

SERİ		CİLT		SAYI		
SERIES		VOLUME	56	NUMBER	2	2006
SERIE	À	BAND		HEFT		
SÉRIE		TOME		FASCICULE		

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ORMAN FAKÜLTESİ
D E R G İ S İ

REVIEW OF THE FACULTY OF FORESTRY,
UNIVERSITY OF ISTANBUL

ZEITSCHRIFT DER FORSTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT ISTANBUL

REVUE DE LA FACULTÉ FORESTIÈRE
DEL 'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL



ODUN YONGALARININ BEYAZ ÇÜRÜKLÜK MANTARI İLE
ÖN İŞLEM YAPILMASININ POLİSÜLFÜR ANTRAKİNON KRAFT
KAĞIT HAMURUNUN DÖVME VE KAĞIT ÖZELİKLERİNE ETKİSİ¹⁾

Y. Doç. Dr. Celil ATİK²⁾
Ar. Gör. Dr. Sami İMAMOĞLU³⁾

Kısa Özet

İğne yapraklı kızılçam yongaları üzerine lignin degradasyon özelliğe sahip mantar ile ön işlem uygulanmasının polisülfür antrakinon (PSAQ) kraft pişirmesine etkisi incelenmiştir. Ön işlem, beyaz çürüklük oluşmasına sebep olan *Ceriporiopsis subvermispora* mantarına ait CZ-3 ve FP 90031-sp izolasyonlarının 2 haftalık süre ile odun yongaları üzerine aşılınması ile yapılmıştır. Çalışmada mantar ön işlem uygulamasının pişirme sırasında tüketilen kimyasal çözelti miktarına, hamur permanganat sayısına, hamur verimine, elde edilen hamurların dövülme performanslarına ve standart laboratuvar kağıtlarının fiziksel direnç özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Sonuçlar genel olarak irdelendiğinde, çalışılan mantarın ülkemiz kağıt endüstrisi için önemli yeri olan kızılçam odunlarının ön işleminde kullanılmasının uygun olacağı görülmüştür. Bu mantara ait her iki izolasyon da PSAQ kraft hamurunun niteliklerinin gelişmesine neden olmuştur. Ön işlem sayesinde pişirme sırasında kullanılan aktif alkali miktarında kontrol pişirmesine kıyasla % 14 oranında tasarruf gerçekleşirken hamur veriminde de % 5 oranında artış gerçekleşmiştir. Ancak, ön işlem görmüş örnekler için hamurların permanganat sayısı yüksek olduğu tespit edilmiştir. Her iki izolasyon da hamurların dövülme karakterlerinde birbirine yakın sonuçlar ortaya koyarken ön işlem görmüş örneklerin kontrol örneklerine kıyasla daha zor dövüldükleri tespit edilmiştir. Buna rağmen, eşit SR° değerlerinde ön işlem görmüş örneklerin daha yüksek kağıt dirençlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun kağıt üretimi sırasında aynı direnç değerlerine sahip kağıtların hazırlanmasında daha düşük SR° değerindeki hamurların kullanılmasının drenaj sistemi açısından bir avantaj olduğu kesindir.

Anahtar kelimeler: Biyolojik kağıt hamuru, PSAQ, Dövme, Spesifik dövme enerjisi

¹⁾ Bu çalışma İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir Proje No 1549/16012001

²⁾ İ.Ü. Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı

³⁾ KAÜ, Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı

1. GİRİŞ

Günümüzde, dünya ölçeğinde üretilen kağıt hamurunun yaklaşık % 75'lik kısmı kraft yöntemiyle üretilmektedir. Bu yöntemle üretilen kağıt hamurlarına ait kağıtların fiziksel direnç özellikleri diğer yöntemlere göre daha güçlü olmasına rağmen bazı dezavantajları vardır. Bunların başlıcaları, yatırım masraflarının yüksek olması, hamur veriminin düşük olması ve sorun yaratan atıklarının fazla olmasıdır (BAJPAL ve ark. 2001). Bahsedilen bu problemlerin çözümü için bir çok modifikasyonlar önerilmiştir. Bu modifikasyonlardan pişirme sırasında ilave edilen antrakinin ve polisülfür katkı maddeleri önemli kazanımlar sağlamaktadır (DUGGIRALA 2000).

Kraft pişirmesinde, polisülfürün kullanımı fikri 1943 yılına dayanmaktadır. Günümüzde dünyada 7 fabrikada bu yöntem uygulanmaktadır. Sülfür ilavesi ile hamur veriminin arttığı belirlenmiştir, bu da polisakaritlerin peeling reaksiyonuna karşı oksidatif stabilizasyonu ile açıklanmaktadır (KLEPPE ve ark. 1998). Yöntemin en büyük olumsuz tarafı polisülfürün geri kazanılmasındaki problemlerdir (MINJA ve ark. 1997). Kraft pişirmesine antrakininonun ilave edilmesi de delignifikasyon oranını ve verimi arttırmaktadır (HOLTEN ve ark. 1974). Diğer yandan polisülfür ve antrakininonun kraft pişirmesinde aynı anda kullanılması durumunda bu iki katkı maddesinin verim artırıcı etkileri çakışmamakta aksine ikisinin toplamı olarak verimi etkilemektedir (JAMEEL ve ark. 1994, MINJA ve ark. 1998, PRASAD ve ark. 1996).

Kraft pişirmesine PSAQ ilavesi sayesinde verim % 3 ile % 6 arasında artmakla birlikte elde edilen hamurun nitelikleri klasik yöntemle göre üretilen hamurla aynı niteliklere sahip olduğu belirlenirken aynı zamanda PSAQ yöntemi ile elde edilen kağıtların geri dönüştürülmesi söz konusu olduğunda nitelik kayıplarının daha düşük olduğu saptanmıştır (KLEPPE ve ark. 1998).

Kağıt hamuru üretiminde diğer önemli gelişme ise hamur üretiminden önce odun yongalarının ön işlem olarak özel seçilmiş mantarlar ile belirli süre ve şartlarda muamele edilmesidir. Biyopulping terimi, odun yongalarının pişirmeden evvel beyaz çürüklük mantarları ile ön işlemi ifade etmek için kullanılır. Özellikle son 15 yıldır gerek mekanik hamur gerekse kimyasal hamur üretiminden önce odun yongalarının lignin degradasyonu veya modifikasyonu sağlayan mantarlarla ön işleme sokulması yoğun araştırma konusu olmuştur (AKHTAR ve ark. 1992, AKHTAR ve ark. 1996, AKHTAR ve ark. 1997a, AKHTAR ve ark. 1998a, AKHTAR ve ark. 1998b).

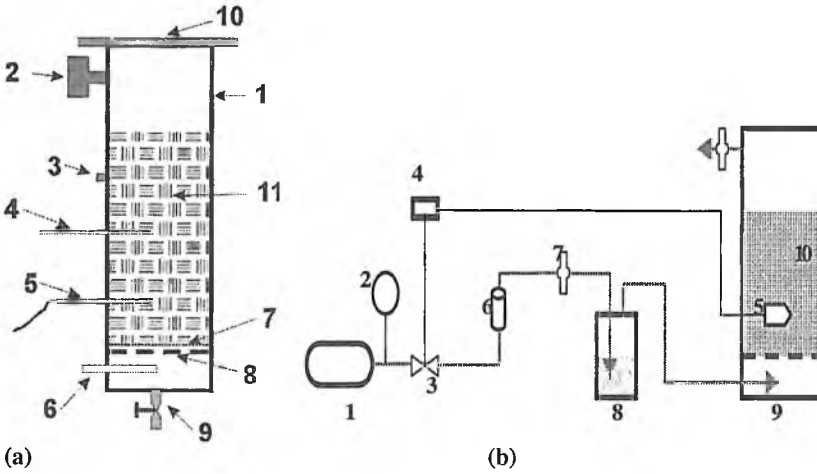
Yapılan araştırmalarda, mantar ile ön işleme tabi tutulan yongalarda porozite artışı, hücre çeperinde çökmeler ve ağırlık kayıpları olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hücre çeperindeki yapı taşlarından biri olan ligninin yapısını değiştirdiği ve çözünür hale getirdiği saptanmıştır. Mantarların hücre çeperinde neden olduğu fiziko-kimyasal değişimler sayesinde pişirme sırasında kimyasal madde penetrasyonu kolaylaşmakta ve buna bağlı olarak da kimyasal madde sarfiyatında, pişirme sıcaklığında, pişirme süresinde, ve kirlilik yaratan atıkların miktarında azalmalar gerçekleşmektedir (AKHTAR ve ark. 1997a, FISHER ve ark. 1994, SCOTT ve ark. 1998). Mantar miselleri salgıladıkları enzimler ile çözdükleri hücre çeperi bileşenlerini besin maddesi olarak kullanmakta ve açtıkları kanallarda kendi ilerlemesini sağlamaktadır. Hücre çeperinde açtıkları bu delikler kimyasal madde nüfuzunu kolaylaştırmaktadır (SCOTT ve ark. 1995).

Bu çalışmanın amacı, lignin degradasyonuna neden olduğu bilinen *Ceriporiopsis subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile muamele edilen yongalardan elde edilen liflerin dövülme performanslarının ve bazı fiziksel direnç niteliklerinin değişiminin incelenmesidir. GÖKSEL ve ark. (1993) yerli ağaç türlerimiz içinde bulunan kızılçamın ülkemiz kağıt endüstrisi için önemli yere sahip olduğu belirtmişlerdir. Bu nedenle çalışmada kızılçam kullanılmıştır. Daha önce yapılan bir çalışmada, kızılçam yongalarının kraft pişirmesinden önce *Pleurotus ostreatus* ile

muamelesi sonucunda kimyasal madde sarfiyatında azalma saptanmıştır (YALINKILIÇ 1993). Ancak bu çalışmada inkubasyon süresi uzundur.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Kağıt hamuru üretiminde kullanılan kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) tomrukları İstanbul Alemdağ Bölgesinden taze olarak kesilerek 25 x 25 x 4 mm boyutlarında yongalanmıştır. Elde edilen yongalar oda sıcaklığında kurutularak rutubet miktarları belirlenmiştir.



- 1- Gövde (paslanmaz çelik)
- 2- Hava çıkış filtresi
- 3- Termometre girişi
- 4- Termometre
- 5- Termik çift
- 6- Hava girişi
- 7- Elek (paslanmaz çelik)
- 8- Taban (paslanmaz çelik)
- 9- Yıkama vanası
- 10- Kapak (hermetik)
- 11- Yonga

- 1- Basınçlı hava kompresörü
- 2- Basınç göstergesi ve ayarlı vana
- 3- Selenoid vana
- 4- Dijital sıcaklık göstergesi
- 5- Algılayıcı
- 6- Hava debimetresi
- 7- Steril hava filtresi
- 8- Rutubetlendirici
- 9- İnkubasyon hücresi
- 10- Yonga

Şekil 1: Havalandırma sabit inkubasyon hücresi (a) ve havalandırma sistemi (b).

Figure 1: Aerated static bed bioreactor (a), and aeration system of bioreactor (b).

Yongaların ön işlemlerinde kullanılmak amacıyla, *C. subvermispora* (Pilat) Gilb & Ryvarden beyaz çürüklük mantarına ait lignin degradasyon yeteneği en iyi olan CZ-3 ve FP 90031-sp izolasyonları (BLANCHETTE ve ark. 1992; AKHTAR ve ark. 1997a) Centre for Forest Mycology Research, USDA Orman Ürünleri Laboratuvarından temin edilmiştir. Sıvı inoculumun hazırlanması daha önceki çalışmada belirtildiği gibi petri kaplarında mantar miselyum üretimi yapılmıştır (ATİK ve ark. 2003). Elde edilen mantar miselleri besin ortamı süzülükten sonra steril saf su ile seyreltilerek Waring blender de parçalanmıştır. Bu arada yongalar gerekli rutubet

oranının sağlanması için önceden ıslatılmıştır. Ayrıca dekontaminasyonun sağlanması için yongalar 20 dakika süre ile otoklavda buharlanarak steril hale getirilmiş ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Yaklaşık 5 mg misel içeren 50 ml sıvı mantar aşısı, Pendik Nişasta Fabrikasından temin edilen mısır maserasyon suyu (% 0,5) ile birlikte yongalara püskürtülmüştür. Mısır maserasyon suyu mantar aşısı miktarını düşürmek için besi maddesi olarak kullanılmıştır (AKHTAR 1997b).

İnkubasyon işlemi sabit yataklı ve havalandırılmalı Şekil-1a ve 1b'de teknik özellikleri verilen özel yapım inkubasyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Daha önceden sterilize edilmiş inkubasyon hücresine 2000 g tam kuru ağırlığa sahip yongalar doldurulmuş ve yonga rutubeti işlem süresince yaklaşık % 50 oranında sabit tutulmuştur. İnkubasyon 2 hafta süre boyunca 27 ± 1 °C sıcaklıkta 0,05 l/h rutubetlendirilmiş hava ile havalandırılmıştır (AKHTAR ve ark. 1997c).

Kontrol ve mantarlarla ön işlem görmüş yongalara ait PSAQ kraft pişirme işlemi 15 litre kapasiteli elektrikli ceket ile ısıtılan paslanmaz çelik malzemeden yapılmış döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Pişirmeden önce yongalar 20 dakika süre ile buharlanmıştır. Uygulanan kraft pişirmesine ait koşullar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: PSAQ Kraft Pişirme Koşulları
Table 1: PSAQ Kraft Cooking Conditions

Yonga miktarı (t. k.), (g)	1000	Pişirme sıcaklığı (°C)	170
Wood chips (o. d.), (g)		Cooking temperature (°C)	
Aktif alkali oranı (Na ₂ O), (%)	16,2	Pişirme sıcaklığına ulaşma (dak.)	60
Active alkali (as Na ₂ O), (%)		Time to temperature (min)	
Sülfidite, (%)	30	Pişirme süresi (dak.)	90
Sulphidity, (%)		Time at max. temperature (min)	
Çözelti / yonga oranı	4,5/1	Antrakinon (%)	0,05
Liquor / wood ratio		Antraquinone (%)	
H-Faktörü	1400	Polisülfür (%)	2
H-Factor		Polysulphide (%)	

Pişirme işleminin ardından, daha sonraki işlemler için daha homojen örnek alabilmek için pişmiş yongalar yıkanarak tek kademede rafinörden geçirilmiştir. İşlem tek diskli Sprout-Waldron tipi atmosferik basınçlı laboratuvar tipi rafinörde gerçekleştirilmiştir. Rafinör özellikleri kısaca; disk çapı 300 mm, diş setlerinin genişliği 3 mm, kesme kenar uzunluğu 617 m ve rafinasyon sırasında diskin dönme hızı 840 dev/dak.

Elde edilen hamurların dövülme performansları ISO 5264-1 standart yöntemine göre Valley dövücüsü kullanılarak belirlenmiştir. Standart laboratuvar test kağıtları elde edebilmek için Valley dövücüsünden hamur örnekleri 5, 15, 30, 45 ve 60'nci dakikalarda alınmıştır ve buna göre örnekler 1 den 5'e kadar numaralandırılmıştır.

Dövme sırasında uygulanan güç GEMTA GP 22 model Wattmetre ile ölçülerek spesifik kenar yükü, spesifik yüzey yükü ve spesifik dövme enerjisi belirlenmiştir. Dövülen hamurlardan ISO 5269-2 standart yöntemine göre laboratuvar test kağıtları elde edilmiş ve bu kağıtların fiziksel direnç nitelikleri ISO 534, ISO 536, ISO 1974, ISO 2758, ISO 5270 standart yöntemlerine göre belirlenmiştir.

Dövme sırasında uygulanan toplam güç (Wh), efektif dövme gücü (Wh), kesme kenar uzunluğu (m/dev), dövme yüzeyi (m²/dev.), spesifik kenar yükü (SKY) (J/m), spesifik yüzey yükü (SYY) (J/m²), dövme kademelerindeki spesifik dövme enerjisi (SDE) (Wh/kg) ve SR° derecesinin

dövmeye nasıl cevap verdiği gibi dövme parametreleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için gerekli formüller daha önce yaptığımız çalışmada ayrıntılı olarak verilmiştir (ATİK ve ark. 2005).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Pişirme sonucunda ortaya çıkan siyah çözelti analiz edilerek sonuçları Tablo 2 verilmiştir. Kontrol pişirmede aktif alkalinin % 71'i tüketilirken ön işlem görmüş örneklerde sarfiyat daha düşük olmuştur. Tüketilen daha az kimyasal madde miktarı sonucunda hamur verimi artarken aynı zamanda elde edilen hamurların kappa numaraları da daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 2: Pişirme Sonuçları

Table 2: Cooking Results

Uygulama Treatments	Tüketilen aktif alkali Spent active alkali (%)	Hamur verimi Pulp yield (%)	Kappa numarası Kappa number
Kontrol Control	71	45,7	38
<i>C. subvernispota</i> CZ-3	63	47,7	45
<i>C. subvernispota</i> FP-9003/SP	61	48,1	44

Rafinasyon işlemi sırasında liflere uygulanan rafinasyon şiddeti hesaplanmış ve spesifik kenar yükü 0,12 J/s olarak uygulanmıştır. Kızılçam örnekleri rafinasyonunda spesifik rafinasyon enerjisi yaklaşık 40 Wh/kg olarak gerçekleşmiştir. Bu değer daha sonra Valley dövücüsünde uygulanan toplam dövme enerjisine ilave edilmiştir. PSAQ kraft pişirmelerinden elde edilen hamurlarının dövülme koşulları ve bu koşullarda uygulanan toplam spesifik dövme enerjisi ve bunun sonunda gelişen SR° değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3: Hamurların Dövme Koşulları

Table 3: Beating Conditions of the Pulps

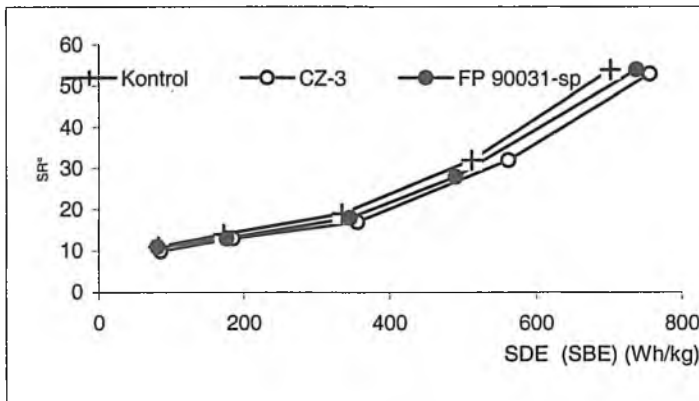
Uygulama Treatments	Örnek Sample	SR°	SKY SEL (J/m)	SY SSL (J/m ²)	SDE SBE (Wh/kg)
Kontrol Control	1	11	0,615	156	42
	2	14	0,633	160	132
	3	19	0,718	182	295
	4	32	0,735	186	472
	5	54	0,736	186	661
<i>C. subvernispota</i> CZ-3	1	10	0,668	169	45
	2	13	0,702	178	145
	3	17	0,754	191	316
	4	32	0,856	217	522
	5	53	0,753	191	715
<i>C. subvernispota</i> SP 90031-sp	1	11	0,599	151	41
	2	13	0,667	169	136
	3	18	0,753	191	306
	4	28	0,805	204	450
	5	54	0,770	195	697

Tablo 4: Standart Laboratuvar Kağıtlarına Ait Fiziksel Direnç Değerleri
Table 4: Physical Strength Properties of Evaluated Handsheets

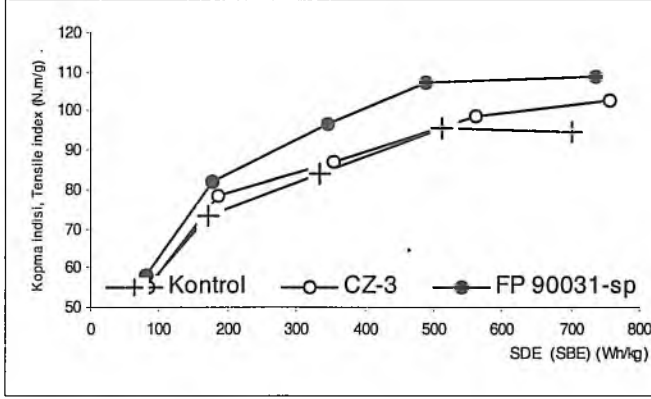
Uygulama Treatments	Örnek Sample	Kalınlık Caliper (μm)	Yoğunluk Density (kg/m^3)	Kopma indisi Tensile index (N.m/g)	Yırtılma indisi Tearing index ($\text{mN.m}^2/\text{g}$)	Patlama indisi Bursting index ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$)
Kontrol Control	1	147	528	55,15	15,97	4,63
	2	122	599	73,17	14,95	5,88
	3	108	650	83,85	13,94	6,78
	4	97	695	95,64	13,34	7,45
	5	95	707	94,66	11,68	7,55
C. <i>subvermispora</i> CZ-3	1	137	537	55,25	14,04	5,07
	2	118	601	78,58	12,91	6,08
	3	110	662	89,79	12,71	7,05
	4	100	709	98,78	11,75	7,64
	5	97	713	102,67	11,25	7,67
C. <i>subvermispora</i> SP 90031-sp	1	132	551	58,03	16,31	5,24
	2	112	611	81,80	15,09	6,45
	3	98	683	96,46	13,44	7,46
	4	87	710	107,41	13,34	8,12
	5	92	742	108,66	11,84	8,18

Beş farklı dövme aşamasında dövücüden alınan hamur örnekleri standart laboratuvar deneme kağıtları haline getirilmiş ve bu kağıtların bazı fiziksel dirençleri tespit edilmiştir. Bu fiziksel testlere ait sonuçları Tablo 4'te verilmiştir.

Tüm pişirme uygulamalarına ait hamurların dövülme karakterleri birbirine yakın olarak saptanmıştır. Dövmenin ilk aşamalarında hamurlara ait SR° değerleri yavaş artış gösterirken daha sonraki aşamalarda uygulanan enerji miktarının da artmasıyla birlikte SR° gelişimi hızlanmıştır. Bu artış eğilimi tüm hamurlarda benzer trend göstermekle birlikte kontrol pişirmesine ait hamurlarda en yüksek değerlere ulaşılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2: Uygulanan SDE göre değişen SR° değerleri
Figure 2: SR° values development according to the applied SBE

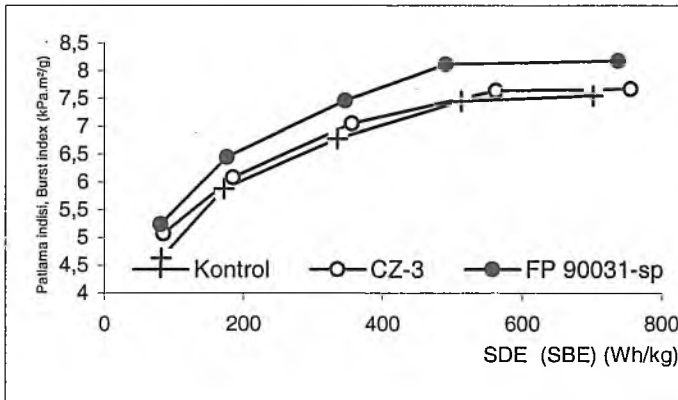


Şekil 3: Uygulanan SDE göre kopma direncindeki gelişim

Figure 3: Tensile strength developments according to the applied SBE

Elde edilen standart laboratuvar kağıtlarının kalınlık ve yoğunluk özellikleri beklendiği gibi dövme süresi ve buna bağlı olarak toplam spesifik dövme enerjisi arttıkça kalınlık değerleri düşerken kağıt yoğunlukları artmıştır (Tablo 4).

Hamurlara uygulanan enerji miktarı ile fiziksel direnç özelliklerinden kopma indisinde değişiklik görülmüştür (Şekil 3). Genel eğilim, dövmenin ilk aşamalarında kopma direnci hızlı bir artış gösterirken, uygulanan spesifik dövme enerjisi 550 Wh/kg değerine ulaştığında, artış hızı düşmekte ve sabit değerlerde seyretmektedir. Kopma direnci açısından, *C. subvermispora* mantarına ait her iki izolasyonun ön işlemden kullanıldığı örnekler ile kontrol örnekleri kıyaslandığında ön işlemlerin ciddi avantaj sağladığı görülmüştür. Patlama direncindeki eğilim de kopma direncindeki eğilime paralellik göstererek, yine en düşük direnç gelişmesi kontrol pişirme hamurlarında görülmüştür (Şekil 4).



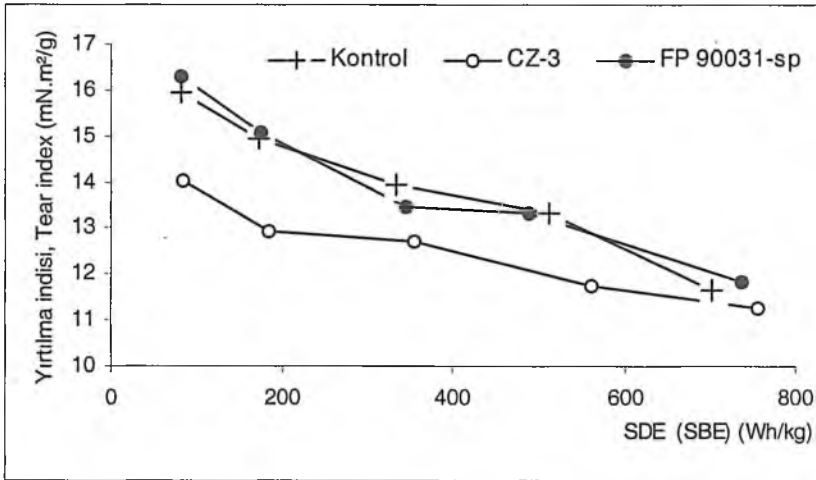
Şekil 4: Uygulanan SDE göre patlama direncindeki gelişim

Figure 4: Bursting strength developments according to the applied SBE

Hamurlar üzerinde spesifik dövme enerjisinin artışı ile birlikte yırtılma direnci nispeten doğrusal bir oranda düşüş göstermiştir. *C. subvermispora* FP 90031-sp ve kontrol hamurlarına ait kağıtların yırtılma direnç değerleri nispeten birbirine yakın bulunurken CZ-3 hamurlarına ait kağıtların yırtılma direnç değerleri diğerlerine kıyasla daha düşük bulunmuştur (Şekil 5).

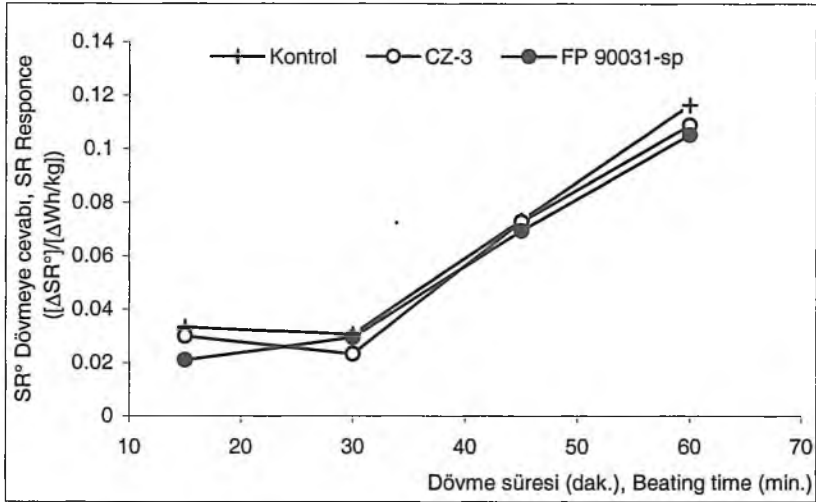
Dövme süresi ve uygulanan dövme enerjisinin SR° derecesi üzerindeki etkisi incelendiğinde yapılan üç değişik pişirme sonucunda elde edilen hamurlar arasında belirgin farkların olmadığı görülmüştür. Dövmenin ilk yarım saatinde uygulanan dövme enerjisi az olduğundan SR° değerlerinde fazla bir gelişmenin olmadığı görülmüştür. Ancak sürenin ilerlemesi ile birim enerji başına daha yüksek bir SR° artışı olduğu saptanmıştır (Şekil 6).

Diğer taraftan, hamurlara uygulanan dövme enerjisinin kopma direnci üzerindeki etkisi incelendiğinde farklı bir durum gözlenmiştir (Şekil 7). Dövmenin ilk yarım saatinde uygulanan birim dövme enerjisi başına kopma direnci gelişmesi (artışı) hızla düşerken daha sonraki aşamalarda bu düşüş azalmıştır. SR° değerleri farklı olarak mantar ile işlem gören yonga hamurlarında kontrole kıyasla ilk başlarda daha fazla direnç gelişmesine neden olmuştur.



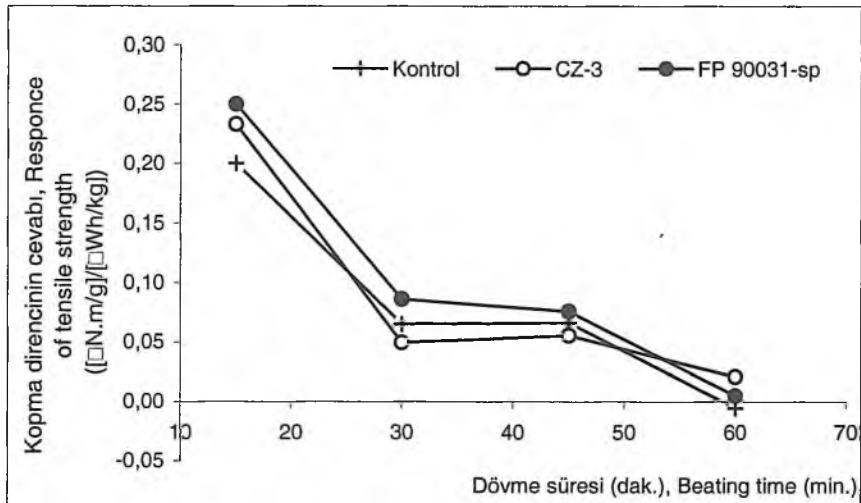
Şekil 5: Uygulanan SDE göre yırtılma direncindeki gelişim

Figure 5: Tearing strength developments according to the applied SBE



Şekil 6: Hamurların dövmeye karşı SR° gelişmesi

Figure 6: Beating response of pulps on SR°



Şekil 7: Hamurların kopma direnci niteliklerinin dövmeye verdiği cevap

Figure 7: Response of tensile strength properties on beating of pulps

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

PSAQ kraft pişirmesinden önce biyolojik bir ön işlem olarak kullanılan *C. subvernispota* mantarının pişirme şartlarına, hamurların dövülme performanslarına ve elde edilen kağıtların

fiziksel niteliklerine olumlu katkılar sağladığı tespit edilmiştir. Ülkemiz kağıt endüstrisi için önemli yeri olan kızılçam odunlarına ön işlem olarak bu mantarın her iki izolasyonunun da kullanılabilmesi uygun görülmektedir. Ön işlem sayesinde pişirme sırasında kullanılan aktif alkali miktarında kontrol pişirmeye kıyasla % 14 daha az olurken hamur veriminde de % 5 fazla olmuştur. Ancak ön işlem görmüş örnekler için hamurların permanganat sayısında artma olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte ön işlemlerin kağıt dirençlerini dikkate değer şekilde artırdığı gözlenmiştir.

Dövülme performansları ve buna bağlı olarak fiziksel dirençlerdeki gelişmeler açısından sonuçlar irdelendiğinde, *C. subvermispora* mantarına ait her iki izolasyon ile ön işlem görmüş yongalardan elde edilen hamurların SR° bakımından daha zor dövüldüğü görülürken direnç nitelikleri, aynı SR° değerlerinde daha yüksek bulunmuştur. Bu aynı zamanda daha düşük SR° değerlerinde daha yüksek direnç nitelikleri elde edilebileceğini göstermektedir. Özellikle kağıt formasyonu sırasında, aynı fiziksel özellikleri sağlayabilen daha düşük SR° değerine sahip hamurların kullanılmasının tercih sebebidir. Yeterli direnç özelliklerini sağlayan bu hamurlar ile formasyon sırasında drenaj artacağından makine hızının da artırılmasına olanak verecektir.

THE EFFECT OF PRETREATMENT OF WOOD CHIPS WITH WHITE ROT FUNGI ON BEATING PERFORMANCE AND STRENGTH PROPERTIES OF POLYSULPHIDE ANTRA-QUINON KRAFT PULP

Y. Doç. Dr. Celil ATİK
Ar. Gör. Dr. Sami İMAMOĞLU

Abstract

Pretreatment of softwood chips with lignin degrading fungi was carried out and its effect on polysulphide antraquinon kraft pulping (PSAQ) was studied. The pretreatment involved a 2-week incubation of Calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) chips with two strains (CZ-3 and FP 90031-sp) of the white rot fungus *Ceriporiopsis subvermispora*. Focus was on the chemical liquor consumption during PSAQ pulping, kappa number, yield, beating performance and the physical strength properties of evolved handsheets.

In general, the fungus was found to be suitable for biokraft pulping of Calabrian pine. Fungal treatment reduced the active alkali requirement up to 14 % and increased the total pulp yield up to 5 % with higher kappa number compared to the control. The two strains produced about the same results for beating performances of pulp, however and pretreated pulp was slightly resistant to beating. In terms of sheet properties, the quality of the resultant biopulp sheet strengths such as tensile, burst and tear was better than that of the control at the same freeness level. Thus, fungal pretreatment is advantageous for PSAQ kraft pulp.

Keywords: Biopulping, PSAQ, Pulp beating, Specific beating energy

1. INTRODUCTION

Today, about 75 % of the pulp in the world is produced by the kraft pulping process. This process produces paper with very high strength. However the process has the disadvantages of being capital and energy intensive giving low yields, giving troublesome waste products, and producing byproducts that are of relatively low value. To overcome these problems, several modifications to the kraft process have been pursued. These include small amount of anthraquinone (AQ) and polysulphide additive used in digester.

AQ acts as a catalyst promoting both lignin degradation and yield improvement. The use of AQ in the kraft process is gaining popularity, largely because of recent AQ cost reduction and the industry's desire to extend production without capital expenditure. The idea of using polysulphide in kraft cooking based on the year of 1943. Nowadays, 7 kraft pulp mills are using polysulphide as a digester additive in the world. It is determined that pulp yield is increased with the addition of polysulphide to the cooking. The only disadvantage of using polysulphide is that polysulphide cannot be recovered in conventional method. Furthermore, AQ and polysulphide can

be used in digester and they do not compete with one another. Addition of PSAQ increase the pulp yield up to 3-6 % and resultant pulp properties are as better as the conventional one.

Published studies indicate that fungal pretreatment causes swelling and loosening of cell wall structures, which increase the porosity of wood chips. Furthermore, fungal treatment modifies the lignin structure in the cell wall and during the pulping operation chemical liquor penetrate into the cell wall deeply. As a result of these, amount of chemical liquor requirements, temperature and cooking time, and troublesome waste products decrease.

Fungal pretreatment in the pulp and paper industry have been steadily increasing over the last decades. Biopulping, the pretreatment of wood chips prior to chemical pulping, offers both economic and environmental benefits. Through the use of a proper lignin-degrading fungus it is possible to save electrical energy and chemical liquor, improve the sheet properties and increase the pulp yield.

Current research is aimed at determining the effect of selected lignin degrading fungi pretreatment of softwood polysulphide anthraquinon (PSAQ) kraft pulp on some beating performance and sheet properties. *Ceriporiopsis subvermispora* is used as lignin degrading fungi and as a raw material Calabrian pine, which is commonly used wood species for papermaking in Turkey, was studied.

2. MATERIALS AND METHODS

Freshly cut Calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) pulpwood size logs were obtained from the Alemdağ Forest District, Istanbul. Logs were debarked and chipped to a nominal 25 x 25 x 4 mm size. The chips were air-dried and the moisture content of the chips was adjusted about 10-12 %.

For the fungal treatment of chips, *C. subvermispora* (Pilát) Gilb & Ryvarden white rot fungi of CZ-3 and FP 90031-sp strains perfect lignin degrading species from Centre for Forest Mycology Research, USDA Forest Products Laboratory, Madison, were used.

Fungal treatment of wood chips was carried out in an aerated static bed bioreactor. The wood chips were decontaminated by autoclaving and were then cooled down to room temperature. Moistened wood chips (2000 g oven dry) were put in an aerated static bed bioreactor. The fungal mat, used for inoculating wood chips, was prepared according to our earlier study. Prepared fungal mat was transferred into a sterile Waring blender and blended. Approximately 50 mL of suspension with 5 mg mycelium and corn steep liquor was sprayed to the prepared chips for inoculating and mixed thoroughly. The moisture content of the chips was adjusted to 50 %. The wood chips were incubated in an aerated static bed bioreactor for 2 weeks at 27 ± 1 °C. During incubation wood chips in the reactor were aerated with 0.05 l/h humidified air.

Pulping studies were carried out in a rotary digester with electric heater. Prior to the pulping, wood chips were steamed for 20 min. The conditions for the PSAQ kraft cooks were: 16.20 % active alkali as Na₂O, 13.77 % effective alkali, 30 % sulphidity, 2:9 wood/liquor ratio, 170 °C cooking temperature, 60 min to cooking temperature and 90 min at cooking temperature, 0.05 % anthraquinone and 2 % polysulphide addition and 1400 H factor.

End of the cooking the untreated and the fungus treated chips were washed and beaten at low intensity in a Sprout-Waldron single disc atmospheric refiner with 300 mm diameter for homogenizing the pulp.

Beating performance was carried out in a Valley beater based on the ISO 5264-1 standard method. In order to evaluate standard laboratory handsheet, pulp sample was taken from the tube at 5, 15, 30, 45 and 60 min intervals. During the beating performance total motor power and no load power as Watt, were measured with Emta GP22 model wattmeter and rotational speed of motor as rev/min was measured with Line Seiki TM-4000 model tachometer.

After charging the digester with the wood chips and liquor, pulp yield and black liquor residual active alkali were determined. Kappa number, a measure of lignin content was determined by reaction of pulp samples with acidified potassium permanganate solution according to TS ISO 302 test method. Freeness was measured using a Schopper Riegler device according to ISO standard 5267-1 and laboratory sheets for physical tests were made based on ISO standard 5269-2. Grammage, tensile properties, tearing resistance (Elmendorf method) and burst strength of handsheets were measured according to ISO standard 536, 1924, 1974 and 2758 respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 summarizes the amount of liquor consumed, pulp yield and kappa number for the control and fungal treated chips with the PSAQ kraft cooking. Fungal treated chips reduced the active alkali requirement up to 14 % and increased the total pulp yield up to 5 % with higher kappa number compared to the control.

During the fiberization process, refiner intensity was calculated and 0.12 J/s specific edge load (SEL) was applied to the pulp. Specific refining energy was to be 40 Wh/kg and this refining energy was added to the total beating energy applied in Valley beater. Beating performance of the refined pulp and Schopper Riegler results were summarized in Table 2. Physical properties of evaluated handsheet such as thickness, density, burst, tear and tensile strength were exhibited in Table 3.

The two strains of fungus produced about the same results for beating performances of pulp and pretreated pulp found to be hard to beat. In terms of sheet was properties, the quality of the resultant biopulp sheet strength such as tensile, burst and tear was better than that of the control at the same freeness level. Thus, fungal pretreatment is advantageous for PSAQ kraft pulp.

Developing of SR° level for all pulp beating applications increased gradually in first stage of beating and then accelerated since applied beating energy was increased. SR° of untreated pulp was higher than fungus treated pulp at final stage of beating.

Figure 2 shows SR° values development according to the applied specific beating energy. There are significant relationship between the amount of applied beating energy and physical strength properties of pulp. General trend shows that at the first stage of the beating the rate of development of physical strength was very high level and after the 550 kWh/t energy applied development rate was steady. The fungal treated pulp appeared stronger than control pulp.

Figure 3, 4 and 5 exhibit tensile strength, burst strength and tear strength development in relation to the applied specific beating energy. It is clearly seen that tensile and burst strength were enhanced up to some point with increasing applied specific beating energy. Fungus treated pulps properties were better than that of control one. Contrary, tear strength was decreased with increasing specific beating energy.

Response of SR° on beating of pulps is given in Figure 6. From the results it can be pointed out that beating time and applied beating energy on pulp samples have effect on SR° degrees. At the first 30 min of beating stage beating energy causes low and steady SR°

development but rest of the beating time each unit of beating energy gives higher development in SR°.

4. CONCLUSION

Results show that the fungal pretreatment of the wood had several beneficial effects on the pulping process. The fungal pretreatment significantly reduced the active alkali consumption, and increased total pulp yield without adversely affecting the handsheet properties. For the same cooking time, the pretreated pulp can be cooked with lesser chemical liquor, thus increasing the output and reducing energy consumption.

Pulp from fungus treated chips, was hard to beat in terms of SR°, on the other hand the handsheets strength properties of biopulps were better than that of untreated control pulp. Results shows that the papers with equal strength properties can be obtained from kraft pulp and biokraft pulp that has lower SR° values. In other words, the improved drainage properties of biokraft pulps will contribute to increment of paper machine speed.

KAYNAKLAR

ATİK, C., İMAMOĞLU, S. 2003: Influence of Corn Steep Liquor in Nutrient Medium over Productivity of Biopulping Fungus *Ceriporiopsis subvermispora*, Anadolu Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Dergisi, Cilt 4, Sayı 1, s. 89-92.

ATİK, C., İMAMOĞLU, S., VALCHEV, I. 2005: Determination of specific beating energy - applied on certain pulps in valley beater, The Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 40, 3.

AKHTAR, M., ATTRIDGE, M.C., BLANCHETTE, B.A., MYERS, G.C., WALL, M.B., SYKES, M.S., KONING JR. J.W., BURGESS, R.R., WEGNER, T.H., KIRK, T.K. 1992: The White-Rot Fungus *Ceriporiopsis subvermispora* Saves Electrical Energy and Improves Strength Properties During Biomechanical Pulping of Wood. In: Biotechnology in Pulp and Paper Industry (edited by M. Kuwahara, M. Shimada). Uni-Publishers, Kyoto, Japan.

AKHTAR, M.; KIRK, T.K.; BLANCHETTE, R.A. 1996: Biopulping: an overview of Consortia Research, In: Biotechnology in the Pulp and Paper Industry--recent advances in applied and fundamental research (edited by S. Ewald, M Kurt), Proceedings of the 6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Vienna, Austria: Facultas-Universitätsverlag, s. 187-192.

AKHTAR, M., SCOTT, G.M., SWANEY, R.E., KIRK, K., 1997a: An Enzyme Applications in Fiber Processing, In: Overview of biomechanical and biochemical pulping research, Chapter 2, (edited by K. E. Eriksson, C. Paulo). ACS Symposium Series, American Chemical Society.

AKHTAR, M., BLANCHETTE, R.A., KIRK, T.K. 1997b: Fungal Delignification and Biomechanical Pulping of Wood, In: Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology, Volume 57.

AKHTAR, M., LENTZ, M.J., BLANCHETTE, R.A., KIRK T.K. 1997c: Corn Steep Liquor Lowers the Amount of Inoculum for Biopulping, Tappi Journal, Volume 80, No 6, s. 161-164.

- AKHTAR, M., BLANCHETTE, R.A., MYERS, G., KIRK, T.K., 1998a: An Overview of Biomechanical Pulping Research, In: Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry (edited by R.A. Young and M. Akhtar), s. 309-340, John Wiley and Sons Inc.
- AKHTAR, M., SCOTT, G.M., LENTZ, M., HORN, E., SWANEY, R., KIRK, T.K., 1998b: Commercialization of Biopulping from Mechanical Pulping. 7 th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, 16-19 June 1998, Vancouver, Canada, A55-A58.
- BAJPAI, P., BAJPAI, P .K., AKHTAR, M., JAUHARI, M.B. 2001: Biokraft Pulping of Eucalyptus with Selected Lignin-Degrading Fungi, Journal of Pulp and Paper Science, Volume 27, No 7, s. 235-239.
- BLANCHETTE, R.A., BURNES, T.A., ERDMANS, M.M., AKHTAR, M. 1992: Evaluating Isolates of *Phanerochaete chrysosporium* and *Ceriporiopsis subvermispora* for Use in Biological Pulping Processes, Holzforshung, Volume 46, Number 2, s. 109-115.
- DUGGIRALA, P.Y. 2000: Surfactant Based Digester Additive Technology for Kraft Softwood and Hardwood Pulping, Appita Journal, Volume 53, Number 1, s. 41-48.
- GÖKSEL, E., ÖZDEN, Ö. 1993: *Pinus brutia* in Paper Industry, In: International symposium on *Pinus brutia* Ten., s. 648-654, October 1993, Marmaris, Turkey.
- FISCHER, K., AKHTAR, M., BLANCHETTE, R.A. 1994: Reduction of Resin Content in Wood Chips During Experimental Biological Pulping Processes, Holzforshung, Volume 48, s 285-290.
- HOLTEN, H.H., CHAPMAN, F.L. 1974: Kraft pulping with antraquinone. Laboratory and full-scale mill trail. Tappi journal 60 (11)
- JAMEEL, H., GRATZL, J.S., PRASAD, D.Y., SREERAM Ch. 1994: Use of AQ/PS additives for kraft pulping with southern pine, In: Proceeding of Tappi Pulping Conference, s. 781-788.
- KLEPPE, P.J., MINJA, R.J.A. 1998: The possibilities to apply polysulphide-AQ pulping in kraft mills, 1998 Breaking the pulp yield barrier symposium, s. 113 – 122
- MINJA, R.J.A., KARLSEN, T. KLEPPE, P.J, 1997: Modified polysulphide (AQ)-pulping of softwood, 1997 Pulping Conference Vol. 2, s. 721 – 728
- MINJA, R.J.A., KLEPPE, P.J, MOE, S.T. 1998: Improvin the pulp yiel by using PS/AQ and/or two stage oxygen delignification. Breaking the pulp yield barrier symposium, s. 213 - 217.
- PRASAD, D.Y., JAMEEL, H., GRATZL, J.S., TU, X. 1996: Use of AQ/PS additives in production of linerboard pulp, In: Proceeding of Tappi Pulping Conference, s. 59-61.
- SCOTT, G.M., AKHTAR, M., LENTZ, M. 1995: Fungal Pretreatment of Wood Chips for Sulphite Pulping, In: Proceedings of the Tappi Pulping Conference Chicago IL., Tappi Press, Book 1, s. 355-361.
- SCOTT, G.M., SWANEY, R. 1998: New Technology for Papermaking: Biopulping Economics, Tappi Journal, Volume 81, Number 12, s. 153-157.
- YALINKILIÇ, M. K., 1993: Biopulping from Brutia Pine (*Pinus Brutia* Ten.) Chips Biologically Pretreated by a White –Rot Fungus *Pleurotus ostreatus* Jacq. ex Fr., In: International symposium on *Pinus Brutia* Ten., s. 746-755, October 1993, Marmaris, Turkey.