



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 06.02.2019
Kabul Tarihi: 18.04.2019

Received Date : 06.02.2019
Accepted Date : 18.04.2019

POTASYUM BORHİDRÜRÜN KIZILÇAM KAĞIT HAMURU ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

EFFECTS OF POTASSIUM BOROHYDRIDE ON THE *PINUS BRUTIA* PULP PROPERTIES

Mustafa ÇİÇEKLER^{1,*}, Ahmet TUTUŞ¹

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 46040, Onikişubat/Kahramanmaraş

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mustafa ÇİÇEKLER, mcicekler87@gmail.com

ÖZET

Bu çalışmada kızılçam (*Pinus brutia*) odun yongalarından kağıt hamuru üretiminde pişirme çözeltilisine ilave edilen potasyum borhidrürün (KBH₄) kağıt hamuru özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Optimum pişirme koşulunun belirlenmesi için farklı koşullarda 36 adet pişirme denemesi yapılmıştır. Üretilen kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri belirlenmiş ve KBH₄'ün bu özellikler üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, pişirme çözeltilisine %7 KBH₄ ilavesi ile toplam verim %8.4 ve viskozite %6.4 oranlarında artarken kapa numarası ise 37.8'den 32'ye düşmüştür. Üretilen kağıtların parlaklık derecesi, kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ise sırasıyla %12.2, %8.4, %30.4 ve %21.6 oranlarında artmıştır. Sonuç olarak, kızılçam odunlarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde pişirme çözeltilisine ilave edilen KBH₄'ün hamur ve kağıt özellikleri üzerine olumlu yönde etkiler gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: kızılçam, potasyum borhidrür, kağıt hamuru, kraft

ABSTRACT

In this study, the effects of potassium borohydride (KBH₄) added to cooking liquor on the pulp properties of ponderosa (*Pinus brutia*) were investigated. In order to determine the optimum cooking condition, 36 cooking trials were carried out under different conditions. The chemical, physical and optical properties of the pulps were determined and the effects of KBH₄ on these properties were investigated. As a result of the study, with the addition of 7% KBH₄ to the cooking liquor, the total yield and viscosity values were increased by 8.4% and 6.4%, respectively, and the kappa number decreased from 37.8 to 32. The brightness, breaking length, burst and tear indices of the papers were also increased by 12.2%, 8.4%, 30.4% and 21.6%, respectively. As a result, it was determined that KBH₄ added to the cooking liquor in the pulp production from ponderosa showed positive effects on the pulp properties.

Keywords: Pinus brutia, potassium borohydride, pulp, kraft

GİRİŞ

Kimyasal kağıt hamuru üretim yöntemlerinden biri olan sülfat yöntemi dünyada en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde amaç lifleri bir arada tutan ve büyük bir kısmını ligninin oluşturduğu orta lameli kimyasal yolla çözerek lifleri bireysel hale getirmektir. Bu sayede lifler daha esnek bir hal almış olur (Casey, 1979; Smook, 1992). Sülfat yöntemine aynı zamanda kraft yöntemi de denilmektedir. Bunun nedeni sülfat yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının daha sağlam olması ve kraft kelimesinin Almanca ve İsveççe dillerinde “güçlü-sağlam” anlamına gelmesidir (Kırcı, 2003). Kraft yönteminin en önemli avantajlarından birisi kızılçam gibi reçine içeriği oldukça yüksek olan odun türlerinin pişirilmesinde reçineden kaynaklı sorunların yaşanmamasıdır. Ancak, diğer pişirme yöntemleri ile karşılaştırıldığında kraft yöntemi ile üretilen kağıt hamurları daha koyu renkte olmaktadır (Huş, 1969; Eroğlu, 1986; Kırcı, 2003).

Son zamanlarda gelişen teknolojiler ile kraft pişirmelerinde verim açısından ilerlemeler kaydedilmiştir. Bunun başlıca sebepleri ise pişirme işlemlerinde düşük sıcaklık ve alkali oranı kullanılarak ikincil soyulma reaksiyonunu minimize etmektedir. Ancak, verim artışı sağlamak için kullanılan yöntemler her ne olursa olsun, kağıt hamurunun direnç özelliklerini ters yönde etkileyebileceği de unutulmamalıdır (Gülsoy & ark., 2016). Bu nedenle, pişirme işlemlerinde verim artışlarını sağlamak ve kağıt hamuru özelliklerini iyileştirmek için çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kimyasallar genellikle soda ve kraft gibi alkali koşullarda yapılan pişirmelerde meydana gelen soyulma reaksiyonlarını durdurmak için kullanılmaktadır. Zira soyulma reaksiyonu ile selüloz zincirlerinde kısalmalar meydana gelmekte olup verim ve fiziksel özellikler üzerinde olumsuz etkiler meydana gelmektedir.

Pişirme esnasında aldehit uç grupların indirgenmeye elverişlidir, ancak ekonomiklik açısından çok uygun değildir. Bu amaçla borlu bileşikler ve antrakinon (AQ) gibi katkı maddeleri kullanılabilir. Ancak verim artırma işlemleri aynı zamanda kimyasal maliyetini de arttırmaktadır. Soyulma reaksiyonunu durdurmak için birçok denemeler yapılmakta ve halen çok sayıda çalışmaya konu olmaktadır (Gülsoy ve Eroğlu, 2011). Borlu bileşiklerden sodyum borhidrür (NaBH_4) katkı maddesinin kağıt hamurları üzerine etkisini araştıran birçok çalışma yapılmış ve kağıt hamurları üzerine olumlu bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Pettersson & Rydholm, 1961; Meller, 1963; Khaustova & ark., 1971; Akgül & Temiz, 2006; İstek & Özkan, 2008; Tutuş & ark., 2012).

Potasyum borhidrür (KBH_4), birçok alanda NaBH_4 'ün yerine kullanılmaktadır. Özel olarak, tekstil boyalarının, antibiyotiklerin, steroid preparatlarının, vitaminlerin, üretiminde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, organik bileşiklerdeki OH- gruplarının korunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Kağıt hamuru üretiminde yapılan çalışmaların neredeyse tamamında NaBH_4 kullanılmıştır. KBH_4 'ün kullanımı ise çok yenidir (Çiçekler, 2019). KBH_4 güçlü bir indirgen olduğu için pişirme ortamındaki verim kayıplarını önlemektedir. Pişirme işlemi sırasında KBH_4 selüloz zincirinin indirgen uçlarındaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek oluşabilecek soyulma reaksiyonunu önlemektedir. Oluşan bu reaksiyon sadece selülozda değil bunun yanında hemiselülozlarda da görülmektedir. Dolayısı ile soyulma reaksiyonundan kaynaklanan verim kaybı önlenmekte ve elde edilen hamurun verimi artmaktadır (Akgül & Temiz, 2006; İstek & Özkan, 2008).

Bu çalışmada, kızılçam yongalarından KBH_4 ilaveli kraft yöntemi ile kağıt hamurları üretilmiş ve pişirme ortamına ilave edilen KBH_4 'ün üretilen hamur ve kağıt özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada odun hammaddesi olarak ülkemizde geniş bir yayılış alanına sahip olan ve Kahramanmaraş-Ahır Dağı'ndan temin edilen kızılçam odunu kullanılmıştır. Kızılçam odununun seçiminde, budaklı, böcek zararına uğramış, çürük ve anormal gelişme göstermiş odunların alınmamasına dikkat edilmiştir. Kızılçam odunu 20-30 mm boyunda, 15-25 mm genişliğinde ve 3-8 mm kalınlığında yongalanarak pişirme işlemine hazır hale getirilmiştir.

Kızılçam Odununun Kimyasal İçeriğinin ve Lif Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

Kağıt hamuru üretiminde kullanılan kızılçam odun yongaları küçük parçalara getirilmiş ve TAPPI T257 om-85 standardına göre bir değirmende öğütülerek 40 mesh (425μ) ve 60 mesh (250μ)'lik eleklerden elenmiş ve 60 mesh elek üzerinde kalan örnekler rutubetleri belirlenerek kimyasal analizlerde kullanılmak üzere depolanmıştır (Anonim, 1992).

Daha sonra kullanılan odun hammaddesinin bazı kimyasal ve çözünürlük özellikleri aşağıda belirtilen ilgili standartlara göre yapılmıştır.

- Holoselüloz oranı: Wise'nin klorit metodu (Wise & Karl, 1962).
- Selüloz oranı: Kürschner-Hoffer metodu (Kürschner and Hoffer, 1969).
- Lignin oranı: TAPPI T222 om-98 (Anonim, 1992).
- Alfa selüloz oranı: TAPPI T203 om-93 (Anonim, 1992).
- Kül oranı: TAPPI T211 om-02 (Anonim, 1992).
- Toluen-Aseton-Etanol çözünürlük oranı : (Anonim, 2007)
- Soğuk ve sıcak suda çözünürlük oranı: TAPPI T207 om-93 (Anonim, 1992).
- % 1 lik NaOH'de çözünürlük oranı: TAPPI T 212 om-02 (Anonim, 1992).

Kızılçam odununun lif morfolojik özelliklerinden lif uzunluğunu, lif genişliğini, çeper kalınlığını ve lümen çapını belirlemek için önce örneklere klorit maserasyon metodu uygulanmış ve lifler bireysel hale getirilmiştir (Spearin ve Isenberg, 1947). Masere edilen liflerden preperatlar hazırlanmış ve ölçümler Olympus BX-51 marka ekranlı mikroskopta yapılmıştır.

Kağıt Hamuru Üretim Koşulları

Kızılçam yongalarının pişirme işlemleri elektrik ile ısıtılan, yüksek basınca dayanıklı, dakikada yaklaşık 4 tam tur dönebilen, otomatik kontrol panosu ile sıcaklığı kontrol edilebilen 15 lt kapasiteye sahip kesintili üretim yapan pişirme kazanı kullanılmıştır. Her bir pişirme işleminde 500 gr tam kuru kızılçam yongası kullanılmış ve doldurma işlemleri el ile yapılmıştır. Pişirme işleminde sıcaklık termometre vasıtasıyla kontrol edilerek $\pm 2-5$ °C hassasiyetle çalışılmıştır. Kızılçam yongalarına uygulanan pişirme koşulları Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Kızılçam Yongalarına Uygulanan Kraft-KBH₄ Pişirme Koşulları

Pişirme Koşulları	Değerler
Aktif Alkali Oranı (%)	20, 22, 24
Sülfidite Oranı (%)	23, 25, 27
Toplam Titre Edilebilir Aktif Alkali Oranı (%)	26
Potasyum Borhidrür (KBH ₄) Oranı (%)	0, 0.3, 0.5, 0.7
Sıcaklık (°C)	160
Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi (dk)	40
Süre (dk)	120
Çözelti/Yonga oranı	5/1

Pişirme sonucu elde edilen hamurlar 200 mesh’lik elek üzerinde siyah çözelti uzaklaşmaya kadar yıkanmıştır. Kimyasallardan arındırılmış kağıt hamurları laboratuvar tipi hamur disintegratöründe belli bir konsantrasyonda 10 dakika süreyle açılarak, yarık açıklığı 0.15 mm olan sarsıntılı ve vakumlu kağıt hamuru eleğinde elenerek pişmeyen kısımların ayrılmıştır. Elek artığı ve elenmiş hamurların rutubeti TAPPI T 210 cm-86 standart metoduna göre belirlenerek pişirme verimi hesaplanmıştır. Kağıt hamurlarının kappa numaraları ve viskozite değerleri sırasıyla TAPPI T236 om-12 ve T230 om-08 standartlarına göre belirlenmiştir.

Kağıt Üretimi ve Testleri

Kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurları test kağıdı formasyonu öncesinde 10 lt kapasiteli karıştırıcıda belirli kesafette homojen olarak karıştırılmış ve serbestlik dereceleri ISO 5267-1 (Anonim, 1999) metoduna göre Schopper Riegler aleti kullanılarak belirlenmiştir. Kağıt hamurları Hollander cihazında 50 ± 5 SR^o derecesinde dövüldükten sonra Rapid Köthen RK-21 laboratuvar tipi kağıt makinesinde 70 (gr/m²) gramajında test kağıtları üretilmiştir.

Elde edilen test kağıtları TAPPI T402 om-88 standardına (Anonim, 1992) göre sıcaklığı 23 ± 1 °C ve bağıl nemi 50 ± 2 olan kondisyon odasında 24 saat kondisyonlandıktan sonra aşağıdaki standartlara bağlı kalınarak Tablo 2’de verilen fiziksel ve optik testlere tabi tutulmuştur.

Tablo 2. Kağıtlara Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler ile Kullanılan Standartlar

Fiziksel ve Optik Özellikler	Standartlar
Kopma Uzunluğu (km)	TAPPI T 494 om-01
Patlama İndisi (kPa m ² /gr)	TAPPI T 403 om-91
Yırtılma İndisi (mN.m ² .gr)	TAPPI T 414 om-88
Parlaklık (%ISO)	ISO/DIS 2470
Sarıklık (E313)	ASTM E313

Her bir pişirmeden 10 adet test kağıdı üretilmiş ve fiziksel ve optik testlere tabi tutulmuştur. Pişirme koşullarının kağıtların optik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi ayrıca uygulanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA***Kızılçam Odununun Kimyasal İçeriği ve Lif Morfolojik Özelliklerine Ait Bulgular***

Kızılçam odununun ve diğer odun türlerinin kimyasal içerikleri Tablo 3'te verilmiştir. Bu çalışmada kızılçam odunu için tespit edilen kimyasal analiz sonuçları daha önce yapılmış olan çalışmalar ile karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların literatürdeki değerlerle benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 3. Kızılçam Odunu ve Bazı Odunlara Ait Kimyasal Bileşen Oranları

Odun Türleri	Kimyasal Bileşenler ve Çözünürlükler (%)									Kaynaklar
	Holoseülüz	Selüloz	Alfa Selüloz	Lignin	Kül	Ekstraktifler	%1'lik NaOH	Sıcak su	Soğuk su	
Kızılçam	76.64	52.62	45.76	25.16	0.52	5.99	14.90	3.15	2.42	Tespit
Sarıçam	73.67	46.85	-	28.57	0.45	6.71	16.28	3.82	3.42	Tutuş & ark., 2010
Kızılçam	78.64	54.24	48.56	27.60	0.48	7.65	14.49	2.19	1.14	Tutuş & ark., 2012
Karaçam	67.46	-	44.60	25.60	-	4.28	9.43	1.69	1.29	Ataç, 2009
İğne Yapraklı A.	63-74	55-61	-	25-32	0.2-0.5	1-5.8	8-10	1-5	0.5-4	Kırcı, 2003
Yapraklı Ağaçlar	72-82	38-55	-	18-26	0.2-0.7	1-6.2	12-25	1-8	0.2-4	Kırcı, 2003

Yapılan bu çalışmada kızılçam odununun holoseülüz, selüloz ve lignin içeriği sırasıyla %76.64, %52.62 ve %25.16 olarak tespit edilmiştir. Aşağıda Tablo 4'te kızılçam odunu ve bazı diğer türlerin lif morfolojik özellikleri verilmiştir.

Tablo 4. Kızılçam Odunu ve Bazı Türlerin Lif Morfolojik Özellikleri

Türler	Lif Boyu (mm)	Lif genişliği (µm)	Çeper Kalınlığı (µm)	Lümen Çapı (µm)	Kaynaklar
Kızılçam	3.30	38.63	8.54	21.55	Tespit
Kızılçam	2.85	52.05	8.21	35.63	Gürboy, 2007
Karaçam	3.88	46.90	7.65	31.60	İstek ve ark., 2008
Sahil Çamı	2.99	47.48	5.79	35.89	İstek ve ark., 2009
İğne Yapraklı A.	2.7-4.6	32-43	-	-	Atchison, 1987
Yapraklı Ağaç	0.7-1.6	20-40	-	-	Atchison, 1987

Kağıt hamuru ve kağıt özelliklerinde kimyasal içerik kadar kullanılan hammaddenin lif morfolojik özellikleri de oldukça etkilidir (Bozkurt & Erdin, 1989; Serin & ark., 2017). Tablo 4 incelendiğinde, kızılçam odununun diğer türler için yapılan çalışmalar ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Kızılçam Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

Aşağıda Tablo 5'te kızılçam yongalarından Kraft-KBH₄ yöntemi ile 36 farklı pişirme deneyinden üretilen kağıt hamurlarının verim, kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri verilmiştir. Yapılan Varyans analizi ve Duncan testi sonuçlarına göre kızılçam yongalarından Kraft-KBH₄ yöntemi ile optimum pişirme koşulu aktif alkali oranının %20, sülfidite oranının %27 ve KBH₄ oranının %0.7 olduğu pişirme deneyinden elde edilmiştir. KBH₄'ün kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisini belirlemek optimum koşuldaki bu oranlar dikkate alınmıştır.

Tablo 5. Kızılçam Yongalarından Kraft-KBH₄ Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Özellikleri ve Duncan Test Sonuçları

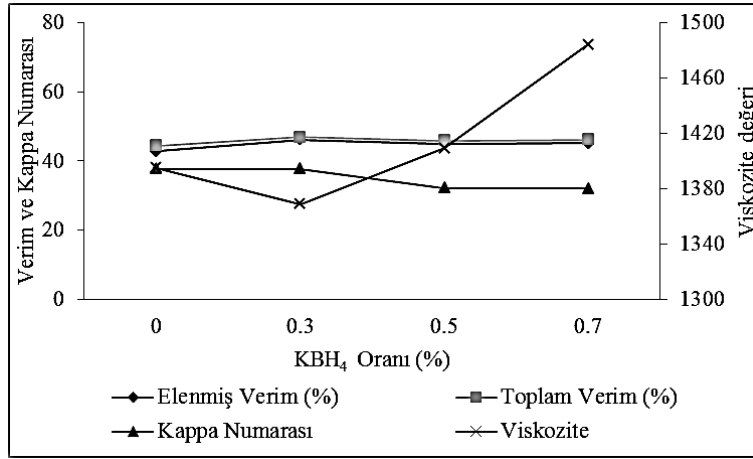
Özellikler	Aktif Alkali Oranı (%)		Sülfidite oranı (%)		KBH ₄ Oranı (%)	
Elenmiş Verim (%)	20.00	*44.79a	23.00	*43.78a	0.00	42.60b
	22.00	43.56b	25.00	43.43a	0.30	43.54ab
	24.00	42.62c	27.00	43.77a	0.50	44.08a
	-	-	-	-	0.70	*44.41a
Elek Artığı (%)	20.00	0.89b	23.00	0.43a	0.00	0.62a
	22.00	0.22a	25.00	*0.41a	0.30	*0.32a
	24.00	*0.20a	27.00	0.47a	0.50	0.39a
	-	-	-	-	0.70	0.41a
Toplam verim (%)	20.00	*45.68a	23.00	44.21a	0.00	43.23c
	22.00	43.78b	25.00	43.84a	0.30	43.86bc
	24.00	42.82c	27.00	*44.24a	0.50	44.46ab
	-	-	-	-	0.70	*44.82a
Kappa Numarası	20.00	37.86a	23.00	40.15a	0.00	41.33b
	22.00	41.82b	25.00	38.69a	0.30	39.36ab
	24.00	*37.67a	27.00	*38.52a	0.50	38.56ab
	-	-	-	-	0.70	*37.23a
Viskozite (cm ³ /g)	20.00	*1369c	23.00	1.259a	0.00	1267a
	22.00	1282b	25.00	1.243a	0.30	1257a
	24.00	1173a	27.00	*1.323a	0.50	*1294a
	-	-	-	-	0.70	1282a
Kopma Uzunluğu (km)	20.00	*7.16a	23.00	6.82a	0.00	6.68b
	22.00	6.81ab	25.00	6.80a	0.30	6.6b
	24.00	6.65b	27.00	*7.01a	0.50	7.07a
	-	-	-	-	0.70	*7.09a
Patlama İndisi (kPa.m ² g ⁻¹)	20.00	3.75a	23.00	3.81a	0.00	3.80b
	22.00	*3.98a	25.00	3.82a	0.30	3.73b
	24.00	3.86a	27.00	*3.95a	0.50	3.94a
	-	-	-	-	0.70	*3.97a
Yırtılma İndisi (mN.m ² .g ⁻¹)	20.00	*5.24a	23.00	5.15a	0.00	5.12a
	22.00	5.10a	25.00	*5.06a	0.30	4.97a
	24.00	4.90b	27.00	5.02a	0.50	5.02a
	-	-	-	-	0.70	*5.20a
Parlaklık (%ISO)	20.00	*23.69a	23.00	*23.50a	0.00	22.53c
	22.00	22.86b	25.00	23.49a	0.30	23.39b
	24.00	23.56a	27.00	23.13a	0.50	23.54b
	-	-	-	-	0.70	*24.02a
Optimum Koşul	20.00		27.00		0.70	

**Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “*” işareti ile gösterilen değerler kağıt hamuru özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

KBH₄ Kullanımının Kağıt Hamur Özellikleri Üzerine Etkileri

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH₄ yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine KBH₄ oranının etkisini belirlemek için aktif alkali oranı %20, sülfidite oranı ise %27 (optimum pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 1’de KBH₄ oranının kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.

Şekil 1’de, pişirme çözeltisine KBH₄ ilavesi sonucu hem elenmiş verim hem de toplam verimde belirli miktarda artışların olduğu gözlemlenmiştir. KBH₄ kimyasalı selüloz zincirlerinde meydana gelen soyulma reaksiyonlarını durdurma özelliğine sahip olduğu için elenmiş verimler üzerinde etkili olmuştur. KBH₄ kappa numaralarını belirli oranlarda düşürürken viskozite değerlerini de arttırmıştır. Yapılan çalışmalarda NaBH₄ kimyasalının pişirme ortamına belirli oranlarda eklenmesi ile elde edilen hamurların kappa numaralarında düşüş gözlemlenmiştir (Çöpür & Tozluoğlu, 2008; İstek & Gönteki, 2009; Gülsoy & Eroğlu, 2011). Bunun aksine Gürsoy ve arkadaşları, KBH₄ kullanımının kağıt hamurlarının kappa numaralarında artışa neden olduğunu tespit etmişlerdir (Gülsoy & ark., 2016). Bu çalışmada ise ortama KBH₄ ilavesi ile kızılçam odunlarından elde edilen hamurların kappa numaraları 40’tan 37’ye yaklaşık %7.5 oranında düşmüştür.

Şekil 1. KBH₄ Oranının Kağıt Hamur Özellikleri Üzerine Etkisi

Aşağıda Tablo 6'da yapılan 36 pişirme deneyi sonucunda KBH₄ oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Tablo 6. KBH₄ Oranının Kağıt Hamurlarının Özellikleri Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları

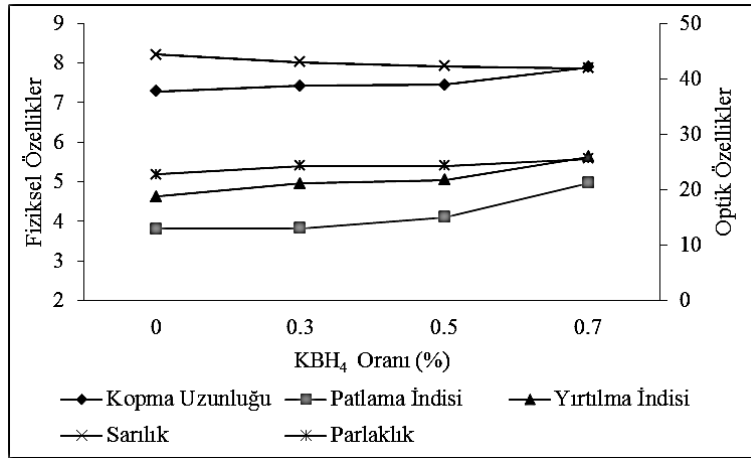
Özellikler	KBH ₄ Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Elenmiş Verim (%)	0.00	42.60b	0.82	41.80	44.27	.049
	0.30	43.54ab	1.56	41.48	46.18	
	0.50	44.08a	0.80	42.82	45.02	
	0.70	*44.41a	1.37	42.73	47.16	
Elek Artığı (%)	0.00	0.62a	0.61	0.07	1.56	.441
	0.30	*0.32a	0.22	0.05	0.71	
	0.50	0.39a	0.33	0.01	0.84	
	0.70	0.41a	0.36	0.02	0.93	
Toplam verim (%)	0.00	43.23c	1.25	41.99	45.50	.049
	0.30	43.86bc	1.69	41.86	46.89	
	0.50	44.46ab	1.05	42.83	45.80	
	0.70	*44.82a	1.61	43.34	48.09	
Kappa Numarası	0.00	41.33b	2.37	37.75	44.75	.038
	0.30	39.36ab	3.04	34.76	44.10	
	0.50	38.56ab	3.04	32.23	43.31	
	0.70	*37.23a	3.08	31.97	41.45	
Viskozite (cm ³ /g)	0.00	1267a	108	1111	1414	.897
	0.30	1257a	105	1088	1369	
	0.50	*1294a	103	1093	1419	
	0.70	1282a	128	1048	1484	

**Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. "*" işareti ile gösterilen değerler kağıt hamuru özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan Varyans analizi sonuçlarına göre KBH₄ oranının elek artığı (p<0.441) ve viskozite değeri (p<0.897) hariç diğer özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Tablo 7'de görülmektedir. Duncan testine göre elenmiş verim üzerinde KBH₄'ün %0 ile %0.3 ve %0.3, %0.5 ile %0.7 oranlarında, toplam verim üzerinde KBH₄'ün %0 ile %0.3, %0.3 ile %0.5 ve %0.5 ile %0.7 oranlarında, kappa numarası üzerinde ise %0, %0.3 ile %0.5 ve %0.3, %0.5 ile %0.7 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

Şekil 2'de optimum pişirme koşulunda KBH₄ oranının elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine etkisi verilmiştir. KBH₄ oranının artması ile kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinde iyileşmeler olduğu tespit edilmiştir. Pişirme çözeltisine %0.7 oranında KBH₄ ilavesi ile optik özelliklerden parlaklık değeri yaklaşık %9 oranında artış

göstermiştir. Sarılık değerinde ise yaklaşık 1 birimlik bir düşüş meydana gelmiştir. Gülsoy ve arkadaşları, bir çalışmada sahil çamı odununa KBH_4 ilaveli kraft pişirmesi uygulamıştır. Elde ettikleri veriler doğrultusunda KBH_4 oranındaki artışa paralel olarak elde edilen kağıtların optik özelliklerinin arttığı vurgulanmaktadır (Gülsoy & ark., 2016).



Şekil 2. KBH_4 Oranının Kağıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

Gülsoy ve Şimşir (2017), eğrelti otlarının kimyasal içeriği, lif morfolojik özellikleri ve kağıt hamuru üretimi hakkında yapmış oldukları bir çalışmada pişirme işlemlerinde NaBH_4 ve KBH_4 (%0.5, 1, 1.5, 2) kullanmışlardır. Pişirme ortamına ilave edilen KBH_4 ve NaBH_4 kimyasalının kağıtların yırtılma mukavemeti hariç fiziksel ve optik özelliklerini iyileştirdiğini tespit etmişlerdir. Yapılan birçok çalışmada, borlu bileşiklerin pişirme sırasında soyulma reaksiyonunu önleyerek karbonhidratların daha az zarar görmesini sağladığını ve bu nedenle de üretilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin iyileştiği bildirilmiştir (Akgül & ark., 2007; Çöpür & Tozluoğlu, 2008; İstek & Özkan, 2008; İstek & Gönteki, 2009; Gümüşkaya & ark., 2011; Erişir & ark., 2015; Gülsoy & ark., 2016).

Aşağıda Tablo 7’de yapılan 36 pişirme deneyi sonucunda KBH_4 oranının kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarından üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren Varyans analizi ve Duncan testi sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. KBH_4 Oranının Kağıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları

Özellikler	KBH_4 Oranı (%)	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum	Sig.
Kopma Uzunluğu (km)	0.00	6.68b	0.57	5.81	7.71	.018
	0.30	6.6b	0.42	5.84	7.45	
	0.50	7.07a	0.46	6.58	7.82	
	0.70	*7.09a	0.48	6.50	8.10	
	0.00	3.80b	0.37	3.12	4.55	
Patlama İndisi (kPa.m ² .g ⁻¹)	0.30	3.73b	0.29	3.12	3.99	.022
	0.50	3.94a	0.22	3.41	4.17	
	0.70	*3.97a	0.27	3.33	4.25	
	0.00	5.12a	0.32	4.75	5.78	
Yırtılma İndisi (mN.m ² .g ⁻¹)	0.30	4.97a	0.15	4.63	5.15	.261
	0.50	5.02a	0.24	4.57	5.46	
	0.70	*5.20a	0.28	4.85	5.67	
	0.00	22.53c	0.53	22.01	23.55	
Parlaklık (%ISO)	0.30	23.39b	0.89	22.22	25.07	.000
	0.50	23.54b	0.52	23.07	24.73	
	0.70	*24.02a	0.47	23.34	24.78	
	0.00	22.53c	0.53	22.01	23.55	

**Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “*” işareti ile gösterilen değerler kağıt hamuru özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan Varyans analizi sonuçlarına göre KBH_4 oranının yırtılma indisi ($p < 0.261$) ve opaklık değeri ($p < 0.580$) hariç diğer özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Tablo 7'de görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu ve patlama indisi üzerinde KBH_4 'ün %0 ile %0.3 ve %0.5 ile %0.7 oranlarında ve parlaklık değeri üzerinde KBH_4 'ün %0.3 ve %0.5 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

SONUÇLAR

Kraft yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde çözeltiliye eklenen KBH_4 , pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen uçlarındaki karbonil gruplarını hidroksil gruplarına indirgeyerek oluşabilecek soyulma reaksiyonunu önlemektedir. Dolayısı ile soyulma reaksiyonundan kaynaklanan verim kaybı önlenmekte ve elde edilen hamurun verimi artmaktadır. Kraft pişirmesine %0.7 KBH_4 ilavesiyle toplam verim yaklaşık %8.4 oranında artış göstermiştir. Borlu bileşikler aynı zamanda ağartıcı etkiye sahip olduğu için ağartma işlemlerinde de değerlendirilmektedir. Optimum koşulda pişirme sırasında beyaz çözeltiliye ilave edilen ağartıcı özellikteki KBH_4 ile elde edilen hamurların parlaklık değerleri yaklaşık %12.2 oranında artmıştır. Soyulma reaksiyonu sırasında karbonhidratlar zarar görmekte ve zincir uzunlukları kısalmaktadır. Bu nedenle üretilen kağıtların direnç özellikleri olumsuz yönde etkilenmektedir. KBH_4 kullanımı ile olası soyulma reaksiyonu önlenmekte ve üretilen kağıtların fiziksel özellikleri geleneksel kraft yöntemi ile üretilen kağıtlara göre daha iyi çıkmaktadır. Yapılan bu çalışma sonucunda KBH_4 ilaveli kraft pişirmesinden elde edilen hamurların kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri sırasıyla %8.4, %30.4 ve %21.6 oranlarında artmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından (Proje No: 2014/3-33 D) desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akgül, M., & Temiz, S. (2006). Determination of Kraft- NaBH_4 pulping conditions of Uludağ fir (*Abies bornmulleriana* Mattf.). *Pakistan Journal of Biological Science*, 9(13): 2493-2497.
- İstek, A., Eroğlu, H., & Gülsoy, S. K. (2008). Karamağın yaşına bağlı olarak lif ve kağıt özelliklerinin değişimi. *Kastamonu Üni., Orman Fakültesi Dergisi*, 8(1): 61-66.
- Akgül, M., Çöpür, Y., & Temiz, S. (2007). A comparison of kraft and kraft-sodium borohydrate brutia pine pulps. *Building and Environment*, 42(7): 2586-2590.
- Anonim, (1992). TAPPI Test Methods 1992-1993, Tappi Press, Atlanta, Georgia, USA.
- Anonim, (1999). ISO-5267-1, Pulps-Determination of drainability, Part 1: Schopper Riegler method, Second edition.
- Anonim, (2007). ASTM D1107-96 (2007), Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood.
- Ataç, Y. (2009). Bazı Yapraklı ve İğne Yapraklı Ağaçların Öz ve Diri Odunlarının Kağıt Özellikleri Yönünden İncelenmesi. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.
- Atchison, J. E. (1987). *Data on non-wood plant fibers. In the secondary fibers and non-wood pulping*, 3rd ed. F. Hamilton, Chap. 3. Atlanta, GA: TAPPI Press.
- Bozkurt, Y., & Erdin, N. (1989). Odunsu lifler ve tanımı. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Seri B, 39(4).
- Casey, J. P. (1979). *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, John Wiley and Sons, Vol:1.
- Çiçekler, M. (2019). Birincil ve İkincil Lif Karışımlarının Yazı Tabı, Oluklu Mukavva ve Gazete Kağıdı Üretiminde Kullanımının Araştırılması. KSÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kahramanmaraş.

- Çöpür, Y., & Tozluoğlu, A. (2008). A comparison of kraft, PS, kraft-AQ and kraft-NaBH₄ pulps of Brutia pine. *Bioresource Technology*, 99(5):909-913.
- Erişir, E., Gümüşkaya, E., Kirci, H., & Misir, N. (2015). Alkaline sulphite pulping of Caucasian spruce (*Picea orientalis* L.) chips with additions of NaBH₄ and ethanol. *Drewno*, 58(194):89-102.
- Eroğlu, H. (1986). *Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi*, Yayın No: 90/6, Ders Notları 623 sayfa, Trabzon.
- Gülsoy S. K., & Eroğlu H. (2011). Influence of sodium borohydride on kraft pulping of European black pine as a digester additive. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(4): 2441-2444.
- Gülsoy S. K., Oğuz, S., Uysal, S., Şimşir, S., & Tas, M. (2016). The Influence of Potassium Borohydride (KBH₄) On Kraft Pulp Properties of Maritime Pine. *Journal of Bartın Faculty of Forestry*, 18(2): 103-106.
- Gülsoy, S. K., & Şimşir, S. (2017). Chemical composition, fiber morphology, and kraft pulping of bracken stalks (*Pteridium aquilinum* (L.) Kuhn). *Drvna Industrija*, 69(1):23-33.
- Gümüşkaya, E., Erişir, E., Kirci, H., & Misir, N. (2011). The effect of sodium borohydride on alkaline sulfite pulping of pine (*Pinus pinea*) wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(13):8340-8343.
- Gürboy, B. (2007). Kuzey Kıbrıs'ta doğal olarak yetişen kızılçam (*Pinus brutia* ten.)'ın lif morfolojisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, A(2): 119-127.
- Huş, S. (1969). *Orman Mahsülleri Kimyası*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No. 1451, O.F. Yayın No. 150, İstanbul.
- İstek, A. & Özkan, İ. (2008). Effect of sodium borohydride on *Populus tremula* L. kraft pulping. *Turkish of Journal Agriculture Forestry*, 32: 131–136.
- İstek, A., & Gönteki, E. (2009). Utilization of sodium borohydride (NaBH₄) in kraft pulping process. *Journal of Environmental Biology*, 30(6): 951-953.
- İstek, A., Tutuş, A., & Gülsoy, S K. (2009). Sahil çamı odununun lif morfolojisi ve kağıt özellikleri üzerine ağaç yaşının etkisi. *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12(1): 1-5.
- Khaustova, L. G., Ioffe, G. M., Pen, R. Z., & Ignat'eva, N. I. (1971). Pulp from larchwood: kraft cooks of larchwood with liquors containing reducing agents and sulfur. *Izv. VUZ, Lesnoi Zh.* 14(3): 101–106.
- Kırcı, H. (2003). *Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları*, K.T.Ü., Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No:63.
- Kurschner K. & Hoffer. A. (1969). Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Zellulose in Hölzern und Zellstoffen. *Technologie und Chemie der Papier-u. Zellstoff-Fabrikation*. 26: 125-139.
- Meller, A. (1963). Retention of polysaccharides in kraft pulping. Part 1. The effect of borohydride treatment of *Pinus radiata* wood on its alkali stability. *Tappi*, 46(5): 317-319.
- Pettersson, S. E., & Rydholm, S. A. (1961). Hemicelluloses and paper properties of birch pulps, Part 3. *Svensk Papperstidning*, 64(1): 4-17.
- Serin, Z., Ateş, N., & Cavunt, A. (2017). Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) saplarının kağıt hamuru ve kağıt üretimine uygunluğunun değerlendirilmesi. *Türkiye Ormanlık Dergisi*, 18(2):155-159.

Smook, G. A. (1992). *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, 2nd edn. Angus Wilde Publications, Vancouver, p 419.



Spearin, W. E., & Isenberg, I. H. (1947). The maceration of woody tissue with acetic acid and sodium chlorite. *Science*, 105:214.

Tutuş, A., Çiçekler, M., & Deniz, İ. (2012). Yanmış Kızılçam Odunlarının Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Kullanılması, *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Özel Sayı, s:90-95.

Tutuş, A., Kurt, R., Alma, M. H., & Meriç, H. (2010). Sarıçam odununun kimyasal analizi ve termal özellikleri. *III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi*, 20-22 Mayıs, Cilt:V, 1845-1851.

Wise. E. L., & Karl, H. L. (1962). *Cellulose and Hemicelluloses in Pulp and Paper Science and Technology. Vol. 1. Pulp*. Earl. C. L. (Ed.). McGraw Hill-Book Co.. New York.

ORCID

Mustafa ÇİÇEKLER  <https://orcid.org/0000-0001-5793-2827>
Ahmet TUTUŞ  <https://orcid.org/0000-0003-2922-4916>