

66982

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BUĞDAY (*Triticum aestivum* L.) SAPLARINDAN ORGANOSOLV YÖNTEMLE
KAĞIT HAMURU ÜRETİM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Orm. End. Müh. Mehmet AKGÜL

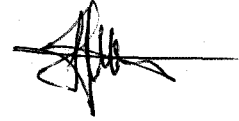
Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nce
"Orman Endüstri Yüksek Mühendisi"

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03.01.1997

Tezin Savunma Tarihi : 29.01.1997

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin KIRCI



Jüri Üyesi : Doç. Dr. Mustafa USTA



Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. İlhan DENİZ



Enstitü Müdürü : Doç. Dr. Asım KADIOĞLU



Ocak 1997

TRABZON

ÖNSÖZ

"Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Etanol-Su Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi" konulu bu çalışma K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Kağıt hamuru endüstrisinde mevcut yöntemlere göre daha az çevre kirliliği oluşturan ve daha küçük kapasite de çalışmaya uygun olan organosolv pişirme yöntemleri son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Yeni geliştirilen organosolv yöntemlerden biri olan etanol-su yöntemiyle ülkemiz için önemli bir hammadde potansiyeli olan buğday samanı kullanılarak kağıt hamuru üretimi olanakları araştırılmıştır.

Araştıma konusu seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde her türlü teşvik ve yardımı gösteren ve daima görüşlerinden yararlandığım değerli hocam sayın Doç.Dr.Hüseyin KIRCI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma safhasında değerli tavsiye ve uyarılarından yararlandığım hocam sayın Doç.Dr. Mustafa USTA'ya teşekkür ederim.

Ayrıca, deneme kağıtlarının test edilmesinde yardımcı olan SEKA AR-GE dairesi çalışanlarına ve çalışmalarımda emeği geçen tüm arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bana destek olan eşime ve tez yazımında yardımını gördüğüm Arş.Gör.Mehmet MISIR'a teşekkür ederim.

Bu çalışma K.T.Ü. Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Trabzon, Ocak 1997

Mehmet AKGÜL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
TÜRKÇE ÖZET	VIII
İNGİLİZCE ÖZET.....	IX
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
TABLO LİSTESİ.....	XI
EK TABLO LİSTESİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. GİRİŞ	1
1.2. ORGANOSOLV PIŞIRME YÖNTEMLERİ	3
1.2.1. Alkol Kullanan Yöntemler	3
1.2.1.1. KLEİNERT Yöntemi.....	4
1.2.1.2. ALCELL Yöntemi.....	5
1.2.1.3. NEAM Yöntemi	6
1.2.1.4. ORGANOCELL Yöntemi.....	6
1.2.1.5. ASAM Yöntemi	7
1.2.1.6. THFA Yöntemi	7
1.2.2. Organik Asit Kullanan Yöntemler	8
1.2.2.1. ACETOSOLV Yöntemi.....	8
1.2.2.2. Asetik Asit ve Yüksek Sıcaklık Kullanan Ester Pişirmesi	8
1.2.2.3. Peroksiformik Asit Yöntemi.....	9
1.2.3. Fenollerini Kullanan Yöntemler	10
1.2.3.1. BATTELLA-GENEVA Yöntemi.....	10
1.2.4. Organosolv Yöntemlerinin Ticari Uygulanabilirliğini Etkileyen Faktörler	10

	Sayfa No
1.2.4.1. Hammadde	10
1.2.4.2. Üretim Yöntemi.....	11
1.2.4.3. Hamur Kalitesi.....	12
1.2.4.4. Geri Kazanma.....	12
1.2.4.5. Yan Ürünler	12
1.2.4.6. Çevreye Etkisi.....	13
2. DENEYSEL ÇALIŞMA	14
2.1. MATERYAL	14
2.1.1. Araştırma Materyalinin Seçimi	14
2.1.2. Ekmeklik Buğday (<i>Triticum aestivum</i> L.)'in Özellikleri.....	16
2.2. YÖNTEM	17
2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler	17
2.2.1.1. Holoselüloz Oranı.....	17
2.2.1.2. Selüloz Oranı.....	18
2.2.1.3. Alfa Selüloz Oranı	18
2.2.1.4. Lignin Oranı	19
2.2.1.5. Kül Oranı.....	20
2.2.1.6. Alkol - Benzen'de Çözünürlük	20
2.2.1.7. % 1'lik NaOH'te Çözünürlük	20
2.2.1.8. Soğuk Suda Çözünürlük	21
2.2.1.9. Sıcak Suda Çözünürlük.....	21
2.2.2. Etanol-Su Yöntemi ile Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı	21
2.2.3. Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler	22
2.2.3.1. Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler	22

2.2.3.2. Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Deneme Kağıdı Yapımında Uygulanan Yöntemler	23
2.2.3.3. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler.....	23
2.2.3.4. Kappa Numarasının Tayini.....	24
2.2.3.5. Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi.....	25
2.2.3.6. İstatistiksel Değerlendirilmelerde Kullanılan Yöntemler	25
3. BULGULAR.....	26
3.1. KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULAR.....	26
3.2. ETANOL-SU YÖNTEMİYLE BUĞDAY SAPLARINDAN ELDE EDİLEN KAĞIT HAMURLARINA AİT BULGULAR.....	26
3.2.1. Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular	26
3.2.2. Buğday Saplarından Etanol-Su Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri.....	28
4. İRDELEME ve DEĞERLENDİRME.....	30
4.1. KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	30
4.2. ETANOL-SU YÖNTEMİ İLE BUĞDAY SAPLARINDAN ELDE EDİLEN KAĞIT HAMURLARINA AİT DEĞERLENDİRMELER.....	31
4.2.1. Buğday Saplarının Etanol-Su Yöntemi ile Pişirilmesinde Pişirme Koşullarının Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi	31
4.2.1.1. Pişirme Koşullarının Verim Üzerine Etkisi.....	31
4.2.1.1.1. Etanol Oranının Verim Üzerine Etkisi	33
4.2.1.1.2. Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi	34
4.2.1.1.3. Pişirme Sıcaklığının Verim Üzerine etkisi	36

4.2.1.2. Pişirme Koşullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	37
4.2.1.2.1. Etanol Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi	38
4.2.1.2.2. Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi	39
4.2.1.2.3. Pişirme Sıcaklığının Kappa Numarası Üzerine Etkisi	40
4.2.1.3. Pişirme Koşullarının Viskozite Üzerine Etkisi.....	41
4.2.1.3.1. Etanol Oranının Viskozite Üzerine Etkisi	41
4.2.1.3.2. Pişirme Süresinin Viskozite Değeri Üzerine Etkisi	42
4.2.1.3.3. Pişirme Sıcaklığının Viskozite Üzerine Etkisi.....	43
4.2.2. Etanol-Su Pişirmelerinden Elde Edilen Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi ve Değerlendirilmesi	44
4.2.2.1. Pişirme Koşullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	44
4.2.2.1.1. Etanol Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	45
4.2.2.1.2. Pişirme Süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	47
4.2.2.1.3. Pişirme Sıcaklığının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	48
4.2.2.2. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	49
4.2.2.2.1. Etanol Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi	49
4.2.2.2.2. Pişirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi	50
4.2.2.2.3. Pişirme Sıcaklığının Patlama İndisi Üzerine Etkisi	51
4.2.2.3. Pişirme Koşullarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	52
4.2.2.3.1. Etanol Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	53
4.2.2.3.2. Pişirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	54
4.2.2.3.3. Pişirme Sıcaklığının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	55
4.2.2.4. Pişirme Koşullarının Parlaklık Üzerine Etkisi.....	55
4.2.2.4.1. Etanol Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi	56
4.2.2.4.2. Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi	57
4.2.2.3.3. Pişirme Sıcaklığının Parlaklık Üzerine Etkisi.....	57

4.3. BUĞDAY SAMANINDAN DEĞİŞİK YÖNTEMLERLE ELDE EDİLEN HAMURLARIN ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	58
5. SONUÇLAR.....	60
6. ÖNERİLER	63
7. KAYNAKLAR.....	66
8. EKLER	72
9. ÖZGEÇMİŞ.....	81



ÖZET

Gelenksel yöntemlere göre daha küçük kapasiteli ve ekonomik çalışan tesislerde, çevreyi kirletmeden kağıt hamuru üretimi amaçlanan yeni pişirme tekniklerinin geliştirilmesi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Bu konuda inorganik delignifikasyon reaktifleri yerine organik çözücülerini kullanan ve " Organosolv" pişirme denilen yöntemler kağıt endüstrisinde büyük ilgi toplamıştır.

Bu çalışmada çözücü olarak etanol-su karışımı ile hiçbir inorganik katalizör ilave edilmeden ülkemiz için önemli bir hammadde potansiyeli olan buğday sapları kullanılarak kağıt hamuru üretim imkanları araştırılmıştır. En uygun pişirme koşullarını belirlemek için pişirme çözeltisindeki etanol oranı, pişirme sıcaklığı ve süresi sistematik olarak değiştirilip 18 adet pişirme yapılmıştır.

Elde edilen bulgular organosolv saman hamuru üretimi için gerek kimyasal defibrasyon gerekse delignifikasyon açısından 170 °C pişirme sıcaklığının kritik olduğunu göstermiştir. Bu sıcaklık derecesinin altında delignifikasyon ve defibrasyonun yetersiz olduğu, buna karşın 180-190 °C gibi daha yüksek sıcaklıklarda kimyasal defibrasyon daha hızlı gerçekleşse de sürenin arttırılmasıyla delignifikasyonun artmadığı hatta viskozite ve direnç özelliklerinde dikkate değer oranda düşmeler tesbit edilmiştir. Sonuç olarak optimum hamur özellikleri % 50 etanol ile 170 °C sıcaklık ve 120 dakika süreli pişirmelerde elde edilmiştir.

En uygun koşullarda elde edilen buğday samanı organosolv hamurunun elek verimi % 48, kappa numarası 43, viskozitesi 849 cm³ /g, kopma uzunluğu 5.7 km., patlama indisi 2.1 kPa.m²/g, yırtılma indisi 6.7 mN.m²/g ve parlaklık değeri 17 elrepho olarak belirlenmiştir

Sonuçta, en uygun koşulda elde edilen saman organosolv hamurlarının özellikleri benzer delignifikasyon sınırında soda- oksijen, soda- kireç- oksijen ve soda-hava hamurlarına göre daha yüksek verim ve viskozite değerine denk direnç özelliklerine sahip olduğu, ancak hamurum parlaklık değerinin önemli ölçüde düşük olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Buğday samanı, organosolv pişirme, delignifikasyon, direnç özellikleri, etanol-su pişirmesi.

SUMMARY

Determination of Organosolv Pulping Condition of Wheat (*Triticum aestivum* L.) straw.

There are several studies on novel pulping methods which would alleviate the environmental problems and profitable results with smaller-mill size and economically more viable than conventional pulping methods. "Organosolv" pulping processes based on the use of organic solvents as delignification agent instead of inorganic reactivities used in conventional pulping processes were brought a different approach to pulp industry.

This study was aimed possibility of organosolv pulping of the wheat straw which is known as an important raw-material for pulp production in Turkey. To obtain optimum pulping conditions, ethanol ratio, cooking time and temperature for pulping liquor were changed systematically and 18 pulping trials were made. Obtained results showed that the pulping temperature at 170 °C was critical for delignification and fiber liberation. Under this limit, sufficient delignification and chemical defiberation were not observed. However, fast fiber liberation occurred by applying 180-190 °C pulping temperatures. But increasing of pulping time at high temperature level, caused serious viscosity and strength lacks. As a result, optimum pulp properties obtained at 170 °C and at 120 min. cooking time with 50 % aqueous alcohol.

Organosolv wheat straw pulp obtained optimum pulping conditions has 48 % screened yield, 43 kappa number, 849 cm³/g viscosity, 5.7 km breaking length, 2.1 kPa.m²/g. burst index, 6.7 mN.m²/g tear index and 17 elrepho brightness.

Consequently, wheat straw organosolv pulp showed high values of yield and viscosity, and equal strength properties at the same kappa level compared with the soda-oxygen, lime-soda-oxygen and soda-air straw pulps. However, brightness value of organosolv pulps was found significantly low.

Key Words: Wheat straw, organosolv pulping, delignification, strength properties, ethanol-water pulping.

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Kleinert Yöntemi İş Akışı	4
Şekil 2. Etanol Oranının Verim Özellikleri Üzerine Etkisi	34
Şekil 3. Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi	35
Şekil 4. Pişirme Sıcaklığının Verim Üzerine Etkisi	36
Şekil 5. Etanol Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi	38
Şekil 6. Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi	40
Şekil 7. Pişirme Sıcaklığının Kappa Numarası Üzerine Etkisi	41
Şekil 8. Etanol Oranının Viskozite Üzerine Etkisi	42
Şekil 9. Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi	43
Şekil 10. Pişirme Sıcaklığının Viskozite Üzerine Etkisi	44
Şekil 11. Etanol Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	47
Şekil 12. Pişirme Süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	48
Şekil 13. Pişirme Sıcaklığının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	49
Şekil 14. Pişirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi	51
Şekil 15. Pişirme Sıcaklığının Patlama İndisi Üzerine Etkisi	52
Şekil 16. Etanol Oranı ve Pişirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	54
Şekil 17. Pişirme Sıcaklığının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	55

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1: Etanol-Su Yöntemi İle Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Pişirme Koşulları.....	22
Tablo 2: Buğday Saplarının Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular.....	26
Tablo 3: Buğday Saplarından Alkol-Su Yöntemi İle Elde Edilen Hamurların Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri	27
Tablo 4: Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Etanol-Su Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının 50 SR ^o 'sindeki Bazı Fiziksel ve Optik Özellikleri .	29
Tablo 5: Buğday Saplarının Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular.	30
Tablo 6: Çeşitli Yıllık Bitkilerin Kimyasal Bileşimleri ve Çözünürlük Değerleri	32
Tablo 7: Etanol-Su Yönteminde Değiştirilen Pişirme Koşullarına Bağlı Olarak Verimin Değişmesi	33
Tablo 8: Etanol-Su Yönteminde Değiştirilen Pişirme Koşullarının Hamurun Kappa Numarası ve Viskozite Üzerine Etkisi	37
Tablo 9: Değiştirilen Pişirme Koşullarından Elde Edilen Etanol-Su Hamurlarının 50 SR ^o 'sindeki Bazı Fiziksel ve Optik Özellikleri	45
Tablo 10: Kopma Uzunluğu Üzerine Etanol Oranı, Pişirme Süresi, Pişirme Sıcaklığının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi	46
Tablo 11: Patlama İndisi Üzerine Etanol Oranı, Pişirme Süresi, Pişirme Sıcaklığının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi	50
Tablo 12: Yırtılma İndisi Üzerine Etanol Oranı, Pişirme Süresi, Pişirme Sıcaklığının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi	53
Tablo 13: Parlaklık Üzerine Etanol Oranı, Pişirme Süresi, Pişirme Sıcaklığının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi	56
Tablo 14: Buğday Saplarından Çeşitli Yöntemlerle Benzer Kappa Numarasında Elde Edilen Hamurların Bazı Özelliklerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi ...	58
Tablo 15: Buğday Saplarının Etanol-Su Yöntemiyle Pişirilmesinde En Uygun Koşullar	60

EK TABLO LİSTESİ

Ek Tablo 1 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerine Göre Dövme Süreleri	72
Ek Tablo 2 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Parlaklıkları	73
Ek Tablo 3 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Kopma Uzunlukları	74
Ek Tablo 4 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Patlama İndisi	75
Ek Tablo 5 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Yırtılma İndisi	76
Ek Tablo 6 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerine Göre Gramajları	77
Ek Tablo 7 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Kalınlıkları	78
Ek Tablo 8 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarında Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Rutubetleri	79
Ek Tablo 9 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Baskı Opaklığı	80

1. GENEL BİLGİLER

1.1. GİRİŞ

Son yıllarda kağıt hamuru üretiminde kuvvetli alkalen ya da asidik pişirme çözeltileri kullanılmakta olup pişirme çözeltisi bileşiminde çoğu kez çevre kirletici karakterde kükürtlü bileşikler bulunmaktadır. Günümüzde, çevreyi en fazla kirleten endüstriler içinde yer alan kağıt endüstrisi gerek çevresel gerekse yasal baskılarla karşı karşıya gelmiştir. Çevreye bırakılan kirletici maddelerle ilgili ciddi tüzükler hazırlanmış, klor ve klorlu bileşikler kullanan ağartma üniteleri kapatılma yoluna gidilmiştir (1). Hava ve su kirlenmesini en aza indirmek ve sürekli kontrolünü sağlamak işleri, kağıt maliyetlerini de etkileyen pahalı yatırımları gerektirmektedir. Her ne kadar pişirmede kullanılan ve koku problemi yaratan kükürtlü bileşiklerin kullanımı azaltılabilirse de özellikle sülfat yöntemi ile elde edilen hamurların ağartılması hala büyük oranda su kirlenmesine yol açmaktadır (2).

1889 yılında Dahl tarafından bulunan sülfat yöntemi 20. yüzyılın başlarında, ağartıcı olarak kullanılan klor dioksidin ticari olarak üretilmeye başlanmasından sonra hızla yaygınlaşmış ve sülfat yönteminin yerini almaya başlamıştır. Sülfat yönteminin her türlü bitkisel hammaddeye uygulanabilme esnekliği ve üstün direnç niteliklerine sahip hamur vermesi gibi teknolojik avantajlarına karşın;

- 1- Bu yöntemle çalışacak tesislerin yatırım masraflarının yüksek olması,
- 2- Ağartılmış sülfat hamurundan yapılan kağıtların renk koyuluğu,
- 3- Hamurun ağartılma zorluğu, yeterli parlaklık elde etmek için daha fazla klorlu bileşik kullanıldığından aşırı çevre kirliliği yaratması,
- 4- Elde edilen kağıt hamurlarının dövülmelerinin uzun süre alması, dolayısı ile enerji masraflarının yüksekliği,
- 5- Pişirme kazanından çevreye bırakılan kötü kokulu uçucu kükürt bileşiklerinin havayı kirletici yanının bulunması (3)

gibi sakıncalı yönlerini en aza indirecek yeni pişirme yöntemleri üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

Günümüzde kimyasal hamur üretim fabrikalarında sülfite ve sülfate gibi geleneksel teknolojilerin kullanımı maliyeti arttırmakta, bunun sonucu olarak hammadde, enerji ve kimyasal madde kullanımını en aza indiren, yeni hamur üretim teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu arayışlarda en umut verici olanı lignoselülozik hammaddeden lignin ekstraksiyonunu sağlamak için inorganik kimyasallar yerine organik çözücülerin kullanıldığı "Organosolv" yöntemlerdir (4).

Organosolv yöntemlerle ilgili ilk çalışmalar 1893 yılında delignifikasyon reaktifi olarak sulu etanolün kullanılması ile başlamış, 1931 yılında Kleinert ve Tayenthal'in, 1929-1939 yılları arasında Aranovsky ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarla devam etmiştir (5).

Son 10-15 yıl içinde, uluslararası literatürde "organosolv" ya da "solvent pişirme" olarak adlandırılan ve delignifikasyon işleminin organik çözücülerle yapılması prensibine dayanan yeni yöntemler üzerinde çok sayıda çalışma yapılmaktadır.

Organosolv yöntemler kullandıkları organik çözücüye göre üç grup altında sınıflandırılmaktadır. Alkol kullanan yöntemler, organik asit kullanan yöntemler ve fenoller kullanan yöntemlerdir. Bu yöntemler 1.2 Bölümünde anlatılmaktadır.

Ayrıca organosolv yöntemler, pişirmenin yapıldığı pH derecesi esas alınarak da iki grup altında toplanabilir:

- Asidik organosolv yöntemler : Bu yöntemler çoğunlukla asit katalizör ilave edilmeden gerçekleştirilmektedir (sulu ortamdaki alkol, fenol pişirmeleri v.b.). Ortamın asitliği pişirme esnasında 185-210 °C da odadaki asetil gruplarının hidrolizi sonucu ortaya çıkan asetik asit oluşumuyla sağlanmaktadır (6).

- Alkalin organosolv yöntemler : Alkol ile sodyum hidroksit, sodyum sülfite, amonyum sülfür gibi delignifikasyon reaktiflerinin kullanıldığı yöntemler de geliştirilmiştir. Burada organik çözücülerin kullanılma amacı, delignifikasyon oranını arttırmak, alkalin hidroliz ve soyulma reaksiyonlarını azaltmak, böylece üstün kaliteli ve verimi daha yüksek hamur elde etmektir (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14).

Organosolv yöntemlerin günümüz kağıt endüstrisine kazandıracağı avantajların:

1- Bugünkü sülfate fabrikalarına göre daha küçük ve daha esnek olan işletmelerin kullanılabilmesini sağlamak, kurulacak küçük kapasiteli bu tesislerin ekonomik açıdan sülfate yöntemiyle çalışan tesislerle rekabet edebilmesi,

2- Çevreyi kirletme etkisinin minimum düzeyde olması. Çevresel düzenlemelere uyumlu ve hava kirlenmesine yol açmayan bu yöntemlerle aynı zamanda kloruz ağartma yapmaya elverişli hamurların üretilebilmesi,

3- Organosolv yöntemlerle selüloz, lignin ve çözünen odun şekerlerinin ayrı fraksiyonlar halinde kolayca elde edilebilmesi, bu işlem sırasında çözücünün de % 96-99 oranında geri kazanılabilmesi. Böylece yenilenebilir kaynakların kullanılmasında daha olumlu bir yaklaşım sunması şeklinde olabileceği belirtilmektedir (15), (16).

Bu çalışmada, ülkemizde yaklaşık 30.000.000 ton yıllık üretim potansiyeli bulunan ve daha önceki çalışmalar ile ülkemiz kağıt endüstrisinde önemli bir hammadde kaynağı olduğu saptanan buğday samanından laboratuvar ölçüsünde organosolv yöntemle kağıt hamuru üretilmesi amaçlanmıştır. Pişirme çözeltisindeki etanol oranı belirli sınırlarda tutularak pişirme sıcaklığı ve pişirme süresi sistematik olarak değiştirilerek, hiç bir inorganik katalizör kullanılmadan toplam 18 adet pişirme yapılmıştır. Elde edilen kağıt hamurları üzerinde belirlenen değerlerin istatistiksel yorumu ile en uygun pişirme sonuçları belirlenmeye çalışılmıştır.

1.2. ORGANOSOLV PİŞİRME YÖNTEMLERİ

Geleneksel kağıt hamuru üretim yöntemlerine alternatif olarak son 10-15 yıllık dönemde organosolv yöntemler önem kazanmıştır. Bu yöntemle çalışan bir kağıt hamuru fabrikasının, yatırım maliyetinin yarı yarıya düşeceği, sonuçta daha düşük kapasiteli fabrikaların kurulmasının mümkün olacağı, çevreyi kirletme etkilerinin minimum seviyede kalacağı, bunun yanında, kağıt hamurunun yanısıra lignin ve hemiselüloz şekerleri gibi çeşitli organik ürünlerin sentezlerinde kullanılacak fazla degrade olmamış değerli yan ürünlerin de elde edileceği belirtilmektedir (6).

Organosolv yöntemler kullandıkları organik çözücüye göre üç grup altında sınıflandırılmaktadır:

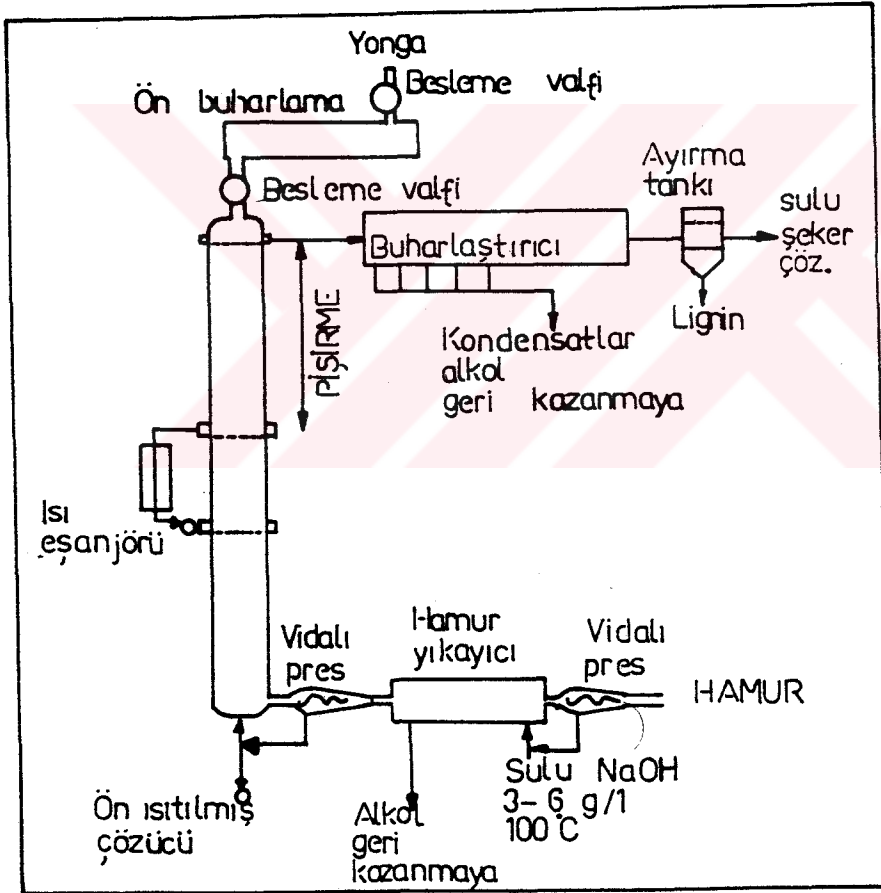
1.2.1. Alkol Kullanan Yöntemler

Odun lignini etanol-su karışımı ile ekstrakte etmek üzerine yapılan ilk çalışmalar 1893 yılına kadar uzanmakla birlikte asıl çalışmalar II. Dünya savaşı öncesi Aranovsky ve

arkadaşları tarafından yapılmıştır. Aranovsky ve Gortner kavak odunu için pişirme reaktifi olarak n-butil ve n-amil alkolle etil ve metil alkolden daha düşük lignin içeriğine sahip yüksek verimli hamur elde edilebileceğini bulmuşlardır (5), (17), (18), (19).

1.2.1.1. KLEINERT Yöntemi

T.N. Kleinert, etil alkolün sulu çözeltisinin saf etil alkole göre daha iyi delignifikasyon sağladığını belirlemiş ve o tarihten bu yana konuyla ilgili bir çok çalışma yapmış ve patentleştirmiştir. 1971 yılında patentini aldığı çalışması organosolv yöntem üzerine yapılan ilk önemli çalışmadır. Kleinert yönteminin iş akışı Şekil 1' de gösterilmiştir (6), (21).



Şekil 1 : Kleinert Yöntemi İş Akışı

Kleinert yönteminde pişirme işlemi bir reaktör içinde yaklaşık % 50 sulu etanol veya metanol kullanılarak 195 °C sıcaklıkta katalizör kullanılmadan yapılmaktadır. Ön

buharlamadan geçirilmiş yongalar reaktörün tepesinden girerken, önceden 100-110 °C'a kadar ısıtılmış pişirme çözeltisi ise alttan verilmektedir. Pişirme çözeltisi pişirmekte olan hamurdan çözünmüş materyali alarak yukarı doğru akar. Reaktöre bağlı bir ısı eşanjörü pişirme çözeltisini üstten alıp alttan tekrar pompalayarak sıcaklığı istenen seviyeye ulaştırır. Kullanılmış çözelti reaktörün tepesinden çıkarak beş kademeli buharlaştırıcıya verilir. Buharlaştırıcıda alkolün büyük bir kısmı yoğunlaştırılarak geri kazanılır. Buharlaşmayan kısımda hidrofob olan organosolv lignin çökelti haline getirilerek bir ayırma kabında kıvamlı lignin fazı altta, hemiselüloz şekerlerinin sulu çözeltisi ise üstte kalarak ayrılırlar. Pişen hamur reaktörün alt kısmından vidalı prese verilerek bir kısım çözücü geri kazanılır. Hamurdaki diğer çözelti kalıntıları 3-6 g/l konsantrasyonundaki sodyum hidroksit çözeltisiyle yıkayıcıda geri kazanılıp işlem ikinci bir vidalı presle tamamlanır (6), (21).

Kleinert yöntemi iki önemli sınırlamayı beraberinde getirmektedir.

- 1- Bu yöntemle iğne yapraklı ağaçların yeterli delignifikasyonu gerçekleşmemektedir. Delignifikasyon, 85-100 kapa numarası sınırında fiilen durmaktadır.
- 2- Yoğunluğu düşük yapraklı ağaçlarda sorun çıkmamakla birlikte Okalıptüs, Kızılağaç ve Meşe gibi daha yoğun ağaç odunları daha zor pişirilmekte, böylece karışık türlerin işlenmesinde sorun doğmaktadır (6).

Ayrıca Kleinert tarafından teklif edilen teknolojinin yeterince ekonomik şekilde geri kazanmayı sağlayamadığı, lignin ve hemiselüloz şekerlerinin uygun formda elde edilmesinin mümkün olmadığı belirtilmiştir (5) (21).

1.2.1.2. ALCELL Yöntemi

Kısa sürede maksimum delignifikasyon Alcell yöntemiyle mümkündür. Bu yöntem Katzen ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Yöntemin ana prensibi pişirme esnasında kazandaki çözeltiyi fasıllı olarak değiştirme esasına dayanmaktadır (5), (6), (19), (21), (22), (23), (24). Bu yöntemde pişirme işlemi Kleinert yönteminden farklı olarak ters akımlı reaktörlerde yapılmaktadır. Böylece pişirme sonucu yongaların taze sıcak çözelti ile yıkanması mümkün olmakta, sonuçta Kleinert yönteminde görülen çözeltinin soğumasıyla ligninin tekrar lifler üzerine çökmesi problemi çözülmüş olmakta ve daha düşük kapa numarasına erişilmektedir (6).

Bu yöntemde, düşük basınçla ön ısıtma yapılan odun yongaları % 60 etanol içeren çözelti ile pişirme kazanının içinde hızlı bir şekilde sirküle edilir. Sıcaklık birkaç dakika içerisinde 190-200 °C'a yükselir ve ekstraksiyona yaklaşık üç saat devam edilir. Ardından, siyah çözeltideki alkol ve yan ürünler basit bir yöntemle geri kazanılır (19).

Alcell hamuru Repap* 'a göre 90 ISO parlaklığına kadar ağartılabilir (24). Elde edilen hamurların direnç özellikleri sülfat hamurlarından daha iyidir, sülfat hamurlarından daha yüksek verimli olup, yüksek parlaklıklara kadar ağartılabilir (19), (25). Ağartılmamış Alcell hamurları sülfat hamurlarına göre daha düşük direnç özelliklerine sahiptir (25).

Genellikle kimyasal pişirme yöntemlerinin neden olduğu kirliliği ve katı atık sorunu yoktur (26), (27).

1.2.1.3. NEAM Yöntemi

Paszner ve arkadaşları sulu alkolde çözünen nötral toprak alkali metal (NEAM) tuzlarının tampon görevi yaparak pişirme sırasında, çözeltinin pH derecesinin düşmesini engellediğini bulmuşlardır. NEAM katalizli organosolv pişirme yöntemiyle yapılan pişirmede, 80:20 oranında etanol/su içeren karışımın kullanılmakta olup, bu çözeltinin başlangıç pH'sı 6.5'tir. Pişirme sırasında lignin solvent içinde çözünmekte olup, pişirme süresi uzadıkça hamurun renginin koyulaştığı ve viskozitesinin olumsuz etkilendiği görülmüştür (28).

NEAM katalizli organosolv pişirme yöntemiyle etanol/su karışımı 80:20 oranında ve katalizör olarak 0.05 M kalsiyum ve magnezyum klorür, nitrat ve sülfatları ilave edilerek hazırlanan pişirme çözeltisiyle hem yapraklı hem de iğne yapraklı ağaç odunları yüksek karbonhidrat verimiyle, selüloz viskozitesinde önemli bir düşme olmaksızın, düşük kappa numarasına kadar pişirilebilmektedir (28).

1.2.1.4. ORGANOCELL Yöntemi

E. Edel tarafından geliştirilip patenti alınan ve Kleinert yönteminin bir başka modifiye şekli olan bu yöntem özellikle iğne yapraklı ağaç odunlarından ağartılabilir nitelikte

* Repap inc., A.B.D.'de kurulu bir araştırma kuruluşudur.

hamur üretimini hedeflemiştir. Organocell yöntemi, asidik ve alkali koşullarda yapılan iki kademeli alkol pişirmesinden ibarettir. İlk olarak yongalar % 50'lik metanol-su karışımı ile 195 °C sıcaklık ve 40 bar basıçta 45 dakika pişirilerak yongadaki ligninin yaklaşık % 20'si ve hemiselülozların büyük bir kısmı ayrılmaktadır. İkinci olarak % 30-40'lık metanol-su çözeltisine NaOH ilave edilerek hazırlanan çözeltiyle 170 °C sıcaklıkta 45 dakika daha pişirilmektedir. Bu yöntemle elde edilen hamurun fiziksel direnç özelliklerinin, sülfat yöntemiyle elde edilen hamurun özelliklerine yakınlığı belirlenmiştir (6).

1.2.1.5. ASAM Yöntemi

Ingruber tarafından geliştirilen orjinal alkali-sülfite pişirmesinde % 20 NaOH'a denk sodyum sülfite ve $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ oranı 4/1 alınarak hazırlanan çözelti ile çam türlerinin 175 °C da 2.5 saat pişirilmesi sonucu odunda mevcut ligninin ancak % 20'sinin çözünmediği görülmüştür. Aynı koşulda ortama çözelti hacmine oranla 1/3 metanol ilavesi kappayı numarasını ancak 100'e düşürmüştür. Alkali-sülfite pişirmesinin metanol kullanılmadan antrakinin katkısı ile aynı sıcaklık ve sürede yapılması ile kappayı numarasının 50'ye indirildiği ve sürenin artmasıyla 40 civarında sabit kaldığı, bu delignifikasyonun ağırtılacak kimyasal hamur üretimi için yüksek olduğu anlaşılmış, daha sonra işlem metanol-su ortamında antrakinin ilavesiyle modifiye edilmiştir.

ASAM (Alkali-Sülfite-Antrakinin-Metanol) diye isimlendirilen bu yöntem ile NaOH cinsinden % 20 sodyum sülfite kullanılarak 175 °C sıcaklıkta 2.5 saat süre içinde en zor pişen iğne yapraklı ağaç türleri odunlarının bile kappayı numarasının 30'un altına kadar delignifiye olduğu belirlenmiştir. Üretilen hamurların ağırtılmamış parlaklığı oldukça yüksek olup, klorsuz ağırtma yöntemiyle 90 ISO parlaklığının üzerine kadar ağırtılabildiği bildirilmektedir (11), (12), (13), (21), (29).

1.2.1.6. THFA Yöntemi

Bogomolov ve arkadaşları huş ve çam odunu testere talaşlarının basınçlı bir kazan içerisinde sulu THFA (tetrahidrofurfuril alkol) ile 150-160 °C sıcaklıkta 1-2 saat içinde % 4 kalıntı lignin seviyesine kadar delignifiye edilebileceğini saptamışlardır.

Yöntemde hammadde olarak taze veya kuru halde yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunları kullanılarak % 80-90 tetrahidrofurfürol alkol içeren pişirme çözeltisiyle atmosfer basıncında 100-115°C'da, 4-6 saat süre ile yapılan pişirmede lignin oranı düşük hamurların elde edilebileceği belirtilmektedir. THFA ile delignifikasyon hem katalizörlü hem de katalizörsüz olarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca katalizör olarak % 0.2-0.5 hidroklorik asit kullanılmış olup alkaliler ve güçlü organik asitlerin de kullanılabilmesi, özellikle sülfirik asit kullanıldığında tam bir delignifikasyon sağlanacağı bildirilmektedir (30), (31), (32).

1.2.2. Organik Asit Kullanan Yöntemler

1.2.2.1. ACETOSOLV Yöntemi

Bu yöntemde pişirme 110 °C sıcaklıkta % 0.1-0.2 hidroklorik asit ve % 93 sulu asetik asit karışımıyla gerçekleştirilir. Genellikle süre 3-5 saattir. Bu süre sonunda liflere ayrılan odun yongaları sıcak asetik asit ile ekstrakte edilir. Acetosolv hamurları, işlem sırasında klor kullanımına gerek duyulmadan ozon ve hidrojen peroksit ile iki kademe de ağartılabilmektedir. Birinci kademe % 2'lik ozon, ikinci kademe % 1-2'lik hidrojen peroksit ile yapraklı ağaç hamurları 80-90 ISO parlaklık derecelerine kadar ağartılırken, iğne yapraklı ağaç hamurlarının bu parlaklık derecesine erişebilmesi için % 1-2'lik ozon ile üçüncü bir kademe ağartma işlemine daha tabi tutulması gerekmektedir (33).

Acetosolv yöntemiyle iğne yapraklı ağaçlardan ladin ve çam odun hamurlarının kappa numaralarının 20, yapraklı ağaç hamurlarının kappa numaraları ise 15 olarak bulunmuştur. Ağartılmamış hamurların direnç özelliklerinin de sülfat ve sülfid hamurları arasında kaldığı belirtilmektedir (33), (34).

1.2.2.2. Asetik Asit ve Yüksek Sıcaklık Kullanan Ester Pişirmesi

Acetosolv pişirmesinde sıcaklığın artmasıyla kuvvetli bir asit katalizörüne duyulan ihtiyaç giderilmektedir. Yumuşak ve sert ağaç odunlarından 160-210 °C sıcaklıkta % 50-87.5'lük asetik asit çözeltisi kullanılarak 1-2 saatlik pişirme işlemi ile kimyasal hamur elde edilmektedir (35). Asetik asit pişirmesinde yüksek direnç özelliklerine sahip hamurlar elde edebilmek ve yeterli pişirmenin gerçekleşmesi için yüksek konsantrasyonlu asetik asit gerekli

olup bununla birlikte, kimyasal maddelerin geri kazanımının ekonomik olması açısından düşük konsantrasyonlu asetik asit gerekmektedir. Bunu engellemek için sulu asetik asit pişirme yönteminde su yerine organik çözücüler kullanılmıştır (36).

1985'te R. A. Young ve çalışma arkadaşları organik asit ve alkol karışımından oluşan esterlerin seçici bir pişirme çözücüsü olduğunu bulmuşlardır. Bu yöntemde odun yongaları bir pişirme kabında, eşit oranda asetik asit-etil asetat- su karışımıyla hazırlanmış olup, 180 °C sıcaklıkta ve 90-120 dakikalık sürede pişirilir. Pişen hamurdan çözelti ayrıldıktan sonra iki faza ayrılması için etil asetat ve su ilave edilir. Üstte oluşan organik faz asetik asit ve etil asetat, alttaki su fazı ise asitli şeker kısmından oluşmaktadır. Su fazındaki kalıntı asetik asit ekstraksiyonu ile ayrılabilir (37).

Ester pişirmesinin en önemli avantajı pişirmede kullanılan organik maddelerin direkt olarak geri kazanılabilmesidir. Ayrıca çevre kirlenmesi ile ilgili problemlerin en aza indirilmiş olmasıdır. Ağartmanın klorlu kimyasalları gerektirmesi ester pişirmesinin dezavantajı olarak göz önünde tutulmalıdır (36), (37).

1.2.2.3. Peroksiformik Asit Yöntemi

Finlandiya'da geliştirilen ve organik asit eşaslı bir pişirme yöntemi olan "Milox" yönteminde, yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlardan peroksiasetik asit ve peroksiformik asitle hazırlanan çözeltinin kullanılması ile düşük kappası ve yüksek verimde hamurlar elde edilmiştir. Yöntemde çözücü olarak % 80 formik asit ve % 20 hidrojen peroksidin karıştırılmasıyla hazırlanan "peroksiformik asit" kullanılmaktadır. Yöntem üç aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk olarak 80 °C de peroksiformik asit muamelesi, ikinci olarak 100 °C de yalnızca formik asit muamelesi ve son olarak 80 °C de peroksiformik asit muamelesidir.

Huş kullanılarak yapılan peroksiformik asit pişirmesinde, % 2 hidrojen peroksit tüketilerek kappası 10'un altında olan hamurlar elde edilmiştir. % 2.5 hidrojen peroksit ile alkali ortamda yapılan ağartma ile 90 ISO parlaklığına erişilmiştir. Fakat iğne yapraklı ağaçların bu yöntemle pişirilebilmesi için 3 kat daha fazla peroksite ihtiyaç vardır. Pişirme çözeltisinin çok korozif olması ve geri kazanma sırasında su ile azeotrop durumda olan formik asitin % 78 den daha yüksek konsantrasyonda elde edilemeyeşi yöntemin sakıncalarıdır (6), (15), (38), (39), (40).

1.2.3. Fenollerini Kullanan Yöntemler

1.2.3.1. BATTELLA-GENEVA Yöntemi

Battella-Geneva ekstraksiyon yöntemi, atmosfer basıncında ve 100 °C sıcaklıkta, katalizör olarak hidroklorik asit kullanıp fenoller ile lignoselülozik materyalden ligninin ekstraksiyonu esasına dayanmaktadır. Hammadde olarak yapraklı ve iğne yapraklı ağaç, şeker kamışı ve buğday gibi yıllık bitkilerin sapları kullanılmıştır (6), (41).

Yapılan çalışmalarda pişirme reaktifi olarak % 20-50'lik sulu fenol ile katalizör olarak hidroklorik asit, sülfonik asitler ve okzalik asitin kullanılabilceği, çam, ladin, huş, kavak, şeker kamışı ve buğday saplarından 11 civarında kappa numarasına sahip hamurlar elde edilebileceği belirtilmektedir (4). Bu yöntemle çalışacak bir tesisin kuruluş maliyetinin düşük olacağı, buna karşın tesisten atık sularla dışarı bırakılacak ekonomik açıdan önemsiz fenol veya kresolün canlı organizmalar üzerinde olumsuz etki yapacağı belirtilmektedir (6), (21).

1.2.4. Organosolv Yöntemlerin Ticari Uygulanabilirliğini Etkileyen Faktörler

Literatürde genel hatlarıyla açıklanan organosolv yöntemlerin; hammadde, üretim yöntemleri, hamur kalitesi, geri kazanma, yan ürünleri ve çevreye etkisi gibi faktörlere göre incelenmeleri de aşağıda ele alınarak, ticari uygulamadaki başarı şansının belirlenmesine çalışılmıştır.

1.2.4.1. Hammadde

Kimyasal pişirmelerde kullanılan hammadde yumuşak ve sert ağaç odunları ve yıllık bitki materyalleri olup herbir hammadde, pişirme sırasında farklı özelliklere sahiptir.

Yapraklı ağaçların çoğu organosolv yöntemler için en iyi hammadde olduğundan bu konuda yapılan çoğu çalışmalar kavak, huş, kayın üzerine yapılmıştır. Sulu alkolle odunun delignifikasyon prensibine dayanan Kleinert yöntemi ve onun daha geliştirilmiş şekli olan ALCELL yöntemi yoğunluğu düşük yapraklı ağaç odunlarına (kavak, huş, vb.) uygulanabilmektedir.

Asidik organosolv yöntemlerle pişirilmesi oldukça zor olan kaliteli ve uzun lif kaynağına sahip iğne yapraklı ağaç odunları yüksek sıcaklık ve ilave kimyasal maddelerin kullanımını gerektirmektedir. Asidik ortamda yüksek sıcaklıkta yapılan pişirmeler sırasında selüloz degradasyona uğrayıp viskozitesi düşmekte, dolayısıyla elde edilen hamurun yırtılma direnci azalmaktadır. Diğer taraftan alkalin organosolv yöntemlerle, iğne yapraklı ağaç odunu yongaları kullanılarak fiziksel dirençleri sülfat yöntemine yakın hatta daha üstün kağıtların elde edildiği bildirilmektedir (12), (21).

Yıllık bitkilerin organosolv pişirmelerde kullanımı konusunda çok az araştırma yapıldığından, bu hammaddelerin yüksek silis içeriğinin hamur kalitesi ve çözücünün geri kazanılmasını nasıl etkilediği konusunda yeterli bilgi bulunmamaktadır. Ancak yıllık bitkilerin delignifikasyon ve defibrasyon aşamalarında oduna göre daha avantajlı olabileceği belirtilmiştir (15), (21).

1.2.4.2. Üretim Yöntemi

Organosolv yöntemlerin ekonomik göstergelerinden birisi de çözücü kayıplarıdır. Az miktarda çözücü kullanmak geleneksel pişirme kazanında mümkün olmamaktadır, zira bu yongaların uniform emprenyesini engelleyebilir. Bunun için organosolv pişirme kazanlarının bir vidalı reaktör tipinde geliştirilmesi uygun olacaktır. Dolayısıyla bu geliştirilecek kazan, pişirmede daha az kayıpla daha az çözücü kullanılmasını sağlayabilir (15), (21).

Organosolv yöntemlerle elde edilen hamurların yıkanması da birçok problemi beraberinde getirmektedir. Hem çözücünün yüksek oranda geri kazanılması hem de ligninin soğuyarak tekrar lifler üzerine çökmemesi istenir. Bu nedenle pişen hamur direkt olarak su ile yıkanmamakta, önce vidalı presten geçirilip çözücünün önemli bir kısmı alındıktan sonra, 3-6 g/l'lik NaOH çözeltisi ile yıkanması gerekir (6), (20), (21).

Yaygın bir kanaat olarak sülfat yönteminde meydana gelen lignin kondensasyonunun organosolv yöntemlerle pişirme esnasında olmadığı kabul edilmekte ve eşit kappa numarasına sahip her iki hamurdan organosolv yöntemle üretilenin daha kolay ağartılacağı sanılmaktadır (6), (20), (21).

1.2.4.3. Hamur Kalitesi

Alkali koşullarda yapılan delignifikasyonda hem sağlam hem de kırılma etkisine karşı esnek lifler elde edilmektedir. Bunun aksine bir asidik pişirmede daha az şişen liflerde lokal gerilmeler daha az olmakta, kırılma ve bükülmeye daha yatkın olmaktadır (15), (21).

Asit organosolv yöntemlerde başlangıçta hamurun viskozitesi mükemmel olsa da dehidratlanmış liflerin dövücüde fazlaca hasara uğradığı ve yırtılma direncinin düştüğü bildirilmektedir (28). Bu nedenle alkali katalizör kullanılan organosolv yöntemler sülfat yöntemine benzer fiziksel özelliklere sahip hamur verdiklerinden daha avantajlıdır (15), (21), (42).

1.2.4.4. Geri Kazanma

Organosolv yöntemlerde çözücünün geri kazanılması, çözelti/odun oranı ve hamur yıkama tekniğine bağlıdır. Eğer çözelti/odun oranı yüksek ise geri kazanılacak çözelti hacmi artar.

Katalizörlü yöntemlerde durum daha karmaşık olup, çözücü ve katalizörün ayrı ayrı geri kazanılması gereklidir. Geri kazanma konusunda; madde ve enerji dengesi, ekipman dizaynı ve büyüklüğü ile yatırım, enerji ve kimyasal maddelerin maliyeti üzerinde yapılacak araştırma ve incelemeler mevcut belirsizlikleri ortadan kaldıracaktır. Diğer sorunlardan birisi de yöntemin ticari tutunabilirliğini direkt olarak etkileyen çözücü kayıplarıdır. Pilot tesis ölçüsünde çözücü kayıplarının % 2'nin altında tutulabildiği, % 4'ün üzerindeki kayıpların ise organosolv yöntemlerin çekiciliğini azaltabileceği bildirilmektedir (5), (15), (43). Bu sebeple geliştirilecek yöntemin daha düşük çözelti/odun oranında çalışması ve pişirme sonunda hamuru su ile seyreltmeden önce maksimum çözelti geri kazanılmasını mümkün kılan bir üretim sistemi dizaynına sahip olması arzulanır.

1.2.4.5. Yan Ürünler

Genellikle günümüz kimyasal hamur fabrikaları, elde edilen yan ürünleri çoğunlukla enerji üretmek amacıyla kullandıklarından enerji bakımından kendi kendine yeterli olduğu

kabul edilmektedir. Bunun aksine, organosolv yöntemlerin bu konudaki görüş açısı daha farklıdır. Günümüz teknolojisinin kıt orman kaynaklarını daha ekonomik kullanma yolundaki arayışları organosolv pişirme yöntemlerinin hedefleri ile paralellik göstermektedir. Organosolv yöntemlerde asıl amaç olan kağıt hamuru üretimi yanında, lignin ve çözünen şekerlerden yan ürün olarak faydalanılmaktadır.

Organosolv yöntemle odun, ideale yakın bir şekilde bileşenlerine ayrılabilir. Pişirme çözeltilinde çözünmeyen kısım ağartılmamış organosolv hamurdur. Pişirme çözeltiline geçen kısım düşük basınçta buharlaştırılarak bir taraftan çözücü geri kazanılmakta, diğer taraftan suda çözünmeyen lignin fraksiyonu katı parçacıklar haline gelip süzme ile çözünen şeker fraksiyonundan kolayca ayrılabilir hale gelmektedir. Sülfat veya sülfat lignininden daha geniş bir kullanım alanına sahip olan organosolv lignin hidrofilik özelliktedir (44). Elde edilen şeker fraksiyonundan direkt olarak asetik asit ve formik asit elde edilebileceği gibi, dehidratasyonla hidrosimetilfurfural (HMF) ve furfural; hidrojenolizle gliserin ve glikol; hidrojenasyonla ksilitol ve sorbitol; fermantasyonla torula mayası, gliserin, butanol, aseton ve etanol gibi ticari öneme sahip kimyasal maddelere dönüştürüleceği de belirtilmektedir (23).

1.2.4.6. Çevreye Etkisi

Günümüzde kimyasal pişirme yöntemlerini kullanan fabrikalarda atmosfere bırakılan uçucu kükürt bileşikleri ve atık sularla çevreye bırakılan klorlanmış organik bileşiklerin yarattığı olumsuzluk ortadadır. Organosolv yöntemlerin geliştirilmesindeki amaçlardan birisi de çevre kirlenmesini en aza indirmektir. Bu yüzden düşük kappa numarasına kadar pişirilebilen bir çözücü ve yöntemin tercih edilmesi gerekir. Bu da ağartma yükünü azaltır.

Dikkat edilmesi gereken husulardan biri de kullanılan çözücünün toksik olmamasıdır. Bu açıdan fenol, kresol ve bu çözücüler kadar olmasa da metanol da sakıncalıdır.

Kullanılmakta olan tüm çözücüler yanıcı ve patlayıcı olduğundan, pişirmenin yapıldığı tesiste sızdırmazlığın sağlanması ekonomik kaybın önlenmesi yanında kaza olasılığını da azaltır. Bundan dolayı pişirmenin kalifiye elemanlarca yapılması önerilmektedir (6), (21).

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. MATERYAL

2.1.1. Araştırma Materyalinin Seçimi

Buğday dünyada en geniş ekiliş ve üretimi yapılan bir kültür bitkisidir. Yüzyılımızın başında 80 milyon ton olan dünya buğday üretimi 1990'da yaklaşık 597 milyon tona çıkmıştır. Türkiye'de buğday, geçmişte, günümüzde ve gelecekte de en önemli tahıl ürünü olacaktır. 1990 yılı rakamlarına göre, Türkiye, buğday üreten ülkeler sıralamasında 20 milyon ton ile 7. sıradadır (45).

Türkiye dünyada önemli tahıl üreticisi 6-7 ülkeden birisi olup özellikle buğday sapı üretimi bakımından önemli bir potansiyele sahiptir. Buğday tarımının önemli birkaç bölgede toplanması nedeniyle buğday samanının taşıma kolaylığı yönünden yurt içinde önemli bir avantaj sağlanmıştır. Özellikle üretimin % 21 kadarı Konya ve Ankara illeri sınırı içinde yapılmakta olup bu bölgede 6-7 milyon ton buğday sapı üretilmektedir. İkinci derecede önemli bölgeler ise, Çukurova, Trakya ve Güneydoğu Anadolu bölgesidir (46).

Dünya toplam kağıt hamuru üretiminde yıllık bitkilerin payı 1970'den sonra hissedilir bir artış göstermiştir. Kağıt hamuru üretiminde yıllık bitkilerin kullanım oranı 1975'te % 6.8 iken, 1985'te bu oran % 8.1'e yükselmiştir. Yıllık bitkilerin kullanım oranı oduna göre iki kat olup, yıllık bitkilerde artış oranı 1985-1990 arasında % 4.7 iken odundaki artış aynı yıllar arasında % 2'de kalmıştır (47), (48).

FAO raporlarına göre, 1990 yılında dünyada yıllık bitkilerden kağıt ve karton üretimi 15.6 milyon ton olup, bu miktar toplam dünya hamur üretiminin % 8.2'sini meydana getirir (48), (49). Yıllık bitki hamurlarının % 44'ünü saman, % 18'ini bagas, % 14'ünü karnişlar, % 13'ünü bambu ve % 11'ini de diğerleri oluşturur (48), (50).

Tarımsal artıklar içerisinde samanın en fazla yer tutması, samanın diğerlerine göre daha fazla üretilmesinin yanında, kağıt hamuru üretimine de ekonomik ve teknik yönden daha uygun olmasıdır.

Dünyada toplanabilir buğday samanı 580 milyon ton, pirinç samanı 320 milyon ton, arpa samanı 150 milyon ton, şeker kamışı 80 milyon ton, yulaf samanı 60 milyon ton, çavdar samanı 40 milyon ton, kamışlar 30 milyon ton, bambu 30 milyon ton, mısır ve süpürge darısı sapları 90 milyon ton ve pamuk sapları 70 milyon ton olarak tahmin edilmektedir (48), (51).

Tarım artıklarının ideal taşıma mesafesi FAO raporlarına göre 50 km'dir. Bu mesafe 160 km.'ye kadar ekonomik olabilir. Bu yüzden buğday saplarından kağıt hamuru üretilen hammadde bolluğu ve taşıma mesafesi göz önünde tutulmalıdır.

Kağıt üretimi için önemli olan bir diğer özellik de lif uzunluğu olup, iğne yapraklı ağaçlar 3-7 mm. gibi uzun lifler, yapraklı ağaçlar ve yıllık bitkiler ise 0.7-2 mm. gibi kısa lifler vermektedir. Uzun lifler daha sağlam ve yırtılma direnci yüksek kağıtlar vermekte, buna karşılık kısa lifler ise, yazı ve baskı kağıtlarında önemli olan iyi formasyon ve yüzey düzgünlüğü ile birlikte yüksek kopma ve patlama direnci vermektedir (46).

Buğday saplarında tüm morfolojik kısımların lif/diğer hücrelere oranı % 40-60 dolayındadır. Halbuki bu oran ladinde % 96 lif, % 4'ü diğer hücreler şeklindedir. Tahıl saplarında lif uzunlukları morfolojik kısımlara göre oldukça farklıdır. Örneğin, buğday sapında lif uzunlukları; boğum arasında 1.3 mm., yapraklarda 1.4 mm., boğumlarda 0.7 mm., başak ekseninde 0.7 mm., kavuzlarda 0.8 mm.'dir (46).

Sonuçta araştırma materyalinin seçiminde bu hususlar dikkate alınarak Konya havzası belirlenmiştir. Kullanılan örnek, toprak, meyil ve buğday özellikleri bakımından ortalama şartlara sahip bir tarladan alınmıştır. Kağıt hamuru eldesi için yapmış olduğumuz 18 adet pişirme için yukarıdaki örnek kullanılmıştır. Kullanılan örnekler 1995 yılı üretimi olup, pişirme denemesinden önce saman içindeki daneler, yabancı otlar ve diğer yabancı materyaller seçilerek uzaklaştırılmıştır.

Asıl yetiştirilme amaçları besin temini ya da başka bir sanayi kolunda kullanım olduğundan ve bu gereksinim gittikçe daha da artacağı veya en azından bugünkü düzeyde kalacağı göz önüne alındığında, kağıt endüstrisi için yıllık bitkilerin temini devamlı olarak mümkün olacaktır.

2.1.2. Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.)'ın Özellikleri

Triticum aestivum, hegzaploid (Kromozom sayısı $2n=42$) grubun çıplak taneli formlarının en önemli türü olup, ekonomik değeri en fazla olan bir türdür. Kılçıklı ve kılçıksız olmak üzere alt türlerinin de çeşitleri bulunmaktadır. Başaklar sırttan basık olup, başakçıklar başak eksenine seyrek olarak dizilmişlerdir. Tanede karın çukuru ve yan yüzleri keskin çizgili değildir. Tane rengi beyaz, siyah kahverengi olan çeşitleri bulunmaktadır (52).

Buğday sapları morfolojik yönden boğum arası, boğum, yapraklar, başak eksen, kavuzlar ve kılçık olmak üzere altı değişik kısımdan oluşur (46), (52).

Boğum arası içi boş bir tüp şeklinde olup, buğday sapının ağırlık yönünden % 60-70'ini oluşturur. Boğum ve boğum arası sayısı 5-9 arasında olup, toprak üstünden görülenlerin sayısı 5-6 kadardır. Boğum arası uzunlukları toprak seviyesinden yukarı çıkıldıkça artar. Boğum arasında bulunan skleranşim hücreleri ve iletim demetleri kağıt hamuru üretimi için en uygun liflerdir (53). Saptaki liflerin çeper kalınlığı toprak seviyesinden yukarı doğru çıkıldıkça azalmaktadır.

Yapraklar ağırlık yönünden ikinci sırada gelir. Yaprak, yaprak kını ve yaprak ayası olarak iki kısma ayrılıp, yaprak kını boğumlardan itibaren başlar. Yapraklar gevrek yapıda olduklarından toplama ve taşıma sırasında önemli bir kısmı kırılarak toz haline gelir. Yapraklar silis açısından boğumlardan biraz daha zengindir.

Başak, başak eksenindeki boğumlara dizilmiş başakları taşır. Çiçekler başakçık denilen organların içinde bulunurlar. Başak eksenindeki bir boğumda arpada 3, diğer cinslerde bir başakçık bulunur. Bir başaktaki başakçık sayısı cinse, çeşide ve çevre şartlarına göre 20-30 olabilir. Başak ekseninde boğumlar sık ise başak boyu kısadır ve başakçıklar seyrek olarak dizilmişlerdir (54). Başak ekseninin uzunluğu 4-8 cm. arasında değişir.

Boğum, boğum aralarını birbirinden ayırır ve ağırlıkça toplam sap ağırlığının % 4-5'i kadardır. Boğumlar kağıt hamuru üretiminde yeterince liflere ayrılmayıp elek artığının artmasına neden olduklarından istenmezler. Boğum ve boğum arası sayısı tahıllarda 5-9 arasında değişir. Ancak toprağın üstünde görülenlerin sayısı 5-6'dır.

Tahıllarda bitki boyu, toprak yüzü ile başağın en üst başakçık ucu arasındaki uzunluk olup, serin iklim tahıllarında 50-200 cm. arasında değişir. Boy arttıkça bitkinin yatması artar. Tane verimi azalır. Dolayısıyla uzun boyluluk istenmemektedir.

Kavuzlar, taneleri içinde taşıyan, uçları kılçıklı, kılçıksız kapçıklardır. silis bakımından zengin olup, toplama ve temizleme sırasında kolaylıkla ayrılabilirler (48).

2.2.YÖNTEM

2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler

Kağıt üretiminde kullanılacak hammadde kimyasal yapısının bilinmesi elde edilecek kağıt hamurunun miktarını ve özelliklerini belirlemede önemli bir husustur. Selüloz oranının yüksek veya düşük olması verimin yüksek yada az olacağını, lignin oranının yüksek veya düşük olması pişirmenin zor veya kolay olacağını gösterebilir. Ayrıca hemiselülozların miktarı ve cinside kağıt hamurunun sağlamlık ve dövülme niteliklerini çeşitli yönlerden etkiler. Bunun yanında kül oranının yüksek olması ve bazı ekstraktif maddeler pişirme esnasında ya da geri kazanma sırasında bazı sorunlar yaratabilir.(55)

Araştırmamızda, buğday saplarının kimyasal analizlerde kullanılacak yeterli miktarı TAPPI T 11 m-45 standardına göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülmüştür. Sarsıntılı elek üzerinde yapılan elemeden sonra 60 mesh'lik (250 mikron) elek üzerinde kalan kısım alınarak ağzı kapaklı cam kavanozlara konulmuştur. Örneklerin rutubet miktarları yine aynı standarda uygun olarak 105 ± 3 °C 'de kurutularak belirlenmiştir.

Rutubetleri belirlenmiş örnekler üzerinde aşağıda sıralanan kimyasal analiz yöntemleri uygulanmıştır.

Tahıl sapları, ağaç kabuğu gibi kül oranı yüksek olan maddelerin kimyasal analizlerinde bileşenlerin oranını belirlemek için kül düzeltmesi yapmak gerekmektedir (56).

2.2.1.1.Holonselüloz Oranı

Holonselüloz oranının kesin olarak belirlenmesi mümkün olmayıp, kullanılan yöntemlerden en az kayıp veren Wise ve arkadaşlarının geliştirdiği klorit yöntemi kullanılmıştır. Yöntemin tercih edilmiş nedeni; kolay uygulanması yanında, klorlama ve ClO_2 yöntemine oranla, ligninle birlikte uzaklaştırılan karbonhidrat oranının daha az oluşudur. Bu yöntem uygulandığı takdirde %2-4 oranında lignin karbonhidratlarla birlikte kalmaktadır.

Çünkü, karbonhidrat kaybı olmadan ligninin tümünü uzaklaştırmak mümkün olmaktadır (55), (56), (57).

Bu yöntemde holoselüloz miktarı belirlenecek 5 gram hava kurusu örnek, 160 cc su, 1.5 gram NaClO_2 ve 10 damla (0.5 ml.) buzlu asetik asitle birlikte 250 cc' lik bir erlenmayere konulup bir saat süreyle 78-80 °C deki su banyosunda tutulmuştur. İçine örnek koyduğumuz erlenin ağzı tersine çevrilmiş daha küçük ikinci bir erlenmayerle kapatılmış ve reaksiyon süresince zaman zaman erlen çalkalanarak karıştırılmıştır. Her defasında yeniden 1.5 gr NaClO_2 ve 10 damla asetik asit ilavesi ile işlem üç kez tekrarlanmıştır.

Asetik asit ortamın pH'sını 4 dolayında tutmakta ve ClO_2 çıkmasını sağlamakta, çıkan ClO_2 lignini oksitleyerek klorolignin haline dönüştürerek çözüp karbonhidratlardan ayırmaktadır (55), (58). Tüm sap kullanılarak 3 adet holoselüloz tayini yapılmış ve elde edilen holoselülozlar üzerinde kül düzeltmesi yapılmıştır.

2.2.1.2. Selüloz Oranı

Buğday sapındaki selüloz, Kurschner ve Hoffner'in " Nitrik Asit " yöntemi kullanılarak belirlenmiş, sonuç tam kuru oduna oranla yüzde olarak hesaplanmıştır. Nitrik Asit yöntemine göre ; ekstrakte edilmiş yaklaşık 2 gram örnek balona konmuş, üzerine 10 ml. 40° Be HNO_3 ile 40 ml. 96° 'lik etil alkol karışımı ilave edilerek soğutucu altında 1 saat süreyle su banyosunda kaynatılmıştır. Bu süre sonunda kroze yardımı ile balondaki sıvı süzülüş ve 10 ml. HNO_3 ile 40 ml. etil alkolden oluşan 50 ml.'lik yeni karışım kroze üzerinde test örneklerininide yıkayarak balona konulmuştur. Bir saat süre ile tekrar kaynatılarak aynı işlem üç defa tekrarlanmıştır. Krozeden süzme yapıp yıkandıktan sonra 105 ± 2 °C de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutularak tartılmıştır (55), (59).

2.2.1.3. Alfa Selüloz Oranı

Alfa Selüloz, bitkisel maddedeki karbonhidrat fraksiyonununun % 17.5 luk NaOH çözeltisine dayanıklı olan kısmı anlamına gelmekte olup, özellikle çözünebilir selüloz türevlerinin elde edilmesinde önemli bir özelliktir. Kağıt hamuru için ise pişirme ve ağırtma işlemleri sırasında oluşan degradasyon miktarı hakkında bir fikir verebilir (55), (57).

Alfa Selüloz oranının tayininde önceden elde edilen holoselüloz örnekleri kullanılmış TAPPI T 203 OS-71 standardı uygulanarak elde edilen α -selüloz tam kuru odunun % si olarak hesaplanmıştır (60).

2.2.1.4. Lignin Oranı

Lignin, odunun ve diğer yıllık bitkileri oluşturan önemli asli bileşiklerden biri olup, özellikleri bitki türüne göre değişen 4 veya daha fazla fenilpropan monomerinden oluşan aromatik ve amorf yapıda doğal bir polimerdir. Lignin, bulunduğu bitkilerin hücrelerini birbirine yapıştırıp bağlayıcı bir görev yaparak bitki bünyesine sağlamlık ve dayanıklılık kazandırır (61). Lignin, odunun koyu renkli ve lifsel olmayan amorf bir bileşiği olduğundan, lifler arası hidrojen bağlarının oluşumunu olumsuz yönde etkiler. Dolayısı ile, kağıt hamuru elde edilmesinde istenmeyen ve uzaklaştırılması gereken bir maddedir. Ligninin bitkisel maddelerdeki oranını belirlemede çeşitli yöntemler kullanılmakta ise de en çok kullanılan ve yaygın olan yöntem % 72'lik sülfürik asit kullanan klason lignini yöntemidir. Belirlenmiş koşullarda sülfürik asit karbonhidratları hidrolizleyerek çözer ve asite dayanıklı olan lignin kalıntısı olarak elde edilir (55), (56), (57).

Lignin tayini için önceden ekstraksiyona uğratılmış hava kurusu odun örneğinden 1 gr. alınarak bir behere aktarılmış ve 12-15 °C 'deki 15ml. H₂SO₄ ilave edilip zaman zaman karıştırılıp 18-20 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda beherdeki materyal yıkanarak 1 l'lik erlenmayere konulmuştur. Asit konsantrasyonu % 3'e düşene kadar yani erlendeki sıvı miktarı 560 ml. olana kadar destile su ile seyreltilmiştir. Daha sonra, bu karışım bir soğutucu altında ve yaklaşık sabit hacim koşullarında 4 saat kaynatılmıştır. Çözünmeyen maddeyi çökerttikten sonra ağırlığı 105± 2°C de belirlenmiş porozitesi az olan (4 nolu) krozeden süzülmüş serbest asit artıkları 500 ml. sıcak su ile yıkanmıştır. Kroze 105±2 °C de kurutulup, desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Bütün bu işlemler TAPPI T 13 m-54 standart yöntemine göre yapılmıştır. Ayrıca, lignin darası alınmış bir kroze alınmış bu kalıntı lignin üzerinde kül düzeltmesi yapılmıştır. Ligninin ağırlığı ekstrakte edilmemiş tam kuru odun ağırlığının yüzdesi olarak hesaplanmıştır (60).

2.2.1.5. Kül Oranı

Buğday saplarında kül oranı yüksek olduğundan hem örnekteki kül miktarı belirlenmiş hem de kül düzeltmeleri yapılmıştır. Kül oranı buğday saplarının 575 ± 25 °C de yakılmasıyla elde edilen ve yanmadan kalan mineral kısımdır. Sıcaklık 600 °C nin üzerine çıkarsa karbonatlar buharlaşmakta silis ve silikatler camsı bir özellik almaktadırlar (55). Kül oranının belirlenmesinde TAPPI T 211 om-85 (60) standardı uygulanmış olup sonuçlar tam kuru odun ağırlığına oranla yüzde olarak verilmiştir.

2.2.1.6. Alkol - Benzen'de Çözünürlük

Buğday sapının bileşimine giren yağ, mumsu maddeler, reçine, tanen gibi maddelerin miktarlarını belirlemek üzere buğday sapları TAPPI T 6 m-54 standardına göre sokslet cihazında bir kısım alkol ve iki kısım benzen karışımı kullanılarak 6 saat ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Örnekten ekstrakte edilen kısım tam kuru örneğe oranla yüzde olarak hesaplanmıştır.

2.2.1.7. % 1'lik NaOH'te Çözünürlük

Bu yöntem sıcak seyreltik alkaliyle çözünmeye karşı buğday saplarının dayanıklılığını belirler. %1'lik NaOH'da çözünürlüğün en önemli uygulaması alınan bir odun örneğinde var olan mantar çürüklüğünün derecesini yani degradasyona uğramış selüloz miktarını belirlemedir. Dolayısıyla kağıt hamuru veriminin ne ölçüde düşeceğini anlamak için iyi bir göstergedir (55). Aynı zamanda karbonhidratların seyreltik sıcak alkali ile dayanıklılığını da göstermektedir.

TAPPI T 4 m-54 standardına göre kaynar su banyosunda 100 cc. % 1'lik NaOH çözeltisi 1 saat süre ile, kaynar su banyosunda örnek muamele edilmiş, süzme ve yıkamadan sonra kurutulmuştur. Çözünen madde miktarı başlangıçtaki kuru ağırlığa oranla % olarak hesaplanmıştır (60).

2.2.1.8. Soğuk Suda Çözünürlük

TAPPI T 1m-54 standardına uygun olarak 23 ± 2 °C'de 300 cc. destile su içine konulan örnek 48 saat süre ile zaman zaman karıştırılarak bekletilip soğuk su çözünürlüğü belirlenmiştir. Soğuk suda çözünen miktar tam kuru oduna oranla % olarak hesaplanmıştır (60).

2.2.1.9. Sıcak Suda Çözünürlük

Sıcak suda çözünürlük yine TAPPI T 1m-54 standardına göre belirlenmekle birlikte örnekler 100 °C 'de 100 cc. destile su içinde, 3 saat süre ile soğutucu altında su banyosunda tutulmuştur. Sıcak su, odundan inorganik tuzlar, şekerler, polisakkaritler ve bazı fenolik maddeleri çözer. Sıcak suda çözünen maddeler tam kuru oduna oranla % olarak hesaplanmıştır (60).

2.2.2. Etanol-Su Yöntemi ile Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı

T.N. Kleinert tarafından teklif edilen, etil alkolün sulandırılmış çözeltisi ile yapılan klasik organosolv pişirme yönteminde delignifikasyon, kapalı bir otaklav içerisinde 180-195 °C sıcaklıkta % 50 etanol kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklıkta lignoselülozik materyaldeki asetil gruplarının hidrolizi sonucu asetik asit oluşmakta; böylece, pişirme çözeltisinin pH'sı düşmekte, meydana gelen asidik ortamda lignin çatısı parçalanarak çözelti fazına geçmektedir. Kleinert 0.01-0.02 M gibi düşük konsantrasyonda mineral asit ilavesi ile sıcaklığın düşürülebileceği belirtilmektedir (6).

Bu çalışmada maksimum pişirme sıcaklığına çıkış süresi 60 dakika, çözeltinin/sap'a oranı ise 8/1 olarak sabit alınmıştır. Bir önceki çalışmada kazanın boşaltılması sırasında çözeltinin soğuması nedeni ile çözelti fazına geçen ligninin tekrar lifler üzerine absorbe olduğu tesbit edildiğinden (62) , pişirme sonrası hamur sıklıktan sonra her defasında % 10 hamur konsantrasyonunda 100 °C sıcaklıkta % 50'lik etanol-su çözeltisi ile 20'şer dakikalık periyotla 3 kez yıkanmıştır. Daha sonrada bir kez % 3'lük NaOH çözeltisi 30 dakikalık sürede aynı hamur konsantrasyonu ve aynı sıcaklıkta yıkanmıştır. Gerçekleştirilen toplam 18 adet pişirmeye ait koşullar Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1 : Etanol-Su Yöntemi İle Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Pişirme Koşulları

Piştirme No	Etanol Oranı (%)	Piştirme Süresi (dk)	Piştirme Sıcaklığı (°C)	Emp.süresinde max. basınç (kg/cm ²)
1	30	80	180	17.50
2	40	40	170	14.75
3	40	80	170	14.75
4	40	120	170	14.75
5	40	40	180	17.75
6	40	80	180	17.50
7	40	120	180	17.75
8	40	160	180	17.75
9	40	80	190	18.50
10	50	80	170	14.75
11	50	120	170	14.75
12	50	160	170	14.75
13	50	40	180	17.50
14	50	80	180	17.50
15	50	120	180	17.50
16	60	120	170	14.75
17	60	80	180	17.50
18	60	120	180	17.75

Bütün pişirmelerde çözelti/sap oranı 8/1, maksimum sıcaklığa çıkış süresi ise 60 dakika olarak sabit tutulmuştur.

2.2.3. Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler

2.2.3.1. Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler

Buğday sapları piştirme yapılmadan önce, içindeki yabancı otlar ve başaklardan temizlendikten sonra, kesici bir aletle 8-10 cm. uzunluğunda parçalara ayrılmıştır.

Piştirme işlemi 15 l. kapasiteli elektrikle ısıtılan otomatik ısı kontrollü dakikada 2 kez devir yapan, 25 kg/cm² maksimum basınca dayanıklı labaratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Doldurma ve boşaltma elle yapılmış olup her pişirmede 500 gr. tam kuru buğday sapı kullanılmıştır.

Piştirme sonunda kazandan alınan siyah çözeltinin pH derecesi ölçülmüş pişen materyal 2.2.2.'de belirtilen koşullarda 3 kez %50 lik temiz etanol çözeltisi, sonra da bir kez %10 hamur konsantrasyonunda % 3'lük NaOH ile yıkandıktan sonra 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile alkali uzaklaşımaya kadar yıkanmıştır. Yıkamayı takiben laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0.15 mm. olan vakumlu elekte elenerek pişmeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elenen kısım sıkılarak yaklaşık % 20-25 kuru madde içerecek hale getirilip polietilen torbalara konulmuştur. Elek üzerinde kalan kısım kurutulup tartılarak kaydedilmiştir. Tam kuru sap ağırlığına oranla elek artığı miktarı % olarak belirlenmiştir. Her pişirmenin hamuru ayrı torbaya konulup önce yaş ağırlığı, rutubetin dengelenmesi için 24 saat bekletildikten sonra ise hamurun rutubeti SCAN C3 : 63 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş verimi tayin edilmiştir (63).

2.2.3.2. Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Deneme Kağıdı Yapımında Uygulanan Yöntemler

Her bir pişirmenin hamuru TAPPI T 200 OS-70 standardına göre konsantrasyonu ayarlanarak valley tipi hollanderde dövülmüştür (60). Her hamur örneği için 20 SR° , 35 SR° , 50 SR° serbestlik derecesinde 3 kademede yeterli miktarda örnek alınarak SCAN -C 20:65 standardına göre Schopper-Riegler aletinde serbestlik dereceleri belirlenmiştir (63). Daha sonra, Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deneme kağıdı makinasında 10'ar adet deneme kağıdı yapılmıştır.

2.2.3.3. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler

Yapılan deneme kağıtları TAPPI 402 om-88 standardına göre sıcaklığı 23 ± 2 °C ve bağıl nemi 50 ± 2 olarak ayarlanmış klima odasında 24 saat bekletildikten sonra aşağıdaki testleri tabii tutulmuştur (60).

- TAPPI 410 om-88 standardına göre gramajı (m^2 ağırlığı),
- TAPPI 411 om-89 standardına göre kalınlığı,
- TAPPI 412 om-90 standardına göre rutubeti,
- TAPPI 425 om-91 standardına göre Elrepho (Karl-Zeis) parlaklık ölçme aletinde BaSO₄ esas alınarak TAPPI 425 om-87 standardına göre parlaklık ve oğaklığı,

- TAPPI 494 om-88 standardına göre Frank aletinde 100 mm. uzunluğunda 15 mm. genişliğinde hazırlanan kağıt şeritler üzerinde kg. cinsinden kopma direnci belirlenerek,

$$\text{Kopma Uzunluğu} = \frac{1000 \times \text{kopma direnci}}{\text{Gramaj} \times 15} \quad (1)$$

formülüne göre km. cinsinden hesaplanmıştır.

- TAPPI 403 om-91 standardına göre Müllen aletinde kg./cm.² cinsinden patlama direnci belirlenerek,

$$\text{Patlama İndisi} = \frac{1000 \times \text{patlama direnci} \times 0.0981}{\text{Gramaj}} \quad (2)$$

formülünden kPa.m²/g olarak hesaplanmıştır.

-TAPPI 414 om-88 standardına göre Elmendorf aletinde 4 kat kağıt üzerinden gram cinsinden yırtılma direnci belirlenerek,

$$\text{Yırtılma İndisi} = \frac{\text{Yırtılma direnci} \times (16/4) \times 9.81}{\text{Gramaj}} \quad (3)$$

formülünden mN.m²/g olarak hesaplanmıştır.

2.2.3.4. Kappa Numarasının Tayini

Kappa numarası, 1 gram tam kuru kağıt hamurunun belirli koşullar altında tükettiği 0.1 N KMnO₄ çözeltisinin ml olarak miktarıdır. Lif süspansiyonu içine % 50 daha fazla KMnO₄ katılarak fazlası 0.2 N 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 (55).

Kappa numarası ile 0.15 faktörünün çarpılması sonucu elde edilen değer % olarak hamurda kalan klason lignini vermektedir. Bu nedenle kappa numarası kağıt hamurlarının delignifikasyon oranı ve ağartılabilirlik derecesi hakkında iyi bir göstergedir (61). Ayrıca kappa numarası, karbonhidrat veriminin (ligninden arındırılmış hamur verimi) bulunması yanında ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının hesaplanmasında da dikkate alınan önemli bir faktördür (57).

Kappa numaraları TAPPI 236 om-85 standardına göre her hamur örneği için iki kez belirlenmiştir.

2.2.3.5. Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi

Selülozun Polimerizasyon derecesi (DP) ile bağlantılı olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen önemli bir göstergedir. Özellikle kağıdın yırtılma ve gerilme ile ilgili direnç değerleri viskozite artışına paralel olarak artmaktadır (47).

Viskozite tayini SCAN -cm.15:88 standardına göre hamuru 0.5 M bakiretilendiamin de (CED) çözdükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bulunan bağıl viskozitenin Martin'in formülü esasına göre düzenlenen tabloda cm^3/g olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmesi ile tayin edilmiştir (63). Hesaplanan viskozite değeri ile hamurun DP'si arasında aşağıdaki ilişki vardır.

$$\text{DP}^{0.905} = 0.75 \times \text{Viskozite} \quad (4)$$

Viskozite tayini için her örnek iki kez tekrarlanmış olup sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

2.2.3.6. İstatistiksel Değerlendirilmelerde Kullanılan Yöntemler

Bu çalışmada elde edilen deney sonuçlarının ortalama ve standart sapma hesaplamaları için (64)'den yararlanılmıştır. Varyans analizi ve Duncan testleri ise STATGRAPH istatistiksel bilgisayar paket programı kullanılmıştır (65). Bütün hesaplamalarda % 5 yanılma olasılığı esas alınmış olup, bulgular ilgili tablolarda "0" veya "5" rakamları ile gösterilmiştir. 5, gruplara ait ortalamalar arasındaki farkı % 5 yanılma olasılığı sınırında belirgin; 0 ise belirgin olmadığını göstermektedir.

3. BULGULAR

3.1. KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULAR

Buğday saplarına uygulanan kimyasal analizler daha önce belirtilen standart yöntemlere uygun olarak tüm sap üzerinden yapılmış olup buğday sapının ana bileşenlerine ve çözünürlüklere ait sonuçlar Tablo 2 de topluca verilmiştir.

Tablo 2: Buğday Saplarının Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular

Bileşenler	Ortalama (%)	Stand. sap. (%)	Bileşenler	Ortalama (%)	Stand. sap. (%)
Selüloz	51.43	0.29	Kül	5.14	0.04
Kül hariç selüloz	48.49	0.29	Alkol-benzende çözünürlük	5.75	0.35
Holoseküloz	77.75	0.58	Soğuk suda çözünürlük	7.89	0.25
Kül hariç holoseküloz	74.58	0.57	sıcak suda çözünürlük	11.98	0.20
α -selüloz	42.69	0.60	% 1'lik NaOH'de çözünürlük	43.66	0.19
kül hariç α -selüloz	41.07	0.60	Rutubet	8.44	0.33
Lignin	18.14	0.24	Kül hariç lignin	15.94	0.24

3.2. ETANOL-SU YÖNTEMİYLE BUĞDAY SAPLARINDAN ELDE EDİLEN KAĞIT HAMURLARINA AİT BULGULAR

3.2.1. Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular

Buğday saplarından etanol-su yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının verim miktarları, beyaz ve siyah çözelti pH değerleri, kappa numarası, karbonhidrat verimi, viskozite değerleri Tablo 3'te topluca verilmiştir.

Tablo 3 : Buğday Saplarından Alkol-Su Yöntemi ile Elde Edilen Hamurların Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri

Piştirme No	Etanol Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Beyaz Çözelti pH	Siyah Çözelti pH	Toplam Verim (%)	Elek Verimi (%)	Elek Artığı (%)	Karbonhidrat Verimi (%)	Kappa No (AYÖ)	Kappa No (AYS)	Viskozite (cm ² /g)
1	30	180	80	8.00	5.0	44.3	42.9	1.4	34.8	106.0	54.1	830
2	40	170	40	8.06	4.9	55.7	25.5	30.2	13.8	104.6	78.1	712
3	40	170	80	8.06	4.8	46.8	45.2	1.6	37.2	82.8	53.2	842
4	40	170	120	8.07	4.4	47.4	46.4	1.0	39.6	79.3	45.2	826
5	40	180	40	8.06	4.9	53.3	51.0	2.3	40.4	109.1	70.7	817
6	40	180	80	8.06	4.7	51.4	50.7	0.8	42.6	76.4	53.9	797
7	40	180	120	8.06	4.5	50.4	50.1	0.3	42.9	78.2	48.0	783
8	40	180	160	8.00	3.5	50.7	49.5	1.2	42.1	92.7	49.2	614
9	40	190	80	8.00	3.6	52.3	51.4	0.9	42.9	84.3	56.9	615
10	50	170	80	7.73	4.8	58.2	22.1	36.1	10.6	104.9	76.4	641
11	50	170	120	7.74	4.7	49.1	47.8	1.3	41.2	70.7	43.0	849
12	50	170	160	7.74	4.6	51.5	50.8	0.6	42.9	67.2	52.4	864
13	50	180	40	7.77	4.3	51.2	38.6	12.6	30.2	64.7	55.9	779
14	50	180	80	7.77	4.1	50.2	49.6	0.5	42.0	90.1	50.9	800
15	50	180	120	7.77	4.1	49.8	49.1	0.7	40.8	105.6	55.4	746
16	60	170	120	7.60	5.8	58.6	23.8	34.9	14.1	82.4	64.4	605
17	60	180	80	7.60	5.2	52.9	49.7	3.1	40.9	65.8	58.6	817
18	60	180	120	7.60	4.6	51.3	50.5	0.9	43.7	78.8	45.6	781

AYÖ : Alkali Yıkama Öncesi, AYS : Alkali Yıkama Sonrası

3.2.2. Buğday Saplarından Etanol-Su Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri

Buğday sapları üzerinde değişik koşullarda gerçekleştirilen 18 adet pişirmeye ait pişirme koşulları ve bu koşullarda elde edilen kağıt hamurlarından yapılan deney kağıtları üzerinde dövme kademelerine ait belirlenen fiziksel ve optik özellikler Ek Tablolar bölümünde verilmiştir (Ek Tablo 1, 2,, 9).

Buğday saplarından değişik pişirme koşullarında etanol-su yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının önemli fiziksel ve optik özelliklerini birbirleri ile karşılaştırabilmek için 50 SR° serbestlik derecesi seçilmiş olup, bu serbestlik derecesindeki kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerine ait bulgular Tablo 4'te verilmiştir.



Tablo 4 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Etanol-Su Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının 50 SR° 'sindeki Bazı Fiziksel ve Optik Özellikleri

Pişirme No	Etanol Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Parlaklık (R_{∞})	Kopma uzunluğu (km)	Patlama İndisi ($kPa \cdot m^2/g$)	Yırtılma İndisi ($mN \cdot m^2/g$)
1	30	180	80	14.4	3.5	1.6	6.5
2	40	170	40	17.3	4.6	2.5	6.5
3	40	170	80	16.3	5.1	2.3	6.5
4	40	170	120	15.5	4.8	1.7	5.2
5	40	180	40	13.4	3.8	2.1	7.1
6	40	180	80	15.9	4.3	1.8	5.8
7	40	180	120	15.6	4.6	1.8	5.3
8	40	180	160	19.6	2.1	0.6	3.8
9	40	190	80	18.4	2.5	0.7	4.8
10	50	170	80	17.5	5.4	1.8	5.9
11	50	170	120	16.8	5.7	2.1	6.7
12	50	170	160	15.9	2.3	2.1	7.8
13	50	180	40	18.5	4.1	2.3	6.4
14	50	180	80	14.3	5.7	1.3	5.8
15	50	180	120	15.7	3.5	1.3	5.4
16	60	170	120	15.0	4.1	1.6	4.9
17	60	180	80	18.5	4.5	1.9	6.5
18	60	180	120	14.4	4.7	1.9	5.7

4. İRDELEME ve DEĞERLENDİRME

4.1. KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULARIN İRDELENMESİ

Buğday sapı örnekleri üzerinde daha önce belirtilen standart yöntemlere uygun olarak belirlenen selüloz, holoselüloz ve α -selüloz, lignin oranları ile bu değerler üzerinde yapılan kül düzeltmeleri sonuçları ve çözünürlük oranları ile daha önce yapılan çalışmalara ait kimyasal analiz ve çözünürlük oranları sonuçları Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5 : Tüm Buğday Sapının Selüloz, Holoselüloz, α -Selüloz, Lignin, Kül ve Çözünürlük Değerleri

Selüloz (%)	51.43	52.15	50.78	51.20
Kül Hariç Selüloz (%)	48.49	48.90	47.92	48.00
Holoselüloz (%)	77.75	77.96	76.18	76.25
Kül Hariç Holoselüloz (%)	74.58	74.86	73.05	73.90
α -Selüloz (%)	42.69	38.87	41.19	38.90
Kül Hariç α -Selüloz (%)	41.07	37.36	39.52	37.70
Lignin (%)	18.14	18.36	20.75	18.03
Kül Hariç Lignin (%)	15.94	15.47	17.04	15.73
Kül (%)	5.14	5.86	4.91	4.44
Alkol-Benzen Çözünürlüğü (%)	5.75	4.91	4.20	5.33
Soğuk Su Çözünürlüğü (%)	7.89	7.94	5.92	7.63
Sıcak Su Çözünürlüğü (%)	11.98	13.28	8.08	10.48
% 1'lik NaOH'te Çözünürlük	43.66	41.90	35.50	40.08
Literatür	Tespit	48	66	55

Bu çalışmada belirlenen kimyasal analiz sonuçları daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, elde edilen değerlerin literatürde tespit edilen değerlerle uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Buğday sapslarına ait örneklerin kül içeriği ve çözünürlük oranları da aynı tabloda verilmiş olup, kül oranının literatürde belirtilen değerler ile benzer sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Buğday sapsları üzerinde belirlenen çözünürlük oranları, diğer araştırmacıların yıllık bitki sapsları için buldukları değerler ile karşılaştırıldıklarında, alkol-benzende çözünürlük değerinin % 1-1.5, % 1'lik NaOH'te çözünürlük değerinin % 2-10 daha yüksek olduğu; soğuk su ve sıcak su da çözünürlük değerlerinin ise literatürde tespit edilen değerler arasında kaldığı görülmüştür.

Yıllık bitkilerin kimyasal yapısı onların türüne, yetiştiği toprağın yapısına ve iklime göre belirli sınırlar içinde değişebilir. Değişik topraklarda büyüyen aynı türün kimyasal bileşiminde bile önemli farklılıklar olabilir. Tablo 6' da Türkiye'de yetişen çeşitli yıllık bitkilerin kimyasal bileşimleri ve çözünürlük değerleri verilmiştir.

4.2. ETANOL-SU YÖNTEMİ İLE BUĞDAY SAPLARINDAN ELDE EDİLEN KAĞIT HAMURLARINA AİT DEĞERLENDİRMELER

Değişik pişirme koşullarında buğday sapslarından elde edilen etanol-su hamurlarının verim ve bazı kimyasal özellikleri Bulgular bölümündeki Tablo 3'te verilmiştir. Bu amaçla, pişirme koşullarının verim ve kimyasal özellikler üzerine olan etkileri aşağıdaki bölümlerde işlenmiştir.

4.2.1. Buğday Sapslarının Etanol-Su Yöntemi ile Pişirilmesinde Pişirme Koşullarının Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi

4.2.1.1. Pişirme Koşullarının Verim Üzerine Etkisi

Buğday sapslarından farklı pişirme koşullarında elde edilen organosolv hamurların elek verimi, elek artığı, toplam verim ve karbonhidrat verimi (ligninsiz hamur verimi) değerleri Tablo 7'de verilmiştir. Aşağıda farklı başlıklar altında etanol oranı, pişirme süresi, pişirme sıcaklığının verim özellikleri üzerine etkisi irdelenmiştir.

Tablo 6 : Çeşitli Yıllık Bitkilerin Kimyasal Bileşimleri ve Çözünürlük Değerleri

Yıllık Bitki Türü	Holoseülüz (%)	Setülüz (%)	α -Setülüz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Silis ve Silikatlar (%)	Alkol-Benzen çözünürlüğü (%)	%1 NaOH'te Çözünürlük (%)	Soğuk Su çözünürlüğü (%)	Sıcak Su Çözünürlüğü (%)	Literatür
Buğday sapı	74.6	48.5	41.1	15.9	5.1	-	5.75	43.6	7.89	12.0	Tespit
Buğday sapı	73.9	48.0	38.9	15.7	4.4	2.6	5.3	40.1	7.6	10.5	55
Çavdar sapı	74.1	51.5	44.4	15.4	3.2	1.5	9.2	39.2	10.2	13.0	67
Mısır sapı	64.8	45.6	35.6	17.4	7.5	3.5	9.5	47.1	-	14.8	67
Pamuk sapı	76.6	46.5	38.9	19.5	2.3	0.1	6.5	21.6	10.3	11.1	68
Tütün sapı	67.6	46.5	37.5	19.5	7.3	0.0	6.5	42.9	15.8	19.1	69
Ayçiçek sapı	74.9	47.6	37.5	18.2	8.2	-	7.0	29.8	15.5	16.5	70
Göl kamışı	77.9	50.3	47.5	18.7	3.9	3.4	4.0	28.3	3.3	3.8	71
Kenaf	81.2	54.4	37.4	14.5	4.1	0.4	5.0	34.9	11.7	12.8	72

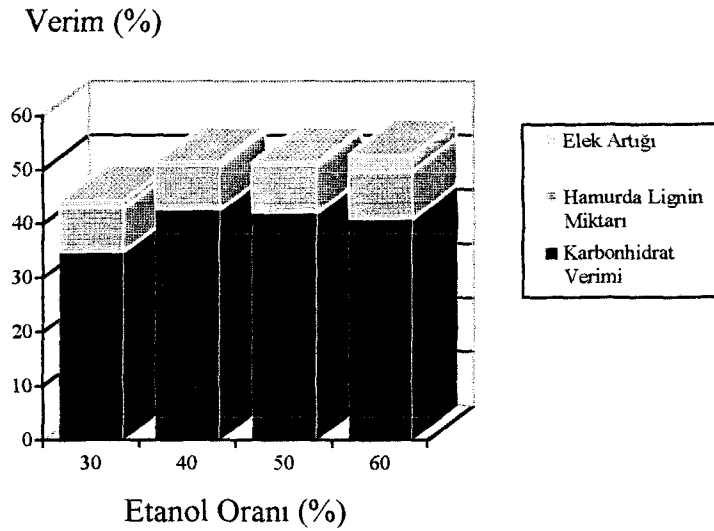
Tablo 7 : Etanol-Su Yönteminde Değiştirilen Pişirme Koşullarına Bağlı Olarak Verimin Değişmesi

Etanol Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak.)	Toplam Verim (%)	Elek Verimi (%)	Elek Artığı (%)	Karbonhidrat Verimi (%)
30	180	80	44.3	42.9	1.4	34.8
40	170	40	55.7	25.5	30.2	13.8
40	170	80	46.8	45.2	1.6	37.2
40	170	120	47.4	46.4	1.0	39.6
40	180	40	53.3	51.0	2.3	40.4
40	180	80	51.4	50.7	0.8	42.6
40	180	120	50.4	50.1	0.3	42.9
40	180	160	50.7	49.5	1.2	42.1
40	190	80	52.3	51.4	0.9	42.9
50	170	80	58.2	22.1	36.1	10.6
50	170	120	49.1	47.8	1.3	41.2
50	170	160	51.5	50.8	0.6	42.9
50	180	40	51.2	38.6	12.6	30.2
50	180	80	50.2	49.6	0.5	42.0
50	180	120	49.8	49.1	0.7	40.8
60	170	120	58.6	23.8	34.9	14.1
60	180	80	52.9	49.7	3.1	40.9
60	180	120	51.3	50.5	0.9	43.7

4.2.1.1.1. Etanol Oranının Verim Üzerine Etkisi

Tablo 7 ve Şekil 2 birlikte incelendiğinde görülmektedir ki, pişirme sıcaklığı 180 °C'de, pişirme süresi de 80 dakikada sabit tutulduğunda, en yüksek karbonhidrat verimi, elek verimi ve toplam verim değerleri % 40 etanol kullanıldığında elde edilmektedir. % 40 etanol oranının üzerinde toplam verim ve elek verimi önemli ölçüde değişmemekle birlikte elek artığında artış; karbonhidrat veriminde ise azalış meydana gelmektedir. % 30 etanol oranında ise gerek toplam verim gerekse elenmiş verim ve karbonhidrat verimi en düşük seviyede tespit edilmiştir. Mc Gee ve April sarıçam ile 175 °C sıcaklıkta saf su ve % 50'lik sulu etanol karışımı kullanarak yaptığı pişirmelerde, saf suyun hemiselülozların % 16'sını, etanol su karışımının ise % 7'sini uzaklaştırdığını bulmuşlardır. Hemiselülozlar için belirlenen bu koruyucu etki, etanolün hemiselülozları oligomerik durumda stabilize etmesi ve degradasyon hızını düşürmesiyle açıklanmıştır (73). Etanol-su ortamında yapılan

pişirmelerde etanol oranının artışı ile toplam verimde görülen artışın benzer nedene dayandığı söylenebilir.



Şekil 2. Etanol Oranının Verim Özellikleri Üzerine Etkisi (Pişirme sıcaklığı 180 °C ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit tutulmuştur)

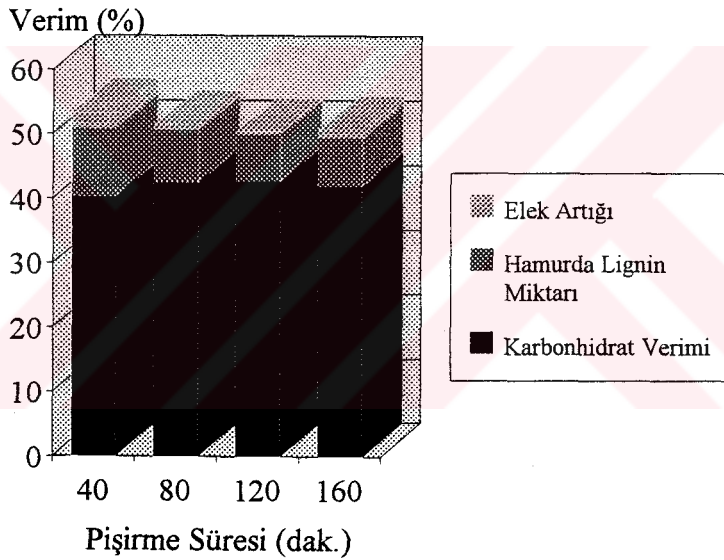
% 60 gibi yüksek etanol oranına sahip pişirme çözeltisi ile yapılan pişirmelerde % 40 ve % 50 gibi daha düşük alkol konsantrasyonunda yapılan pişirmelere göre hamurun kimyasal olarak liflere ayrılma (defibrasyon) özelliği azalmaktadır. Bir başka ifade ile yüksek etanol oranı pişirmeyi geciktirmektedir. Bunun muhtemel nedeni, delignifikasyon ve kimyasal defibrasyonun ancak belirli bir hemiselüloz ayrılmasından sonra hızlanması gerçeğine dayanmaktadır. Benzeri sonuçlar Baumaister ve Edel tarafından da ortaya konulmuştur. Diğer taraftan % 50'nin üzerindeki etanol konsantrasyonlarında lignin kondenzasyonu reaksiyonlarının da baskın olduğu bildirilmiştir (28), (74).

Ancak, % 60 etanol oranı kullanılarak 180 °C sıcaklıkta ve 120 dakika sürede (18 nolu pişirme) karbonhidrat verimi açısından en seçici pişirme gerçekleştiğini vurgulamak gerekir.

4.2.1.1.2. Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi

Şekil 3 'te görüldüğü gibi % 40 etanol oranı ve 180 °C'lik sabit pişirme sıcaklığında pişirme süresinin 40, 80, 120 ve 160 dakika olarak artırılması ile elenmiş verim sırasıyla %

0.3, % 0.6, % 0.6 olarak azalmaktadır. Sürenin artmasıyla görülen elenmiş verim düşüklüklerine muhtemelen hamurdan daha fazla miktarda lignin ayrılması neden olmaktadır. Karbonhidrat verimi ise pişirme süresi 40 dakikadan 80 dakikaya çıkarıldığında % 2.2, 80 dakikadan 120 dakikaya çıkarıldığında % 0.3 artmakta; 120 dakikadan 160 dakikaya çıkarıldığında ise % 0.8 azalmaktadır. 180 °C sabit pişirme sıcaklığında karbonhidrat verimi 80-120 dakika pişirme sürelerinde maksimuma eriştiği görülmektedir. Elek artışı miktarı pişirme süresi 40, 80, 120 dakika olarak değiştirildiğinde sırasıyla % 2.3, % 0.8, % 0.3'e düşmektedir. 160 dakikalık pişirme süresinde ise tekrar % 1.2'ye çıkmaktadır. Toplam verim ise sürenin artmasıyla düşmektedir. Bunun yanısıra şiddetli reaksiyon koşullarında pişirme süresinin 120 ve 160 dakikaya çıkarılmasıyla elek artışı verime eklenen miktar, karbonhidrat degradasyonu ile dengelendiğinden belirgin bir verim artışı gözlenmemiştir.



Şekil 3. Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi (Etanol oranı % 40 ve pişirme sıcaklığı 180 °C olarak sabit tutulmuştur)

Tablo 7'den de görüleceği gibi 170 °C ve 40 dakikalık pişirme (2 nolu pişirme) süresinde elenmiş verim % 25.5, karbonhidrat verimi ise 13.8 gibi çok düşük bulunmuştur. Bir başka ifadeyle düşük sıcaklık seviyesinde kısa pişirme süresinde yeterli miktarda kimyasal defibrasyon sağlanamamaktadır. Etanol oranı % 50'ye çıkarıldığında 170 gibi düşük pişirme sıcaklığında pişirme süresi uzatıldığında (160 dakika) en yüksek verim elde edilmiştir.

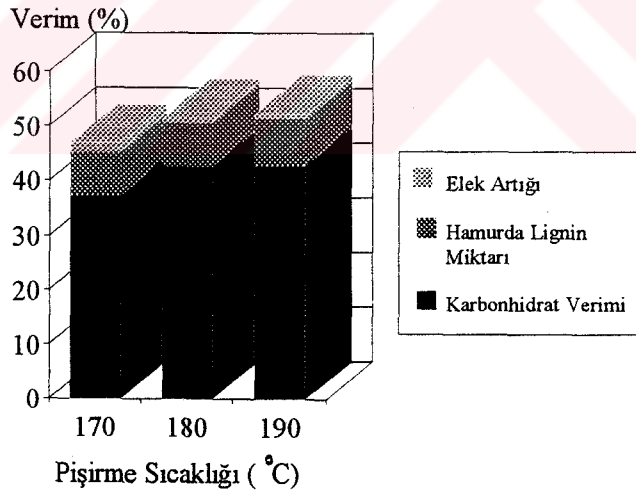
40 dakika gibi kısa reaksiyon süresinde verimi en yüksek pişirme % 40 etanol oranı ve 180 °C sıcaklıkta (5 nolu pişirme) belirlenmiştir.

4.2.1.1.3. Pişirme Sıcaklığının Verim Üzerine etkisi

Tablo 7 ve Şekil 4 incelendiğinde % 40 etanol oranı ve 80 dakikalık pişirme süresinde sıcaklık 170 °C'den 180 °C'ye çıkarıldığında elek verimi % 5.5, 180 °C'den 190 °C'ye çıkarıldığında ise % 0.7 artmaktadır. Karbonhidrat veriminde görülen artış ise sırasıyla % 5.4 ve % 0.3 olarak belirlenmiştir. Aynı süre ve etanol oranında pişirme sıcaklığının artırılmasıyla hem elenmiş verim hem de karbonhidrat verimi artmaktadır.

Düşük sıcaklık ve kısa süreli pişirmelerde hamurlar yeterince pişmemekte ve elek artışı artmaktadır. Nitekim 170 °C sıcaklık ve 40 dakikalık pişirme işleminde elek artışı % 30.2 gibi yüksek bir oranda gerçekleşmiştir.

% 40 sabit etanol oranında 170 °C pişirme sıcaklığında en yüksek elenmiş verim değerine 120 dakikalık pişirmelerde erişilmiştir. Sıcaklığın 180 °C 'ye çıkarılması halinde 40 dakikalık pişirmelerde bile yeterli kimyasal defibrasyon görülmektedir.



Şekil 4. Pişirme Sıcaklığının Verim Üzerine Etkisi (Etanol oranı % 40 ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit tutulmuştur)

Ancak, etanol oranının % 50'ye çıkarılması halinde 170 °C pişirme sıcaklığında yeterli bir liflere ayrılmanın gerçekleşmesi için sürenin 120-160 dakikaya çıkarılması gerekmektedir. 180 °C sıcaklıkta ise en olumlu sonuçlar 80 dakikalık pişirmelerden

gerekmektedir. 180 °C sıcaklıkta ise en olumlu sonuçlar 80 dakikalık pişirmelerden alınmıştır. Etanol oranının % 60'a çıkarılması halinde ise 170 °C sıcaklıkta 120 dakikalık pişirmelerde bile yeterince liflere ayrılma gerçekleşmemektedir.

4.2.1.2. Pişirme Koşullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Delignifikasyon özellikleri açısından buğday saplarından farklı pişirme koşullarında elde edilen organosolv hamurların kappa numaraları ve siyah çözelti pH değerleri Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8 : Etanol-Su Yönteminde Değiştirilen Pişirme Koşullarının Hamurun Kappa Numarası ve Viskozite Üzerine Etkisi

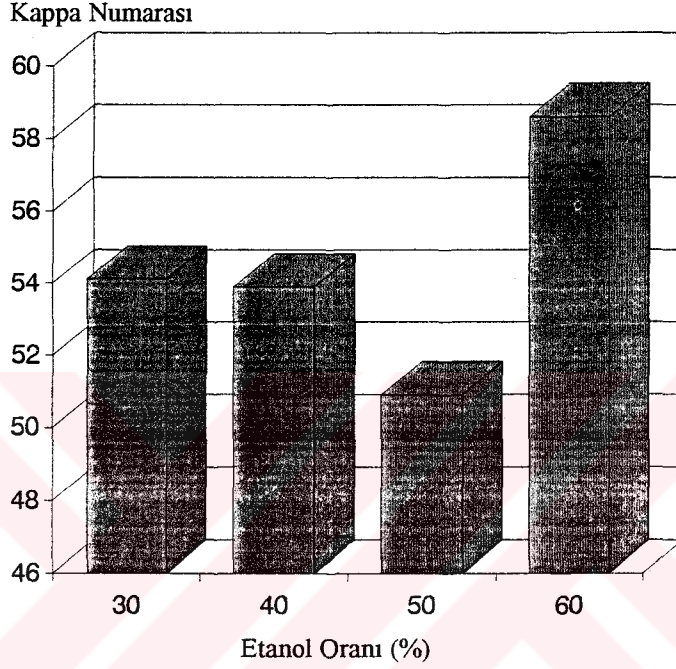
Etanol Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak.)	Kappa No (AYÖ)	Kappa No (AYS)	Viskozite (cm ³ /g)	Siyah Çözelti pH
30	180	80	106.0	54.1	830	5.0
40	170	40	104.6	78.1	712	4.9
40	170	80	82.8	53.2	842	4.8
40	170	120	79.3	45.2	826	4.4
40	180	40	109.1	70.7	817	4.9
40	180	80	76.4	53.9	797	4.7
40	180	120	78.2	48.0	783	4.5
40	180	160	92.7	49.2	614	3.5
40	190	80	84.3	56.9	615	3.6
50	170	80	104.9	76.4	641	4.8
50	170	120	70.7	43.0	849	4.7
50	170	160	67.2	52.4	864	4.6
50	180	40	64.7	55.9	779	4.3
50	180	80	90.1	50.9	800	4.1
50	180	120	105.6	55.4	746	4.1
60	170	120	82.4	64.4	605	5.8
60	180	80	65.8	58.6	817	5.2
60	180	120	78.8	45.6	781	4.6

AYÖ : Alkali Yıkama Öncesi, AYS : Alkali Yıkama Sonrası

Ayrıca elde edilen organosolv hamur 3 g/l'lik seyreltik alkali ile 100 °C sıcaklıkta ve 20 dakikalık sürede yıkanarak kappa numarasının dikkate değer oranda düştüğü görülmüştür. Kappa numarasının düşüş nedeni olarak liflerin üzerine çökelen ligninin alkalide çözünmesinin neden olduğu bildirilmiştir (62).

4.2.1.2.1. Etanol Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Piştirme sıcaklığı 180 °C, piştirme süresi 80 dakika olarak sabit tutulup etanol oranının % 30, % 40, % 50 ve % 60 olarak değiştirilmesi ile elde edilen hamurların kappa numarasındaki değişim Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Etanol Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi (Piştirme sıcaklığı 180 °C ve piştirme süresi 80 dakika olarak sabit tutulmuştur)

Şekil 5 incelendiğinde, kappa numarasının % 50 etanol kullanıldığında bir minimum değer gösterdiği tespit edilmiştir. Benzeri bulgular etanol-su pişirmesi üzerinde farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda da ortaya çıkmıştır (62), (75).

Piştirme çözeltisindeki etanol konsantrasyonu % 40'ın altına düşürüldüğünde kappa numarası artmaya başlamaktadır. Etanol oranı % 40'ın üzerine çıkarıldıkça, özellikle kısa piştirme süresi içinde, hamurun delignifikasyon ve kimyasal defibrasyon özellikleri olumsuz yönde etkilenmektedir. % 60 gibi yüksek etanol oranında ve 180 °C piştirme sıcaklığında sürenin 80 dakikaya çıkarılması halinde dahi (17 nolu piştirme) kappa numarasının ve elek artığı oranının yüksek bir seviyede kaldığı, dolayısıyla yüksek etanol oranında pişirmenin geciktiği sonucuna varılmıştır. Piştirme çözeltisindeki etanol oranının artırılması ile bazı

belirlenmiştir (73). Dolayısıyla pişirme sırasında lignoselülozik yapıdan hemiselülozların önemli bir kısmı uzaklaştırılmadan yeterli oranda delignifikasyonun da gerçekleşmeyeceği açıktır. Yüksek etanol oranında pişirmenin gecikmesini bu gerçeğe bağlamak mümkündür.

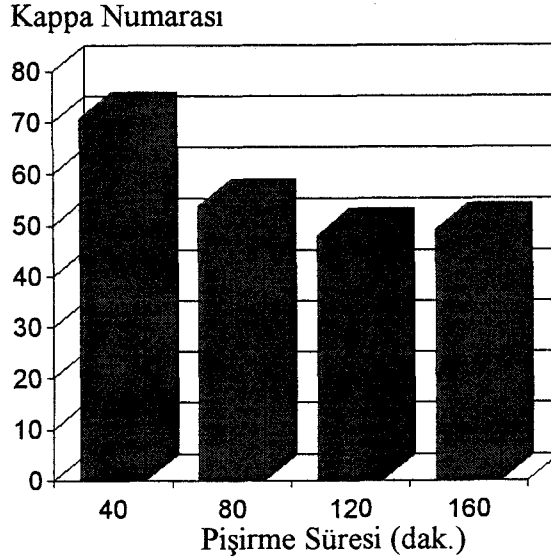
Bu çalışmada, delignifikasyonun siyah çözeltinin pH'sına bağımlı olduğu da ortaya çıkarılmıştır. Tablo 8 incelendiğinde görülebilecektir ki, siyah çözelti pH'sı 4.7'nin üzerinde kaldıkça yeterli bir delignifikasyon ve kimyasal defibrasyon oluşmamaktadır. Çünkü organosolv pişirmelerde, bitki bünyesinden asetil grupların ayrılması sonucu çözeltiliye geçen asetik asitin katalitik etkisiyle delignifikasyonun hızlandığı bildirilmiştir (6), (28). Diğer taraftan pH'nın 4.2'nin altına düştüğü yüksek sıcaklık ve uzun pişirme süresinin uygulandığı pişirmelerde, çözeltiliye geçen lignin tekrar lifler üzerine çökelmeye meyletmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, düşük pH oranında bir yandan çözünen lignin fragmentlerinin tekrar kondense olmaya başlaması, bunun yanında hemiselülozların hidrolitik çözünmesi ve selüloz degradasyonunun oluşması gibi karmaşık bir mekanizmanın gözlemlendiği bildirilmektedir (28).

4.2.1.2.2. Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Tablo 8 ve Şekil 6'dan görüleceği gibi 180 °C pişirme sıcaklığı ve % 40 etanol oranında pişirme süresinin 40, 80, 120 ve 160 dakika olarak değiştirilmesi durumunda pişirme süresi 120 dakikaya çıkarıldığında 48.0 değeri ile en düşük kappa numarasına erişilmekte, sürenin artışı ile kappa numarasının tekrar artmaya başladığı görülmüştür.

Etanol oranının % 50 ve % 60'a çıkarılması halinde, gerek 170 °C, gerekse 180 °C'lerde pişirme süresinin artırılması ile kappa numaralarının düştüğü görülmüştür.

Pişirme sıcaklığı sabit tutulduğunda, sürenin artışı ile delignifikasyon olumlu yönde etkilenmektedir. Ancak sürenin aşırı uzatılması halinde çözeltiliye geçen ligninin tekrar lifler üzerine çökeldiği, kappa numarasının artışından anlaşılmıştır. Bu durum yüksek sıcaklıkta daha baskındır.

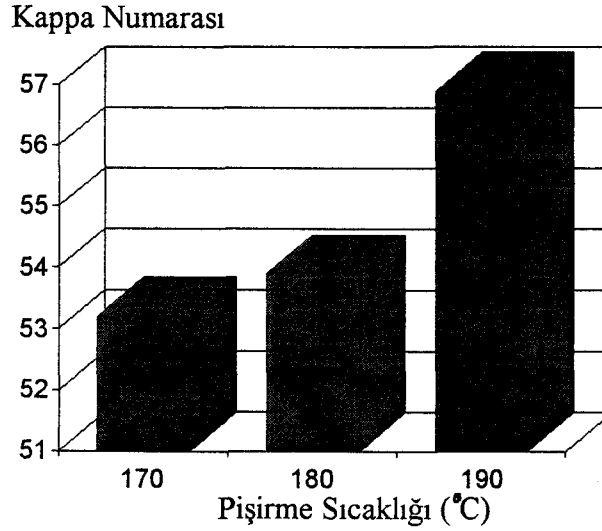


Şekil 6. Piştirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi (Etanol oranı % 40 ve piştirme sıcaklığı 180 °C olarak sabit tutulmuştur)

Genel olarak ifade edilirse, % 30-40 gibi düşük etanol oranında dahi 180 °C sıcaklıkta ve 80 dakikalık pişirmelerde kapa numarası 54 civarında iken sürenin uzatılması ile 5-6 birimlik düşüş görülmektedir. 40 dakikalık pişirmelerde bile kapa numarası yüksek olsa da iyi bir liflere ayrılma (kimyasal defibrasyon) meydana gelmiştir. Etanol oranının % 50 ve % 60'a çıkarılması halinde özellikle kısa süreli pişirmelerde defibrasyon ve liflere ayrılma olumsuz yönde etkilenmektedir. Ancak yine de en düşük kapa numarasına etanol oranının % 50, sıcaklığında 170 °C'de gibi ılımlı koşullarda tutulduğu 120 dakika piştirme süresinde erişildiğini belirtmek gerekir.

4.2.1.2.3. Piştirme Sıcaklığının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Tablo 8 ve Şekil 7'de görüldüğü gibi % 40 etanol oranı ve 80 dakika sabit piştirme süresinde sıcaklık artışına paralel olarak kapa numaralarında bir yükselme görülmektedir.



Şekil 7. Pişirme Sıcaklığının Kappa Numarası Üzerine Etkisi (Etanol oranı % 40 ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit alınmıştır)

Benzeri durum pişirme süresinin uzatılması halinde de görülmüştür. Bu olayın nedeni, pişirme süresinin ve sıcaklığın artışı ile siyah çözeltinin asiditesinin artması ve sonuçta lignin kondenzasyon reaksiyonlarının başlamasına, ayrıca çözeltinin elektrolitik dengesinin bozulması ile kolloidal parçacıklar halinde pişirme çözeltisine geçen ligninin tekrar lifler üzerine tespit olmasından kaynaklanmaktadır (28), (76).

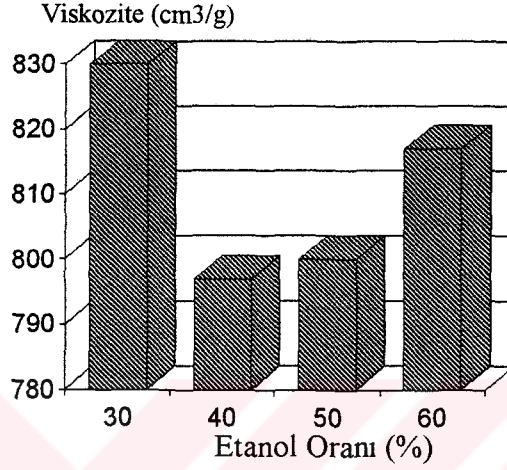
4.2.1.3. Pişirme Koşullarının Viskozite Üzerine Etkisi

Buğday saplarından farklı pişirme koşullarında elde edilen organosolv hamurların viskozite değerleri Tablo 8'de verilmiştir. Aşağıda pişirme koşulları olan etanol oranı, pişirme süresi ve pişirme sıcaklığı değişkenlerinin viskozite üzerine olan etkisi incelenmiştir.

4.2.1.3.1. Etanol Oranının Viskozite Üzerine Etkisi

Tablo 8 ve Şekil 8'de görüldüğü gibi viskozite değeri pişirme süresi ve sıcaklığı sabit tutulduğunda etanol oranının % 30'dan % 40'a çıkarılması ile olumsuz yönde; % 40'ın üzerine çıkarıldığında ise olumlu yönde etkilenmektedir. % 30 etanol ile yapılan pişirmelerde etanol konsantrasyonunun düşük oluşu nedeniyle delignifikasyon daha ılımlı cereyan etmiştir. Bunun, siyah çözelti pH'sının 5 civarında kalışından anlamak mümkündür. Diğer

tarafından etanol oranının % 60'a çıkarılması durumunda yine alkolün karbonhidratları koruyucu etkisi nedeniyle pH 5.2. civarında kalmış olup yine ılımlı bir pişirme söz konusudur. Ancak % 40 ve % 50 etanol oranında gerek delignifikasyon gerekse karbonhidrat bozunma reaksiyonları artmakta, dolayısıyla hamurun DP'si, buna bağlı olarak da viskozitesi azalmaktadır.

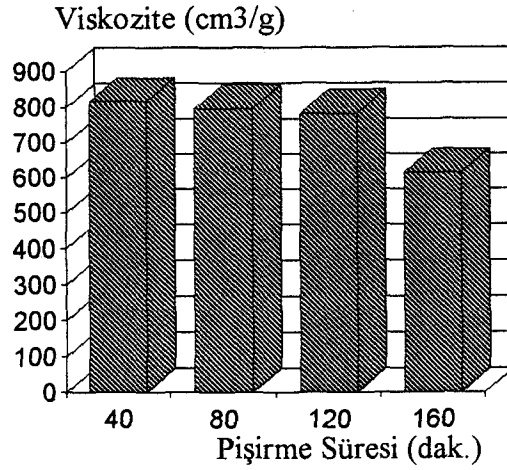


Şekil 8. Etanol Oranının Viskozite Üzerine Etkisi (pişirme süresi 80 dakika, sıcaklık 180 °C olarak sabit alınmıştır)

Buğday samanının alkol-su ortamında pişirilmesinde verim, delignifikasyon ve viskozite açısından en uygun pişirme koşulu % 50 etanol kullanılarak 170 °C gibi daha düşük sıcaklıkta 180 dakika gibi uzun reaksiyon süresi içerisinde (12 nolu pişirme) gerçekleştirilmiştir. Hamur viskozitesi açısından % 40 etanol kullanılarak 170 °C sıcaklık ve 80 dakika reaksiyon süresinde de olumlu sonuçlar alınmış, ancak verim ve delignifikasyon bakımından pişirme ortamının daha az seçici olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2.1.3.2. Pişirme Süresinin Viskozite Değeri Üzerine Etkisi

Etanol oranı % 40, pişirme sıcaklığı ise 180 °C olarak sabit tutularak pişirme süresi 40, 80, 120 ve 160 dakika olarak arttırıldığında viskozite değerinde görülen değişim Şekil 9'da verilmiştir.

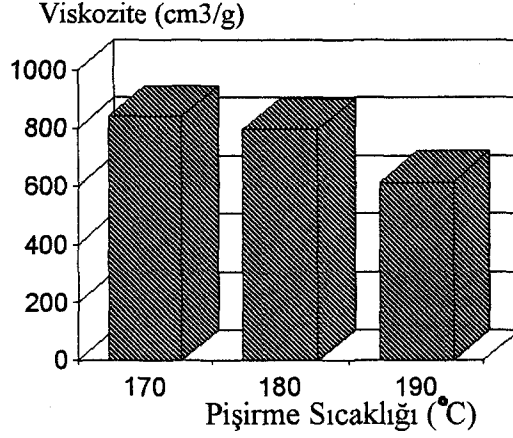


Şekil 9. Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi (Etanol oranı % 40, pişirme sıcaklığı ise 180 °C olarak sabit tutulmuştur)

Şekilden anlaşılacağı üzere, pişirme süresinin artırılmasının viskozite değeri üzerine olumsuz etkisi bulunmaktadır. 180 °C pişirme sıcaklığında 160 dakika gibi uzun reaksiyon süresi içerisinde hamurun viskozitesi dikkate değer oranda düşmektedir. Benzer sonuçlar Paszner ve arkadaşları tarafından da belirlenmiştir (28).

4.2.1.3.3. Pişirme Sıcaklığının Viskozite Üzerine Etkisi

Tablo 8 ve Şekil 10'da görüldüğü gibi % 40 etanol oranında pişirme süresi 80 dakikada tutularak sıcaklığın 170, 180 ve 190 °C olarak değiştirilmesi halinde en yüksek viskozite değerine 170 °C sıcaklıktaki pişirmelerde ulaşılmıştır. Sıcaklığın 180 °C ve 190 °C'ye çıkarılması ile 170 °C'ye göre sırasıyla 45 cm³/g ve 225 cm³/g arasında bir azalma meydana gelmektedir. Görüldüğü gibi, 190 °C pişirme sıcaklığında anormal viskozite düşmesi gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıkta pH'nın kontrolü çok zor olduğundan pH tamponlayıcı özellikte kimyasal maddeler kullanılmadıkça 190 °C gibi yüksek sıcaklıkta çalışmanın viskozitenin düşmesine neden olacağı ortaya çıkmıştır.



Şekil 10. Pişirme Sıcaklığının Viskozite Üzerine Etkisi (Etanol oranı % 40 ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit tutulmuştur)

Hamurun viskozitesi üzerine pişirme süresi ve sıcaklığın etkisi geleneksel yöntemlerle (sülfite ve kraft) benzerlik göstermekte olup, her iki değişkenin artışı ile viskozite olumsuz yönde etkilenmektedir. Seyreltik alkali ile hamurun yıkanmasının viskoziteyi olumsuz yönde etkilemediği görülmüştür. Dolayısıyla, seyreltik alkali yıkanmasında alkalinin ekseriyetinin alkalide çözünebilen organosolv lignin tarafından tüketildiği ve selülozun alkaliden fazlaca etkilenmediği, ancak bir miktar düşük polimerizasyon derecesi ve alkalide kolay hidrolize olabilen hemiselülozları da çözdüğü açıktır (62).

4.2.2. Etanol-Su Pişirmelerinden Elde Edilen Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi ve Değerlendirilmesi

Etanol-su yönteminde etanol oranı, pişirme süresi ve pişirme sıcaklığı değiştirilerek yapılan 18 adet pişirmeden elde edilen hamurlardan yapılan test kağıtlarının 50 SR° serbestlik derecesindeki kopma uzunlukları, patlama indisleri, yıtılma indisleri ve parlaklık değerlerinin ortalamaları Tablo 9'da topluca verilmiştir.

4.2.2.1. Pişirme Koşullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Tablo 9'da görüleceği üzere etanol-su yönteminde etanol oranı, pişirme süresi ve pişirme sıcaklıkları değiştirilerek yapılan 18 adet pişirmeden elde edilen hamurlardan yapılan test kağıtlarının 50 SR° serbestlik derecesindeki kopma uzunlukları görülmektedir.

Tablo 9 : Değiştirilen Pişirme Koşullarından Elde Edilen Etanol-Su Hamurlarının 50 SR°'sindeki Bazı Fiziksel ve Optik Özellikleri

Etanol Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak.)	Parlaklık (R [∞])	Kopma uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa.m ² /g)	Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)
30	180	80	14.4	3.5	1.6	6.5
40	170	40	17.3	4.6	2.5	6.5
40	170	80	16.3	5.1	2.3	6.5
40	170	120	15.5	4.8	1.7	5.2
40	180	40	13.4	3.8	2.1	7.1
40	180	80	15.9	4.3	1.8	5.8
40	180	120	15.6	4.6	1.8	5.3
40	180	160	19.6	2.1	0.6	3.8
40	190	80	18.4	2.5	0.7	4.8
50	170	80	17.5	5.4	1.8	5.9
50	170	120	16.8	5.7	2.1	6.7
50	170	160	15.9	2.3	2.1	7.8
50	180	40	18.5	4.1	2.3	6.4
50	180	80	14.3	5.7	1.3	5.8
50	180	120	15.7	3.5	1.3	5.4
60	170	120	15.0	4.1	1.6	4.9
60	180	80	18.5	4.5	1.9	6.5
60	180	120	14.4	4.7	1.9	5.7

4.2.2.1.1. Etanol Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Kopma uzunluğu üzerine değişen etanol oranının etkisinin belirgin olup olmadığını tespit etmek için daha önce belirtildiği gibi pişirme süresi 80 dakika, pişirme sıcaklığı 180 °C olarak sabit tutulup etanol oranı % 30, % 40, % 50 ve % 60 olarak değiştirildiğinde elde edilen hamurlardan yapılan deneme kağıtları üzerinde belirlenen kopma uzunluklarına ait değerlere uygulanan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 10' da verilmiştir.

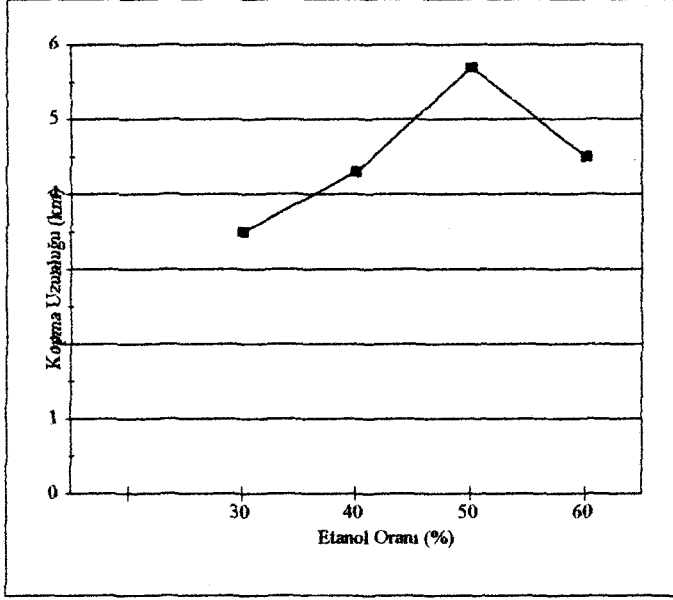
Tablo 10 : Kopma Uzunluğu Üzerine Etanol Oranı, Pişirme Süresi, Pişirme Sıcaklığının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi

	Varyans Analizi						DUNCAN TESTİ					
	Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. derecesi	Kareler ort.	F tablo $\alpha=5\%$	F hesap						
E T A N O L	G.arası	12.98	3	4.32	2.84	141.0						
	G.içi	1.35	44	0.03			%50	%60	%40	%30		
	Genel	14.33	47	-			%50	5.65		5	5	5
							%60	4.54			0	5
							%40	4.52				5
							%30	3.53				
S Ü R E	G.arası	53.82	3	17.94	2.84	338.01						
	G.içi	2.33	44	0.05			120'	80'	40'	160'		
	Genel	56.15	47	-			120'	4.60		0	5	5
							80'	4.59			5	5
							40'	3.82				5
							160'	2.08				
S I C A K L I K	G.arası	41.84	2	20.92	3.32	831.92						
	G.içi	0.83	33	0.02								
	Genel	42.68	35	-			170°C	180°C	190°C			
							170°C	5.08			5	5
							180°C	4.33				5
							190°C	2.51				

Tablodan görüldüğü gibi değiştirilen etanol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi sonucunda etanol oranının kopma uzunluğu üzerindeki etkisinin belirgin olduğu anlaşılmıştır ($P \leq 0.05$).

Duncan testi sonucu irdelendiğinde kopma uzunlukları bakımından % 50 ile 60, % 50 ile 40, %50 ile 30, % 60 ile 30, % 40 ile 30 etanol oranları uygulanarak yapılan denemeler arasındaki farkın istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin olduğu, ancak % 40 ile 60 etanol oranları arasındaki farkın ise belirgin olmadığı bulunmuştur.

Şekil 11'de görüldüğü gibi etanol oranının artırılmasıyla kopma uzunluğunda % 50 etanol oranına kadar artış olduğu ve bu oranın artırılması ile kopma uzunluğu tekrar azalmaya başlamaktadır.



Şekil 11. Etanol Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi (Pişirme sıcaklığı 180 °C, pişirme süresi 80 dakika olarak sabit alınmıştır)

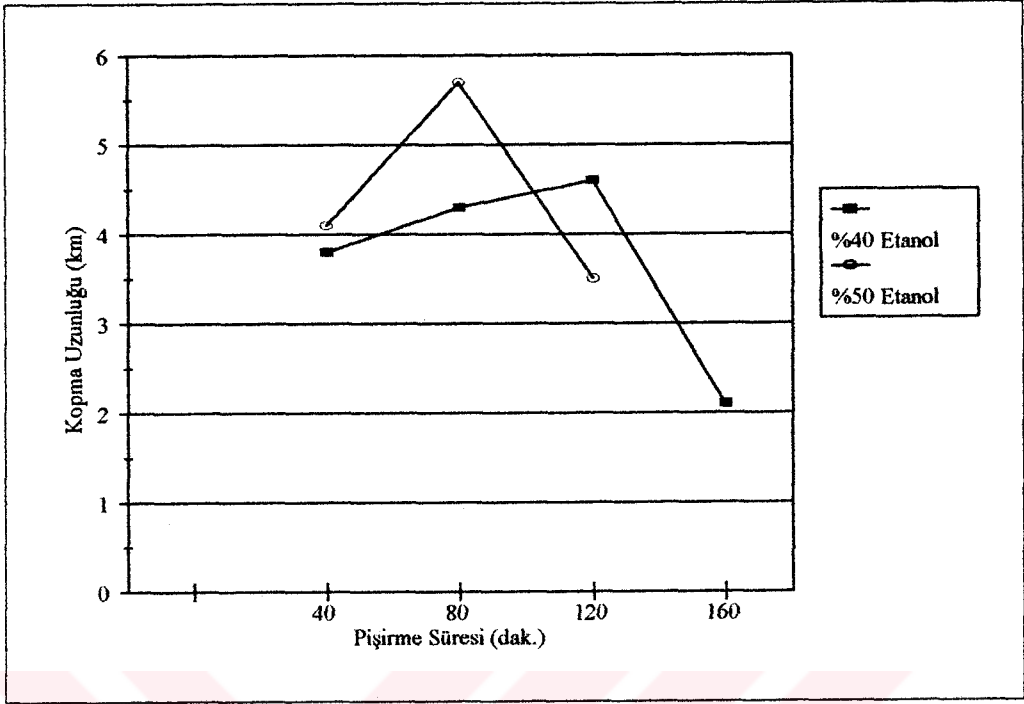
4.2.2.1.2. Pişirme Süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Kopma uzunluğu üzerine değişen pişirme süresinin etkisinin belirgin olup olmadığını tespit etmek için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10'da görüleceği gibi, değiştirilen pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi sonucunda pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerindeki etkisinin belirgin olduğu anlaşılmıştır ($P \leq 0.05$).

Duncan testi sonucu incelendiğinde kopma uzunlukları bakımından, 120 ile 40 dakika, 120 ile 160 dakika, 40 ile 80 dakika, 40 ile 160 dakika, 80 ile 160 dakikalık pişirme süreleri uygulanarak yapılan denemeler arasındaki farkın istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin olduğu, ancak 120 dakika ile 80 dakikalık pişirme süreleri arasındaki farkın ise % 5 yanılma olasılığı için belirgin olmadığı anlaşılmıştır.

Şekil 12'de görüldüğü gibi pişirme süresi artırıldığında % 40 sabit etanol oranında kopma uzunluğu 120 dakikalık pişirmelerde; % 50 sabit etanol oranında ise 80 dakikalık pişirmelerde maksimuma erişmektedir. Pişirme süresinin uzatılmasıyla kopma uzunluğunda görülen düşüşe muhtemelen viskozite değerinde görülen ciddi düşüşler neden olmaktadır.



Şekil 12. Pişirme Süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi (Pişirme sıcaklığı 180 °C’de sabit tutulmuştur)

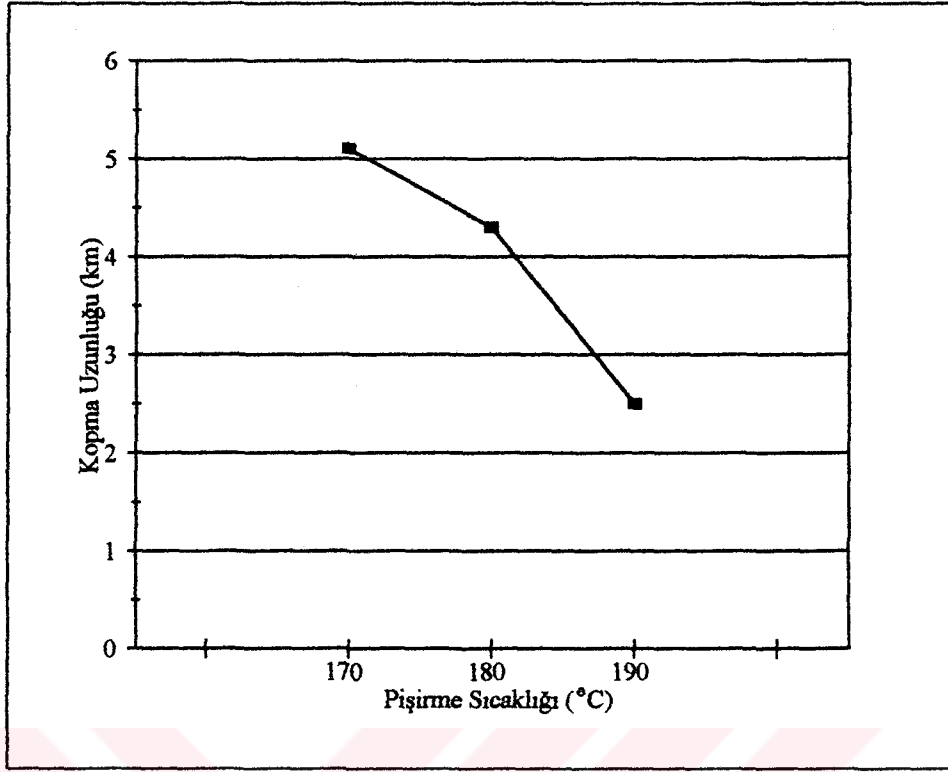
4.2.2.1.3. Pişirme Sıcaklığının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Değişen pişirme sıcaklığının kopma uzunluğu üzerine etkisinin belirgin olup olmadığını tespit etmek için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 10’da verilmiştir.

Tablo 10’da görüleceği gibi, pişirme sıcaklığının değiştirilmesiyle kopma uzunluğu belirgin bir farklılık göstermektedir.

Duncan testi sonucu irdelendiğinde kopma uzunluğu bakımından 170 ile 180 °C, 170 ile 190 °C, 180 ile 190 °C pişirme sıcaklıkları uygulanarak yapılan denemeler arasındaki fark istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur.

Şekil 13’te görüldüğü gibi sıcaklık artırıldıkça kopma uzunluğu düşmektedir. Özellikle 180 °C pişirme sıcaklığının üzerinde kopma uzunluğunda ani düşüşler görülmüş olup, bunun muhtemel nedeni, sıcaklık artışına paralel olarak hamur viskozitesinde görülen ani düşümlere bağlanabilir.



Şekil 13. Pişirme Sıcaklığının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi (Etanol oranı % 40 ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit tutulmuştur)

4.2.2.2. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Tablo 9’da görüleceği üzere etanol-su yönteminde etanol oranı, pişirme süresi ve pişirme sıcaklıkları değiştirilerek yapılan 18 adet pişirmeden elde edilen hamurlardan yapılan test kağıtlarının 50 SR° serbestlik derecesindeki patlama indisleri görülmektedir.

4.2.2.2.1. Etanol Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Patlama indisi üzerine değişen etanol oranının etkisinin belirgin olup olmadığı tespit etmek için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 11’de verilmiştir.

Tablo incelendiğinde, etanol oranının değiştirilmesiyle patlama indisi değerlerinde % 5 yanılma olasılığı sınırında gruplar arasında belirgin bir farkın olduğu görülmüştür ($P \leq 0.05$).

Uygulanan Duncan testi sonucu incelendiğinde patlama indisleri bakımından % 50 ile 60, % 50 ile 40, % 50 ile 30, % 30 ile 60, % 30 ile 40 etanol oranları uygulanarak yapılan

denemeler arasındaki farkın istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin olduğu ancak, % 40 ile 60 etanol oranları arasındaki farkın ise belirgin olmadığı bulunmuştur.

Tablo 11 : Patlama İndisi Üzerine Etanol Oranı, Pişirme Süresi, Pişirme Sıcaklığının Etkisini Göstren Varyans Analizi ve Duncan Testi

	Varyans Analizi						DUNCAN TESTİ				
	Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. derecesi	Kareler ort.	F tablo $\alpha=5\%$	F hesap					
E T A N O L	G.arası	1.58	3	0.52	2.84	21.98					
	G.içi	1.05	44	0.02			%50	%60	%40	%30	
	Genel	2.62	47	-			%50	2.13	5	5	5
							%60	1.88		0	5
							%40	1.78			5
%30	1.63										
S Ü R E	G.arası	16.07	3	5.35	2.84	295.46					
	G.içi	0.80	44	0.01			40'	80'	120'	160'	
	Genel	16.87	47	-			40'	2.10	5	5	5
							80'	1.78		0	5
							120'	1.78			5
160'	0.60										
S I C A K L I K	G.arası	17.20	2	8.60	3.32	671.05					
	G.içi	0.42	33	0.01			170°C	180°C	190°C		
	Genel	17.62	35	-			170°C	2.30		5	5
							180°C	1.78			5
							190°C	0.65			

Tablo 9 irdelendiğinde pişirme sıcaklığı 180 °C ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit alındığında % 30, % 40 ve % 60 etanol oranlarında patlama indisi değerleri birbirine çok yakın, ancak, % 50 etanol oranında ise patlama indisi değerinin daha düşük olduğu görülmüştür.

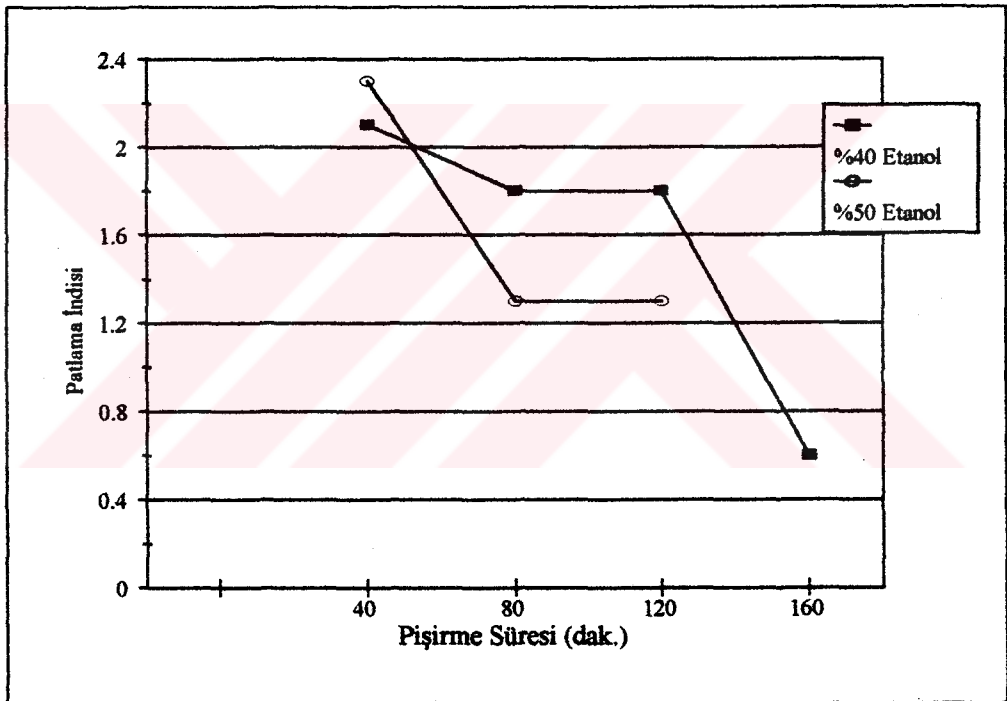
4.2.2.2.2. Pişirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Patlama indisi üzerine değişen pişirme süresinin etkisinin berlign olup olmadığını tespit etmek için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11 incelendiğinde değiştirilen pişirme süresinin patlama indisi üzerinde gösterdiği farklılığın % 5 yanılma olasılığı sınırında belirgin olduğu ortaya çıkmıştır.

Uygulanan Duncan testi sonucu incelendiğinde patlama indisleri bakımından 40 ile 80 dakika, 40 ile 120 dakika, 40 ile 160 dakika, 80 ile 160 dakika, 120 ile 160 dakikalık pişirme süreleri uygulanarak yapılan denemeler arasındaki fark istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin olduğu, ancak 80 dakika ile 120 dakikalık pişirme süreleri arasındaki farkın % 5 yanılma olasılığı için belirgin olmadığı anlaşılmıştır.

Şekil 14 değerlendirilecek olursa, % 40 etanol oranında ve arttırılan pişirme süresinde patlama indisi düşmekte ve 120 dakikalık pişirme süresinden sonra patlama indisinde ani bir düşüş görülmektedir. Yine % 50 etanol oranında arttırılan pişirme süresinde patlama indisinin düştüğü görülmektedir.



Şekil 14. Pişirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi (Pişirme sıcaklığı 180 °C sabit alınmıştır)

4.2.2.2.3. Pişirme Sıcaklığının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

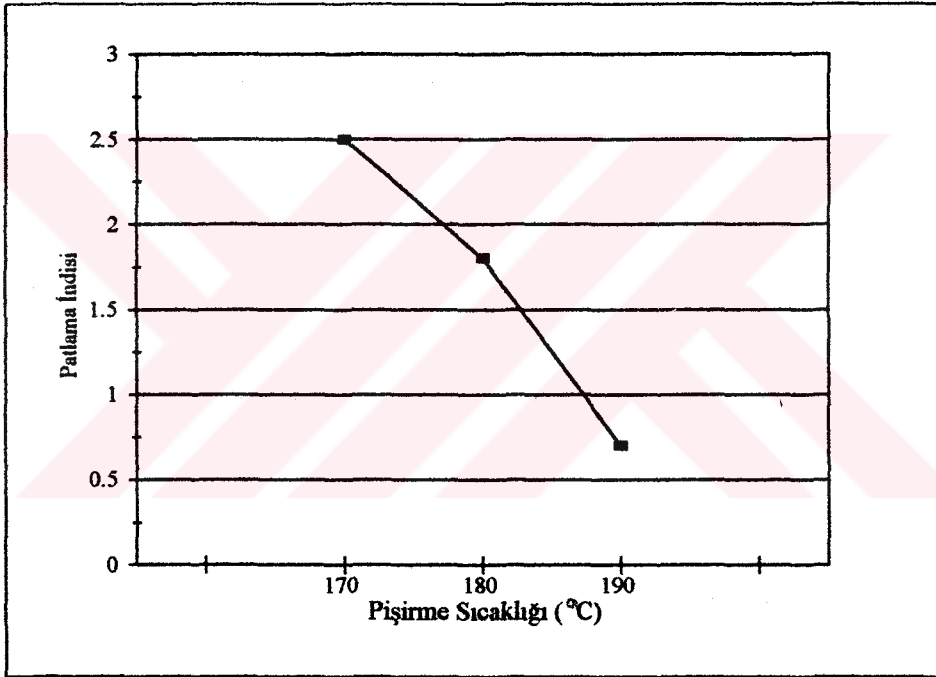
Değişen pişirme sıcaklığının patlama indisi üzerine etkisinin belirgin olup olmadığını tespit etmek için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11'de görüldüğü gibi, değişen pişirme sıcaklığının patlama indisi üzerine

etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi sonucunda pişirme sıcaklığının patlama indisi üzerindeki etkisinin belirgin olduğu anlaşılmıştır.

Duncan testi sonucu incelendiğinde patlama indisi bakımından 170 ile 180 °C, 170 ile 190°C, 180 ile 190 °C pişirme sıcaklıkları uygulanarak yapılan denemeler arasındaki fark istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur.

Şekil 15’de görüleceği üzere % 40 etanol oranında ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit tutulduğunda pişirme sıcaklığının artırılması ile patlama indisi düşmekte, özellikle sıcaklığın 190 °C’ye çıkarılmasında hızlı bir düşüş görülmektedir.



Şekil 15. Pişirme Sıcaklığının Patlama İndisi Üzerine Etkisi (Etanol oranı % 40 ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit tutulmuştur)

4.2.2.3. Pişirme Koşullarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Pişirme koşulları değiştirilerek elde edilen etanol-su hamurlarından elde edilen test kağıtlarının 50 SR°’indeki yırtılma indisi değerleri Tablo 9’da verilmiştir.

4.2.2.3.1. Etanol Oranının Yırılma İndisi Üzerine Etkisi

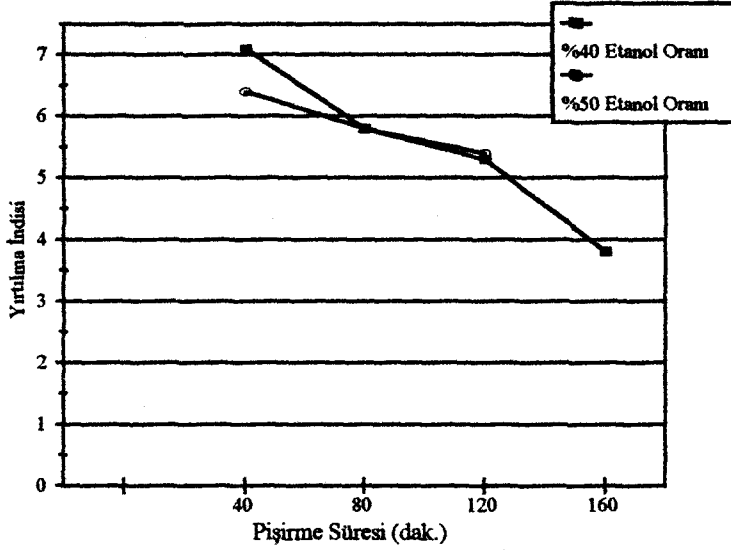
Değişen etanol oranının yırılma indisi üzerine etkisinin belirgin olup olmadığını tespit etmek için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12’de görüldüğü gibi, değiştirilen etanol oranının yırılma indisi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi sonucunda etanol oranının yırılma indisi üzerindeki etkisinin belirgin olmadığı anlaşılmıştır ($P \leq 0.05$).

Tablo 12 : Yırılma İndisi Üzerine Etanol Oranı, Pişirme Süresi, Pişirme Sıcaklığının Etkisini Göstren Varyans Analizi ve Duncan Testi

	Varyans Analizi						DUNCAN TESTİ					
	Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. derecesi	Kareler ort.	F tablo $\alpha=5\%$	F hesap						
E T A N O L	G.arası	1.40	3	0.46	3.86	3.798						
	G.içi	1.09	9	0.12			%60	%30	%50	%40		
	Genel	2.49	12	-			%60	6.46		0	0	0
							%30	6.46			0	0
							%50	5.82				0
%40	5.79											
S Ü R E	G.arası	16.71	3	5.57	4.07	27.61						
	G.içi	1.61	8	0.20			40'	80'	120'	160'		
	Genel	18.33	11	-			40'	7.06		5	5	5
							80'	5.80			0	5
							120'	5.33				5
160'					3.76							
S I C A K L I K	G.arası	5.31	2	2.65	4.74	25.40						
	G.içi	0.73	7	0.10			170°C	180°C	190°C			
	Genel	6.04	9	-			170°C	6.54			5	5
							180°C	5.80				5
							190°C	4.80				

Şekil 16’da görüldüğü gibi pişirme sıcaklığı 180 °C sabit tutulup ve pişirme süresi artırılırsa % 40 ve % 50 etanol oranlarında yırılma indisi değerleri azalan bir seyir göstermekle birlikte eğrilerin eğimleri birbirine çok yakındır.



Şekil 16. Etanol Oranı ve Piştirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi (piştirme sıcaklığı 180 °C’de sabit tutulmuştur)

4.2.2.3.2. Piştirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Yırtılma indisi üzerine değişen piştirme süresinin etkisinin belirgin olup olmadığı tespit için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12’de görüleceği gibi, değiştirilen piştirme süresinin yırtılma indisi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi sonucunda piştirme süresinin yırtılma indisi üzerindeki etkisinin belirgin olduğu anlaşılmıştır.

Duncan testi sonucunda yırtılma indisi bakımından 40 ile 80 dakika, 40 ile 120 dakika, 40 ile 160 dakika, 80 ile 160 dakika, 120 ile 160 dakikalık piştirme süreleri uygulanarak yapılan denemeler arasındaki farkın istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin olduğu, ancak, 80 ile 120 dakikalık piştirme süreleri arasındaki farkın % 5 yanılma olasılığı için belirgin olmadığı anlaşılmıştır.

Şekil 16’da görüldüğü gibi piştirme sıcaklığı 180 °C olarak sabit tutulup artan piştirme sürelerinde yırtılma indisi değerlerinin hemen hemen birbirine yakın olduğu görülmüştür.

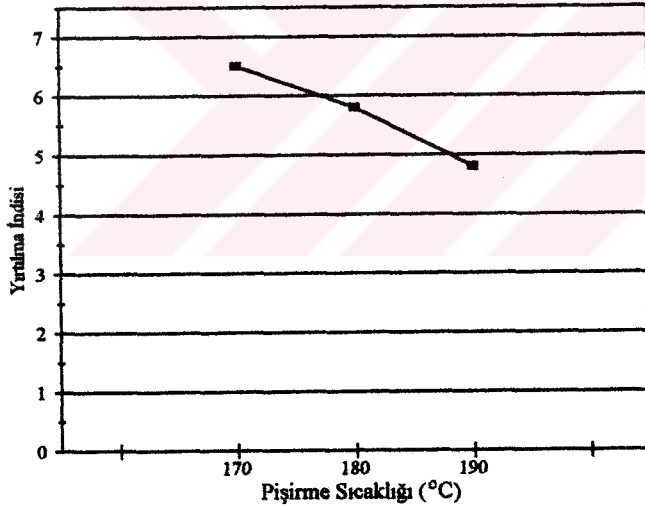
4.2.2.3.3. Pişirme Sıcaklığının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Yırtılma indisi üzerine değişen pişirme sıcaklığının etkisinin belirgin olup olmadığını tespit etmek için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12’de görüldüğü gibi, değişen pişirme sıcaklığının yırtılma indisi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi sonucunda pişirme sıcaklığının yırtılma indisi üzerindeki etkisinin belirgin olduğu anlaşılmıştır.

Duncan testi sonucu incelendiğinde yırtılma indisi bakımından 170 ile 180 °C, 170 ile 190°C, 180 ile 190 °C pişirme sıcaklıkları uygulanarak yapılan denemeler arasındaki fark istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur.

Şekil 17’de görüleceği üzere % 40 etanol oranında ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit alınıp, pişirme sıcaklığı artırıldığında yırtılma indisinde bir azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 17. Pişirme Sıcaklığının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi (Etanol oranı % 40 ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit alınmıştır)

4.2.2.4. Pişirme Koşullarının Parlaklık Üzerine Etkisi

Pişirme koşulları değiştirilerek elde edilen etanol-su hamurlarından elde edilen test kağıtlarının 50 SR°’indeki parlaklık değerleri Tablo 9’da verilmiştir.

4.2.2.4.1. Etanol Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Değişen etanol oranının parlaklık üzerine etkisinin belirgin olup olmadığını tespit etmek için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 13'te verilmiştir.

Tablo 13'te görüldüğü gibi, değiştirilen etanol oranının parlaklık üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi sonucunda etanol oranının parlaklık üzerine etkisinin belirgin olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 13 : Parlaklık Üzerine Etanol Oranı, Pişirme Süresi, Pişirme Sıcaklığının Etkisini Göstren Varyans Analizi ve Duncan Testi

	Varyans Analizi						DUNCAN TESTİ				
	Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. derecesi	Kareler ort.	F tablo $\alpha=5\%$	F hesap					
E T A N O L	G.arası	81.36	3	27.12	3.01	59.23					
	G.içi	10.98	24	0.45			%60	18.5	5	5	5
	Genel	92.34	27	-			%40	15.9		5	5
							%30	14.4			0
							%50	14.3			
S Ü R E	G.arası	132.90	3	44.29	3.01	235.95					
	G.içi	4.50	24	0.18			160'	19.5	5	5	5
	Genel	137.40	27	-			80'	15.9		0	5
							120'	15.6			5
							40'	13.4			
S I C A K L I K	G.arası	25.05	2	12.52	3.55	68.50					
	G.içi	3.29	18	0.18			190°C	18.4	5	5	
	Genel	28.34	20	-			170°C	16.3		0	
							180°C	14.3			

Duncan testi sonucu irdelendiğinde parlaklık bakımından % 40 ile 60, % 30 ile 60, % 50 ile 60, % 30 ile 40, % 40 ile 50 etanol oranları uygulanarak yapılan denemeler arasındaki farkın istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin olduğu, ancak, % 30 ile 50 etanol oranları arasındaki farkın ise belirgin olmadığı bulunmuştur.

Tablo 9’da görüleceği gibi pişirme sıcaklığı 180 °C ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit alındığında etanol oranının artırılmasıyla genel olarak parlaklığın arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte % 50 etanol oranında bir düşüş olmakta, % 60 etanol oranına çıkarıldığında tekrar parlaklık değerinin yükseldiği görülmektedir.

4.2.2.4.2. Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi

Pişirme süresinin parlaklık üzerine etkisinin belirgin olup olmadığını tespit için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 13’te verilmiştir.

Tablo 13’e göre pişirme süresinin değişimi ile parlaklık değerinde meydana gelen değişimin istatistiksel anlamda önemli olduğu anlaşılmıştır ($P \leq 0.05$).

Duncan testi sonucunda parlaklık bakımından 80 ile 160 dakika, 120 ile 160 dakika, 40 ile 80, 40 ile 120 dakika, 40 ile 160 dakikalık pişirme süreleri uygulanarak yapılan denemeler arasındaki farkın istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin olduğu, ancak 80 ile 120 dakikalık pişirme süreleri arasındaki farkın % 5 yanılma olasılığı için belirgin olmadığı bulunmuştur.

Tablo 9 irdelendiğinde pişirme süresinin artırılmasıyla etanol oranı % 40 ve pişirme sıcaklığı 180 °C olarak sabit tutulduğu pişirmelerde parlaklığın artan bir süreç izlediği görülmektedir.

4.2.2.3.3. Pişirme Sıcaklığının Parlaklık Üzerine Etkisi

Parlaklık üzerine değişen pişirme sıcaklığının etkisinin belirgin olup olmadığını tespit etmek için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 13’te verilmiştir.

Tablo 13’te görüldüğü gibi, etanol oranı % 40 ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit tutulup, pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C ve 190 °C olarak değiştirildiğinde belirlenen parlaklık değerleri arasında istatistiksel açıdan önemli bir fark bulunmaktadır ($P \leq 0.01$).

Duncan testi sonucunda parlaklık bakımından 170 ile 190°C, 180 ile 190 °C pişirme sıcaklıkları uygulanarak yapılan denemeler arasındaki farkın istatistiksel anlamda % 5 yanılma olasılığı için belirgin olduğu, ancak, 170 ve 180 °C sıcaklık arasındaki farkın % 5 yanılma olasılığı için belirgin olmadığı bulunmuştur. Etanol oranı % 40 ve pişirme süresi 80 dakika olarak sabit alındığında artan pişirme sıcaklığında 170 ve 180 °C’lerde parlaklıklar

hemen hemen aynı, ancak 190 °C’de parlaklık değerinde daha yüksek bir artış olduğu Tablo 9’da görülmektedir.

4.3. BUĞDAY SAMANINDAN DEĞİŞİK YÖNTEMLERLE ELDE EDİLEN HAMURLARIN ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Değişik pişirme yöntemleriyle buğday saplarını kullanarak daha önceki çalışmalarda belirlenen benzer kappa numarasında elde edilen hamurların bazı özellikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 14’te toplu olarak verilmiştir.

Tablo 14 : Buğday Saplarından Çeşitli Yöntemlerle Benzer Kappa Numarasında Elde Edilen Hamurların Bazı Özelliklerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi

Hamur Türü	Soda-Oksijen	Kireç-Soda-Oksijen	ASAE**	Soda-Hava	Etanol-Su
Verim	39	54.5	59	42	48
Kappa Numarası	41	42	45	39	43
Viskozite	-	546	1157	680	849
Kopma uzunluğu*	5.8	4.2	7.5	5.6	5.7
Patlama indisi*	3.7	2.2	4.0	2.6	2.1
Yırtılma indisi*	6.5	3.8	5.1	6.3	6.7
Parlaklık*	56	21	48	53	17
Literatür	55	77	66	78	Tespit

Verim (%), kopma uzunluğu (km), patlama indisi (Kpa.m²/g), yırtılma indisi (mN.m²/g)

* 50 SR° serbestlik derecelerinde belirlenmiştir

** ASAE : Alkali-Sülfite-Antrakininon-Etanol

Tabloda görüleceği üzere benzer kappa numarasında elde edilen hamurların özellikleri incelendiğinde etanol-su yöntemi ile elde edilen hamurun elenmiş verimi % 48 değeriyle Soda-Oksijen ve Soda-Hava yöntemiyle elde edilen hamurun elenmiş veriminden daha yüksektir. Kireç-Soda-Oksijen hamurları içerisinde önemli miktarda kireç kaldığı dikkate alındığında, yalnızca alkali-sülfite-antrakininon-etanol (ASAE) hamurlarından daha düşük verime sahip olduğu anlaşılacaktır.

Etanol-su yöntemiyle elde edilen hamurun viskozite değeri ASAE yöntemiyle elde edilen hamurun viskozitesinden daha düşük, soda-hava ve kireç-soda-oksijen yöntemiyle elde edilen hamurun viskozite değerinden ise daha yüksektir.

Buğday samanından 5 ayrı yönteme göre elde edilen hamurların fiziksel özellikleri birbiriyle karşılaştırıldığında etanol-su ortamında pişirilen hamurların alkalen ortamda pişirilen diğer hamur türlerine göre hiç de düşük değerler göstermediği ortaya çıkmıştır. Ancak diğer hamur türlerine göre saman etanol-su hamurlarının en belirgin dezavantajı hamur parlaklığının düşük olmasıdır. Ancak, alkalen koşullarda elde edilen hamurlarla (sülfat ve soda) karşılaştırıldığında organosolv hamurların ağartmaya daha olumlu karşılık verdiği, özellikle oksijen takviyeli alkali ekstraksiyon  n işlemi ile hamurun direnç özellikleri düşmeden % 70-80 delignifikasyonun sağlanabildiği bildirilmektedir (24).



5. SONUÇLAR

Son yıllarda kağıt endüstrisinde odun hammaddesi kaynağının kıtlığı söz konusu olduğundan, alternatif bir selüloz kaynağı olan yıllık bitki saplarının kağıt endüstrisinde değerlendirilmesinin hammadde probleminin çözülmesinde hatırı sayılır bir rol oynayacağı ortadadır. Bu düşünceler göz önüne alınarak, bu çalışmada, yıllık bitkiler içerisinde dünyada en fazla üretimi yapılan buğday saplarından, diğer yöntemlere alternatif olarak etanol-su yöntemi ile kağıt hamuru üretim koşulları araştırılmıştır.

Buğday saplarından etanol-su yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde en uygun pişirme koşullarını belirlemek amacıyla, İrdeleme ve Değerlendirme bölümünde ayrıntılı olarak incelenen pişirme koşullarının hamur özellikleri üzerine etkileri burada topluca ele alınmıştır. Bu amaçla, etanol-su pişirmesi üzerinde önemli etkisi bulunan etanol oranı, pişirme süresi, pişirme sıcaklığı gibi değişkenlerin elde edilen hamurların verimi, bazı kimyasal özellikleri ve önemli fiziksel ve optik özellikleri için en olumlu sonuçları veren değerler Tablo 15'te topluca gösterilmiştir. Tabloda gösterilen özellikler karşısındaki değerler, yapılan irdelemeler ve istatistiksel değerlendirmeler sonucunda tespit edilen en uygun koşuldur. Parantez içerisinde verilen değerler ise ikinci derecede uygun görülen sonuçlardır.

Tablo 15 : Buğday Saplarının Etanol-Su Yöntemiyle Pişirilmesinde En Uygun Koşullar

Özellikler	Etanol Oranı (%)	Pişirme Süresi (dak.)	Pişirme Sıcaklığı (°C)
Elenmiş verim	40 (50)	40 (80)	180 (170-190)
Kappa numarası	50 (40)	120 (80)	170 (180)
Viskozite	50 (40)	120-160 (80)	170 (180)
Kopma uzunluğu*	50 (40)	120 (80)	170 (180)
Patlama indisi*	50 (40-60)	40 (80)	170 (180)
Yırtılma indisi*	30-60-50 (40)	40 (80-120)	170 (180)
Parlaklık*	60 (40)	80 (120-160)	190 (170-180)
En uygun koşul	50 (40)	120-160 (40-80)	170 (180)

* İstatistiksel analizlere göre en uygun bulunan sonuçlar

Tabloya göre verim açısından en uygun etanol oranı % 40 bulunmuş olmasına rağmen gerek kappa numarası gerek viskozite bakımından % 50 etanol oranı daha uygun

gözükmektedir. Bunun yanında kopma uzunluğu, patlama indisi ve yırtılma indisi açısından % 50 etanol oranı istatistiksel değerlendirmelerin sonucuna göre de en uygun orandır.

Buğday samanının alkol-su ortamında pişirilmesinde verim, delignifikasyon, viskozite açısından en uygun pişirme koşulu % 50 etanol kullanılarak 170 °C gibi daha düşük sıcaklıkta 160 dakika gibi uzun reaksiyon süresi içinde gerçekleştirilmiştir. Özellikle yüksek sıcaklık ve uzun pişirme süresinde reaksiyon ortamında çözeltiliye geçmiş bulunan ligninin lifler üzerine yeniden çökmesi ile lifler arası bağ oluşumunun zayıfladığı ve kağıdın yırtılma direnci hariç diğer özelliklerini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.

En uygun pişirme süresi ve sıcaklığını belirlemede hamurun kalite özelliklerini en üst düzeyde tutarak kimyasal madde ve enerji tüketimi optimize edilmelidir. % 40 etanol kullanıldığında, 40 dakika gibi kısa reaksiyon süresi içinde kabul edilebilir bir hamur verimine ulaşılsa da gerek kappa numarası ve viskozite değeri gerekse fiziksel direnç özellikleri açısından % 50 etanol kullanılarak 170 °C sıcaklıkta 120 dakikalık pişirmelerden daha olumlu sonuçlar alınmıştır. Sonuçta, buğday samanından organosolv yöntemle hamur üretiminde viskozite ve hamurun direnç özellikleri açısından düşük sıcaklık, ancak uzun pişirme süresinin uygulanmasının daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir. Buğday samanından organosolv pişirme yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde pişirme çözeltilisine geçen ligninin özellikle kazanın boşaltılması sırasında çözeltilinin soğuması nedeniyle çökelti haline geldiği ve bir kısmının tekrar lifler üzerine çökelediği belirlenmiştir. Sonuçta lifler yeterince serbest hale geçtikleri halde, kappa numarası kabul edilemez şekilde yüksek bulunmuştur. Bu nedenle lifler üzerine çökelmiş bulunan lignin % 50 etanol içeren temiz pişirme çözeltilisi ile % 10 konsantrasyonda ve 100 °C'de 20 dakikalık sürelerle 3 kez yıkanmış ve ardından tam kuru hamura oranla % 3 NaOH kullanılarak % 10 hamur konsantrasyonunda 30 dakika süreyle seyreltik alkali ile yıkanmıştır. Sonuçta bu ilave işlemlerle birlikte % 100'ün üzerinde delignifikasyon oranına erişilse dahi yine de kappa numarası 40'ın altına indirilememiştir.

Yapılmış olan değerlendirmelerin sonucuna göre buğday sapsaplarından organosolv yöntemle kağıt hamuru üretiminde en uygun pişirme koşulları aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Etanol oranı : % 50

Pişirme süresi : 120-160 dakika

Pişirme sıcaklığı : 170 °C

Çözelti/sap oranı : 8/1

Bu koşullarda elde edilen hamurların bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri de aşağıdaki gibidir.

Kappa numarası	: 43
Verim (elenmiş)	: % 48
Viskozite	: 849 cm ³ /g
Kopma uzunluğu	: 5.7 km.
Patlama indisi	: 2.1 kPa.m ² /g
Yırtılma indisi	: 6.7 mN.m ² /g
Parlaklık	: 17 elrepho.

Sonuçta, buğday samanından organosolv yöntemle en uygun koşulda elde edilen hamurların, benzer kappa numarasında üretilen soda-oksijen, kireç-soda-oksijen ve soda-hava hamurlarına göre patlama indisi ve parlaklık değeri hariç denk özelliklere sahip olduğu, ancak verim ve viskozite değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

6. ÖNERİLER

Buğday samanından, pişirme çözeltisi olarak etanol-su karışımı kullanılarak, katalizör ilave edilmeden ağartılabilir özellikte kağıt hamuru üretiminin amaçlandığı bu çalışma geleneksel kağıt hamuru endüstrisine yeni bir yaklaşım sunmuştur.

Elde edilen bulgular samanın organosolv yöntemle pişirilmesinde gerek kimyasal defibrasyonun gerekse delignifikasyonun pişirme sıcaklığına oldukça bağımlı olduğu ortaya çıkmıştır. 170 °C sıcaklık, hamurun kimyasal defibrasyonu açısından kritik bir sınır olup, bu sıcaklık kademesinde hamur viskozitesinde önemli bir kayıp olmaksızın pişirme süresinin 160 dakikaya kadar çıkarılması durumunda delignifikasyonda sürekli bir artış meydana gelmektedir. Sıcaklığın 180 ve 190 °C sıcaklığa çıkarılması ile delignifikasyonda dikkate değer bir değişiklik olmamakla birlikte kimyasal defibrasyon daha kısa reaksiyon süresi içerisinde gerçekleşmiştir. Ancak, sürenin uzatılması ile pişirme ortamının pH'sı anormal düşerek, dolaylı olarak viskozite değerinde düşüş görülmüş, ayrıca çözeltiliye geçen ligninin tekrar hamur üzerine çökme tehlikesi meydana gelmiştir. Sonuçta buğday samanının etanol-su karışımı ile pişirilmesinde daha yüksek sıcaklıkta hızlı bir pişirme arzu edildiğinde pH'ı tamponlayıcı katalizör kullanma zorunluluğu vardır. Aksi takdirde hem hamur viskozitesi hem de direnç özellikleri kabul edilemez düzeyde düşmekte ve daha koyu renkli hamurlar elde edilmektedir.

Pişirme çözeltisindeki etanol oranı da diğer kritik değişkendir. Bu değerlerin % 40'ın altına düşmesi ile verim, delignifikasyon ve hamurun direnç özellikleri düşmekte; % 50'nin üstünde ise delignifikasyon reaksiyonunun hızı düşmekte olup, daha seçici bir delignifikasyon yapılsa dahi pişirme süresinin uzatılması gerekmektedir.

Laboratuvar ölçeğinde yapılan bu çalışmalar dikkate alındığında, organosolv yöntemle samandan kağıt hamuru üretiminin aşağıdaki avantajlara sahip olduğu görülmüştür:

- 1- Zayıf asidik ortamda pişirilen saman organosolv hamurları alkalen ortamda pişirilen (soda ve soda-oksijen, kireç-soda) hamurlardan daha yüksek viskozite değerine

sahiptir. Aynı delignifikasyon değerine sahip organosolv saman hamurlarının direnç özellikleri de alkalen yöntemlerle üretilen hamurlara denktir.

2- Organosolv pişirme yönteminde pişirme sonrasında elde edilen siyah çözeltiden temiz pişirme çözeltisinin hazırlanması çözücünün (etanol) buharlaştırılması ve yoğunlaştırılması ilkesine dayanır. Dolayısıyla bu işlem sırasında organosolv lignin ve çözelti fazına geçen hemiselüloz şekerleri ayrı fraksiyonlar halinde geri kazanılmakta ve bu yan ürünleri ya olduğu gibi ya da diğer ürünlerin sentezinde kullanmak mümkün olmaktadır. Elde edilen ürünlerde kükürttten ileri gelen kontaminasyonlar bulunmamaktadır.

3- Farklı bir geri kazanma sisteminin uygulanması ile özellikle yıllık bitkilerin alkali yöntemle pişirilmesinde ortaya çıkan ve geri kazanmada bazı zorluklara neden olan silis problemi tümüyle çözülmüştür.

4- Çözücünün siyah çözeltiden tümüyle geri kazanılması ve pişirmede kükürtlü bileşiklerin kullanılmaması ile kağıt hamuru endüstrisinin temel problemlerinden biri olan çevre kirlenmesi önemli ölçüde azalmıştır.

5- Ülkemizde ekin samanı potansiyeli oldukça fazla olduğundan bu kaynağın endüstride değerlendirilmesi halinde ormana olan baskılar da azalacaktır.

6- Organosolv yöntemle daha küçük kapasiteli tesislerde bile ekonomik çalışmak mümkün olduğu gerçeğinden hareketle özellikle ülkemiz özel girişimcilerinin bu konuya dikkatleri de çekilebilir.

Bu avantajlara karşın bu yöntemin bazı potansiyel sorunları da vardır. Bu sorunlar ve çözüm yolu önerileri de aşağıda sıralanmıştır.

1- Laboratuvar ölçeğinde yürütülen çalışmalarda 40 dakika gibi kısa reaksiyon süresinde bile yeterli düzeyde kimyasal defibrasyon oluşmakla birlikte kazan boşaltılırken pişirme çözeltisinin soğuması ve ligninin çökelti haline gelerek tekrar lifler üzerinde birikmesi problemi ortaya çıkmıştır. Hamur sıkıldıktan sonra üç kez temiz pişirme çözeltisi, ardından da bir kez seyreltik alkali ile yıkanma işlemi yapılırsa dahi yine de hamurun kappa numarası 40-60 gibi ağırlanabilir hamur için yüksek bir sınırdadır kalmıştır. Ancak pişirmenin çözelti sirkülasyon sistemine dayalı indirekt ısıtma sistemiyle yapılması halinde bu sorun tamamen önlenir. Bu amaçla özel dizayn edilmiş Kamyır kazanı benzeri sürekli üretim yapan kazanlar da kullanılabilir. Böylece hamur yıkama işleminin kazan içerisinde yapılması da mümkün olacaktır.

2- Pişirme sıcaklığının 180-190 °C gibi daha da yükseltilerek sürenin kısaltılması amaçlandığında gerek daha asidik pişirme ortamında hidroliz reaksiyonlarının artışı, gerekse termik hidroliz reaksiyonları sonucu viskozite ve selüloz DP'si dolayısıyla da direnç özellikleri anormal bir şekilde düşmektedir. Bu amaçla kısa süreli pişirmeler yapılacağı zaman pH'nın düşmesini önleyici bazı maddeleri (toprak alkali metal tuzları gibi) tamponlayıcı olarak kullanmak gereklidir.

3- Pişirme çözeltisinin geri kazanılması için bir destilasyon tesisine gerek vardır. Ayrıca, çevre kirliliğinin oluşmaması için elde edilecek lignin ve şeker şurubunun uygun alanlarda değerlendirilmesi zorunludur. Ligninin ve hidrolize olmuş hemiselüloz şekerlerinin yeni ürünlere dönüştürülmesi için ilave tesislere ihtiyaç vardır. En basit haliyle kuru toz halindeki lignini yakıt malzemesi olarak kullanmak mümkündür. Organosolv ligninin ayrıca yapıştırıcı ve bağlayıcı özelliğinden de yararlanılabilir. Şeker şurubu ise konsantre hale getirilerek bir çok kimyasal maddenin üretiminde kullanılabilir. Aslında bu konunun bir başka çalışma ile ele alınarak araştırılması gereklidir.

7. KAYNAKLAR

1. Kordsachia, O., Wandinger, B., Patt, R., Some Investigations an ASAM Pulping and Chlorine Free Bleaching of Eucalyptus From Spain, Holz als Roh und Werkstof, 50 (1992) 85-91.
2. Patt, R., Kordsachia, O., Schubert, H. L., Laboratory and Pilot Plant Scale ASAM Pulping of Soft and Hardwoods and Chlorine Free Bleaching of The resulting Pulps, Proc. Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compan. 2ND., 3 (1992) 56-71
3. Casey, J. P., Pulp and Paper, Vol : 1, Interscience Publissers Inc. New York 1966, 580 p.
4. Johansson, A., Aaltonen, O., Ylinen, P., Organosolv Pulping Methods and Pulping Properties, Biomass, 13 (1987) 45-65.
5. Katzen, R., Fredrickson, R., Brush, B. F., New Techniques in Pulp and Paper: The Alcohol Pulping and Recovery Process, Chem. Eng. Prog., February (1980) 62-67.
6. Aziz, S., Sarkanen, K. V., Organosolv Pulping-a Review, Tappi J., 72, 3 (1989) 169-175.
7. Nakano, J., Takatsuka, C., Dama, H., Studies on Alkali Methanol Cooking (Part 1), Japan Tappi, 30, 12 (1976) 33-38.
8. Nakano, J., Takatsuka, C., Dama, H., Studies on Alkali Methanol Cooking (Part 2), Japan Tappi, 31, 11 (1977) 43-47.
9. Marton, R., Grazow, S., Ethanol-Alkali Pulping, Tappi J., 65, 6 (1982) 103-106.
10. Edel, E., Deutsche Papierwirtschaft, 1 (1987) 62-63.
11. Patt, R., Kordsachia, O., Herstellung von Zellstoffen unter Verwendung von alkalischen Sulfitlösungen mit Zusatz von Antrachinon und Metanol, Papier, 40, 10 A (1986) 1-8.
12. Kordsachia, O., Patt, R., Untersuchungen zum Aufschluß von Buche nach dem ASAM-Verfahren und zur Bleiche der Zellstoffe in Unter schiedlichen Sequenzen, Papier, 41, 7 (1987) 340-351.
13. Winkler, A., Patt, R., Herstellung von Zellstoffen Aus vier Verschideren Holzarten nach dem ASAM-Verfahren, Holz als Roh und Werkstoff, 46 (1988) 341-345.
14. Sarkanen, K. V., Chiang V. L., Ammonium Sulphide Catalyzed Organosolv Pulping, U.S., Patent 4, 329, 200, 1982.

15. Sundquist, J., Laamanen, L., Poppius, K., Problem of Non-Conventional Pulping Processes in The Peroxyformic Acid Cooking Experiments, Paperi Ja Puu, 70, 2 (1988) 143-148.
16. April, G. C., Kamal, M. M., reddy, J. A., Bowers, G. S., Hansen, M., Delignification with Aqueous-Organic Solvents, Tappi J., 62, 5 (1979) 83-85.
17. Hansen, S. M., April, G. C., Prediction of Solvent Effect Inaqueous-Organic Solvent Delignification, American Chemical Society, 21, 621 (1982) 621-626.
18. Aranovsky, S. I., Gortner, R. A., 1936, U.S. Patent No: 2037-001.
19. Lora, J. H., Aziz, S., Organosolv Pulping A Versatila Approach to Wood Refining, Tappi Journal, 68, 8 (1985) 94-97.
20. Kleinert, T. N., Organosolv Pulping and Recovery Process, U.S. Patent No: 3585-104, 1971.
21. Kırıcı, H., Alkali-Sülfit-Antrakinin-Etanol (ASAE) Yöntemiyle Kızılcım (Pinus brutia Ten.) Odunundan Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1991.
22. Williamson, P. N., Repap's ALCELL Process: How it Works and What is Offer, Pulp and Paper, Canada, 88, 12 (1987) 47-49.
23. Myrely, R. C., Nicholson, M. D., Katzen, R., Taylor, J. M., The Forest Refinery, Chemtech, March (1981) 186-192.
24. Karl, W., ALCELL Plugged as Alternative Pulping Technology, 2000 and Beyond, (1989) 97-102.
25. Lora, J. H., Cronlund, M., Powers, J., Orlowski, F., Wu, L., A Comperative Study of Organosolv and Kraft Pulps, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vancouver B.C., August 26-30 1985, 2p.
26. Katzen, R., Brush, B. F., Kendall, E., Lora, J. H., The Alcohol Pulping and recovery Process: Chemical Engineering Aspects, A. I. Ch. E. Summer National Meeting, Seattle, Washington, August 25-29, 1985, 1-10p.
27. Pye, E. K., Walter, R., Klein, R., Lora, J. H., Crounlund, M., The ALCELL Process, Solvent Pulping-Promisess and Problems Conference Proceedings, Appleton, June 16-17 1987, 55-67.
28. Paszner, L., Cho, H. J., Organosolv Pulping: Acidic Catalyzes Options and Their Effect on Fiber Quality and Delignification, Tappi Journal, 72, 2 (1989) 135-142.
29. Korsachia, O., Patt, R., Suitability of Different Hardwoods and Non-Wood Plants for Non-Polluting Pulp Production, Biomass and Bioenergy, 1, 4 (1991) 225-231.

30. Bogomolov, B. D., Groshev, A. S., Popova, G. I., Nekrasov, V. V., Vishnyankova, A. P., Method of Delignifying Lignocellulosic Materials, USSR Pat. 672-260 (1979).
31. Bogomolov, B. D., Groshev, A. S., Popova, G. I., Vishnyankova, A. P., Wood Delignification with Tetrahydrofurfuralcohol, (1) Comparison of delignification Capacity of Tetrahydrofurfuralcohol and other organic Solvents, Khim. drev. (Riga), 4, (1979) 21-24.
32. Bogomolov, B. D., Groshev, A. S., Popova, G. I., Vishnyankova, A. P., Wood Delignification with Tetrahydrofurfuralcohol, (2), Delignification of Birch Wood, Khim. Drev. (Riga), 6, (1979) 43-46.
33. Nimz, H., Berg, A., Granzow, C., Castren, R., Acetosolv Pulping and Bleaching, VTT Symposium on Non-Waste Technology, Finland Espoo, 20-23. 6. 1988.
34. Popius, K., Sellur Valmistus Organisaatio Livattimilla, Paper and Timber, 72, (1990) 3.
35. Davis, J. L., Young, R. A., Deodhar, S. S., Organic Acid Pulping of Wood III. Acetic Acid Pulping of Spruce, J. Japan Wood Res. Soc., 32, 11 (1986) 905-914.
36. Young, R. A., Ester Pulping, A Status Report, Tappi Journal, 72, 4 (1989) 195-200.
37. Young, R. A., Keith, T., Nelson, J., Fredmann, T., Ester Pulping, Solvent Pulping-Promise and problem Conference Report, Appleton, June 16-17 1987, 28-35.
38. Popius, K., Laamanen, L., Sundquist, J., Wartiovaara, I., Kakuziomaki, S., Bleached Pulp by Peroxyacid/Alkaline Peroxide delignification, Paperi Ja Puu, 68, 2 (1986) 87-92.
39. Popius, K., Sundquist, J., Wartiovaara, I., Chemical Pulping of Birch and Pine Chips by The Three-Stage Peroxyformic Acid Method, Cellucon 88 Japan, An International Symposium on New Functionalisation developments in Cellulosics and Wood, Kyoto Japan, 28-11-1.12.1988.
40. Sundquist, J., Bleached Pulp without Sulphur Chlorine chemicals by a Peroxyacid/alkaline Peroxide Method an Overview, Paperi Ja Puu, 68, 9 (1986) 616-620.
41. Wanharanta, H., Kayppila, J., Engineering Aspects and feasibility of a Wood Pulping Process Using Battella-Geneva's Aqueous Phenol Process by Rintekno, 1985 Pulping Conference, Hollywood FL., 3-7.11.1985.
42. Feckl, J., Edel, E., Organosolv Pulping with Addition of Alkali Procedure and Product, Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, April 27-30 (1987) 369-372.
43. Aziz, S., Mc Donough, T., Solvent Pulping-Promise and Problem, Tappi J., 71, 2 (1989) 135-141.

44. Lora, J. H., Wu, C. F., Pye, E. K., Balatinecz, J. J., Characteristic of Alcell Lignin and its Potential Applications, American Chemical Society Meeting, Toronto, June 5-10 1988, 14 p.
45. FAO-1991, Türkiye ve Dünyada Buğday Ekiliş, Üretim ve Verim Durumu, 1991 Yılı İstatistik Bülteni, (Vol-4).
46. Eroğlu, H., Samandan Lif Hamuru ve Kağıt Üretiminde Karşılaşılan Sorunlar, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, 6, 1 (1983) 211-251.
47. Atchison, J. E., New developments in Non-Wood Plant Fiber Pulping-A Global Perspective, Wood and Pulping Chemistry Symposium, May 1989, New Orleans, Tappi Proceedings, 451-472.
48. Deniz, I., Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarının Ön Delignifikasyonu ve Bu İşlemin O₂-NaOH Kağıt Hamuru Üzerine Etkileri, Doktora Tezi, Trabzon, 1994.
49. Cheng, Z., Recent Developments in China Pulp and Paper Research on Wheat Straw, Straw A Valuable Raw Material, April 1993, London, Pina International, 18 p.
50. Atchison, J. E., Tappi Journal Interview, Non-Wood Fiber: Number 2, and Trying Harder, Tappi J., 71, 8 (1988) 50-54.
51. Atchison, J. E., Global Patterns In The Non-Wood Plant Fibers for Paper Grade Pulps, IIPTA Seminar, Vol. 1, 1989, New Delhi, 1-32.
52. Kün, E., Serin İklim Tahılları, İkinci Baskı, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No: 1032, Ankara 1988.
53. Zhao, X., Ödberg, L., Risinger, G., Beating of Wheat-Straw Pulp: Dissolved Corbonhyraten and Lignins, Fiber Sevelling and Fines Generation, Tappi J., 71, 1 (1992) 153-161.
54. Casey, J. P., Papermaking In: Ed. Casey, J. P., Pulp and Paper, Second Edition, Vol II, Interscience Publishers Inc., New York, 1961.
55. Eroğlu, H., O₂-NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, Trabzon, 1980.
56. Browning, B. L., Methods of Wood Chemistry, Vol : I-II, Interscience Publishers, New York, 1967, 882 pp.
57. Rydholm, S. A., Pulping Processes, Interscience Publishers, New York, 1965, 1220 pp.
58. Wise, E. L., Karl, H. L., Cellulose and Hemiselulose In Pulp and Paper Science and Technology, Vol: I, Pulp, Edited by C. Earl Libby. Mc Graw Book Co., New York, 1962.

59. E. P. F., Manipulations de Chimie Papetiere, Grenoble, 1969, 58 Pp.
60. Anonymous, TAPPI Test Methods 1992-1993, TAPPI Press Atlanta, Georgia, U.S.A., 1992.
61. Bostancı, Ş., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Genel Yayın No: 114, Fakülte Yayın No: 13, Trabzon, 1987.
62. Kırıcı, H., Bostancı, Ş., Usta, M., Buğday Saplarından (*Triticum aestivum* L.) Organosolv Pişirme Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimi, Doğa Tr. J. Agriculture and Forestry, 20 (1996) 127-133.
63. Anonymous, Scan Test Methods, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden, 1959-1973.
64. Batu, F., Uygulamalı İstatistik Yöntemler, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Genel Yayın No: 179, Fakülte Yayın No: 22, Trabzon, 1995.
65. Statgraphics, Statical Graphics System, Statistical Graphics Corporation, 1991
66. Karaoğlu, C., Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Alkali-Sülfite-Antrakinon-Etanol (ASAE) Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1994.
67. Eroğlu, H., Usta, M., Kırıcı, H., A Review of Oxygen Pulping Conditions of Some Non-Wood Plant Growing in Turkey, Tappi Pulping Conference, 1992, 215-222.
68. Öztürk, E., Pamuk (*Gospium hirsipum* (*hirsipum*) L.) Saplarından Alkali-Sülfite-Antrakinon-Etanol (ASAE) Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1995.
69. Tank, T., Enercan, S., Bostancı, Ş., Eroğlu, H., Tütün (*Nicotiana tabacum* L.) Saplarının Kağıt Yapımında Değerlendirilmesi Olanakları, TÜBİTAK ORÜTAR Ünitesi Proje No:4, 1984.
70. Bostancı, Ş., Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Sap ve Köklerinin Kağıt Endüstrisinde Değerlendirme Olanakları, Doçentlik Tezi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon, 1980, 159 s.
71. Kırıcı, H., Göl Kamışının (*Phragmites communis* L.) Lif Özellikleri ve Kimyasal Yapısı, ORENKO-93 II. Orman Ürünleri Endüstri Kongresi, 6-9 Ekim 1993, Trabzon, Bildiri Metinleri, 123-132.
72. Doğan, H., Seka'da Kenaf Çalışmaları, Seka Dergisi, 50 (1994) 18-22.
73. Mc Gee, J. K., April, G. C., Chemicals from Renewable Resources: Hemicellulose Behavior During Organosolv Delignification of Southern Yellow Pine, Chemical Engineering Communication, Vol. 19 (1982) 49-56.

74. Baumeister, M., Edel, E., Athanol-Wasser-Aufschluss, Das Papier, 34 (10 A), (1980) 9-15.
75. Sierra-Alvarez, R., Tjeerdsma, B. F., Organosolv Pulping of Poplar Wood from Short-Rotation Intensive Culture Plantations, Wood and Fiber Science, V. 27,4 (1995) 395-401.
76. Mc Donough, T. J., Solvent Pulping, The Chemistry of Organosolv Delignification, Tappi Journal, 76, 8 (1993) 186-193.
77. Yılmaz, Y., Kireç-Soda-Oksijen ve Kireç-Oksijen Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesi Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1991.
78. Uslu, M. K., Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Soda-Hava Yöntemiyle Kağıt Hamuru Elde Edilmesi Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1995.



8. EKLER

Ek Tablo 1 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerine Göre Dövme Süreleri

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR°)		
	25 ± 3	35 ± 3	50 ± 3
	Dakika	Dakika	Dakika
1	0	8	16
2	0	6	9
3	0	8	15
4	0	9	16
5	0	10	17
6	0	7	15
7	0	8	17
8	0	7	16
9	0	8	15
10	0	4	7
11	0	10	17
12	0	8	15
13	0	8	13
14	0	7	15
15	0	9	16
16	0	5	10
17	0	9	16
18	0	7	16

Ek Tablo 2 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Parlaklıkları

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR°)					
	25 ± 3		35 ± 3		50 ± 3	
	BaSO ₄ %	Standart Sapma	BaSO ₄ %	Standart Sapma	BaSO ₄ %	Standart Sapma
1	16.48	0.41	15.54	0.18	14.42	0.35
2	19.65	0.07	18.64	0.64	17.30	0.00
3	18.60	0.44	17.41	0.20	16.31	0.68
4	17.67	0.16	16.74	0.55	15.51	0.26
5	15.38	0.14	14.74	0.32	13.35	0.58
6	17.87	0.35	16.97	0.07	15.92	0.04
7	17.98	0.33	17.51	0.36	15.55	0.44
8	21.38	0.37	20.45	0.31	19.61	0.35
9	20.42	0.34	19.12	0.75	18.41	0.28
10	19.38	0.40	18.74	0.43	17.54	0.29
11	18.85	0.46	17.45	0.34	16.08	0.62
12	18.41	0.35	17.31	0.41	15.90	0.32
13	20.34	0.45	18.55	0.51	18.45	0.33
14	16.32	0.30	15.55	0.18	14.34	0.39
15	18.21	0.30	16.85	0.82	15.71	0.85
16	18.17	0.45	17.04	0.15	15.00	0.42
17	20.18	0.20	18.95	0.16	18.54	1.23
18	16.38	0.37	15.80	0.30	14.42	0.36

Ek Tablo 3 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Kopma Uzunlukları

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR°)					
	25 ± 3		35 ± 3		50 ± 3	
	Km	Standart Sapma	Km	Standart Sapma	Km	Standart Sapma
1	2.61	0.05	3.00	0.23	3.52	0.17
2	3.48	0.05	4.83	0.17	4.55	0.04
3	3.56	0.12	4.46	0.42	5.08	0.14
4	2.92	0.06	4.96	0.20	4.77	0.08
5	3.26	0.05	3.61	0.06	3.82	0.28
6	2.93	0.51	4.05	0.23	4.33	0.22
7	3.73	0.22	4.30	0.04	4.60	0.27
8	1.70	0.05	2.24	0.05	2.08	0.07
9	1.75	0.04	1.91	0.08	2.51	0.05
10	3.32	0.18	4.64	0.16	5.43	0.21
11	3.51	0.04	5.50	0.53	5.69	0.41
12	3.60	0.07	4.16	0.07	5.29	0.19
13	3.31	0.08	5.41	0.34	4.09	0.04
14	3.77	0.34	4.43	0.12	5.65	0.08
15	2.87	0.07	3.53	0.09	3.48	0.15
16	2.99	0.08	4.02	0.08	4.05	0.05
17	3.21	0.16	4.82	0.07	4.54	0.18
18	3.40	0.07	4.32	0.07	4.72	0.48

Ek Tablo 4 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Patlama İndisi

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR°)					
	25 ± 3		35 ± 3		50 ± 3	
	kPa.m ² /g	Standart Sapma	kPa.m ² /g	Standart Sapma	kPa.m ² /g	Standart Sapma
1	1.16	0.04	1.60	0.12	1.63	0.09
2	1.34	0.10	2.14	0.11	2.51	0.17
3	1.64	0.05	1.89	0.04	2.30	0.10
4	1.26	0.09	1.97	0.11	1.67	0.19
5	1.36	0.07	1.82	0.06	2.10	0.14
6	1.26	0.07	1.37	0.13	1.78	0.16
7	1.45	0.05	1.84	0.08	1.78	0.15
8	0.51	0.03	0.45	0.03	0.59	0.04
9	0.46	0.03	0.68	0.07	0.65	0.02
10	1.30	0.08	1.84	0.10	1.84	0.17
11	1.55	0.09	2.33	0.04	2.11	0.12
12	1.58	0.04	2.14	0.06	2.06	0.04
13	1.26	0.04	2.23	0.04	2.26	0.06
14	1.50	0.03	1.29	0.09	1.29	0.10
15	1.00	0.04	1.49	0.15	1.32	0.11
16	1.21	0.09	1.62	0.10	1.63	0.05
17	1.48	0.10	1.98	0.17	1.88	0.17
18	1.45	0.13	1.81	0.03	1.94	0.12

Ek Tablo 5 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Yırtılma İndisi

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR°)					
	25 ± 3		35 ± 3		50 ± 3	
	mNm ² /g	Standart Sapma	mNm ² /g	Standart Sapma	mNm ² /g	Standart Sapma
1	8.68	0.82	7.16	0.17	6.46	0.35
2	7.72	0.60	6.44	0.40	6.45	0.26
3	9.01	0.99	8.48	0.86	6.54	0.26
4	7.91	0.42	6.41	0.00	5.19	0.00
5	7.39	0.56	6.10	0.49	7.06	0.64
6	7.86	0.00	7.26	0.00	5.79	0.48
7	7.25	0.62	6.36	0.35	5.33	0.36
8	4.47	0.30	3.94	0.39	3.76	0.14
9	4.61	0.13	4.45	0.15	4.78	0.15
10	7.08	0.30	6.30	0.46	5.94	0.50
11	8.80	0.15	6.70	0.31	6.67	0.00
12	8.81	0.74	8.47	0.31	7.79	0.71
13	9.01	0.33	7.49	0.17	6.38	0.35
14	8.46	0.29	8.16	0.54	5.82	0.00
15	7.08	0.42	6.02	0.43	5.36	0.16
16	7.22	0.57	5.69	0.60	4.87	0.28
17	7.49	0.47	6.40	0.29	6.46	0.35
18	7.61	0.34	6.54	0.63	5.72	0.30

Ek Tablo 6 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerine Göre Gramajları

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR°)		
	25 ± 3	35 ± 3	50 ± 3
	g/m ²	g/m ²	g/m ²
1	69.33	65.54	64.20
2	73.91	72.40	70.05
3	70.12	71.53	68.43
4	70.38	67.64	64.26
5	67.16	63.94	60.70
6	70.66	69.49	61.81
7	76.36	66.59	61.21
8	69.39	63.88	62.80
9	72.23	67.70	65.85
10	74.93	74.23	63.88
11	72.89	68.28	62.80
12	70.06	70.19	64.01
13	67.96	63.08	63.75
14	69.52	68.94	62.03
15	63.24	60.12	59.68
16	70.06	71.75	67.83
17	69.07	69.80	63.88
18	74.07	69.52	62.25

Ek Tablo 7 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Kalınlıkları

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR°)		
	25 ± 3	35 ± 3	50 ± 3
	Mikron	Mikron	Mikron
1	117.75	100.75	98.25
2	135.50	110.88	100.75
3	120.75	111.38	101.50
4	120.00	100.50	92.38
5	121.00	101.12	93.10
6	122.75	108.88	96.00
7	124.00	108.00	94.60
8	141.75	122.50	121.00
9	142.30	130.75	122.25
10	134.60	120.10	100.88
11	127.00	111.63	96.38
12	121.00	104.60	92.88
13	124.60	107.80	101.50
14	123.60	109.40	93.90
15	115.00	160.00	102.90
16	120.30	115.80	103.00
17	123.10	111.20	113.20
18	135.60	119.90	105.50

Ek Tablo 8 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarında Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Rutubetleri

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR°)		
	25 ± 3	35 ± 3	50 ± 3
	%	%	%
1	6.2	6.6	5.8
2	6.2	5.6	5.9
3	6.6	5.9	6.3
4	5.8	5.8	5.7
5	6.7	5.8	5.9
6	6.6	6.0	6.1
7	6.4	5.7	6.0
8	6.4	5.8	5.9
9	6.0	5.8	5.6
10	6.4	5.8	6.5
11	6.0	5.7	6.7
12	5.9	6.3	6.4
13	6.7	6.2	5.9
14	5.6	6.2	5.8
15	6.0	6.2	6.2
16	6.3	5.6	5.8
17	5.8	5.6	5.9
18	5.9	6.3	6.6

Ek Tablo 9 : Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Alkol-Su Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Baskı Opaklığı

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR°)		
	25 ± 3	35 ± 3	50 ± 3
	%	%	%
1	93.28	93.51	92.79
2	95.64	96.23	94.05
3	96.15	96.80	96.35
4	94.78	93.08	92.57
5	93.90	93.78	93.10
6	92.10	91.74	90.92
7	93.08	93.00	93.12
8	92.77	92.57	92.11
9	91.25	91.17	91.02
10	92.72	92.60	92.27
11	92.72	91.42	90.97
12	93.70	93.10	92.85
13	94.72	92.12	90.74
14	94.15	93.08	92.92
15	95.17	95.07	94.82
16	96.92	97.83	96.02
17	96.88	95.07	95.02
18	97.10	97.72	96.18

9. ÖZGEÇMİŞ

Mehmet AKGÜL, 05.04.1968 yılında Turcalar'da doğmuştur. Orta öğrenimini Ermenek ve Konya'da tamamlamıştır. Yüksek öğrenimini ise, K.T.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nden 1991 yılında mezun olarak tamamlamıştır. Mezuniyetinden sonra yaklaşık bir yıl süreyle Bolu-Yığılca Orman İşletme Müdürlüğünde çalışmıştır. Ağustos 1992-Şubat 1993 tarihleri arasında askerlik görevini kısa dönem olarak Diyarbakır-Silvan'da yapmıştır. Haziran 1993 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nün açtığı Araştırma Görevliliği sınavını kazanmış ve Eylül 1993 yılından beri aynı Bölüm'ün Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda görevini sürdürmektedir.

K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Şubat 1994 yılında yüksek lisansına başlamış ve halen devam etmektedir. Mehmet AKGÜL orta derecede İngilizce bilmektedir.