



III. International Mediterranean Forest and Environment Symposium



MÜREKKEP GİDERME İŞLEMİNİN PH ÜZERİNE ETKİLERİ

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

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 ofis kağıtlarının mürekkebinin giderilmesinde farklı enzim kullanılması ile elde edilen pH değerleri incelenmiştir. Bu amaçla ksilanaz, β-gluktonaz amilaz ve selüloz enzimleri belirlenen dozlarda kullanılmıştır. Yapılan işlemde öncelikle baskılı ofis kağıtları üzerinde hamurlaştırılma yapılmış, sonrasında bu süspansiyona çalkantılı su banyosunda belirlenen süre ve sıcaklıklarda enzim muamelesi yapılmış, ardından ise tekrar bir hamurlaştırma, mürekkep giderme ve ultrasonik işlem uygulaması yapılmıştır. İşlem sonunda ise belirlenen her bir aşama aralığında pH ölçümleri yapılarak kaydedilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enzimler, Mürekkep giderme, Ofis kâğıdı, pH.

EFFECTS ON PH OF DEINKING TREATMENT

ABSTRACT

In this study, pH values obtained by using different enzymes in deinking of office papers were examined. So xylanase, β-gluktonoz, amylase and cellulose enzymes were used in spesific dosages. In process, firstly pulping was made on printed office papers, then enzyme treatment was made in the time and temperatures determined in turbulent water bath to this suspension. After, the pulping, deinking and ultrasonic process application were made. The last of process pH measurements were made and recorded in range of each stage determined

Keywords: Deinking, Enzymes, Office paper, pH.

1. GİRİŞ

Atık kâğıdın hamurlaştırılmasında pH önemli bir değişkendir. Çoğu kağıtlar zayıf asidik-nötr pH' larda yapıldığından hiçbir kimyasal ilavesi yapılmadan uygulanan lif açma işleminin pH'ı 7 nin altındadır (Kırcı, 2000). Alkali ortamda kağıt üretilme aşamasında bazı kimyasalların etkin şekilde kullanılması içinde pH'ın 7 nin üzerinde olması gerekmektedir. Dolayısıyla mürekkep giderme işleminde kullanılan kimyasal ve enzimler de ortamın pH değerini değiştirebilmektedir. Kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi, dünyada enzim kullanabilecek en büyük pazarlardan birisi olarak kabul edilmektedir. Hayat standardının artmasına paralel olarak dünya daki kâğıt ihtiyacı da giderek artmakta ve çevre dostu ve etkili üretim prosesleri daha da önem kazanmaktadır.

Artan hamur verimi, gelişmiş lif özellikleri, iyileştirilmiş geri kazanma, daha az işlem yeterliliği ve çevre problemleri, kâğıt endüstrisinde enzim kullanılması doğuran sebeplerin başında gelir. Enzim teknolojisinin giderek gelişmesi, ürünlerin kullanım alanlarının çeşitliliği ve ekonomik değerinin çok yüksek olması nedeniyle biyoteknolojinin endüstriyel enzimler ile ilgili alanında yapılan çeşitli araştırmalar daha da önem kazanmıştır (Kıran vd., 2006). Enzimler katalizör olarak, kimyasal reaksiyonları hızlandırmada ve bir molekülü diğer bir moleküle dönüştürme de kullanılır. Bu işlevi az bir miktar enzim kendisi değişikliğe uğramadan yerine getirir. "Enzimler çalışma şekillerine göre anahtar-kilit ilişkisi içindedirler. Yani her reaksiyon için özel bir enzim vardır. Her enzim, parçalayacağı özel molekülün aktif bölgesine bağlanır ve enzim molekül kompleksi oluşturur. Enzimler lignin, selüloz ve hemiselülozu tahribat edebilmesi bakımından özellikle; pişirme, ağartma, mürekkep giderme, dövme işlemi, kâğıt fabrikalarında atık temizlemede ve daha birçok alanlarda kullanılmaktadır (Karademir vd., 2002).

Enzimlerin kâğıt endüstrisinde uzun süredir çok çeşitli amaçlarla kullanılıyor olmalarına rağmen, mürekkep giderme amacıyla kullanılmaları oldukça yenidir. Mürekkep giderme sürecinde hangi tip enzimin kullanılacağı, mürekkebi giderilecek atık kâğıdın ve üzerinde bulunan baskı mürekkebinin türüne bağlı olarak değişmektedir (Yılıgör, 2010). Enzim muamelesi ile lifler üzerindeki mürekkep parçacıkları sökülüp dağılmaya başlar (Yılıgör, 2009). Enzim uygulaması ile mürekkep uzaklaşmasının iyileştirdiği ve kullanılan farklı enzim tiplerinin geleneksel mürekkep gidermeye alternatif olacağı

düşünülmektedir (Peleach, 2003). Enzimlerin tekstil ve orman ürünleri sanayi için değerli olduğunu ve sonuçta hem maliyeti düşürecek hem de kaliteyi ucuz getirilip, ekonomik yapı iyileştirerek yeni bir ürün sağlamaktadır. Ayrıca kâğıt ve hamur endüstrileri gibi endüstrilerde yeni teknolojilere büyük paralar yatırıldığını hâlbuki bu yeni enzim teknoloji ile hemen hemen aynı teknolojiyi daha ucuz başarabileceğini ve yeni teknolojilere geçmesini düşünenler için yatırım yapılabilecek bir alan olduğu görülmektedir (Kenealy vd., 2006). Hemen hemen yapılan tüm enzim uygulama işlemlerinde olumlu gelişmeler gösterildiği ve enzimatik uygulamalar ile çevreye olumlu katkı sağlanmış, ayrıca geleneksel mürekkep giderme işlemlerinde geniş miktarlarda kullanılan NaOH, Na₂SO₃ ve H₂O₂ yerine enzimin daha iyi bir alternatif olacağı düşünülmektedir (Skals vd., 2008).

Enzim ile ilgili fabrika ölçekli çalışmaların ise umut verici sonuçlara dayandığını ve dünyanın çeşitli fabrikaları mürekkep gidermede enzim kullanımına başlamıştır. Mürekkep giderme uygulamalarda çoğunlukla selüloz enzimi kullanılmış ve bu enzimin ise hamurun dövülmesi sırasında gerekli olan enerji miktarını düşürdüğü aynı zamanda ise geri dönüştürülmüş lif kullanırken hem yapışmanın kontrolünü hem de makine koşullarının iyileşmesini sağlamıştır. Ayrıca enzimlerden bahsederken, çevre üzerinde çok az olumsuz etkisi olan doğal oluşmuş bileşikler olduğunu ve önemli faydaları olan "yeşil" ürün olarak kabul edilmiştir (Bajpai, 2010).

Ultrasonik muamele işleminde esas olanın geniş miktardaki materyalin cihaz tarafından yakalanmasıdır (Brodeur ve Gerhardstein, 1998). Mürekkep giderme işleminde pH önemli bir unsurdur. Üretimin her aşamasında değerinin bilinmesi lazımdır. Bu sayede liflerin birbirlerinden kolay ayrışması ve üretimde kullanılan kimyasalın etkinliğini göstermesi ve yüzdürme işleminde köpük oluşturarak liflerden sökülen mürekkebin uzaklaştırılması için pH önemlidir. Bu amaçla çalışmada tüm proses boyunca pH değerleri ölçülerek kaydedilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada, ofis kâğıtları üzerine siyah lazer baskılar yapılmış ve peşinden flotasyon (yüzdürme) metoduna göre mürekkep giderme işlemleri yapılmıştır. Mürekkep gidermede sırasıyla bazı kimyasallar, enzimler kullanılmış ve ayrıca ultrasonik enerjiden de faydalanılmıştır. Bu uygulamaların her aşamasında pH değerleri ölçülerek kaydedilmiştir. Proses aşamaları sırasında kaydedilen pH değerleri Hanna marka cihaz ile ölçülmesi yapılmıştır.

Çalışmada baz kâğıt olarak kullanılan ofis kâğıtları, piyasada fotokopi kâğıdı olarak da bilinen A4 boyutlarındaki kâğıtlar 500'li paketler halinde alınmıştır. Bu kâğıtlar daha sonra laboratuvar çalışmaları süresince ısı ve rutubet dengesini sağlamak amacıyla 20±1 °C ve % 50±2 bağıl nemde muhafaza edilmiştir. Daha sonra ise baskı yapılarak aynı ortam şartlarında yeniden muhafaza edilmiştir. Atık kâğıt süspansiyonuna belli şartlar altında ön hamurlaştırma yapıp sonrasında enzim ile belli şartlar altında muamele edilmiştir. Enzim muamelesi gören hamur daha sonra kimyasal ilavesi yapılacak olan ikinci hamurlaştırma işlemine alınmış ve bu işlemin sonunda ise belli şartlar altında ultrasonik işlem yapılmıştır. Baskı yapılan ofis kâğıtlarına standart indege metoduna göre sırasıyla hamurlaştırma işlemleri uygulanmıştır. Hamurlaştırma işlemleri iki kademe yapılmıştır. Her kademe 103,11 g (Tam kuru) hamur kullanılmıştır.

Çalışmada, ticari olarak alınmış ksilanaz, β-gluktonaz, amilaz ve selüloz enzimleri kullanılmıştır. Araştırmada ayrıca kontrol amaçlı standart yüzdürme metoduna göre mürekkep giderme işlemi de yapılmıştır. Bu amaçla, sodyum hidroksit, hidrojen peroksit, sodyum silikat, oleik asit ve kalsiyum klorür ingede metoduna göre uyarlanarak kullanılmıştır (Ingede, 2007a; b; c). Çalışmada kullanılan kimyasal madde ve enzimler MERCK firmasından temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan enzimlerden mürekkebin liflerden sökülüp uzaklaştırılma aşamasında, hemiselüloz çözebilmek için ksilanaz ve β-gluktonaz enzimleri, yüzey yapıştırılmadan kaynaklanan nişastayı çözmesi için amilaz enzimi ve selüloz üzerindeki mürekkebi ayırabilmek için selüloz enzimleri bu amaçlar için kullanılmıştır.

Tablo 1'de ksilanaz, β-gluktonaz, amilaz ve selüloz enzimleri için optimum çalışma koşulları verilmiştir.

Tablo 1. Ksilanaz, β-gluktonaz, amilaz ve selüloz enzimleri için optimum çalışma koşulları.

Enzimler	Dozaj	pH	Süre	Sıcaklık
	kg/ton		dk	°C
Ksilanaz	0,5-1	5-7	60	45
B-Gluktonaz	0,04-0,06	4-5	60	70
Amilaz	10-20	7-8	60	50
Selüloz	5-20	7-8	60	50

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada baskılı ve baskısız kağıtların tüm işlemleri boyunca optimum pH değerleri ölçülerek kaydedilmiştir. (Bkz Tablo 2; 3; 4). Tablo 2, Tablo 3' ve Tablo 4'de belirtilen pH değerleri ise sırasıyla;

pH1 kimyasal madde ilavesi yapılmadan önce atık kağıt ve saf suyun hamurlaştırıcı içerisindeki pH değerini (1. hamurlaştırma) göstermektedir.

pH2 enzim muamelesi ardından ortamın pH değerini göstermektedir.

pH3 enzim muamelesi sonrasında saf su ile yıkanan hamurun pH değerini göstermektedir.

pH4 kimyasal maddeler ilavesi yapıldıktan sonra ortamın pH değerini (2. hamurlaştırma) göstermektedir.

pH5 yüzdürme işlemi ardından kesafet artırma işlemi sonrası ortaya çıkan süzöntü suyun pH değerini göstermektedir.

Kimyasalsız işlem çalışmalarında kullanılan farklı enzimlerden olan ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasında pH değerlerine ait bulgular Tablo 2 ve Tablo 3'de verilmiştir. Kimyasallı işlem çalışmalarında farklı oranlarda kullanılan selülaz uygulaması ile belirlenen sabit selüloz ile farklı dk uygulanan ultrasonik işlemler sonrasında pH değerlerine ait bulgular ise Tablo 4' de verilmiştir.

Tablo 2. Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz ve β -gluktonaz uygulamaları sonrasındaki pH değerlerine ait bulgular.

Örnekler	Enzim Uyg.	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5
	%					
Baskısız hamur	0	8,56	---	---	8,61	8,38
Baskılı hamur	0	8,49	8,30	8,17	8,65	8,27
	0,05	8,58	5,73	8,02	8,61	8,33
Ksilanaz	0,1	8,57	5,49	8,17	8,75	8,35
	0,2	8,47	5,67	8,30	8,67	8,21
	0,4	8,59	5,55	8,01	8,58	8,23
	0,0025	8,75	4,55	8,11	8,49	8,15
β -gluktonaz	0,005	8,57	4,77	8,17	8,53	8,29
	0,01	8,41	4,72	8,05	8,68	8,31
	0,02	8,56	4,65	8,11	8,61	8,11

Tablo 3. Kimyasalsız işlemlerdeki amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasındaki pH değerlerine ait bulgular.

Örnekler	Enzim Uyg.	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5
	%					
Baskısız hamur	0	8,56	---	---	8,61	8,38
Baskılı hamur	0	8,49	8,30	8,17	8,65	8,27
	1	8,58	7,04	8,61	8,78	8,54
Amilaz	2	8,47	7,03	8,60	8,65	8,35
	3	8,57	7,06	8,42	8,63	8,46
	4	8,59	7,05	8,43	8,65	8,41
	0,5	8,45	7,02	8,41	8,64	8,33
Selülaz	1	8,47	7,08	8,36	8,53	8,41
	1,5	8,51	7,05	8,37	8,80	8,54
	2	8,56	7,09	8,37	8,76	8,49

Tablo 4. Kimyasallı işlemlerdeki selüloz uygulaması sonrasındaki pH değerlerine ait bulgular.

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi (dk)	Selüloz Uyg. (%)	Kimyasal Uyg. (%)	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5
	0	0	1	8,48	---	---	8,90	8,43
% Selüloz	0	0,5	1	8,41	7,09	8,11	8,89	8,45
	0	1	1	8,43	7,05	8,26	8,73	8,41
	0	1,5	1	8,53	7,09	8,21	8,89	8,35
	0	2	1	8,51	7,08	8,25	8,78	8,45
	0	0,25	0,5	8,45	7,05	8,33	8,83	8,38
% Kimyasal	0	0,25	0,25	8,51	7,05	8,29	8,81	8,39
	0	0,25	0,125	8,49	7,03	8,35	8,89	8,44
	0	0,25	0,0625	8,50	7,09	8,34	8,83	8,42
	0	0	0	8,49	8,30	8,17	8,65	8,27
Ultrasonik (dk)	2,5	0	0	8,51	---	---	8,81	8,33
% 0 Selüloz, % 0 Kimyasal	5	0	0	8,54	---	---	8,85	8,45
	10	0	0	8,49	---	---	8,92	8,44
Ultrasonik	0	0,0312	0,125	8,41	7,01	8,33	8,89	8,42
(Enzim+Kimyasal)	2,5	0,031	0,125	8,41	7,01	8,33	8,89	8,55

pH'in etkisi toplayıcı olarak kullanılan kimyasal maddeye bağlı olarak değişmekte olup, yüzdürme ortamı da daha ılımlı karakterde olur. Bu sayede yüzdürme işleminde yağ asidi sabunlarının mürekkep üzerine çökelebilmesi için ortam alkelen yapılmış olur. Çünkü ortamın pH değerinin hem liflerin hem de mürekkep parçacıklarının elektiriksel yükü üzerine bir etkisi olmaktadır. Yapılan bir çalışmada pH değerlerinin yüzdürme ile mürekkep giderme işlemi üzerinde önemli bir etkisi olduğu gösterilmiştir (Kırcı, 2000). Yapılan bir başka çalışmada ise 9,5'in üzerindeki pH'da etkinliğinin düştüğü 6-9,5 arasındaki pH değerlerinde önemli bir etkinliğin olmadığı, en iyi sonuçların ise pH'ın 8.5 olduğu değerde alındığı bildirilmiştir (Kırcı, 2000).

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ofis kağıtlarının birinci hamurlaştırmadaki ortalama pH değeri 8.50 civarında enzim sonrası ortalama pH değerleri sırasıyla ksilanaz için pH 5.5 , β -gluktonaz için pH 4.5, amilaz ve selüloz için pH 7 enzim sonrası saf su ile yıkamadaki ortalama pH 8 ikinci hamurlaştırma sonrası ortalama pH değerleri 8.7 ultrasonik işlem sonrası ortalama pH değerleri (yüzdürme işlemi sonrası) ise 8.4 olarak bulunmuştur. Ofis kağıtlarının ortalama 8,5 olan pH değeri, enzim için istenen pH değerine getirilmesi için % 10 asetik asit ile düşürülmüş, sonrasında ise tekrar eski pH değerine yükseltilebilmesi için ayrıca kimyasal kullanılmayıp bunun yerine önceden belirlenmiş saf su ile hamur yıkanması sağlanmıştır. İkinci olarak hamurlaştırma işleminde NaOH ilavesi pH ile bulunduğu değerdan biraz daha yükseğe çıkmıştır. Ultrasonik işlem sonrası pH belirli bir değerde sabit kalmış ve yüzdürme işleminde suya ilave edilen kalsiyum klorür ile pH yeniden biraz aşağı inmiştir. Proses boyunca pH değerlerinde dalgalı bir durum gözlenmiştir. Çalışmada enzim ve ultrasonik işlem ile başarılı mürekkep giderme işlemleri yapılmıştır. Bu sayede kimyasal miktarı minimum seviyeye kadar düşürülmüş ve üretilen kağıtların optik özelliklerinde çok iyi denilebilecek özellikle iyileşmeler olduğu görülmüştür. Fiziksel mukavemet değerlerinde ise ultrasonik enerji kullanımıyla çok iyi sonuçlara ulaşılmıştır.

5. KAYNAKLAR

Bajpai, P.K. 2010. Solving The Problems of Recycled Fiber Processing With Enzymes, *Bioresources*, 5 (2), 1311-1325.

- Brodeur, P.H., Gerhardstein, J.P. 1998. Overview of Applications of Ultrasonics in the Pulp and Paper Industry, *Proceedings of IEEE International Ultrasonics Symposium-Proceedings*, Institute of Paper Science and Technology, Sendai, Japan, October.1 (2), 809-815.
- Ingede Test Method 1. 2007a. Test Sheet Preparation from Deinked Pulp for Measurement of Optical Characteristics, International Association of the Deinking Industry.
- Ingede Test Method 2. 2007b. Measurement of Optical Characteristics of Pulp and Filtrates From Deinking Process, International Association of the Deinking Industry.
- Ingede Test Method 11. 2007c. Assessment of Print Product Recyclability -Deinkability Test, International Association of the Deinking Industry.
- Karademir, A., Akgül, M., Tutuş, M. 2002. Kağıt Endüstrisinde Enzim Kullanımına Genel Bir Bakış, Enzimlerin Kabuk Soyma, Liflerin Modifikasyonu, Çözünabilir Kağıt Hamuru ve Selüloz Üretiminde Kullanımı, *KSU Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5, 61-71.
- Karahan, S. 2017a. Kâğıdın Optik Özellikler Üzerine Mürekkep Giderme İşlemi ile Farklı Uygulamaların Etkileri, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5 (1), 146-160.
- Karahan, S. 2017b. Mürekkep Giderme İşleminin Ofis Kağıtları Üzerindeki Fiziksel Direnç Özellikler Üzerine Etkisi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5 (1), 76-83.
- Kenealy, W., Buschle-Diller, G., and Ren, X. 2006. Enzymatic Modification of Fibers for Textile and Forest Products Industries, *Modified Fibers with Medical and Specialty Applications*, 191-208.
- Kırcı, H. 2000. Atık Kâğıt Geri Kazanma Teknolojisi, *KTÜ Basımevi*, Trabzon.
- Kıran, Ö.E., Çömlekçiöğlü, U., Dostbil, N. 2006. Bazı Mikrobiyal Enzimler ve Endüstrideki Kullanım Alanları, *KSU Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9, 12-19.
- Pelach, M.A., Pastor, F.J., Puig, J., Vilaseca, F., Mutje, P. 2003. Enzymatic Deinking of Old Newspapers with Cellulase, *Process Biochemistry*, 1063-1067.
- Skals, P., Krabek, A., Nielsen, P., Wenzel, H. 2008. Environmental Assesment of Enzyme Assisted Processig in Pulp and Paper Industry, *Int LCA Case Studies*, 13 (2), 124-132.
- Yılgör, N. 2010. Mürekkep Giderme Sürecinde Enzimlerin Kullanılması, *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 60 (1), 73-75.
- Yılgör, N., Cameron, J., Velpumadugu, A., Kumar, K. 2009. Enzymatic Deinking of Inkjet Printed Papers, *Pulping & Environmental Conference*, TAPPI Engineering, Oktober 11-14, Memphis, Tennessee, 1-14.