



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Ofis Kağıtları Üzerindeki Mürekkep Giderme İşleminin Taramalı Elektron Mikroskobu ile Analizi

Selim KARAHAN^{a,*}, Arif KARADEMİR^b, Engin GÜVENDİ^a

^aGümüşhane Üniversitesi Kürtün MYO, Ormancılık Bölümü, 29810 Kürtün-Gümüşhane, Türkiye,

^bBursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Osmangazi-Bursa, Türkiye

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: selimkarahan@ymail.com, selimkarahan@gumushane.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, yüzdürme metoduna göre mürekkep giderme işlemi uygulanmış baskılı ofis kâğıtları üzerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntü analizleri yapılmıştır. Bu işlem için öncelikle bazı kimyasallar ile enzimler kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca ultrasonik enerjiden de faydalanılmıştır. Çalışmada baskılı ofis kâğıtlarının hamurlaştırma ve ardından uygulanan yüzdürme işlemi sonrası elde edilen numunelerden örnekler alınarak taramalı elektron mikroskobu yardımıyla (SEM) görüntü analizleri yapılmıştır. Bu analizler sayesinde baskılı ofis kâğıtlarına uygulanan ultrasonik, kimyasal katkılı, kimyasalsız ve enzim katkılı işlemler sonucu lif ve tonerde meydana gelen değişimler gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enzimler, Mürekkep giderme, Ultrases

The Analysis with the Scan Electron Microscope of the Deinking Process on Office Papers

ABSTRACT

In this work, the images analysis were made with scan electron microscope (SEM) on printed office papers applied deinking process by flotation method. For this process, firstly some chemicals and enzymes were used. In this work, the effect of ultrasound was also studied. In the work, the images analyses were made the aid of scan electron microscope by modeling of the samples obtained after flotation process applied and pulping process of printed office papers. Thanks to these analyses, the changes come to occur in fiber and toner as a result of ultrasound operations, chemical additive, chemical free and enzymes additive applied to the printed office papers were observed.

Keywords: Scanning electron microscope (SEM), Enzymes, Deinking, Ultrasound

I. GİRİŞ

ÜLKEMİZDE kâğıt endüstrisinin dış pazarda varlığını sürdürebilmesi, rekabet gücünü artırması ve giderek gelişmesi için alınması gereken önlemler içerisinde belki de en önemlisi, iyi nitelikli, ekonomik ve yeterli kapasitede lifsel hammadde kaynaklarının sürdürülebilir olmasıdır. Oduna dayalı lifsel hammadde üretiminin ise büyük sermaye ve ileri teknoloji zorunluluğu gerektiğinden dolayı dünyada belli başlı firmaların tekelinde kaldığı bir gerçektir. Ülkemizde kâğıt karton tüketimi her geçen gün artmaktadır. Hammadde çözümü için geri dönüşüm çok önemlidir. Bunun içinde atık kâğıtların değerlendirilerek tekrar kâğıt endüstrisinde lifsel hammadde kaynağı olarak kullanılma olanakları araştırılmalıdır.

Kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi, dünyada enzim kullanabilecek en büyük pazarlardan birisi olarak kabul edilmektedir. Hayat standardının artmasına paralel olarak dünya kâğıt ihtiyacı giderek artmakta, çevre dostu ve etkili üretim prosesleri daha da önem kazanmaktadır. Mürekkep giderme işlemi ile baskılı atık kâğıtların yeniden değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu işlem genel hatlarıyla iki basamaktan oluşmaktadır. İlki hamurlaştırma dediğimiz atık kâğıtların liflere ayrılması diğeri ise çözünen mürekkep ve lifsel olmayan yabancı cisimlerin sistemden (yüzdürme metodu) uzaklaştırılma işlemleridir [19]. Artan hamur verimi, gelişmiş lif özellikleri, iyileştirilmiş geri kazanma, daha az işlem yeterliliği ve çevre problemleri, kâğıt endüstrisinde enzim kullanılmasını doğuran sebeplerin başında gelir. Kâğıt ve hamur endüstrileri gibi endüstrilerde yeni teknolojilere büyük paralar yatırıldığını hâlbuki bu yeni enzim teknoloji ile hemen hemen aynı teknolojiyi daha ucuza başarabileceğini ve yeni teknolojilere geçmesini düşünenler için yatırım yapılabilecek bir alan olduğu görülmektedir [20]. 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 [21]. Enzimler mürekkep - selüloz bağımlı kırabilir. Bu yüzden liflerden mürekkep parçacıklarının uzaklaşması kimyasallardan çok daha kolay olmaktadır. Enzimatik işlem ile kimyasal kullanımını azaltıp, doğal kaynakların daha iyi bir şekilde kullanımını sağlamaktadır [22]. Enzimlerin, kâğıt ve kâğıt hamuru üretiminde kullanılabilmesi üzerine son yıllarda yapılan çalışmalar oldukça artmıştır. Özellikle ağartma ve mürekkep giderme işlemlerinde kullanılmak üzere birçok enzim halen yoğun bir şekilde incelenmektedir. Ayrıca enzim kullanımı oldukça hassas bir proses olduğundan çok iyi bir kontrol gerektirmektedir. [6]. 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 [18]. Enzim uygulaması ile mürekkep uzaklaşmasının iyileştirildiği ve kullanılan farklı enzim tiplerinin geleneksel mürekkep gidermeye alternatif olacağı düşünülmektedir [7]. Mürekkep giderme amacıyla enzimlerin kullanılması, bu amaçla kullanılacak kimyasal maddelerin yerini büyük ölçüde enzimlerin alması durumunda ancak ekonomik olacaktır ve kabul görecektir [18]. Liflerden mürekkebin uzaklaştırılmasında selülaz enziminin mürekkep giderme işleminde kolaylık sağladığı, ayrıca selülaz uygulaması ile bu işlem için gerekli kimyasal miktarında da düşüş meydana getirmiştir. Ayrıca kâğıt ve hamur endüstrisinin çok fazla enerji ve kimyasal tüketimi ile çevre konusunda tehdit oluşturduğu ancak enzimatik işlemin bu tehdit için yeni fırsatlar sunduğunu ve bu sayede hem geleneksel metotlarda kullanılan kimyasallara bir alternatif olduğu aynı zamanda ise daha çevre dostu olduğu ve enzimin çevreye olan zararlı etkisi ve enerji tüketimi, geleneksel olarak bilinen ağartma, liflendirme, saha kontrolü, mürekkep giderme ve yapışma kontrolü ile kıyaslandığında çok daha düşük olduğu bulunmuştur [8]. Enzim ile ilgili fabrika ölçekli çalışmaların ise umut verici sonuçlara dayandığını ve dünyanın çeşitli fabrikaları mürekkep gidermede enzim kullanımına başlamıştır. Mürekkep giderme uygulamalarda çoğunlukla selülaz 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 [1]. Günümüzde çevre koruma bilincindeki duyarlılıkların ve enerji tasarrufuna yönelik kaygıların artması, kâğıt endüstrisini kimyasal mürekkep gidermeye alternatif yeni arayışlara yönlendirdiği bu yüzdende enzimlerle yapılan uygulamalar ile mürekkep gidermede bu kaygıları giderecek yeni teknolojiler arasında yer almıştır [18]. Ultrasonik muamele işleminde esas olanın geniş miktardaki materyalin cihaz tarafından yakalanmasıdır [2]. Yapılan çalışmada atık kâğıt üzerinde ultrasonun etkisi araştırılmıştır. Ultrasonu klasik yüzdürme ile mürekkep gidermeden önce geri dönüştürülmüş lif süspansiyonuna uygulanmışlardır. Bu durum lifin hacim ve esnekliğinde artışa neden olmuştur. Ultrasonik muamele görmüş liflerin su tutma değeri geri dönüşümde oluşan kayıplardan dolayı iyileşmiştir. Bunun durumun nedeni olarak işlemin dövme etkisinden kaynaklanmaktadır [17].

II. DENEY

Bu çalışmada, yüzdürme metoduna göre mürekkep giderme işlemi uygulanmış baskılı ofis kâğıtları üzerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntü analizleri yapılmıştır. Bu işlem için öncelikle bazı kimyasallar (sodyum hidroksit, hidrojen peroksit, sodyum silikat, oleik asit ve kalsiyum klorür) ile enzimler (ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz) INGEDE test metoduna göre önceden belirlenen oranlarda kullanılmıştır [1,2,3]. Çalışmada ayrıca ultrasonik enerjiden de faydalanılmıştır. Çalışmada baskılı ofis kâğıtlarının hamurlaştırma ve ardından uygulanan yüzdürme işlemi sonrası elde edilen numunelerden el kâğıtları üretilmiştir. El kâğıdı üretimi [9] ve analizinde belirlenen TAPPI standartları takip edilmiştir.

- Çekme testi [13]
- Patlama testi [12]
- Kül tayini [10]
- Rutubet tayini [15]
- Hava geçirgenliği [16]
- Kalınlık değeri [14]
- Kondisyonlanma değeri [11]

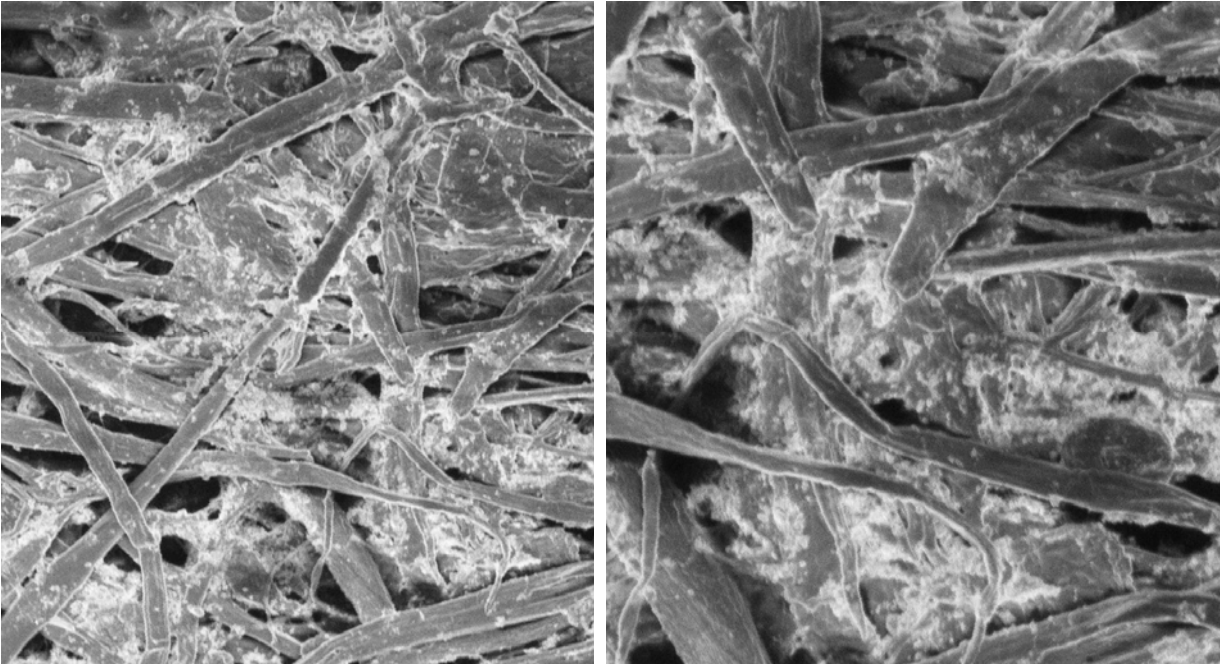
Enzim, kimyasal ve ultrasonik işlem sonrası elde edilen test kâğıtlarının lif yapısını, dolgu oranını ve kalıntı tonerin parça boyutunu belirleyebilmek için taramalı elektron mikroskobunda (SEM) numunelerin fotoğrafları çekilip yorumlanmıştır (Şekil 1). Bu sayede görüntü analizi yoluna başvurulmuştur. İşlem sonunda elde edilen test kâğıtlarının SEM analizi için 250, 800, 1000 ve 5000 büyütme yapılmıştır. Genel olarak 800 büyütme alınmıştır. Yüzdürme işlemi sonrası elde edilen flotasyon çamurunda ise toner parçacık boyutunu görebilmek için 5000 büyütme yapılmıştır.



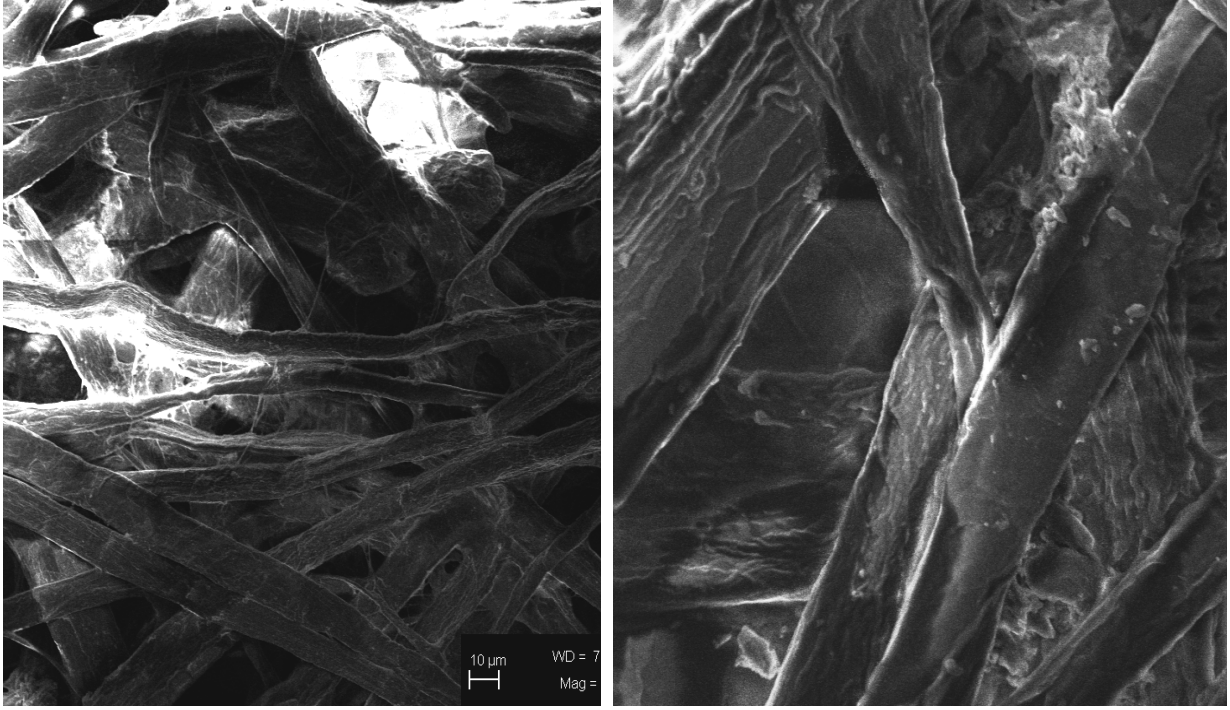
Şekil 1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

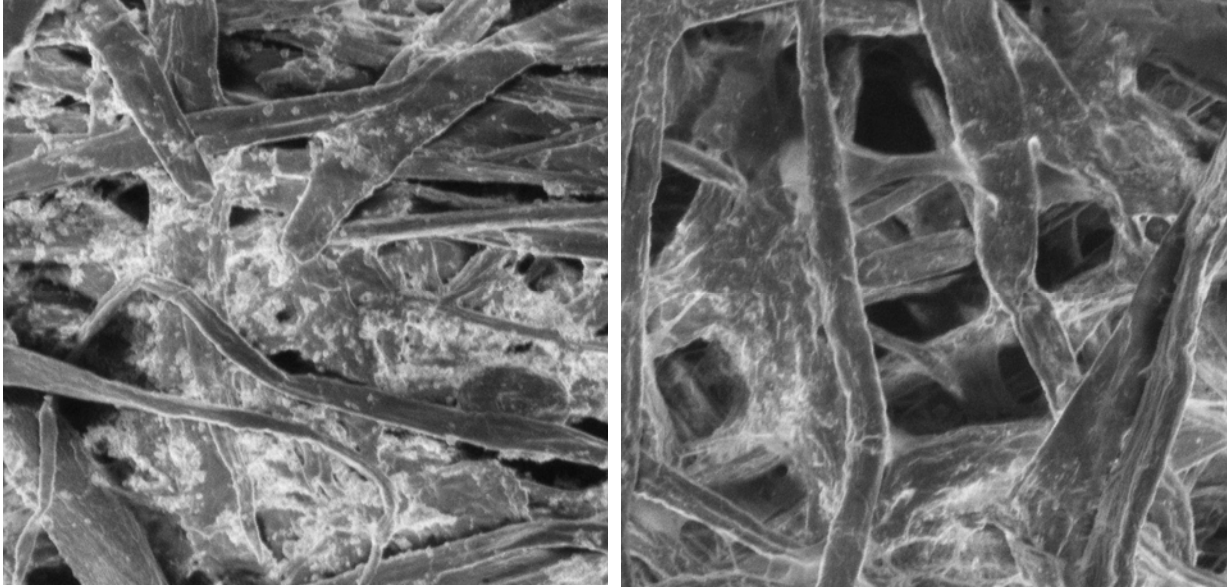
SEM analizi sonucunda kimyasalsız işlemlere (Şekil 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9), kimyasallı işlemlere (Şekil 11; 12; 13; 14; 15) ve ultrasonikli işlemlere ait (Şekil 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23) görüntüler şekillerde verilmiştir.



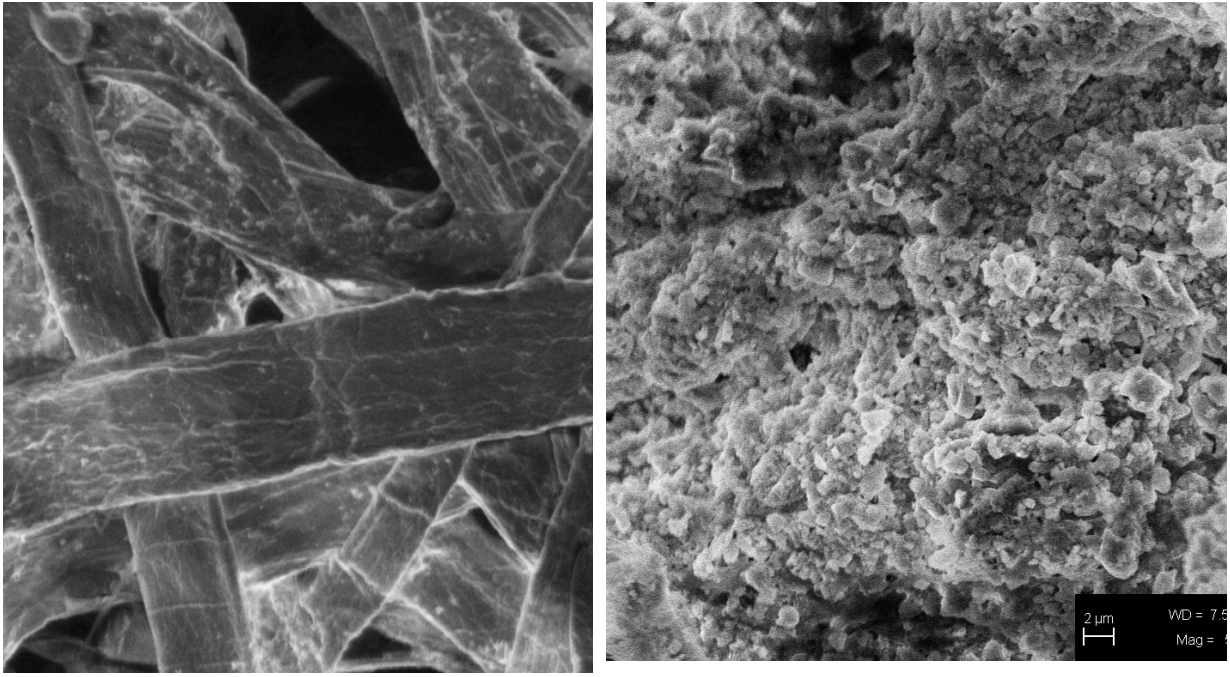
Şekil 2. Beyaz A4 ofis kağıdına ait görüntüler (sol şekil, x250; sağ şekil, x500)



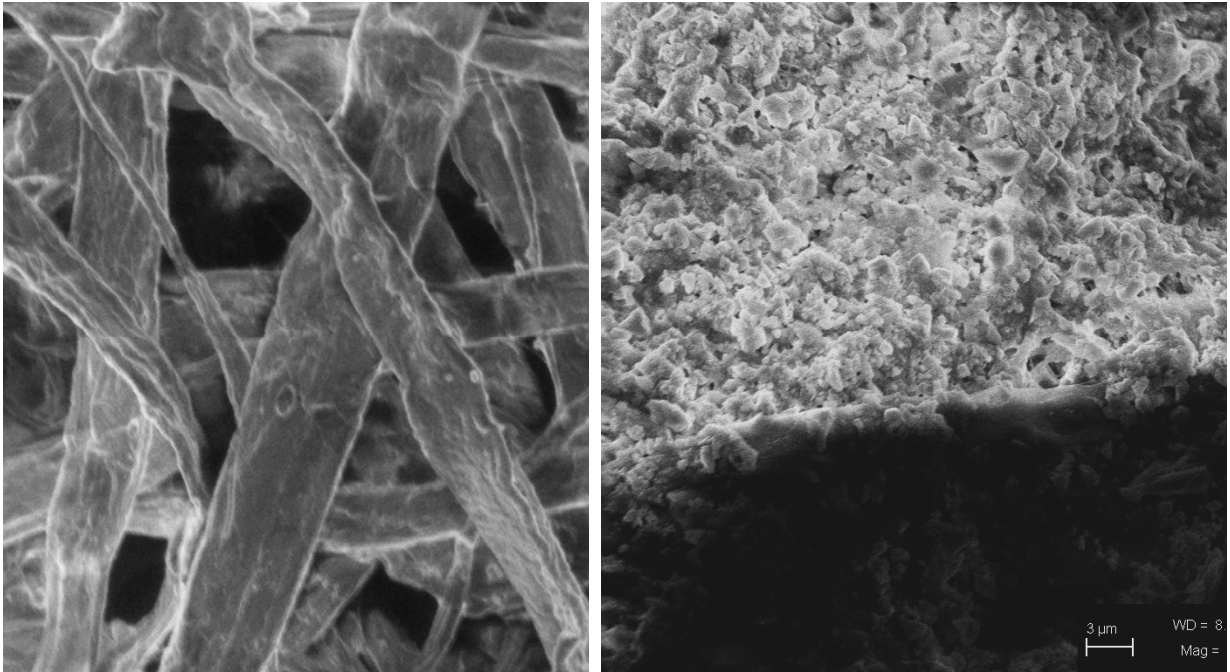
Şekil 3. Beyaz A4 ofis kâğıdına ait görüntüler (sol şekil, x1000; sağ şekil, x5000)



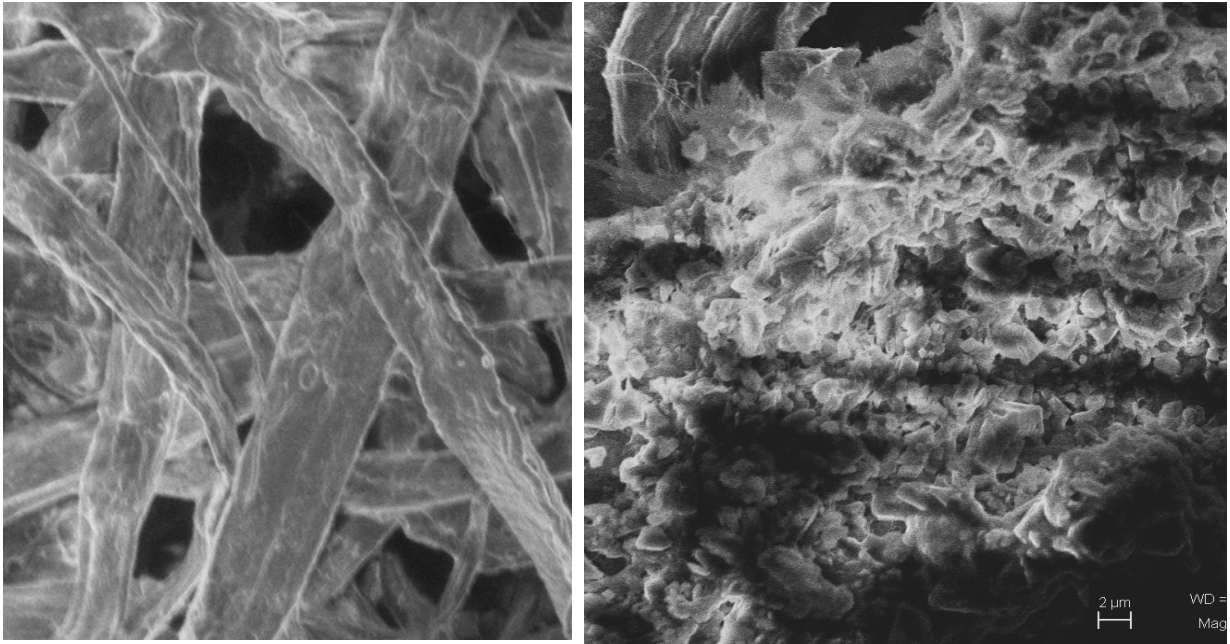
Şekil 4. Beyaz A4 ofis kağıdının ve hamurlaştırma işlemi uygulanmış baskısız ofis kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x500; sağ şekil, x500)



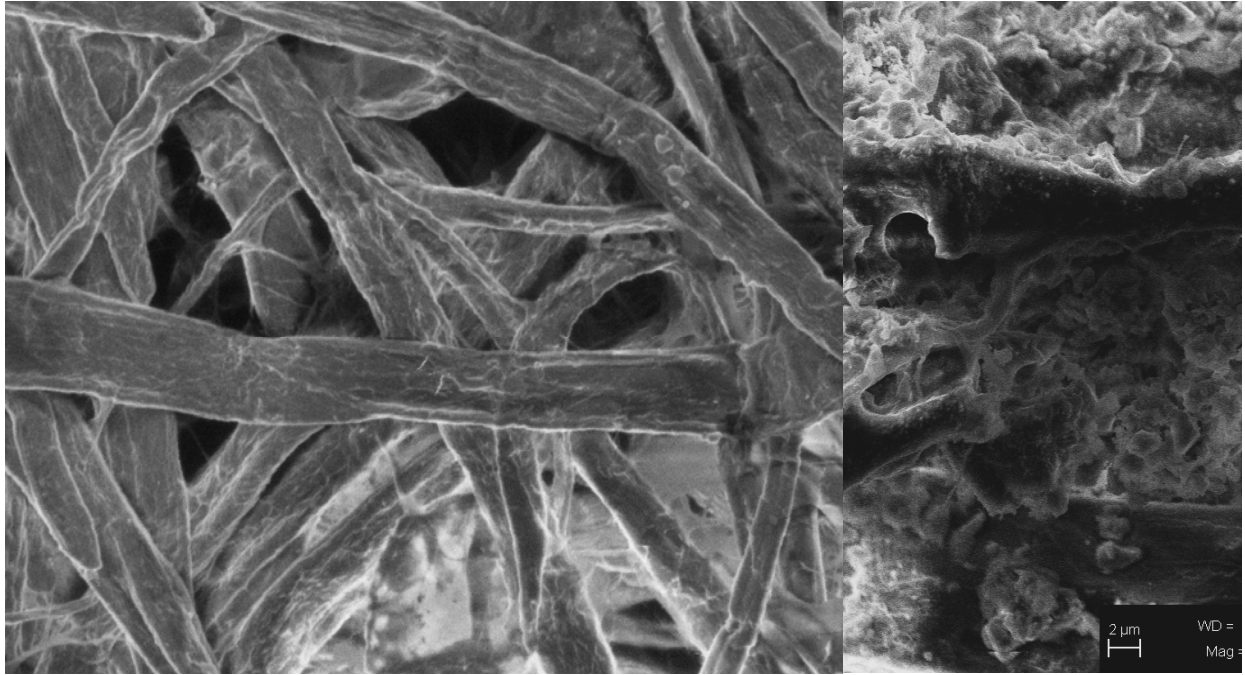
Şekil 5. Baskılı (Toner) ve katkısız (enzim ve kimyasal yok) ofis kağıdın işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



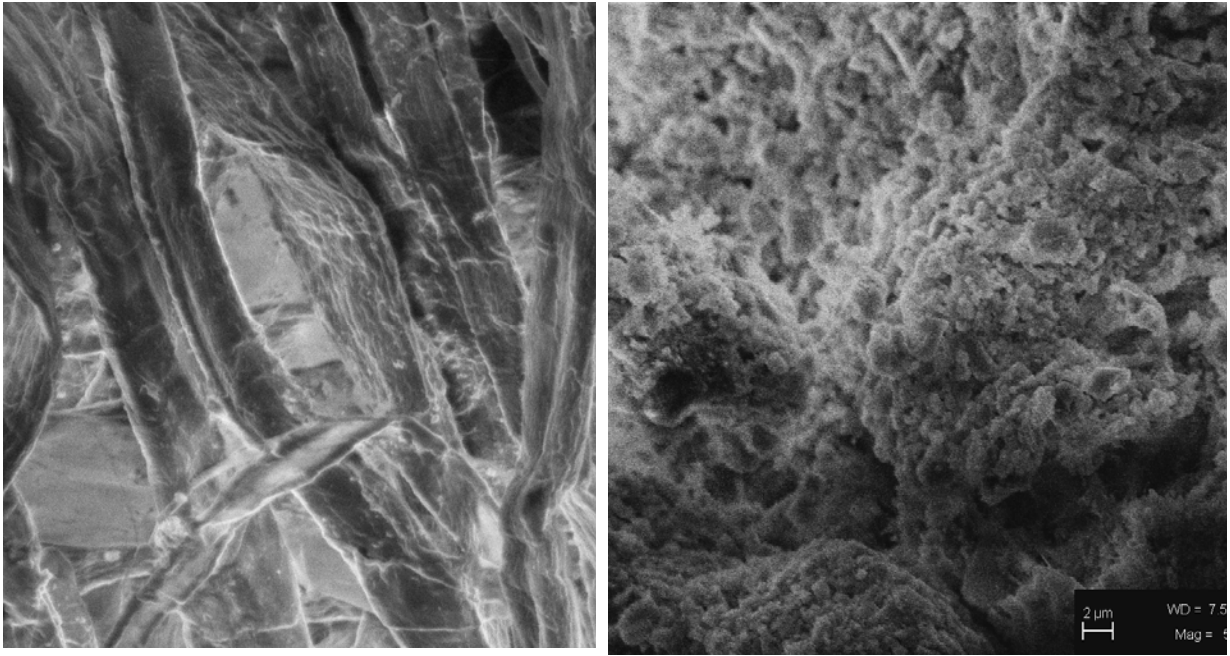
Şekil 6. Baskılı (Toner) ve enzim katkılı (ksilanaz) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



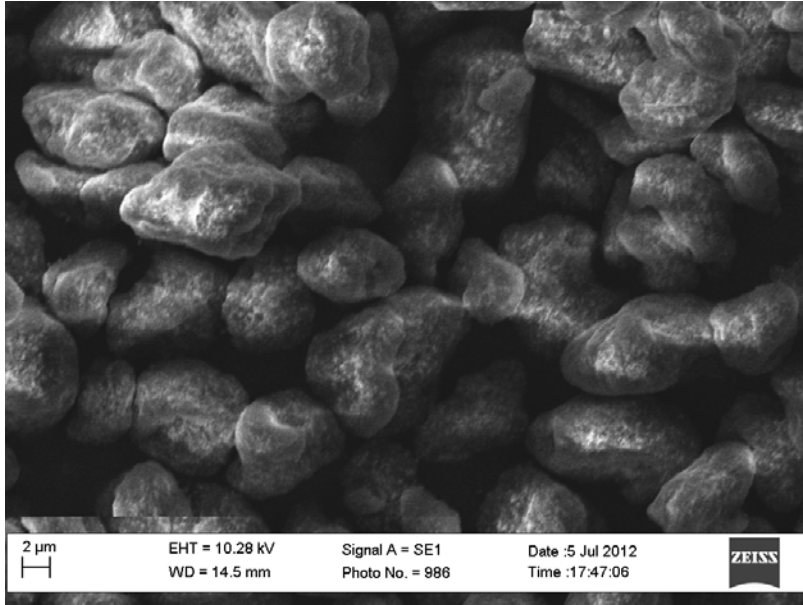
Şekil 7. Baskılı (Toner) ve enzim katkılı (β -gluktonaz) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



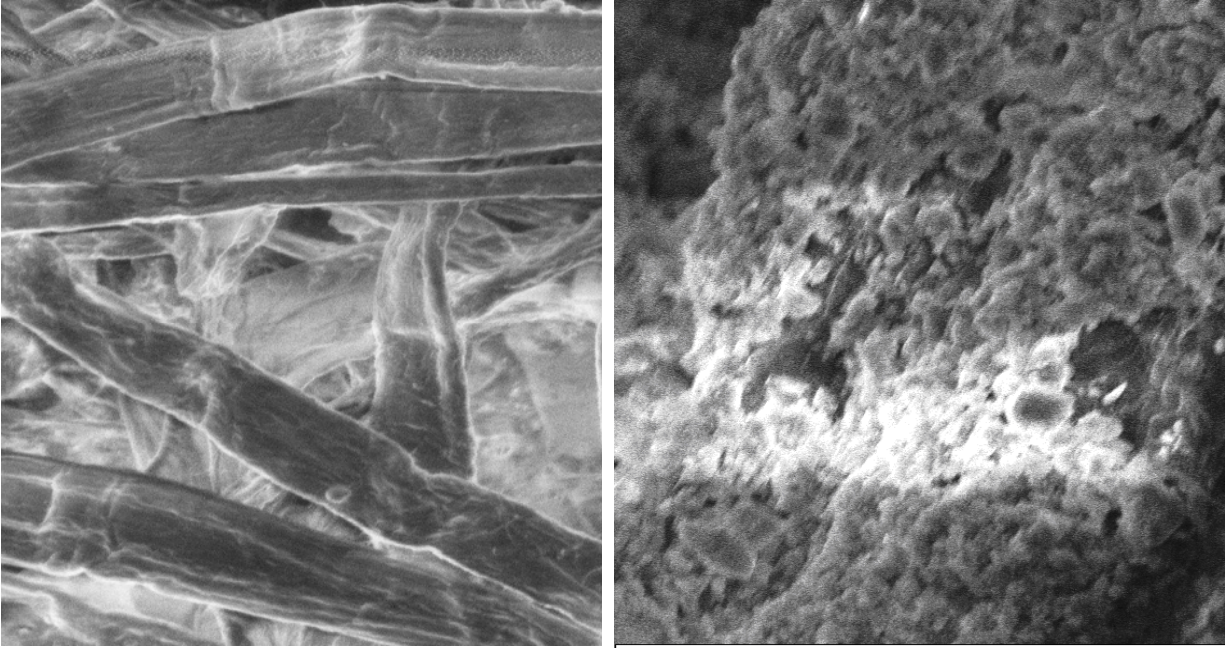
Şekil 8. Baskılı (Toner) ve enzim katkılı (amilaz) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



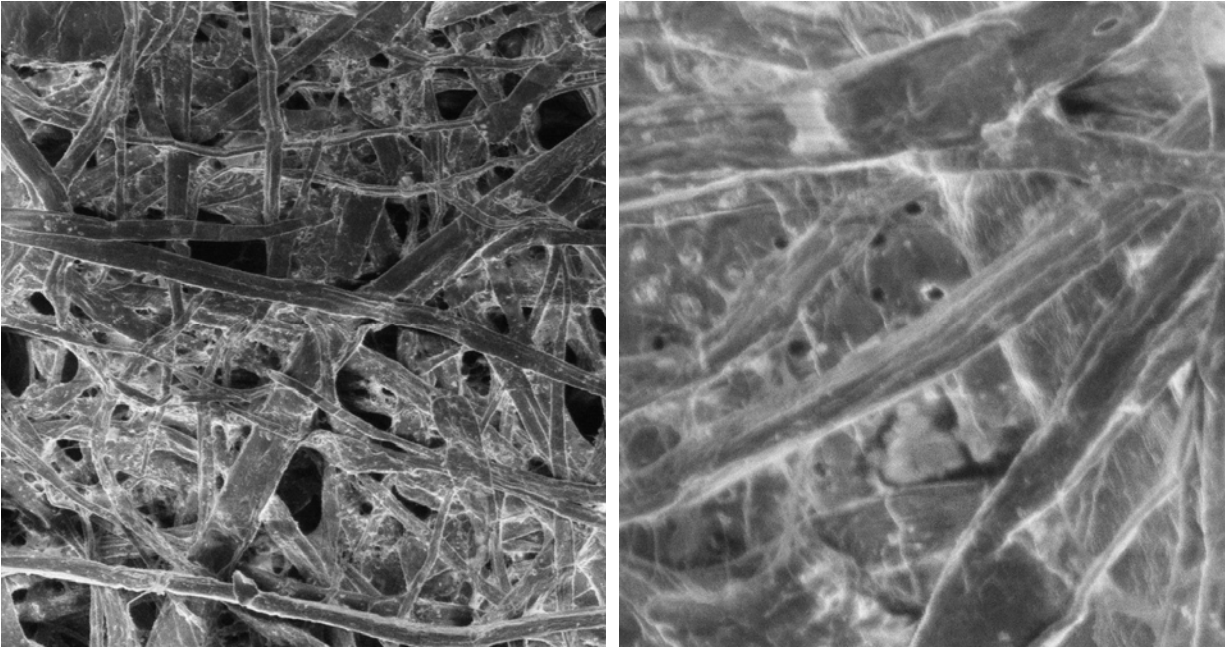
Şekil 9. Baskılı (Toner) ve enzim katkılı (selüloz) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



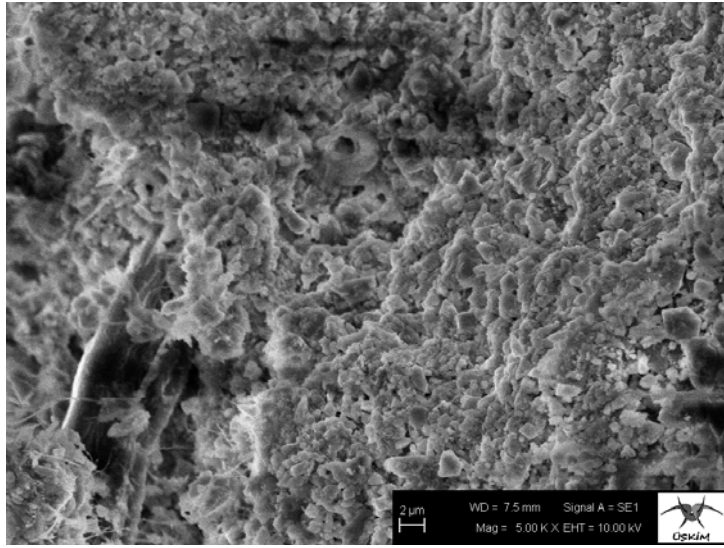
Şekil 10. İşlem görmemiş toz tonere ait görüntü (x5000)



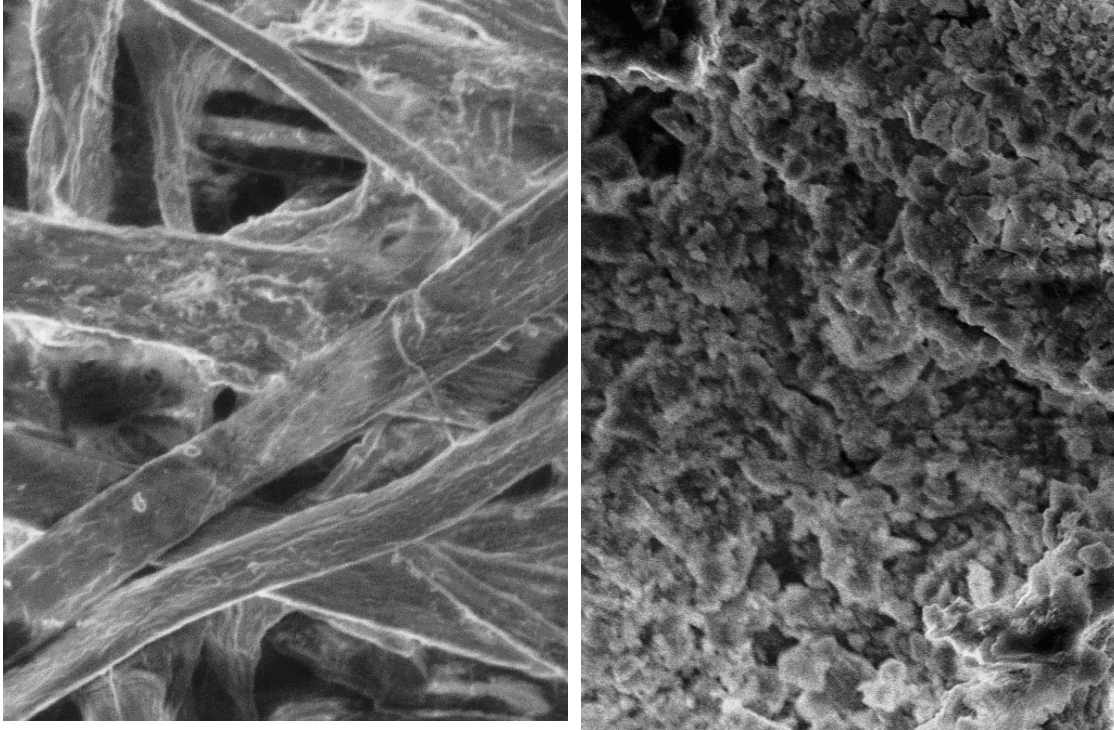
Şekil 11. Baskılı (Toner) ve % 1 kimyasal katkı (% 0,6 NaOH, % 0,7 H₂O₂, % 1,8 Na₂SO₃, % 0,8 Oleik asit) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



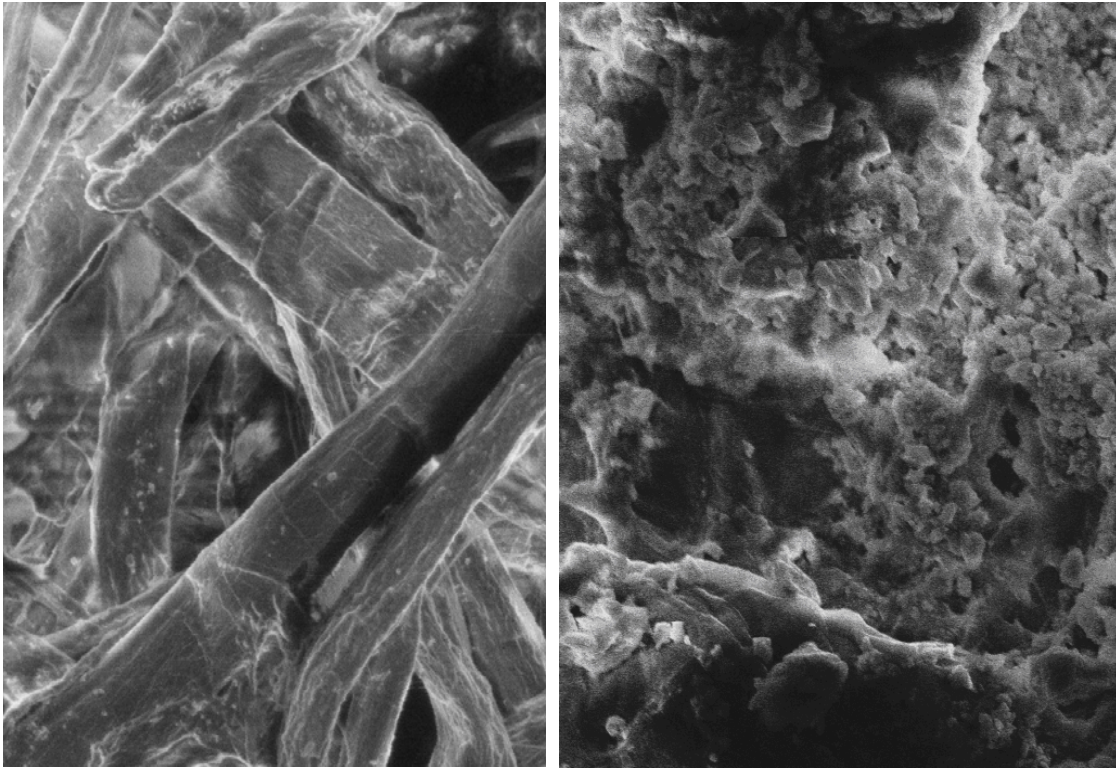
Şekil 12. Baskılı (Toner) ve katkı (selülaz % 0,5 + kimyasal % 1) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x1000)



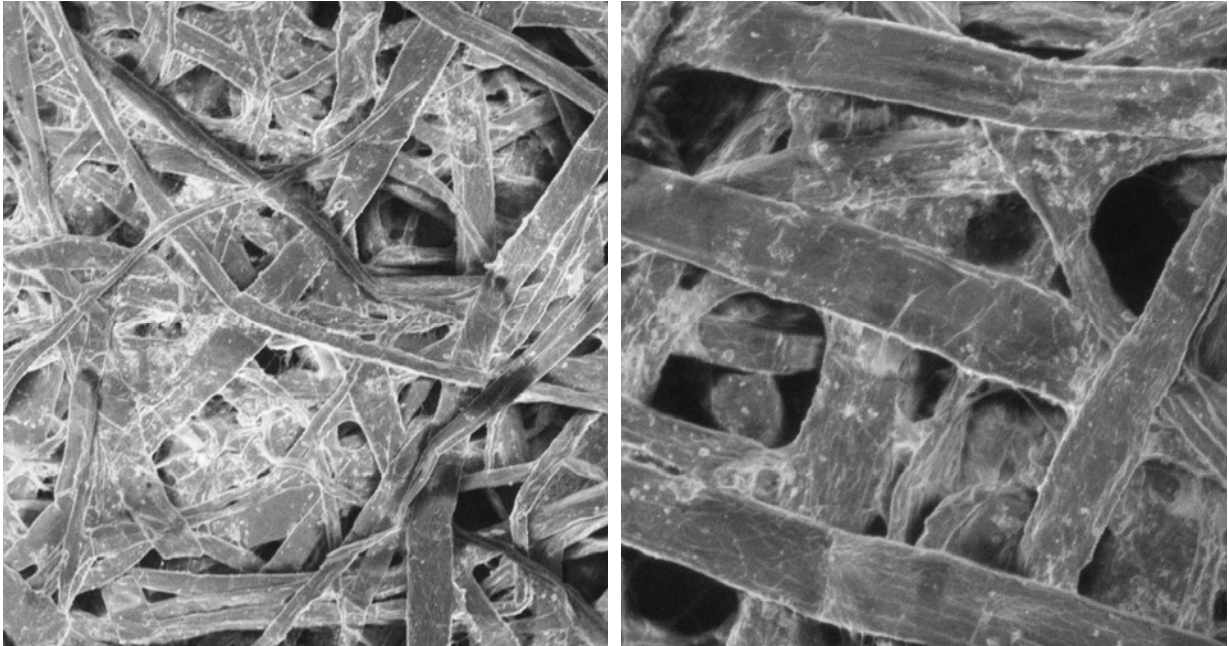
Şekil 13. Baskılı (Toner) ve katkı (selülaz % 0,5 + kimyasal % 1) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamuruna ait görüntü (x5000)



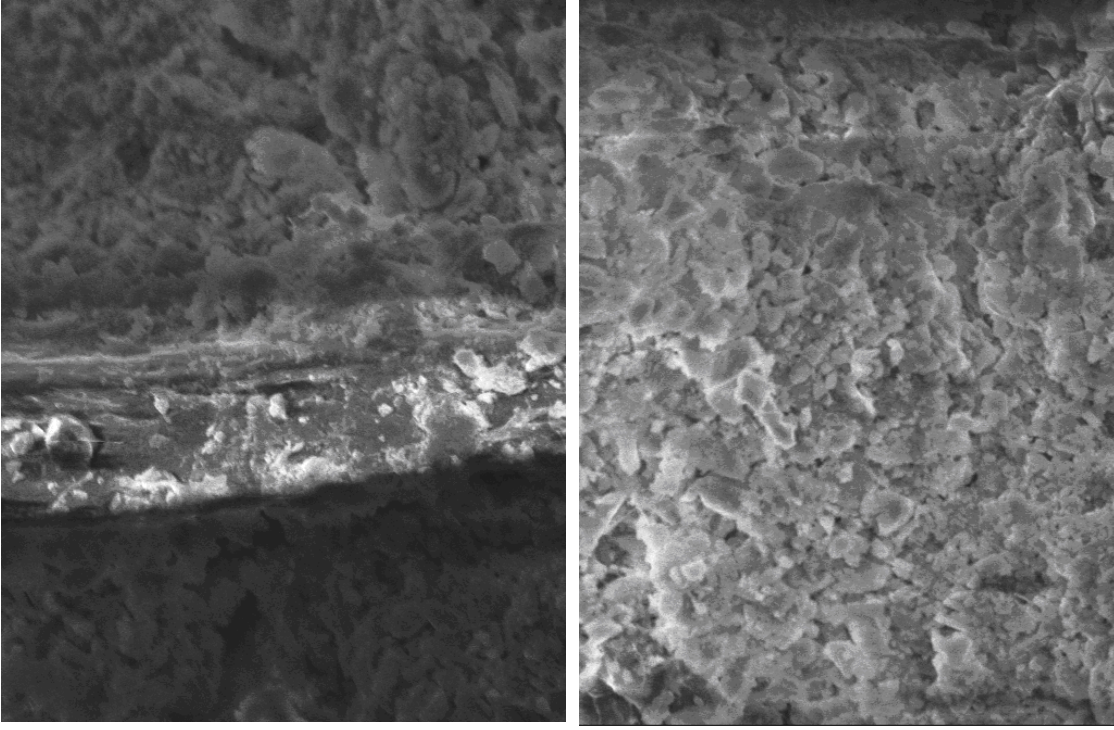
Şekil 14. Baskılı (Toner) ve katkı (selülaz % 0,25 + kimyasal % 0,125) ofis kağıdının işlemler sonunda elde test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil, x5000; sol şekil, x800) ait görüntüler



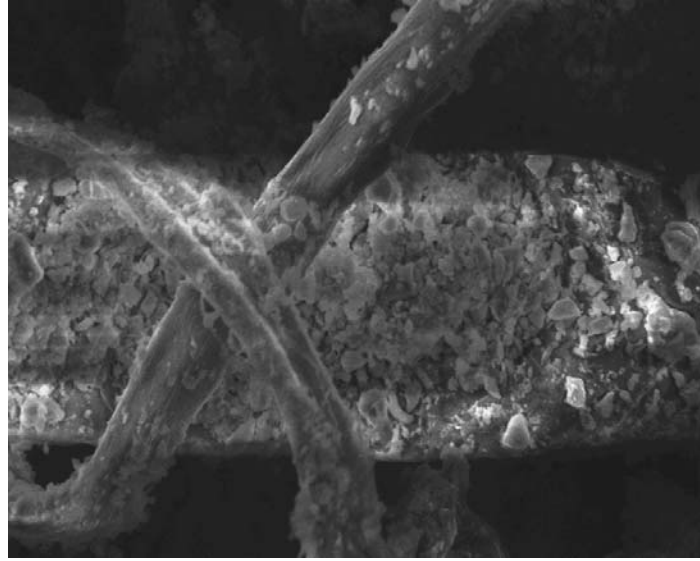
Şekil 15. Baskılı (Toner) ve katkıli (selülaz % 0,0312 + kimyasal % 0,125) ofis kağıdının işlemler sonunda elde test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil, x5000) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



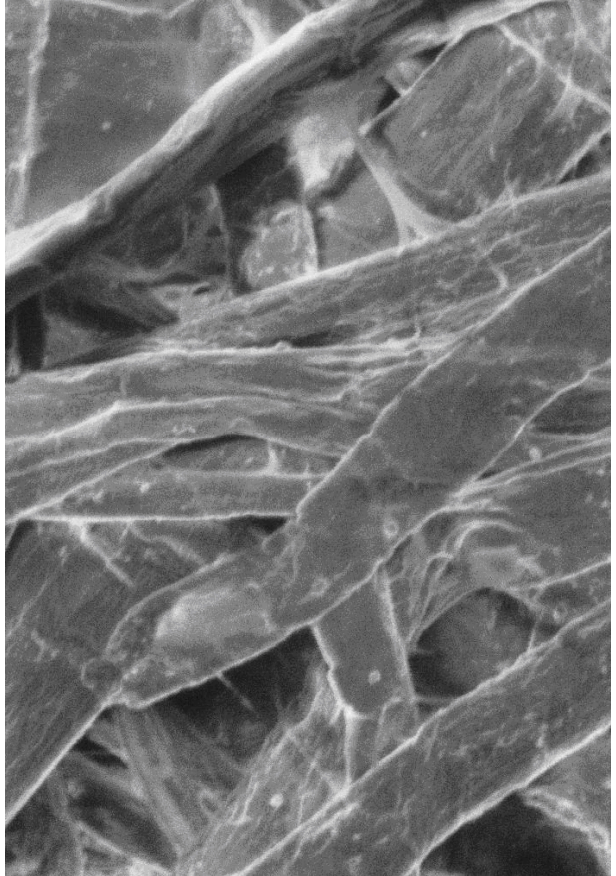
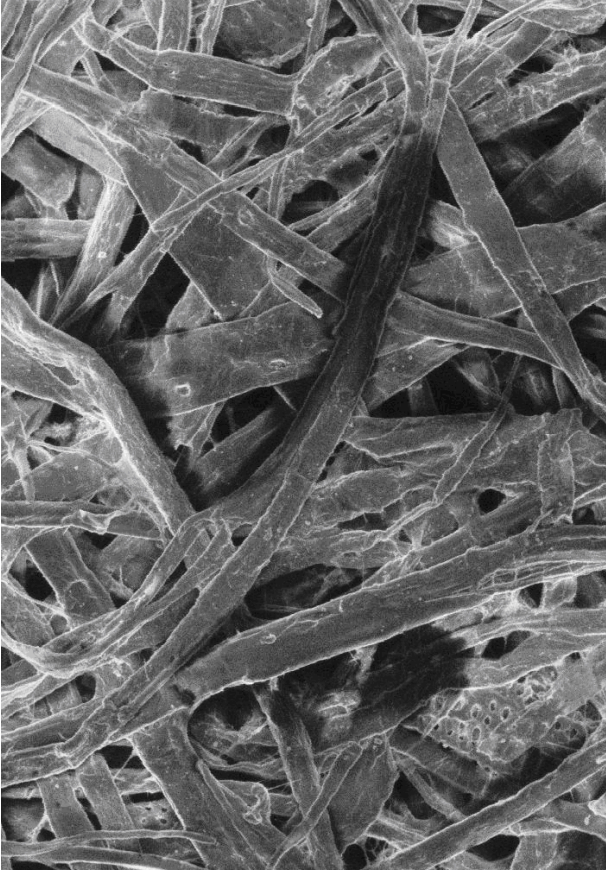
Şekil 16. Baskılı (Toner) ve katkıli (ultrasonik 2,5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800)



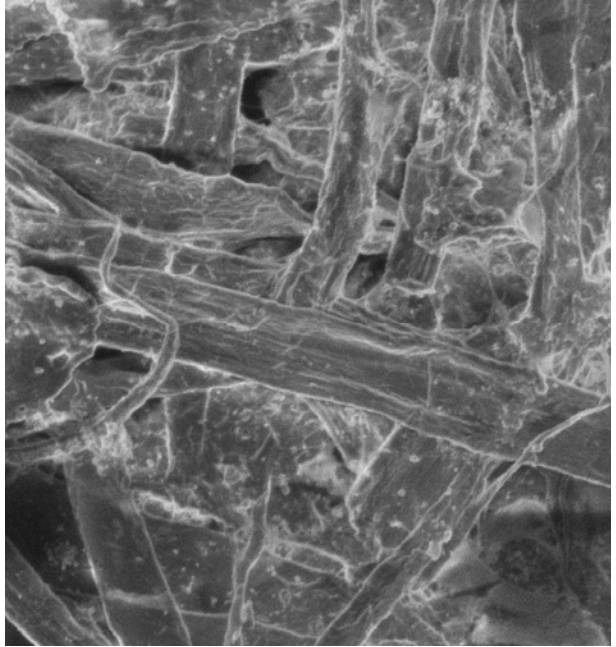
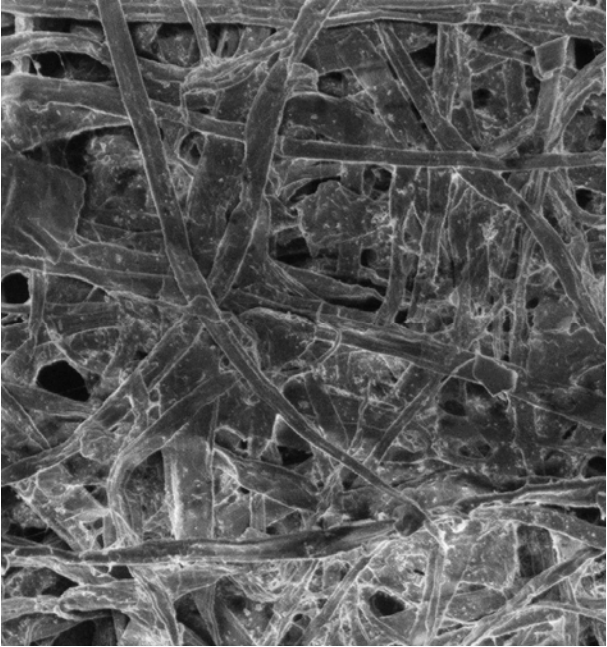
Şekil 17. Baskılı (Toner) ve katkı (ultrasonik 2,5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamurlarına ait görüntüler (sol şekil, x5000; sağ şekil, x5000)



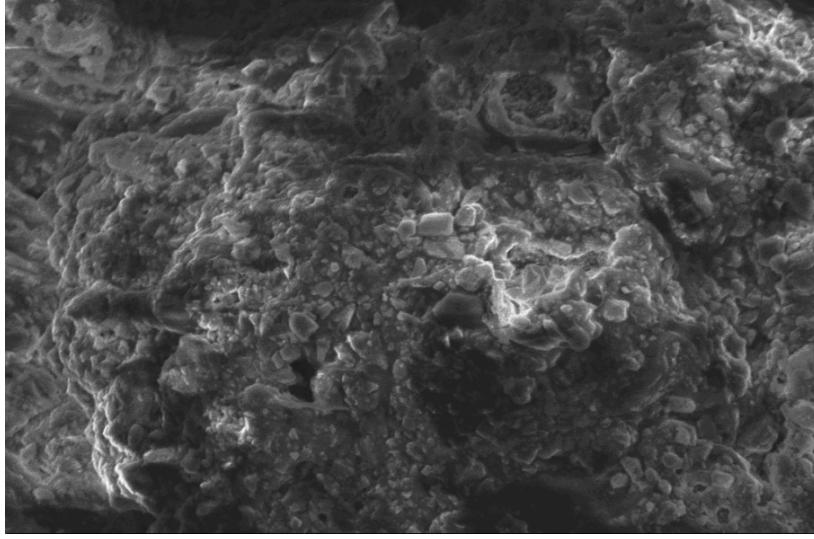
Şekil 18. Baskılı (Toner) ve katkı (Ultrasonik 5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamuruna ait görüntü (x5000)



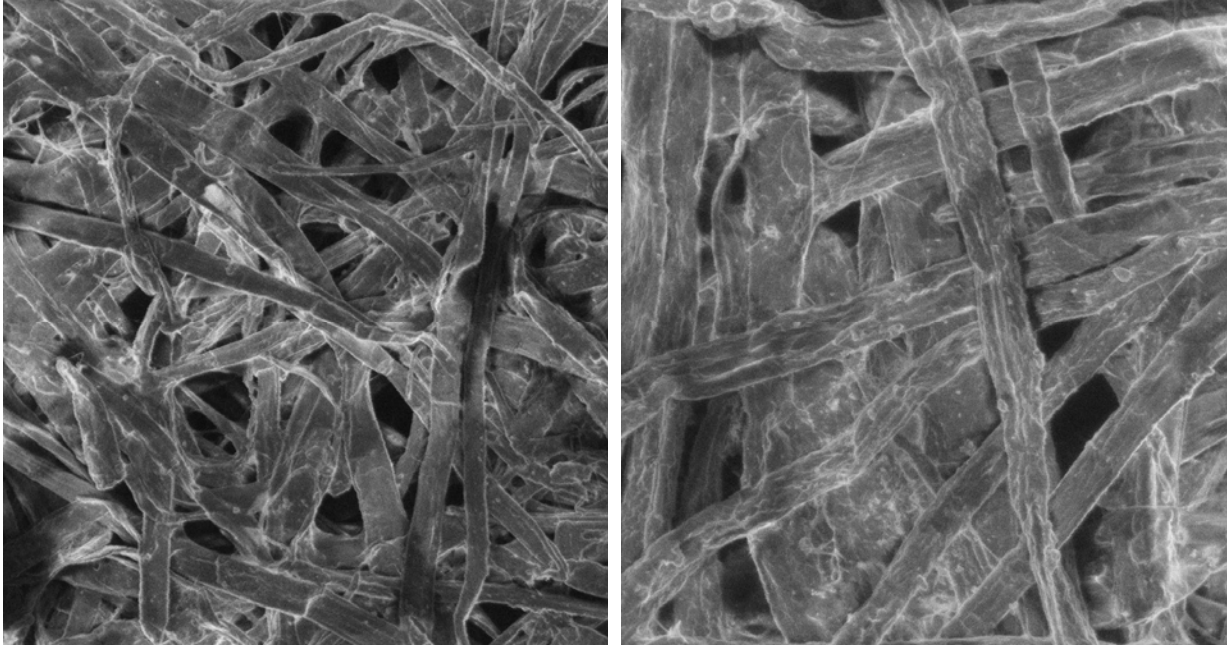
Şekil 19. Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800)



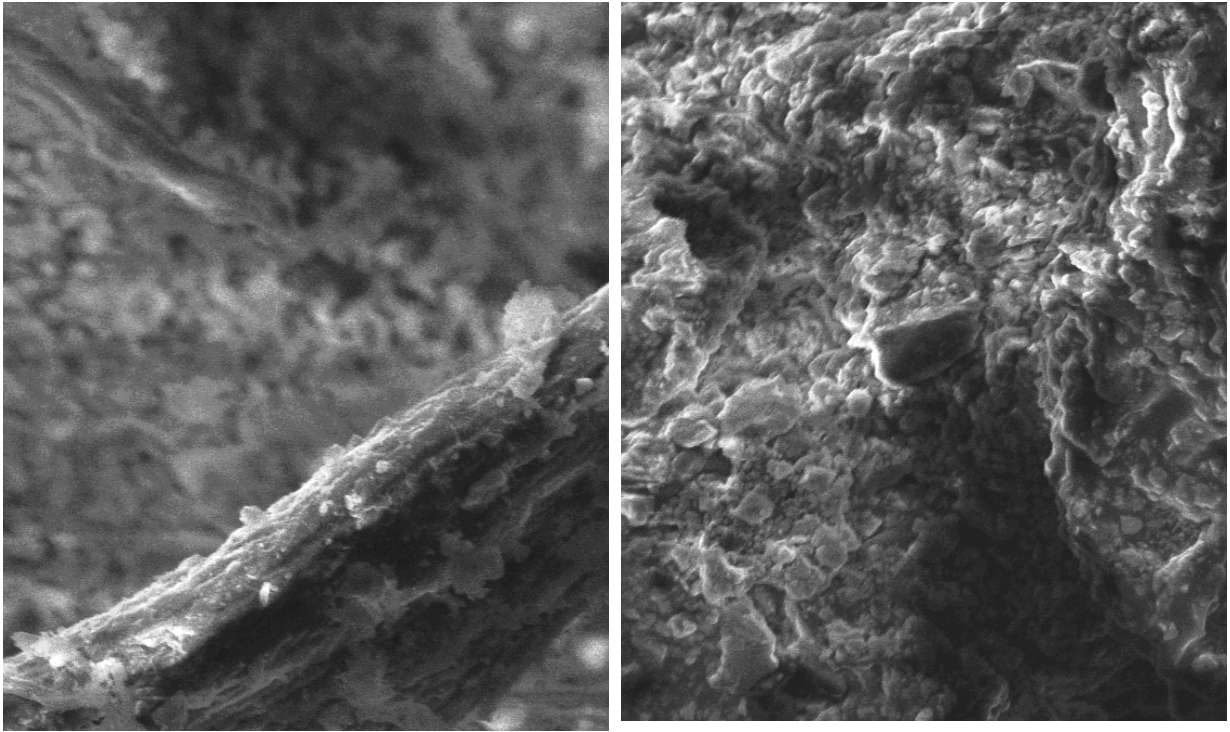
Şekil 20. Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 10 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800)



Şekil 21. Baskılı (Toner) ve katkı (ultrasonik 10 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamurlarına ait görüntüler (x5000)



Şekil 22. Baskılı (Toner) ve katkı (selüloz % 0,0312 + kimyasal % 0,125 + Ultrasonik 2,5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800)



Şekil 23. Baskılı (Toner) ve katkı (selüloz % 0,0312 + kimyasal % 0,125 + Ultrasonik 2,5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamurlarına ait görüntüler (sol şekil, x5000; sağ şekil, x5000)

IV. SONUÇ

Genel olarak işlemlerin tümünde liflerde bir hasar gözükmemektedir. Zaten bu durum test kağıdının fiziksel mukavemet sonuçlarında görüldüğü gibi, en yüksek beyaz A4 kağıdının mukavemeti sonra baskısız ve işlem görmüş kağıt daha sonra ise baskılı ve işlem görmüş kağıt gelmektedir. Baskılı ofis kağıdı tonerin çıkarılma aşamasında dahi baskısız olan kağıttan fazla bir düşüş göstermemiştir. A4 kağıdının mukavemetli olması ise muhtemelen bünyesindeki iç veya yüzey yapıyı bozmadan kaynaklanıyor olmasındandır. Yapılan işlemlerin tümüne yakınında mukavemet değerleri baskılı kontrol örneğinden yüksek çıkmış, hatta ultrasonik işlemdeki mukavemetler ise A4' mukavemet değerini bile geçmiştir. Bu durum şekillerde görsel izlenmektedir. Kimyasalsız işlemlerde liflerde hasar yok sadece toner parçacığının sökülmesi esnasında liflerin yüzeyinde primer çeperde soyulmalar gözlenmiştir. Flotasyon çamurunda ise tonerin parçalandığı görülmektedir. Kimyasallı işlemlerde liflerde hasar yok, sadece toner parçacığının sökülmesi esnasında liflerin yüzeyinde primer çeperde soyulmaların arttığı gözlemlenmiştir. Flotasyon çamurunda ise tonerin parçalarının biraz daha küçüldüğü görülmektedir. Ultrasonikli işlemlerde liflerde hasar yok, sadece toner parçacığının sökülmesi esnasında liflerin yüzeyinde primer çeperde soyulmaların arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca lifler arasındaki dolgu maddelerinin gittiği ve liflerin birbirlerine daha sıkı bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Flotasyon çamurunda ise tonerin parçalarının daha da küçüldüğü görülmektedir.

V. KAYNAKLAR

- [1] B.K. Bajpai, Solving The Problems of Recycled Fiber Processing With Enzymes: *Bioresources*, 5 (2) (2010) 1311-1325.
- [2] P.H. Brodeur, J.P. Gerhardstein, Overview of Applications of Ultrasonics in the Pulp and Paper Industry: Institute of Paper Science and Technology: *Proceedings of IEEE International Ultrasonics Symposium-Proceedings*, Sendai, Japan, October.1 (2) (1998) 809-815.

- [3] Ingede Test Method 1. 2007. Test Sheet Preparation from Deinked Pulp for Measurement of Optical Characteristics, *International Association of the Deinking Industry*.
- [4] Ingede Test Method 2. 2007. Measurement of Optical Characteristics of Pulp and Filtrates From Deinking Process, *International Association of the Deinking Industry*.
- [5] Ingede Test Method 11. 2007. Assessment of Print Product Recyclability -Deinkability Test, *International Association of the Deinking Industry*.
- [6] A. Karademir, M. Akgül, A. Tutuş, Kağıt Endüstrisinde Enzim Kullanımına Genel Bir Bakış, Enzimlerin Kabuk Soyma, Liflerin Modifikasyonu, Çözünebilir Kağıt Hamuru ve Selüloz Üretiminde Kullanımı: *KSU Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5 (2002) 61-71.
- [7] M.A. Pelach, F.J. Pastor, J. Puing, F. Vilaseca, P. Mutje, Enzymatic Deinking of Old Newspapers with Cellulase: *Process Biochemistry*, (2003) 1063-1067.
- [8] P. Skals, A. Krabek, P. Nielsen, H. Wenzel, Environmental Assesment of Enzyme Assisted Processig in Pulp and Paper Industry: *Int LCA Case Studies*, 13 (2) (2008) 124-132.
- [9] Tappi T 205 sp-95, 1998. Forming Handsheets for physical Test of Pulp, Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- [10] Tappi T 211 om-85, 1992. Ash in Wood and Pulp, Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 1.
- [11] Tappi T 402-om-88, 1992. Standart Conditioning and Testing Athmospheres for Paper, Board, Pulp Hand Sheets and Related Products. Tappi Test Methods, Tappi Pres, Atlanta, 2.
- [12] Tappi T 403 om-91, 1992. Bursting Strength of paper. Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- [13] Tappi T 404 om-87, 1992. Tensile Breaking Strength and Elongation of Paper and Paperboard (using pendulum-type tester) Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- [14] Tappi T 411 om-89, 1992.Thickness (Calipler) of Paper, Paperboard and Combined Board Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- [15] Tappi T 412-om-90, 1992. Moisture in Paper and Paperboard. Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- [16] Tappi T 547 om-12, 1992. Air Permeance of Paper and Paperboard, Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- [17] D. Tatsumi, T. Higashihara, S. Kawamura, T. Matsumoto, Ultrasonic Treatment to Improve the Quality of Recycled Pulp Fiber: *Journal of Wood Science*, 46 (5) (2000) 405-409.
- [18] N. Yılgör, Mürekkep Giderme Sürecinde Enzimlerin Kullanılması: *Orman Fakültesi Dergisi*, İstanbul Üniversitesi, 60 (1) (2010) 73-75.
- [19] H. Kırıcı, Atık Kâğıt Geri Kazanma Teknolojisi, KTÜ Basımevi, Trabzon, (2000).
- [20] W. Kenealy, G. Buschle-Diller, and X. Ren, Enzymatic Modification of Fibers for Textile and Forest Products Industries: *Modified Fibers with Medical and Specialty Applications (2006)* 191-208.
- [21] Ö.E. Kıran, U. Çömlekçioğlu, N. Dostbil, Bazı Mikrobiyal Enzimler ve Endüstrideki Kullanım Alanları: *KSU Fen ve Mühendislik Dergisi* 9 (2006) 12-19.
- [22] N. Yılgör, J. Cameron, A. Velpumadugu, K. Kumar, Enzymatic Deinking of Inkjet Printed Papers, *TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference*, Oktober 11–14, Memphis, Tennessee, (2009) 1-14.