

Kağıt geri dönüşüm işlemlerinin selülozun yapısında meydana getirdiği değişimler üzerine bir inceleme

H. Turgut Şahin

Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Isparta

İletişim yazarı/Corresponding author: halilsahin@sdu.edu.tr, Geliş tarihi/Received: 30.07.2012, Kabul tarihi/Accepted: 02.10.2012

Özet: Kağıt yapısının ana iskelet elemanı olan selüloz, yeryüzündeki canlı organizmalar tarafından üretilen en önemli doğal polimerlerden birisidir. Selüloz esaslı liflerin su ile etkileşimi ve bünyesine su alarak şişme, suyun uzaklaşmasıyla daralma özelliği göstermesi safiha yapısının oluşması için önemlidir. Atık kağıtların geri dönüşüm işlemleri sırasında selüloz kalıtsal olarak değişime uğramakta, suda şişme özeliği geri dönüşümsüz olarak azalmaktadır. Selüloz liflerinde meydana gelen bu değişiklik sonucu liflerin esneklik ve plastikleşme özelliği kaybolmaktadır. Selüloz liflerinin kuruması ve tekrar su ile muamelesi sonucu mikrofibrillerin yeniden karşılıklı olarak düzenlenmesi sonucu daha yoğun hidrojen bağları oluşmakta ve selülozun kristal yapısı artmaktadır. Bu durumdaki selüloz liflerinden üretilen kağıtların fiziksel ve direnç özellikleri azalmaktadır. Selüloz yapısında meydana gelen bu değişimlerin yakından incelenmesiyle, geri dönüşüm işlemlerinde bazı müdahalelerle örneğin mekanik işlemler veya kimyasal madde ilavesiyle, kalıtsal değişimler ve kalite düşmeleri belli sınırlar içersinde tutulabilir.

Anahtar kelimeler: Selüloz, Kağıt geri dönüşüm, Hornifikasyon, Kağıt direnç

A study on paper recycling effects on cellulose properties

Abstract: Cellulose is the main structural element of paper, one of the most important natural polymers that produced by plants. The water-cellulose interactions that causing swelling with water intake or shrinkage with water removal is very key issue for formation of sheet. However, during paper recycling, cellulose is undergoes some changes and swelling properties in water decreases irreversible. As a result of these modifications, plasticity and elastic properties of fibers modified. Once dried cellulose fibers after rewetting can cause reorientation of microfibrillated structure and further hydrogen bonds formed and crystallinity is increased. Monitoring cellulose structure during recycling, some additional process such as mechanical or chemical adding, irreversible changes might be control under acceptable level.

Keywords: Cellulose, Paper recycling, Hornification, Paper strength

1. Giriş

Dünya genelinde atık kağıtların toplanarak yeniden kağıt üretiminde değerlendirilmesi üzerine olan ilgi artarak devam etmektedir. Bu durumun oluşmasında özellikle son yıllarda ormanların kağıt ve orman ürünleri endüstrisi için aşırı tüketilmesi sonucu ekolojik dengede kaydedilen olumsuz etkiler önemli yer tutmaktadır. Ayrıca toplumun bilinçlenmesi ve zaten hazır halde kağıt sayfa yapısında bulunan selülozun yeniden ve defalarca kullanılabilceğinin bilinmesi de atık kağıt geri dönüşüme olan ilginin artmasına neden olmaktadır.

Kağıt sayfa yapısının esas bileşeni olan selüloz, dünyada en fazla bulunan doğal polimerlerin başında gelmektedir. Günümüzde selülozun kimyasal yapısı, polimerik özellikleri ve reaksiyon kabiliyeti iyi açıklanabilmiş olmakla birlikte, hala açıklanmayı bekleyen bazı hususlar söz konusudur. Selülozun fizikokimyasal özellikleri ile ilgili ayrıntılı bilgiler diğer kaynaklardan sağlanabilir (Fengel ve Wegener, 1984; Sjöstrom, 1993).

Selülozun, diğer doğal polimerlerden farklı olarak (nişasta, lignin, hemiselüloz, vb..) safiha yapısı (kağıt) oluşturabilmesi aşağıda özet olarak açıklanan özelliklere sahip olmasından ileri gelmektedir;

- Selüloz polimerini oluşturan her bir anhidroglikoz yapı taşları, serbest halde üç hidroksil grubu içermektedir. Bu durum lifler arası ve içi hidrojen bağlanma, dolayısıyla ağ şeklinde safiha yapısı oluşumu için gereklidir,
- Selülozun polimerik yapısını oluşturan anhidroglikoz yapıtaşları birbirlerine β 1-4 (baş-kuyruk) glikozidik tarzda, her bir ünite diğerine göre 180° dönerek bağlanmıştır. Bu durum selülozun doğal polimerik bir malzeme olarak; düz zincir şeklinde, dirençli olmasını sağlar,
- Koltuk formunda düzenlenen anhidroglikopiranoz halkalarında OH grupları ekvatoryal düzenlenerek, selüloz molekülünü oluşturan kimyasal gruplar arasındaki sterik etkileşimin en alt seviyede olmasını sağlar. Bu durum selülozun, bir bütün olarak en düşük enerji seviyesinde, kararlı ve direnç özellikleri yüksek bir polimer olmasını sağlar.

Yukarıda kısaca özetlenen bilgiler ışığında, safiha yapısının iskelet elemanı olan selülozun özellikleri ve geçirdiği evreler, kağıt özelliklerinin açıklanmasında en önemli durumu belirtmektedir. Bu nedenle kağıtların geri dönüşümlerinde selülozun özelliklerinin ve uğradığı etkilerin bilinmesi, kağıt ürünlerinin temel birçok özelliğinin açıklanabilmesi için gereklidir.

2. Kağıt geri dönüşüm işlemlerinin selüloz liflerine etkisi

Bir kere kağıt üretiminde kullanılmış olan bakir selüloz liflerinin geri kazanılması esnasında, herhangi bir kimyasal işlem uygulanmasa dahi fiziksel ve kimyasal bazı özelliklerin modifikasyona uğraması kaçınılmazdır.

Geri dönüşüm esnasında selülozun yapısında meydana gelen değişimler, henüz daha lif açma/hamurlaştırma ünitesinde (*pulper*) başlamaktadır. Ayrıca diğer geri dönüşüm basamakları örneğin; yoğunlaştırıcı/karıştırıcı, dövme/rafinasyon, temizleme/yıkama, ağartma ve mürekkep giderme basamakları da selüloz üzerine önemli etkiler yapmaktadır. Zira, çok basamaklı geri dönüşüm işlemleri neticesinde lifler sürekli olarak su ve diğer kimyasal maddelerle temas etmekte, ayrıca ezme/kesme kuvvetleri yanında, sirkülasyon ve karışım hareketlerine maruz kalmaktadır. Bu basamaklı ve karmaşık işlemler selülozun fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine önemli derecede etkiler oluşturmaktadır.

Elektron mikroskobu ile yapılan çalışmada; kağıtların geri dönüşümünden kazanılmış selüloz liflerinin (*sekonder lif*), hiç kurumamış bakir liflere göre daha ince, kısa ve enine kesit alanları daralmış olduğu açıklanmıştır (Minor, 1994). Bireysel lif boyları azalmış, enine kesit alanları daralmış küçük boyutlu lifler *ince/kırıntı lif veya fines* olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak *ince/kırıntı lifler*, oluşum durumlarına göre *primer (birincil)* ve *sekonder (ikincil)* *ince/kırıntı lif* olmak üzere ikiye ayrılırlar. Birincil *ince/kırıntı lifler* çoğunlukla öz ışın ve paransız hücreleri ile küçük lif fraksiyonlarından oluşur ve lif açma/hamurlaştırma işlemine uğramış fakat henüz rafinasyon/dövme işlemine uğramamış hamurlarda bulunurlar. İkincil *ince/kırıntı lifler* ise liflerin su ile dövülmesi/rafinasyon işlemi esnasında oluşan küçük lif fraksiyonları olarak tanımlanmaktadır (Laivin ve Scallan, 1996; Wistara vd., 1999).

Safihalarda mekanik direnç özelliklerinin oluşması ve geliştirilmesinde selüloz liflerinin bireysel boyutları (kalınlık ve uzunluk) önemlidir. Zira, bitkisel kaynaklardan elde edilmiş liflerin kağıt yapımına uygunluğunun pratik olarak belirtilmesinde de liflerin bireysel boyut özellikleri (*runkel oranı, lif keçeleşmesi, lif kabalığı*, vb.) göz önüne alınmakta ve temel kural olarak: uzun ve ince liflerden, kalın ve kısa liflere göre daha yüksek direnç özelliklerine sahip kağıtlar elde edilmektedir (Biermann, 1993).

Küçük boyutlu lif fraksiyonlarının, kağıt direnç özellikleri üzerine önemli etkileri olabilmektedir. Htun ve de Ruvo (1978) 200 meshlik Bauer McNett eleğinden geçen lifleri *ince/kırıntı lif* (*fines*) olarak tanımlamış ve bu lif fraksiyonlarının safiha direnç özelliklerinin oluşmasında önemli etkileri olduğunu açıklamıştır. Aslında, ince lifler diğer selüloz lifleriyle aynı kimyasal özelliklere sahiptir. Fakat ince lif oranının artışına bağlı olarak safiha yapısının yoğunluğu, su absorpsiyonu ve direnç özellikleri önemli derecede değişebilir. Çünkü bu kısa ve ince selüloz liflerinin kristal bölge oranı düşüktür. Ayrıca, küçük lif fraksiyonları genel olarak daha fazla yüzey alanına sahip olduklarından lifler arasındaki bağlanma potansiyelini artırabilirler. Fakat ince lif oranının artmasına bağlı olarak suyun safiha yapısından süzülme/uzaklaşması yavaşladığı ifade edilmektedir (Htun ve de Ruvo, 1978; Paavilainen, 1990).

Laivin ve Scallan (1996) ikincil ince liflerin, birincil ince liflere göre daha yüksek şişme kapasitesine sahip olduklarını ve bu nedenle ikincil ince liflerin safihaların

direnç özelliklerinin yükseltilmesinde daha olumlu etkilerinin olduğunu açıklamıştır. Genel olarak safihalar optimum direnç özelliklerine, eğer kağıt hamuru en yüksek oranda uzun lif oranına, aynı zamanda minimum ince lif fraksiyonlarına sahip olması durumunda ulaşabileceği belirtilmektedir (Biermann, 1993; Scott ve Abbott, 1995; Smook, 1994).

Uzun liflerden imal edilmiş kağıtların geri dönüşümleri esnasında fiziksel ve kimyasal etkiler sonucunda, yüksek oranda ince lif fraksiyonlarının oluşması beklenmektedir. Bu durum geri dönüşümden kazanılan liflerden yeniden üretilen kağıtların direnç özelliklerinin farklı olmasının başlıca nedenlerinden birisidir (Corson, 1980). Ayrıca selüloz liflerinin morfolojik özellikleri (primer çeper yapısı, saçaklanma/keçeleşme özelliği ve mikrofibriller arası bağlantılar) hamur açma ve devamında rafinasyon işlemlerinde, uygulanması durumunda mürekkep giderme ve ağartma işlemleri esnasında önemli derecede değişir. Aslında liflerin morfolojik özellikleri üzerine en dramatik etki, kuruma ile olmakta ve lif özellikleri geri dönüşümsüz olarak değişmekte, liflerde çökmeler (kollaps) meydana gelmektedir (Minor, 1994; Wistara ve Young, 1999; Üner ve Şahin 2004). Kuruma etkisiyle selülozun yapısında oluşan değişimler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanacaktır. Aşağıda Çizelge 1’de geri dönüşümde kullanılan bazı proses ekipmanlarının lif özelliklerine etkisi özet olarak gösterilmiştir (Spangenberg, 1993).

Atalla (1992) yükselen sıcaklık ve su kaybına bağlı olarak selülozun moleküler yapısında değişikliklerin meydana geldiğini açıklamıştır. Suyun uzaklaşmasına bağlı olarak moleküler hareketliliğin oluşmasıyla ikinci ve üçüncü seviyede selülozun moleküler organizasyonu değişmektedir. Bu durum birçok durumda geri dönüşümde selüloz üzerine negatif etki yapmaktadır. Burada moleküler organizasyondan kasıt; lif kapasitesine bağlı olarak elastikliğin bozulmadan oluşan etkisidir.

Lif yüzeylerinin hidrofilik özeliği, lif-lif bağlanma derecesinin yüksek olmasında en önemli etkenlerden birisidir. Bilindiği gibi, hemiselülozlar hücre çeperindeki en fazla hidrofilik özelliğe sahip bileşiklerdir. Genel olarak, selüloz ve ligninden yaklaşık 2 kat daha fazla suyu bünyelerine bağlayabilirler.

Çizelge 1. Geri dönüşüm işlem ekipmanlarının selüloz lifleri üzerine etkisi

Özellik	Etki Eden Proses Ekipmanı
Lif Boyutu	Lif açma/hamurlaştırıcı
	Yoğurucu/karıştırıcı
	Dövme/rafinasyon
Lif morfolojisi	Lif açma/hamurlaştırıcı
	Ağartma
	Dövme/rafinasyon
	Kurutma
Lif yüzey özellikleri	Ağartma
	Mürekkep giderme
	Kimyasal madde eklenmesi
	Kirlerin kimyasal özellikleri
Safiha yapısındaki liflerin özellikleri	Elekler
	Temizleyiciler
	Mürekkep giderme
	Kağıt makinesi

Hemiselülozların yüksek hidrofilik özelliği, doğal amorf yapısına, düşük polimerizasyon derecesine (DP yaklaşık 150-200) ve yoğun OH gruplarına sahip olmasından ileri gelir (Fengel ve Wegener, 1984; Smook, 1994; Young, 2008). Hemiselülozların, lif-lif bağlanma derecesinin artırılması ve safiha direncinin yükseltilmesinde önemli etkileri vardır. Safiha yapısında selüloz ile birlikte bulunmaları durumunda daha fazla su absorplayarak yakınında buldukları lif-lif bağlanmasına yardım ederler. Fakat geri dönüşüm işlemlerinde hemiselülozların büyük çoğunluğu uzaklaşmaktadır. Yüksek hemiselüloz içeriğinin olumsuz etkisi, lif yüzeylerinde çok sıkı bağlanmış tabakanın oluşumunda sebep olabilir ki bu durum kağıdın yüksek absorpsiyon (fakat gereğince hızlı değil) ve düşük drenaj özelliğinde olmasını sağlar.

Genel olarak mekanik yöntemle üretilmiş kağıt hamurları, ağartılmış kimyasal hamurlardan kuruma sonucunda daha az daralma özelliği göstermektedir. Bunun başlıca nedeni olarak ise mekanik hamurlarda lignin bulunması gösterilmektedir. Zira lignin mikrofibriller arasında bulunduğu için, liflere bağlı olan suyun uzaklaşması esnasında mikrofibrillerin direk olarak birbirine değmesini engelleyerek hidrojen çapraz bağlanma potansiyelini azaltmaktadır.

Ligninin geri kazanılmış selüloz liflerine olan etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, TMP hamurlarından üretilmiş kağıtlardan geri kazanılan selüloz liflerinde kurumaya bağlı olarak daralma oranının düşük olmasının selüloz mikrofibrilleri arasında bulunan ligninden kaynaklandığı ileri sürülmüştür (Nanko vd.,1991).

Laivin ve Scallan (1996) lignin uzaklaştırılmış hamurlarda, selüloz mikrofibrilleri arasında kurumaya bağlı olarak, lignin uzaklaştırılmamış hamurlara göre daha yoğun hidrojen bağları oluştuğunu öne sürmüştür. Howard ve Bichard (1992)' da, Taş mekanik hamurundan üretilmiş (SGW) kağıtlarından geri kazanılmış liflerde, ağartılmış kimyasal kraft hamurlarından geri kazanılmışlara göre daha az değişimin olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu durumun oluşmasındaki başlıca nedenin ise ligninin kurumaya bağlı olarak mikrofibriller arasındaki yoğun çapraz hidrojen bağ oluşumunu engellemesi olarak açıklanmıştır.

2.1. Kuruma etkisiyle selüloz liflerinde oluşan değişimler

Bilindiği üzere, mikrofibriller arasındaki suya *serbest su*, selüloz mikrobillerine bağlı ve film şeklinde tabaka oluşturan suya ise *bağlı su* denilmektedir. Bu ince film tabakası şeklindeki bağlı su, mikrofibrillerin yüzeylerindeki hidroksil grupları tarafından absorbe edilmekte ve mikrofibrillerinin üst üste gelerek direk olarak birbirleri üzerine binmesini engellemektedir. Hücrelerdeki serbest suyun uzaklaşmasıyla liflerde daralma oluşmaz. Çünkü yüksek elastik özelliğe sahip selüloz mikrofibrilleri suyun uzaklaşması sonucu oluşan boşluklarda liflerin çökmesini (kollaps) engeller. Selüloz yüzeylerinde bağlı olarak bulunan suyun uzaklaştırılması esnasında ise mikrofibriller arasındaki uzaklık ve boşluk azalarak elastik gücü yenecek durum oluşur. Bu durumda liflerde daralma/büzülmeler oluşur ve lifler daha sert yapıya dönüşür.

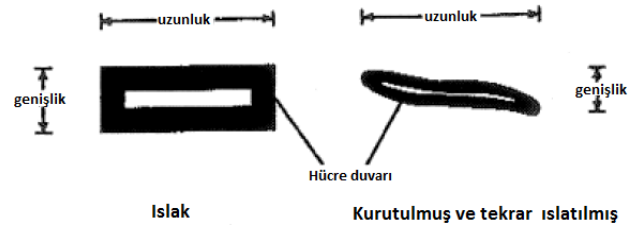
Kağıt ve selüloz literatüründe kabul görmüş genel kaniya göre, kağıt geri dönüşüm işlemleri sırasında selüloz kalıtsal olarak değişime uğramakta, suda şişme ve boyut değiştirme özellikleri geri dönüşümsüz olarak azalmaktadır. Selüloz liflerinde meydana gelen bu değişiklik sonucu

liflerin esneklik veya plastikleşme özelliği kaybolmaktadır. Bu durumdaki liflerden üretilen kağıtların direnç özellikleri, hiç kurumamış bakir selüloz liflerinden üretilenlere göre (odun hamuru) daha düşük olmaktadır. Islatma ve tekrarlanan kurutma, sonucunda, liflerin yüzey ve lümen alanını azalırken bazılarında ise kalıcı kapanma veya poröz yapıda çökmeler oluşmaktadır (Clark, 1978; Minor 1994; Spangenberg, 1993; Üner ve Şahin 2004; Wistara ve Young, 1999). Aşağıda Şekil 1 de, kuruma etkisi sonucu bireysel lif boyutlarındaki değişim şematik olarak gösterilmiştir.

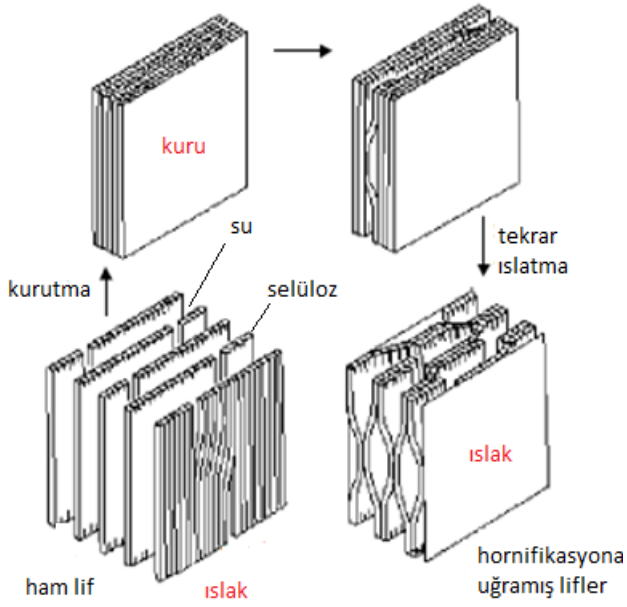
Moleküller arası hidrojen bağları ve hidroksil gruplarının geri dönüşümü mümkün olmayacak şekilde değişmesi, kağıt yapımında selüloz liflerinde oluşan direnç azalmasının başlıca nedeni olarak açıklanmaktadır. Selülozun yapısındaki meydana gelen bu kalıtsal değişimler *hornifikasyon* olarak bilinmektedir (Ellis ve Sedlachek, 1993; Spangenberg, 1993; Üner ve Şahin 2004; Wistara ve Young, 1999). Hornifikasyon, selüloz liflerinde fiziksel ve kimyasal bir değişim olarak tanımlanabilir. Hornifikasyon mekanizması suyun uzaklaştırılması sonucu selüloz liflerinin birbiri ile daha sıkı bir yapı oluşturması (yoğun çapraz hidrojen bağlanma) şeklinde özetlenebilir. Genel olarak hornifikasyona uğrayan lifler;

- daha sert,
- daha az birbirleriyle uyumlu,
- kuru sayfa yapısında daha kırılğan özellikte,
- liflerin birbirleriyle bağlanma (hidrojen bağ yapma) potansiyeli ve spesifik, yüzey alanları daha az

Yapılan yoğun çalışmalar neticesinde, sekonder selüloz liflerinden yeniden üretilen kağıtlarda direnç azalmasının esas nedeninin selülozun kuruma etkisinden kaynaklandığı (hornifikasyon) üzerine yoğun bir görüş birliği bulunmaktadır. Yapılan birçok çalışmada, birden fazla geri dönüşüme uğramış selüloz liflerinden yeniden üretilen kağıtlarda selülozun kristallik derecesinin arttığı ve bunun sonucu olarak şişme ve lifler arası bağ yapma potansiyelinin azaldığı belirtilmiştir. Çünkü kuruma ve devamında liflendirme/rafinör işlemleriyle daha gevşek yapıdaki selülozun amorf bölgeleri uzaklaştığı öne sürülmektedir (Clark, 1978; Ellis ve Sedlachek, 1993; Spangenberg, 1993; Üner ve Şahin 2004; Wistara ve Young, 1999). Şekil 2 de, selülozun kuruma etkisiyle mikrofibrillerin yaklaşması ve tekrar ıslatma etkisiyle eski haline dönememesi yani *hornifikasyon* olayı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Kuruma etkisi sonucu bireysel lif boyutlarındaki değişim (Brancato, 2008)



Şekil 2. Selüloz mikrofibrillerinin kuruma etkisiyle yapısının değişimi (hornifikasyon) (Brancato, 2008)

Carlsson ve Lindstrom (1984)'a göre kurumamış lifler daha yüksek başlangıç şişme özelliği gösterirken daha sonra kurumayla yeniden şişme özelliği azalır. Benzer şişme özelliği gösteren hamurlar, yaş preslemeden hemen sonra %30-45 katı madde oranına ulaştığında ıslanma ile yeniden şişme özelliğinin azaldığı açıklanmıştır. Bilindiği gibi kuruma %50 ve daha yüksek katı madde oranında üzerinde oluşmaktadır. Bu durum hornifikasyonun sadece kuruma ile değil aynı zamanda yaş preslemede de oluştuğunu göstermesi bakımından önemlidir (Üner ve Şahin 2004).

Nanko vd., (1991) elektron mikroskopuyla geri dönüşüme uğramış liflerin morfolojik özelliklerini araştırmışlardır. Bulgularına göre, geri dönüşüme uğramış selüloz liflerinin kristallik derecesinin yükseldiği fakat su moleküllerinin mikrofibrillerin arasına sınırlı ve çok az girerek şişme meydana getirdiğini açıklamışlardır. Daha sonra oluşan kuruma olayına bağlı olarak ise lifler önce serbest suyu kaybetmekte, devamında ise bağlı suyun kaybedilmesiyle daralma oluşmaktadır.

Howard ve Bichard (1992), kağıtların geri dönüşümlerinde kurumaya bağlı olarak liflerin ıslanma/şişme özelliğinin azaldığını ve yoğun çapraz hidrojen bağların oluştuğunu öne sürmüştür. Ayrıca, aynı geri dönüşüm işlemlerinde, farklı tip atık kağıtların kullanılmasının, geri kazanılmış liflerin özellikleri üzerine farklı etkilerinin olduğunu açıklamışlardır. Özellikle mekanik odun hamurlardan üretilmiş kağıtların geri dönüşümlerinde, kimyasal odun hamurlarından üretilenlere göre, liflerde belli derecelerde yumuşama ve esneklikle birlikte kolay kıvrılma (curl) oluştuğu açıklanmıştır. Ayrıca, safiha yapısındaki direnç özelliklerinin, en genel olarak lif yüzeyleri arasındaki hidrojen bağları ile ilişkisi olduğu öne sürülmüştür (Howard ve Bichard, 1992).

3. Geri kazanılmış selülözün özelliklerinin geliştirilmesi

Kağıt geri dönüşümün selüloz liflerine (*sekonder lif*) ve dolayısıyla safiha yapısına olan etkisi üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunluğu, kurumuş selüloz liflerinin yeniden kağıt üretiminde kullanılmasıyla oluşan durumun incelenmesi ve bazı kimyasal veya mekanik müdahalelerle kalite ve direnç düşürücü etkinin en aza indirilmesi üzerinedir.

Yukarıda kısaca açıklanan olumsuz durumun, geri dönüşüm esnasında bazı mekanik müdahalelerle (dövme) veya kimyasal madde ilavesiyle tamamen önlenemese de en azından kabul edilebilir sınırlar içinde kalabileceği açıklanmıştır (Clark, 1978; Hartman, 1984; Howard, 1990; Wistara vd., 1999; Wistara ve Young 1999). Genel olarak;

- lif uzunluğu,
- bireysel lif direnci,
- lif şişme kabiliyeti,
- liflerin bağlanma potansiyeli,

sekonder selüloz liflerinden yeniden üretilen kağıtlardaki direnç özellikleriyle yakından ilişkili olduğu üzerine görüş birliği vardır. Yukarıda kısaca belirtilen lif özelliklerinin yakından incelenmesiyle kağıt sayfa yapısında oluşan direnç ve kalite düşmeleri belirli sınırlar içinde tutulması sağlanabilir.

3.1. Geri kazanılmış selüloz özelliklerinin mekanik etkilerle geliştirilmesi

Dövülmemiş yani su tutma derecesi düzenlenmemiş hamurundan üretilen kağıtlar düşük direnç özellikleri yanında, düzensiz ve boşluklu yüzeyler, hacimli safiha yapısı oluşumunu sağlarlar (Hartman, 1984). Bu durum ticari kağıtlar için düşük kalite ve istenmeyen durum anlamına gelir. Bu nedenle, selüloz liflerinin kağıt sayfa yapısına uygun hale getirilmesi için su tutma dereceleri dövme/rafınasyon işlemiyle düzenlenir.

Dövme işleminde ezme, sürtme ve makaslama gibi mekanik etkilerle liflerin birbirlerine daha uygun şekilde düzenlenmesi ve bağ yapma potansiyelinin artırılması sağlanır (Biermann 1993; Scott ve Abbott 1995; Smook, 1994). Böylece, liflerde;

- iç liflenme,
- dış liflenme,
- lif kısalması ve küçük boyutlu liflerin (ince/kırıntı lif) oluşumu meydana gelir.

Attack (1978) iç liflenmeyi, dövme esnasında yüzeylerdeki fibrillerin birbirine göre gevşemesi ve mekaniksel olarak esnemesi olarak tanımlamıştır.

Herhangi işlem görmemiş selüloz liflerinin su ile dövülmesi/rafınasyonu işlemiyle bağlanma potansiyelinin artırılması ve sayfa yapısı içerisinde daha iyi düzenlenmesi/bağ yapması, safihaların direnç özelliklerinin artırılması için en kolay ve etkili yaklaşımdan birisidir. Aynı durum geri dönüşüme uğramış selüloz lifleri içinde geçerlidir (Hartman, 1984; Howard, 1990). Fakat tekrarlanan rafinör etkisi, geri dönüşümden kazanılmış selüloz liflerinden yeniden üretilen kağıtların direncini düşürür. Yukarıda açıklandığı üzere kurumuş ve hornifikasyona uğramış selüloz lifleri, hiç kurumamış liflere göre dövme/rafınasyon işleminde daha kolay bozulabilir/kırılabilir yani ince lif fraksiyonları oluşturabilir yapıdadır.

Laivin and Scallan (1996)'a göre selülozun kuruması sonucu küçük boyutlu lif fraksiyon oranı artmakta ve bu küçük lif fraksiyonları geri dönüşüm esnasında hornifikasyona uğramaktadır. Genel olarak, mekanik ve kimyasal hamurların geri dönüşümlerinde kuruma ve yeniden ıslatma sonucu (geri dönüşüm) ince boyutlu lif oranı artmaktadır.

- hornifikasyona uğramış lifler daha kırılmandır ve dövme işlemine tabi tutulduklarında daha kolay küçük boyutlu lif fraksiyonlarına dönüşebilirler,
- bir kere kurumuş küçük boyutlu lifler, dövme ile eski ıslanma özelliklerine kavuşamazlar.

Mekanik dövme işlemi ile özellikle kimyasal hamurlar ve lif fraksiyonları, hiç kurumamış liflere göre ıslanma/şişme özelliklerini belli seviyeye kadar geri kazanabilirler. Temel olarak, amacına uygun yapılan dövme işlemi sonucu hücre çeperi soyulur ve ince primer çeper tabakası uzaklaşır. Bu durumda liflerin iç yüzey alanları artar ve lifler daha fazla su absorplayarak daha fazla şişme özelliği gösterirler. Daha sonra, suyun uzaklaşmasına bağlı olarak mikrofibriller arasında daha fazla bağlanma alanı oluşur. Bu durum, daha fazla çapraz hidrojen bağlanma potansiyelini artırır. Fakat yüksek oranda dövülme işlemi uygulanmış lifler kuruma sonucu daha sert duruma dönüşebilirler.

3.2. Geri kazanılmış selüloz özelliklerinin kimyasal işlemlerle geliştirilmesi

Yukarıda kısaca açıklanan ve geri dönüşüm sırasında selülozun kurumasına bağlı olarak kalıtsal olarak oluşan değişimlerin önlenmesi/iyileştirilmesi üzerine bazı kimyasal maddelerin kullanılabilmesi üzerine literatürde birçok araştırma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunda, selüloz liflerinin kimyasal işleme tabi tutulmasının liflerin yeniden ıslanma ve bağlanma potansiyelini belli derecede düzenlediği açıklanmıştır. Yoğun çalışmalar sonucunda, en genel olarak liflerin bağlanma potansiyelinin düzenlenmesinde alkali kimyasalların daha etkili olduğu üzerine görüş birliğine varılmıştır (Bhat, vd., 1991; Katz vd., 1981; Liebergott ve Scallan 1998; Panzer ve Behera, 1985). Bazı araştırmacılar, kağıt hamurların alkali solüsyonlarla işleme tabi tutulmasıyla elde edilen kağıtların direnç özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir (Wistara vd., 1999; Wistara ve Young, 1999). Geri dönüşüm esnasında bazı kimyasal maddeler ilave edilerek selülozun parçalı kristal yapısının modifiye edildiği ve bazı çözeltiler içinde mikrofibrillerin daha fazla şişmesinin sağlanabildiği açıklanmıştır. Bu işlemler sonucunda liflerin yüzey fizikokimyasal özelliklerinin değiştiği belirtilmiştir (Wistara vd. 1999; Wistara ve Young 1999).

Gevşemiş ve çatlamış kuru lifler geri dönüşümü olmayacak şekilde moleküller arası hidrojen bağları oluşturabilir. Bu geri dönüşümsüz hidrojen bağlarının açılabilmesi veya yeniden bağlanma yapabilmeleri için, liflerin bağlanma potansiyelini yenmeleri gerekir (Higgins ve McKenzie, 1963). Kuruma sırasında lifler bir araya toplanmakta ve büyük demetler oluşturarak sıkı bir yapıya dönüşmektedir. Bu durumda suyun mikrofibriller arasına girmesi azaldığından, lif demetleri katı, sert lif şekillerine dönüşmektedir. Gierts (1962)'e göre, kuruma sırasında oluşan hornifikasyonun başlıca nedeni hemiselülozların uzaklaşmasıdır. Fakat Scallan ve Grignon (1979) kuruma sırasında mikrofibriller arasında çapraz hidrojen bağlanma

derecesinin artmasıyla sıkı bir dokuya dönüştüğünü ve bu durumun, yeniden ıslanma sırasında değişmediğini öne sürmüştür.

Page (1967)'nin bildirdiğine göre alkalilerle temas eden selülozun kristal yapısı etkilenmektedir. Katz vd., (1981) ve Grignon ve Scallan (1980)'a göre, karşı iyonların bulunduğu karışımda, hamurların şişme/boyut değiştirme potansiyeli $Al^{3+} < H^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Li^+ < Na^+$ iyon sıralamasına göre artar.

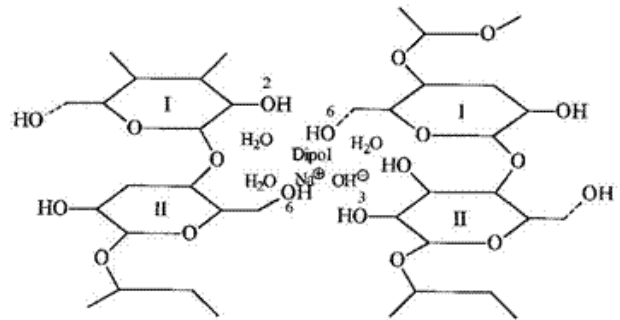
Scallan ve Tigerstorm (1992) kostik soda ile selülozun işlem görmesi sonucunda aşağıdaki reaksiyonların oluştuğunu açıklamıştır;

- Selülozik malzemenin sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde bulunması esnasında elementsel fibrilleri bir arada tutan hidrojen bağları parçalanır ve şişme meydana gelir
- NaOH un selülozu güçlü şişirme etkisinden dolayı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlar parçalanır.

Şekil 3 de selülozun kristal kafes yapısında sodyum iyonlarıyla oluşan etkileşim gösterilmiştir.

Page (1983) kostik sodanın selülozun parçalı kristal yapısını etkilediğini açıklamıştır. Bir başka çalışmada, sekonder selüloz liflerinden üretilen kağıtların sayfa direnç özelliğinin artırılmasında özellikle karboksilik grupların önemli etkisinin olduğu, sodyum hidroksit'in selülozdaki ester gruplarını parçalanmasından dolayı karboksil grup oranını artırdığı öne sürülmüştür (Scallan, 1993). Scallan ve Grignon (1979) alkalilerle işlem sonucunda, selüloz lifleri arasındaki ester bağlarının kopması sonucu karboksil oranının arttığını belirtmişlerdir. Bu sonuç oldukça önemlidir. Zira buradan yola çıkarak bu tür bazı reaktif fonksiyonel gruplarının oluşturulmasıyla selüloz lifleri arasında bağlanma potansiyeli artabilir ve sayfa yapısının direnç özelliklerinde artış sağlanabilir.

Kullanılan alkali veya katyon tipinin selülozun yapısındaki karboksil grubu oluşumuna ve sonuçta lif direncine önemli etki ettiğini belirtilmiştir. Yapılan denemelerde, tek katyonlu sodyumun iki katyonlu kalsiyumdan, kalsiyumunda üç katyonlu alimünyum dan daha yüksek oranda liflerde direnç artışı sağladığını belirtilmiştir. Konu tam olarak açıklığa kavuşturulmamış olmakla birlikte seçilen katyon tipinin liflerin esnekliği ve şişmesi ile ilişkisi olduğu öne sürülmüştür (Bhat vd., 1991; Grignon ve Scallan, 1980; Katz vd., 1991; Panzer ve Behera, 1985; Scallan ve Grignon, 1979; Scallan ve Tigerstorm, 1992).



Şekil 3. Sodyum iyonlarıyla selüloz yapısının dipol etkileşimi

Bhat vd., (1991), yaptığı çalışmalarda, geri dönüşümden elde edilmiş liflerin bireysel dirençlerinin artırılmasında; alkalilerle işleme tabi tutulma ve devamında HSF (High shear field) işleminin yapılmasının uygun olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, alkali (NaOH) ile kombine edilen HSF işleminde, enzimle birlikte %10-20 yoğunlukta geri dönüşüm işleminde, sekonder liflerden üretilen kağıtların direnci belli derecede artırılmıştır. Burada, HSF işlemi, lif hücre çeperini bükme ve fırçalanma etkisiyle modifiye olmasını dolayısıyla bağ yapma potansiyelini artırdığını, daha az ince lif fraksiyonunun oluşumuna sebep olduğu öne sürülmüştür. NaOH ile HSF işleminin birlikte yapılmasıyla sadece rafinörde dövme etkisine göre (mekanik etki) safihaların direnç değerleri daha fazla artmış, hatta bazı durumlarda direnç özellikleri bakir selüloz lifleri ile karşılaştırılabilir düzeyde kalmıştır.

TMP kağıtlarının geri dönüşümlerinde NaOH ile işlemin liflerin direnç özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir. Fakat kimyasal işlemin, düşük verimli kimyasal hamurlarda safiha direncini önemli oranda etkilemediğini açıklamışlardır. Kurumuş ve yeniden ıslatılmış TMP hamurlarında lif doyumluk noktası, hiç kurumamış liflere göre daha yüksek bulunmuştur. Oysa düşük verimli kimyasal hamurlarda (ağartılmış veya ağartılmamış kraft kâğıtlarında), lif doyumluk noktası yükselmektedir. Bunun anlamı NaOH işlemi TMP hamurlarında liflerin şişme kapasitesini artırmakta (düzenleme), fakat düşük verimli kimyasal hamurlarda NaOH'un etkisi tam olarak belirlenemediği ifade edilmiştir (Gurnagul, 1995).

Waterhouse ve Liang (1985) ince lif fraksiyonlarını %10 NaOH ile işleme sokmuş ve işlem sonucunda ince lif fraksiyonlarının su tutma dereceleri, dövülmemiş uzun liflere benzer bulunmuştur.

Katz ve Ark, (1981)'e göre, hücre çeperine jel olarak bağlı olan asidik gruplar jel içinde hareketli grupların oluşmasından dolayı fraksiyonlarına ayrılmaktadır. Jel içindeki ve dışarıdaki sulu fazdaki farklı konsantrasyondaki iyonlar ozmotik basınç farklılığı yaratmaktadır. Daha büyük iyon konsantrasyonuna sahip jel içine ilave su çekerek hücre çeperinin şişmesini sağlamaktadır. Hücre çeperindeki ozmotik basınç farklılığı hücre çeperindeki kohesif güçlerin etkisinden dolayı dengeye gelene kadar devam eder. Bu durum hamur içinde daha fazla asidik grupların oluşmasını sağlaması ve özellikle hücre çeperinin şişme kapasitesinin iyileştirilmesi için önemlidir. Oksidasyon, karboksimetilasyon ve sülfonlaşma işlemlerinin lifler içinde asidik grup yaratmak için kullanılabileceği önerilmiştir (Katz vd., 1981).

4. Sonuç ve öneriler

Kağıt üretimi, biyokütleden en yüksek oranda fayda sağlandığı ve katma değeri yüksek ürünlere dönüştürüldüğü proseslerin başında gelmektedir. Kağıt ürünlerinin özellikleri, yapısını oluşturan selülozun elde edildiği bitkinin morfolojik, lifsel karakteristiği ile üretim sırasındaki kullanılan metoda bağlı olarak değişmektedir.

Dünya genelinde atık kağıtların yeniden değerlendirilerek (recycling) tek başlarına veya diğer selüloz lifleriyle karıştırılarak başarılı bir şekilde kağıt imalinde kullanılmaktadır. Ülkemizde, orman kaynakları kısıtlı bulunmakla birlikte atık kağıtların toplanarak değerlendirilmesi düşük orandadır. İleri araştırmalar ve pratik yaklaşımlarla bu oranın yükseltilmesi ve geri

kazanılmış selülozdan katma değeri yüksek kağıt ürünleri üretiminde faydalanılması, orman kaynaklarımızın daha rasyonel kullanılması için önemlidir. Atık kağıtların özelliklerinin yakından bilinmesi geri dönüşüm esnasında oluşan kalite ve direnç azalmasının önlenmesi için gereklidir.

Kaynaklar

- Atalla, R.H. 1992. Structural Change in Cellulose during papermaking and Recycling. In: Rowell, et.al. Eds. Material Interaction Relevant to recycling of Wood-Based Material: Proceeding of Materials Research Society Symposium; 1992 April 27-29, San Francisco, CA.
- Attack, D. 1978. Advances in Beating and Refining. In : Fiber-Water Interaction in Papermaking. Wm. Clowes. London. p261.
- Bhat, G.R., Heitmann, J.A., Joyce, T.W., 1991. Novel Techniques for Enhancing the Strength Properties of Secondary Fiber. Tappi J.
- Biermann, C.J., 1993. Essentials of Pulping and Papermaking. Academic Press, Inc., San Diego.
- Brancato A.A., 2008. Effect of progressive recycling on cellulose fiber surface properties, Ph.D Theses, Georgia Institute of Technology. p112, USA.
- Carlson, G., Lindstrom, T., 1984. Hornification of Cellulosic Fibers During Wet Pressing. Svensk Papperstidning, No. 15: R119-R125.
- Clark, J. d'A., 1978. Pulp Technology and Treatment of Paper. Miller Freeman Publications, Inc. San Francisco.
- Corson, S.R. 1980. Fiber and Fines Fractions Influence Strength of TMP. Pulp & Paper Can., 81(5): 69.
- Ellis, R.L., Sedlachek, K.M., 1993. Recycled-Versus Virgin-Fiber Characteristic: A Comparison. In: Secondary Fiber Recycling. Spangenberg, R.J. Ed. Tappi Press. Atlanta, Georgia. p. 7.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. Wood; Chemistry, Ultrastructure, Reaction. Walter de Gruyter. Berlin.
- Giertz, H.W., 1962. In formation and structure of paper, Vol. 2, British Paper and Boards Makers Assoc., London, p. 619.
- Grignon, J., Scallan, A.M., 1980. Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels. Journal of Appl. Polym. Sci. Vol. 26: 2829-2843 p. D.H. 1983. Canadian Journal of pulp and paper 9 (1): Tr15.
- Gurnagul, N., 1995. sodium hydroxide addition during recycling; Effects on Fiber Swelling and Sheet Strength. Tappi J., 78(12): 119.
- Hartman, R.R. 1984. Mechanical Treatment of Pulp Fibres for Property Development, Doctoral Thesis. The Institute of Paper Chemistry, Appleton, USA.
- Higgins, H.G., McKenzie, A.W., 1963. The structure and properties of paper. XIV. Effect of Drying on Cellulose Fibers and The Problem of Maintaining Pulp Strength. Appita, 16(6): 145-164.
- Howard, R.C., Bichard, W., 1992. The Basic Effects of Recycling on Pulp Properties. Journal of Pulp and Paper Science, 18(4): J151.
- Howard, R.C. 1990. The Effect of Recycling on Paper Quality. Journal of Pulp and Paper Science: 16(5): 1990.
- Htun, M., de Ruvo, A., 1978. The Implication of the Fines Fraction for the Properties of Bleached Kraft Sheet. Svensk Papperstidning, 81(16): 507.
- Katz, S., Liebergott, N., Scallan, A.M., 1981. A Mechanism for the Alkali Strengthening of Mechanical Pulps. Tappi J. 64(7).
- Laivin, G.V., Scallan, A.M., 1996. The Influence of Drying and Beating on the Swelling of Fines. Journal of Pulp and Paper Science, 22(5): J178.
- McKee, R.C., 1971. Effect of Repulping on Sheet Properties & Fiber Characteristics. Paper Trade Journal, 155 (5): 34.
- Minor, J., 1994. Hornification. Its Origin and Meaning. Progress In Paper Recycling, 392: 93-95.
- Nanko, H., Asano, S., Ohsawa, J., 1991. Shrinking Behavior of Pulp Fibers During Drying. Tappi Proceeding, International Paper Physic Conference.
- Paavilainen, L., 1990. Importance of Particle Size, Fiber Length and Fines; for the Characterization of Softwood Kraft Pulp. Paperi ja Puu, 72(5): 516.
- Pazner, L., Behera, N.C., 1985. Beating Behavior and Sheet Strength Development of Conifer Organosolv Fibers. Holzforschung, 39(1): 51-61.

- Scallan, A.M., 1993. The effect of acidic groups on swelling of pulps-A review, *Tappi Journal*, 66 (11): 73-75.
- Scallan, A.M., Grignon, J., 1979. The Effect of Cations on Pulp and Paper Properties. *Svensk Papperstidnink* No. 2.
- Scallan, A.M., Tigerstorm, A.C.J., 1992. Swelling and elasticity of cell-walls of pulp fibers, *Journal of Pulp and Paper Science*, 18 (5): J188-J193.
- Scott, W.E., Abbott, J.E., 1995. Properties of paper: An introduction. (Eds.) Tappi Press, Atlanta, GA. 174p.
- Sjostrom, E., 1993. *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications*. 2nd Ed., Academic Press, Inc., San Diego.
- Smook, G.A., 1994. *Handbook for Pulp and Paper Technologists*. Angus Wilde Publications, Canada, 419 pp.
- Spangenberg, R.J., 1993. *Secondary fiber recycling*, (Editor), Tappi Press, Atlanta, GA.
- Şahin, H.T. 2007. Kullanılmış atık kağıtların yeniden kağıt üretiminde kullanılması, *Orman Mühendisliği Dergisi*, 44 (3): Sayı 7-9.
- Üner B., Şahin H.T. 2004. Geri dönüşümde yaş pres ve kurutmanın lif özelliklerine etkisi, *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, Seri-A, Sayı 1*, s. 145-158.
- Walsh, F., 2006. An isotropic study of fiber-water interactions, Ph.D theses, Georgia Institute of Technology, 153p.
- Waterhouse, J.F., Liang, Y.X., 1995. Improving the Fines Performance of Recycling Pulps. *Tappi Proceeding, 1995 Recycling Symposium*.
- Wegner, T.H., 1982. Improve Strength in High-Yield Pulps Through Chemical Treatment. *Tappi J.*, 65(8): 103.
- Wistara, N., Young, R.A., 1999. Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part I. Physical and chemical properties of pulps. *Cellulose*, 6 (4): 291-324.
- Wistara, N., Zhang, X.J., Young, R.A., 1999. Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part II. Surface properties and crystallinity of fibers and fines. *Cellulose*, 6 (4): 325-348.
- Young, R.A., 2008. Historical Developments in Wood Chemistry. *SDU Faculty of Forestry Journal* 2008; 1 (A): 1-15.