağlı olarak pH4, pH3 ve pH2 için viskozitede sırasıyla %0,62, %6,71 ve %6,19 gibi düşük oranlarda artışlar oluşmuştur.

SO ve S hamurlarının başlangıç kappa numaraları diğer hamur türlerinden daha yüksek olduğu için ağartıcı kimyasallar daha çok lignine yönelik etki göstermiş, karbonhidratlar korunmuştur. Diğer hamurlar ile kıyaslandığında, zayıf asidik şartlar altında her iki hamur türü için de viskozite değerleri korunmuştur.



Şekil 56. En uygun asit hidrolizinin belirlenmesinde pH derecesine bağlı kalarak hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim

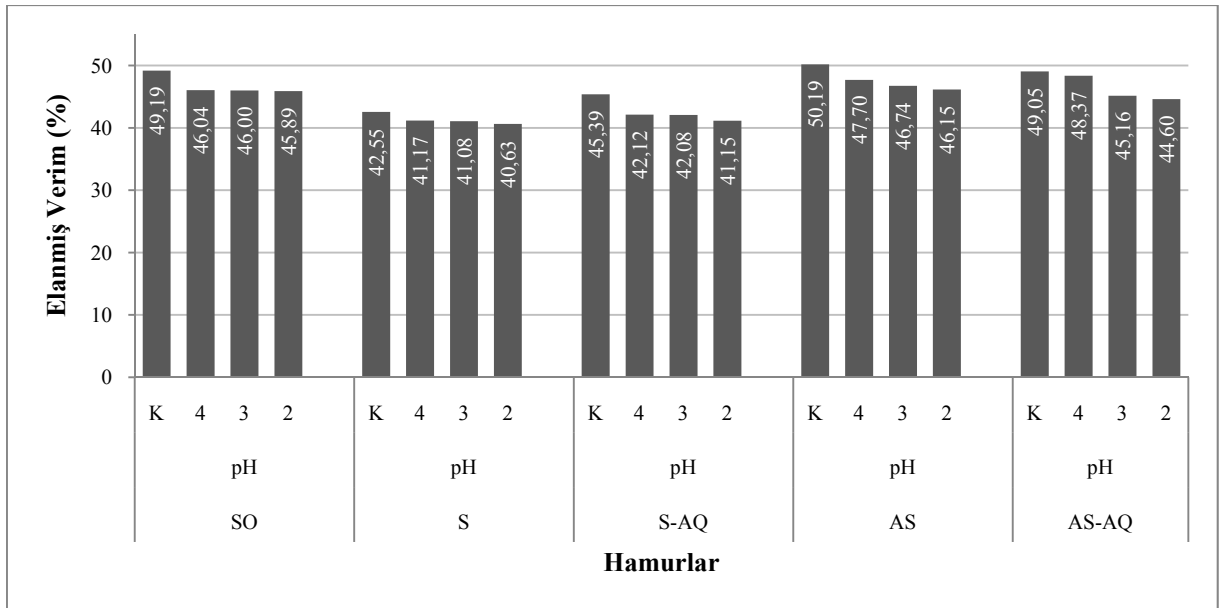
S-AQ hamurunun asit hidrolizi delignifikasyon açısından S hamurlarından daha olumlu sonuç göstermiştir. Şekil 54'den de görüldüğü üzere artan asitlik derecesine bağlı olarak kappa numarası ve viskozite değerleri azalmıştır. Viskozitedeki azalış pH 3'e kadar ılımlı şekilde olurken, pH'ın 2'ye düşürülmesi ile neredeyse iki katına çıkarak yaklaşık %15 oranında azalış göstermiştir. Buna asidik reaksiyon ortamında selüloz molekülünde meydana gelen hidrolitik ataklar neden olmuştur.

Şekil 56'dan da görüldüğü üzere AS ve AS-AQ hamurlarının asit hidrolizi sonrasında elde edilen kappa numarası düşüşleri, diğer hamur türlerine göre fazladır. Diğer taraftan asit hidrolizinin viskozite üzerinde gösterdiği azalma trendi bu hamur türleri için de geçerli olup, pH'ın 2 olarak alındığı uygulamalarda %10'a varan viskozite kayıpları

meydana gelmiştir. Düşük lignin ve HexA içerikli bu hamur türlerinde A kademesinde kullanılan mineral asidin (H_2SO_4) selülozda hidrolitik polimerizasyona yol açtığı açıktır.

Diğer hamur türlerine göre en düşük kappa numarasına sahip olan AS-AQ hamurunun asit hidrolizinde, ortam pH'sı 4'e ayarlandığında aynı pH değerinde %36,01 değeri ile diğer hamurlara göre en yüksek delignifikasyon derecesi elde edilmiştir. Hidroliz işleminde pH 3'e düşürüldüğünde elde edilen kappa numarası 4,07 olup, delignifikasyon oranı %38,43'e kadar artmıştır. Ortam pH'sı 2'ye ayarlandığında ise pH 3'e göre kappa numarasında önemli bir değişiklik olmaksızın hamur viskozitesi azalmaya devam etmektedir.

Diğer hamur türlerine oranla en yüksek delignifikasyon derecesine sahip olan AS-AQ hamurunda uzaklaştırılan lignine ve karbonhidrat bileşenlerine bağlı olarak verim kayıpları söz konusu olmuştur.



Şekil 57. En uygun asit hidrolizinin belirlenmesinde pH derecesine bağlı kalarak hamurların elenmiş verimlerdeki değişim

Şekil 57'de çeşitli hamur türlerinin asit hidrolizlerinde pH'a bağlı olarak değişen elenmiş verim değerleri yer almaktadır. Hamur türlerinin her birinde verim değerlerinde pH'a bağlı olarak çok önemli bir fark oluşmamıştır. SO hamurunda verim değerleri her üç pH değeri için de başlangıca göre yaklaşık % 6 oranında azalış göstererek ortalama % 46 civarında olmuştur.

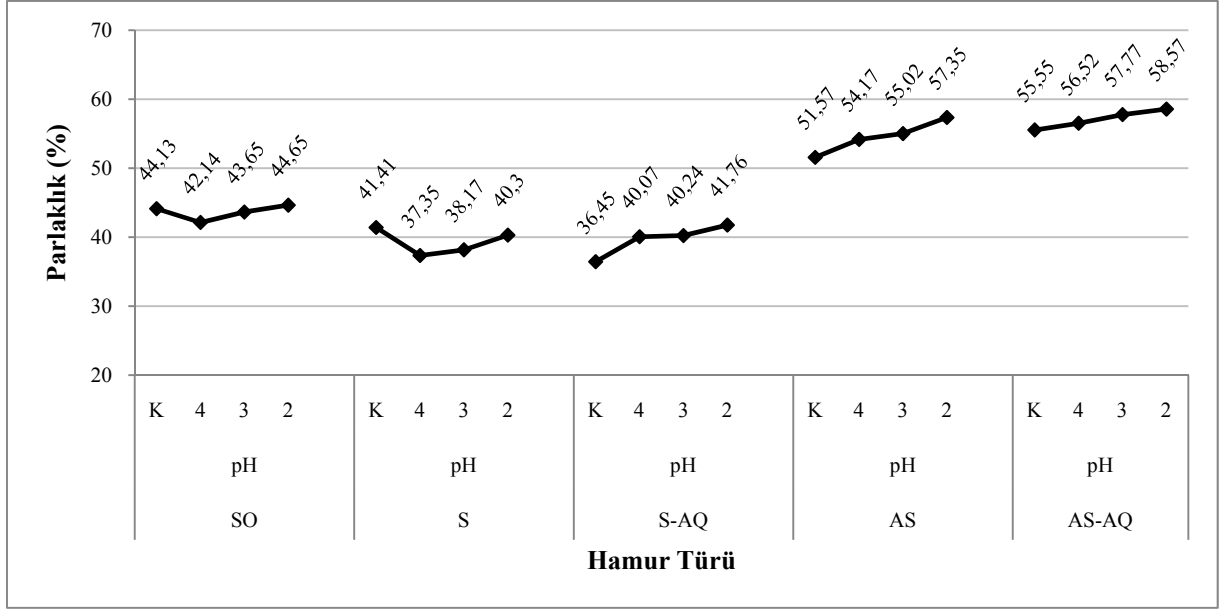
S hamurunun asit hidrolizinde delignifikasyon oranı diğer hamurlara göre oldukça düşük olduğundan pH değişimine bağlı olarak elenmiş verim değerlerinde oluşan azalış, daha çok düşük molekül ağırlığındaki hemiselülozların uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Verim değerlerinde oluşan bu kayıp pH 4’de %3,24 iken pH 3’de değişmeyerek %3,24 olmuştur. pH’ın 2’ye düşürülmesi ile ortamdan daha fazla uzaklaşan maddeler nedeniyle verim değerlerinde oluşan kayıp % 4,51 olmuştur. Verim ve viskozite değerleri açısından S hamurunun asit hidrolizi için pH 3 oranı yeterli görülmektedir.

S-AQ hamurunun asit hirolizinde değiştirilen pH değerlerine bağlı olarak gerek delignifikasyona gerek de asit hidrolizinin etkisiyle düşük molekül ağırlığındaki hemiselülozların uzaklaştırılmasına bağlı olarak hamur verimi azalmaktadır. Verim değerlerinde oluşan kayıp pH 4’te % 7,20 ve pH 3’te % 7,29 olarak benzerlik göstermiş, pH’ın 2’ye düşürülmesi ile % 9,34 oranına yükselmiştir.

AS ve AS-AQ hamurlarında artan asitlik derecesine bağlı kalarak hamur verimi kademeli olarak azalmaktadır. Artan asitlik derecesine bağlı olarak verim değerleri arasında oluşan farklar diğer hamurlara oranla daha fazla olmaktadır. Ortam pH’sı 4’e ayarlandığında AS hamurunun verimi % 47,70’e düşmüş ve % 4,96 oranında verim kaybı olmuştur. Ancak asitlik derecesi arttırılmak üzere pH 3’e ve 2’ye düşürüldüğünde verim değerlerinde oluşan kayıplar sırasıyla % 6,87 ve % 8,05 oranında olmuştur. Verim açısından AS hamurunun asit hidrolizi için en uygun pH derecesi 4 olarak görülmektedir.

AS-AQ hamurunda pH’ın 4 olarak tutulduğu asit hidrolizinde verimde sadece %1 oranında bir kayıp olmuş, asitlik derecesinin artmasına bağlı olarak verim değerlerinde oluşan kayıplar da artmıştır. AS-AQ hamurunun asit hidrolizinde pH değeri 3’e düşürüldüğünde verimde oluşan kayıp %7,93 oranında iken pH 2’de verim değerinde oluşan kayıp %9,07’ye çıkmıştır.

Şekil 58’de değişen pH derecelerine bağlı kalarak hamur türlerinin her biri için parlaklık değişimleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere SO ve S hamurlarında ortam pH’nın düşürülmesine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerinde dikkate değer bir değişim görülmemektedir.



Şekil 58. En uygun asit hidrolizinin belirlenmesinde pH derecesine bağlı kalarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim

SO hamurunun asit hidrolizinde pH 4'te hamurun parlaklığı % 44,13 'den % 42,14'e gerileyerek % 4,50 oranında azalış söz konusu olmuştur. Ortamın asitlik derecesini arttırmak üzere pH 3'e ayarlandığında başlangıçtaki parlaklık değerine oranla sadece %1,09 oranında kayıp söz konusu olmuştur. pH'ın 2'ye düşürülmesi ile SO için % 44,65 ISO parlaklığı ile başlangıç değerine yakın bir değere ulaşılmıştır.

S hamurunda ise pH 4'e ayarlanarak yapılan asit hidroliz işleminde hamurun parlaklık değeri %37,35 ISO parlaklığına kadar gerilemiş, hidroliz işleminin asitlik derecesi artırıldıkça parlaklık değeri artmaya başlamış ve başlangıç değerine yakın bir düzeyde kalmıştır.

Asit hidrolizi işleminde asıl amaçlanan ağartmayı olumsuz yönde etkilediği bilinen hamurdaki HexA içeriğini azaltmaktır. Ancak asit hidrolizinin en önemli özelliği yüksek sıcaklıkta uygulanmasıdır. Yüksek sıcaklığa bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerinde azalma söz konusu olabilir (Suess, 2010). S ve SO hamurlarının hidroliz işlemi ile hamurların parlaklık değerlerinin azalması yüksek sıcaklık değerlerinden kaynaklanmaktadır. Seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile yüksek sıcaklıkta yapılan hidroliz işleminde hemiselüloz bozunması da meydana gelmiştir. Asidik hidroliz işlemi sırasında hemiselüloz yapılarının parçalandığı hatta monosakkarit yapısına kadar küçüldüğü bildirilmiştir. (Marton v.d., 1989; Lavarack v.d., 2002). Artan asitlik derecesine bağlı

olarak amorf özellikteki hemiselüloz hidrolize olarak hamurdan uzaklaşmakta, bu durum hamurlara parlaklık artışı şeklinde yansımaktadır.

S-AQ hamurunun asit hidrolizinde pH'nın 4 ve 3 olarak değişimi ile parlaklıkta görülen artış birbirine benzer olup yaklaşık %10 civarındadır. pH'nın 2'ye düşürülmesi ile % 41,76 ISO parlaklığı ile %14,57 oranında parlaklık artışı elde edilmiştir. S ve SO hamurunda elde edilen bu parlaklık artışında AQ'nun önemli bir katkısının olduğu açıktır. Ayrıca S-AQ hamurunda 12,41 $\mu\text{mol/g}$ civarında bulunan HexA'nın asit kademesinin etkisiyle %50'sinin uzaklaştırılması ve kapa numarasının azalması muhtemelen hamur parlaklığını da artırmıştır.

AS hamurunun asit hidrolizinde pH derecesi düşüğe parlaklık artışı olmaktadır. pH 4'de % 5,04, pH 3'de % 6,69 parlaklık artışı olurken, pH 2'de %11,21 oranında parlaklık artışı sağlanmıştır.

AS-AQ hamurunda ortam asitliğini arttırmak suretiyle oluşan parlaklık artışı AS hamurundan daha düşük seviyede olmuştur. pH 4'de %1,75 orandaki parlaklık artışı, pH'nın 3'e düşürülmesi ile %3,99'a, 2'ye düşürülmesi ile de %5,44'e kadar artmıştır. Parlaklık, uzaklaştırılan lignin miktarı ile doğrudan bağlantılı olduğu için, başlangıç kapa numarası düşük olan AS-AQ hamurunun başlangıçtaki parlaklık değeri diğer hamurlara göre daha yüksektir ve asitlik derecesine göre oluşabilecek parlaklık artışının yüksek olması beklenmez.

Sonuç olarak yapılan değerlendirmeler sonucunda asit hidrolizinde en uygun pH değeri SO ve AS hamurları için 4; S, S-AQ, AS-AQ hamurları için 3 olarak seçilmiştir.

4.4.1.3. Asit Hidrolizinin Oksijen Delignifikasyonuna Göre Yerinin Belirlenmesi

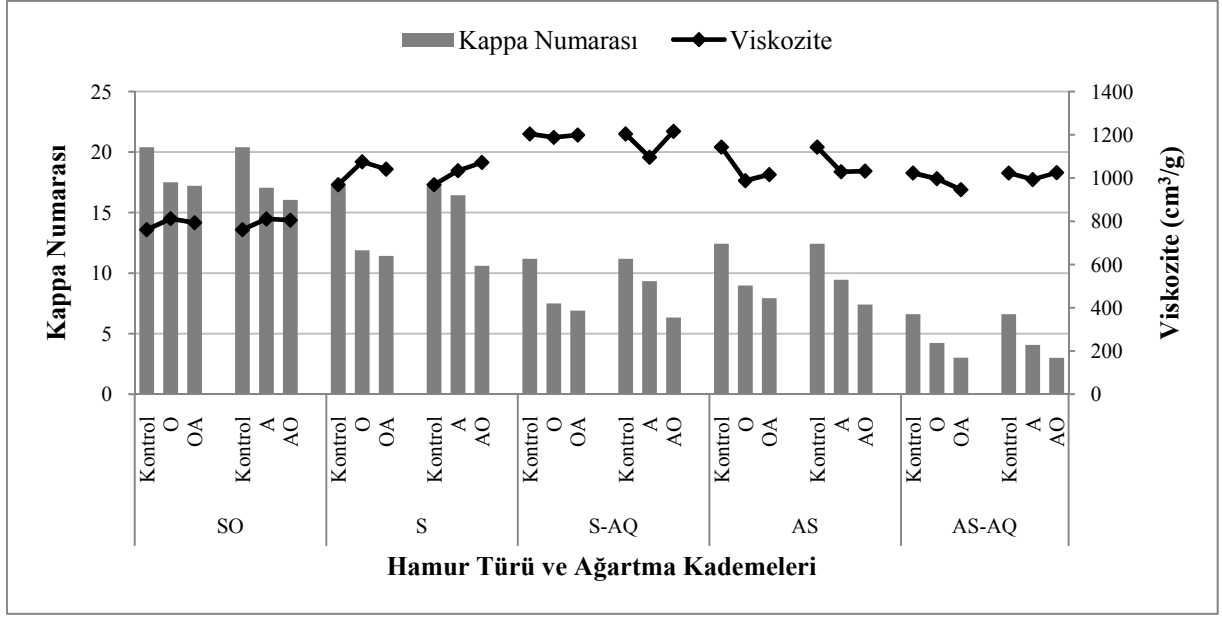
SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının ağartılmasında, ağartma dizininde asit hidrolizi (A) kademesinin yerinin oksijen delignifikasyonundan (O) önce mi, yoksa sonra mı uygun olacağını net olarak ortaya koymak için en uygun işlem koşullarında OA ve AO kademeleri uygulanmış ve belirtilen hamur özellikleri Tablo 28'de gösterilmiştir.

Şekil 59'da asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde hamurların kapa numarası ve viskozite değerlerindeki değişimler karşılaştırmalı olarak yer almaktadır. Ayrıca Şekil 60'da OA ve AO kademelerinden sonra hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim yer almaktadır.

SO hamurunda ilk kademe olarak oksijen delignifikasyonunun veya asit hidrolizinin kullanılması ile kappa numarası ve viskozite değerlerinde oluşan değişim neredeyse aynı olmuştur. SO hamurunun kappa numarası ilk kademedeki oksijen delignifikasyonunun kullanılması ile 20,40'dan 2,9 birim azalarak 17,50'ye, asit hidrolizinin kullanılması ile 3,35 birim azalarak 17,05'e kadar düşürülmüştür. Bu sayede O kademesi ile % 14,35 oranında delignifikasyon derecesi elde edilirken A kademesi ile elde edilen delignifikasyon derecesi %16,42 oranında olmuştur. Hamurlara ait viskozite değerleri ise, 761 cm³/g'dan O kademesi ile 812 cm³/g'a, A kademesi ile 811 cm³/g'a kadar artış göstermiştir. Daha önceden de bahsedildiği gibi özellikle ksilan olmak üzere hemiselüloz polimerleri selüloz için viskozite koruyucusu olarak görev yaparlar (Zou ve Cole, 2002). Yapılan çalışmalara göre buğday sapı hemiselülozunun önemli bir kısmını ksiloz oluşturmaktadır (Fang v.d., 1999).

SO hamurunun OA kademeleri ile ağartılmasında, oksijen delignifikasyonundan sonra ikinci kademe olarak uygulanan asit hidrolizi ile %15,59 delignifikasyon oranı ile elde edilen kappa numarası 17,22 olarak ölçülmüştür. Viskozite değerinde ise ilk kademeye göre 19 birimlik kayıp oluşmuştur. Ağartma kademelerinin yerlerinin değiştirildiği AO ağartmasında, asit hidrolizi kademesinin ardından ikinci kademe olarak uygulanan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen kappa numarası, %21,32 delignifikasyon oranı ile 16,05 olarak belirlenmiştir. İlk kademe olan asit hidrolizine göre viskozitede oluşan kayıp sadece 6 birim olmuştur.

Kappa numarası ve viskozite değerleri açısından SO hamurlarının ağartılmasında asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonundan önce yer alması daha uygun görülmüştür.



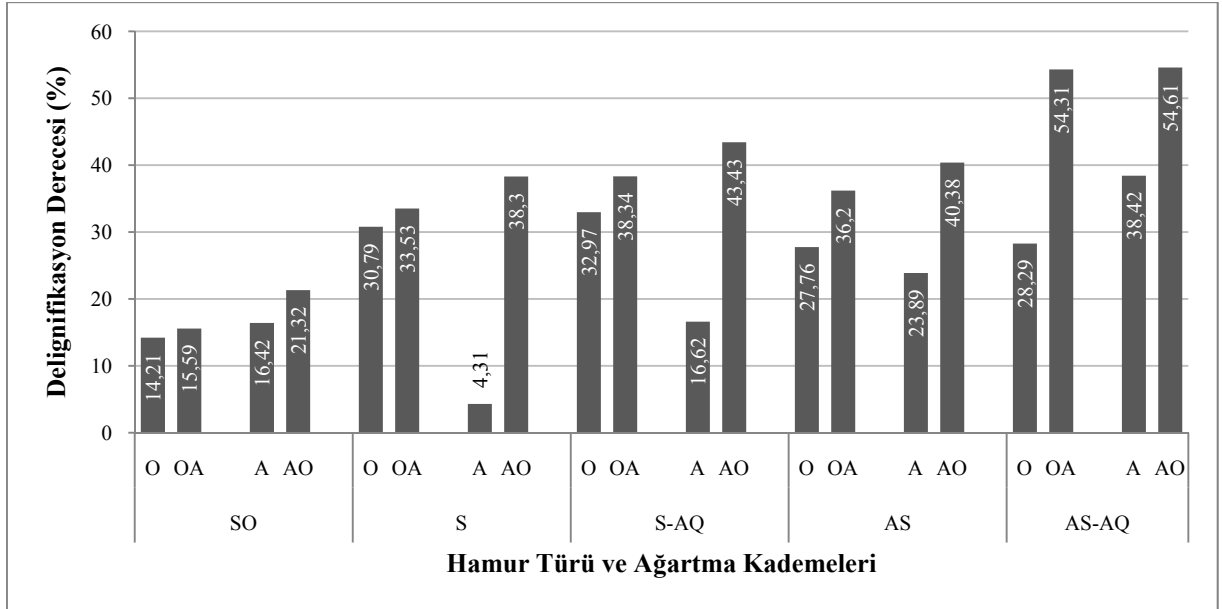
Şekil 59. Asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde hamurların kappa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim

S hamuru için ilk kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile kappa numarası 17,18'den 5,29 birim azalarak % 30,79 delignifikasyon oranı ile 11,89'a kadar düşürülmüştür. İkinci kademe olarak kullanılan asit kademesi ile kappa numarası 11,42 olarak tespit edilerek önemli bir değişiklik olmamıştır.

Asit kademesinin ilk kademe olarak kullanımında kappa numarasında 0,74 oranında azalma ile sadece % 4,31 oranında bir delignifikasyon elde edilmiştir. Ancak ikinci kademe olarak kullanılan oksijen aracılığıyla delignifikasyon oranı % 38,30 değerine kadar artırılarak kappa numarası 10,60 olarak elde edilmiştir. AO ile elde edilen delignifikasyon oranı OA ile elde edilenden daha fazla olmuştur.

Ağartma kademelerinin her iki şekilde uygulanmasında da S hamurunun viskozite değerleri olumlu yönde etkilenmiştir. Hamurun başlangıçta 969 cm³/g olan viskozite değeri, O kademesi ile %10,94 oranında artış göstererek 1075 cm³/g değerine ulaşmış, ikinci kademedeki asit hidrolizi ile giderek azalmaya başlamış olsa da 1041 cm³/g değeri ile başlangıçtaki değere oranla %7,43 oranında bir artış sağlanmıştır. S hamurunun AO kademeleri ile ağartılmasında viskozite değerleri OA kademelerinden farklı olarak sürekli artış şeklinde önce 1034 cm³/g, sonra da 1072 cm³/g viskozite değerine ulaşılmıştır. Bu şekilde elde edilen viskozite değeri OA ağartması ile elde edilen değerden daha yüksek olmuştur.

Yapılan değerlendirmelere göre kappa numarası ve viskozite değerleri açısından S hamurlarının ağartılmasında asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonundan önce yer alması daha uygun görülmüştür.



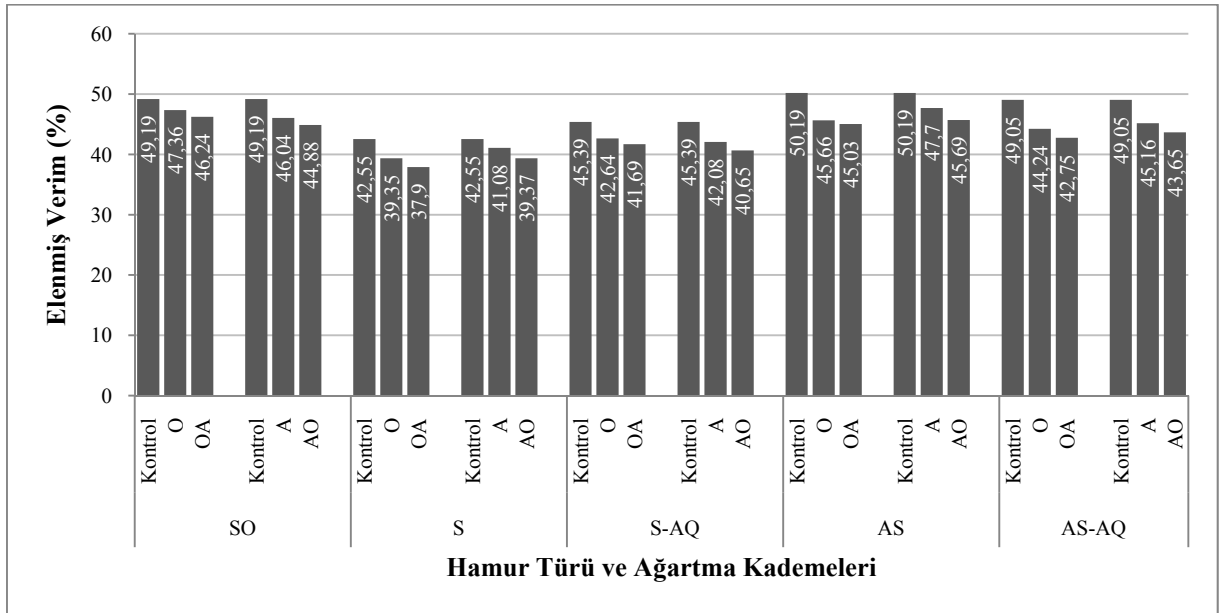
Şekil 60. Asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim

S-AQ hamurunun ağartılmasında ilk kademe olarak oksijen delignifikasyonu uygulandığında %32,97 delignifikasyon oranı ile kappa numarası 11,19'dan 7,50'ye, ikinci kademe olan asit hidrolizi ile de %38,34 delignifikasyon oranı ile 0,6 birim daha azalarak 6,90'a kadar düşürülmüştür. Asit hidrolizinin ilk kademe olarak kullanıldığı S-AQ hamurunda elde edilen delignifikasyon oranı %16,62 olup ulaşılan kappa numarası 9,33 olmuştur. Asit hidrolizi kademesinin ilk kademe olarak kullanılmasının diğer hamurlarda da olduğu gibi kappa numarasının düşürülmesinde gösterdiği etki oksijen delignifikasyonunun gösterdiği etki kadar önemli boyutlarda değildir. Ancak ikinci kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile delignifikasyon oranı %43,43'e ulaşarak oksijen delignifikasyonunun ilk kademe olarak kullanıldığı OA ağartması ile elde edilen değerden ve AS-AQ hamuru hariç, diğer tüm hamurlara ait delignifikasyon derecesini gösteren değerlerden daha yüksek olmuştur. S-AQ hamurunun viskozitesi ilk kademe ile $1204 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $1188 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a kadar düştükten sonra ikinci kademe olan asit hidrolizi ile 11 birim daha artarak $1199 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerine kadar ulaşmıştır. S-AQ hamurunun hem OA

hem de AO kademeleri ile ağartılmasında elde edilen delignifikasyon oranı ve viskozite değerleri S hamuruna oranla daha yüksek olmuştur. S-AQ hamurundaki yüksek seçicilik özelliği, pişirme işlemi sırasında ilave edilen AQ ile polisakkaritlerin korunmasına, dolayısıyla delignifikasyon işlemleri sırasında selülozun daha az hasar görmesinden kaynaklanmaktadır (Khristova v.d., 2006).

AS hamurunun OA ile ağartılmasında ilk kademe olan oksijen delignifikasyonu ile kappa numarası 12,43'den 8,98'e kadar düşerek %27,76 oranında delignifikasyon oranı sağlanmıştır. Kappa numarası ikinci kademe ile birlikte %36,20 delignifikasyon oranı ile 7,93 değerine kadar düşürülebilmştir. Asit hidrolizinin ilk kademe olarak kullanıldığı AO ağartması ile elde edilen kappa ve viskozite değerleri OA ağartması ile oldukça benzer olup, ikinci ağartma kademesi olan asit hidrolizi ile elde edilen kappa numarası 7,41 olup viskozite değeri ise 1032 cm³/g olmuştur.

Şekil 61'de asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde çeşitli hamurların elenmiş verim değerlerindeki değişimleri yer almaktadır. Hamur türlerinin her birinde asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonundan önce veya sonra uygulanması ile hamur verimlerine ait değerler birbirlerinden farklılık göstermektedir.



Şekil 61. Asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde hamurların elenmiş verimlerine ait değerlerdeki değişim

SO hamurunda ilk kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile hamurun elenmiş veriminde oluşan % 3,72 oranındaki değer kaybı ikinci kademe olarak kullanılan asit hidrolizi ile % 6 oranına çıkararak elde edilen verim değeri % 46,24 olmuştur. Ancak ilk kademedeki asit hidrolizinin uygulanması ile verim değerlerinde oluşan kayıp daha yüksek olmuştur. Asit hidrolizinin ardından %6,40 oranında verim kaybı ile %46,04 elde edilen elenmiş verim değeri, ikinci kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile %44,88'e kadar düşmüştür. Bu durum, AO ağartması ile elde edilen delignifikasyon derecesinin OA ağartması ile elde edilene göre daha yüksek olmasından kaynaklanmakta, verim değerleri arasında oluşan 1,36 birimlik fark önemsiz olarak kabul edilmektedir.

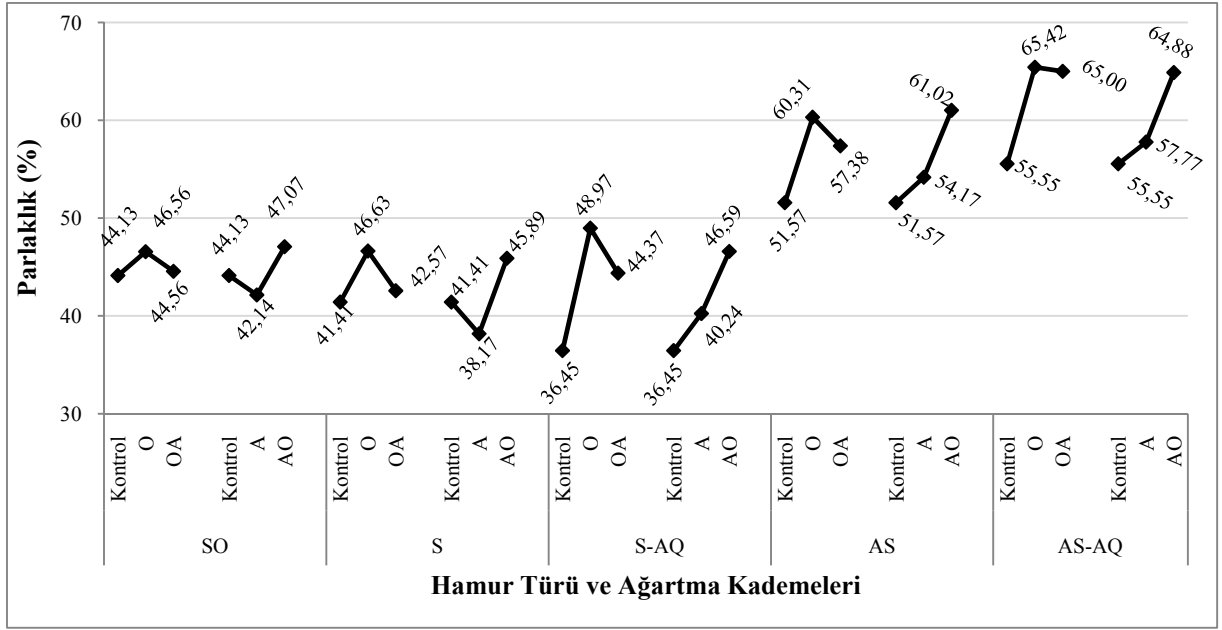
S hamurunda, oksijen delignifikasyonunun ilk kademe olarak kullanılması ile %7,52 oranında oluşan kayıp ile elenmiş verim değeri %39,35 değerine, devamında ikinci kademe olarak kullanılan asit hidrolizi ile de başlangıç değerine göre %10,93 oranında oluşan kayıp ile de %37,90 değerine kadar düşmüştür. Ancak ilk kademedeki asit hidrolizinin uygulanması ile oluşan verim kaybı ilk kademedeki kullanılan oksijen delignifikasyonuna göre biraz daha düşük oranda olup sadece % 3,45 oranında oluşmuştur. Bu durumun S hamurunun ağartılmasında ilk kademe olarak kullanılan asit hidrolizinin delignifikasyon derecesi üzerinde pek etkili olmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Asit hidrolizinden sonra ikinci kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile soda hamurunun elenmiş verim değeri %39,37'ye kadar düşmüş, S hamurunun AO ağartması ile elde edilen elenmiş verim değeri, OA ile elde edilen değerden 1,47 birim daha yüksek olmuştur

S-AQ hamurunun OA ağartması ile verim değerlerinde oluşan kayıplar, S hamurundan daha düşük olurken, AO ağartması ile oluşan verim kayıpları S hamurundan daha yüksek olmuştur. İlk kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile S-AQ hamurunun elenmiş verim değerinde %2,75 oranında görülen kayıp, ilk kademe olarak asit hidrolizinin kullanılması ile %3,31 oranında görülmüştür. Oksijen delignifikasyonundan sonra ikinci kademe olarak asit hidrolizi kademesi ile S-AQ hamurunun verim değerinde %8,15 oranında verim kaybı olurken, ilk kademe olarak kullanılan asit hidrolizinin ardından ikinci kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile verim değerinde oluşan kayıp %10,44 oranında olmuştur. Alkalen pişirmelerin ardından ilk kademe olarak kullanılan A ile asitlenen yapıların ikinci kademe olarak alkalen karakterde olan O kademesi ile yıkanarak uzaklaşması bu durumun nedeni olabilir.

Diğer hamurlara göre daha yüksek verim değerine sahip olan AS hamurunda ilk kademe olarak oksijen delignifikasyonu kullanımı ile hamur veriminde yaklaşık %9 oranında verim kaybı oluşurken ilk kademe asit hidrolizinin kullanımı ile oluşan verim kaybı bu değer neredeyse yarısı kadar olmuştur. Oksijen delignifikasyonundan sonra ikinci kademe olarak kullanılan asit hidrolizi ile AS hamurunun verim değeri başlangıca oranla %10,28 oranında verim kaybı ile % 45,03 değerine kadar düşmüştür. Asit hidrolizinden sonra ikinci kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu kademesi ile başlangıca oranla %8,96 oranında verim kaybı ile elde edilen verim değeri % 45,69 olmuştur.

Çalışmada kullanılan hamur türlerinden en düşük kappa numarasına sahip olan AS-AQ hamurunda gerek OA gerek de AO ağartmalarına ait her bir kademenin ardından hamurların verim değerlerinde görülen kayıplar, diğer hamur türlerinde görülen kayıplardan daha yüksektir. Oksijen delignifikasyonu sırasında oluşan verim kayıpları ligninin uzaklaşması yanında bazı polisakkaritlerin de uzaklaşmasından kaynaklanır. Ayrıca asit hidrolizi kademesindeki hidroliz işleminin ve kalıntı ligninin delignifikasyonunun da verim kaybında etkili olabileceği düşünülmektedir. İlk kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile verimde görülen kayıp %9,81 oranında olup ikinci kademe olarak asit hidrolizinin kullanımı ile başlangıç değerine göre %12,84 oranında kayıpla % 42,75 değerine kadar düşmüştür. Asit hidrolizinin ilk kademe olarak kullanılmasında ise %7,93 oranında oluşan verim kaybı, ikinci kademe olarak oksijen delignifikasyonunun kullanımı ile daha ilerlemiş ve başlangıca oranla yaklaşık %11 oranında değer kaybı ile OA ağartmasına göre daha olumlu sonuç vermiştir.

Şekil 62'de asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre ağartma dizisinde yerinin belirlenmesinde hamurların parlaklık değerlerindeki değişimleri yer almaktadır.



Şekil 62. Asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde hamurların parlaklık değerlerindeki değişim

Şekilden de görüldüğü üzere hamur türlerinin her biri için ilk kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile artan parlaklık değerleri, ikinci kademe olarak kullanılan asit hidrolizi kademesi ile değer kaybederek azalmıştır. Bilindiği üzere asit hidrolizinde yüksek sıcaklığa bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerinde azalma sözkonusu olabilmektedir (Suess, 2010). SO hamurunun OA ağartması ile hamurun başlangıçtaki parlaklık değerine göre sadece % 0,97 oranında, S hamurunun OA ağartmasında ise % 2,80 oranında parlaklık artışı sağlanmıştır.

SO hamurunun AO ağartmasında, ilk kademe olarak kullanılan asit hidrolizi ile başlangıç değerine göre 1,99 birim azalan parlaklık değeri, ikinci kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile 4,93 birim artarak %47,07 ISO parlaklık değerine ulaşmıştır. Bu sayede hamurun başlangıçtaki parlaklık değerine göre % 6,66 oranında artış göstermiştir. S hamurunda ilk kademe olarak kullanılan asit hidrolizi ile 3,24 birim azalan parlaklık değeri ikinci kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile 7,72 birim artış göstermiş, başlangıçtaki değerine göre %10,82 oranında parlaklık artışı sağlanmıştır.

S-AQ hamurunun OA ağartması ile ağartılmasında ilk kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile % 34,35 oranında artış gösteren parlaklık değeri ikinci kademe olarak kullanılan asit hidrolizi ile 4,6 birim daha azalarak başlangıçtaki parlaklık değerine göre % 21,73 oranında parlaklık artışı sağlanmıştır. AO ağartmasında ilk kademe olarak

kullanılan asit hidrolizi ile diğer hamur türlerinden farklı olarak hamur parlaklığı % 10,40 oranında artmıştır. Parlaklık değerindeki artış oksijen delignifikasyonu ile de devam etmiş, ulaşılan parlaklık değeri, hamurun başlangıçtaki değerine göre % 27,82 oranla daha yüksek olmuştur.

AS ve AS-AQ hamurlarının parlaklık değerleri OA ve AO ağartmalarının her ikisi için de diğer hamur türlerinden daha yüksek olmuştur. Her iki hamur türü için de OA ağartmasının ilk kademesi ile artan parlaklık değeri ikinci kademe olan asit hidrolizi ile azalma göstermiştir. AS hamurunun OA ağartması ile parlaklık değerinde %11,27 oranında, AS-AQ hamurunda ise %17,01 oranında artış sağlanmıştır. Bu durum AS-AQ hamurunun AS hamuruna göre daha düşük oranada ağartıcı kimyasal kullanılmasına rağmen daha düşük lignin oranı içermesinden kaynaklanmaktadır. Ağartma kademelerinin yerleri değiştirilerek oluşturulan AO ağartması ile AS hamurunda ulaşılan parlaklık değerine başlangıç değerine göre %18,32 oranında artış ile ulaşılırken AS-AQ hamuru için %16,80 oranında artışla ulaşılmıştır.

Asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler üzerindeki değerlendirmelere göre tüm hamur türleri için en yüksek parlaklık değerleri asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonundan önce uygulanması ile elde edilmiştir. Bu durum yapılan bir çalışma ile de desteklenmektedir. Çalışmaya göre oksijen delignifikasyonundan önce uygulanan asit hidrolizi ile, polisakkaritlerde önemli oranda degradasyon oluşturmadan hamurların parlaklık değerleri arttırılmıştır (Marechal, 1993).

Ayrıca Tablo 28'de yer alan HexA değerlerine göre, oksijen delignifikasyonun ilk kademe olarak kullanılmasında, hamurdaki HexA oranlarının neredeyse değişmeden kaldığı, ikinci kademe olarak kullanılan asit hidrolizinde ise bir miktar uzaklaştırıldığı görülmektedir. HexA'in oksidatif olarak uzaklaştırılması oksijen delignifikasyonu ile mümkün olmamaktadır (Sevastyanova, 2005). Çünkü oksijenin, HexA ile reaksiyona girmediği, HexA'in oksijen ve hidrojen peroksit uygulamalarına karşı kararlı yapıda olduğu bilinmektedir (Vuorinen v.d., 1996; Tenkanen v.d., 1999; Ragnar, 2001).

AO ağartmasında ise, ilk kademe olarak kullanılan asit hidrolizi ile belli oranda azalan HexA miktarları, ikinci kademe olan oksijen delignifikasyonu ile bir miktar daha artmaktadır. Oksijen delignifikasyonu ile hamurun ksilan içeriklerinde artış şeklinde görülen duruma, oksijen delignifikasyonu sırasında mevcut olan alkalin uygulama

koşulları altında ksilana bağlı HexA kompleksinden bir kısmının ekstraksiyon işlemi ile ayrılmasının neden olduğu düşünülmektedir (Colodette v.d., 2002; Sevastyanova, 2005).

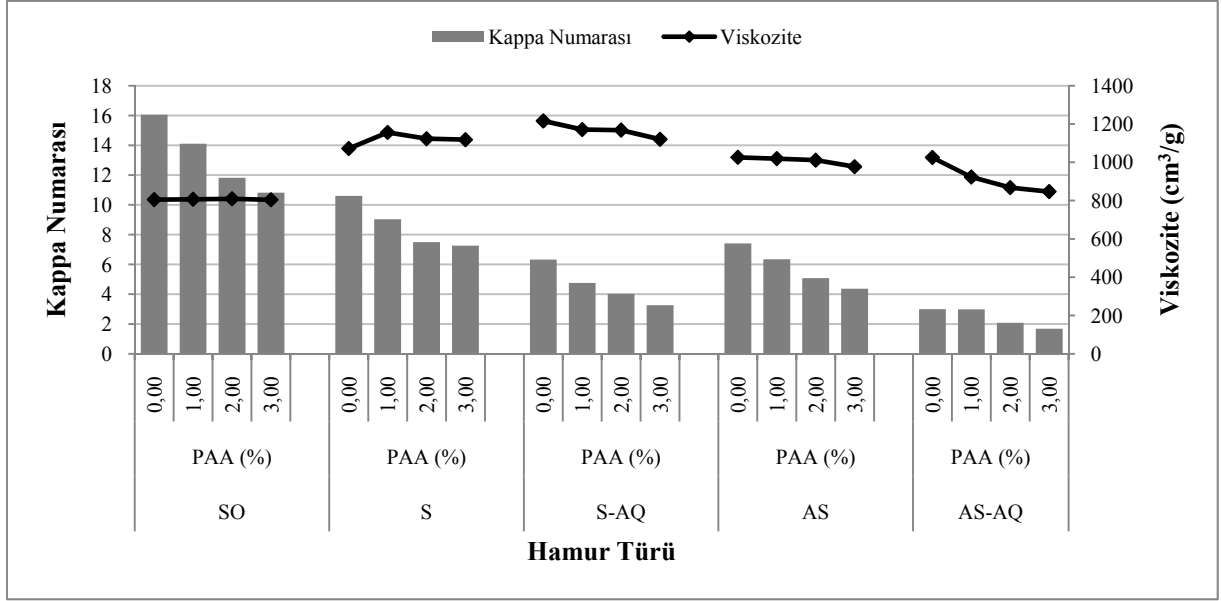
Her ağartma kademesinin ardından tespit edilen HexA miktarı, hammadde türüne ve uygulanan ağartma işleminin türüne göre değişiklik göstermektedir (Buchert v.d., 1995; Teleman vd., 1995; Bergnor-Gidner v.d., 1998; Sevastyanova, 2005).

4.4.1.4. En Uygun I.Perasetik Asit (Pa₁) Kademesi Koşullarının Belirlenmesi

Oksijen delignifikasyonu kademesinden sonra ağartma dizininin üçüncü kademesi olarak perasetik asit kademesi (Pa) kullanılmıştır. Perasetik asit kademesinin ağartma dizinindeki yerinin peroksit kademesinden önce yer alması peroksit ağartmasına karşı kararlı yapıların perasetik asit ile kolaylıkla uzaklaştırılabilmesinden dolayı daha uygun bulunmuştur. Lignin polimerinin α -karbonil ve kinon yapıları hidrojen peroksidin alkalen koşulları altında etkili şekilde uzaklaştırılıyor olsa da kalıntı lignindeki doymamış çift bağlı yapılar kararlı olmakla kalmayıp alkalen hidrojen peroksit işlemi sırasında bir yandan da sürekli bir şekilde oluşmaktadır (Bailey ve Dence, 1966; Zhang ve Gellerstedt, 1993). Öte yandan hidrojen peroksit karşı kararlı çift bağlı yapılar perasetik asit muamelesi ile kolaylıkla yok edilebilmektedir (Nimz, 1995). Ayrıca ağartma dizininin ilk kademelerinde kullanılan perasetik asidin iyi bir delignifikasyon ajanı olduğu yapılan çalışmalarla da desteklenmiştir (Hill v.d., 1992; Anderson v.d., 1995; Bailey ve Dence, 1966; Rapson ve Anderson, 1985).

Perasetik asit ağartmasında, pH en önemli işlem parametresidir ve nötral pH oranı perasetik asit ağartması için en uygun olanıdır. Ayrıca diğer parametre olarak işlem sıcaklığı, karbonhidrat degradasyonunu en aza indirmek için 50-80°C aralığında tutulmalıdır (Ni ve Ooi, 1996). Bu bilgiler göz önünde bulundurularak en uygun Paa oranının belirlenmesi amacıyla yapılan ağartmalarda ortam pH'sı nötral seviyeye ayarlanmış, sıcaklık 80 °C olarak tutulmuştur.

Şekil 63'te perasetik asit ağartmasında (Pa) arttırılan PAA oranına bağlı olarak SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının kappa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim, Şekil 63'de ise delignifikasyon dereceleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 63. En uygun Pa₁ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı kalarak hamurların kappa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim

Şekil 63'ten de görüldüğü üzere perasetik asit oranları arttıkça, beklenildiği üzere kappa numarası giderek azalmaktadır.

Pa kademesinde artan PAA oranına bağlı olarak değişen kappa numarası ve viskozite değerleri incelendiğinde, SO hamurunun viskozite değerleri arasında önemli farklılıklar görülmemektedir. Önceden de belirtildiği üzere seçici delignifikasyon reaksiyonu ile önemli oranda viskozite kaybı olmadan mümkün olduğunca fazla miktarda lignin uzaklaştırılması istenmektedir. PAA oranı %1 olarak alındığında kappa numarasında bir önceki oksijen delignifikasyonu kademesi ile elde edilen kappa numarasına göre 1,95 birimlik azalış görülmüş, PAA oranının %2'ye arttırılmasıyla da 4,23 birimlik azalış görülmüştür. Bununla beraber PAA oranının %3'e çıkarılması ile birlikte % 2 oranına göre sadece 1 birimlik fark sağlanabilmiştir. Uzaklaştırılan kappa numarasına bağlı olarak elde edilen delignifikasyon oranları Şekil 64'ten de görülmektedir. Bu sonuçlara göre fazla miktarda kimyasal madde tüketiminden kaçınmak ve viskozite değerini korumak amacıyla %2 değeri en uygun PAA oranı olarak seçilmiştir.

S hamurunda ise viskozite değeri %1 PAA oranına kadar artış göstermiş, ancak daha sonra PAA oranının artışına bağlı olarak azalmaya başlamıştır. Kappa numarası açısından değerlendirme yapıldığında %1 PAA oranı ile kappa numarası 10,60'dan 9,03'e düşerek 1,57 birimlik azalış meydana gelmiştir. Oranın %2'ye arttırılması ile kappa numarası 7,50'ye düşürülerek 3,1 birimlik azalış sağlanabilmiştir. Bu sırada viskozite değeri de 1123

cm³/g olarak belirlenmiştir. PAA oranının %3'e arttırılması ile viskozite daha da azalarak 1118 cm³/g'a kadar azalmıştır. Aynı şekilde PAA oranı %2'den %3'e arttırılması ile elde edilen delignifikasyon dereceleri birbirlerinden çok farklı olmamıştır. Bu değerlendirmelerden dolayı S hamuru için en uygun PAAoranı %2 olarak belirlenmiştir.

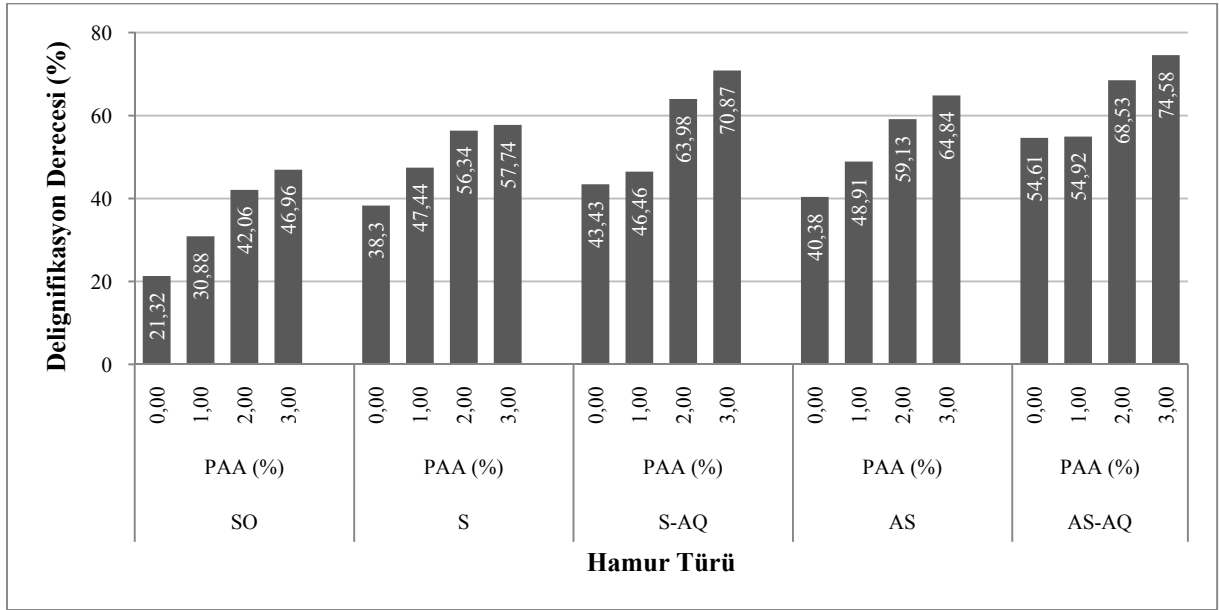
Şekil 63'ten de görüldüğü üzere S-AQ hamurunda viskozite ve kappalar numarası değerlerindeki azalış birbirleriyle paralel olmaktadır. PAA oranı %1 olarak alındığında kappalar numarası 6,33'den 4,76'ya düşürülerek 1,57 birimlik azalış sağlanmıştır. PAA oranının % 2'ye çıkarılmasıyla kappalar numarası 4,03'e kadar düşürülerek oksijen delignifikasyonu ile elde edilen kappalar değerinden 2,3 birim daha azalma sağlanmıştır. %2 PAA ağartmasında elde edilen viskozite değerinde %3,95 oranında kayıpla 1168 cm³/g'a değerine kadar azalış olmuştur. PAA oranının %3'e çıkarılması ile kappalar numarasında tekrar azalış olmasına rağmen viskozitede görülen kayıp neredeyse iki katına çıkıp %7,89 olmuştur. Viskozitede oluşan bu kayıp göz önünde bulundurularak S-AQ hamurunun Pa kademesi için en uygun oran %2 olarak seçilmiştir.

AS hamurunun Pa ağartmasında da diğer hamurlardaki gibi kullanılan PAA oranlarına bağlı olarak kappalar numarası ve viskozite değerleri azalmaktadır. Bir önceki kademe olan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen kappalar değeri %1 PAA oranı ile 1,06 birim, %2 PAA oranı ile 2,33 birim ve %3 PAA oranı ile de 3,04 birim olarak doğrusala yakın bir şekilde azalmıştır. Diğer taraftan %2 PAA oranına kadar hamur viskozitesinde önemsiz bir azalmaya karşı PAA oranının %3'e çıkarılmasıyla AS hamurunun viskozite değerinde 49 birimlik dikkate değer bir kayıp söz konusu olmuş, bu nedenle de en uygun PAA oranı %2 olarak seçilmiştir.

Miktar olarak incelendiğinde hamurun kappalar numarasındaki azalma diğer hamur türlerine göre düşük görünse de oran olarak en yüksek delignifikasyon derecesi AS-AQ hamurunda elde edilmiştir. Bunun nedeni AS-AQ hamurunun Pa ağartması öncesinde kappalar numarasının diğer hamur türlerine göre daha düşük olmasına bağlanabilir. AS-AQ hamurunun Pa ağartmasında kullanılan %1 oranındaki PAA ile kappalar numarasında hissedilebilir değişiklik olmamış ancak viskozite değeri azalmıştır.

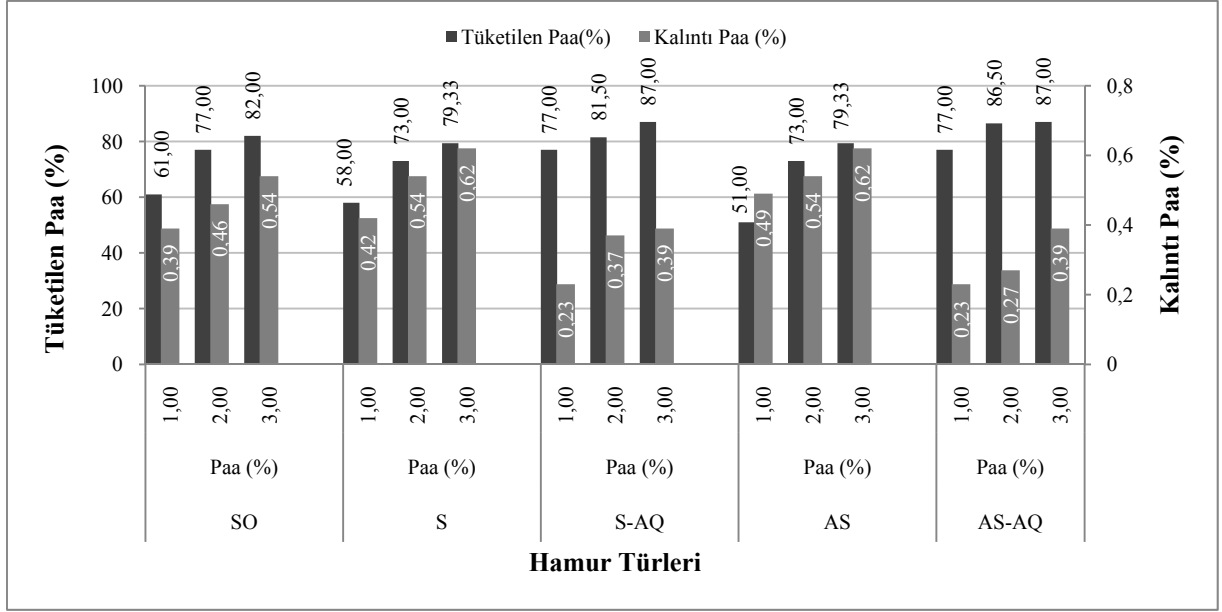
Perasetik asidin hamurlarının hem delignifikasyon işlemlerinde hem de parlaklık değerlerinin arttırılmasında kullanıldığına dair çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Bailey ve Dence, 1966). Düşük kappalar numaralı AS-AQ hamurunun ağartılmasında perasetik asit delignifikasyondan ziyade parlaklık değerinin arttırılması üzerinde etkili olmaktadır.

Hamurlarda görülen viskozite kayıpları perasetik asidin etkisiyle karbonhidratların depolimerizasyonundan kaynaklanmaktadır. Hamurlarda nötral pH'a rağmen oluşan karbonhidrat depolimerizasyonu, perasetik asidin bozunma ürünleri ile oluşmaktadır (Jaaskelainen ve Poppius-Levlin, 2000a; Jaaskelainen v.d., 2000b).



Şekil 64. En uygun Pa_1 kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların delignifikasyon derecesindeki değişim

En uygun PAA oranının belirlenmesinde ayrıca olası yan reaksiyonlar ve yöntemin ekonomikliği hakkında bilgi vermesi açısından PAA tüketim oranları da tespit edilmiştir. Şekil 65'te değiştirilen PAA oranları ile perasetik asit ağartmalarına ait tüketilen ve ağartma süzöntü suyundaki kalıntı PAA oranları verilmiştir.



Şekil 65. En uygun Pa_1 kademesinin belirlenmesinde değiştirilen PAA oranları ile Pa ağartmalarına ait tüketilen PAA ve kalıntı PAA oranlarındaki değişim

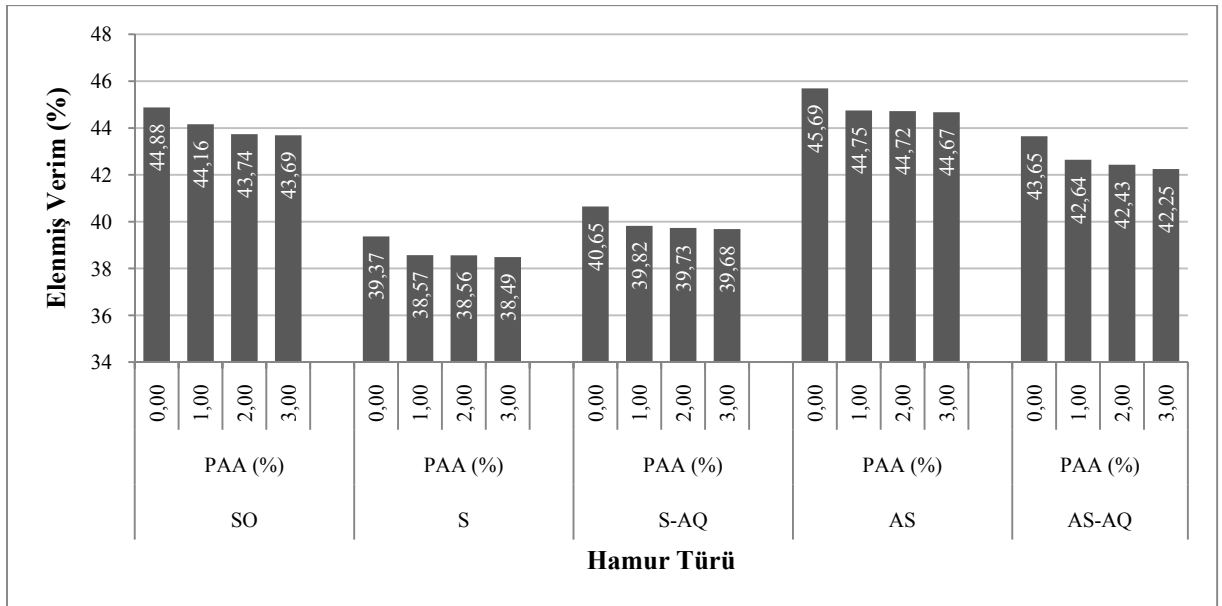
Perasetik asit ağartmasında en uygun PAA oranının belirlenmesi amacıyla artırılan PAA oranına bağlı olarak kapa numarasında görülen değişimin hızı ve parlaklık birlikte değerlendirilmelidir. Şekil 65'ten de görüleceği üzere Pa ağartma kademesinde kullanılan PAA tüketimleri oldukça yüksek oranlarda olmuştur. PAA kullanım oranına bağlı en yüksek tüketim AS-AQ hamurunda sonrasında ise ona en yakın olarak S-AQ hamurunda olmuştur. PAA tüketimi açısından üçüncü sırayı SO hamuru alırken S ve AS hamuru için PAA tüketimleri neredeyse aynı yaklaşımları izlemiş olup miktar olarak diğer hamurların gerisinde kalmıştır.

Bu değerlendirmeler ışığında AQ içerikli hamur türlerindeki PAA tüketimleri daha yüksek olmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda hamurlardaki yüksek konsantrasyondaki geçiş metal iyonlarının perasetik asit tüketimini arttırdığı tespit edilmiştir (Jaaskelainen ve Poppius-Levlin, 1999). Bundan dolayı hamurların geçiş metal iyonlarının içeriklerinin de Pa tüketimine neden olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Hamurdaki demir, bakır ve mangan gibi geçiş metalleri perasetik asidin bozunma oranını arttırmaktadır (Swern, 1970; Jaaskelainen ve Poppius-Levlin, 1999). Perasetik asit ağartması sırasında hamurda bulunması olası metal iyonlarının, perasetik asit bozunmasını önlemek amacıyla ağartma işlemi sırasında ortama çelatlama amacıyla ilave edilen DTPA'nın PAA tüketimini zayıf oranda olsa da arttırdığı bilinmektedir. Çünkü perasetik asit DTPA gibi aminleri oksitleyerek sadece perasetik asit tüketimini arttırmakla kalmayıp DTPA'nın çelatlama

kapasitesini de düşürmektedir (Jaaskelainen ve Poppius-Levlin, 1999). Yapılan bu çalışmada Pa ağartması sırasında çelatlama ve perasetik asidin bozunmasını önlemek amacıyla ortama ilave edilen DTPA oranı tüm hamur türleri için %0,2 oranında sabit olarak tutulmuştur.

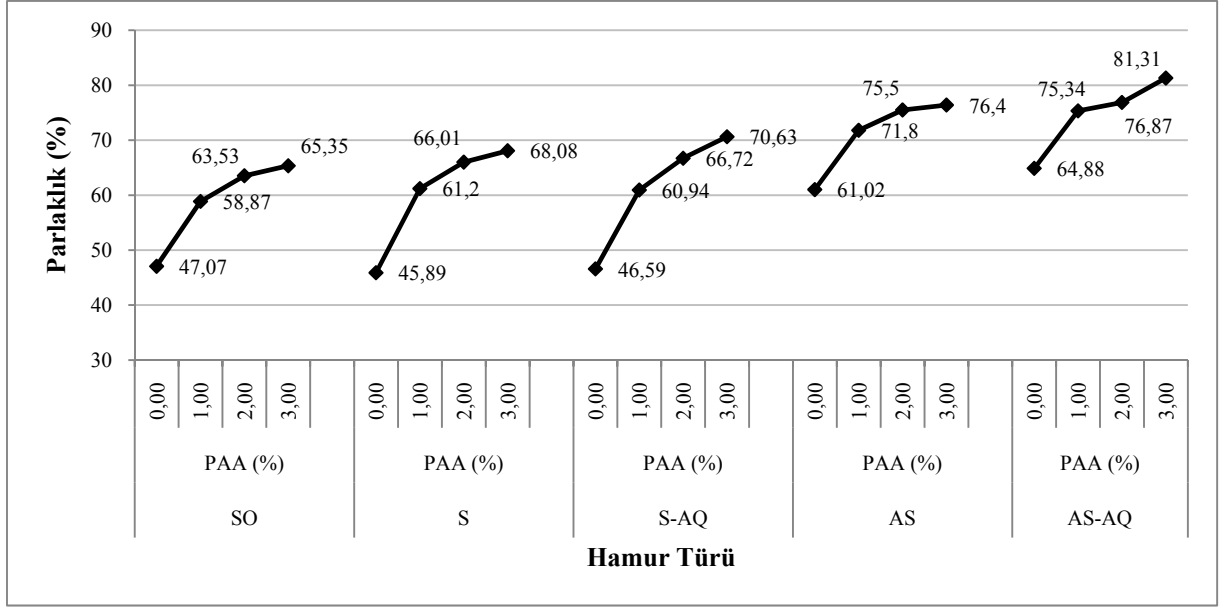
Artırılan PAA oranlarına bağlı olarak hamurların elenmiş verimlerinde oluşan değişim Şekil 65’de yer almaktadır.

Genel anlamda hamurların her biri için verim değerleri arasında benzerlik söz konusudur. Tüm hamur türleri için Pa ağartma kademesinden önce hamurların kappa numaraları mümkün olduğunca düşürüldüğü ayrıca perasetik asidin karbonhidratlar üzerindeki bozundurucu etkisi zayıf olduğu için verim değerlerinde görülen kademeli azalış oldukça sınırlı düzeylerde gerçekleştirilmiştir. PAA kullanım oranının artırılmasıyla hamurdan ayrılan madde miktarı hamurların her biri için benzer bir gidişat göstermektedir.



Şekil 66. En uygun Pa₁ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların elenmiş verimlerdeki değişim

Şekil 67’de perasetik asit ağartmasında, artan PAA oranına bağlı olarak değişen parlaklık değerleri görülmektedir.



Şekil 67. En uygun Pa₁ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim

Şekilden de görüldüğü üzere artan perasetik asit oranına bağlı olarak hamurların parlaklık değerleri artmaktadır. Bu sonuç perasetik asidin iyi bir delignifikasyon ajanı olmasının yanında aynı zamanda iyi bir parlaklık artırıcı olduğunu kanıtlamaktadır. Parlaklık artırıcı özelliği kalıntı ligninde bulunan, birbirinden farklı birçok kromoforik grupları ve kararlı çift bağlı yapıları kolaylıkla ve etkili şekilde uzaklaştırmasından ileri gelmektedir (Nimz, 1995; Jaaskelainen ve Poppius-Levlin, 1999).

Şekilden de görüldüğü üzere sadece %1 oranındaki PAA ilavesiyle bütün hamur türleri için parlaklık değerlerinde hızlı bir artış görülmüştür. Perasetik asit ağartmasında %1 oranındaki PAA ile en yüksek parlaklık değeri S hamuru ile elde edilirken, PAA oranının %2 ve %3'e çıkarılmasıyla en yüksek parlaklık artışı S-AQ hamuru ile elde edilmiştir. Beş hamur türünde de genel olarak parlaklık artışı %2 PAA oranından sonra azalma göstermiştir. Gerek bu değerlendirmeler gerek de kimyasal madde tasarrufu açısından AS-AQ hamuru için parlaklık değerleri açısından en uygun PAA oranı %1, diğer hamur türleri içinse %2 olarak görülmektedir.

4.4.1.5. En Uygun Çelatlama (Q) Kademesi Koşullarının Belirlenmesi

Metal iyonları, hem oksijen içeren radikal grupların polisakkarit zinciri üzerinde yaptığı oksidatif depolimerizasyonu katalizlediği hem de doğrudan peroksidi su ve oksijen verecek biçimde bozundurarak gereksiz kimyasal madde tüketimine neden olduğu için, hamur içinde kalan geçiş metali iyonları peroksit ağartmasını olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu nedenle peroksit kademesi öncesinde zararlı metal iyonlarını hamurdan uzaklaştırmak ve reaksiyon ortamındaki olumsuz etkilerini yok etmek için çelatlama kademesinin (Q) uygulanması gerekmektedir.

4.4.1.5.1. Çelatlama Kademesi (Q) Öncesinde ve Sonrasında Hamurlara Ait Metal İyonları İçeriğine Ait Değerlendirmeler

Etkili bir peroksit kademesi için metal kontrolü oldukça önemlidir. Peroksit kademesi ile en etkili sonucu alabilmek için çelatlama amacıyla ağartma dizininde Q kademesinin uygulanması kaçınılmazdır. Ayrıca ağartma dizininde Q kademesinin hidrojen peroksit kademesinden önce yer almasının daha uygun olduğu üzerine yapılan birçok çalışma mevcuttur (Van Lierop, 1993; Kappel v.d., 1994). Bu sayede hamurda bulunabilecek geçiş metallerinin katalizörlüğünde bozunması sonucu oluşan HO[•] gibi aktif radikallerin hamurda oluşturabileceği ciddi viskozite kayıpları önlenmektedir (Gierer, v.d. 1991; Gierer, 1993).

Çelatlama kademesi (Q) 50°C sıcaklıkta, %10 hamur konsantrasyonunda ve 60 dak. boyunca DTPA, EDTA ve DTMPA ile yapılmıştır. Ortamın asiditesi H₂SO₄ ile ayarlanmıştır. Farklı çelatlayıcıların kullanılmasında amaçlanan hangi çelatlayıcının hangi hamur türüne uygun olduğunu tespit etmektir. Farklı çelatlayıcıların performanslarını karşılaştırabilmek için çelatlama kademesinde kullanılacak maddeler çözelti miktarına göre mol oranı cinsinden hesaplanmış ve çözeltinin pH kontrolü yapıldıktan sonra hamurla karıştırılmıştır. Şekil 68'de atomik absorpsiyon spektroskopisi yardımıyla hamurların hem ağartma işleminden hem de çelatlama işleminden önceki Fe, Cu ve Mn metal iyon konsantrasyonlarının yanında, Q kademesinde kullanılan farklı çelatlayıcılara bağlı olarak değişen Fe, Cu ve Mn metal iyon konsantrasyonları görülmektedir.

Ağartma işleminin başlangıcında SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının metal iyonu içerikleri değerlendirildiğinde, Mn ve Fe metal iyonları için en yüksek değer S-AQ;

Cu iyonu için de S hamurunda tespit edilmiştir. En düşük Mn, Fe ve Cu içeriğine sahip hamur türü ise AS hamuru olarak belirlenmiştir.

Ağartma dizininin üçüncü kademesi olarak kullanılan Pa kademesinden sonra hamur türlerinin her biri için metal iyon içeriklerinde azalma görülmüştür. En düşük Fe ve Cu iyonu AS hamurunda, Mn iyonu ise S hamurunda belirlenmiştir.

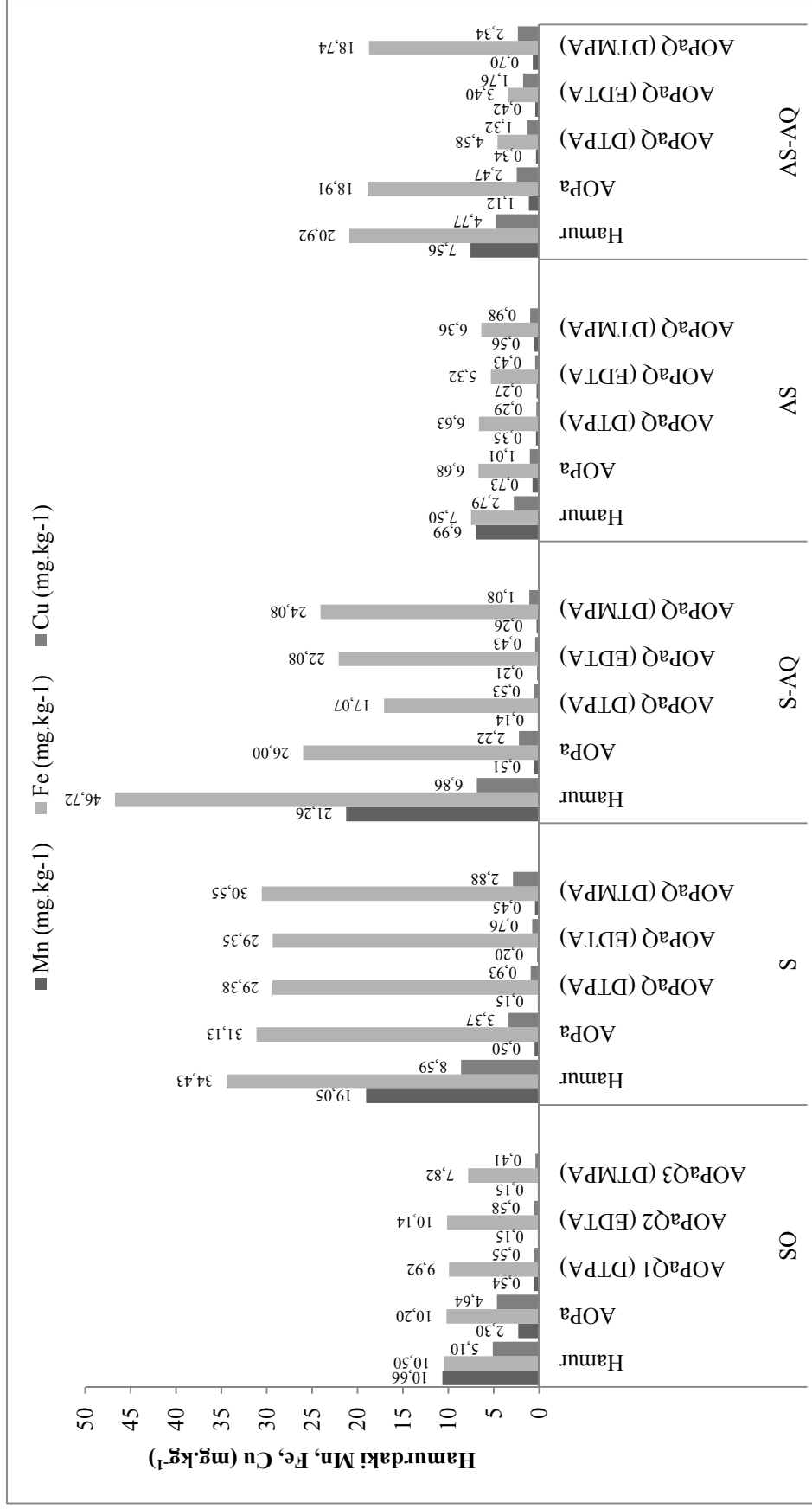
Birbirinden farklı çelatlayıcılar hamur türlerinin her birinde aynı etkiyi göstermemiş, en uygun çelatlayıcı hamur türlerine bağlı olarak değişiklik göstermiştir. SO hamurunun çelatlama kademesinden sonra Mn, Fe ve Cu metal iyon içerikleri açısından bir önceki kademeye göre en iyi azalma DTMPA ile elde edilmiştir. S hamuru için Fe ve Cu açısından en uygun çelatlayıcı EDTA, Mn açısından DTPA, S-AQ hamurunda ise Mn ve Fe iyonları açısından DTPA, Cu iyonu açısından da EDTA ile en düşük değerler edilmiştir. AS hamurunda ise Mn ve Fe açısından en uygun çelatlayıcı EDTA, Cu açısından DTPA olurken, AS-AQ hamuru için Mn ve Cu açısından DTPA, Fe açısından ise EDTA olmuştur.

Genel olarak hamur türlerinin hepsinde Fe iyonları, kullanılan çelatlayıcıların her birine karşı oldukça kararlı olduğu Şekil 68'den de görülmektedir. Fe iyonu diğer çelatlayıcılara oranla DTPA ile en etkili şekilde uzaklaştırılmıştır. Fe iyonu DTPA ile %75,78 oranı ile en etkili şekilde AS-AQ hamurundan; daha sonra %34,35 oranı ile S-AQ hamurundan uzaklaştırılmıştır. Öncelikle AS, sonrasında SO ve S hamurlarının Fe iyonu S-AQ ve AS-AQ hamurlarına göre oldukça kararlı yapıdadır.

Fe iyonlarına nazaran Mn ve Cu iyonları çelatlayıcılarla daha kolay reaksiyona girip çözünebilir kompleks yapılar oluşturmakta ve hamurdan uzaklaşmaktadır. Çözünebilir formda kompleksler oluşturarak hamurdan Cu metal iyonlarının uzaklaştırılması S, S-AQ ve AS hamurları için ortalama %73 ve AS-AQ hamurunda %46,56 oranında olurken, SO hamurunda sadece %2,97 oranında olmuştur. SO hamurunda EDTA ile %89,21, DTMPA ile de %88,63 oranı ile Cu iyonu uzaklaştırılır.

Genel bir değerlendirme yapılacak olursa DTMPA ile yapılan çelatlama işleminde SO hamurunda en düşük Mn, Fe ve Cu metal iyon konsantrasyonları elde edilirken diğer hamur türlerinde en yüksek değerler elde edilmiştir. Bazı hamur türlerinde hammaddeden ileri gelen oldukça kararlı yapılar bulunmaktadır. Bu durum için DTMPA en yaygın olarak kullanılan çelatlayıcılara alternatif olarak görülebilmektedir. DTMPA daha çok hammadde olarak bagas, kenaf esaslı kimyasal veya mekanik hamurlarda başarılı şekilde kullanılmaktadır (Suess, 2010). Buğday saplarından SO yöntemi ile üretilen hamurların

çelatlama işleminde en uygun çelatlayıcı DTMPA olarak belirlenmiştir. Ayrıca S ve AS hamurları için en uygun çelatlayıcı EDTA, AQ ilaveli S-AQ ve AS-AQ hamurları için ise en uygun çelatlayıcı DTPA olarak belirlenmiştir. Ağartma dizininde Q kademesinde her hamur türü için en uygun belirlenen çelatlayıcılar kullanılmıştır.

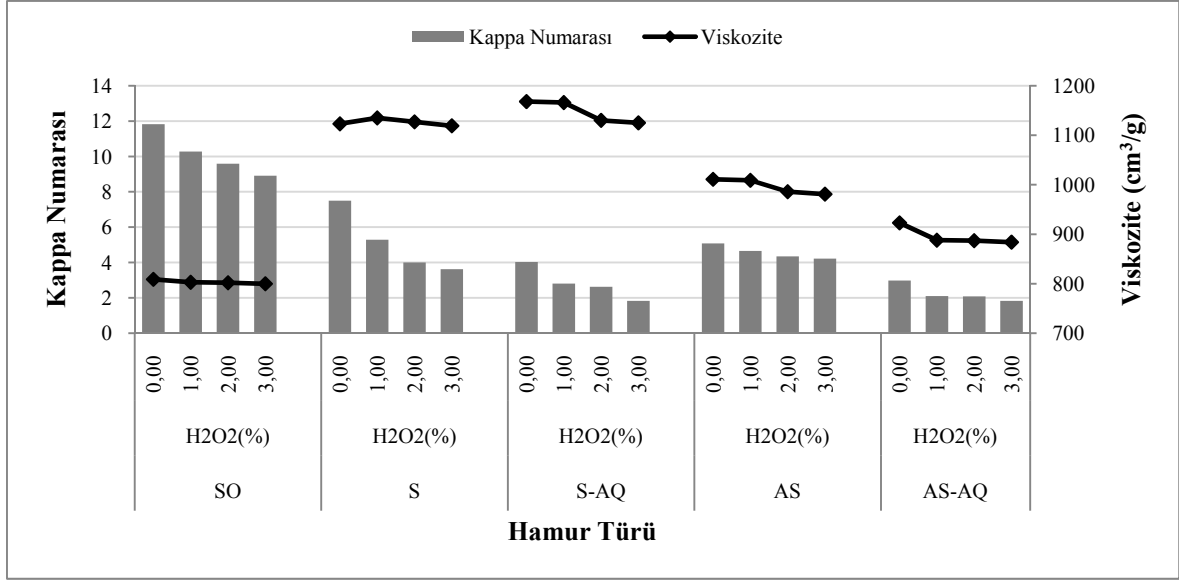


Şekil 68. Çelatlama kademesinde DTPA, EDTA ve DTMPA kullanımına bağlı olarak hamurların Mn, Fe ve Cu iyon miktarlarındaki değişim

4.4.1.6. En Uygun Peroksit (P) Kademesi Koşullarının Belirlenmesi

Hidrojen peroksit en önemli ağartıcı kimyasallardan biridir. Tüm hamur türlerine uyum sağlaması ve birbirlerinden farklı uygulama çeşitliliği ile kuvvetli bir oksitleyici ajandır. Günümüzde ağartıcı kimyasal olarak en yaygın şekilde kullanılan klordioksit eşdeğer oksidasyon potansiyeline sahip, alkalen pH'da hidrojen peroksit gösterilmektedir (Suess, 2010). Oksijen bazlı kimyasal olarak, odunsu olmayan hammaddelerden üretilen kimyasal hamurların TCF ağartmasında en çok kullanılan kullanılan ağartıcıdır (Mariani v.d., 1999; de la Rosa v.d., 2002; Khristova v.d., 2003; Roncero v.d., 2003; Shatalov ve Pereira, 2005). Kimyasal hamurların ağartılmasında çoğunlukla diğer ağartıcıların etkinliklerini ve ağartılmış hamurların son parlaklık değerlerini arttırmak üzere daha çok ağartma dizininin son kademesinde kullanılmaktadır (Anderson, 1992; Anderson ve Amini, 1996). Ayrıca ağartma dizininde çelatlama kademesinden sonra yer alan hidrojen peroksit kademesinde peroksit tüketiminin azaldığı, işlem sonrasında hamurların daha yüksek parlaklık ve viskozite değerine sahip olduğu yapılan çalışmalar ile de desteklenmiştir (Abrantes v.d., 2007).

Ağartma dizininde SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının her biri için en uygun olarak belirlenen çelatlayıcılar ile uygulanan Q kademesinin ardından hamurlar peroksit kademesi (P) ile ağartılmıştır. P kademesi için en uygun H₂O₂ oranını belirlemek üzere %1, %2 ve %3 olmak üzere hamurların her biri için üç farklı ağartma yapılmıştır.

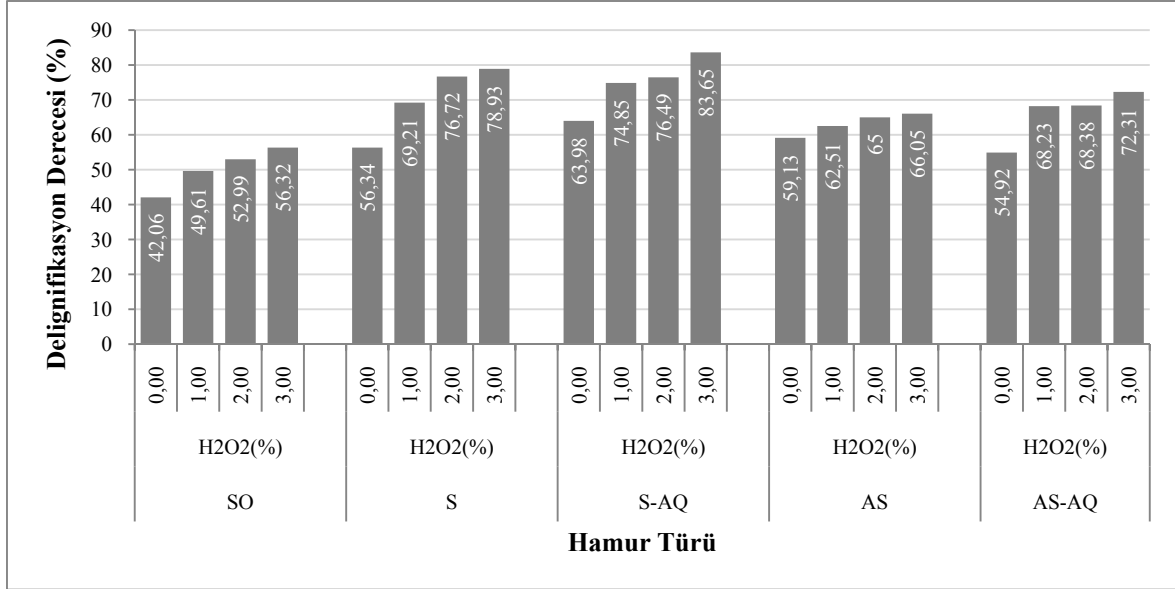


Şekil 69. En uygun P kademesinin belirlenmesinde H₂O₂ oranının değişimine bağlı olarak hamurların kappa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim

Şekil 69’da SO, S, S-AQ, AS ve ASA hamurlarının peroksit (P) ağartmasında H₂O₂ oranına bağlı olarak kappa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim, Şekil 70’de ise delignifikasyon dereceleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Hamurların kappa ve viskozite değerleri artan H₂O₂ oranlarına bağlı olarak giderek azalmaktadır. Hidrojen peroksit ağartması kappa numarasından ziyade parlaklık artışında etkili olan kimyasal bir maddedir. İşlem sıcaklığının artırılması ile kappa numarası düşürülebilmekte ancak bu sırada hamurların viskozite değerleri de olumsuz yönde etkilenmektedir (Suess, 2010). P kademesinde işlem sıcaklığı 80 °C olarak yüksek tutulmuştur. Peroksit kademesinden önce uygulanan çelatlama kademesi sayesinde hamurların direnç özelliklerinde önemli kayıplar olmaksızın daha yüksek parlaklık değerlerine ulaşmak mümkün olduğu için peroksit kademesinde daha zorlu işlem koşulları seçilebilmektedir (Abrantes v.d. 2007). Yine de yüksek işlem sıcaklığı ile hamur viskozitesinin olumsuz yönde etkilenmesini önlemek amacıyla ağartma ortamına magnezyum tuzu ve sodyum silikat katılmış, bu sayede hamurların her birinde görülen viskozite kayıplarının ciddi seviyelere ulaşması önlenmiştir. Magnezyum sülfat, metal iyonlarını etkisizleştirmek yerine daha çok peroksit bozunma reaksiyonlarını durdurmaktadır (Andrews ve Singh, 1979). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksit ağartmasına ilave edilen magnezyum tuzu ve onu tamponlamak için katılan az miktarda

sodyum silikat, yüksek viskozite değerlerine ulaşmak için uygun bir yöntem olmaktadır (Süss, 1996).



Şekil 70. En uygun P kademesinin belirlenmesinde H₂O₂ oranının değişimine bağlı kalarak hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim

SO hamuru için %1, %2 ve %3 olarak artırılan H₂O₂ oranlarına bağlı olarak kappa numaralarında sırasıyla %13,03, %18,87 ve %24,62 oranlarında azalma elde edilmiştir. En yüksek azalış %3 H₂O₂ oranı ile elde edilmiş olup viskozite oluşan kayıp sadece %1,1 oranında olmuştur.

S hamurunda ise %2 oranında kullanılan H₂O₂ ile kappa numarası 7,50'den 4'e kadar düşürülerek %1 oranında kullanılan H₂O₂'ye göre 1,29 birim fark yaratmış, hamurun başlangıçtaki kappa numarasına göre %76,72 oranında delignifikasyon sağlanmıştır. H₂O₂'nin %3'e çıkarılmasıyla kappa numaraları arasında oluşan değerler arasındaki fark önemsiz miktarda olmuştur. S hamuru için viskozite değerleri hidrojen peroksit ağartmasına karşı korunmuş, %1 H₂O₂ ile artış gösteren değer, %2 H₂O₂'den sonra azalmaya başlamıştır.

S-AQ hamurunda %3 oranında kullanılan H₂O₂ ile kappa numarası 1,83'e kadar düşerek bir önceki Pa kademesine göre 2,2 birim azalış ve başlangıca oranla %83,65 oranında delignifikasyon sağlanmıştır. Bu şekilde viskozitede oluşan kayıp ise sadece %3,68 oranında olmuştur.

AS hamurunda da arttırılan H_2O_2 oranına bağlı olarak hamurun kapa numarasında ve viskozite değerlerinde ılımlı oranlarda azalış görülmektedir. P kademesi ağartma dizininin son kademelerinde yer aldığı ve hamurların kapa numaraları mümkün olduğunca düşük olduğu için hamurların kapa değerlerinde görülen kayıplar ağartma dizinin ilk kademelerine oranla daha az miktarlarda olmaktadır. %2 oranında kullanılan H_2O_2 ile hamurun başlangıçtaki lignin içeriğine göre %65 oranında delignifikasyon, viskozitede %2,47 oranında oluşan kayıpla sağlanmıştır.

AS-AQ hamurunun zaten düşük olan başlangıçtaki kapa numarası, Pa kademesinden sonra 2,98'e kadar düşmüştür. En uygun H_2O_2 oranının belirlenmesine yönelik yapılan ağartma işlemlerinde %1 H_2O_2 oranı ile kapa numarası 2,10 değerine, %2 H_2O_2 oranı ile 2,09 değerine ve %3 H_2O_2 oranı ile de 1,83 değerine kadar düşürülmüştür. Viskozite değerleri de her üç H_2O_2 oranı için %3,79- 4,22 arasında değişmiştir. En uygun H_2O_2 oranını belirlemek için hamurların parlaklık değerlerini de göz önünde bulundurmak doğru olacaktır.

SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının P ağartmasında arttırılan H_2O_2 oranına bağlı olarak değişen elenmiş verim değerleri Şekil 71'de, parlaklık değerleri ise Şekil 72'de verilmiştir.

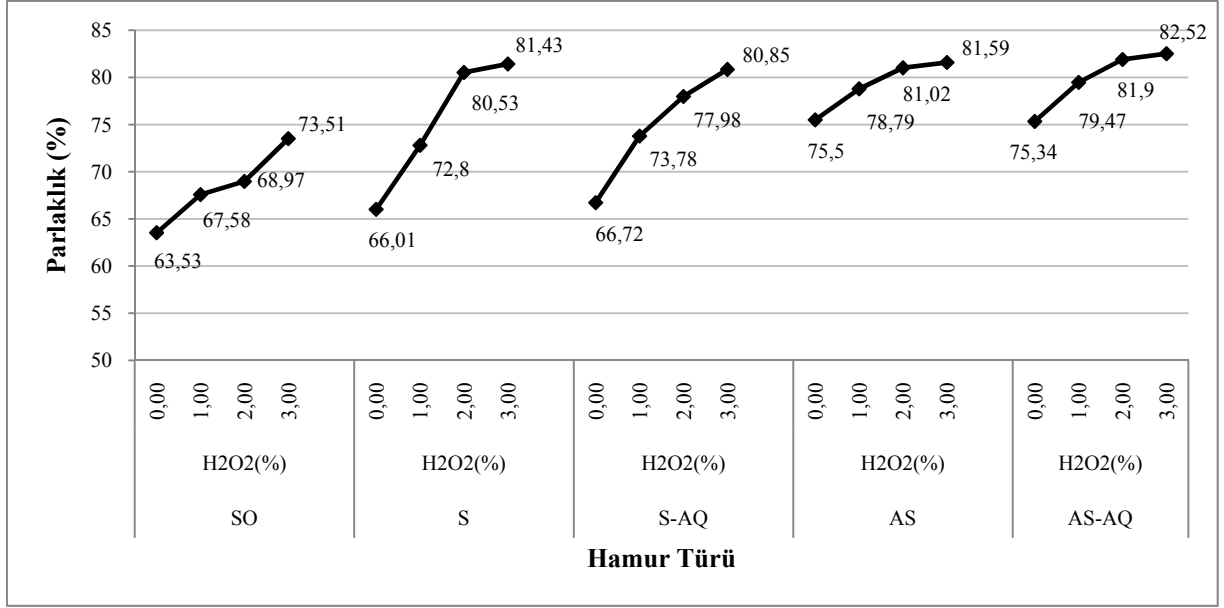
Hamur türlerinin her biri için peroksit oranının değişimine bağlı olarak elenmiş verim değerlerinde önemli fark görülmemektedir. Peroksit ağartmasında reaksiyon ortamında oluşan perhidroksil iyonlarının artışı seçiciliği düşürmekte ve ligninle reaksiyonun yanı sıra karbonhidratları da bozundurmaktadır (Dence ve Reeve, 1996). Perhidroksil iyonlarının oluşabilmesi ve hidrojen peroksidin bozunmaması, ortamın pH'ı, hamurun metal iyon konsantrasyonu, sodyum silikat ve elatlayıcı oranı, ortam sıcaklığı ve işlem süresi gibi birçok değişkenden etkilenmektedir (Renders, 1995). Tüm hamur türlerinde ağartma kademe sonrasında hamurun aşırı ölçüde degrade olmasını önlemek ve viskozitesini korumak için ağartma ortamına %0,5 oranında magnezyum sülfat, %0,5 oranında sodyum silikat ve elatlayıcı olarak da %0,2 oranında DTPA ile ilave edilmiştir.



Şekil 71. En uygun P kademesinin belirlenmesinde H₂O₂ oranının değişimine bağlı kalarak hamurların elenmiş verim değerlerindeki değişim

Son kademeler daha çok hamurların parlaklık değerlerinin artırılması üzerine uygulanmaktadır. Hidrojen peroksit, yüksek verim ve parlaklık değerine sahip hamurların üretilmesi amacıyla yaygın bir şekilde ağartma dizinlerinin son ağartma kademesi olarak kullanılmaktadır (Renders, 1995).

Şekil 72’de yer alan, hidrojen peroksidin hamur türlerinin her biri için parlaklık değerleri üzerindeki değişimleri incelendiğinde peroksidin hamurların parlaklık değerleri üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Hidrojen peroksidin ağartma reaktifliği alkali ortamda oluşan perhidroksil (OOH-) anyonları ile gerçekleşmektedir (Renders, 1995). Hidrojen peroksit kullanım miktarına bağlı olarak sodyum hidroksit miktarının artırılmasının da parlaklık değerlerinin artışında etkili olduğu düşünülmektedir. Bilindiği gibi hidrojen peroksidin aktif olabilmesi için ortama yeterli ölçüde alkali ilave edilmesi gerekmektedir. Yapılan bir çalışmada 70-90 °C sıcaklık aralığında ve uzun işlem süresinde yapılan hidrojen peroksit ağartması ile yüksek parlaklık değerlerinin elde edilebildiği tespit edilmiştir (Süss, 1996). Bu bilgilerin ışığında tüm hamur türleri için yapılan peroksit ağartmasında işlem sıcaklığı 80°C ve işlem süresi 120 dakika olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 72. En uygun P kademesinin belirlenmesinde H₂O₂ oranının değişimine bağlı kalarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim

Şekilden de görüldüğü üzere SO hamurunun her üç H₂O₂ oranları için de parlaklık değerleri diğer hamur türlerinden daha düşük olmuştur. %1 ve %2 H₂O₂ oranları ile parlaklık değerlerinde görülen artış ılımlı şekilde iken, %3 H₂O₂ ile hızlanmıştır. %3 H₂O₂ kullanarak yapılan P kademesi ile elde edilen parlaklık değeri %73,75 ISO parlaklığına kadar ulaşmış, bir önceki Pa kademesine göre %15,71 oranında parlaklık artışı elde edilmiştir. Ağartma dizininin son kademelerinde yüksek parlaklık değerleri arzulandığından, diğer hamur özellikleri de göz önünde bulundurularak SO hamurunun P kademesi için en uygun H₂O₂ oranı %3 olarak seçilmiştir.

S ve S-AQ hamurlarında artan H₂O₂ oranlarına bağlı olarak oluşan parlaklık değerlerindeki artış oranları diğer hamur türlerine göre daha yüksek olmuştur. Pişirmelere ilave edilen AQ'nun en önemli özelliği, verim artışıdır. Verim artışı hemiselülozların hamura tutundurulmasıyla sağlanmaktadır. Hamurdaki hemiselüloz miktarının fazla olması, amorf bölgelerin fazla olması, bu da parlaklık değerinin bir miktar düşük olması anlamına gelmektedir. Bu nedenle S hamurundaki parlaklık artışı S-AQ hamurundan daha yüksek olmaktadır. Bu durum AS ve AS-AQ hamurları arasında da görülmektedir.

S hamurunda %1 H₂O₂ ile bir önceki kademe olan Pa kademesine göre %10,28 oranında görülen parlaklık artışı, H₂O₂ oranının %2'ye çıkarılmasıyla %22,00'a kadar artarak %80,53 ISO parlak değerine kadar arttırılmıştır. %3 H₂O₂ oranında elde edilen parlaklık değeri ise %2 oranı ile elde edilenden sadece 0,9 birim daha yüksek olmuştur.

Diğer hamur özellikleri de göz önünde bulundurularak S hamurunun P ağartmasında en uygun H₂O₂ oranı %2 olarak seçilmiştir. S-AQ hamurun da ise en uygun P ağartmasında en uygun H₂O₂ oranı %80,85 ISO parlaklık değeri ile %3 olarak seçilmiştir.

AS ve AS-AQ hamurlarının her ikisi için de Pa kademeleri ardından elde edilen parlaklık değerleri diğer hamur türlerine göre daha yüksek olup, Q ve P kademeleri ile oluşan parlaklık artışları diğer hamurlardan daha düşük olmuştur.

AS hamurunda %2 H₂O₂ ile ulaşılan %81,02 ISO parlaklığı elde edilen parlaklık artışı, H₂O₂ oranının %3'e arttırılması ile sadece 0,57 birim daha artmış göstermiştir. AS hamuru için en uygun H₂O₂ oranı %2 olarak seçilmiştir.

AS-AQ hamurunda %2 oranında kullanılan H₂O₂ ile ulaşılan parlaklık değeri bir önceki Pa kademesi ile elde edilen parlaklık değerinden 6,56 birim daha fazla olup %81,90 ISO parlaklığındadır. H₂O₂ oranının %3'e arttırılması ile %2 H₂O₂ oranı ile elde edilen parlaklık değerinden sadece 0,62 birim daha artış sağlanmıştır. %3 H₂O₂ oranının parlaklık artışında dikkate değer etkisi olmadığından en uygun H₂O₂ oranını %2 olarak belirlenmiştir.

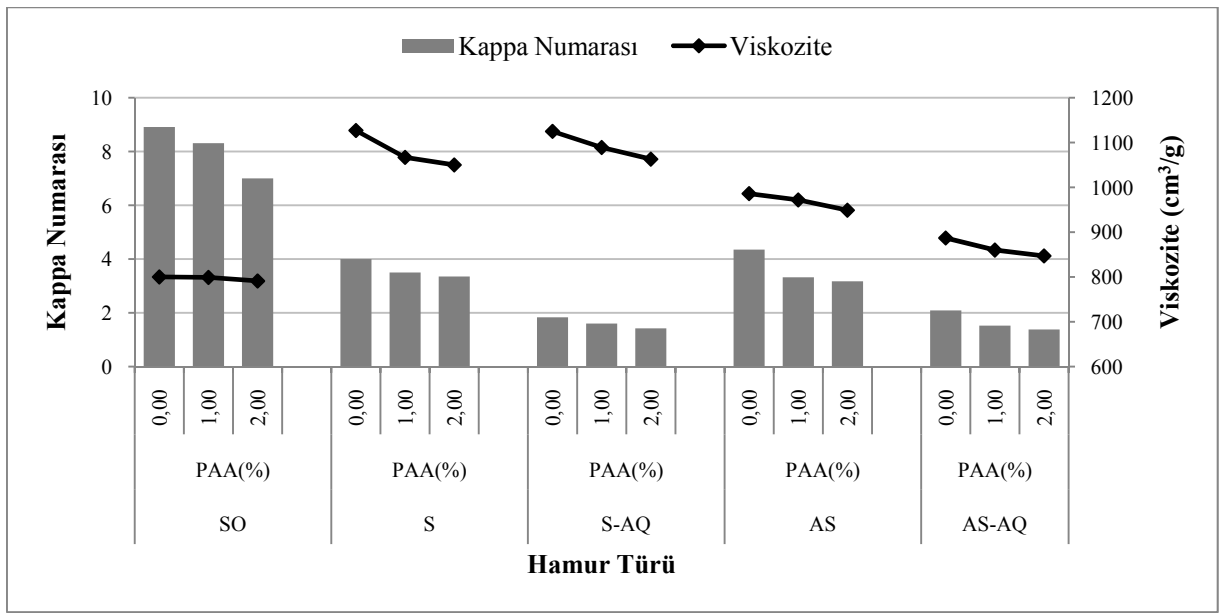
Tablo 31'de en uygun hidrojen peroksit oranının belirlenmesinde tüketilen ve kalıntı H₂O₂ oranları verilmiştir. Özellikle düşük sıcaklık altında yapılan peroksit ağartmasında peroksidin oldukça fazla oranda tükenmeden kaldığı bilinmektedir (Suess, 2010). Tablodaki değerler incelenecek olursa, tüketim hamurlarının tüm hamur türleri ve tüm H₂O₂ oranları için %90'ın üzerinde olduğu görülmektedir. Bundan dolayı P kademesi için gerek işlem sıcaklığı, gerek de işlem süresi H₂O₂'nin etkili şekilde kullanılması açısından yeterli olmuştur.

4.4.1.7. En Uygun II. Perasetik Asit (Pa₂) Kademesi Koşullarının Belirlenmesi

Son kademe de kullanılan perasetik asit kademesinin hamurların parlaklık değerlerinin arttırılmasında etkili olduğu daha önce yapılan çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Rapson, 1956; Liebergott, 1994; Zhirun, 1997). Bu amaçla hamurların her biri için son parlaklık değerlerini arttırabilmek amacıyla P kademesinin ardından ağartma dizininin son kademesi olarak II. perasetik asit kademesi (Pa₂) uygulanmıştır. Bilindiği üzere perasetik asit, hidrojen peroksitten daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir ve seçici şekilde lignini oksitleyebilmektedir (Amini ve Webster, 1994; Basta v.d., 1994a; Liebergott, 1994; Lai ve Sarkanen, 1968; Poppius-Levlin v.d., 1991; Seccombe v.d., 1994;

Anderson v.d., 1995; Bajpai, 2005). Bu sayede P kademesi tarafından oksitlenmemiş yapıların Pa₂ kademesi ile oksitlenebileceği, lignindeki kromoforik grupların uzaklaştırılabileceği ve hamurların son parlaklık değerlerinin bir miktar daha artabileceği düşünülmüştür. Çünkü perasetik asidin iyi bir delignifikasyon ajanı olmasının yanında ayrıca iyi bir parlaklık arttırıcıdır (Bailey ve Dence, 1966).

Şekil 73’de en uygun Pa₂ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların kappa numarası ve viskozite değerlerindeki değişimler görülmektedir.

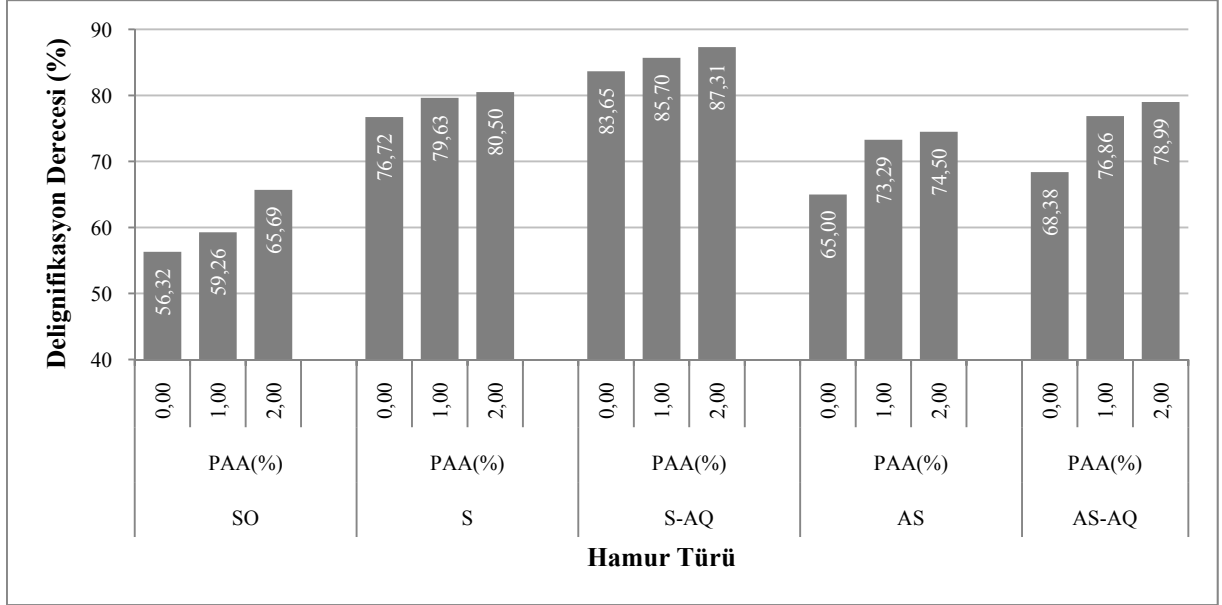


Şekil 73. En uygun Pa₂ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların kappa numarası ve viskozite değerlerindeki değişim

Ağartma dizininin son kademesi olarak kullanılan Pa₂ için değiştirilen perasetik asit oranlarını yalnızca %1 ve %2 olarak almanın yeterli olacağı düşünülmüştür. Çünkü şekilden de görüleceği üzere P kademesi ile birlikte tüm hamur türleri için kappa numaraları mümkün olduğunca azalmıştır. Bir sonraki Pa kademesinde kullanılan perasetik asidin fazla miktarlarının hamurlardaki lignin içeriğinin oldukça azalması nedeniyle selülozun depolimerizasyonuna neden olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Hamurların Pa₂ ağartmasında artan PAA oranına bağlı olarak kappa numaralarının azaldığı ve viskozite değerlerinde kayıplar olduğu Şekil 73’den görülmektedir. Ligninin aromatik halkaları ile reaksiyona giren perasetik asit lignin molekülünü parçalayarak

hamurdan uzaklaşmasını sağlamaktadır. Şekil 74'de Pa₂ ağartmasında PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişimler görülmektedir.



Şekil 74. En uygun Pa₂ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların delignifikasyon derecelerindeki değişim

Diğer hamur türlerine göre SO hamurunun kapa ve viskozite değerlerini değerlendirecek olursak Pa₂ kademesinden önce en yüksek kapa numarası ve en düşük viskozite değerine sahip olmasına rağmen, Pa₂ kademesinde değiştirilen Pa oranı ile yapılan ağartmalarından en az etkilenen hamur türü olmuştur. %1 PAA ile %59,26 ve %2 PAA ile de %65,69 oranlarında delignifikasyon dereceleri elde edilmiştir. En iyi delignifikasyon %2 PAA oranı ile elde edilmiş olsa da hamurun viskozite değeri %1 PAA oranına göre 8 birim azalmıştır. Zaten diğer hamur türlerine göre oldukça düşük viskoziteye sahip SO hamuru için bu, dikkat edilmesi gereken bir durumdur.

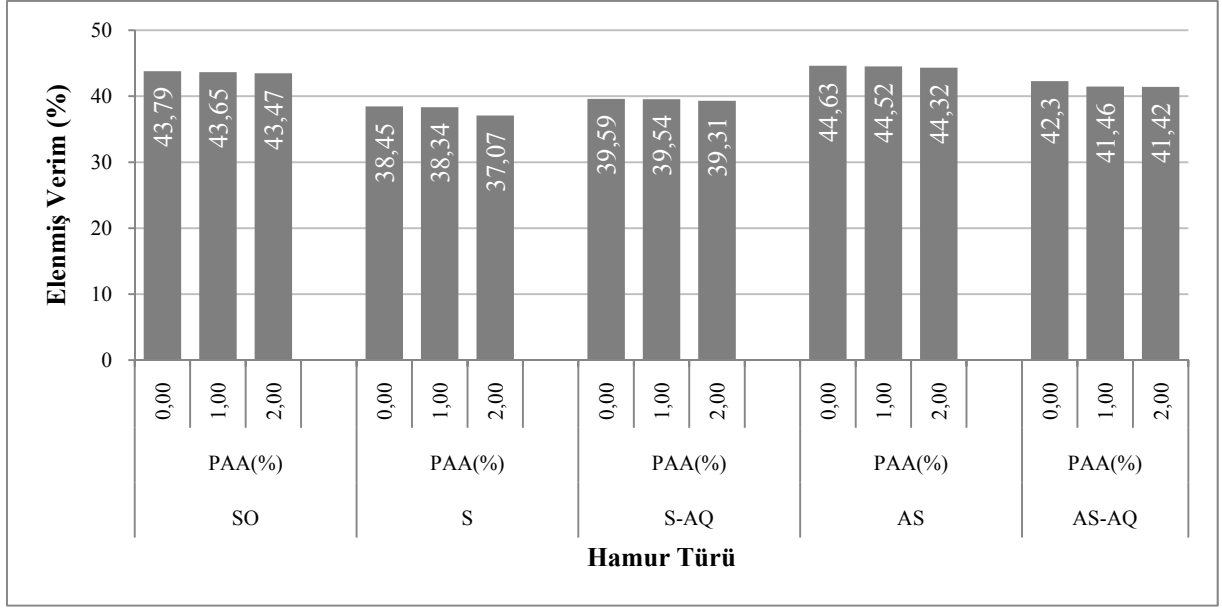
S hamurunda ise %1 ve %2 Paa oranlarına bağlı olarak uzaklaştırılan lignin oranları neredeyse aynı olup delignifikasyon dereceleri sırasıyla %79,63 ve %80,50 olarak hesaplanmıştır. Viskozite değerlerindeki kayıp kapa numaraları gibi benzer olmayıp kullanılan PAA oranının %2'ye çıkarılması ile %1 Paa ile elde edilen değere göre 17 birim daha azalmıştır. Değiştirilen PAA oranlarının her ikisi için de S-AQ hamurundaki delignifikasyon dereceleri S hamurundan daha yüksek olmuştur. Hamurların kapa

numaraları %1 Paa ile 1,83'e, %2 Paa oranı ile de 1,42'ye kadar düşürülebilmektedir. S-AQ hamurunun kappa numarası oldukça azaldığı için kullanılan perasetik asidin etkisiyle selüloz depolimerizasyonu artmış, buna bağlı olarak da hamurların viskozite değerlerinde daha fazla kayıplar görülmüştür. %1 Paa oranı ile viskozite 1125 cm³/g'dan 1089 cm³/g'a kadar düşmüş, Paa oranının %2'ye arttırılmasında ise viskozitede görülen kayıp, %1 Paa oranında görülen viskozite kaybının neredeyse iki katı kadar olmuş ve 1063 cm³/g'a kadar düşmüştür. Pa₂ kademesi için en uygun PAA oranı belirlenirken, %2 PAA oranı ile hamur viskozitesinde oluşan bu kayıp göz önünde bulundurulmalıdır.

S ve özellikle de S-AQ hamurları ağartma dizininin son kademesi olan Pa₂ ile kappa numarası, viskozite ve de delignifikasyon dereceleri bakımından AS ve AS-AQ hamurlarına göre daha olumlu sonuçlar vermiştir.

AS hamurunda %1 Paa oranı ile kappa numarası 4,35'den 3,32'ye, %2 Paa oranı ile de %1 oranı ile elde edilen değerden çok farklı olmayarak 3,17'ye kadar düşürülmüştür. Bu sırada viskozite değerlerinde ağartma dizininin bir önceki kademesine göre %1 Paa oranı ile 14 birim, %2 Paa oranı ile de 40 birim kayıplar oluşmuştur.

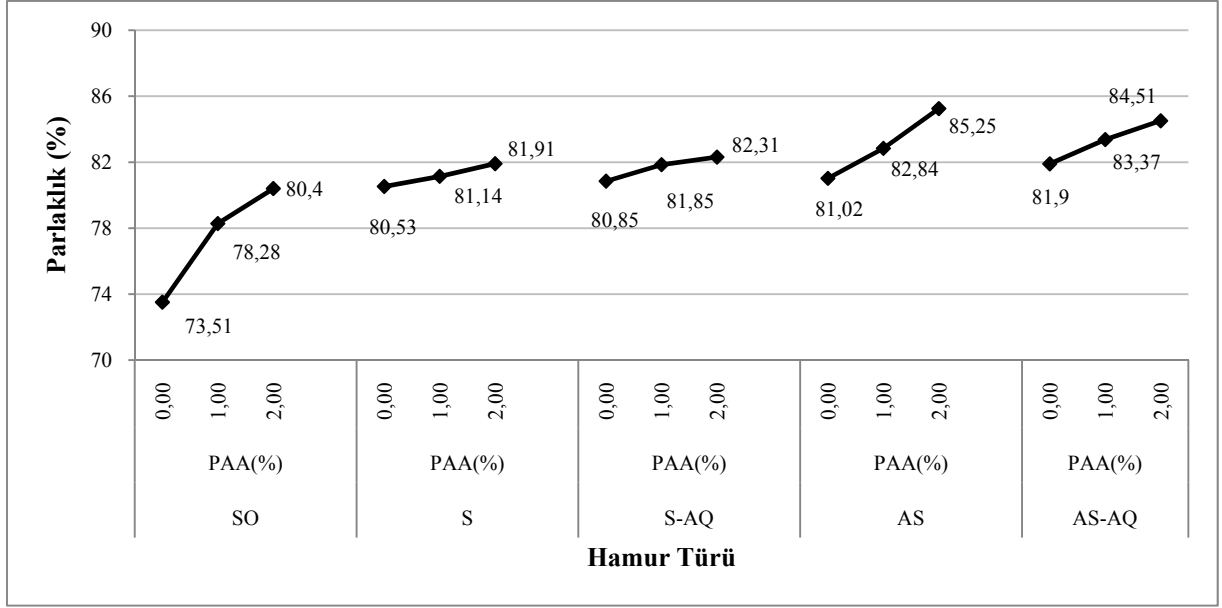
AS-AQ hamurlarının ağartma dizininin en başında zaten oldukça düşük olan kappa numarası %1 oranında kullanılan Paa oranı ile 1,52'ye, %2 Paa oranı ile de 1,38'e kadar düşürülebilmektedir. Başlangıç değerlerine oranla elde edilen delignifikasyon dereceleri sırasıyla %76,86 ve %78,99 olarak hesaplanmıştır. Kullanılan PAA oranının %2'ye yükseltilmesi diğer tüm hamur türlerinde olduğu gibi AS-AQ hamurunun viskozite değerlerini de olumsuz yönde etkilemiş, bir önceki kademeye oranla %1 Pa ile 27 birim, %2 Paa'da ise 40 birim kayıp oluşmuştur.



Şekil 75. En uygun Pa₂ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların elenmiş verim değerlerindeki değişim

Şekil 75’de Pa₂ kademesinde PAA oranının hamurların elenmiş verimine etkisi görülmektedir. Şekilden kolayca görülebileceği üzere hamurların her biri için gerek içerdikleri lignin miktarlarının az olması, gerek de viskozitede oluşan kayıpların toplam kütleyle oranla düşük oranlarda olması nedeniyle elenmiş verim değerleri arasında belirgin farklar görülmemektedir.

Şekil 76’da PAA oranı %1 ve %2 alınarak uygulanan Pa₂ kademesi sonrasında hamurların parlaklık değerlerindeki gelişim gösterilmiştir. Ağartmanın son kademesinde düşük miktarlarda dahi perasetik asit kullanımlarının hamurların parlaklık değerlerinin artışında ne kadar etkili olduğu şekilden açıkça görülmektedir. Ağartma dizininin son ağartma kademesi olarak kullanılan Pa₂ kademesi ile hamurun renklenmesini sağlayan kromoforik yapıların uzaklaştırılmasından dolayı, hamur türlerinin her biri için PAA oranı artışına bağlı olarak parlaklık değerleri de yükselmektedir. Ancak bu artış AS, AS-AQ ve hatta SO hamurlarında, S ve S-AQ hamurlarında görülen parlaklık artışından daha etkili seviyede olmuştur. Oysa S ve S-AQ hamurları, Pa₂ kademesi ile kappa numarası, delignifikasyon derecesi ve viskozite değerleri açısından diğer hamurlara göre daha olumlu yönde etkilenmiştir.



Şekil 76. En uygun Pa₂ kademesinin belirlenmesinde PAA oranının değişimine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişim

SO hamurunda %1 PAA oranı ile bir önceki kademeye göre 4,77 birim artış göstererek %78,28 ISO'ya ulaşılan parlaklık değeri, %2 PAA oranı ile 2,12 birim daha artış göstererek %80,40 ISO olmuştur. S hamurunda ise P kademesi ile ulaşılan %80,53 ISO parlaklık değeri %1PAA oranı ile %81,14 ISO'ya, %2PAA oranı ile de pek değişmeyerek % 81,91 ISO'ya kadar artmıştır. Benzer durum S-AQ hamurunda da gözlenmiştir. %1 PAA oranı ile sadece 1 birim artış göstererek %81,85 ISO değerine ulaşan parlaklık değeri, PAA oranının %2'ye artırılması ile 0,80 birim daha artarak %82,31 ISO parlaklığına ulaşmıştır. AS hamurunda %1PAA ile %82,84 ISO değerine erişen parlak değeri, PAA oranının %2'ye arttırılmasıyla 2,41 birim daha artış göstermiştir. AS-AQ hamurunda da parlaklık değerleri PAA oranına bağlı olarak AS hamurundaki artışa benzer şekilde yükselmiştir. %1 PAA oranı ile %83, 37 ISO değerine kadar arttırılan parlaklık değeri, PAA oranının %2'ye yükseltilmesi ile %84,51 ISO değerine kadar ulaşmıştır.

Sonuç olarak, ağartma dizinin son kademesinde kullanılan perasetik asit ağartmasında PAA oranındaki artışa bağlı olarak hamur özelliklerinde oluşan değişimlerde SO, AS ve AS-AQ hamurları kendi aralarında bir grup oluştururken, S ve S-AQ hamurları ise başka bir grubu oluşturduğu görülmüştür. S ve S-AQ hamurları artan PAA oranlarına karşı kappa numarası ve viskozite değerleri açısından SO, AS ve AS-AQ hamurlarına kıyasla daha olumlu sonuçlar verirken, parlaklık değerleri açısından tam tersi bir durum söz konusu olmuştur. Bu duruma ağartma dizininde Pa kademesinden önce uygulanan P

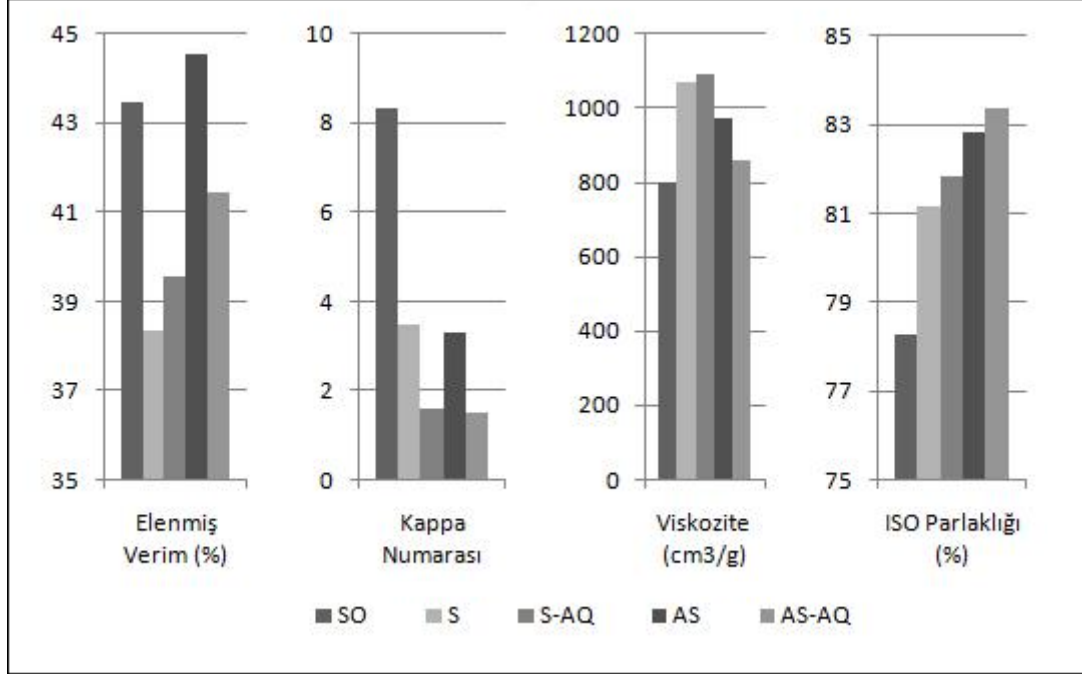
kademesinin neden olduğu düşünülmektedir. Çünkü hidrojen peroksit ağartması ile lignindeki bazı doymamış çift bağlı yapılar kararlı olmakla kalmayıp, hidrojen peroksit ağartması sırasında bu yapıların yeniden oluşumu söz konusu olabilmektedir (Zhang ve Gellerstedt, 1993; Ooi ve Ni, 1998). Hidrojen peroksit karşı kararlı özellik gösteren bu çift bağlı yapılar perasetik asit muamelesi ile kolaylıkla yok edilebilmektedir (Ooi ve Ni, 1998). Bundan dolayı P kademesinde SO, AS ve AS-AQ hamurlarının özellikle kalıntı lignin yapılarında parlaklık artışını engelleyen hidrojen peroksit karşı kararlı çift bağlı yapıların S ve S-AQ hamurlarına oranla daha fazla miktarda olduğu söylenebilir.

Elektrofilik ağartıcılar için çift bağlı yapılar aktif bölgeleri temsil etmektedir. Elektrofilik özellikteki perasetik asit, yapılarındaki çifte bağdan dolayı ksilanlardaki HexA ile kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir (Jääskeläinen ve Poppius-Levlin, 2000a; Jääskeläinen v.d., 2000b). Ayrıca HexA, hamurda renk koyuluğuna neden olan ve renk kararlılığını azaltan bir bileşiktir (Shatalov ve Pereira, 2006). Bu çalışmada perasetik asidin ağartma dizininin son kademesinde kullanılması ile hamur içeriklerindeki HexA oranları azaltılmış, böylece geliştirilen TCF ağartma dizini ile geri dönüşümü olmayan, renk kararlılığına sahip hamurlar üretilmiştir.

4.4.2. En Uygun İşlem Koşulları Altında “AOPaQPPa” TCF Ağartma Dizini ile Ağartılan Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ Hamurlarına ait Özelliklerin Değerlendirilmesi

Her biri için en uygun olarak belirlenmiş koşullar altında, farklı yöntemlerle üretilen SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının klor ve klorlu bileşik içermeyen, oksidatif özellikli, çevre dostu ağartıcılardan oluşan TCF ağartma dizini ile ağartılmıştır. Ağartma işleminde, hamur viskozitesi ve verim değerlerinde ciddi kayıplar olmaksızın en düşük kappa numarası ve en yüksek parlaklık değerlerine ulaşmak hedeflenmiştir. Hamur türlerinin her birinin özelliklerinin birbirinden farklı olması, ağartmaya karşı verdikleri tepkinin de birbirlerinden farklı olmasına neden olmuştur. Ağartıcı kimyasalların her hamur türü için en uygun kullanım oranını belirlemek, gereksiz kullanımı ile karbonhidratları olumsuz yönde etkileyerek hamur viskozite ve verim değerlerinde ciddi kayıplar olmadan hamurların kalitesini yüksek tutabilmek mümkün olmuş, ayrıca ağartıcı kimyasalların gereksiz kullanımını azaltarak ağartma maliyetinin düşürülmesi hedeflenmiştir. Hamur türlerinin her biri için belirlenmiş en uygun koşullar ile yapılan

TCF ağartması ile hamurların ağartılabilme durumlarının kıyaslanması daha doğru olarak kabul edilmiştir.



Şekil 77. ‘AOPaQPPa’ dizininden oluşan TCF yöntemi ile ağartılan SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının elenmiş verim, kapa numarası, viskozite ve parlaklık değerleri

Şekil 77’de SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının TCF ağartma yöntemi ile en uygun olarak belirlenmiş işlem koşulları altında ağartılmasının ardından elenmiş verim, kapa numarası, viskozite ve parlaklık değerleri yer almaktadır.

Verim değerleri açısından ağartma işleminin başlangıcında en yüksek değere sahip olan AS hamuru, TCF ağartmasının ardından başlangıçtaki değerine göre %11,30 oranındaki kayıpla yine diğer hamur türlerine göre en yüksek verim değerlerine sahip olmuştur. Hamurların verim değerleri arasında oluşan fark korunmuş sıralama, ağartmanın başlangıcında olduğu şekilde kalmıştır. En düşük verime sahip hamur türü başlangıçta olduğu gibi soda hamuru olmuştur.

Kapa numaraları açısından değerlendirme yapıldığında hamur türlerinin her birinde ağartma kademelerinin ardından uzaklaştırılan lignin miktarlarına bağlı olarak kapa numaraları da azalmıştır. Ağartıcı kimyasalların delignifikasyon performansı açısından SO hamuru diğer hamurlara oranla daha dirençli bulunmuştur. Başlangıç kapa numarası 6,61

olarak diğerlerine göre en düşük değere sahip olan AS-AQ hamurunun kappa numarası TCF ağartmasının ardından 1,52'ye kadar düşürülerek %77 oranında delignifikasyon sağlanmıştır. AS-AQ hamurunun kappa numarası S-AQ hamuru ile neredeyse aynı olmasına rağmen diğer hamurlara oranla en yüksek delignifikasyon S-AQ hamuru ile sağlanmıştır. S-AQ hamurundan sonra %79,63 değeri ile S hamuru, sonrasında da sırasıyla AS-AQ ve AS hamurları gelmektedir. AQ içerikli hamurların AQ içermeyenlere göre delignifikasyon performansı açısından iyi sonuçlar verdiği bir kez daha görülmektedir. AS ve AS-AQ hamurlarının başlangıçtaki kappa numaraları düşük olsa da bu hamurların delignifikasyon performansları S ve S-AQ hamurlarının gerisinde kalmıştır.

Hammadde olarak kullanılan buğday sapının yapısından kaynaklanan yüksek orandaki hemiselüloz ve inorganik madde miktarı ağartma işlemlerinde kullanılan ağartıcılara karşı selüloz yapılarını daha iyi koruduğundan hamur viskozitesindeki kayıpları azaltmıştır. Bu sebeple S ve SO hamurlarının viskozitesinde başlangıç değerlerine göre artışlar belirlenmiştir. Ağartmanın başlangıcında en düşük viskozite değerine sahip olan SO hamuru, ağartmanın sonunda da aynı şekilde en düşük değerde kalmıştır. S-AQ hamuru ise ağartmanın başlangıcında olduğu gibi ağartmanın sonunda da diğer hamurlar arasından en yüksek viskozite değerine sahip olmuştur.

Parlaklık değerleri açısından SO hamuru, %78,28 değeri ile en düşük parlaklığa sahip olmuştur. Ağartma işleminin ardından en yüksek parlaklık değerine başlangıçta olduğu gibi yine AS-AQ hamuru sahip olmuştur. Daha sonra da sırasıyla AS, S-AQ ve S hamurları gelmektedir. TCF ağartması sonrasında AS hamurlarına göre daha düşük kappa numarasına sahip olsa da S-AQ hamurunun parlaklık değeri AS hamurunun gerisinde kalmıştır. Bu duruma S ve S-AQ hamurlarında yüksek pH'da oluşan kromoforik grupların AS ve AS-AQ hamurlarına göre daha zayıf tepki vermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

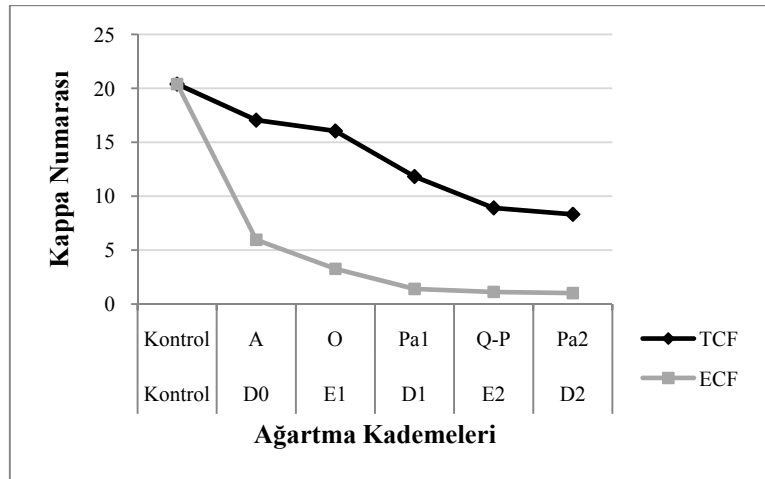
Sonuç olarak buğday saplarından üretilen beş farklı hamur türünden SO hamuru diğer hamur türleri ile kıyaslandığında gerek lignin uzaklaştırma performansı gerek de karbonhidrat degradasyonu açısından en dirençli hamur türü olmuştur. S ve S-AQ hamurları delignifikasyon, AS ve AS-AQ hamurları ise parlaklık açısından diğer hamurlara göre daha olumlu sonuçlar göstermiştir.

4.4.3. Farklı Hamur Türlerinin TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılabilirlik Derecelerinin Kıyaslanması

Çeşitli hamur türlerinin ağartılmasında, oksijen bazlı reaktiflerden oluşan TCF yöntemi ile hamur özelliklerinde görülen değişimleri karşılaştırabilmek için hamurlar referans olarak bir ECF ağartma dizini ile de ağartılmıştır. AOPaQPPa kademelerinden oluşan TCF ve DEDED kademelerinden oluşan ECF ağartma dizinlerine ait her kademenin kappa numarası, viskozite, genel verim ve parlaklık değerlerinde oluşan değişimler karşılaştırmalı olarak, grafiklerle gösterilmiştir (Şekil 78-97). Her iki ağartma dizininde de kademeler sırasıyla asidik ve alkali ortamlarda uygulanacak şekilde oluşturulmuştur. ECF ağartma dizininde D kademesinde ağartma reaktifi olarak kullanılan klordioksit ile hamurlardaki lignin oksitlenmekte ve sonraki E kademesinde kullanılan alkali ekstraksiyonu ile oksitlenen yapılar hamurdan yıkanarak uzaklaşmaktadır.

4.4.3.1. Soda-Oksijen Hamurunun TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılması

Şekil 78’de, TCF ve ECF ağartma dizinlerinin her bir kademelerine ait kappa numaralarındaki değişimler görülmektedir.



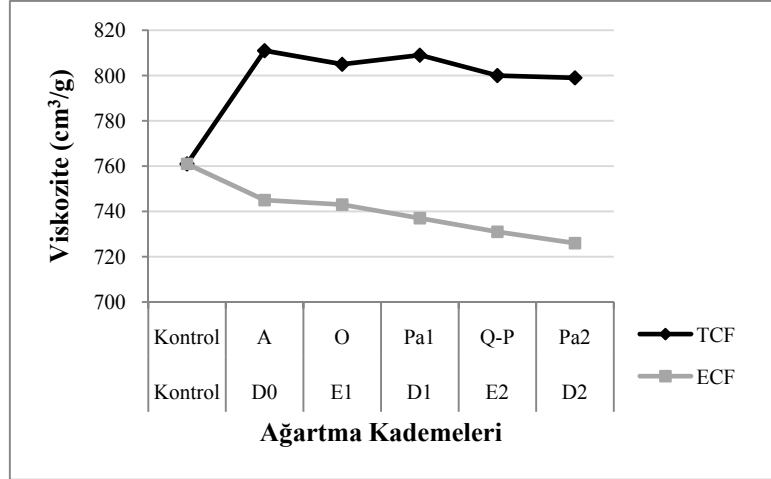
Şekil 78. SO hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun kappa numarasındaki değişimler

Grafiklerden de görüldüğü üzere, SO hamuruna uygulanan TCF ve ECF ağartmasında kappalar numaraları her bir kademenin ardından giderek azalmaktadır. Ancak SO hamurunun TCF ağartmasında delignifikasyonun daha yavaş ilerlediği görülmektedir.

ECF ağartma dizininin ilk kademesinde kullanılan D_0 kademesi ile % 70,83 delignifikasyon oranı ile kappalar numarası hızla 20,40'dan 5,95'e kadar düşürülmüştür. Kappalar numarasındaki bu düşüşe, klordioksinin oksidasyon gücünün yüksekliği neden olmuştur. TCF ağartma dizininde ise ilk kademe olan asit hidrolizinin (A) ardından uygulanan O kademesi ile kappalar numarası 16,05'e indirilmiş olup bu değer %21,32 delignifikasyona denk gelmektedir. Nelson 1998'e göre perasetik asit ligninin aromatik halkaları ile reaksiyona girerek lignin molekülünü parçalamakta ve oluşan parçacıklar alkalin ortamda daha iyi çözünmektedir. Ancak SO hamurunun TCF ağartma dizininde A-O kademelerini takip eden Pa-Q-P-Pa kademeleri sonrasında kappalar numarası ancak 20,40'dan 8,31'e düşürülmüştür. Özellikle Pa-Q-P-Pa kademeleriyle meydana gelen delignifikasyonun oldukça sınırlı olmasından yola çıkarak SO hamurunun TCF yöntemi ile ağartılmaya karşı oldukça dirençli olduğu söylenebilir.

ECF ağartmasının ilk kademesinde kullanılan D_0 kademesi ve ardından uygulanan alkali yıkaması (E) kademesiyle %70,83 delignifikasyon oranı ile kappalar numarası hızla 20,40'dan 5,95'e kadar düşürülmüştür. Kappalar numarasındaki bu düşüşe klordioksinin oldukça kuvvetli oksitleyici özelliği neden olmuştur. Sonraki D-E-D kademeleri sonucunda azaltılan kimyasal madde dozajına bağlı olarak delignifikasyonun hızı azalsa da hamurun kappalar numarası 1,4'e kadar düşürülmüştür.

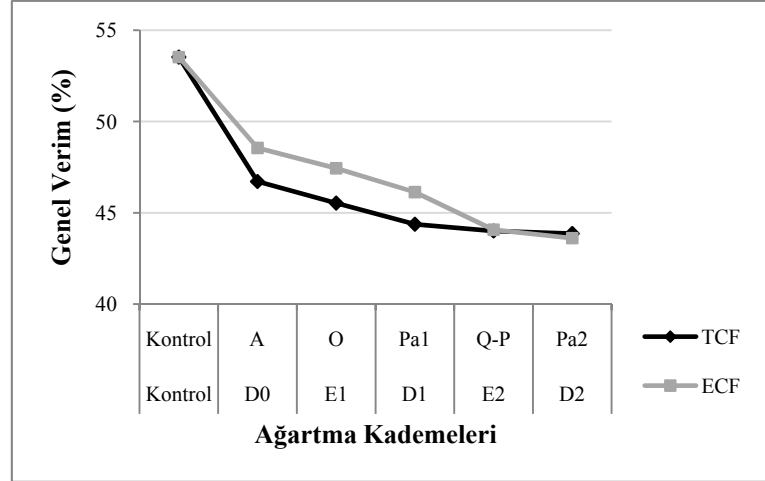
Sonuç olarak AOPaQPPa ağartma dizini ile SO hamurunun ağartılması ile elde edilen delignifikasyonun performansı DEDED ağartması kadar başarılı olmamıştır.



Şekil 79. SO hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun viskozitesindeki değişimler

Şekil 79’da SO hamurunun TCF ve ECF ağartma dizinleri ile ağartılmasında ağartma dizinlerine ait her bir ağartma kademesinin ardından, hamurların viskozite değerlerindeki değişimler görülmektedir. TCF ağartmasının ilk kademesinde kullanılan asit hidrolizi (A) ile viskozite $761 \text{ cm}^3/\text{g}$ ’dan, $811 \text{ cm}^3/\text{g}$ ’a kadar artış göstermiştir. Bunun esas nedeni asit hidrolizi ile hamurdan kısa zincir uzunluğuna sahip karbonhidrat fraksiyonunun uzaklaşmasına bağlı selülozun DP’sinin göreceli olarak artışına bağlanmıştır. Şekil 79’daki verim grafiği incelendiğinde A kademesiyle hamur veriminde %12,74 oranında verim azalması tespit edilmiştir. Ayrıca SO pişirmesi sırasında çok iyi korunan ksilanın oksidatif ağartma kademelerinde çok iyi bir viskozite koruyucusu olması da ağartma dizininin birbirini takip eden kademelerinde ciddi viskozite kayıplarını da önlemektedir (Mazumder v.d., 2000; Zou ve Cole, 2002).

ECF ağartma dizininin ilk kademesi olarak kullanılan klordioksit, oldukça seçici bir kimyasal olmasına rağmen ECF ağartmasının başlangıç viskozite değerine göre 16 birimlik kayıp oluşarak, viskozite değeri 745’e kadar azalmıştır. Sonraki kademelerde viskozite ılımlı da olsa azalma eğilimi devam etmektedir. Sonuç olarak SO hamurunun TCF yöntemi ile ağartılmasının ardından elde edilen son viskozite değeri ECF ağartmasının ardından elde edilen viskozite değerinden daha yüksek olmuştur. Bu sonuç, delignifikasyonda yaşanan sınırlı gelişimin etkisi de olabilir.

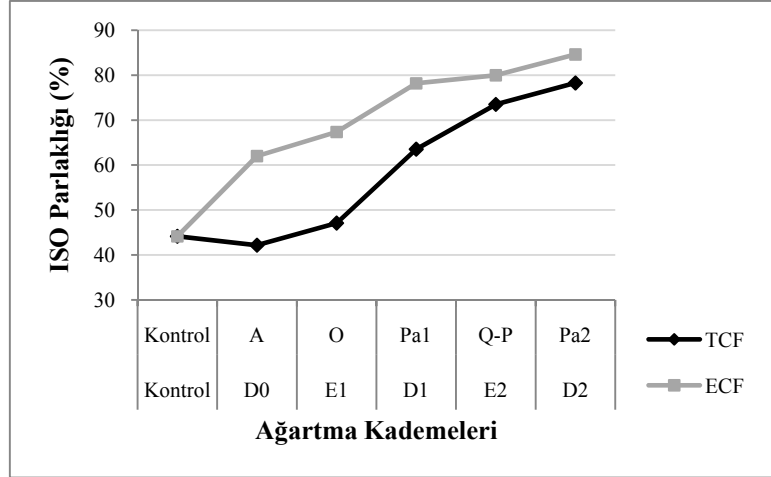


Şekil 80. SO hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun verim değerlerindeki değişimler

Şekil 80’de, SO hamurunun her iki ağartma dizininin uygulanması sırasında ağartma kademelerinin gelişimine bağlı hamurun genel veriminde oluşan değişimler görülmektedir. Ağartma işlemi sırasında ağartıcıların etkisiyle hem TCF hem de ECF ağartmasında hamurdan bazı bileşenlerin, özellikle ligninin ayrılmasına bağlı olarak belirli oranda verim kaybının oluşması beklenebilir. İlk üç kademe boyunca birbirine paralel olarak azalış gösteren verim değerlerinden ECF ağartması ile elde edilenler TCF verimlerinden daha yüksektir. Bunun nedeni TCF ağartmasında delignifikasyonun ECF ağartmasına göre daha düşük düzeyde gelişmesinden kaynaklanmış olabilir. Geleneksel DEDED ağartma dizininde kullanılan klordioksit seçici bir delignifikasyon maddesi olsa da (Reeve, 1991), alkali yıkaması sırasında hemiselüloz kayıplarının olması da mümkündür.

Sonuç olarak her iki ağartma dizininin sonrasında elde edilen hamurun verim değeri %43,50-43,90 civarında olup delignifikasyon derecesi ile birlikte değerlendirilecek olursa, TCF ağartmasının seçiciliği ECF ağartmasından daha düşük bulunmuştur.

Şekil 81’de SO hamurunun TCF ve ECF ağartılması ile ağartma kademelerine bağlı olarak değişen parlaklık değerlerinin değişimi görülmektedir.



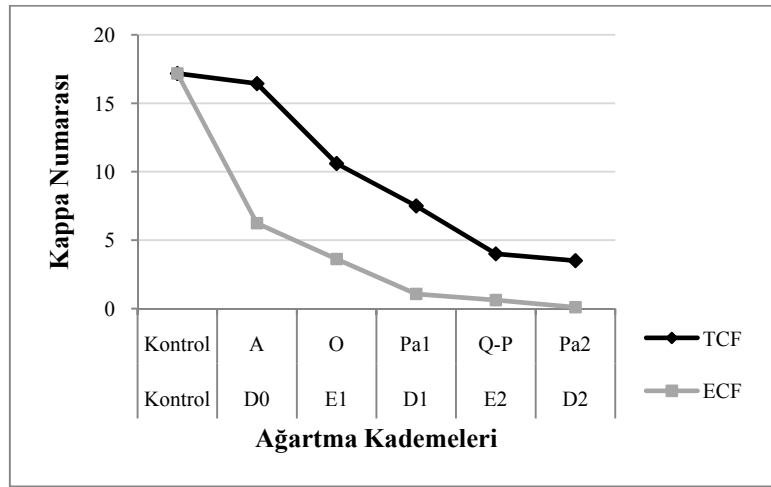
Şekil 81. SO hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun parlaklık değerlerindeki değişimler

Ağartma dizinin başlangıcında %44,13 ISO parlaklığındaki SO hamurların TCF ve ECF dizinde kademelerin gelişimiyle farklı seyirler göstermektedir. TCF ağartma yöntemi ile hamurdan lignin uzaklaştırılması, ECF ağartmasına göre daha ılımlı oranda olduğu gibi parlaklıkta gözlenen artışının seyri de ılımlıdır. Bu nedenle SO hamurunun TCF ağartması ile ulaşılan son parlaklık değeri, ECF ağartması ile elde edilen parlaklık değerinden yaklaşık 6 birim daha düşük olmuştur. TCF ağartmasının ilk kademesindeki asit hidrolizi ile hamurun başlangıçtaki parlaklık değerine göre yaklaşık 2 birim azalış olmuştur. Buna asit hidrolizi işleminin yüksek sıcaklıkta uygulanması neden olmuştur. Çünkü bilindiği üzere yüksek sıcaklığa bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerinde kayıplar söz konusu olabilmektedir (Suess, 2010).

ECF ağartmasında kullanılan klordioksit, parlaklık değerinin arttırılmasında oldukça etkili olmuştur. Çünkü hamurdaki kromoforları indirgeyerek yüksek ve kararlı parlaklık değerlerinin elde edilmesi klordioksidin önemli bir özelliğini oluşturmaktadır (Bajpai, 2005). SO hamurunun alkalen koşullar altında pişirilmesi sırasında kullanılan oksijen gazının pişirme işlemi sırasında ligninin oksitlemesi, ağartma işlemi sırasında özellikle de TCF yönteminde kullanılan oksijen bazlı ağartıcılara karşı ligninin reaktivitesini azalttığı düşünülmektedir.

4.4.3.2. Soda Hamurunun TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılması

Şekil 82’de, TCF ve ECF ağartma dizinlerinin her bir kademelerine ait kappa numaralarındaki değişimler görülmektedir. Ağartma dizinlerinin her ikisinde de soda hamurunun kappa numarası her bir kademenin ardından giderek azalmaktadır. Ancak SO hamurunda olduğu gibi S hamurunda da TCF ağartması ile delignifikasyon işleminin ECF ağartmasına göre daha yavaş ilerlediği görülmektedir.



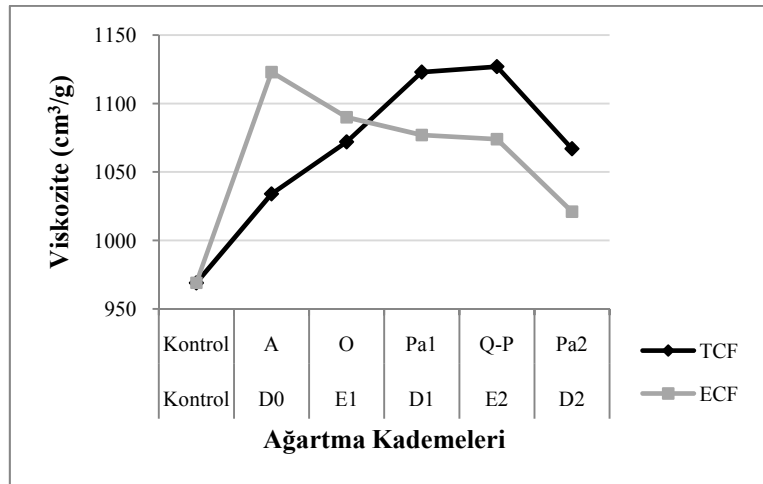
Şekil 82. S hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun kappa numarasındaki değişimler

Asit kademesi ile kappa numarası 17,18’den 16,44’e düşürülerek kappa numarasında önemli bir fark oluşmamıştır. Zaten asit hidrolizi işleminde asıl amaçlanan ağartmayı olumsuz yönde etkilediği bilinen hamurdaki HexA içeriğini azaltmaktır.

TCF ağartmasında uygulanan asit hidrolizinin lignin uzaklaştırma derecesi üzerindeki etkisi oldukça zayıftır. Bu kademe ile hamurdan lignin uzaklaştırmadan ziyade HexA uzaklaştırılması ve takip eden O kademesinin aktive edilmesi amaçlanmıştır. Nitekim asit hidrolizinin ardından uygulanan O kademesi ile %38 oranındaki delignifikasyon ile hamurun kappa numarasında hızlı düşüş görülmüştür. Bu durum bir sonraki Pa kademesi ve ardından uygulanan Q-P kademeleri ile de devam ederek kappa numarası 4’e kadar düşürülmüştür.

ECF ağartmasında ise ilk kademedeki kullanılan klordioksidin oldukça kuvvetli oksitleyici etkisi ile kappa numarası 17,18’den 6,24’e kadar düşürülerek %63,68

delignifikasyon oranı elde edilmiştir. D₁ kademesi ile ikinci kez kullanılan klordioksit ile kappa numarası 1,07'ye kadar azaltılabilmiş, ağartma dizininin son kademesi ile %99,42 delignifikasyon oranı ile neredeyse tam ağartma sağlanmıştır. Delignifikasyon derecesinin seyri incelendiğinde klordioksidin hem ağartmanın başında hem de sonunda etkili bir lignin çözücüsü olarak kullanılabilceği teyit edilmiştir (Major v.d., 2005). Oysa TCF ağartmasının son kademesinde delignifikasyon oranı %80'lere çıkarken hamurun kappa numarası ancak 3,5'e kadar düşürülebilmştir. TCF ağartmasının performans kaybı soda pişirmesinin yapıldığı yüksek pH düzeyinde kalıntı ligninin ağartma kimyasallarına karşı reaktivitesini düşüren lignin kondenzasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu durum özellikle çoğu klorsuz ağartma ajanları ile yapılan ağartma işlemlerini olumsuz yönde etkilemektedir (Hedjazi v.d., 2008).

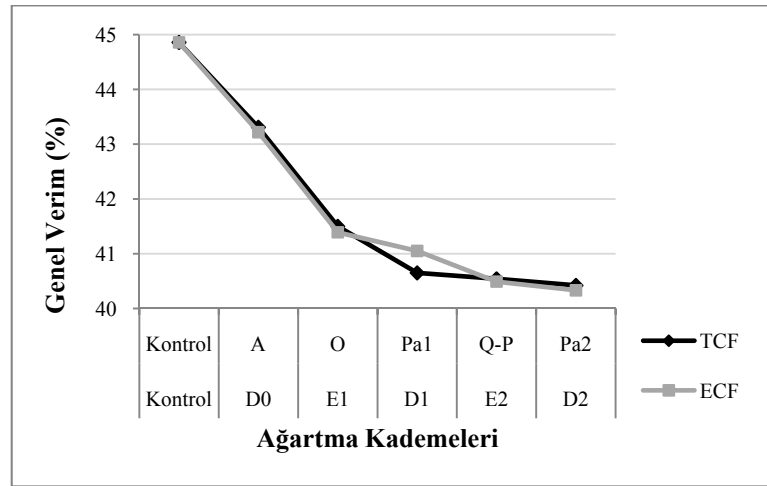


Şekil 83. S hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun viskozitesindeki değişimler

Şekil 83'de görüldüğü gibi S hamurunun gerek TCF gerekse ECF ağartma tekniği ile ağartılmasında başlangıçta hamurun viskozitesinin yükselmekte, özellikle ağartma dizinlerinin sonlarına doğru düşmeye başlamaktadır. Özellikle TCF ağartmasında viskozite kayıpları dördüncü ağartma kademesinden sonra hissedilmektedir. Bu durum hemiselüloz içeriği yüksek hamurların seçicilik özelliklerinin de yüksek olması ile de açıklanabilir (Zou ve Cole, 2002). Ağartma dizinlerinde kullanılan ağartıcı kimyasallar çeşitli reaktif gruplara dönüşmekte, bu reaktif gruplar lignin yanında karbonhidratlarla da reaksiyona girmektedir. Hemiselüloz içeriği yüksek hamur türlerinde selüloz degradasyonu daha düşük düzeyde

gerçekleştiğinden viskozite kayıpları en azdır (Mazumder v.d., 2000). ECF ve TCF ağartmalarının ilk kademesindeki asidik koşullarda düşük DP'li polisakkaritlerin hamurdan uzaklaştırılması ile göreceli bir viskozite artışı olmaktadır. Başlangıçta $969 \text{ cm}^3/\text{g}$ olan S hamurunun viskozitesi, TCF ağartmasından sonra $1067 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a, ECF ağartmasından sonra da $1021 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Viskozite korunumu muhtemelen ağartmada kullanılan reaktiflerin optimizasyon esaslarına göre hesaplanması ve ılımlı koşullarda uygulanmasından ileri gelmektedir.

Şekil 84'de S hamurlarının TCF ve ECF yöntemleri ağartılmasında hamurların verim değerlerinde oluşan kayıpları görülmektedir.

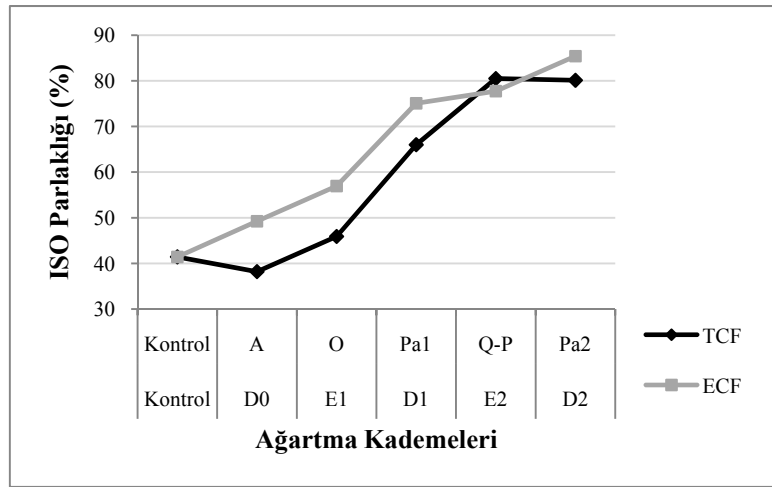


Şekil 84. S hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurun genel verim değerlerindeki değişimler

Her iki ağartma dizini için de ağartma kademelerinin her birinin ardından hamurdan uzaklaştırılan lignin ve hemiselüloz miktarlarına bağlı olarak hamurların verim değerlerinde kayıplar söz konusu olmuştur. TCF ve ECF ağartma dizinlerinin her ikisinde de, ilk iki kademe boyunca oluşan verim kayıpları neredeyse aynı olmuştur. TCF ağartmasında ilk kademe olarak kullanılan asit hidrolizi ile S hamurunun verim değerinde 1,55 birimlik verim kaybı söz konusu olmuştur. Kimyasal yapısı gereğince HexA'ler diğer şekerlerden çok daha hızlı hidroliz olduğundan, asit hidrolizi ile önemli verim kaybı olmadan seçici hidroliz sağlanabildiği bilinmektedir (Persley ve Hill, 1996). TCF ağartmasında, Pa kademesiyle azalmaya devam eden verim, %40,65 değerine ulaştıktan sonra, diğer kademelerle pek değişmemiş ve en son %40,42 değerinde kalmıştır. ECF

ağartmasında ise son kademe ile elde edilen verim değeri %40,33 olmuş, TCF ağartması ile elde edilen verim değeri ile neredeyse aynı olmuştur.

Şekil 85’de S hamurlarının TCF ve ECF ağartmalarında her bir ağartma kademesinin ardından hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler görülmektedir. SO hamurunda olduğu gibi TCF ağartmasında, ilk kademe kullanılan asit hidrolizi ile hamurun parlaklık değeri başlangıç değerine göre bir miktar azalış göstermiş ancak daha sonraki kademelerde artış kaydetmiştir.



Şekil 85. S hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler

Bilindiği üzere TCF ağartmasında kullanılan asit hidrolizi kademesi ile HexA gruplarının uzaklaştırılması sonucu parlaklık değerleri ve renk stabilitesi yüksek kağıtlar üretilmektedir (Ragauskas, 1999). Yapılan bir çalışmada oksijen delignifikasyonundan önce uygulanan asit muamelesi ile parlaklık değeri 2-6 birim arttığı belirlenmiştir (Perolle v.d., 1969). S hamurunun TCF ağartması ile ulaşılan parlaklık değeri %81,14 ISO değerinde olup, ulaşılan bu değer, hammaddesi yıllık bitki olan soda hamuru için oldukça iyidir.

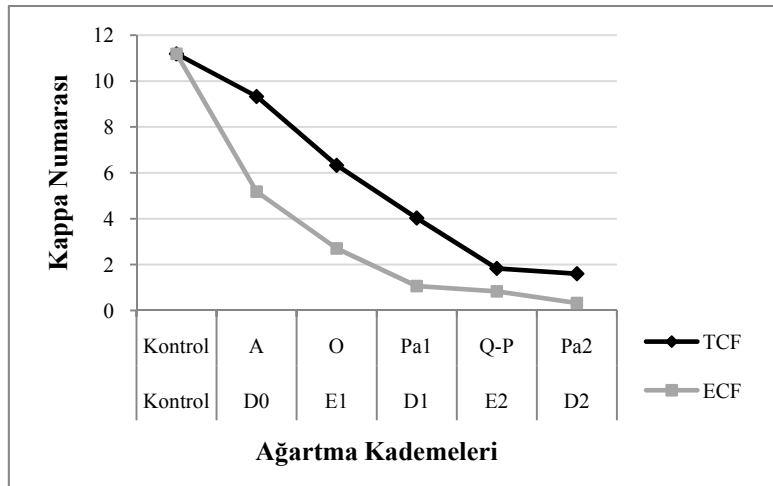
ECF ağartmasında ise D ve E şeklinde sırasıyla devam eden kademelerin ardından parlaklık değerlerinde sürekli bir artış gözlenmiş, parlaklık % 85,42 ISO değerine ulaşmıştır.

4.4.3.3. Soda-AQ Hamurunun TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılması

Soda pişirme çözeltisine ilave edilen AQ'nun polisakkaritleri kararlı hale getirerek verimi arttırdığı bilinen bir gerçektir. Kuvvetli alkali pişirmeler sırasında oluşan kondenzasyon reaksiyonları sonucu azalan lignin reaktivitesi ortama ilave edilen AQ ile tekrar artırılarak ilave delignifikasyon elde etmek de mümkündür. Bundan dolayı S-AQ hamurları zayıf oranda da olsa S hamurlarına göre daha yüksek ağartılabilirlik özelliklerine sahiptir (Hedjazi v.d., 2008).

Hamurdaki HexA, ağartma işleminde kullanılan elektrofilik ağartıcılarla reaksiyona girerek onları tüketmekte, dolayısıyla ağartıcıların reaktivitesini azaltmakta ve ağartma performansını olumsuz yönde etkilemektedir. AQ ilaveli hamur türlerindeki HexA miktarları AQ kullanılmayan pişirmelere göre bir miktar daha yüksektir (Chai v.d., 2001). Ağartma dizininin ilk kademesi olarak kullanılan asit hidrolizi ile hem zararlı geçiş metali iyonlarının uzaklaştırılması hem de HexA grupları ve elektrofilik özellikteki perasetik asit arasında oluşabilecek zararlı reaksiyonları azaltmak, böylece perasetik asidin ağartmadaki performansının artırılması hedeflenmiştir.

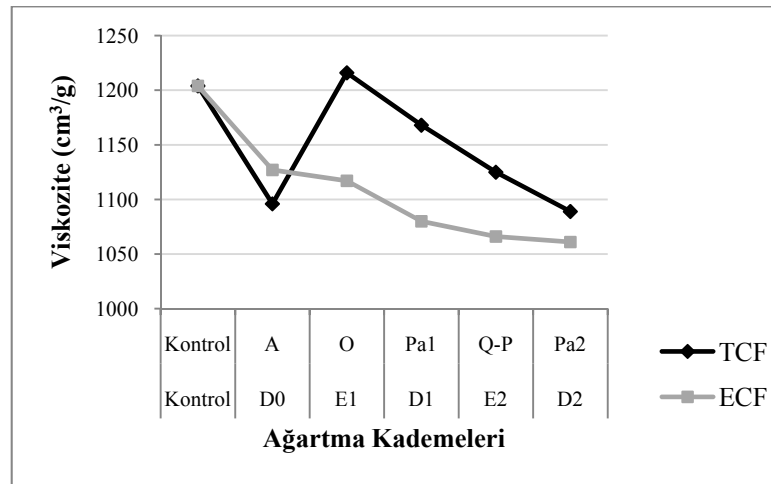
Şekil 86'da S-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartmalarına bağlı olarak her bir kademenin ardından kappa numaralarında oluşan değişimler görülmektedir.



Şekil 86. S-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların kappa numaralarındaki değişimler

Her iki ağartma yöntemi için de, değişen ağartma kademelerine bağlı olarak kappa numarasında sürekli bir azalış görülmektedir. Delignifikasyon etkinliği bakımından ECF yöntemi, TCF yönteminden daha iyi performans göstermiştir. TCF ağartmasında P kademesine kadar kappa numarasında sürekli bir azalış görülmektedir. Bu durum gerek AQ'nun etkisiyle artan lignin reaktivitesinden kaynaklanabileceği gibi A kademesinin etkisiyle hamurdaki HexA oranının azalmasına bağlı olarak O kademesinin delignifikasyon etkinliğinin ve Pa kademesinde kullanılan perasetik asidin reaktivitesinin artmış olmasından da kaynaklanabilmektedir. HexA içeriği yüksek hamurlarda, oksijen delignifikasyonu sırasında HexA ve lignin arasında bir kompleks oluşabilme olasılığı daha yüksektir ki bundan dolayı oksijen delignifikasyonu öncesinde hamurdan HexA'in uzaklaştırılması hem oksijen delignifikasyonu hem de takip eden kademelerde ligninin ayrılmasını hızlandırmaktadır (Jiang v.d., 2002; Jiang v.d. 2003). TCF ağartma dizininde P kademesiyle birlikte kappa numarası 11,19'dan, 1,83'e kadar, daha çok parlaklık değerinin artırılması amacıyla uygulanan son Pa kademesiyle de 1,63'e kadar düşürülebilmektedir. ECF ağartmasında ise daha ilk kademeye birlikte kappa numarası 5,18'e kadar düşürülmüştür. Sonraki kademelerle de son ölçülemeyecek düzeye kadar indirilmiştir.

Şekil 87'de ise TCF ve ECF ağartma dizinleri için değişen ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların viskozite değerlerindeki, değişimler görülmektedir.

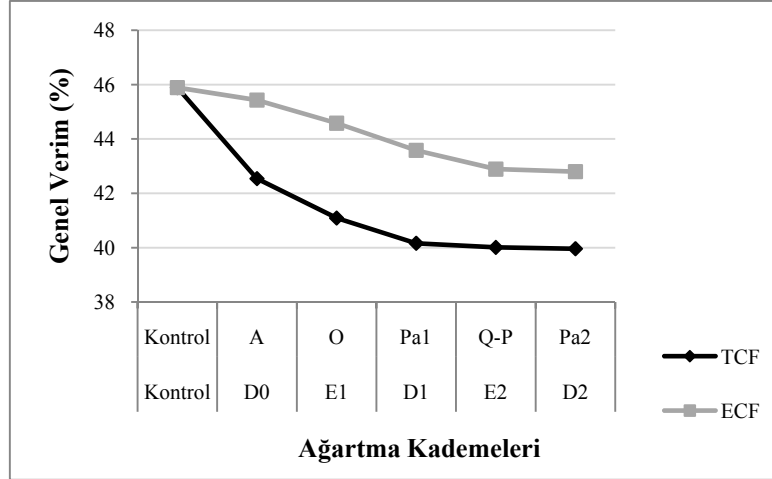


Şekil 87. S-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların viskozite değerlerindeki değişimler

Kuvvetli alkali çözelti soyulma ve alkali hidroliz reaksiyonları ile karbonhidratları bozundurmaktadır. Bilindiği üzere pişirmeye ilave edilen AQ, aldehit grubunun indirgenmesi önleyerek karbonhidratları alkali soyulma reaksiyonlarına karşı korur (Hedjazi v.d., 2008). S-AQ hamurunun başlangıcındaki viskozitesi, pişirme ortamına ilave edilen AQ nedeniyle hamurda hemiselüloz tutumunun artmasına rağmen S hamurundan daha yüksek olmuştur. S-AQ hamurunun TCF ağartmasında ilk kademe olarak kullanılan asit hidrolizi kademesi ile hamur viskozitesinde oluşan kayıp, takip eden oksijen delignifikasyonu ile telafi edilmiş, sonraki kademelerde azalma eğilimine girmiştir. Ağartmadan önce hamurdaki HexA'nın uzaklaştırılması amacıyla ağartma dizininin ilk kademesinde uygulanan asit hidrolizi kademesi ile viskozitede zayıf düşüş görülebilmektedir. AQ katkısıyla alkali koşulda üretilen hamurların yüksek HexA'ye sahip olduğu bilinmektedir (Chakar v.d., 2000). Pişirmeye ilave edilen AQ ile hamurda tutunan hemiselüloz miktarı artmaktadır. S-AQ hamurunun hemiselüloz içeriği yüksek olduğundan, oksijen delignifikasyonunda alkali ve serbest hidroksi radikalleri ile hemiselülozlar hidrolize uğrayarak hamurdan uzaklaşmakta, bu da hamur viskozitesinde artış şeklinde kendini göstermektedir. Oksijen türevleri öncelikle ksilan türü hemiselülozlarla reaksiyona girmektedir (Van Heiningen ve Violoette, 2003; Sixta 2006). ECF ağartmasında viskozite değeri ilk kademe ile hızla azalmış, sonraki kademelerde ise ılımlı şekilde azalmaya devam etmiştir.

Sonuç olarak S-AQ hamurunun TCF ağartmasının ardından elde edilen viskozite değeri ECF ağartmasının ardından elde edilen viskozite değerinden daha yüksek olmuştur.

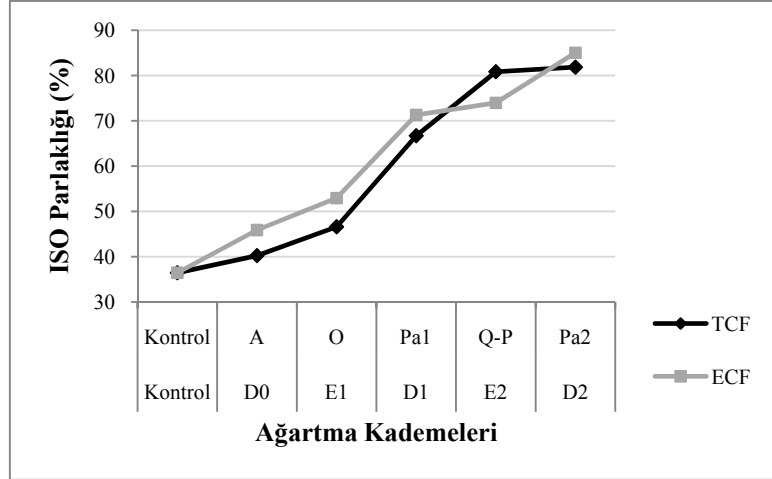
Ağartma işlemlerinin her ikisinde de, ağartma kademelerinin her birinin ardından uzaklaştırılan lignin miktarlarına ve viskozite kayıplarına bağlı olarak değişen verim değerleri, azalan eğriler şeklinde Şekil 88'de yer almaktadır. S-AQ hamurunun S hamuruna göre verim değerinin daha yüksek olması, pişirmeye ilave edilen AQ ile hamura bağlanan hemiselüloz miktarının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 88. S-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların genel verim değerlerindeki değişimler

Şekilden de görüldüğü üzere TCF ağartmasında oluşan verim kaybı ECF ağartmasından daha fazla olmuştur. Buna TCF ağartma dizininin seçici olmayan koşullarında hemiselüloz kayıpları neden olmuştur. S hamuru ile karşılaştırıldığında S-AQ hamurunun ECF ağartmasında verim açısından %2 civarında bir artış gözükmektedir. Diğer taraftan TCF ağartmasında AQ katkısından ileri gelen bir verim artışı tespit edilmiştir.

Şekil 89'da TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan S-AQ hamurunun ağartma kademelerine bağlı olarak parlaklık değerlerinde oluşan değişimler görülmektedir. TCF ve ECF ağartmalarının her ikisinde de ağartma kademelerinin ardından, hamurların parlaklık değerleri, öncelikle uzaklaştırılan lignine bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 89. S-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler

ECF ağartmasında kullanılan klordioksit, seçici lignin uzaklaştırmasının yanında hamurdaki kromoforik grupları da indirgemesi ve hamurdaki kir ve lekeleri renksiz hale dönüştürebilme özellikleri ile yüksek ve kararlı parlaklık değerlerinin elde edilmesini sağlamaktadır (Bajpai, 2005).

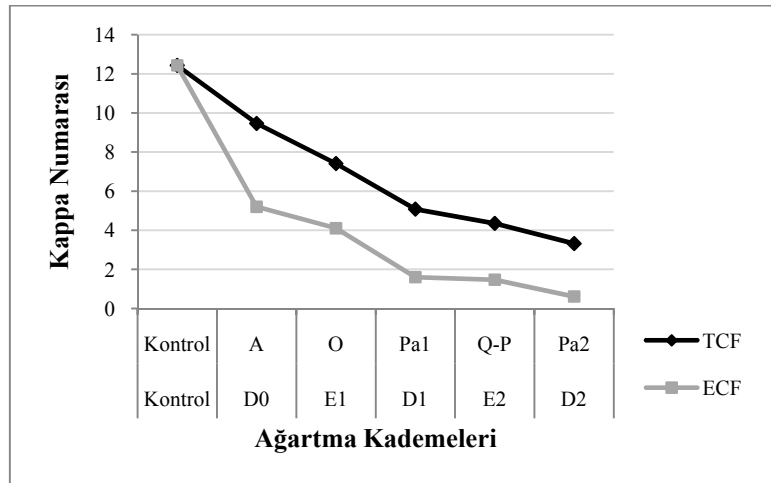
TCF ağartması ile ulaşılan son parlaklık değerinde P kademesinin katkısı önemli oranlardadır. Peroksit kademesinin parlaklık artışında gösterdiği bu olumlu etkide, P kademesinden önce uygulanan çelatlama işleminin uygulanmasının etkisi göz ardı edilemez. Peroksit kademesinden önce uygulanan bir çelatlama kademesi ile geçiş metallerinin peroksidi bozundurarak etkisiz hale getirilmesi ve baskın viskozite kaybına yol açması büyük ölçüde önlenmektedir. Nitekim Q kademesini izleyen P kademesinin ardından ulaşılan %80,85 ISO parlaklık değeri ile bir önceki kademeye oranla 14,13 birimlik parlaklık artışı sağlanmıştır. P kademesinin ardından son kademe olarak kullanılan Pa ile hamurun son parlaklık değerini geliştirmek amaçlanmış ancak sadece 1 birimlik artış sağlanabilmiştir.

Sonuç olarak S-AQ hamurlarının ağartılmasında ECF ağartma dizini ile ulaşılan son parlaklık değeri %85,03 ISO olurken, TCF ağartma dizini ile ulaşılan parlaklık değeri %81,85 ISO olmuştur. Her iki ağartma tekniğinde de elde edilen hamurun parlaklık değeri %80 ISO değerinin üzerindedir.

4.4.3.4. Alkali-Sülfid Hamurunun TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılması

Şekil 90'da TCF ve ECF ağartmaları ile her bir kademenin ardından AS hamurlarının kapa numaralarında oluşan değişimler görülmektedir. Diğer hamur türlerinde de olduğu gibi ECF ağartmasının delignifikasyon ve renk açma etkisi, TCF ağartmasına göre daha yüksek olmuştur. Hamurun 12,43 olan başlangıç kapa numarası TCF ağartması ile kademeli olarak ılımlı şekilde azalırken, ECF ağartmasında ise klordioksit, kapa numarasının azalmasında ilk kademedan itibaren oldukça etkili olmuştur.

TCF ağartması sonucunda ulaşılan kapa numarası 3,32 olurken ECF ağartması ile kapa numarası 0,61'e kadar düşürülebilmektedir. Genel olarak ifade edilirse AS hamurunun ECF ve TCF ağartmasına delignifikasyon bakımından verdiği tepki daha zayıftır.

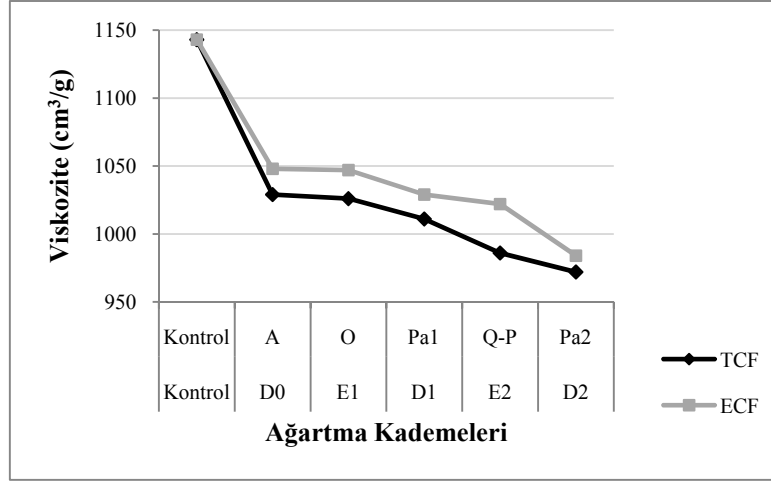


Şekil 90. AS hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların kapa numaralarındaki değişimler

Şekil 91'de ise AS hamurunun TCF ve ECF ağartma dizinleri için değişen ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların viskozite değerlerindeki, değişimler görülmektedir. Her iki ağartma dizini içinde uygulanan her bir kademenin ardından viskozite değerleri azalmaktadır.

TCF ve ECF ağartmalarının her ikisinde de ilk kademedde (A ve D₀) ile viskozite değerlerinde oluşan kayıplar diğer kademelerde oluşan viskozite kayıplarından daha yüksek olmuştur. TCF ağartmasının asit hidrolizi kademesi ile AS hamurunun viskozitesinde %9,97 oranında, ECF ağartmasının ilk klordioksit kademesi ile de %8,31

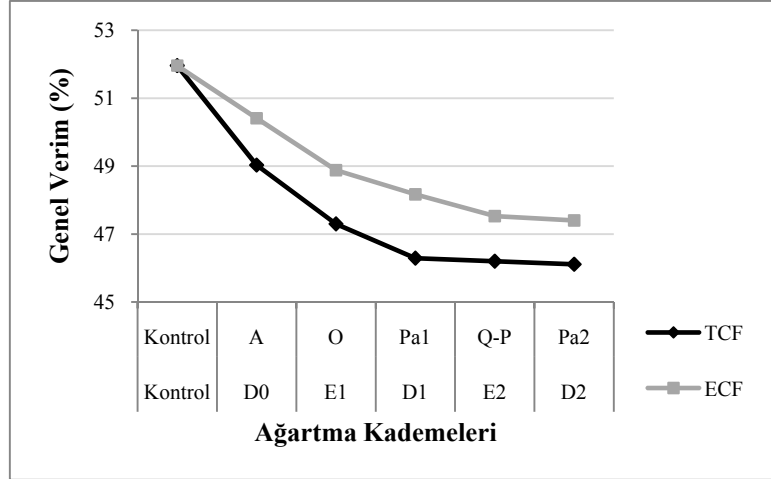
oranında viskozite kaybı oluşmuştur. Bundan sonraki kademelerde oluşan viskozite kayıpları birbirlerine paralel olarak azalış göstermiştir.



Şekil 91. AS hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların viskozitelerindeki değişimler

TCF ağartması ile başlangıçtaki viskozite değerinden %14,96, ECF ağartmasında %13,91 oranında kayıp söz konusu olmuştur.

Şekil 92'de ise her iki ağartma dizini için, ağartma kademelerinin her birinin ardından hamurdan uzaklaştırılan lignin ve hemiselüloz miktarlarına bağlı olarak hamurların verim değerlerinde oluşan kayıpları görülmektedir.

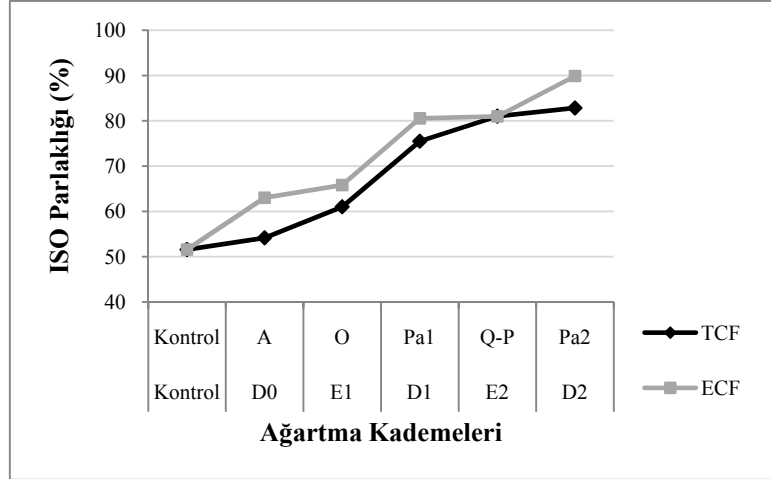


Şekil 92. AS hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların genel verim değerlerindeki değişimler

AS yöntemiyle üretilen hamurların hemiselüloz içerikleri ve verimleri diğer kimyasal yöntemlerle üretilen hamurların hemiselüloz içeriklerinden ve verim değerlerinden daha yüksek olmaktadır. Ağartmanın başlangıcında hamurun % 51,96 olan verim değeri ECF ağartması ile de 47,40'a, TCF ağartması ile de ondan 1,29 birim farkla %46,11'e kadar düşmüştür.

ECF ağartmasında, klordioksidin seçici özelliğinden dolayı önemli oranda karbonhidrat kaybı olmamış, bu da verim değerlerine yansımıştır. TCF ağartmasında ise ilk Pa kademesine kadar düzenli şekilde azalan verim değeri, Q-P ve Pa kademelerinde daha tedrici bir azalış göstermiştir. Bunun muhtemel nedeni ağartma dizininde, hidrojen peroksit kademesinden önce yer alan bir çelatlama kademesi ile zararlı reaksiyonların büyük ölçüde önlenmesidir (Abrantes v.d., 2007). Sonuçta hamurların daha yüksek parlaklık, viskozite ve verim değerine sahip olması mümkün olmuştur.

Şekil 93'de ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerinde oluşan değişimler gösterilmiştir.

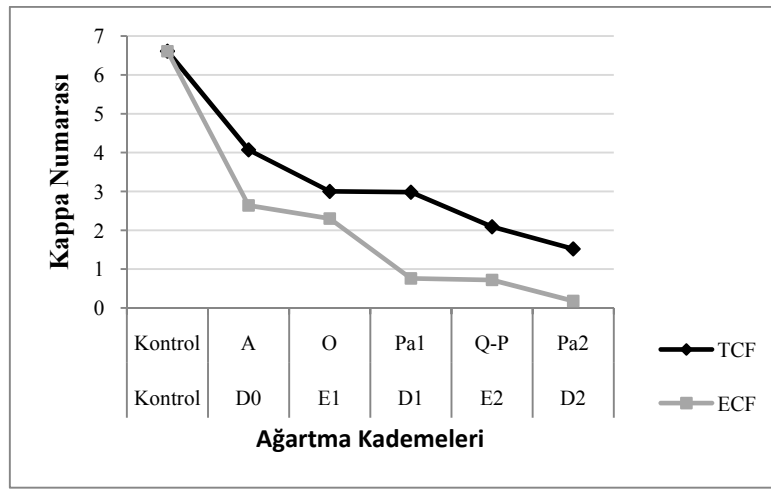


Şekil 93. AS hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler

AS yöntemi ile buğday saplarından elde edilen hamurlar diğer yöntemlere göre daha ılımlı reaksiyon koşulları altında ve daha açık renge sahip hamur vermiştir. Hamurların başlangıç parlaklık değeri % 51,57 ISO olup her iki ağartma dizininde de değişen kademelere bağlı olarak sürekli artış göstermiştir. Şekilden de görüldüğü üzere ECF ağartmasındaki D kademelerinde kullanılan klordioksit ile parlaklık değerinde belirgin, ardından uygulanan alkali kademelerinde ise zayıf artış söz konusudur. TCF ağartmasında ise ilk kademedен itibaren sürekli bir artış söz konusu olmuştur. Üçüncü kademe kullanılan perasetik asidin parlaklık değerine katkısı dikkat edilebilir boyuttadır. Perasetik asidin iyi bir delignifikasyon ajanı olmasının yanında ayrıca iyi bir parlaklık artırıcı ajan olduğu gerçeğinin (Bailey ve Dence, 1966) AS hamurları için de geçerli olduğu teyit edilmiştir. Perasetik asit ağartma kademesindeki kinonlar ya renksiz yapılara dönüşür ya da ağartma çözeltisi içerisinde çözünmektedir. Pa₁ ile bir önceki kademe göre yaklaşık %24 oranında parlaklık artışı sağlanmıştır. Son kademe kullanılan Pa ile AS hamurunun parlaklık değeri %82,84 ISO parlaklığına ulaşmıştır. ECF ağartması sonunda erişilen parlaklık değeri %89,90 olup yüksek pH düzeyinde üretilen soda ve modifiyeli soda (SO ve S-AQ) hamurlarından daha yüksek bulunmuştur. Hamur parlaklığının yüksek olmasındaki bir etken, AS hamuruna özgü başlangıç parlaklığının yüksek olmasından kaynaklanabilir.

4.4.3.5. Alkali-Sülfite-AQ Hamurunun TCF ve ECF Yöntemleri ile Ağartılması

Alkali-Sülfite pişirme ortamına eklenen AQ'un delignifikasyonu arttırıcı etkisi ile düşük lignin içerikli ve kolay ağartılabilir hamur üretmek amacıyla AS-AQ yöntemiyle de hamur üretilmiş, TCF ve ECF tekniği ile ağartılmıştır. AQ'un etkisiyle beraber hamurun kappa numarası 6,6 değerine kadar düşürülmüş, verim ve viskozite değerlerinde önemli kayıplar olmadan başarılı delignifikasyon işlemi sağlamak için hamurun ağartılmasının daha ılımlı şartlar altında yapılması gündeme gelmiştir.



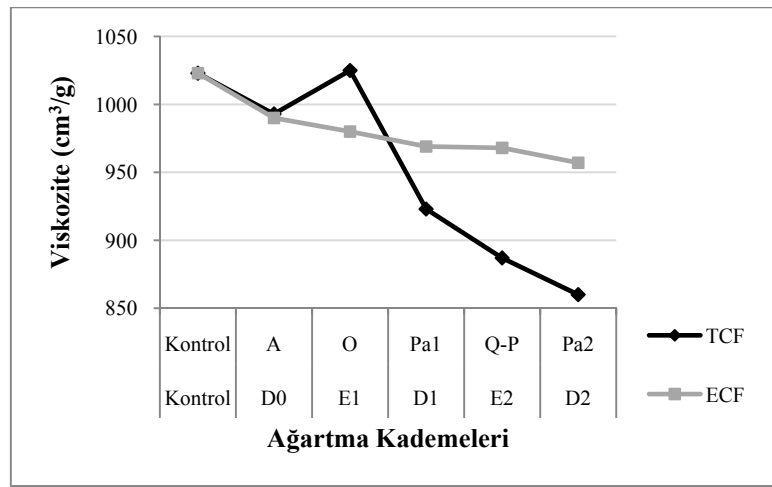
Şekil 94. AS-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların kappa numaralarındaki değişimler

AS-AQ hamurlarının TCF ve ECF ağartmasına bağlı olarak kappa numaralarında oluşan değişimler Şekil 94'te verilmiştir.

AS-AQ hamurunun TCF ağartmasında ilk kademe olarak kullanılan A kademesi ile 2,54 birimlik azalış sağlanarak hamurun kappa numarası 4,07'ye kadar azaltılmıştır. İkinci kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonu ile kappa numarasında 1,07 birimlik daha azalış sağlanabilmiştir. Ancak ağartma dizininde üçüncü kademe olarak kullanılan ilk perasetik asit kademesinin kappa numarasında etkisi olmamıştır. Burada perasetik asit delignifikasyon özelliğinden ziyade parlaklık arttırıcı özelliği etkili olmuştur. Sonraki iki kademenin etkisiyle de AS-AQ hamurunun TCF ağartmasıyla ulaşılan kappa numarası 1,52'ye kadar düşürülmüştür.

ECF ağartmasında ise diğer hamur türlerinde olduğu gibi klordioksit kademeleri ile etkili bir delignifikasyon sağlanabilmiştir. Klordioksit ile ligninin fenolik yapıları arasında oluşan reaksiyonlar oldukça hızlıdır ve ağartmanın daha başlangıcında kappa numarasında hızlı azalış oluşmaktadır (Lindgren, 1971; Hoign'e ve Bader, 1994). ECF ağartması ile hamurun kappa numarası ilk iki kademe ile 2,40'a, son kademeye de 0,18'e kadar azaltılmıştır.

Şekil 95'te AS-AQ hamurlarının TCF ve ECF ağartmalarındaki kademelere bağlı olarak değişen viskozite değerleri gösterilmiştir.

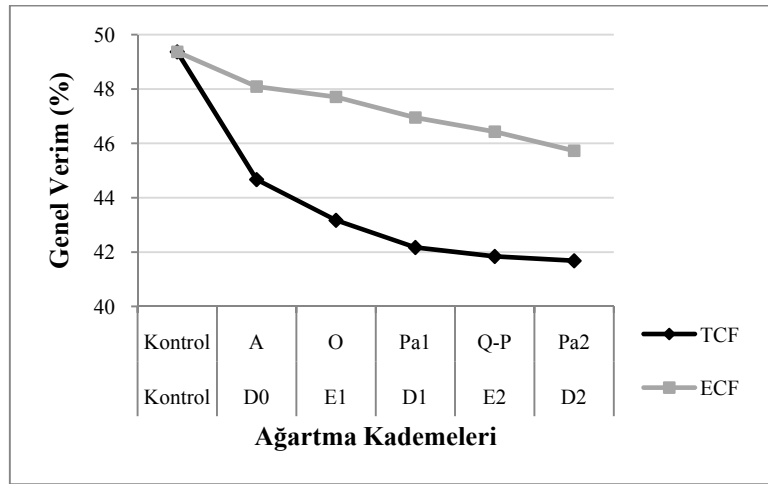


Şekil 95. AS-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların viskozite değerlerindeki değişimler

Şekilden de görüldüğü üzere her iki ağartma dizininde de kademeler ilerledikçe viskozite değerlerinde genel anlamda kayıplar meydana gelmiştir. Bu olumsuz etki TCF ağartmasında, ECF ağartmasına göre daha fazla olmuştur. TCF ağartmasında ilk kademe olan asit hidrolizi ile hamur viskozitesinde görülen 30 birimlik kayıp, ikinci kademe olan oksijen delignifikasyonu kademesi ile telafi edilmiştir. Gerek hammaddeden, gerek de pişirmeye ilave edilen AQ'dan dolayı AS-AQ hamurunun hemiselüloz içeriği yüksektir. Yüksek orandaki hemiselülozlar, alkalinin ve serbest hidroksi radikalleri gibi oksijen türevlerinin etkisiyle hidrolizasyon sonucu monomerik birimlere dönüşmektedir (Van Heiningen ve Violette, 2003; Sixta, 2006). Böylece hidroliz olarak hamurdan uzaklaşan hemiselülozlar, hamurdaki selüloz miktarını oransal olarak arttırmış, bu da viskozite değerlerine yansımıştır. TCF ağartmasında O kademesinden sonra uygulanan Pa kademesi

ile lignin ayrılmasına bağlı olan kappaya numarası azaltılmadığı gibi hamur viskozitesi de olumsuz yönde etkilenmiştir. Pa kademesi ile hamur viskozitesinde oluşan 102 birimlik önemli kayıp, TCF ağartmasının son kademesiyle ulaşılan viskozite değerinin ECF yöntemi ile elde edilen viskozite değerinden oldukça düşük olmasına neden olmuştur. ECF ağartma dizininden sonra ulaşılan viskozite değeri $957 \text{ cm}^3/\text{g}$ iken, TCF ağartmasından sonra ulaşılan viskozite değeri 97 birimlik farkla $860 \text{ cm}^3/\text{g}$ olmuştur.

TCF ve ECF ağartma dizinlerinin her ikisinde de, ağartma reaktifleri ile hamur bileşenleri arasında oluşan reaksiyonlar sonucunda oluşan verim kayıpları Şekil 96'da görülmektedir.



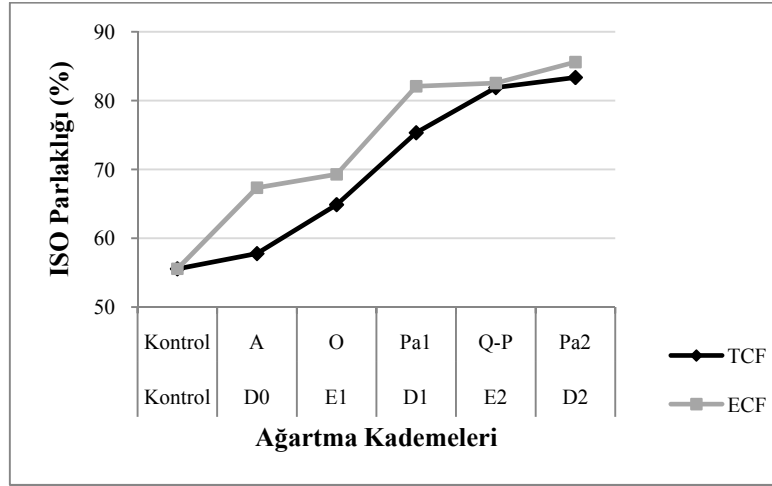
Şekil 96. AS-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların genel verim değerlerindeki değişimler

Pişirmeye ilave edilen AQ ile hamura bağlanan hemiselüloz miktarının daha fazla olması nedeniyle başlangıç verim değeri %49,37 olarak elde edilmiştir. Pişirmenin ardından oldukça düşük kappaya numarasına sahip AS-AQ hamuru için bu verim değeri önemli sayılabilecek orandadır.

Şekilden TCF ağartmasının AS-AQ hamurunun verim değerleri üzerine olumsuz etkisi açıkça görülmektedir. Özellikle ilk asit kademesiyle uzaklaştırılan lignin ve olumsuz yönde etkilenen viskoziteye bağlı olarak verim değerlerinde yaklaşık %9,52 oranında dikkate değer bir kayıp söz konusu olmuştur. Hamurun lignin içeriğinin oldukça düşük oranlarda olması, ağartma işlemi sırasında karbonhidratların miktar olarak olumsuz yönde etkilenmesine neden olmuştur. Bu durum viskozite ve verim değerlerine de yansımıştır.

Ulaşılan verim değeri TCF ağartmasının ardından %41,68, ECF ağartmasının ardından ise %45,73 olarak belirlenmiştir.

Şekil 97’de AS-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler görülmektedir.



Şekil 97. AS-AQ hamurunun TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılmasında ağartma kademelerine bağlı olarak hamurların parlaklık değerlerindeki değişimler

TCF ve ECF ağartma dizinlerinde her bir ağartma kademesinin ardından hamurların parlaklık değerleri artmaktadır. Kappa numarası oldukça düşük olan AS-AQ hamuru, %55,55 ISO parlaklık değeri ile diğer hamurlardan daha açık renkli ve parlaklık değeri daha yüksektir. Klordioksidin etkili bir delignifikasyon ve ağartma reaktif olması ECF ağartmasında mükemmel bir parlaklık artışı sağlamaktadır. ECF ağartma dizini ile ulaşılan en son parlaklık değeri %85,60 ISO olmuştur. TCF ağartmasında ise, en etkili parlaklık artışı bir önceki kademeye göre 10,46 birimlik parlaklık artışı ile üçüncü kademe olarak kullanılan ilk Pa kademesi ile elde edilmiştir ve ulaşılan parlaklık değeri %75,34 ISO parlaklığı olmuştur. Pa kademesinin ardından uygulanan çelatlama kademesiyle ağartma etkinliği arttırılan peroksit kademesiyle 6,56 birim daha parlaklık artışı elde edilmiş, son kademe olarak kullanılan ikinci Pa kademesi ile de %83,37 ISO parlaklık değerine kadar ulaşılmıştır.

4.4.4. Hamur Türü ve Ağartma Yöntemlerine Göre Kül ve Silis İçeriklerinin Değerlendirilmesi

Hammadde olarak buğday sapı, oduna göre yüksek inorganik madde içeriğine sahiptir. Kül bileşiminde silis ve silikatların miktarı da bir hayli yüksektir. İnorganik maddelerin bir kısmının kağıt hamuru bileşimine katılması doğaldır. Tablo 38’de buğday sapsarlarından üretilen SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurları ve bu hamurların TCF ve ECF yöntemleri ağartılmasının ardından kül ve silis içerikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yüksek alkali içerikli çözeltiler silikaları etkili şekilde çözmekte ve bu sayede hamurdaki silika miktarları da önemli oranda azaltmaktadır (Hedjazi v.d, 2008).

SO, AS ve AS-AQ hamurlarına göre daha yüksek pH düzeyinde uygulanan pişirme koşullarında üretilen S ve S-AQ hamurlarının silis içerikleri ve buna bağlı olarak da kül içerikleri daha düşük miktarlarda olmuştur. S hamurunun silis miktarı 8,03 ppm, S-AQ hamurunun 7,69 ppm olurken, SO hamurunun 42,98 ppm, AS hamurunun 54,97 ppm ve AS-AQ hamurunun ise 54,19 ppm olarak belirlenmiştir. Hamurların her birinin silis içerikleri ağartma işlemlerinin ardından bir miktar azalış göstermiştir. Genel anlamda tüm hamur türleri için TCF ağartma yöntemi ile uzaklaştırılan silis miktarı, ECF yöntemine göre daha yüksek olmuştur. Bu duruma ağartma pH’larının etkili olduğu düşünülmektedir. S ve S-AQ hamurlarının silis içekleri TCF ağartmasının ardından yok denilecek kadar azalmıştır. Ayrıca AQ ilaveli hamur türleri gerek ağartmadan önce, gerek de her iki ağartma dizini için de ağartmadan sonra, AQ’suz olanlara göre daha düşük miktarda silis içermektedir.

Hamurların kül içeriklerinin büyük bir çoğunluğunu silis içerdiği için hamurların ağartmadan önce ve sonraki kül miktarlarında gözlenen değişim, silis miktarları ile paralellik göstermektedir.

4.4.5. Hamur Türlerine Göre Ağartma Yöntemlerinin ATR-FTIR Analizlerinin Değerlendirilmesi

FTIR Spektroskopisi uygulamaları hemiselülozların yapılarının aydınlatılmasında son derece etkili bir tekniktir (Kacurakova v.d., 1994). Hemiselülozlar glukoz, galaktoz, mannoz, gibi 6 karbonlu (heksoz) ve arabinoz ve ksiloz gibi 5 karbonlu (pentoz) basit şeker üniteleri ve üronik asit gibi birimlerden oluşan dallanmış, amorf polimerlerdir (Fang

v.d., 1999). Polimerizasyon derecelerinin düşük olması, dallanmış yapıları, kristal olmayışları ve daha fazla hidroksil grubuna sahip olmaları nedeniyle selülozdan farklılık göstermektedir.

4.4.5.1. TCF Yöntemine Göre Hamurların ATR-FTIR Analizlerinin Değerlendirilmesi

1638 cm^{-1} frekansı karboksilat iyon gerilmesini göstermektedir (Gnanasambandam ve Protor, 2008). Karboksilat iyonunun (COO^-) artışına bağlı olarak bu frekansta pik artışı beklenir. Yapılan bir çalışmada, 1640 cm^{-1} frekansındaki pik yüksekliğinin artarken 1740 cm^{-1} frekansındaki pikin yüksekliğinin azaldığını belirtilmiştir (Bjarnestad ve Dahlman, 2002). Ayrıca bu frekansta oluşan absorpsiyonlar, konjuge olmuş karbonil grubunun bağları arasındaki gerilme ve titreşimi gösterdiği gibi (Zhao v.d., 2010), hemiselüloz ve selülozun kristalen olmayan bölgeleri tarafından absorbe edilen suyun OH bağlanmasını da ifade etmektedir (Sun v.d., 2004b; Sun v.d., 2004c, Du v.d., 2009). TCF yöntemi ile ağartılmış hamurların her ağartma kademesinin ardından bu frekanslar için infrared spektralleri değerlendirildiğinde, SO hamurunun için (Şekil 20) P kademesinin ardından, 1740 cm^{-1} bantında oluşan pik azalırken 1640 cm^{-1} bantındaki pik artış göstermiştir. Bu durum yapılan çalışmalarla da desteklenmiştir (Bjarnestad ve Dahlman, 2002). S hamurunda ise (Şekil 21), Pa₁ kademesi ile birlikte 1736 cm^{-1} 'de oluşan pik artışına bağlı olarak 1638 cm^{-1} 'deki COO^- iyonu azalmıştır. AS-AQ hamurunda (Şekil 26), 1730 cm^{-1} 'de pik oluşumuna bağlı olarak 1638 cm^{-1} 'deki pik azalmıştır.

1375 cm^{-1} bantı selüloz ve hemiselülozdaki C-H deformasyonunu, 1320 cm^{-1} ise selülozdaki C-H titreşimini göstermektedir (Kondo, 1997; Çetin v.d., 2010). SO hamurunun infrared spektralleri incelendiğinde (Şekil 22), 1366 cm^{-1} ve 1314 cm^{-1} de görülen pikler, son iki ağartma kademesine kadar aynı şekilde devam ederken, P kademesinin ardından 1316 cm^{-1} 'de bir artış ve 1366 cm^{-1} 'de azalış gösterecek şekilde değişmiştir. Soda hamurunda ise (Şekil 23) Pa₁ kademesi ile birlikte 1366 cm^{-1} 'deki pik yüksekliği artmış, S-AQ hamurunda (Şekil 24) bu frekanslarda belirgin değişiklik olmamıştır. AS ve AS-AQ hamurları için 1380-1320 cm^{-1} bant aralığındaki piklerde belirgin değişiklik söz konusu olmamıştır (Şekil 25 ve Şekil 26).

1239 cm^{-1} ligninin aril grubunun C-O gerilmesini gösteren banttır (Troedec v.d., 2008). Bu pikte oluşan değişim delignifikasyon işlemine bağlı olarak hamurdaki lignin

yapısındaki bozunmayı göstermektedir. SO hamurunda, ağartmanın başlangıcında belirgin olan bu yapı, son iki kademedede değişim göstererek tamamen kaybolmuştur (Şekil 22).

1125-1000 cm^{-1} arasındaki bant ksilanları göstermektedir ve 1096 cm^{-1} frekansında pik oluşumu ksilanların bozunmasına bağlıdır (Fang v.d., 1999). SO hamurunun TCF ağartmasında 1100 cm^{-1} 'de alkalen kademelerde oluşan pik yüksekliği, asidik kademelerde azalmıştır (Şekil 22). Bu durum asidik kademelerde ksilanların bozulduğunu göstermektedir. S-AQ hamurunun TCF ağartmasında, son iki kademedede çok az da olsa bu piklerde artış görülmüştür (Şekil 23).

4.4.5.2. ECF Yöntemine Göre Hamurların ATR-FTIR Analizlerinin Değerlendirilmesi

1638 cm^{-1} dalga boyu karboksilat iyon gerilmesini gösteren banttır (Gnanasambandam ve Protor, 2008). SO hamuru için ağartma kademelerinin her biri için bu frekansta görülen pik yüksekliklerinde önemli değişiklik görülmemektedir (Şekil 27). Soda hamurunda D₁ kademesinde 1740 cm^{-1} frekansında görülen pik oluşumuna bağlı olarak 1640 cm^{-1} frekansındaki pikte azalış görülmektedir (Şekil 28). S-AQ hamurunda ağartmanın başlangıcında 1738 cm^{-1} frekansında oldukça küçük olan pike bağlı olarak 1638 cm^{-1} frekansındaki pikin yüksekliği diğer kademelerdekine göre daha yüksek olmuştur. D₀ kademesiyle birlikte 1738 cm^{-1} frekansında belirgin şekilde oluşan pike bağlı olarak 1638 cm^{-1} frekansındaki pik yüksekliği azalmıştır (Şekil 29). AS 1641 cm^{-1} frekansında görülen pik, ağartma kademelerine bağlı olarak pek değişiklik göstermemiş (Şekil 30), AS-AQ hamurunda ise ağartmanın başlangıcında 1638 cm^{-1} frekansında görülen pikin yükseklik ve genişliği, ağartma işleminin ilk kademesiyle birlikte 1738 cm^{-1} frekansında belirgin şekilde oluşan pike bağlı olarak azalmıştır.

1380-1320 cm^{-1} aralığındaki pikler C-H ve C-O bağlarının titreşimlerini göstermektedir (Nacos v.d., 2006; Troedec v.d., 2008). 1375 cm^{-1} selüloz ve hemiselülozdaki C-H deformasyonunu, 1320 cm^{-1} ise selülozdaki C-H titreşimini göstermektedir (Kondo, 1997; Çetin v.d., 2010). SO hamurunda 1366 cm^{-1} bantında ağartmanın başından beri oldukça belirgin olan pik yüksekliği, özellikle E₁ ve E₂ kademeleri ile diğer kademelere göre daha fazla artış göstermiştir (Şekil 27). S hamurunun 1366 cm^{-1} frekansındaki pik yüksekliği ağartma dizininin her bir kademesinin ardından giderek artmakta olduğundan bu bağlarda bozunma olduğu söylenebilir (Şekil 28). S-AQ

hamurunda ise 1366 cm^{-1} frekansında, ağartmadan önce oldukça düşük olan pik yüksekliği, ağartma dizininin ilk kademesi ile birlikte artış göstermiştir (Şekil 30). Bu durum AS-AQ hamurlarında da aynı olmuştur. D_0 kademesi ile birlikte bu pikte önemli artış olurken sonraki kademelerde bir miktar azalma görülmüştür (Şekil 31). AS hamurunun 1366 cm^{-1} frekansında görülen pik artışı AS-AQ hamuru kadar belirgin olmamıştır (Şekil 30).

1231 cm^{-1} frekansındaki piklerde oluşan değişim ligninin aril grubunun C-O gerilmesini, ligninin kimyasal yapısının bozunmasını göstermektedir. Dolayısıyla bu bant delignifikasyon oranı ile alakalıdır (Troedec v.d., 2008). SO hamurlarının ECF ağartmasında ligninle alakalı piklerde önemli değişimler görülmemiştir (Şekil 27). S-AQ hamurunda ise ağartmanın ilk kademesi olan D_0 ile beraber yeni pik oluşumu gözlenmiş ve ağartma dizininin tüm kademelerinde aynı şekilde devam etmiştir (Şekil 29). Bu durum lignin yapısının bozunduğunu göstermektedir. AS hamurunda ağartma dizininin ikinci kademesi olan E_1 ile, AS-AQ hamurunda ise ağartma dizininin ilk kademesi olan D_0 kademesi ile birlikte 1231 cm^{-1} frekansında yeni pik oluşmuş, bu pik yüksekliği ilerleyen kademelerle beraber değişiklik göstermiştir (Şekil 30 ve Şekil 31).

1100 cm^{-1} frekansında oluşan pik C-OH gerilmesini göstermektedir. Bu pikin oluşma derecesi ksilanların bozunmasına bağlıdır (Fang v.d., 1999). SO hamurunun ECF ağartmasında son iki kademesi olan E_2 ve D_2 kademelerinde bu bantta pik oluşumu görülmektedir (Şekil 27). Diğer hamurlarda ise ağartmanın başlangıcından sonuna kadar bu bantta belirgin şekilde pik oluşumu görülmektedir (Şekil 28, 29, 30 ve 31).

4.4.6. Farklı Hamur Türlerinden Elde Edilen Test Kağıtlarının Bazı Fiziksel ve Optik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

4.4.6.1. Bazı Fiziksel ve Optik Özelliklerinin Dövme Derecelerine göre Değerlendirilmesi

Hamur liflerini dövmek kağıt yapım prosesi ve üretilen son kağıdın kalitesi açısından önemli bir faktördür. Dövmenin en önemli nedeni, liflerin birbirleriyle bağ yapma kapasitesini ve bu sayede oluşturulan kağıt safihasının direnç özelliklerini arttırmaktır. Hammaddesi odun olmayan lifler, odun liflerine göre daha kolay dövülmektedir. Buğday saplarının kırıntı ve ksilan içeriğinin yüksek olması dövme işlemini kolaylaştırmaktadır

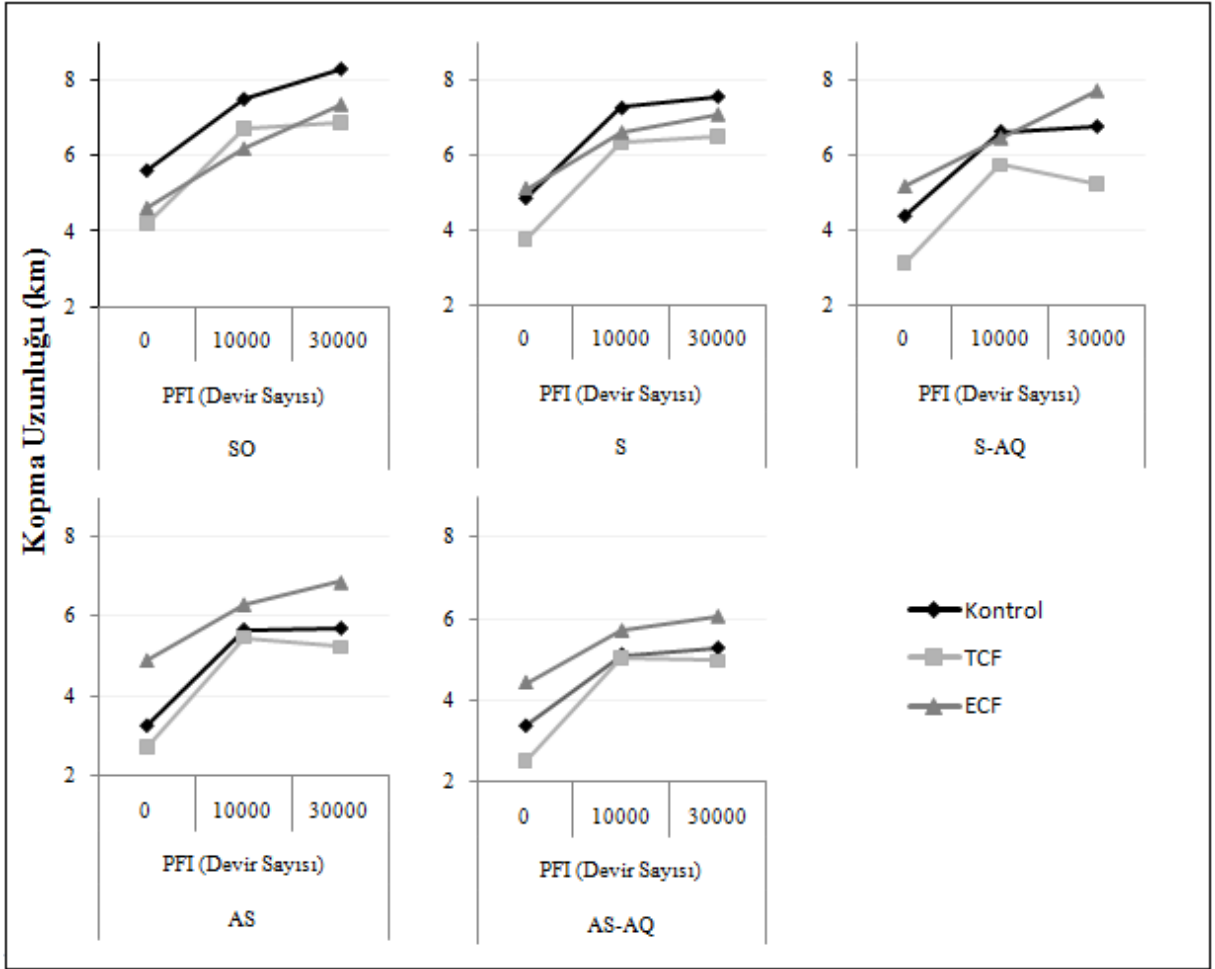
(Guo v.d., 2009). Kağıt hamuru bünyesindeki yüksek hemiselüloz içeriği liflerin daha iyi hidratlanmasını ve dövülmesini sağlamaktadır. Dövme ile liflerin şişmesi ve esnekleşmesi lif-lif bağ yapma kapasitesini arttırmaktadır.

Buğday saplarından Soda-Oksijen, Soda, Soda-AQ, Alkali-Sülfite ve Alkali-Sülfite-AQ yöntemleri ile üretilen ve ardından TCF-ECF yöntemleri ile ağartılan hamurlar, 10000 ve 30000 olmak üzere sabit tutulan iki farklı devirde dövme işlemine uğratıldıktan sonra standart yöntemlere göre yapılan test kağıtları üzerinden kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri gibi fiziksel direnç özelliklerinin yanında parlaklık, sarılık, beyazlık, opaklık gibi optik özellikleri ve gramaj, kalınlık, yoğunluk ve hacimlilik gibi diğer özellikleri ayrı ayrı tablolar halinde “Ek Tablolar” kısmında sunulmuştur. Bunlardan kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri, parlaklık değerleri ayrı başlıklar altında değerlendirilmiştir.

Genel anlamda TCF hamurlarının direnç özellikleri ECF hamurlarına göre daha düşük olmaktadır. TCF uygulaması ile ağartılan hamurlarda metal iyonlarının katalizörlüğünde perasetik asit ve peroksit gibi ağartma reaktiflerinin bozunmasıyla oluşan hidroksi radikallerinin neden olduğu selüloz depolimerizasyonu önemli bir role sahiptir (Felissia ve Area, 2003). ECF ağartmasında alkali kademesi ile kullanılan klordioksit kademelerinin hamurun direnç özelliklerini fazlaca olumsuz yönde etkilemediği görülmektedir. Çünkü klordioksidin karbonhidratlarla oldukça düşük oranlarda reaksiyona girmesi, hamur direnç özelliklerinin korunmasını sağlamaktadır (Germgard ve Karlsson, 1985; Reeve, 1991).

4.4.6.1.1. Kopma Uzunluğuna Ait Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Şekil 98’de ağartmadan önceki ve TCF-ECF ağartmalarından sonraki SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının farklı devirlerde yapılan dövme işlemi ile kopma uzunluk değerlerindeki değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 98. Ağartmadan önce ve TCF-ECF ağartmalarından sonra dövmenin hamurların kopma uzunluklarına etkisi

Şekilden de görüldüğü gibi gerek ağartılmamış, gerekse de TCF ve ECF teknikleri ile ağartılmış hamurların kopma uzunlukları dövmeyle birlikte artmakta, ancak özellikle TCF tekniği ile ağartılmış bazı hamur türlerinde 30000 devirde direnç artışının durduğu hatta azalmaya başladığı görülmektedir. Ağartılmamış hamurlardan en yüksek kopma uzunluğuna sahip hamur türü SO hamuru iken en düşük kopma uzunluğuna sahip hamur türü AS hamurudur. SO hamuru için her iki yöntemle yapılan ağartma işlemi ile kopma uzunluk değerleri hissedilebilir şekilde azalmaktadır. ECF yöntemi ile ağartılmış SO hamurunun kopma uzunluk değerleri her iki dövme devri için de doğrusal şekilde artış gösterirken, TCF yöntemi ile ağartılmış hamurda, 10000 devirde yapılan dövme ile artış gösteren kopma uzunluk değeri, dövme devrinin 30000'e çıkarılması ile belirgin değişiklik göstermemiştir.

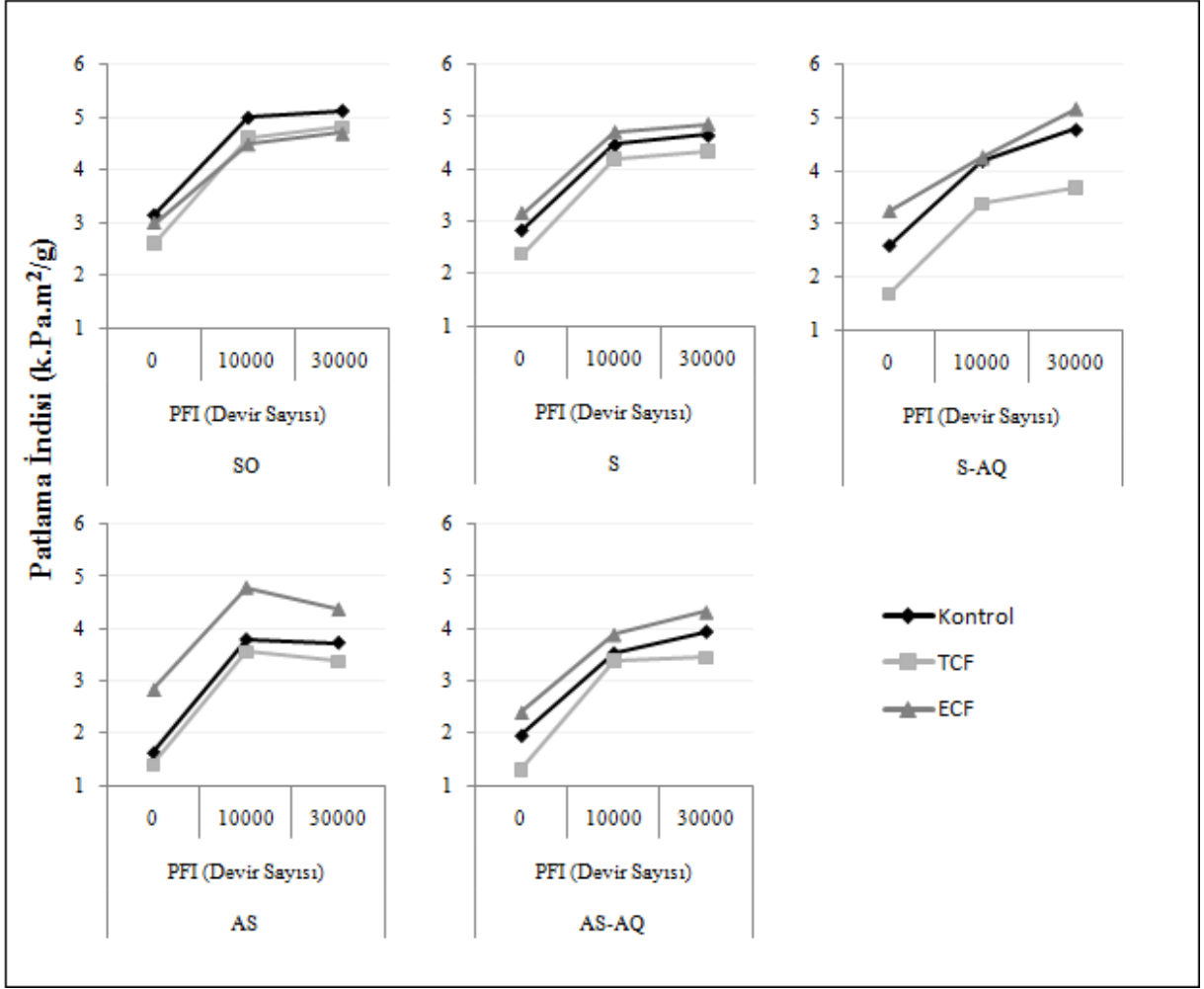
SO hamurunda olduğu gibi S hamurunun her iki yöntemle ağartılması kopma uzunluk değerini düşürmüştür. ECF yöntemi ile TCF yöntemine göre daha iyi kopma değerleri elde edilmiştir. Ağartılmamış, TCF ve ECF yöntemleri ile ağartılmış S hamurlarının her üçü için de dövme devrinin 10000'den 30000'e arttırılması ile kopma uzunluk değerlerinde oluşan farklar önemsiz oranlarda olmuştur.

S hamuruna ilave edilen AQ, kopma uzunluk değerini azaltmıştır. TCF yöntemi ile ağartılmış S-AQ hamurunun kopma uzunluk değerleri kontrolden ve ECF yöntemi ile ağartılmış S-AQ hamurunun değerlerinden daha düşük bulunmuştur. TCF ile ağartılmış S-AQ hamurlarının 10000 devirde dövülmesi ile kopma uzunluk değeri 3,12 km'den 5,73 km'ye kadar artmış ancak dövme devrinin 30000'e arttırılması ile oluşan küçük bir kayıpla 5,22'ye gerilemiştir. Bundan dolayı S-AQ hamuru için dövme devrinin arttırılmasının kopma uzunluğunu olumsuz yönde etkilediği söylenebilir. S-AQ hamurunun ECF ağartmasının ardından 10000 devirde yapılan dövmenin kopma uzunluk değeri 4,37 km'den 5,15 km'ye kadar artmış, artan dövme devrine bağlı olarak artış göstermeye devam etmiştir.

Ağartılmamış ve ağartılmış AS ve AS-AQ hamurlarının dövmeyle ilgili olarak değişen kopma uzunluk değerleri S-AQ hamurlarına benzer şekilde olmuştur. Her iki hamur türünde de ECF yöntemiyle ağartmanın ardından elde edilen kopma uzunluk değerleri, kontrol ve TCF ağartmalarının ardından elde edilen kopma değerlerinden daha yüksek olmuştur. Dövme devrinin arttırılmasına bağlı olarak ECF ile ağartılmış AS ve AS-AQ hamurlarının kopma uzunluk değerleri artmıştır. Ancak kontrol ve TCF ile ağartılmış AS ve AS-AQ hamurlarında, 10000 devire kadar yapılan dövme ile artış gösteren kopma uzunluğu değerleri, dövme devrinin 30000'e arttırılması ile olumsuz yönde etkilenerek, az miktarda da olsa kopma uzunluğu açısından direnç kaybına yol açmıştır.

4.4.6.1.2. Patlama İndisine Ait Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Şekil 99'da ağartmadan önceki ve TCF-ECF ağartmalarından sonraki SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının farklı devirlerde yapılan dövme işlemleri ile patlama indisi değerlerinde oluşan değişimler görülmektedir.



Şekil 99. Ağartmadan önce ve TCF-ECF ağartmalarından sonra dövmenin hamurların patlama indisine etkisi

Patlama indisi genel olarak ağartılmış ve ağartılmamış SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının dövülmesi ile artmıştır. Bu durum dövme ile iç ve dış fibrillenmenin artmasından kaynaklanmaktadır. SO hamuru için ağartma işlemi patlama indisi değerlerini olumsuz yönde etkilenmektedir. Dövmeden önce ECF yöntemi ile ağartılmış SO hamurunun patlama indisi TCF ile ağartılmış SO hamurunun patlama indisinden daha yüksek iken her iki dövme kademesinden sonra hem ECF hem de TCF hamurlarının patlama indisi değerleri aynı çizgide gelişim göstermektedir. Genel olarak ifade edilirse, ağartılmamış, TCF ve ECF yöntemleri ile ağartılmış SO hamurları arasındaki patlama indisi farklılıkları oldukça azdır.

Kontrol, TCF ve ECF yöntemleri ile ağartılmış S hamurlarının patlama indisi değerleri dövmeyle birlikte artmıştır. Bu artış 10000 devirde belirgin şekilde iken 10000

devirden sonraki artış %3-4 arasında olmuştur. S hamurunda ECF ile ağartılmış hamurun hamurun patlama indisi ağartılmamış ve TCF yöntemi ile ağartılmış hamurların patlama indisinden daha yüksek olmuştur.

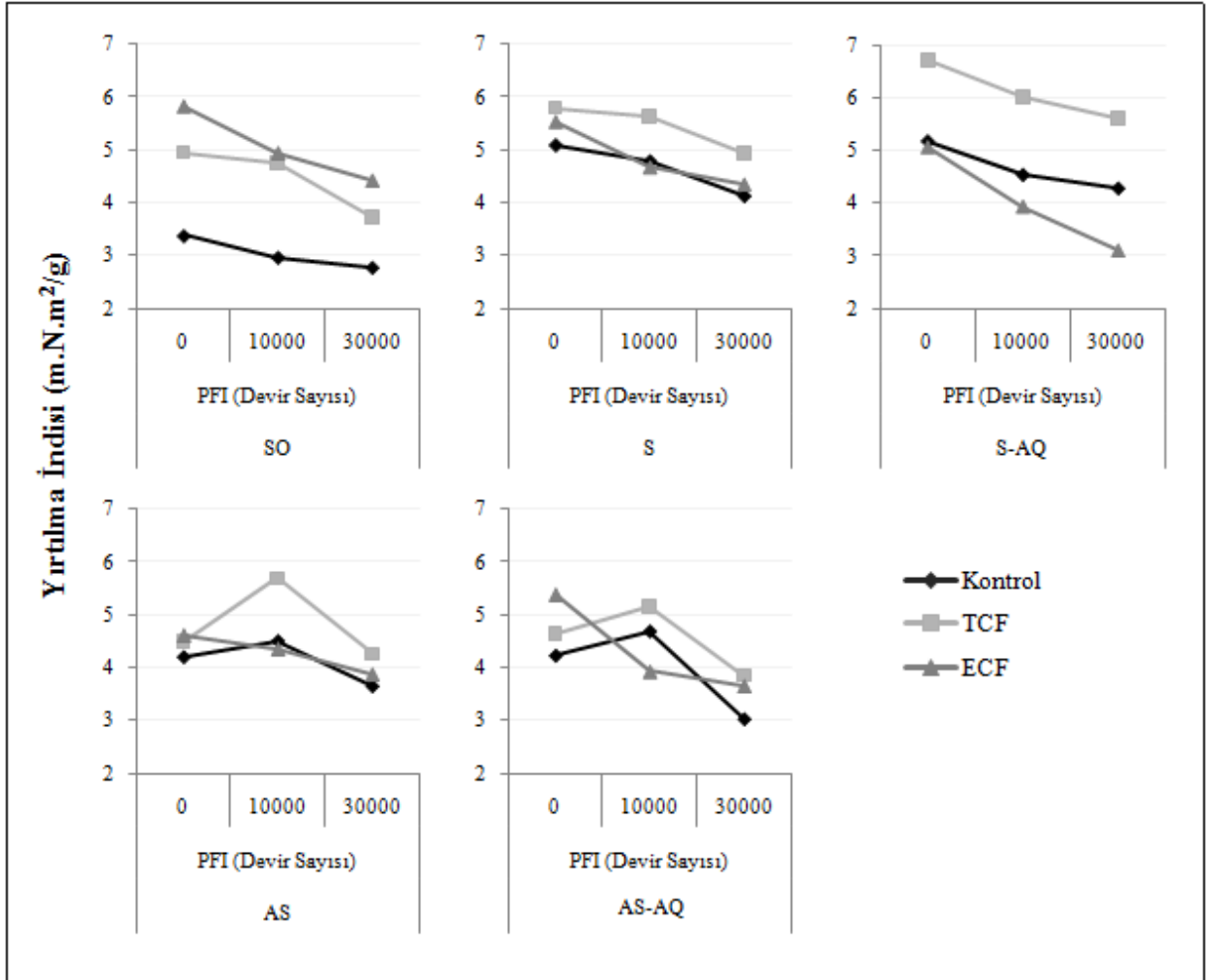
S hamuruna ilave edilen AQ ile hamurun patlama indisi değeri düşmüştür. S hamurunda olduğu gibi S-AQ hamurunda da, ECF yöntemi ile ağartılmış hamurun patlama indisi değeri, ağartılmamış ve TCF yöntemi ile ağartılmış S-AQ hamurundan daha yüksek değerde olmuştur, ancak S hamurundan farklı olarak, dövme devrinin arttırılmasına bağlı olarak patlama indisi değerleri artmıştır. Bu durumun yüksek hemiselüloz içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği gibi amorf yapılı hemiselülozlar dövme sırasında hidratasyonu dolayısıyla, fibrillenmeyi arttırmanın yanında safiha oluşumu sırasında hidrojen bağı oluşumunu ve dış lif-lif bağlanmasını arttırmaktadır (Eroğlu ve Usta, 2004). Ağartılmamış S-AQ hamurunda dövme devri 10000'den 30000'e çıkarılmasıyla patlama indisi değerlerinde %14 oranında, ECF ile ağartılmış S-AQ hamurunda ise %21,41 oranında ve TCF ile ağartılmış hamurda %9,20 oranında artış görülmüştür.

AS kontrol hamurunun patlama indisi, dövülmeden önce 1,63 k.Pa.m²/g iken bu değer 10000 devirde yapılan dövme ile 2,15 birim artmış, dövme devrinin 30000'e arttırılması ile de 0,06 birimlik azalışla düşmeye başlamıştır. Benzer durum TCF ve ECF ağartmalarından sonra da görülmüş, dövme devrinin 30000'e arttırılması ile çok zayıf oranda da olsa patlama indisi değerleri azalmıştır. Bunun için AS hamurunun ağartılmamış ve ağartılmış her üç türü için de dövme devrinin arttırılmasının patlama indisini olumsuz yönde etkilediği söylenebilir. TCF ağartmasının ardından hamurların patlama indisi düşük oranda da olsa ağartılmamış hamurun patlama indisinden daha düşük olmuştur. Oysa AS hamurlarının ECF yöntemi ile ağartılması ile patlama indisi 1,63 k.Pa.m²/g'den 2,83 k.Pa.m²/g'a kadar artmıştır. Sonuç olarak AS hamurunun ECF yöntemi ile ağartılması ile artan patlama indisi 10000 devirde yapılan dövme ile daha da artmış ancak bu değer in üstünde yapılan dövme ile olumsuz yönde etkilenmiştir.

AS-AQ hamurunda da AS hamuruna benzer şekilde, ECF yöntemi ile ağartılmış hamurun dövmeden önceki patlama indisi TCF yöntemi ile ağartılmış ve kontrol hamurunun patlama indisinden daha yüksek değerde olmuştur. Diğer taraftan ağartılmamış ve TCF tekniği ile ağartılmış AS hamurunda dövmeyle bağlı patlama indisi gelişimi benzerlik göstermiştir.

4.4.6.1.3. Yırtılma İndisine Ait Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Şekil 100’de ağartmadan önceki ve TCF-ECF ağartmalarından sonraki SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının farklı devirlerde yapılan dövme işlemi ile yırtılma indisi değerlerindeki değişimler ayrı ayrı gösterilmiştir



Şekil 100. Ağartmadan önce ve TCF-ECF ağartmalarından sonra dövmenin hamurların yırtılma indisine etkisi

SO hamurunun dövme derecesine göre değişen yırtılma indisi değerleri değerlendirilecek olursa, şekilden de görüldüğü üzere her iki yöntemle ağartılan hamurların yırtılma indisi değerleri ağartılmamış hamura göre daha yüksektir. Bu artışta ECF ağartma yöntemi, TCF yöntemine göre daha etkili olmuştur. Hamurların dövülmesi ile yırtılma indisi değerleri olumsuz yönde etkilenmektedir. Özellikle TCF yöntemi ile

ağartılmış SO hamurunda 10000 devirden daha yüksek devirlerde yapılan dövme işlemleri ile yırtılma indisi değerleri kontrol ve ECF yöntemi ile ağartılmış SO hamuruna göre daha hızlı bir azalış göstermiştir.

SO hamurunda olduğu gibi S hamurunda da ağartmanın etkisiyle hamurların yırtılma indisi değerleri artmıştır. Bu artış TCF ile ağartılmış hamurlarda, ECF ile ağartılmış hamurlardan daha etkili olmuştur. Ağartılmamış ve TCF tekniği ile ağartılmış SO hamurlarının dövülmeye bağlı yırtılma direncinde gösterdikleri değişimi yaklaşık olarak benzer seyirler göstermiştir.

Soda hamuruna ilave edilen AQ, hamurun yırtılma indisini az da olsa artırmıştır. ECF tekniği ile ağartılmış S-AQ hamuru yırtılma direnci bakımından diğer hamur türlerine göre en yüksek değeri vermiştir. 30000 devirdeki dövme işleminden sonra bile hamurun yırtılma direnci $5 \text{ mNm}^2/\text{g}$ değerinin üzerindedir. Diğer taraftan ağartılmamış ve TCF tekniği ile ağartılmış hamurların dövme işlemi öncesindeki yırtılma dirençleri birbirlerine yakın iken, dövme işlemleri ile yırtılma direncindeki düşüş daha hızlı olmaktadır. Bunun muhtemel nedeni, ECF tekniği ile ağartılmış hamurların viskozitesindeki kayba bağlanmıştır.

AS ve AS-AQ hamurlarının yırtılma indisleri ise diğer üç hamur türünden biraz farklılık göstermiştir. Kontrol ve TCF ağartma yöntemi ile ağartılmış her iki hamur türünde de 10000 devire kadar yapılan dövme işlemleri ile yırtılma indisi artarken, bu devirden sonraki dövmelerde önemli oranda azalmıştır. Bu durum özellikle kontrol hamurlarında daha iyi gözlemlenmektedir.

Sonuç olarak, SO hamuru hariç diğer tüm hamur türleri için TCF yöntemi ile ağartılan hamurların ECF yöntemi ile ağartılan hamurlara göre daha yüksek yırtılma indisi değerlerine sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca soda yöntemi ve modifikasyonlarıyla (SO, S ve S-AQ) hamurlarının dövmenin etkisiyle yırtılma indisi değerlerinin azaldığı, AS ve AS-AQ hamurlarında ise kontrol ve TCF yöntemi ile ağartılan hamurlarında yırtılma indisinin ağartılan hamurların 10000 devire kadar artış gösterdiği, 10000 devirden sonra azalmaya başladığı görülmektedir.

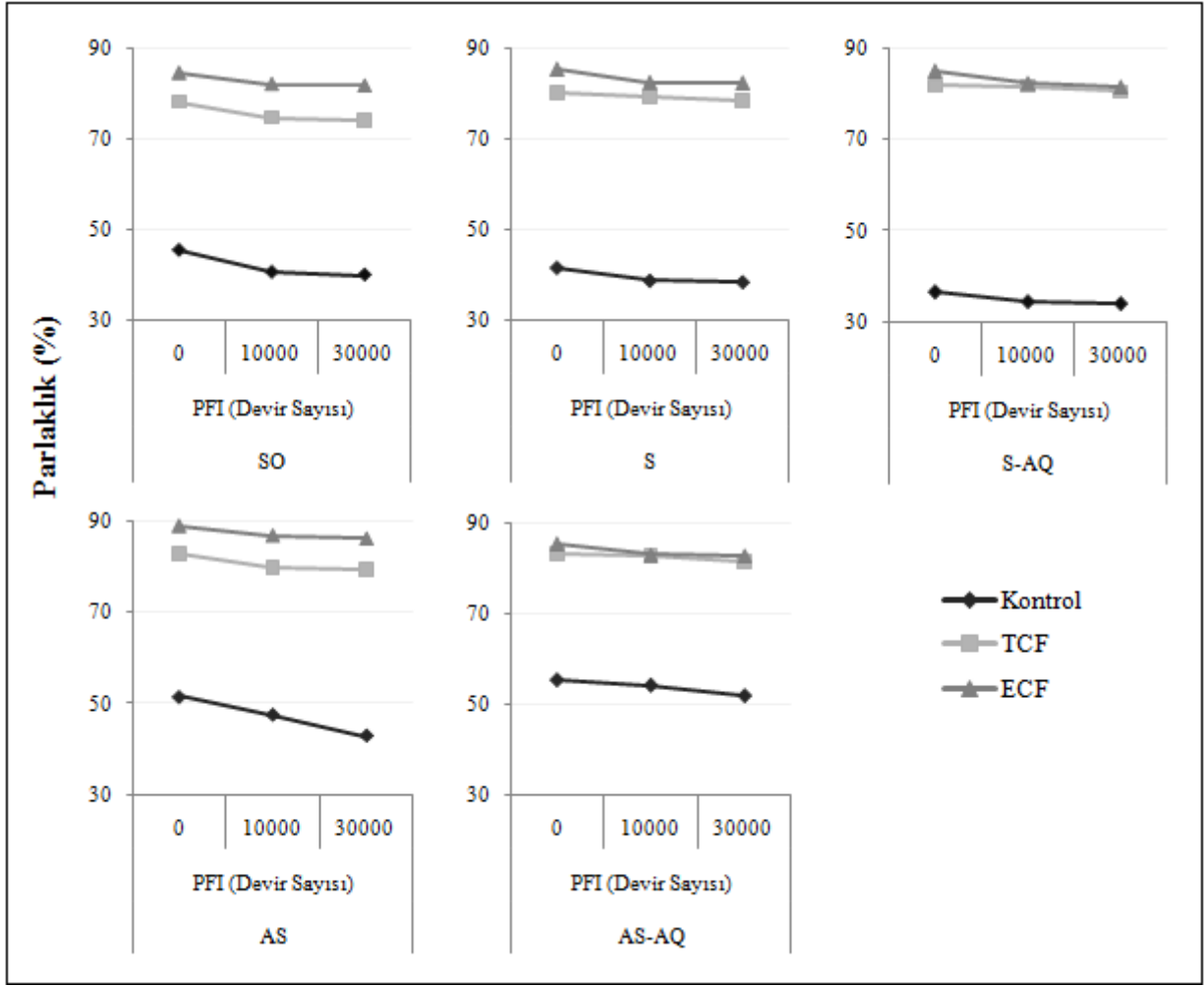
4.4.6.1.4. Parlaklık Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Dövme işleminin ardından daha yoğun ve ince kağıt safihaları elde edilmektedir. Sonuç olarak hem safiha opaklığı hem de parlaklık dercesinde önemli kayıplar

yaşanmaktadır. Yazı ve baskı kağıdı üretiminde opak ve düşük parlaklıktaki kağıtlar arzu edilmemekle birlikte, kağıdın sağlamlık özelliklerinin gelişimi için kağıt hamurunun bir miktar dövülmesi gerekir. Endüstriyel kağıt hamuru üretiminde dövmenin optik özellikler üzerindeki olumsuz etkisini yok etmek için beyaz renkli ve kırılma indisi yüksek titanyum dioksit, kaolen ve kalsiyum karbonat gibi dolgu maddeleri kullanılmaktadır (Eroğlu ve Usta, 2004).

Şekil 101’de ağartmadan önceki ve TCF-ECF ağartmalarından sonraki SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının farklı devirlerde yapılan dövme işlemleri ile parlaklık değerlerinde oluşan değişimler görölmektedir.

Ağartılmış ve ağartılmamış SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ hamurlarının her biri için dövmeyle birlikte hamurların parlaklık değerleri azalmaktadır. ECF yöntemi ile ağartılmış hamurların parlaklık değerleri TCF yöntemi ile ağartılmış hamurlarınkinden daha yüksek olmuştur.



Şekil 101. Ağartmadan önce ve TCF-ECF ağartmalarından sonra dövmenin hamurların parlaklık özelliklerine etkisi

Hamurların hem kontrol hem de ağartılmış hamurlarının dövme ile değişen parlaklık değerleri değerlendirilmiş, SO hamurunun 10000 devirde dövülmesi ile hamurların parlaklık değerlerinde görülen kayıplar sıralanmıştır. En fazla kayıp %10,95 oranı ile kontrol hamurunda, sonra sırasıyla %4,52 oranı ile TCF ve %2,99 oranı ile de ECF yöntemi ile ağartılmış SO hamurlarında oluşmuştur. SO hamurunun dövme devrinin 30000'e arttırılması ile parlaklık değerlerinde oluşan kayıplar %0,4-1,5 arasında değişerek 10000 devirde görülen farklara göre daha önemsiz sayılabilecek oranlarda olmuştur.

S hamurunda da ECF yönteminin ardından ulaşılan parlaklık değeri, TCF yöntemi ile ulaşılan parlaklık değerinden daha yüksek olmuştur. Dövme işlemi ile parlaklık değerlerinin azalması nedeniyle kontrol hamurundan sonra bu durumdan en çok etkilenen hamur türü ECF yöntemiyle ağartılmış S hamuru olmuştur. TCF yöntemi ile ağartılmış S

hamurunda, 10000 devirde yapılan dövme ile parlaklık değerinde sadece %1,06 oranında değer kaybı olmuştur. Dövme devrinin 30000'e arttırılması ile S hamurunun kontrolünde 3,13 birim, TCF ile ağartılmışında 1,63 birim ve ECF ile ağartılmışında ise 2,94 birimlik değer kaybı olmuştur.

S hamurunda olduğu gibi, S-AQ hamurunda da dövmenin etkisiyle parlaklık değerinin azalması durumundan en az etkilenen %0,11'lik azalış farkı ile TCF yöntemiyle ağartılmış S-AQ hamuru olmuştur. Ancak devir sayısının 30000'e arttırılması durumunda bu sefer diğerlerine göre en çok etkilenen yine TCF ile ağartılmış S-AQ hamuru olmuştur. S-AQ hamurunun 30000 devirde dövülmesi ile dövmeden önceki parlaklık değerine göre kontrol hamurunda 2,46 birim, TCF ile ağartılmış S-AQ hamurunda 1,34 birim ve ECF ile ağartılmış S-AQ hamurunda 3,37 birimlik azalış oluşmuştur.

AS hamurunda da diğer hamur türlerinde olduğu gibi en yüksek parlaklık değeri ECF ile ağartma işleminin ardından elde edilmiştir. Ancak 10000 devirde yapılan dövme ile bu sefer kontrol hamurunda %7,80 oranında, TCF ağartmasının ardından %3,70 oranında ve ECF ağartmasının ardından da %2,46 oranında parlaklık kaybı görülmüştür. Devir sayısının 30000'e arttırılması ile kontrol hamurunda 4,73 birimlik daha kayıp oluşmuş, toplamda oluşan parlaklık değerindeki kayıp diğer hamur türlerinin kontrol hamurları arasından en yüksek değer kaybını veren hamur türü olmuştur.

AS-AQ hamurunda her iki devirde de, dövme işleminin ardından ağartılmamış ve ağartılmış hamurların parlaklık değerlerinde oluşan kayıplar diğer hamur türlerinden oldukça düşük miktarlarda olmuş, TCF ve ECF ile ağartılmış hamurların her iki devirde yapılan dövmenin ardındaki parlaklık değerleri neredeyse aynı olmuştur.

4.4.6.2. Bazı Fiziksel ve Optik Özelliklere Ait İstatistik Analizlerin Hamur Türü ve Ağartma Yöntemlerine Göre Değerlendirilmesi

TCF ve ECF ağartma yöntemleri ile ağartılan hamurların her biri için bazı fiziksel ve optik özelliklerin karşılaştırılması amacıyla çoğu literatürde standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR° serbestlik derecesi esas alınmış, bu serbestlik derecesine karşılık gelen önemli fiziksel ve optik özellikler Tablo 39'da gösterilmiştir. Bu özelliklerden en önemli olarak kabul edilen kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerine, hamur türünün etkisini araştırmak için basit varyans analizi ve basit varyans

analizi sonuçlarına göre belirgin farkların bulunması durumunda da Duncan testi her iki ağartma yöntemi için yapılmış, bulgular Tablo 40-47’de verilmiştir.

Kopma uzunluğuna ait basit varyans analizine ait bulgular değerlendirildiğinde, homojenlik gruplarına göre TCF ağartmasında S ve SO hamurları aynı grupta yer alıp kopma uzunluğu en yüksek olan hamur türleridir. Daha sonra AS hamuru, ardından AS-AQ ve en son S-AQ hamuru gelmektedir. ECF yönteminde ise kopma uzunluğu en yüksek olan S-AQ hamurudur. S-AQ hamurunun her iki yöntemle ağartılmasının ardından kopma uzunluğunda görülen belirgin farktan dolayı S-AQ hamuru için ECF yönteminin, TCF yönteminden daha uygun olduğu söylenebilir.

Patlama indisine ait basit varyans analizine ait bulgular değerlendirildiğinde, homojenlik gruplarına göre TCF ağartmasında AS ve AS-AQ hamurları aynı grupta yer alıp patlama indisi en düşük olan hamur türleridir. Patlama indisi en yüksek olan SO hamurudur. ECF yönteminde ise S-AQ ve S hamurları patlama indisi en yüksek hamurlar olurken AS-AQ hamuru, patlama indisi en düşük hamurdur. Bundan dolayı AS ve AS-AQ hamurlarının hem TCF hem de ECF ağartmaları patlama direncini olumsuz yönde etkilediği söylenebilir.

Yırtılma indisine ait basit varyans analizine ait bulgular değerlendirildiğinde, homojenlik gruplarına göre TCF ağartmasında AS, AS-AQ ve SO hamurları aynı grupta yer almakta olup, yırtılma indisi en düşük olan hamur türleridir. Yırtılma indisi en yüksek olan S-AQ hamurudur. ECF yönteminde ise yırtılma indisi en yüksek olan hamur türü SO iken en düşük olan S-AQ hamurudur. Yırtılma indisi bakımından S-AQ hamurunun ağartılmasında en uygun olan TCF yöntemidir.

Optik özelliklerinden parlaklık değerlerine ait basit varyans analizine ait bulgular değerlendirildiğinde, homojenlik gruplarına göre TCF ağartmasında parlaklık değeri en yüksek olan hamur Alkali-Sülfite-AQ iken en düşük hamur Soda-Oksijen hamurudur ve her hamur türü birbirlerinden farklı gruplardadır. Alkali-Sülfite-AQ hamuru için TCF yöntemi ile diğer hamur türlerine göre elde edilen en yüksek parlaklık değeri ECF yöntemi ile elde edilmiş ve diğer hamurlara göre en düşük parlaklık değeri elde edilmiştir. Bundan dolayı AS-AQ hamuru için parlaklık değerleri açısından TCF yöntemi daha uygun görülmektedir.

Kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisi, parlaklık değerleri ile değerlendirme yaparak hamur türlerinin her biri için en uygun ağartma yönteminin belirlenmesi için, iki ortalama arasındaki farkın önemlilik testi olan Independent T-Testinin non-parametrik

karşılığı olarak uygulanan Man-Whitney U-Testi yapılmış, bulgular Tablo 48-52'de verilmiştir.

SO hamuru için Man-Whitney U Testi Sonuçları değerlendirildiğinde, SO hamurlarına ait kağıt örneklerinin kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri bakımından ECF ve TCF ağartmalarının %95 güven düzeyi ile aralarında anlamlı bir fark bulunmazken, parlaklık değerleri arasında anlamlı bir fark bulunmuştur. SO hamurunun ECF ağartması ile elde edilen kağıtların parlaklık değerleri TCF ağartmasına göre daha yüksektir.

S hamurunun Man-Whitney U Testi sonuçlarına göre, hamurlara ait kağıt örneklerinin kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri, parlaklık değerleri bakımından ECF ve TCF ağartmalarının %95 güven düzeyi ile aralarında anlamlı bir fark bulunmuştur. S hamurunun ECF ağartması ile elde edilen kağıtların kopma, patlama indisi ve parlaklık değeri TCF ağartmasına göre daha yüksek iken yırtılma indisi daha düşüktür.

S-AQ hamurunun Man-Whitney U Testi sonuçları değerlendirildiğinde hamurlara ait kağıt örneklerinin kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri, parlaklık değerleri bakımından ECF ve TCF ağartmalarının %95 güven düzeyi ile aralarında anlamlı bir fark bulunmuştur. S-AQ hamurunun ECF ağartması ile elde edilen kağıtların kopma, patlama indisi ve parlaklık değeri TCF ağartmasına göre daha yüksek iken yırtılma indisi daha düşüktür.

AS hamurunun Man-Whitney T-Testi sonuçlarına göre hamurlara ait kağıt örneklerinin kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri, parlaklık değerleri bakımından ECF ve TCF ağartmalarının %95 güven düzeyi ile aralarında anlamlı bir fark bulunmuştur. AS hamurunun ECF ağartması ile elde edilen kağıtların kopma, patlama indisi ve parlaklık değeri TCF ağartmasına göre daha yüksektir. TCF ağartması ile elde edilen kağıtların yırtılma indisi ECF ağartması uygulanan kağıtlarinkinden daha yüksektir ancak kağıtların yırtılma direncinde oluşan fark diğer özelliklerde oluşan farktan daha azdır.

Man-Whitney U Testi sonuçlarına göre AS-AQ hamurlarına ait kağıt örneklerinin kopma uzunluğu, patlama indisi ve parlaklık değerleri bakımından ECF ve TCF ağartmalarının %95 güven düzeyi ile aralarında anlamlı bir fark bulunurken yırtılma indisi bakımından anlamlı bir fark bulunmamıştır. ECF ağartması ile elde edilen kağıtların kopma, patlama indisleri ve parlaklık değeri TCF ağartmasına göre daha yüksektir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada ülkemizde oldukça önemli bir potansiyeli olan buğday saplarının kağıt hamuru endüstrisinde hammadde olarak değerlendirilmesi ve sülfür içermeyen çeşitli pişirme yöntemleri ile buğday saplarından üretilen hamurların klorlu ağartıcılar olmadan etkili şekilde ağartılması üzerinde durulmuştur. Hamurların geliştirilen TCF ağartma dizini ile ağartılabilirliği kendi aralarında kıyaslandığı gibi her birinin TCF ve ECF yöntemleri ile ağartılabilirlikleri de kıyaslanmıştır. Bu nedenle çalışmanın tümünü kapsayacak şekilde sonuçlar çeşitli başlıklar altında incelenmiştir.

5.1. Pişirme İşlemlerinin Ardından Hamurlara Ait Özellikler

Hammadde olarak kullanılan buğday saplarından SO, S, S-AQ, AS ve AS-AQ yöntemleri ile başarılı şekilde kağıt hamuru üretimi yapılmış ancak hammaddeden kaynaklanan yüksek orandaki ince materyal, kül ve hemiselüloz nedeniyle hamurların verim değerleri odun hammaddesine oranla daha düşük olmuştur.

Pişirme yöntemlerine göre en uygun pişirme koşullarının belirlenmesine yönelik bazı değişen işlem parametrelerine bağlı olarak hamur türlerinin her biri için en uygun olanlar tespit edilmiş, buna göre SO pişirmesi için değiştirilen NaOH oranlarından %20 NaOH ve işlem sürelerinden ve 60 dak. en uygun olarak belirlenmiştir. S ve S-AQ yöntemlerinde değişen parametrelerden 140 °C sıcaklık ve 120 dak. işlem süresi en uygun olarak seçilirken, AS ve AS-AQ yöntemlerinde en uygun Na₂SO₃ oranı olarak %14 ve en uygun işlem süresi olarak da AS yönteminde 60 dak, AS-AQ yönteminde ise 90 dak. seçilmiştir.

Pişirme yöntemlerinin her birinin uygulanış şekli, yöntem koşulları ve işlem değişkenlerinin birbirlerinden farklılık göstermesi, üretilen hamurların özelliklerinin de birbirlerinden farklı olmasına neden olmuştur. Pişirmenin ardından SO hamuru en yüksek kappa numarasına sahip olarak en düşük, AS-AQ hamuru ise en düşük kappa numarasına bağlı olarak en yüksek parlaklık değerlerine sahip olmuştur. Viskozite açısından değerlendirdiğimizde en düşük değere SO hamuru, en yüksek değere ise S-AQ hamuru sahip olmuştur. Ayrıca en düşük verimli hamur S hamuru olurken en yüksek verimli hamur AS hamuru olmuştur. SO ve S hamurları ile S-AQ ve AS hamurları birbirlerine yakın

kappa numaralarına sahip olmuştur. Aynı süre ve sıcaklık altında pişirilen S-AQ hamurunun verim ve viskozite değerleri, S hamurundan daha yüksek iken AQ ilavesi parlaklık değerini düşürmüştür. S-AQ hamurunun kappa numarası ise, gelişen delignifikasyon işlemine bağlı olarak S hamurundan daha düşük olmuştur.

Piştirme işleminin ardından AS ve AS-AQ hamurları sırasıyla %51,57 ve %55,55 ISO parlaklık değerleri ile ağartılmadan gazete kağıdı olarak kullanılabilir kadar yüksek parlaklık değerlerine sahip olmuştur.

Hamurların HexA miktarları hamur türlerine göre farklılık göstermiştir. Bu farklılığa hamurların üretimleri sırasındaki pH değerlerinin ve piştirme işleminin modifikasyonu için piştirme çözeltilisine katkı maddesi olarak ilave edilen AQ'nun neden olduğu düşünülmüştür. Dolayısıyla piştirme pH'ları SO, AS ve AS-AQ hamurlarından daha yüksek olan S ve S-AQ hamurlarının HexA miktarlarının daha yüksek olmuştur. Ayrıca piştirmeye ilave edilen AQ hamurlarda daha fazla oranda ksilanın tutunmasına neden olduğu için özellikle S-AQ ve AS-AQ hamurlardaki HexA miktarları diğerlerine göre daha yüksek olmuştur.

5.2. TCF Ağartmasının Ardından Hamurlara Ait Özellikleri

“AOPaQPPa” ağartma dizinini oluşturan kademelerin sırası, ağartıcı reaktiflerin özellikleri göz önünde bulundurularak oluşturulmuştur.

Asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonuna göre yerinin belirlenmesinde, tüm hamur türleri için en yüksek parlaklık en iyi kappa ve viskozite değerleri göz önünde bulundurulmuş ve asit hidrolizinin oksijen delignifikasyonundan önce yer almasının daha uygun görülmüştür.

Özellikle SO hamurunun ağartılmasında ilk kademe olarak kullanılan oksijen delignifikasyonunun ağartıcı etkinliği ve parlaklık artışındaki performansı, piştirme işlemi sırasında oksitlenen ligninin kararlı bir yapıya dönüşmüş olması nedeniyle oldukça sınırlı olmuştur.

S-AQ hamurundaki yüksek seçicilik özelliği, piştirme işlemi sırasında piştirme çözeltilisine ilave edilen AQ ile polisakkaritlerin korunmasına, dolayısıyla delignifikasyon işlemleri sırasında selülozun daha az hasar görmesi nedeniyle hem OA hem de AO kademeleri ile ağartılmasının ardından oluşan delignifikasyon oranı ve viskozite değerleri açısından S hamurundan yüksek olmuştur.

Genel anlamda hamur türlerinin her biri için oksijen delignifikasyonundan önce uygulanan asit hidrolizi ile ligninin seçicilik etkisi arttırılmış ve ağartmayı olumsuz yönde etkilediği bilinen HexA içeriği azaltılmıştır. Ayrıca SO ve S hamurları için asit hidrolizi ile kısa zincir uzunluğundaki karbonhidrat fraksiyonlarının hamurdan uzaklaşmasına bağlı olarak selülozun DP'sinin göreceli olarak arttığı görülmüştür. Ancak asit hidrolizinin en önemli özelliğinin hidroliz işleminin yüksek sıcaklıkta uygulanması olduğundan, en uygun pH oranının belirlenmesinde yüksek sıcaklığa bağlı olarak bazı hamurların parlaklık değerlerinde kayıplar oluşmuştur. SO ve AS hamurlarının asit hidrolizi için en uygun işlem pH'sı 4, diğer hamurlar için de 3 olarak ayarlanması uygun bulunmuştur. Asit hidrolizinin ardından uygulanan O kademesinde ise en uygun NaOH oranı SO, S-AQ hamurları için %1, S, AS ve AS-AQ hamurları için %1,5 olarak en uygun olarak tespit edilmiştir.

Ağartma dizininde oksijen delignifikasyonun ardından uygulanan Pa kademesinin, Q kademesinden önce yer almasının nedeni, hidrojen peroksit karşı kararlı çift bağlı yapıların kolaylıkla yok edilebilmesi nedeniyledir. Bu nedenle perasetik asit iyi bir delignifikasyon ajanı olmasının yanında aynı zamanda iyi bir parlaklık arttırıcı olmuştur.

Düşük kapa numaralı AS-AQ hamurunun ağartılmasında PAA, lignin miktarının az olması nedeniyle delignifikasyon işleminden ziyade parlaklık değerinin arttırılması üzerinde etkili olmuştur. Pa kademesi için en uygun PAA oranı AS-AQ hamurunda %1, diğer hamurlarda %2 PAA oranları olarak belirlenmiştir. PAA kullanım oranına bağlı en yüksek tüketim AS-AQ hamurunda sonrasında ise ona en yakın olarak S-AQ hamurunda olmuştur. PAA tüketimi açısından üçüncü sırayı SO hamuru alırken S ve AS hamuru için PAA tüketimleri neredeyse benzer bulunmuş olup miktar olarak diğer hamurların gerisinde kalmıştır. Bu değerlendirmeler ışığında AQ içerikli hamur türlerindeki PAA tüketimleri daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Pa₁ kademesi ile hamurlardaki HexA miktarı PAA'in elektrophilik ağartıcı olması nedeniyle önemli ölçüde azaltılmıştır.

Hamurlar ağartılmadan önce Mn, Fe ve Cu metal iyonları için yapılan analizler sonucunda S-AQ hamurunda Mn ve Fe iyonları, S hamurunda ise Cu iyonu en yüksek olarak tespit edilmiştir. En düşük Mn, Fe ve Cu içeriğine sahip hamur türü ise AS hamuru olarak belirlenmiştir. P kademesinden önce peroksit bozunmasını katalizleyen metal iyonlarının uzaklaştırılması için dördüncü kademe olarak uygulanan Q kademesi ile P kademesinin ağartma etkinliği arttırılmış ve peroksit bozunmasıyla oluşan zararlı reaktiflerin oluşturabileceği karbonhidrat degradasyonu önlenmiştir.

Genel olarak hamur türlerinin hepsinde Fe iyonlarının kullanılan çelatlayıcıların her birine karşı oldukça dirençli iken, diğer çelatlayıcılara nazaran ancak DTPA ile en etkili şekilde uzaklaştırılmıştır.

AQ ilaveli hamur türlerinden Fe iyonu diğer hamur türlerine göre daha etkili şekilde uzaklaştırılmıştır. S, SO ve özellikle de AS hamurlarında oldukça kararlı yapılar oluşmuştur. Fe iyonlarına nazaran Mn ve Cu iyonları çelatlayıcılar ile daha kolay reaksiyona girip çözünebilir kompleks yapılar oluşturarak hamurdan uzaklaşmıştır.

DTMPA ile yapılan çelatlama işleminde SO hamurunda en düşük Mn, Fe ve Cu metal iyon konsantrasyonları elde edilirken diğer hamurlarda en yüksek değerler elde edilmiştir.

Aynı mol oranı ve aynı pH'da uygulanan çelatlama kademesi ile S ve AS hamurları için en uygun çelatlayıcı EDTA iken AQ ilaveli S-AQ, AS-AQ hamurlarında en uygun çelatlayıcı DTPA olmuştur. SO hamurunun Q kademesinde kullanılan DTMPA en iyi sonuç verirken, diğer hamur türlerinde en olumsuz sonucu vermiştir.

En uygun H₂O₂ oranının belirlenmesi amacıyla artan H₂O₂ oranına bağlı olarak SO hamurunun ağartılmasında parlaklık değerleri diğer hamur türlerine oranla daha düşük olurken, S ve S-AQ hamurlarında oluşan parlaklık değerlerindeki artış oranları diğer hamur türlerine göre daha yüksek olmuştur. P kademesi için en uygun H₂O₂ oranları SO ve S-AQ hamurları için %3, S, AS ve AS-AQ hamurları içinse %2 olarak belirlenmiştir.

Ağartma dizininin en son kademesi olarak kullanılan Pa kademesinde düşük miktarlarda dahi perasetik asit kullanımlarının hamurların parlaklık değerlerinin artışında oldukça etkili olduğu görülmüştür. AS, AS-AQ ve hatta SO hamurlarının parlaklık değerlerinde son kademe ile görülen artış, S ve S-AQ hamurlarında oluşan parlaklık artışından daha fazla olmuştur. S ve S-AQ hamurlarında son Pa kademesinden önce uygulanan P kademesi ile lignindeki bazı doymamış çift bağlı yapılar kararlı olmakla kalmayıp yeniden oluşmasının da neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca son kademe kullanılan PAA ile hamurdaki HexA içerikleri azaltılmıştır.

Sonuç olarak, hamur türlerinin her biri için ağartma dizinini oluşturan her kademe için ağartıcı kimyasalların en uygun kullanım oranını belirleme ile gereksiz kullanımı ile karbonhidratları olumsuz yönde etkileyerek hamur viskozite ve verim değerlerinde ciddi kayıplar olmadan hamurların kalitesini yüksek tutabilmek mümkün olmuştur.

TCF ağartmasının ardından elde edilen sonuçlar maddeler halinde sıralanacak olursa;

1. Verim değerleri açısından ağartma işleminin başlangıcında en ysek değere sahip olan AS hamuru, TCF ağartmasının sonunda yine diğer hamur türlerine göre en ysek verim değerlerine sahip olmuştur. Hamurların verim değerleri arasında oluşan fark korunmuş sıralama, ağartmanın başlangıcında olduğu şekilde kalmıştır. En düşük verime sahip hamur türü başlangıçta olduğu gibi soda hamuru olmuştur.
2. Ağartıcı kimyasalların delignifikasyon performansı açısından SO hamuru diğer hamurlara oranla daha dirençli bulunmuştur.
3. AS-AQ hamurunun kappa numarası S-AQ hamuru ile neredeyse aynı olmasına rağmen diğer hamurlara oranla en ysek delignifikasyon S-AQ hamuru ile sağlanmıştır.
4. Delignifikasyon performansı açısından AQ içerikli hamurlar, AQ içermeyenlere göre iyi sonuçlar vermiştir.
5. AS ve AS-AQ hamurlarının başlangıçtaki kappa numaraları düşük olsa da bu hamurların delignifikasyon performansları S ve S-AQ hamurlarının gerisinde kalmıştır.
6. Hammadde olarak kullanılan buğday sapının yapısından kaynaklanan ysek orandaki hemiselüloz ve inorganik madde miktarı ağartma işlemlerinde kullanılan ağartıcılara karşı selüloz yapılarını daha iyi koruduğundan hamur viskozitesindeki kayıpları azaltmıştır.
7. Ağartmanın başlangıcında en düşük viskozite değerine sahip olan SO hamuru, ağartmanın sonunda da aynı şekilde en düşük değerde kalmıştır. S-AQ hamuru ise ağartmanın başlangıcında olduğu gibi ağartmanın sonunda da diğer hamurlar arasından en ysek viskozite değerine sahip olmuştur.
8. TCF ağartmasının ardından parlaklık değerleri açısından SO hamuru en düşük, AS-AQ hamuru ise başlangıçta olduğu gibi en ysek parlaklığa sahip olmuştur. Daha sonra da sırasıyla AS, S-AQ ve S hamurları gelmiştir.
9. S ve S-AQ hamurlarında ysek pH'da oluşan kromofrik grupların AS ve AS-AQ hamurlarına göre daha zayıf tepki vermesinin nedeniyle S-AQ hamurunun parlaklık değeri AS hamurunun gerisinde kalmıştır.
10. Beş farklı hamur türünden SO hamuru diğer hamur türleri ile kıyaslandığında gerek lignin uzaklaştırma performansı gerek de karbonhidrat değredasyonu açısından en dirençli hamur türü olmuş, S ve S-AQ hamurları delignifikasyon,

AS ve AS-AQ hamurları ise parlaklık açısından diğer hamurlara göre daha olumlu sonuçlar göstermiştir.

11. SO yöntemi ile üretilen hamurlar oldukça açık renkli olmasından dolayı şimdiye kadar yapılan çoğu çalışmalarda yıllık bitkiler için en uygun yöntem olması nedeniyle diğer hamur türlerine göre daha ön plana çıkmış olmasına rağmen delignifikasyon işlemine ve parlaklık artışına karşı oldukça kararlı davranmıştır.

5.3. TCF Ağartması ile ECF Ağartmasının Karşılaştırılması

TCF ağartmasının ardından hamurların her birine ait gerek hamur özellikleri gerek de fiziksel özellikler bakımından kıyaslama yapmak için uygulanan DEDED kademelerinden oluşan ECF ağartması, klordioksidin oldukça seçici özelliğinden dolayı TCF ağartmasından daha başarılı olduğu belirlenmiştir. Özellikle SO hamurunun TCF yöntemi ile ağartılmaya karşı oldukça dirençli olduğu söylenebilir. Ancak SO hamurunun TCF yöntemi ile ağartılmasının ardından elde edilen son viskozite değeri ECF ağartmasının ardından elde edilen viskozite değerinden daha yüksek olmuştur

Direnç özellikleri bakımından TCF ile ağartılmış hamurlar, ECF yöntemi ile ağartılmış hamurlar ile karşılaştırıldığında genel anlamda sağlamlık özelliklerinde ihmal edilebilir bir azalma görülmüştür.

SO hamuru hariç diğer hamurların tümünde, ECF ağartmasının ardından hamurlara ait kopma ve patlama indisi değerleri dövülmeden önce ve dövülmeden sonra, ağartılmamış ve TCF yöntemi ile ağartılmış hamurların değerlerinden daha yüksek olmuştur. Genel anlamda dövme arttıkça kopma ve patlama indisi değerleri belli bir dövme devrine kadar artış göstermiş, dövme devrinin arttırılmasına bağlı olarak artış miktarı azalmıştır. SO hamurundan TCF ve ECF yöntemleri ile ağartılmış hamurların kopma indisi değerleri birbirine oldukça yakındır. Yırtılma indisi değerleri için ise tam tersi durum söz konusu olmuştur. SO hamurunda TCF yöntemi ile ağartılmış hamurun yırtılma indisi değeri, ECF yöntemi ile ağartılmış hamurun yırtılma indisi değerinden daha düşük olmuştur. Dövme arttıkça hamurlara ait yırtılma indisi değerleri azalmıştır.

Gerek hammadde kaynaklı, gerekse AQ ilavesi ile üretilen hamurların hemiselüloz miktarının yüksek olması dövmeyi kolaylaştırmıştır. Bu nedenle yazı ve baskı kağıdı üretiminde dövme işlemi için 10000 devir yeterli olabilir.

6. ÖNERİLER

Çalışmanın sonucunda elde edilen bilgiler, uygulama ve bu konudaki bilimsel çalışmalara ışık tutmak üzere aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

Buğday sapları, kısa lifli olması nedeniyle yazı-baskı kağıtlarının üretimine son derece uygun özellikte çok iyi bir kağıt formasyonu ve yüzey düzgünlüğü sağlamaktadır. Hammadde sıkıntısı çeken ve yazı-baskı kağıdı talebinin büyük bir kısmını dış piyasalardan sağlayan ülkemizde, yaygın yetiştirme alanına sahip olan, her yıl yenilenen ve her zaman maliyetinin ucuz olduğu buğday saplarının bu alanda değerlendirilmesi oldukça önemlidir.

Odun lifine göre daha kısa ve daha açık hücre yapılarına sahip olan buğday sapı liflerinin, kimyasallardan çok daha kolay ve fazla oranda etkilenmesi ve lignin içeriğinin odun hammaddesine oranla çok daha az olması, delignifikasyon işleminde kullanılan kimyasal madde ve harcanan enerji miktarının çok daha az olacağını göstermektedir.

Özellikle günümüzde çevre kirlenmesinin yaşantımızdaki olumsuz etkileri göz önünde bulundurulursa kükürlü bileşikler içermeyen yapılan pişirme işlemleri ile hava ve su kirliliğinin bir ölçü de azaltılması mümkün olmaktadır.

Buğday saplarından farklı yöntemlerle üretilen hamurların çevreye duyarlı ağartma teknolojileri ile kontrollü bir şekilde yüksek parlaklık değerlerine kadar etkili şekilde ağartılabilmesi ve ağartma karakteristiklerinin belirlenmesi önemlenecek bir çalışmadır. Bu çalışmanın devamı olarak hamurlardaki kül ve silisin delignifikasyona etkisinin belirlenmesi, ağartma maliyetlerinin hesaplanması ve özellikle TCF yöntemi ile ağartılmış hamurlardaki HexA'nın renk kararlılığı üzerine etkisinin belirlenmesi yapılabilir. Ayrıca TCF ve ECF ağartmalarının ardından AOX tayini yapılarak, ağartma işlemleri ile ağartma atık sularında oluşan kirlilik yükünün belirlenmesi, TCF ağartması ile ağartma sisteminde, kapalı sistem su döngüsünün mümkün olması, böylece etkili enerji üretimi ve kimyasal madde tasarrufunun sağlanarak, maliyeti yüksek olan TCF ağartma yönteminin maliyetinin düşürülebilmesi de dikkate alınacak diğer hususları oluşturmaktadır.

7. KAYNAKLAR

- Abbot, J. ve Hobbs, G.C., 1991. Peroxide Bleaching Under Acidic and Alkaline Conditions: The Role of Transition Metal Ions, 6th Intl. Symp., Wood Pulping Chem. Appita, 579-586.
- Abrantes, S., Amaral, E., Costa, A. P., Shatalov, A.A. ve Duarte, A., P., 2007. Hydrogen Peroxide Bleaching of *Arundo donax* L. Kraft-Anthraquinone Pulp-Effect of a Chelating Stage, Industrial Crops and Products, 25, 288–293.
- Amini, B. ve Webster, J. R., 1994. On-site Peracids: Tools for Bleaching strategies to Meet the Cluster Rule, and Considerations on How to Select Among Them. In. Tappi Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta, 371.
- Anderson, J.R., 1992. Hydrogen Peroxide Use in Chemical Pulp Bleaching. In Tappi Bleach Plant Operations Short Course Notes, Tappi Press, Atlanta, 123.
- Anderson, J.R., Amini, B. ve Wilkinson, W., 1995. On Site Generation and Use of Peroxy Acids in Chemical Pulp Bleaching. In. 81st CPPA Annual Meeting Preprints, Tech. Sect., CPPA, Montreal, B59.
- Anderson, J.R. ve Amini, B., 1996. Hydrogen Peroxide Bleaching In: Dence, C.W. and Reeve, D. W. (Eds.), Pulp Bleaching Principles and Practice, Tappi Press, Atlanta, GA, 411.
- Andrews, D.H. ve Singh, R.P., 1979. The Bleaching of Pulp, Tappi Press, Atlanta, 211.
- Anonim, 1995. Paper Task Force Recommendations for Purchasing and Using Environmentally Preferable Paper, Paper Task Force Duke University, Final Report, America.
- Area, M.C. ve Felissia, F.E., 2005. Chelating Agents Management to Obtain TCF Bleached *Eucalyptus grandis* Kraft Pulps, Appita Journal, 58, 143-148.
- Argyropoulos, D.S., 1995. Fundamental NMR Studies of Lignins: Emerging Answers to Issues of Concern in Relation to Pulping, TCF Bleaching and Yellowing, 81 st CPPA Annual Meeting Preprints Tech. Sect., CPPA, Montreal, PA 209.
- Atchinson, J.E., 1993. World Wide Capacities for Non-Wood Plant Fiber Pulping-Increasing Faster than Wood Pulping Capacities, Nonwood Plant Fiber, Progress Report No. 19. TAPPI, 1, 1991.
- Atchinson, J.E., 1987a. Data on Non-Wood Plant Fibers, In: Hamilton, F., Leopold, B & Kocurek, M.J. (eds.) Pulp and Paper Manufacture, Secondary Fibers and Non-Wood Pulping, 3, TAPPI and CPPA, Atlanta and Montreal, 4-16.

- Atchinson, J.E., McGovern, J.N., 1987b. History of Paper and the Importance of Non-Wood Plant Fibers, In: Hamilton, F., Leopold, B. & Kocurek, M.J. (eds.) Pulp and Paper Manufacture, Secondary Fibers and Non-Wood Pulping. Vol.3 TAPPI and CPPA, Atlanta and Montreal, 1-3.
- Atchinson, J.E., 1997. Data on Non-Wood Plant Fibers, In: Pulp and Paper Manufacture, (Ed. M.J. Kocurek and C.F.B. Stevens), CPPA., Montreal, Canada, 157-169.
- Atchinson J.E., 1998. Update on Global Use of Non-wood Plant Fibers and Some Prospects for Their Greater Use in the United States, In Proceedings of the North American Nonwood Fiber Symposium, Atlanta, 1-3.
- Backman, L. ve Gellerstedt, G., 1993. Reactions of Kraft Pulp with Alkaline Hydrogen Peroxide, In: Proceedings of the 7th International Symposium Wood and Pulping Chemistry, 1, 223.
- Barton, D.H.R., Sawyer, D.T. 1993. O₂ and HOOH activation. In The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation. Texas A&M University, College Station: Plenum Press.
- Bailey, C.W. ve Dence, C.W., 1966. Peroxyacetic Acid Bleaching of Chemical Pulps, Tappi Journal, 49, 1, 9-15.
- Bajpai, P. ve Bajpai, P.K., 1996. Application of Xylanases in Prebleaching Bamboo Kraft Pulping, Tappi Journal, 79, 225–230.
- Bajpai, P. ve Bajpai, P.K., 1997. Reduction of Organochlorine Compounds in Bleach Plant Effluents, Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 57, 213–259.
- Bajpai, P., 2005. Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching, Volume 1, First Edition, Elsevier, Amsterdam, 288.
- Bambrick, D. R., 1985. The Effect of DTPA on Reducing Peroxide Decomposition, Tappi Journal, 68, 6, 96.
- Basta, J., Holtinger, L., Hällström, A.-S. ve Lundgren, P., 1994a. TCF/ECF Bleaching: Part 1- TCF Bleaching. In: International Pulp Bleaching Conference-Papers Preprints, Tech. Sect., CPPA, Montreal, 29.
- Basta, J., Holtinger, L., Hällström, A.S. ve Lundgren, P., 1994b. Peroxo Compounds in TCF Bleaching. In. Tappi Pulping Conference proceedings, Tappi Press, Atlanta, p. 953.
- Beeman, L.A. ve Reichert, J.S., 1953. The Bleaching of Pulp. In Tappi Press, New York, 210.

- Bergnor-Gidnert, E., Tomani, P.E. ve Dahlman, O., 1998. Influence on Pulp Quality of Conditions During the Removal of Hexenuronic Acids, Nordic Pulp Paper Research Journal, 13, 4, 310.
- Biermann, C. H., 1993. Essentials of Pulping and Papermaking, Academic Press, New York.
- Bjarnestad, S. ve Dahlman, O., 2002. Chemical Compositions of Hardwood and Softwood Pulps Employing Photoacoustic Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Combination with Partial Least-Squares Analysis, Analytical Chemistry, 74, 22, 15, 5851-5858.
- Blain, T.J., 1992. Anthraquinone Pulping: Fifteen Years After", Tappi Pulping Conference Proceedings, 1005-1014, Boston.
- Bostancı, S., 1987. Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, Ders Notları, KTÜ Orman Fakültesi Yayınları, No: 114/13, Trabzon, 516 s.
- Bouchard, J., Nugent, H.M. ve Berry, R.M., 1995. A Comparison Between Acid Treatment and Chelation Prior to Hydrogen Peroxide Bleaching, Journal Pulp Paper Science, 21, 6, 203-208.
- Brage, C., Eriksson, T. ve Gierer, J., 1991. Reactions of Chlorine Dioxide with Lignins in Unbleached Pulp, Part 1, Holzforschung, 45, 1, 23-30.
- Brink, D.L., Merriman, M.M., Radakrishna, R., Berndt, H., Reddy, M. ve Yang, Y.S., 1988. Rice Straw Pulping and Bleaching; Non-Wood Plant Fiber Pulping, Prog. Rept. No. 18, Tappi Press, Atlanta, 1.
- Britt, K.W., 1970. Handbook of Pulp and Paper Technology, 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York.
- Buchert, J., Telemann, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, V. ve Vuorinen, T., 1995. Effect of Cooking and Bleaching on the Structure of Xylan in Conventional Pine Kraft Pulp, Tappi Journal, 78, 11, 125-130.
- Buchert, J., Tenkanen, M., Ek, M., Telemann, A., Viikari, L. ve Vuorinen, T. 1996, Effect of Pulping and Bleaching on Carbohydrates and Technical Properties, International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C., USA, TAPPI Proceedings, Book 1, 39-42.
- Buchert, J., 1999. Determination of Hexenuronic Acid in Softwood Kraft Pulps by Three Different Methods, Journal Pulp Paper Science, 25, 306.
- Cardona-Barrau, D., Lachenal, D. ve Chirat, C., 2001. Affinity of Metal Ions for Kraft Pulps Studied by ESR. Inhibition of Their Catalytic Action in Oxygen bleaching, Journal Wood Chemical Technology, 21, 3, 247-261.

- Cardona-Barrau, D., Mat'eo, C., Lachenal, D. ve Chirat, C., 2003. Application of ESR Spectroscopy in Bleaching Studies, *Holzforschung*, 57, 2, 171–180.
- Casciani, J., 1953. Uses of Chlorine Dioxide and Chlorites in Pulp and Paper in, Paper Trade Journal, 136, 10, 21-25.
- Casey, J. P., 1980. Pulp and Paper Chemistry and Technology, Vol.1, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 818.
- Chai, X.S., Zhu, J.Y. ve Li, J., 2001. A Simple and Rapid Method to Determine Hexenuronic Acid Groups in Chemical Pulps, Journal of Pulp and Paper Science, 27, 5, 165–170.
- Chakar, F.S., Allison, L., McDonough, T.J. ve Ragauskas, A.J., 2000. Evaluation of Hexenuronic acids in U.S. Kraft Pulps, Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Bordeaux, France, Poster Presentation, 253-256.
- Chirat, C. ve Lachenal, D., 1994. Beneficial and Adverse Effect of Metal Ions in ZP bleaching Sequences, In. Tappi Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta, 1239.
- Clark, T.F., 1969. Annual Crop Fibers and Bamboos, Pulp and Paper Manufacture, Vol.II, 2nd Edition, R.O MacDonald, Ed., McGraw-Hill, NewYork,1.
- Clayton, D.W., 1963. The Alkaline Degradation of Some Hardwood 4-O-Methyl-D Glucuronoxylans, Svensk Papperstidning, 66, 4, 115-124.
- Colodette, J.L., Rothenberg, S. ve Dence, C.W., 1989. Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemi-Mechanical Pulps, Part III: Hydrogen Peroxide Stability in the Presence of Magnesium and Combinations of Stabilizers, The Journal of Pulp and Paper Science, 15, 2, 45-51.
- Colodette, J.L., Gomide, J.L., Girard, R., Jaaskelainen, A.S. ve Argyropoulos, D.S., 2002. Influence of Pulping Conditions on Eucalyptus Kraft Pulp Yield, Quality and Bleachability, Tappi Journal, 1, 1, 14.
- Colodette, J.L., Eiras, K.M.M., Oliveira, R. ve Venterim, G., 2003. The Effect of Wood Supply and Bleaching Process on Pulp Brightness Stability, 28th EUCEPA Conference, Lisbon. Proceedings, 65-73.
- Çetin, N.S., Birinci, E. ve Özmen, N., 2010. Doğu Ladini (*Picea Orientalis*) ve Sarıçam (*Pinus Sylvestris*) Öz ve Diri Odunlarının Kahverengi (*Coniophora Puteana*) ve Beyaz (*Trametes versicolor*) Çürüklük Mantarlarına Karşı Dayanımının Araştırılması, III. Ulusal Karadeniz Ormanlık Kongresi, IV, 1639-1648.

- Dadswell, H.E. ve Watson, A.J., 1962. Influence of the Morphology of Wood Pulp Fibers on Paper Properties , In: Bloam, F., ed. Formation and Structure of Paper. London: Technical Section of the British Paper and Board Makers Association, Vol:2, 537-564.
- Dahl, O., 1999. Evaporation of Acidic Effluent from Kraft Pulp Bleaching Reuse of the Concentrate and Further Processing of the Concentrate, Academic Dissertation, Faculty of Technology, Oulu Finland.
- Dahlman, O., Rydlund, A. ve Lindquist, A., 1996. Characterization of Carbohydrates from Chemical Pulp Using Capillary Electrophoresis and MALDI-TOF-MS, Carbohydrate Research, 294, 41-51.
- Dahlman, O., Mörck, R., Larson, P.T., Lindquist, A. ve Rydlund, A., 1997. Modification of the Hemicellulose Composition during TCF Bleaching of Kraft Pulps, Proc. 9th Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Tech. Sect., CPPA, Montreal, M1-1.
- de la Rosa, A., Ferr´us, R., Colom, J.F. ve Vidal, T., 2002. Effect of Metal Ions on TCF Bleaching of Kenaf Chemical Pulp, In: Proceedings of the Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Turku, Finland, 363–366.
- Dence, C.W. ve Reeve, D.W., 1996. Pulp Bleaching-Principles and Practicles, Tappi Press, Atlanta G.A, USA.
- Deniz, İ. 1994. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarının Ön Desilikasyonu ve Bu İşlemin O₂-NaOH Kâğıt Hamurları Üzerine Etkileri, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Deniz, İ., Kirci, H. ve Ates, S., 2004. Optimization of Wheat Straw *Triticum Drum* Kraft Pulping, Industrial Crops and Products, 19, 3, 237–243.
- Deniz, İ., Yaylı, N., Kırıcı, H., Tutuş, A., Özberk, İ., Polat, T., Kolaylı, H. ve Şahin, H.İ., 2009. Şanlıurfa Bölgesindeki Ekin Saplarının Kağıt Özelliklerine Yetiştirme Ortamının Etkisi, Tübitak, 1001 Projesi, s. 179, Ankara.
- Deniz, İ., 2011. Odun Kimyası Ders Notları, KTÜ, Orman Fak., Trabzon.
- Devenyns, J., Desprez F. ve N.A., Troughton, 1993. Peroxygen Prebleaching and Bleaching Technologies for Step-Wise Conversion from Conventional Chlorine Bleaching via ECF to TCF, Tappi Pulping Conference Proceedings, 341-352.
- Du, J.K., Shi, J.S., Sun , X-J., Wang, J.S., Xu, Y.Z, Wu, J.G., Zhang, Y.F. ve Weng, S.F., 2009. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Gallbladder Caronoma Cell Line, Hepatobiliary Pancreat Dis Int, Vol: 8, No. 1, February 15.
- Duarte, A.P. ve Lachenal, D., 2002. Hydrogen Peroxide Production During Oxygen Bleaching of *Eucalyptus globulus* Kraft Pulp-origin of Cellulose Degradation, Paperi ja Puu-Paper and Timber, 84, 4, 275–277.

- EPA (United States Environmental protection Agency), 1993. Pollution Prevention Technologies for the Bleached Kraft Segment of the US Pulp and Paper Industry, EPN600/R-93/110, Washington.
- EPA, 2003. National Emission Standarts to Control Hazardous Air Pollutions Emitted from Pulp and Paper Mills, EPA-453/R-93-050a, USA.
- Eriksson, K. E., Kolar, M.C., Ljungquist, P.O. ve Kringstad, K.P. 1985. Studies on Microbial and Chemical Conversions of Chlorolignins, Environmental Science Technology, 19, 1219–1224.
- Eroğlu, H., 1980a, O₂-NaOH Yöntemiyle Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesi, K.T.Ü. Orman Fakóltesi Dergisi, 2, 2, 544-47.
- Eroğlu, H., 1980b. O₂-NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, K.T.Ü. Orman Fakóltesi, Trabzon.
- Eroğlu, H., 1983. Soda-Oxygen Pulping of Wheat Straw, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, Houston, Tappi Press, Progress Report No: 14, 99-106.
- Eroğlu, H., 1986. Soda-oxygen Antraquinone Pulping of Wheat Straw, TAPPI Pulping Conference, 1986, Toronto, Canada.
- Eroğlu, H., 1990. O₂-NaOH Yöntemi ile Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Eroğlu, H. ve Usta, M. 2004. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi Ders Kitabı, Cilt I, KTÜ, Trabzon, 839 s.
- Faix, O., 1992. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, In:Methods in Lignin Chemistry, (Lin, S. Y., Dence, C. W., eds.), Springer, Berlin, Heidelberg:, 83-109.
- Fang, J., M., Sun, R.C., Salisbury, D., Fowler, P. ve Tomkinson, J., 1999. Comparative Study of Hemicelluloses from Wheat Straw by Alkali and Hydrogen Peroxide Extractions, Polymer Degradation and Stability, 66, 3, 423-432.
- Farr, J.P., Smith, W.L. ve Steichen, D.S., 1992. Bleaching Agents (Survey). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4, Grayson, M. (ed.), Wiley, New York, 271-300.
- Felissia, F.E. ve Area, M.C., 2003. The Effect of Phosponates on Kraft pulping and Brown Stock Washing of Eucalypt Pulps, Appita, 57, 1, 30-34.
- Fengel, D. ve Wegener, G., 1984. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter Public, Berlin, Germany.

- Finell, M., 2003. The Use of Reed Canary-Grass (*Phalaris in arundinace*) as a Short Fibre Raw Material for the Pulp and Paper Industry, Doctoral Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Umea.
- Fossum, G., Hagglund, S. ve Lindqvist, B., 1980. Alkaline Pulping of pine and birch with antraquinone as additive Part I. Kraft pulping, Svensk Papperstids, 83, 15, 430-435
- Franklin, G.L., 1945. Preparation of Thin Selection of Syntehic Resins and Wood Resins Composite and New Merceration Method for Wood, *Nature*, 155, 51-55.
- Fredette, M.C., 1996. Bleaching Chemicals: Chlorine Dioxide Section 2, Chapter 2 In: B Dence, C.W. & Reeve, D.W. (Eds) *Pulp Bleaching: Principles and Practice*, Tappi Press, Atlanta, 59-69.
- Gellerstedt, G. ve Lindors, E.L., 1991. On The Structure and Reactivity of Residual Lignin in Kraft Pulp Fibers, In: 1991 International Pulp Bleaching Conference Proceedings– Stockholm, 73.
- Gellerstedt, G. ve Lindors, E.L., 1991. On The Structure and Reactivity of Residual Lignin in Kraft Pulp Fibers, In: 1991 International Pulp Bleaching Conference Proceedings– Stockholm, 73.
- Gellerstedt, G. ve Li, J., 1996. An HPLC Method for the Quantitative Determination of Hexenuronic Acid Groups in Chemical Pulp, Carbohydrate Research, 41-51.
- Gençer, A., Ekici, B. ve Eroğlu, H., 2010. Buğday Saplarından Maserasyon Yöntemi ile Elde Edilen Liflerin NaOH Yöntemi ile Üretilen Kağıdın Lifleri ile Morfolojik Açıdan Karşılaştırılması, Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 2, 17, 65-70.
- Geng, Z.P., Chang, H-M., Jameel, H., Evans, B., Amini, B. ve Webster, J.R., 1993. Mixed Peracids: Manufacture and Use as Non-Chlorine Delignification and Bleaching Agents. *Tappi Pulping Conference Proceedings*, 353-357.
- Germgard, U.; Larsson, S., 1983. Oxygen Bleaching in the Modern Softwood Kraft Pulp Mill., Paper Ja Puu, 65, 4, 287-290.
- Germgard, U. ve Karlsson R., 1985. Kinetics and Stoichiometry of CE Prebleaching of Soft- wood Kraft Pulp: part 1. Bleaching results, Svensk Papperstidning, 18, 146-151.
- Gess, J.M. ve Dence, C.W., 1971. The Formation of o-benzoquinones in the Reaction of Creosol with Chlorine, Tappi Journal, 54, 7, 1114-1121.
- Gierer, J. 1982. The Chemistry of Delignification, Part II, Holzforschung, 36, 55–64.
- Gierer, J., 1986. Chemistry of Delignification, Part 2, Reactions of Lignins During Bleaching, Wood Science Technology, 20, 1, 1-30.

- Gierer, J., 1990. Basic Principles of Bleaching. Part1: Cationic and Radical Processes, Holzforschung, 44, 5, 387-394.
- Gierer, J., Jansbo, K., Yang, E., Yoon, B.H. ve Reitberger, T., 1991. On The Participation of Hydroxyl Radicals in Oxygen and Hydrogen Peroxide Bleaching Processes. In: Proceedings Of The Sixth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, vol. I, Melbourne, Australia, 93–97.
- Gierer, J., 1993. The Reactions of Lignins With Oxygen-Containing Species, In: Proceedings of The Seventh International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, I, Beijing, PR China, 301–307.
- Gnanasambandam, R. ve Protor, A., 2008. Determination of Pectin Degree of Esterification By Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (J), Food Chemistry, 68, 327-332.
- Gordon, G., Kieffer, R.G. ve Rosenblatt, D.H., 1972. In Progress in Inorganic Chemistry; Lippard, S. J. (ed.), Wiley-Interscience, New York, 15, 201-287.
- Granström, A., Eriksson, T., Gellerstedt, G., Rööst, C. ve Larsson, P., 2001. Variables Affecting the Thermal Yellowing of TCF-Bleached Birch Kraft Pulps, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 16, 18-23.
- Gratzl, J.S., 1995. The Chemical Basis of Pulp Bleaching with Oxygen, Hydrogen Peroxide and Ozone- A Short Review, Papier, 10A, 1-8.
- Greenspan, F.P., 1946. The Convenient Preparation of Per-acids, Journal of American Chemical Society, 68, 907.
- Gullichsen, J. ve Fogelholm, C.J., 1999. Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology Series, 6A, Tappi Press, USA.
- Guo, S., Zhan, H., Zhang, C., Fu, S., Heijnesson-Hultén, A., Basta, J. ve Greschik, T., 2009. Pulp and Fiber Characterization of Wheat Straw and Eucalyptus Pulps—A Comparison, Bioresources, 4, 3, 1006–1016.
- Gustavsson, C. ve Wafa, A., 2000. The Influence of Cooking Conditions on the Degradation of Hexenuronic Acid, Xylan, Glucomannan and Cellulose During Kraft Pulping of Softwood, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 15, 2, 160-167.
- Gümüşkaya, E., Kalyoncu, E.E. ve Kırıcı, H., 2009. Effect of Anthraquinone on Brightness Value and Crystalline Structure of Pulp During Soda Processes, Chemical Papers, 63, 6, 670–676.
- Hamilton, J.K. ve Thompson, N.S., 1960. Chemical Comparison of Kraft and Sulfite Pulps, Pulp and Paper Magazine of Canada, 60, T263.

- Harrison, W.D., 1953. The Bleaching of Pulp, In Hatch, R.S. (Ed.), Monograph No. 10, Tappi Press, New York, 119.
- Hedjazi, S., Kordsachia, O., Patt, R., Latibari, A.J. ve Tschimer, U., 2008. Alkaline Sulfite-Antraquinone (AS/AQ) Pulping of Wheat Straw and Totally Chlorine Free (TCF) Bleaching of Pulps, Industrial Crops and Products, 29, 27-36.
- Henricson, K.O. ve Oy, A.A., 2001. Acid Treatment of Pulp at High Temperature Prior to Chlorine Dioxide Bleaching, US Patent No 6,306,253 B2.
- Hernadi, A., Lele, I. ve Brochier, B., 2003. Comparison of the Different Bleaching Sequences in Case of Straw Pulp Bleaching, 13th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, September 3-5, Iasi, Romania.
- Heuts, L. ve Gellerstedt, G., 1998. Oxidation of Guaiacylglycerol- β -guaiacyl Ether with Alkaline Hydrogen Peroxide in the Presence of Kraft Pulp, Nordic Pulp Paper Resource Journal, 13, 107.
- Hill, R.T., Walsh, P.B. ve Hollie, J.A., 1992. Peracetic Acid, an Effective Alternative for Chlorine Compound Free Delignification of Kraft Pulp, Pulping Conf., Boston, 1219.
- Hobbs, G. C. ve Abbot, J., 1991. Peroxide Bleaching Reactions Under Alkaline and Acidic Conditions, Journal of Wood Chemistry and Technology, 11, 2, 225-246.
- Hobbs, G.C. ve Abbot, J., 1992. The Role of Radical Species in Peroxide Bleaching Processes, 46th Appita Annual General Conference, Australia, 99-106.
- Holladay, P. C. ve Solari, R.J., 1963. The Bleaching of Pulp. In: Rapson, W.H. (Ed), Tappi Press, New York, 180.
- Holton, H.H., 1977. A Major New Process the Soda Additive Pulping of Softwoods, 63rd Annual Meeting of the Technical Section, C.P.P.A., Feb 1-2, Montreal, A107-112.
- Holton, H.H., 1977a. Antraquinon Addition to Kraft Pulping Liquor, US Patent No 4,102,280.
- Hosoya, S., Tomimura Y. ve Shimada, K., 1993. Acid Treatment as One Stage of Non-Chlorine Bleaching, Proc. Th Intl. Symp. Wood Pulping Chem., CTAPI, Beijing, 1, 206.
- Ikeda, T., Hosoya, S. , Tomimura, Y., Magara, K. ve Ishihara, M., 1997. Contribution of LCC Bond Cleavage to the Kappa Number Reduction of Kraft Pulp, Proc. 9th Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Tech. Sect., CPPA, Montreal, J1-1.
- Ingruber, O.V., Stradal, M. ve Histed, J.A., 1982. AS-AQ Pulping of Eastern Canadian, Woods Pulp and Paper Canada, 83,12, 79-88.

- ISO 2470, 1977. International Organization for Standardization, International Standard, Paper and Board Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness), Second Edition.
- ISO/DIS 2470, 1997. Paper, Board and Pulps-measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness).
- ISO/DIS 11476, 1997. Paper and Board Determination of CIE Whitness ($C/2^\circ$) in Indoor Illumination Conditions
- Jäkärä, J., Parén, A. ve Nyman, J., 1998. Production and Use of Different Peracids in Chemical Pulp Bleaching, Paperi ja Puu, 80, 4, 281–287.
- Jaaskelainen, A.S. ve Poppius-Levlin, K., 1999. Screening of Process Parameters Affecting the Kinetics of Pine Kraft Pulp Delignification with Peroxyacetic Acid, Journal of Pulp and Paper Science, 25, 2, 37-41.
- Jääskeläinen, A.S. ve Poppius-Levlin, K., 2000a. Kinetics of Delignification and Hexenuronic Acid Decomposition During Kraft Pulp Bleaching With Peroxyacetic Acid, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 15, 2, 142-149.
- Jääskeläinen, A.S., Tapanila, T. Ve Poppius-Levlin, K., 2000b. Carbohydrate Reactions in Peroxyacetic acid Bleaching, Journal of Wood Chemistry and Technology, 42-59.
- Jääskeläinen, A.S. ve Poppius-Levlin, K., 2001. Mass Transfer in Peroxyacetic Acid Bleaching of Kraft Pulp, Tappi Journal, 84, 8,1-10.
- Jeyasingam, J.T., 1987a. Critical Analysis of Straw Pulping Methods World Wide, Non-Wood Plant Fiber Pulping Conference, Washington, Tappi Pres Progress Report No:18, Oslo, Sweden.
- Jeyasingam, J. T., 1987b. Industrial Experience in the Semi-chemical Pulping of Straw, Non-wood Plant Fiber Pulping, Prog Rept. No. 17, TAPPI Press, Atlanta, 127.
- Jeyasingam, J. T., 1991a. A summary of Special Problems and Considerations Related On-Wood Fiber Pulping Worldwide, Non-Wood Plant Fiber Pulping, prog. Rept. No.19, TAPPI Press, Atlanta, 149.
- Jeyasingam, J.T., 1991b. Mill Experience in The Application of Non-Wood Fiber for Papermaking, Non-Wood Plant Fiber Pulping, Prog. Rept. No.20, TAPPI Press, Atlanta, 39.
- Jimenez, L., Angulo, V., Ramos, E., De La Torre, M.J. ve Ferrer, J.L., 2006. Comparison of Various Pulping Processes for Producing Pulp From Vine Shoots., Industrial Crops and Products, 23,122-130.

- Jiang, Z.H., Van Lierop, B., Nolin, A ve Berry, R., 2002. How Much of the Yield Increase From Modified Pulping Processes is Retained During Bleaching, Journal Pulp Paper Science, 28, 6,193.
- Jiang, Z.H., Van Lierop, B., Nolin, A. ve Berry, R., 2003. A New Insight into the Bleachability of Kraft Pulps, Journal of Pulp and Paper Science, 29, 54-58.
- Johansson, M. ve Samuelson, O., 1977. Epimerization and Degradation of 2-o-(4-o-methyl- α -D-Glucopyranosyluronic Acid)-D-Xylitol in Alkaline Medium, Carbohydrate Research, 54, 295-299.
- Johansson, E. ve Ljunggren, S., 1991. The Reactivity of Lignin Model Compounds and The Influence of Metal Ions During Bleaching with Oxygen and Hydrogen Peroxide, In: Proceedings of the Seventh International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, vol. I, Beijing, PR China, 180–187.
- Jones, L.H.P. ve Handreck, K.A., 1965. Studies of Silica In The Oat Plant. III. Uptake Of Silica From Soils By The Plant, Plant and Soil, 23,79–97.
- Jonoobi, M., Harun, J., Tahir, P.M., Shakeri, A., SaifulAzry, S. ve Makinejad, M.D., 2011. Physicochemical Characterization of Pulp and Nanofibers from Kenaf Stem, Materials Letters, 65, 1098-1100.
- Judt, M., 1993. Nonwood Plant Fibers, Will There Be a Comeback in Paper-Making? Industrial Crops and Products, 2, 51-57.
- Kacurakova, M., Ebringerova, A., Hirsch, J. ve Hramadkova, Z., 1994. Infrared Study of Arabinoxylans, Journal of Science Food Agriculture, 66, 423-427.
- Kaldor, A.F., Karlgren, C. ve Verwest, H., 1990. Kenaf-a fast Growing Fiber Source for Papermaking, Tappi Journal, 73, 11, 205-209.
- Kappel, J., Grengg, M. ve Bräuer, P., 1994. High Consistency Bleaching Technology for TCF Pulps, Pulp Paper Canada, 95, 1, 1-6.
- Karaoğlu, C., 1994. Buğday Saplarından Alkali-Sülfite-Antrakininon-Etanol (ASAE) Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kettunen, J., Virkola, N-E. ve Yrjälä, I., 1979. The Effect of Anthraquinone on Neutral Sulphite and Alkaline Sulphite Cooking of Pine, Paperi ja Pau, 61, 1, 685-700.
- Khristova, P., Tomkinson, J. ve Jones, G.L., 2003. Multistage Peroxide Bleaching of French hemp, Industrial Crops and Products, 18, 101–110.
- Khristova, P., Kordsachia, O, Patt, R., Karar, I. ve Khider, T., 2006. Environmentally Friendly Pulping and Bleaching of Bagasse, Industrial Crops and Products, 23, 131-139.

- Kırcı, H., 1996. Soda- Oksijen Yöntemiyle Gol Kamısından (*Phragmites communis L.*) Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, K.T.Ü Araştırma Fonu, No: 95.113.002.6, Trabzon.
- Kırcı, H. 2000. Kağıt Hamuru Endüstrisi, Ders Notları, K.T.Ü., 63, 274.
- Kırcı, H., 2002. Kavak Organosolv Hamurunun Klorsuz Ağartma Teknikleri ile Ağartılması, K.T.Ü. Araştırma fonu, Proje Kod No: 20.113.002.5, Trabzon.
- Kırcı, H., 2006. Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, KTU. Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No: 86, Trabzon.
- Kırcı, H., 2009. Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, KTÜ, Orman Fakültesi, Orman Ürünleri ve Kimyası Anabilim Dalı, Trabzon.
- Kiviaho, I., 1995. Optimizing Oxygen Delignification, Proceeding International Non-Chlorine Bleaching Conference, Amelia Island, FL, Paper 2-2.
- Kolar, J. J., Lindgren, B.O. ve Pettersson, B., 1983. Chemical Reactions in Chlorine Dioxide Stages of Pulp Bleaching, Wood Science Technology, 17, 117–128.
- Kondo, T. 1997. The Assignment of IR Absorption Bands Due to Free Hydroxyl Groups in Cellulose, Cellulose, 4, 4, 281–292.
- Kratzl, K., Claus, P., Lonsky, W ve Gratzl, J.S., 1974. Model Studies on Reactions Occuring in Oxidations of Lignin in Molecular Oxygen in Alkaline Media, Wood Sci. and Tech., 8, 1, 35-49.
- Kringstad, K.P. ve Lindstrom, K., 1984. Spent Liquors from Pulp Bleaching, Environment Science Technology, 18, 236–248.
- Kürschner, K. ve Hoffer, A., 1969. Ein Neues Verfahren zur Bestimmung der Zellulose in Hölzern und Zellstoffen, Technologie und Chemie der Papier-u. Zellstoff-Fabrikation, 26, 125-139.
- Kutney, G.W. ve Evans, T.D., 1985. Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps; Part 1. Alkali Darkening—the Effect of Caustic Soda, Svensk Papperstidn, 88, 78-82.
- Lachenal, D., 1976. Mecanismes Reactinnells Des Constituants Du Bois au Cours des Cuissons Soude-Oxygene, Syntese, Bibliographique, Atip, 30, 6, 203-212.
- Lachenal, D. ve Muguet, M., 1992. Degredation of Residual Lignin in Kraft Pulp with Ozone. Application to Bleaching, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1, 25-29.
- Lachenal, D., Wable, F., Damiens, P. ve Ledon, H., 1992b. The Potential of H₂O₂ as Delignifying and Bleaching Agent. Application to New Bleaching Sequences. In. Pan Pacific Pulp and Paper Technology Conference Proceedings, Tokyo, 33.

- Lachenal, D. ve Nguyen-Thi, N.B., 1993. TCF Bleaching-Which Sequence to Choose?, Proceedings At Tappi Pulping Conference, Atlanta, USA, 799.
- Lachenal, D., Fernandes, J.C. ve Froment, P., 1994. Behavior of Residual Lignin In Kraft Pulp During Bleaching, International Pulp Bleaching Conference, Montreal, 41.
- Lachenal, D., 1996. Hydrogen Peroxide as Delignifying Agent. In: Dence , C.W. and Reeve, D.W. (Eds.), Pulp Bleaching-Principles and Practice, Tappi Press, Atlanta, GA, 347.
- Lai, Y.Z. ve Sarkanen, K.V., 1968. Delignification by Peracetic Acid. 2. Comparative Study on Softwood and Hardwood Lignins, Tappi, Journal, 51, 10, 449–454.
- Lam, H.Q., Bigot, Y.L., Imas, M. ve Avignon, G., 2001. Formic Acid Pulping of Rice Straw, Industrial Crops and Products, 14, 65-71.
- Lapierre, L., Berry, R. ve Bouchard, J., 2003. The Effect of Magnesium Ions and Chelants on Peroxide Bleaching, Holzforschung, 57,6, 627–633.
- Lavarack, B.P., Griffin, G.J. ve Rodman, D., 2002. The Acid Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Hemicellulose to Produce Xylose, Arabinose, Glucose and Other Products, Biomass and Bioenergy, 23, 367-380.
- Lawoko, M., Berggren, R., Berthold, F., Henriksson, G. ve Gellerstedt, G., 2004. Changes in the Lignin-carbohydrate Complex in Softwood Kraft Pulp During Kraft and Oxygen Delignification, Holzforschung, 58, 6, 603-610.
- Leithe-Eriksen, R., 2001. Pulp Bleaching Around the Baltic Sea, Progress Report for Greenpeace International, Gothenburg Sweden, 24.
- Liebergott, N., 1994. Peracids Delignification and Bleaching, Tappi Pulping Conference Proceedings, 357-364.
- Linden, J. ve Ohman, L.O., 1997. Redox Stabilization of Iron and Manganese in the II Oxidation State by Magnesium Precipitates and Some Anionic Polymers, Journal Pulp Paper Science, 23, 5, 193-199.
- Lindgren, B.O., 1971. Chlorine Dioxide and Chlorite Oxidations of Phenols Related to Lignin, Svensk Papperstidn, 74,3, 57–63.
- Lorås, V., 1980. in Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology (J.P. Casey, Ed.) 3rd edn., Wiley-Interscience, New York, 1, 687.
- Macleod, J.M., 1983. A Review of New Alkaline-AQ Processes, Tappi Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta, 65.
- Macleod, J. M. , 1986. ASA Pulp from Aspen, Tappi Journal, 69, 8, 106.

- Macleod, M., 1998. Nonwood Fibre: Number 2, and Trying Harder, Tappi Journal, 71, 8, 50-54.
- Magnus, E., Dag, B., Lennart, D., Crina, N., Yngve, Z. ve Bjorn B., 1997. Toxic Potencies of Extracts of Sediment and Settling Particulate Matter Collected in The Recipient of A Bleached Pulp Mill Effluent Before and After abandoning Chlorine Bleaching, Environmental Toxicology and Chemistry, 16,1187–1194.
- Major, D, Perrier, M., Gendron, S. ve Lupien, B., 2005. Pulp Bleaching Control and Optimization, Proceedings of the 16th IFAC World Congress, Czech Republic.
- Marchessault, R.H. ve Liang, C.Y., 1962. The Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides, XIII. Xylans, Journal Polymer Science, 59, 357-358.
- Marechal, A., 1993. Acid Extraction of the Alkaline Wood Pulps (Kraft or Soda/AQ) Before or During Bleaching: Reason and Opportunity, Journal Wood and Chemistry Technology, 13, 2, 261.
- Mariani, S., Regla, H., Delgado, E., Rivera, J. ve Andrade, A., 1999. Effect of Metallic Ions on The Peroxide Bleaching of Sugar Cane Bagasse Pulp, In: Proceedings of the 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, vol. III, Yokohama, Japan, 316–319.
- Marton, J. ve Sparks, H.E., 1967. Determination of Lignin in Pulp and Paper by Infrared Multiple Internal Reflectance, Tappi Journal, 50,7, 363–368.
- Marton, G., Dencs, J. ve Szokonya, L., 1989. Principles of Biomass Refining, In: Handbook of Heat and Mass Transfer, Houston: Gulf Publishing, 609-52.
- Mazumder, B.B., Ohtani, Y., Cheng, Z. ve Sameshima, K., 2000. Combination Treatment of Kenaf Bast Fiber for High Viscosity Pulp, Journal of Wood Science, 46, 364-370.
- Mc Donough, T.J., Drunen, V.J.v. ve Paulson, T.W., 1985. Sulphite-anthraquinone Pulping of Southern Pine for Bleachable Grades, Journal Pulp Paper Science, 11, 6, 167-176.
- McDonough, T., 1992. Bleaching Agents (Pulp and Paper) In: Volume 4. Grayson, M. (Ed). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Edition. Publ. John Wiley & Sons, New York, 301-311.
- McDonough, T.J., 1996. Section IV: The Technology of Pulp Bleaching Chapter 1: Oxygen Delignification, in Pulp Bleaching Principles and Practice, Ed. By Dence, C.W. ve Reeve, D.W., Tappi Press, Atlanta, Georgia, 215-239.
- Meller, A., Brirr, W. ve Singh, P., 1970. Handbook of Pulp and Paper Technology 2nd. Ed., Reinhold, New york, 263.

- Meuller, L., Herstad-Svärd, S., Basta, J. ve Wäne, G., 1998. Pulp Bleaching Without Chlorine- A Future Reality, Paper Asia, 14, 4, 12-17.
- Misra, D.K., 1971. Comparative Study of Bagasse and Wheat Straw for Pulp and Papermaking TAPPI, Nonwood Plant Fiber, Progress Report No: 2, 31-50.
- Misra, D.K., 1972. Installation and Operation of Chemical Recovery System and Soda pulp Mills Utilizing Wheat Straw and Bagasse as a Raw material, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, April, Memphis, Tappi Pres, Progress Report No.3, 119-175.
- Misra, D.K., 1980. Pulping and Bleaching of Non-wood fibers, Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology, 1, 3rd edition, J.P. Casey, (ed.), Wiley-Interscience, New York 504.
- Misra, D. K., 1987. Cereal Straw, Pulp and Paper Manufacture, 3, Secondary Fibers and Non-Wood pulping, Tappi Press, Atlanta, chap.VI.
- Myburgh, C. J., 1974. Operation of the Enstra Oxygen Bleaching Plant, Tappi Journal, 57, 131–133.
- Nacos, M., Katapodis, P., Pappas, C., Daferera, D. ve Tarantilis, P. A., Christakopoulos, P., Polissiou, M., 2006. Kenaf xylan - A Source of Biologically Active Acidic Oligosaccharides, Carbohydrate Polymer, 66, 1, 126-134.
- Nagarathnamma, R. ve Bajpai, P., 1998. Decolorization and Detoxification of Extraction-Stage Effluent from Chlorine Bleaching of Kraft Pulp by *Rhizopus oryzae*, Applied and Environmental Microbiology, 65, 3, 1078-1082.
- Nardi F., 1993. Naco Pulping of Agro Residues and Waste Papers, Paperex-93, International Conference on Pulp and Paper Industry, December, New Delhi, 43-72.
- Navaee-Ardeh, S., Mohammadi-Rovshandeh, J., Khodadadi, A. ve Pourjoozi, M., 2003. Pulp and Paper Characterization of Rice Straw Produced from Aqueous Ethanol Pulping, Cellulose Chemistry Technology, 37, 5-6, 405–413.
- Nelson, P. J., Chin, C. W. J., Grover, S.G. ve Ryyänen, H., 1995. Elemental Chlorine-Free (ECF) and Totally Chlorine-Free (TCF) Bleaching of Eucalyptus Kraft Pulps, 49th Appita Annual General Conference Proceedings, 179-186.
- Nelson, P.J., 1998. Elemental Chlorine Free (ECF) and Totally Chlorine Free (TCF) Bleaching of Pulps, in Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry by Young, R.A. ve Akthar, M., John Wiley & Sons. Inc., USA.
- Ni, Y., Kubes, G.J. ve Van Heiningen, A.P.R., 1993. Mechanism of Chlorate Formation During Bleaching of Kraft Pulp with Chlorine Dioxide, Journal Pulp and Paper Science, 19, 1, 1-6.

- Ni, Y. ve Ooi, T., 1996. Laboratory Study on Bleaching Softwood Kraft Pulp by a Totally Chlorinefree Process Including the Novel Ozone Bleaching, Peer Reviewed, Tappi Journal, 79, 10, 167-172.
- Nimz, H. H., 1995. Analytical Methods in Wood, Pulping, and Bleaching Chemistry, 8th International Symposium on Wood and Pulping Conference Proceedings, KCL, Finlandi, 1, 1.
- Ooi, T. ve Ni, Y., 1998. Development of an Ozone-based TCF Sequence for Bleaching a Hardwood ALCELL Pulp, Tappi Journal, 81, 5, 255-257.
- Patel, R.J., Angadujavar, C.S. ve Rao, Y.S., 1985. Non-wood Fiber Plants for Papermaking Non-Wood Plant Fiber Pulping, Prog. Rept.No.15, TAPPI Press, Atlanta, 77.
- Perolle, P., Myburgh, H.H.ve Robert, A., 1969. Oxygen-Caustic Bleaching Present State of Development, Pulp Pap. Int., 7, 29.
- Persley, J.R. ve Hill, R.T., 1996. Peroxide Bleaching of (Chemi)Mechanical Pulps. In: Pulp Bleaching Principles and Practice. TAPPI Press. Atlanta, 457-489.
- Petit-Breuilh, X., Zaror, C. ve Melo, R., 2004. Hexenuronic Acid Removal from Unbleached Kraft Eucalyptus Pulp by Peroxymonosulfuric Acid, Journal of the Chilean Chemical Chemical Society, 49, 4, 355-360.
- Pikka, O., Vessala, R., Vilpponen, A., Dahllof, H., Germgard, U., Norden, S., Bokstrom, M., Steffes, F. ve Gullichsen, J., 2000. Bleaching Applications, In: Gullichsen, J. and Fogelholm, C.-J. (Eds.), Chemical Pulping-Papermaking Science and Technology, Fapet Oy, Helsinki, Finland, Book 6A, A 616.
- Poppius-Levlin, K., Toikkanen, L., Tuominen, I. ve Sundquist, J., 1991. Increased Reactivity of Kraft Pulps Towards Non-Chlorine Bleaching Chemicals, 6th ISWPC. 99-106.
- Presley, J., Hill, R.T., Chauveheid, E. ve Devenyns, J., 1997. New Metals Control Technique Improves Bleaching Performance, Pulp Paper, 71, 10, 125-131.
- Ragauskas, A.J., 1999. Influence of Hexenuronic Acids on Kraft Bleaching, Annual Industry Reports: Wood Grain Reports.
- Ragnar, M., 2001. On the Importance of the Structural Composition of Pulp for the Selectivity of Ozone and Chlorine Dioxide Bleaching, Nordic Pulp Paper Research Journal, 16, 72.
- Rapson, W.H., 1956. The Role of pH in Bleaching Pulp, Tappi Journal, 39, 5, 284-290.
- Rapson, W.H., 1963. The Bleaching of Pulp, In Rapson W. H. (Ed.), Monograph No. 27 Tappi Press, New York,130.

- Rapson, W.H. ve Strumila, G.B., 1979. Chlorine Dioxide Bleaching. Chapter 6 In: Singh, R.P. [Ed] The Bleaching of Pulp 3rd Edition. Publication, Tappi Press, 113-157.
- Rapson, W.H. ve Anderson, C.B., 1985. Bleaching in Five Stages to the Asymptotic Limit Using Only One Oxidant and Sodium Hydroxide, In: International Pulp Bleaching Conference, CPPA Technical Section. Montreal, 227-232.
- Ratnieks, S., Foelkel, C., Sacon, V. ve Sauer, M., 1997. Improved Eucalyptus Pulp Bleachability Via High Temperature Acid Treatment, Proc. 1997. Intl. Emergngng Technol. Con§, Miller Freeman, San Francisco, Section 5-3.
- Reeve, D.W., 1989. Bleaching Chemicals, In. Kocurek, M.J. (ed.), Pulp and Paper Manufacture, Alkaline Pulping, Joint Textbook Committe of the Paper Industry, 5, 425.
- Reeve, D.W., 1991. Chlorine Dioxide Bleaching. In: Bleaching: A Tappi press anthology of published papers 1987-1990 (H. Jameel, Ed.), Tappi, Atlanta, 365-369.
- Reeve, D.W., 1996a. Introduction to the Principles and Practice of Pulp Bleaching, in Pulp Bleaching Principles and Practice Ed. by Dence, C.W., Reeve, D.W., Tappi Press, Atlanta USA, 1-24.
- Reeve, D.W., 1996b. Chlorine Dioxide in Bleaching Stages. In: Dence, C.W. and Reeve, D.W. (Eds.), Pulp Bleaching Principles and Practice, Tappi Press, Atlanta, GA, 379.
- Reeve, D.W., 1996c. Bleaching Chemistry. In Kokurek, M.J. (Ed.), Alkaline Pulping-Pulp and Paper Manufacture, Technical Section, Canadian Pulp and Paper Association, Canada, 5, 425.
- Reeve, D.W., 1996d. Delignification Process Variables. In Kokurek, M.J. (Ed.), Alkaline Pulping-Pulp and Paper Manufacture, Technical Section, Canadian Pulp and Paper Association, Canada, 5, 448.
- Renberg, L., Johansson, N.G. ve Blom, C., 1995. Destruction of PCDD and PCDF in Bleached Pulp by Chlorine Dioxide Treatment, Chemosphere, 30, 9, 1805-1811.
- Renders, A., 1995. Recycled Fibre Bleaching. In: Technology of Paper Recycling, edit by McKinney, R.W.J., Blackie Academic & Professional Publ., First Edition, 157-179.
- Ricketts, J. D., 1997. An Overview of Modern Pulp Washing Systems, Tappi Pulping Conf. Proc., 91-96.
- Roberts, J.C., 1996. The Chemistry of Paper, The Royal Society of Chemistry, Department of Paper Science, Umist, Manchester, United Kingdom, 119-148.

- Robson, D. ve Hague, J., 1993. The Properties of Straw –A Valuable Raw Material, London, Pira International, Paper 03.
- Roncero, M.B., Torres, A.L., Colom, J.F. ve Vidal, T., 2003. TCF Bleaching of Wheat Straw Pulp Using Ozone And Xylanase. Part A: Paper Quality Assessment, Bioresource Technology, 87, 305–314.
- Rowell, R., Young, R.A. ve Rowell, J.K., 1997. Paper and Composites from Agro-Based Resources, CRC Press, United States of America, 446.
- Rowlandson, G., 1971. Continuous Oxygen Bleaching in Commercial Production, Tappi Journal, 54, 962–967.
- Rucker J.W. ve Cates, D.M., 1988. 2,2'-Bipyridine catalyzed bleaching of cotton fibers with peracetic acid, Textile Research Journal, 0040-5175, 58, 4, 198-210.
- Rydholm, S.A., 1965. Pulping Processes, Wiley-Interscience, New York, 972.
- Salmela, M., Alén, R. ve Vu, M.T.H., 2008. Description of Kraft Cooking and Oxygen–Alkali Delignification of Bamboo by Pulp and Dissolving Material Analysis, Industrial Crops and Products, 28, 1, 47–55.
- Samuelson, O. ve Stolpe, J., 1969. Degredation of Carbohydrates During Oxygen Bleaching, Tappi Journal, 52, 9, 1709-1711.
- SCAN-C 20:65, 1965. Chemical pulps, Floating tendency and swelling of pulp sheets, Scandinavian Pulp, Paer and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden
- SCAN-CM 15:88, 1988. Viscosity in Cupri-ethylenediamine Solution, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee.
- Scan Test Methods, 1989. Scandinavian Pulp, Paper and Board Commitee, Stockholm, Sweeden.
- Scan Test Methods, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, s. 1486, Stockholm-Sweden
- Seccombe, R., Mårtens, H. ve Hakana, A., 1994. The Use of Caro's Acid at an Existing Kraft Mill to Produce High Brightness TCF Pulps, Appita Annual General Conference Proceedings, 139-146.
- Sevastyanova, O., 2005. On the importance of Oxidizable Structures in Bleached Kraft Pulps, Doctoral Thesis, KTH, Division of Wood Chemistry and Pulp Technology, Stockholm, Sweeden.
- Shatalov, A.A. ve Pereira, H., 2002. Influence of Stem Morphology of Pulp and Paper Properties of *Arundo donax* L. Reed, Industrial Crops and Products, 15, 77–83.

- Shatalov, A.A. ve Pereira, H., 2005. *Arundo donax* L. reed: New Perspectives for Pulping and Bleaching. Part 4. Peroxide Bleaching of Organosolv Pulps, Bioresource Technology, 96, 865–872.
- Shatalov, A.A. ve Pereira, H., 2006. Polysaccharide Degredation During Ozone-Based TCF Bleaching of Non-wood Organosolv Pulps, Carbohydrate Polymers, 275-281.
- Sibley, P.K., Legler, J., Dixon, D.G. ve Barton, D.R., 1997. Environmental Health Assessment of the Benthic Habitat Adjacent to a Pulp Mill Discharge. 1. Acute and Chronic Toxicity of Sediments to Benthic Macroinvertebrates, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 32, 274–284.
- Simkovic, I., Alfoldi, J. ve Matulova, M., 1986. A ¹³C-N.M.R. Study of the Alkaline Degradation Products of Polysaccharides, Carbohydrate Research, 152, 137-141.
- Singh, R.P., 1976. *The Bleaching of Pulp*, Tappi Press, Atlanta.
- Singh, R.P., 1979. *The Bleaching of Pulp*, Tappi Pres Inc., Tercera Edicion, Atlanta.
- Sixta, H., 2006. *Handbook of Pulp*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, I, 465-482.
- Sjöström, E., 1981. The Chemistry of Oxygen Delignification, Paperi Ja Puu, 63, 6-7, 438.
- Sjöström, E., 1993. *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press, San Diego, 185-186.
- Smook, G.A., 1992. Bleaching. In: *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, 2nd Eddition, Angus Wilde Publications, Vancuover, 163.
- Solomon, K., Bergman, H., Huggett, R., Mackay, D. ve McKague, B., 1996. A Review and Assessment of the Ecological Risks Associated With the Use of Chlorine Dioxide fort he Bleaching of Pulp, Pulp and Paper Canada, 97, 10, 35-44.
- Sridach, W., 2010. The Environmentally Being Pulping Process of Non-Wood Fibers, Suranaree Journal Science Technology, 17, 2, 105-123.
- Suchsland, O. ve Woodson, E., 1986. *Fiberboard Manicaturing Practices in the United States*, Departmant of Agriculture, Agriculture Handbook No:640, U.S.A.
- Suchy, M. ve Argyropoulos, D.S., 2002. Catalysis and Activation of Oxygen and Peroxide Delignification of Chemical Pulps, Tappi Journal, 1, 2, 1-18.
- Suess, H.U., 2010. *Pulp Bleaching Today*, Germany ISBN-10: 3110207370, ISBN-13: 978-3110207378.

- Sun, R.C., Lawther, J.M. ve Banks, W.B., 1995. Influence of Alkaline Pre-Treatment on the Cell Wall Components of Wheat Straw, Industrial Crops and Products, 4, 127-145.
- Sun, R.C., Lawther, J.M. ve Banks, W.B., 1997. Physico-Chemical Characterization of Organosolve Lignins from Wheat Straw, Cellulose Chemistry and Technology, 31,199-212.
- Sun, R.C., Tomkinson, J., Wang, Y.X. ve Xiao, B., 2000. Phsico-Chemical Structural Characerization of Hemicelluloses from Wheat Straw by Alkaline Peroxide Extraction, Polymer, 41, 2647-2656.
- Sun, R.C. ve Tomkinson, J., 2003. Characterization of Hemicellulose Obtained by Classical and Ultrasonically Assisted Extractions from Wheat Straw, European Polymer Journal, 39, 4, 751-759.
- Sun, X.F., Sun, R.C., Tomkinson, J. ve Baird, M.S., 2004a. Degredation of Wheat Straw Lignin and hemicellulosic Polymers by a Totally Chlorine-Free Method, Polymer Degradation and Stability, 83, 47.
- Sun, J.X., Sun, X.F., Sun, R.C. ve Su, Y.Q, 2004b. Fractional Extraction and Structural Characterization of Sugarcane Bagasse Hemicelluloses, Carbohydrate Polymers, 56, 195-204.
- Sun, J.X., Sun, X.F., Sun, R.C. ve Su, Y.Q, 2004c. Fractional and Physico-chemical Chararection of Hemicelluloses from Ultrasonic Irradiated Sugarcane Bagasse, Carbohydrate Research, 339, 291-300.
- Süss, H.U., 1996. Hydrogen Peroxide in Chemical Pulp Bleaching, an Overview, Paper for the ABTCP Meeting on Pulp Bleaching at Victoria, Espirito Santo.
- Süss, H.U. ve Schmidt, K., 2000. Generation of Halogenated Compounds in Bleaching without Chlorine, published in IPW/Das Papier, 5, T69-T73.
- Süss, H.U., 2006. Pulp Bleahing, In:Handbook of Pulp edit by Sixta, H., Willey-VCH.
- Swern, D., 1970. In Organic Peroxides, 11, D. Swern (ed.), John Wiley & Sons Ltd., New York, 361-362.
- TAPPI Standarts, 1992, Official Test Methods Association of The Pulp and Paper Industry, U.S.A.
- TAPPI T 203-cm-99, 2002-2003, Alpha-cellulose in Pulp, Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- TAPPI T 222 om-02, 2002-2003, Acid insoluble lignin in wood and pulp, Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.

- Tappi T 204 om-88, 1988. Solvent Extractives of Wood and Pulp, Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- Tappi T 207 om-88, 1988. Water Solubility of Wood and Pulp, Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- Tappi T 210 cm-86, 1991. Weighing, Sampling and Testing Pulp for Moisture, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- Tappi T 211 cm-85, 1991. Tappi Test Methods, Ash in Wood and Pulp, Tappi Press, Atlanta.
- Tappi T 212 om-88, 1988. One Percent Sodium Hydroxide Solubility of Wood and Pulp, Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- Tappi T 236 cm-85, 1992. Kappa Number of Pulp Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, 2.
- Tappi T 244 cm-99, 1999. Acid-Insoluble Ash in Wood, Pulp, Paper, and Paperboard, Tappi Test Methods, Tappi Pres, Atlanta.
- Tappi T 248 sp-00, 2000. Laboratory Beating of Pulp (PFI Mill Method) Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- TAPPI T 257 cm-02, 2002-2003, Sampling and Preparing Wood for Analysis, Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- TAPPI T 264 cm-97, 2002-2003, Preparation of Wood for Chemical Analysis, Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- Tappi T 266 om-02, 2002. Determination of Sodium, Calcium, Copper, Iron, and Manganese in Pulp and Paper by Atomic Absorption Spectroscopy, Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- Tappi T 282 pm-07, 2007, Hexeneuronic Acid Content of Chemical Pulps, Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- Tappi 402-om-88, 1992. Standart Conditioning and Testing Athmospheres for Paper, Board, Pulp Hand Sheets and Related Products. Tappi Test Methods, Tappi Pres, Atlanta.
- Tappi 403 om-91, 1992. Bursting Strength of paper. Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, 2.
- Tappi 404 om-87, 1992. Tensile Breaking Strength and Elongation of Paper and Paperboard (using pendulum-type tester) Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, 2

- Tappi T 410 om-98, 1992, Grammage of paper and paperboard (weight per unit area), Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, 2.
- Tappi T 414 om-88, 1992. Internal Tearing Resistance of Paper (Elmendorf-type method), Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, 2.
- Tappi T 411 om-89, 1992. Thickness (Calipler) of Paper, Paperboard and Combined Board, Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, 2.
- Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Buchert, J., Hausalo, T., Drakenberg, T. ve Vuorinen, T., 1995. Characterisation of 4-deoxy-beta-L-threo-hex-4-enopyranosyluronic Acid Attached to Xylan in Pine Kraft Pulp and Pulping Liquor by ¹H and ¹³C NMR Spectroscopy, Carbohydrate Research, 272, 1, 55.
- Tenkanen, M., Hausalo, T., Siika-aho, M., Buchert, J. ve Viikari, L., 1995. Use of Enzymes in Combination with Anion Exchange Chromatography in the Analysis of Carbohydrate Composition of Kraft pulp”, Int. Wood Pulping Chem. 8th, Proceedings, 3, 189-194.
- Tenkanen M., Gellerstedt, G., Vuorhen, T., Teleman, A., Perttula, M., Li, J. ve Buchert, J., 1999. Determination of Hexenuronic Acid in Softwood Kraft Pulps by Three Different Methods, J. Pulp and Paper Sci., 25(9), 306.
- Thomasfolk, H., Myhrman, L.E. ve Strandell, B., 1996. Mill Experience with hydrogen peroxide (PO) and peracetic acid (PAA). In: Non-chlorine Bleaching conference Proceedings, 271.
- Troedec, M., Sedan, D., Peyratout, C., Bonnet, J., Smith, A., Guinebretiere, R., Gloaguen, V. ve Krausz, P., 2008. Influence of Various Chemical Treatments on the Composition and Structure of Hemp Fibers, Composites Part A, 39, 3, 514-522.
- Troughton, N. A. ve Sarot, P., 1992. The Efficient Use of Hydrogen Peroxide as a Chemical Pulp Delignification Agent: The MACROXTM Process, Tappi Pulping Conference Proceedings, 2, 519-535.
- Troughton, N.A., Desprez, F. ve Devenyns, J., 1994. P100 TCF Bleaching of Softwood Kraft Pulps to High Brightness, In: Proceedings Tappi Pulping Conference, 519.
- Tutuş, A., 2000. Buğday (*Triticum aestivum*L.) Saplardan Kağıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Soda-Oksijen, Soda-Antrakinon ve Soda Yöntemlerinin Silis Problemi ve Diğer Yönlerden Karşılaştırılması, Doktora Tezi, Z.K.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.
- URL-1, <http://puukemia.tkk.fi/en/studies/courses/19-3000/luennot/L12uusi.pdf>,04.06.2011
- Usta, M. ve Eroğlu, H., 1987. Soda Oxgen Pulping of Rye Straw, Pulping conference, Book 2., 1-5 November, Washington, 395-400.

- Usta, M. ve Eroğlu, H., 1988. Soda Oxygen Pulping of Rye Straw, Nonwood Plant Fiber Pulping Progress Report No: 18, TAPPI Press, 113-118.
- Usta, M., Eroğlu, H. ve Karaoğlu, C., 1999. ASAE Pulping of Wheat Straw (*Triticum Aestivum L.*), The Journal of Cellulose Chemistry and Technology, 33, 1-2, 91-102.
- Van Heiningen, A. ve Violette, S., 2003. Selectivity Improvement During Oxygen Delignification by Adsorption of a Sugar-Based Polymer, Journal of Pulp and Paper Science, 29, 2, 48-53.
- Van Lierop, B., Liebergott, N. ve Faubert, M. G., 1993. Using Oxygen and Peroxide to Bleach Kraft Pulps, In: 79th CPPA Annual Meeting Preprints, Tech. Sect., CPPA, Montreal, B81.
- Virkola, N.E., Pusa, R. ve Kettunen, J., 1981. Neutral Sulphite AQ Pulping as an Alternative to Kraft Pulping, Tappi Journal, 64, 103-107.
- Virkola, N.E., Tikka, P. ve Tulppala, J., 1982. Neutral Sulfite AQ Pulping and Bleaching of the Pulps, International Sulfite Pulping Conference, Toronto, Ontario. October 20-22, 11-12.
- Vuorinen, T., Teleman, A., Fagerström, P., Buchert, J., Tenkanen, M. ve 1996., Selective Hydrolysis of Hexenuronic acid Groups and its Application in ECF and TCF Bleaching of Kraft Pulps, International Pulp Bleaching Conference, Washington DC, Book 1, 43-51.
- Vuorinen, T., Fagerström, P., Räsänen, E. ve Vikkula, A., 1997. Selective Hydrolysis of Hexenuronic Acid Groups Opens New Possibilities for Development of Bleaching Processes; ISWPC, Montreal, M4-1–M4-4.
- Vuorinen, T., Fagerström, P., Buchert, J., Tenkanen, M. ve Teleman, A., 1999. Selective Hydrolysis of Hexenuronic Acid Groups and Its Application in ECF and TCF bleaching of Kraft Pulps, Journal of Pulp and Paper Science, 25, 5, 155-162.
- Wagberg, L., Zhao, X.P., Fineman, I. ve Li, F.N., 1990. Effects of Retention Aids on Retention and Dewatering of Wheat Straw Pulp, TAPPI Journal, 73, 4, 177-182.
- Walsh, M. 1998. Miscanthus handbook. Miscanthus Productivity Network (AIRCT92-0294). Hyperion Energy Systems Ltd, Cork, Ireland, 225.
- Wang, S., 1995. Delignification and Bleaching with Peracids, Academic Dissertation, North Carolina State University, Raleigh.
- White, G.A. ve Cook, C.G., 1997. Inventory of Agro-Based, In: Paper and Composites from Agro-Based Resources, Eds.: Rowell, R.M., Young, R.A., Rowell, J.K., Chapter 1, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 7-21.

- Wise, L.E. ve John, C.C., 1952. Wood Chemistry, 1-2, Reinhold Publication co., NY, USA.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. ve Zheng, C., 2007. Characteristic of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis, Fuel, 86, 1781-1788.
- Young, R.A., 1997. Processing of Agro-Based Resources into Pulp and Paper in Paper and Composites from Agro-Based Resources Edited by Rowell, R.M., Young, R.A., Rowell, J.K., America, 137-245.
- Zhang, L. ve Gellerstedt, G., 1993. The Role of Stilbene Structures in Photo-Yellowing and the Mechanism of Photo Stabilization of High Yield Pulps by Thiols, 7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proceedings, 2, Beijing, 759-766.
- Zhao, Q., Pu, J., Mao, S. ve Qi, G., 2010. Process Optimization of Tetra Acetyl Ethylene Daimine Activated Hydrogen Peroxide Bleaching of Populus Nigra CTMP, BioResources, 5,1, 276-290.
- Zhirun, Y., 1997. Peracetic Acid Brightening of Softwood Kraft Pulp, Doctoral Thesis, The Universtiy of New Brunswick, Canada.
- Zhi-Hua, J., Van Lierop, B. ve Berry, R., 2000. Hexenuronic Acid Groups in Pulping And Bleaching Chemistry, Tappi Journal, 83, 1, 167-175.
- Zou, H. ve Cole, B., 2002. Effect of Hemicellulose Content in Kraft Brownstock on Oxygen Delignification, Tappi Fall Conference and Trade Fair, San Diego, CA, United States, Sept. 8-11.
- Zomers, F.H.A, Gosselink, R.J.A., Van Dam, J.E.G. ve Tjeerdsma, B.F., 1995. Organosolv Pulping and Testpaper Characterization of Fiber hemp, Tappi Journal, 78, 5, 149-155.

8. EKLER

Ek 1. Tablolar

Tablo 1. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki kopma uzunluğu

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} (km)	δ (km)	\bar{X} (km)	δ (km)	\bar{X} (km)	δ (km)
Soda-O ₂	Ağartılmamış	5,61	0,34	7,51	0,34	8,31	0,34
	TCF	4,19	0,43	6,71	0,42	6,87	0,34
	ECF	4,62	0,25	6,20	0,38	7,37	0,56
Soda	Ağartılmamış	4,86	0,32	7,27	0,27	7,57	0,29
	TCF	3,74	0,29	6,32	0,37	6,51	0,31
	ECF	5,09	0,25	6,61	0,34	7,10	0,15
Soda-AQ	Ağartılmamış	4,37	0,23	6,62	0,18	6,75	0,20
	TCF	3,12	0,43	5,73	0,06	5,22	0,09
	ECF	5,15	0,25	6,45	0,21	7,72	0,55
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	3,28	0,42	5,65	0,25	5,69	0,25
	TCF	2,74	0,20	5,47	0,23	5,23	0,16
	ECF	4,92	0,17	6,31	0,24	6,86	0,42
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	3,37	0,30	5,11	0,30	5,27	0,30
	TCF	2,53	0,12	5,05	0,25	4,97	0,80
	ECF	4,43	0,28	5,71	0,21	6,06	0,46

Tablo 2. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki patlama indisi

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} $\left(\frac{k.Pa.m^2}{g}\right)$	δ $\left(\frac{k.Pa.m^2}{g}\right)$	\bar{X} $\left(\frac{k.Pa.m^2}{g}\right)$	δ $\left(\frac{k.Pa.m^2}{g}\right)$	\bar{X} $\left(\frac{k.Pa.m^2}{g}\right)$	δ $\left(\frac{k.Pa.m^2}{g}\right)$
Soda-O ₂	Ağartılmamış	3,16	0,37	4,99	0,44	5,12	0,37
	TCF	2,60	0,17	4,62	0,17	4,81	0,28
	ECF	2,98	0,20	4,49	0,25	4,70	0,22
Soda	Ağartılmamış	2,83	0,11	4,47	0,11	4,65	0,11
	TCF	2,37	0,08	4,20	0,18	4,34	0,08
	ECF	3,14	0,13	4,70	0,18	4,85	0,22
Soda-AQ	Ağartılmamış	2,59	0,04	4,19	0,05	4,78	0,05
	TCF	1,67	0,15	3,37	0,22	3,68	0,10
	ECF	3,23	0,25	4,25	0,33	5,16	0,32
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	1,63	0,15	3,78	0,18	3,72	0,16
	TCF	1,39	0,11	3,55	0,08	3,37	0,28
	ECF	2,83	0,16	4,78	0,26	4,37	0,23
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	1,95	0,09	3,52	0,05	3,93	0,09
	TCF	1,30	0,08	3,39	0,09	3,44	0,17
	ECF	2,40	0,10	3,89	0,16	4,32	0,24

Ek 1'in devamı

Tablo 3. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki yırtılma indisi

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} $(\frac{m.N.m^2}{g})$	δ $(\frac{m.N.m^2}{g})$	\bar{X} $(\frac{m.N.m^2}{g})$	δ $(\frac{m.N.m^2}{g})$	\bar{X} $(\frac{m.N.m^2}{g})$	δ $(\frac{m.N.m^2}{g})$
Soda-O ₂	Ağartılmamış	3,38	0,69	2,97	0,33	2,78	0,49
	TCF	4,95	0,42	4,75	0,43	3,72	0,29
	ECF	5,82	0,55	4,94	0,66	4,42	0,92
Soda	Ağartılmamış	5,08	0,94	4,78	0,90	4,13	0,86
	TCF	5,79	0,49	5,62	0,85	4,94	0,31
	ECF	5,52	0,55	4,66	0,42	4,33	0,19
Soda-AQ	Ağartılmamış	5,19	0,40	4,55	0,39	4,29	0,39
	TCF	6,73	0,70	6,02	0,26	5,63	0,28
	ECF	5,08	0,80	3,94	0,29	3,10	0,62
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	4,19	0,26	4,49	0,27	3,64	0,28
	TCF	4,49	0,76	5,69	0,27	4,26	0,57
	ECF	4,60	0,68	4,35	0,40	3,88	0,05
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	4,23	0,20	4,69	0,22	3,03	0,17
	TCF	4,63	0,50	5,16	0,70	3,85	0,59
	ECF	5,37	1,66	3,93	0,41	3,66	0,39

Tablo 4. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki parlaklık değerleri

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)
Soda-O ₂	Ağartılmamış	45,42	0,80	40,45	0,81	39,82	0,81
	TCF	78,27	0,06	74,73	0,06	74,27	0,17
	ECF	84,65	0,17	82,12	0,26	81,78	0,36
Soda	Ağartılmamış	41,42	0,40	38,61	0,38	38,29	0,41
	TCF	80,13	0,48	79,28	0,31	78,50	0,29
	ECF	85,43	0,17	82,63	0,14	82,49	0,11
Soda-AQ	Ağartılmamış	36,45	0,29	34,41	0,33	33,99	0,26
	TCF	81,88	0,20	81,79	0,40	80,54	0,72
	ECF	85,04	0,11	82,44	0,26	81,67	0,14
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	51,52	0,07	47,50	0,24	42,77	0,24
	TCF	82,84	0,54	79,77	0,33	79,33	0,20
	ECF	89,14	0,08	86,95	1,26	86,26	0,45
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	55,25	0,39	54,14	0,41	51,92	0,42
	TCF	83,36	0,45	83,00	0,32	81,66	0,71
	ECF	85,61	0,12	83,12	0,20	82,96	0,23

Ek 1'in devamı

Tablo 5. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki sarılık değerleri

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)
Soda-O ₂	Ağartılmamış	38,10	0,32	39,60	0,76	41,60	0,31
	TCF	16,37	1,01	19,38	0,67	18,78	0,98
	ECF	3,78	0,69	3,65	0,56	3,18	0,39
Soda	Ağartılmamış	39,40	1,04	40,50	0,88	42,20	1,36
	TCF	16,97	0,58	16,93	0,58	16,83	0,58
	ECF	3,28	0,34	3,66	0,54	3,21	0,43
Soda-AQ	Ağartılmamış	36,80	0,67	38,03	0,44	39,70	0,36
	TCF	14,93	0,24	13,83	1,22	13,83	0,66
	ECF	4,26	0,31	4,78	0,57	4,48	0,15
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	27,60	2,60	28,20	1,71	29,00	0,98
	TCF	12,03	0,66	13,89	0,59	13,13	0,53
	ECF	3,30	0,66	3,19	0,17	2,69	0,39
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	29,10	1,30	30,30	0,98	31,20	1,13
	TCF	12,36	0,52	10,76	0,50	11,23	0,16
	ECF	5,30	0,18	5,46	0,21	4,92	0,38

Tablo 6. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki beyazlık değerleri

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)
Soda-O ₂	Ağartılmamış	64,40	0,33	61,20	0,24	58,70	0,37
	TCF	83,57	0,57	82,55	0,15	81,80	0,23
	ECF	87,38	0,22	84,80	0,24	84,60	0,14
Soda	Ağartılmamış	51,70	0,78	49,10	0,55	46,20	0,90
	TCF	85,64	0,18	84,65	0,18	83,36	0,18
	ECF	92,07	0,13	89,48	0,09	89,15	0,04
Soda-AQ	Ağartılmamış	53,90	0,49	51,20	0,23	48,60	0,48
	TCF	87,25	0,10	86,06	0,19	85,13	0,07
	ECF	91,24	0,15	86,66	0,18	87,84	0,04
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	69,92	0,54	65,30	0,32	62,70	0,89
	TCF	88,34	0,09	86,50	0,07	85,34	0,16
	ECF	91,75	0,13	89,08	0,40	88,37	0,18
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	70,40	0,27	66,20	0,18	63,70	0,09
	TCF	90,33	0,25	88,82	0,14	87,82	0,11
	ECF	91,32	0,09	88,85	0,10	88,27	0,08

Ek 1'in devamı

Tablo 7. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki opaklık değerleri

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)
Soda-O ₂	Ağartılmamış	87,60	1,59	84,10	1,18	80,70	0,76
	TCF	80,05	1,07	70,43	0,77	66,94	1,63
	ECF	77,69	1,39	68,52	0,88	64,49	1,36
Soda	Ağartılmamış	94,30	2,15	93,20	1,13	92,70	1,02
	TCF	81,10	0,91	78,70	1,45	70,40	0,87
	ECF	78,37	2,14	69,82	0,87	65,75	2,60
Soda-AQ	Ağartılmamış	94,30	1,36	92,10	1,19	89,70	0,78
	TCF	81,49	1,06	74,54	0,80	73,39	0,66
	ECF	76,61	2,19	68,53	1,35	61,22	0,65
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	88,20	1,21	85,10	0,56	82,90	1,10
	TCF	83,84	0,76	77,21	0,86	74,93	1,27
	ECF	78,26	1,40	71,44	0,60	67,80	0,72
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	89,90	0,94	84,40	0,56	81,70	1,04
	TCF	83,71	0,31	77,20	1,12	74,11	1,01
	ECF	79,84	1,06	73,85	0,82	69,95	0,89

Tablo 8. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki gramaj değerleri

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)
Soda-O ₂	Ağartılmamış	72,20	3,75	73,30	2,14	69,30	3,36
	TCF	73,77	2,50	69,79	1,52	69,86	2,86
	ECF	76,41	3,51	72,88	2,40	69,09	1,99
Soda	Ağartılmamış	76,10	10,90	73,20	5,41	70,30	4,72
	TCF	74,49	2,87	71,68	4,92	70,66	3,05
	ECF	73,56	7,52	71,33	1,54	72,85	6,92
Soda-AQ	Ağartılmamış	74,80	5,00	71,50	2,06	70,30	1,50
	TCF	73,19	3,05	71,07	2,19	71,50	1,37
	ECF	75,45	5,76	74,04	3,18	73,06	2,33
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	64,90	3,88	70,40	2,81	71,10	4,43
	TCF	74,57	2,55	71,64	2,84	71,59	3,45
	ECF	73,04	4,99	71,88	1,44	70,61	0,87
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	72,00	3,54	103,00	2,50	92,00	2,89
	TCF	123,17	3,40	96,31	3,42	89,40	3,55
	ECF	108,66	4,31	94,14	2,53	86,29	2,97

Ek 1'in devamı

Tablo 9. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki kalınlık değerleri

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)
Soda-O ₂	Ağartılmamış	103,00	6,20	89,00	3,40	83,00	2,20
	TCF	100,60	2,19	81,94	3,16	80,77	1,80
	ECF	100,83	6,09	85,00	7,69	76,63	3,22
Soda	Ağartılmamış	116,00	14,60	101,00	5,40	95,00	3,20
	TCF	110,57	4,20	91,09	6,22	87,11	1,84
	ECF	106,94	10,49	84,71	3,76	83,34	6,81
Soda-AQ	Ağartılmamış	116,00	7,50	98,00	5,30	91,00	3,80
	TCF	112,80	4,52	89,97	3,20	89,89	2,05
	ECF	101,23	9,83	90,31	4,17	82,03	2,97
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	118,00	3,90	102,00	2,30	93,00	1,80
	TCF	123,09	3,47	95,00	3,04	92,83	4,01
	ECF	103,46	5,42	89,51	3,18	85,71	1,44
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	116,00	3,54	103,00	2,50	92,00	2,89
	TCF	123,17	3,40	96,31	3,42	89,40	3,55
	ECF	108,66	4,31	94,14	2,53	86,29	2,47

Tablo 10. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki yoğunluk değerleri

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} ($\frac{g}{cm^3}$)	δ ($\frac{g}{cm^3}$)	\bar{X} ($\frac{g}{cm^3}$)	δ ($\frac{g}{cm^3}$)	\bar{X} ($\frac{g}{cm^3}$)	δ ($\frac{g}{cm^3}$)
Soda-O ₂	Ağartılmamış	0,70	0,60	0,82	0,63	0,83	1,53
	TCF	0,73	1,14	0,85	0,48	0,87	2,42
	ECF	0,76	0,58	0,86	0,31	0,88	0,62
Soda	Ağartılmamış	0,66	0,75	0,72	1,00	0,74	1,48
	TCF	0,67	0,68	0,79	0,79	0,81	1,66
	ECF	0,69	0,72	0,84	0,41	0,87	1,02
Soda-AQ	Ağartılmamış	0,64	0,67	0,73	0,39	0,77	0,39
	TCF	0,65	0,67	0,79	0,68	0,80	0,67
	ECF	0,75	0,59	0,82	0,76	0,89	0,78
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	0,59	0,99	0,69	1,22	0,76	2,46
	TCF	0,61	0,73	0,75	0,93	0,77	0,86
	ECF	0,71	0,92	0,80	0,45	0,82	0,60
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	0,62	0,72	0,68	0,22	0,76	0,48
	TCF	0,60	0,82	0,74	0,73	0,79	0,92
	ECF	0,66	0,92	0,76	1,15	0,81	0,82

Ek 1'in devamı

Tablo 11. Buğday sapından değişik yöntemlerle üretilen hamurların ECF ve TCF ağartmaları sonrasında çeşitli dövme kademelerindeki hacimlilik değerleri

Hamur Tipi	Ağartma Tipi	Dövme Kademeleri					
		Dövülmemiş		10000 Devir		30000 Devir	
		\bar{X} ($\frac{cm^3}{g}$)	δ ($\frac{cm^3}{g}$)	\bar{X} ($\frac{cm^3}{g}$)	δ ($\frac{cm^3}{g}$)	\bar{X} ($\frac{cm^3}{g}$)	δ ($\frac{cm^3}{g}$)
Soda-O ₂	Ağartılmamış	1,42	1,65	1,21	1,59	1,20	0,65
	TCF	1,36	0,88	1,17	2,08	1,15	0,41
	ECF	1,32	1,74	1,17	3,20	1,14	0,62
Soda	Ağartılmamış	1,52	1,34	1,38	1,00	1,35	0,58
	TCF	1,68	1,46	0,79	1,26	1,66	1,66
	ECF	1,45	1,39	1,19	2,44	1,14	0,98
Soda-AQ	Ağartılmamış	1,55	1,50	1,37	2,57	1,29	2,53
	TCF	1,54	1,48	1,27	1,46	1,26	1,50
	ECF	1,34	1,71	1,22	1,31	1,12	1,27
Alkali-Sülfite	Ağartılmamış	1,70	1,01	1,45	0,82	1,31	0,41
	TCF	1,65	1,36	1,33	1,07	1,30	0,86
	ECF	1,42	1,09	1,25	2,21	1,21	1,66
Alkali-Sülfite-AQ	Ağartılmamış	1,61	1,38	1,47	4,46	1,32	2,06
	TCF	1,68	1,22	1,35	1,36	1,26	1,09
	ECF	1,52	1,09	1,32	0,87	1,23	1,22

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Trabzon ilinde doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Lise tahsilini Trabzon'da tamamladı. 1997 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2001 yılında lisans öğrenimini tamamlayıp aynı yıl KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. 2002 yılının Kasım ayında KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'ne araştırma görevlisi olarak atandı. 2005 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamlayıp aynı anabilim dalında doktora öğrenimine başladı. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi'nde görevini sürdürmekte olup, iyi derecede İngilizce bilmektedir. Evli ve bir çocuk annesidir.