



III. International Mediterranean Forest and Environment Symposium



KİMYASAL ANALİZ İŞLEMLERİNİN AĞARTILMIŞ VE AĞARTILMAMIŞ KÂĞIT HAMURLARI ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Selim Karahan^{1}, Arif Karademir², Engin Güvendi¹, Nuray Kahyaoğlu¹, Murat Han Ertuğrul¹*

¹Gümüşhane Üniversitesi, Kürtün Meslek Yüksekokulu, Ormancılık Bölümü, Gümüşhane, Türkiye
²Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

*Sorumlu yazar: selimkarahan@msn.com

ÖZET

Bu çalışmada, kâğıt hamuru örnekleri olarak ağartılmış uzun elyaf (UB), ağartılmamış uzun elyaf (UK), ağartılmış kısa elyaf (KB) ve ağartılmamış kısa elyaf (KK) üzerinde bazı kimyasal analiz işlemleri yapılmıştır. Kâğıt hamurları önce kimyasal analize alınmış ve içerikleri ortalama 3 tekrarlı deneylerle tespit edilmiştir. Uygun parçalara küçültülen tam kuru örnekler, Willey değirmeninde öğütülmüş ve elenmiştir. Eleme sonunda, 40 meshlik elekten geçip 60 meshlik elek üzerinde kalan un örnekleri analiz için kullanılmıştır. UB, UK, KB ve KK üzerinde yapılan kimyasal analizler sonucunda; ekstraktif madde (toluen/aseton/etanol çözünürlüğü), lignin, hemiselüloz (holoselüloz tayini), selüloz (alfa selüloz tayini) ve kül'e ait yüzdelik oranları; (%0, %1.9, %0, %2.1), (%0, %29, %0, %23), (%9.6, %23.6, %16.6, %34.3), (%89.8, %45, %83, %40), (%0.6, %0.5, %0.5, %0.6) olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ağartılmış kâğıt hamuru, Ağartılmamış kâğıt hamuru, Elyaf, Kimyasal analiz.

THE IMPACT OF CHEMICAL ANALYSIS PROCESSES ON BLEACHED AND NON-BLEACHED PAPER PULPS

ABSTRACT

In this study, some chemical analysis procedures were performed on bleached long fibers (UB), non-bleached long fibers (UK), bleached short fibers (KB) and non-bleached short fibers (KK) as samples of paper pulp. Paper pulps were first chemically analyzed and their contents were determined by an average of 3 replicate experiments. Appropriate shredded, fully dried samples were milled in a Willey mill and sieved. At the end of the sieving, flour samples passed through a 40 mesh sieve and left on a 60 mesh sieve were used for analysis. As a result of chemical analyzes performed on UB, UK, KB and KK; percentages of extractives (toluene / acetone / ethanol solubility), lignin, hemicellulose (determination of holocellulose), cellulose (determination of alpha cellulose) and ash; (%0, %1.9, %0, %2.1), (%0, %29, %0, %23), (%9.6, %23.6, %16.6, %34.3), (%89.8, %45, %83, %40), (%0.6, %0.5, %0.5, %0.6) It was found.

Keywords: Bleached pulp, Chemical analysis, Fiber, Non-bleached pulp.

1. GİRİŞ

Kâğıt üretiminde kullanılan liflerin bireysel haldeki karışımına kâğıt hamuru denir. Kâğıt hamuru günümüzde en çok yapraklı ve iğne yapraklı ağaçların kimyasal, mekanik veya bu metotların kombinasyonları şeklinde uygulanan birtakım karmaşık işlemler sonucu elde edilmektedir. Lifsel yapısı uygun bileşim ve fiziksel özellikte olan ve belli bir potansiyeli bulunan yıllık bitkilerin artıkları veya çeşitli kısımları kâğıt hamuru üretiminde kullanılmaktadır. Özelliklerine göre yıllık bitkilerin, yaprakları, odunsu gövdeleri veya tohum tüyleri kâğıt hamuru olarak değerlendirilebilmektedir (Eroğlu, 2004; Kırıcı, 2006).

Gerek otsu, gerekse odunsu yapıdaki tüm bitkiler esas olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin olarak isimlendirilen molekül zincirlerinden oluşmuştur. Bu moleküllerin hücre içerisinde uygun bir şekilde bir araya gelmesiyle de odun hücreleri oluşmuştur. Selüloz molekülü hücre çeperinin büyük bir kısmını işgal eder. Aynı zamanda oduna boyuna yönde desteklik sağlar. Hemiselüloz ve lignin ise mikrofibrillerin arasını doldurarak hücre çeperine katı ve rijit bir özellik kazandırarak oduna enine yönde bir desteklik sağlarlar (Deniz, 2012).

Hücre çeperi içerisinde odunu oluşturan selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinden başka odun ekstraktifleri ve inorganik maddelerde vardır (Kırıcı, 2003).

Selüloz molekülü D-glukoz ünitelerinden oluşan doğrusal yapıya sahip bir polimerdir. Bir selüloz molekülünde ünite sayısına DP denilmektedir. Odun selülozunda DP 10.000-12.000 arasında iken pamuk selülozunda ise DP 15.000'e kadar ulaşabilmektedir (Deniz, 2012).

Bitkisel materyallerde selüloz bulunma miktarlarında pamuk (%98), rami (uzak doğu bitkisi %86), kendir (%65), kenevir (%58), geniş yapraklı ağaçlar (%41-42), iğne yapraklı ağaçlar (%41-44), mısır sapı (%43) ve buğday samanı (%42) farklı yüzdeliklerde bulunmaktadır (Casey, 1960).

Hemiselülozlar düzensiz yapıdadır. Odun içerisinde hemiselülozların bir kısmı selüloza bir kısmı ise lignine sıkıca bağlanmış durumdadır. Hemiselülozlar kimyasal yapısından dolayı selülozlardan daha fazla su emer ve şişer. Bu özelliği sebebiyle su içinde liflerin daha kolay şişmesini sağlayarak dövmenin etkisini artırır. Odunun toplam hemiselüloz miktarı yumuşak odunlarda % 15-18, sert odunlarda ise % 22-34 arasında değişmektedir (Casey, 1960).

Islak üretim tekniğine göre çalışan kağıt fabrikaları için hayati önemi olan su, fabrika yerinin seçilmesinde en önemli kriterlerden birisidir. Su, bitkisel liflerin eldesi, işlenmesi, elek üzerinde serilmesi ve en önemlisi lifler arası hidrojen bağlarının oluşması ve kurutma bölümünde ısı transferinde kesinlikle yeri doldurulamaz çok önemli bir maddedir (Eroğlu ve Usta, 2004).

Odunun en önemli bileşenlerinden olan lignin iğne yapraklı ağaç odunlarının % 30'unu, yapraklı ağaç odunlarının ise % 20'sini oluşturur. Lignin kimyasal yapısı gereği selüloz ve hemiselülozların aksine hidrofob özellikte olup, odunun su almasını sınırlamaktadır. Bu özelliğinden dolayı odun sert ve katı bir görünüme sahiptir (Kırcı, 2003).

Odunun su ve nötral çözücülerde çözülebilen kısmına odun ekstraktifleri adı verilmektedir. Odun ekstraktifleri oduna kendine özgü renk ve koku vermenin yanı sıra odunun geçirgenlik, dış hava koşullarına dayanım ve fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etki etmektedir (Deniz, 2012).

Odundaki inorganik maddeler, organik maddeler yakıldıktan sonra geriye kalan külün bileşimini kapsar. Ilıman kuşakta yetişen ağaç odunlarında % 0,1-1 arasında değişen kül mevcut iken, tropikal ve subtropikal kuşakta yetişen ağaç türlerinde mineral madde miktarı % 5'e ulaşabilir. Odunun kül içeriği onun yetişme yeri koşulları ve iklimi ile son derece bağlantılıdır (Kırcı, 2006).

2. MATERYAL VE METOD

Çalışmada kullanılan kâğıt hamuru örnekleri olarak sırasıyla ağartılmış uzun elyaf (U.B), ağartılmamış uzun elyaf (U.K), ağartılmış kısa elyaf (K.B) ve ağartılmamış kısa elyaf (K.K) olmak üzere toplam dört farklı hamur kullanılmıştır. Hamurların elde edildiği kaynak ve elde edilme yöntemleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan kâğıt hamurları içeriği ve üretim yöntemi.

Kâğıt Hamuru	Sembolü	Hamur Kaynağı	Lif Üretim Yöntemi
Uzun elyaf, ağartılmış (beyaz)	UB	%60 Kızılcım, %40 Karaçam	Sülfat yöntemi
Uzun elyaf, ağartılmamış (kahverengi)	UK	%60 Kızılcım, %40 Karaçam	Sülfat yöntemi
Kısa elyaf, ağartılmış (beyaz)	KB	%60 Kayın, %40 Huş	Sülfat yöntemi,
Kısa elyaf, ağartılmamış (kahverengi)	KK	%60 Kayın, %40 Huş	T aş mekanik yöntem

2.1. Kimyasal Analiz İşlemleri

Hava kurusu hale getirilen örneklerin kimyasal analizlerde kullanılacak yeterli miktarı TAPPI T 257 om-85 standart yöntemine göre örnekler laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülmüş ve sarsıntılı elekten elenmiştir. Hamur içerikleri ortalama 3 tekrarlı deneylerle tespit edilmiştir. Eleme sonunda, 40 meshlik elekten geçip 60 meshlik elek üzerinde kalan kısım kimyasal analizlerde kullanılmak üzere cam kavanozlara alınarak hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin rutubet miktarları TAPPI

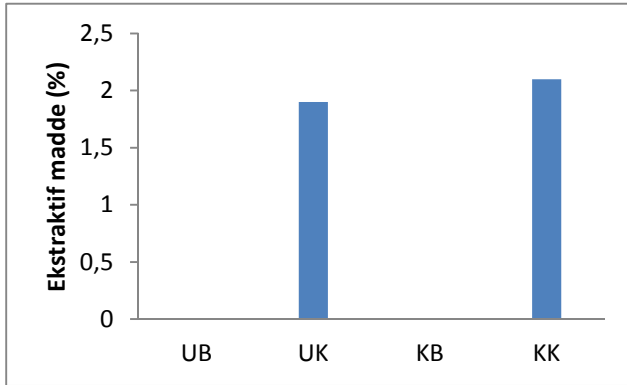
T 246 om-88 standardına uygun olarak 103 ± 2 °C'de kurularak belirlenmiştir (Anonim, 1992). Rutubeti belirlenmiş örnekler Tablo 2'de verilen kimyasal analizlere tabi tutulmuştur.

Tablo 2. Hammadde içerik tayininde yapılan deneyler

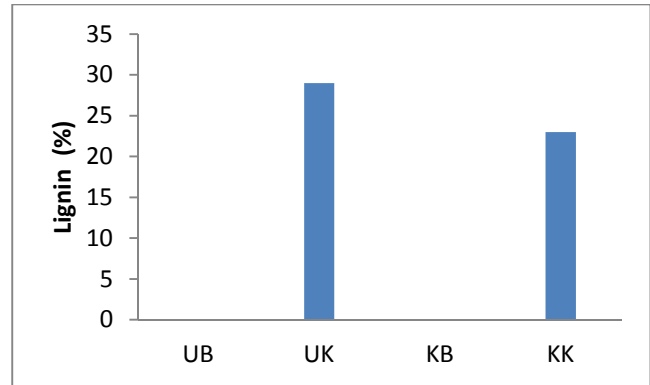
No	Deney	Standart
1	Kül oranı	TAPPI T 211 om-85 (Anonim, 1992)
2	Ekstraktif madde	Toluen/Aseton/Etanol Çözünürlüğü [ASTM D1107-96 (Anonim, 2007)]
3	Holoseülüz oranı	Wise klorit metodu (Wise,1946)
4	Selüloz oranı	Kurschner ve Hoffer, 1969
5	Alfa selüloz oranı	TAPPI T 203 os-71 (Anonim, 1992)
6	Lignin oranı	TAPPI T 222 om-88 (Anonim, 1992)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı materyaller ile yapılan işlemler sonrasında sonrasında da ağartılmış uzun elyaf, ağartılmamış uzun elyaf, ağartılmış kısa elyaf ve ağartılmamış kısa elyaf olmak üzere toplam dört farklı kâğıt hamurlarının kimyasal içerikleri ile ilgili analizler şekillerde verilmiştir (Bkz. Şekil 1; 2; 3; 4; 5).



Şekil 1.

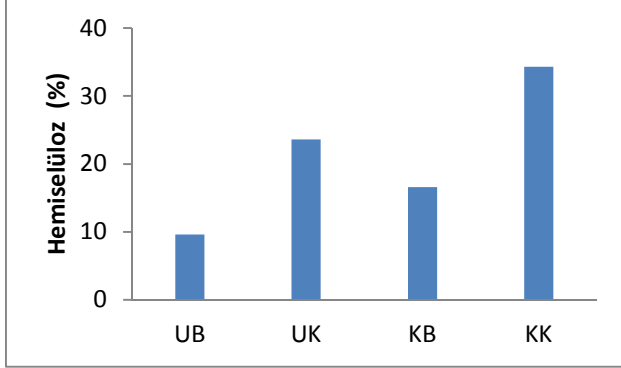


Şekil 2.

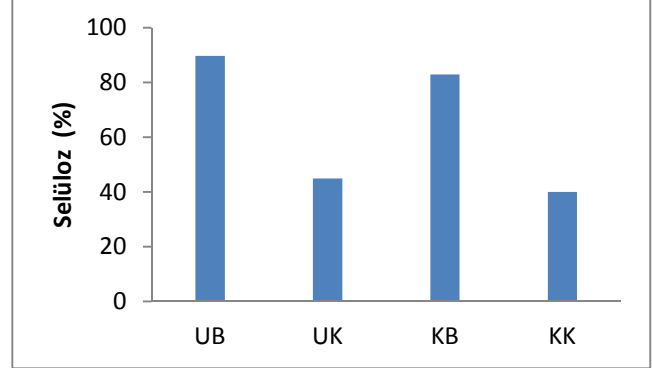
Şekil 1. Ağartılmış ve ağartılmamış, uzun ve kısa elyafıta bulunan ekstraktif madde miktarları, **Şekil 2.** Ağartılmış ve ağartılmamış, uzun ve kısa elyafıta bulunan lignin miktarları.

Odunun dayanıklılığı, rengi, kokusu ve işlenebilirliği gibi özellikler üzerinde etkisi olan madde ekstraktif madde olarak ifade edilir (Deniz, 2012). Farklı materyaller ile yapılan işlemler sonrasında ağartılmış uzun elyaf, ağartılmamış uzun elyaf, ağartılmış kısa elyaf, ve ağartılmamış kısa elyaf kâğıt hamurlarındaki ekstraktif madde (%) ile ilgili analiz değerleri sırasıyla 0; 1,9; 0 ve 2,1 %'de bulunmuştur. Bu sonuçlara göre en yüksek ve en düşük ekstraktif madde değerlerine baktığımızda (Şekil 1), en yüksek değer ağartılmamış kısa elyaf hamurunda (2,1) ve en düşük değerler ise ağartılmış uzun ve kısa elyaf hamurlarında (0;0) bulunmuştur.

Odunun üç ana bileşeninden biri olan lignin odunu basınca karşı direnç sağlar (Deniz, 2012). Farklı materyaller ile yapılan işlemler sonrasında ağartılmış uzun elyaf, ağartılmamış uzun elyaf, ağartılmış kısa elyaf ve ağartılmamış kısa elyaf kâğıt hamurlarındaki lignin (%) ile ilgili analiz değerleri sırasıyla 0; 29; 0 ve 23 %'de bulunmuştur. Bu sonuçlara göre en yüksek ve en düşük lignin değerlerine baktığımızda (Şekil 2), en yüksek değer ağartılmamış uzun elyaf hamurunda (29) ve en düşük değer ise ağartılmamış kısa elyaf hamurunda (23) bulunmuştur.



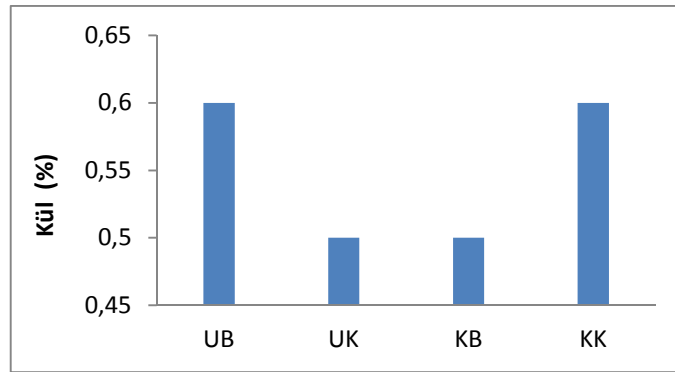
Şekil 3.



Şekil 4.

Şekil 3. Ağartılmış ve ağartılmamış, uzun ve kısa elyafta bulunan hemiselüloz miktarları, Şekil 4. Ağartılmış ve ağartılmamış, uzun ve kısa elyafta bulunan selüloz miktarları.

Odunun üç ana bileşeninden biri olan hemiselüloz odunda diğer iki ana bileşen (selüloz-lignin) arasında dolgu görevi görür (Deniz, 2012). Farklı materyaller ile yapılan işlemler sonrasında ağartılmış uzun elyaf, ağartılmamış uzun elyaf, ağartılmış kısa elyaf ve ağartılmamış kısa elyaf kâğıt hamurlarındaki hemiselüloz (%) ile ilgili analiz değerleri sırasıyla 9,6; 23,6; 16,6 ve 34,3 %'de bulunmuştur. Bu sonuçlara göre en yüksek ve en düşük hemiselüloz değerlerine baktığımızda (Şekil 3), en yüksek değer ağartılmamış kısa elyaf hamurunda (34,3) ve en düşük değer ise ağartılmış uzun elyaf hamurunda (9,6) bulunmuştur.



Şekil 5. Ağartılmış ve ağartılmamış, uzun ve kısa elyafta bulunan kül miktarları.

Odunun üç ana bileşeninden biri olan selüloz odunu çekmeye karşı direnç sağlar (Deniz, 2012). Farklı materyaller ile yapılan işlemler sonrasında ağartılmış uzun elyaf, ağartılmamış uzun elyaf, ağartılmış kısa elyaf ve ağartılmamış kısa elyaf kâğıt hamurlarındaki selüloz (%) ile ilgili analiz değerleri sırasıyla 89,8; 45; 83 ve 40 %'de bulunmuştur. Bu sonuçlara göre en yüksek ve en düşük selüloz değerlerine baktığımızda (Şekil 4), en yüksek değer ağartılmış uzun elyaf hamurunda (89,8) ve en düşük değer ise ağartılmamış kısa elyaf hamurunda (40) bulunmuştur.

Odun hammaddesinde organik olmayan maddeler kül olarak ifade edilir (Deniz, 2012). Farklı materyaller ile yapılan işlemler sonrasında ağartılmış uzun elyaf, ağartılmamış uzun elyaf, ağartılmış kısa elyaf ve ağartılmamış kısa elyaf kâğıt hamurlarındaki kül (%) ile ilgili analiz değerleri sırasıyla 0,6; 0,5; 0,5 ve 0,6 %'de bulunmuştur. Bu sonuçlara göre en yüksek ve en düşük kül değerlerine baktığımızda (Şekil 5), en yüksek değerler ağartılmış uzun elyaf hamuru ile ağartılmamış kısa elyaf hamurlarında (0,6; 0,6) ve en düşük değerler ise ağartılmamış uzun elyaf hamuru ile ağartılmış kısa elyaf hamurlarında (0,5; 0,5) bulunmuştur.

Kâğıt üretimi açısından kâğıt hamurlarına ait belli başlı özellikler;

- Lif morfolojisi
- Kâğıt hamuru liflerinin kimyasal bileşenlerinin miktarı ve lifler içindeki dağılımı
- Liflerin fiziksel durumları, dağılımı, boyutları şekli ve hacmidir.

Bunlardan ilk ikisi kullanılan hammaddeye ve pişirme yöntemlerine bağlı özelliklerdir (Eroğlu, 2004).

Lif üretiminde kullanılacak hammaddelerin kimyasal yapısının bilinmesi elde edilecek kâğıt hamurunun miktarını ve özelliklerini belirlemede önemli yer tutar. Selüloz oranının düşük veya yüksek olması pişirme koşullarının belirlenmesinde bir göstergedir. Diğer taraftan hemiselülozların oranı ve çeşidi liflerin sağlamlığını ve dövülme niteliklerini çeşitli yönlerden etkilemektedir (Eroğlu, 1980; Akgül, 2016).

Tablo 3’de ise bazı ibrelî ve yapraklı ağaçlar ile yıllık bitkilerin kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Tablo 3. Çalışmada kullanılan materyaller ile bazı ibrelî ağaçlar yapraklı ağaçlar ve yıllık bitkilerin kimyasal bileşimlerinin karşılaştırılması.

Türler	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Kaynaklar
%60 Kızılcam + %40 Karaçam (Ağartılmış)	9.6	89.8	0	0.6	
%60 Kızılcam + %40 Karaçam (Ağartılmamış)	23.6	45	29	0.5	
%60 Kayın + %40 Huş (Ağartılmış)	16.6	83	0	0.5	
%60 Kayın + %40 Huş (Ağartılmamış)	34.3	40	23	0.6	
Trabzon hurması	31.34	39.46	29.82	0.42	Tutuş & ark, 2014
İbrelî ağaç	10.50	58	28.50	0.35	Kırcı, 2006
Yapraklı ağaç	30.50	46.50	22	0.45	Kırcı, 2006
Haşhaş sapı	38.81	40.99	19.18	4.66	Tutuş & ark, 2011
Pamuk sapı	30.12	45.48	18.24	2.52	Ezici, 2010
Buğday sapı	24.83	52.27	18.33	7.12	Tutuş, 2003
Çavdar sapı	22.60	51.50	15.40	3.20	Usta & Eroğlu, 1987
Mısır sapı	22.60	45.60	17.40	7.5	Eroğlu & ark, 1992
Göl kamışı	27.60	50.30	18.70	3.90	Kırcı, 1996
Kenaf	26.80	54.40	14.50	4.10	Doğan, 1994

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Farklı materyaller ile yapılan işlemler sonrasında ağartılmış uzun elyaf, ağartılmış kısa elyaf, ağartılmamış uzun elyaf, ağartılmamış kısa elyaf olmak üzere toplam dört farklı kâğıt hamurların kimyasal içerikleri ile ilgili analiz şekillerine baktığımızda (Bkz. Şekil 1; 2; 3; 4; 5), şekil 1’de uzun lifli ve kısa lifli ağartılmış elyafta (UB; KB) ekstraktif maddeye rastlanmamıştır. Şekil 2’de ise uzun lifli ve kısa lifli ağartılmamış elyafta (UB; KB) lignine rastlanmamıştır. Bu açıdan bakıldığında ağartma işlemi uygulanmış uzun ve kısa lifli elyaflarda bir ekstraksiyon işlevi gördüğü söylenebilir. Ağartma işlemi uygulanmış hamurlarda, lignoselülozik materyallerin mekanik özelliklerinden sorumlu olan ve amorf bir polimer olan lignin miktarının da bu sayede tamamen ortadan kalktığı söylenebilir (Şekil 2). Aynı şekilde ağartma işlemi uygulanmış hamurların hemiselüloz miktarlarında da ciddi bir düşüş görülmüştür (Şekil 3). Bununla birlikte uzun lifli ve kısa lifli

ağartılmış elyafların hemiselüloz miktarlarındaki düşüş, aynı hamurların selüloz miktarlarında bir artışına neden olmuştur (Şekil 4). Hamurların kül miktarları sonuçlarında ise fazla bir değişiklik olmamıştır (Şekil 5).

5. KAYNAKLAR

Anonim, 1992, TAPPI Test Methods, TAPPI Press, Atlanta, Georgia, USA.

Anonim, 2007. ASTM D1107-96 , Standart Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood.

Casey, J.P. 1960. Selüloz ve Kağıt Kimyası ve Kimyasal Teknolojisi, *Selüloz Basımevi*, İzmit.

Deniz, İ., 2012. Odun Kimyası', Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon.

Eroğlu, H., Usta. M. 2004. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, Selüloz ve Kağıt Sanayii Vakfı, Trabzon, Cilt I.

Eroğlu, H., 1980. O₂-NaOH yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt hamuru elde etme olanaklarının araştırılması, Doçentlik Tezi, KTÜ Orman Fakültesi, Trabzon.

Kırcı, H. 2003. Kâğıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları (Geliştirilmiş 2. Baskı), *Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayın*, Trabzon.

Kırcı, H. 2006. Kâğıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları (Geliştirilmiş 3. Baskı), *Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayın*, Trabzon.

Akgül, M. 2016. The Chemical Components in Wood and Bark of Turkish Hazel (*Corylus colurna* L.), *International Journal of Scientific and Technological Research*, ISSN 2422-8702, 2 (1), 63-70.

Tutuş, A., Çiçekler, M., Özdemir, F., Yılmaz, U. 2014. Kahramanmaraş Koşullarında yetişen Trabzon Hurma Ağacı (*Diospyros kaki*)'nın Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Değerlendirilmesi, *II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu*, 22-24 Ekim, Isparta.

Wise, L.E., Marphy, M. Andd'adiego, A. 1946. Chlorite Holocellulose, its Fractionation and Bearing on Summative Wood Analysis and on Studies on the Hemicelluloses, *Paper Trade Journal*, 122 (2), 35-43.

Tutuş, A., Çiçekler, M., Karataş, B., 2011. Pulp and Paper Production by Kraft-Sodium Borohydride method from Poppy Stems, *II. International Non-Wood Forest Products Symposium*, Isparta, 183-190.

Ezici, A., C., 2010. Pamuk saplarından (*Gossypium hirsutum* L.) Kraft -NaBH₄ yöntemiyle kağıt hamuru ve kağıt üretim koşullarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

Tutuş, A., Eroğlu, H., 2003. A Practical Solution to Silica Problem in Straw Pulping, *APPITA Journal*, 56 (2), 111-115.

Usta, M., Eroğlu, H. 1987. Soda-Oxygen Pulping of Rye Straw, *Nonwood Plant Fiber Pulping Conference*, Washington, 113-118.

Eroğlu, H., Usta, M., Kırcı, H., 1992. A Review of Oxygen Pulping Conditions of Some Non-Wood Plant Growing in Turkey, *Tappi Pulping Conference*, 215-222.

Kırcı, H., 1996. Soda-Oksijen Yöntemiyle Göl Kamışından (*Phragmites communis* L.) Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, *KTÜ Araştırma Fonu*, No: 95.113.002.6, Trabzon.

Doğan, H., 1994. Seka'da Kenaf Çalışmaları, *Seka Dergisi*, Sayı 50, 18-22.