



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK ENERJİ VE ENZİM KULLANIMININ
LAZER BASKILI OFİS KÂĞITLARINDAN
YÜZDÜRME ESASLI MÜREKKEP GİDERME İŞLEMİ
ÜZERİNE ETKİLERİ

SELİM KARAHAN

DOKTORA TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2012

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK ENERJİ VE ENZİM KULLANIMININ
LAZER BASKILI OFİS KÂĞITLARINDAN
YÜZDÜRME ESASLI MÜREKKEP GİDERME İŞLEMİ
ÜZERİNE ETKİLERİ

SELİM KARAHAN

Bu tez,
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2012

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **Selim KARAHAN**.... tarafından hazırlanan “...**ULTRASONİK ENERJİ ve ENZİM KULLANIMININ LAZER BASKILI OFİS KAĞITLARINDAN YÜZDÜRME ESASLI MÜREKKEP GİDERME İŞLEMİ ÜZERİNE ETKİLERİ**....” adlı bu tez, jürimiz tarafından / / tarihinde oy birliği / oy çokluğu ile ...**Orman Endüstri Mühendisliği**... Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Arif KARADEMİR (DANIŞMAN)

Orman End. Müh. KSÜ

Doç. Dr. Sami İMAMOĞLU (2. DANIŞMAN)

Orman End. Müh. AÇÜ

Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ (ÜYE)

Orman End. Müh. KSÜ

Prof. Dr. Mehmet TÜMER (ÜYE)

Kimya Bölümü KSÜ

Yrd. Doç. Dr. Emrah PEŞMAN (ÜYE)

Orman End. Müh. AÇÜ

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. M. Hakkı ALMA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Selim KARAHAN

Bu çalışma Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2011/3-44 D

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ULTRASONİK ENERJİ VE ENZİM KULLANIMININ LAZER BASKILI OFİS KÂĞITLARINDAN YÜZDÜRME ESASLI MÜREKKEP GİDERME İŞLEMİ ÜZERİNE ETKİLERİ

(DOKTORA TEZİ)

SELİM KARAHAN

ÖZET

Tez çalışmasında, ilk olarak ofis kâğıtları üzerine öncelikle siyah lazer baskı yapılmış ve daha sonra bu kâğıtlardan mürekkep giderme işlemleri gerçekleştirilmiştir. İkinci basamak olarak, baskılı kâğıtlar farklı şartlar altında Hobart hamurlaştırıcısı ile hamurlaştırılmış ve süspansiyonlar hazırlanmıştır. Hamurlaştırma ve süspansiyon hazırlama aşamalarında farklı oranlarda kimyasal ve enzimler katılmış ve bunların etkileri analiz edilmiştir. Ultrases etkisi de ayrıca detaylı olarak incelenmiştir. Son olarak işlem görmüş olan atık kâğıt hamuru, yüzdürme esaslı mürekkep giderme işlemine alınarak mürekkeplerinden tamamen arındırılmaya çalışılmıştır. İşlem sonunda ise hamur, kâğıt, atık su ve atık çamur analizleri yapılmıştır. Araştırmada ayrıca kontrol amaçlı standart yüzdürme metoduna göre mürekkep giderme işlemi de yapılmıştır. Bu amaçla sodyum hidroksit, hidrojen peroksit sodyum silikat ve oleik asit’de uygun dozlarda kullanılmıştır.

Araştırmada, mürekkep giderme işlemlerinin maliyet, çevre ve pratiklik açısından geliştirilmesi ve iyileştirilmesine çalışılmıştır. Sonuçlar endüstriye bazı güzel öneriler ve pratik uygulamalar sunabilir. Ancak ultrases ve enzim kullanımının daha çok çalışılması gerektiği açık bir gerçektir.

Anahtar Kelimeler: Ofis kâğıdı, lazer baskı, yüksek kesafet hamurlaştırma, mürekkep giderme, ultrases, enzimler, yüzdürme.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Temmuz / 2012

Danışman : Doç. Dr. Arif KARADEMİR
Eş Danışman : Doç. Dr. Sami İMAMOĞLU
Sayfa sayısı : 176

EFFECTS OF ULTRASOUND AND ENZYME APPLICATION ON THE FLOTATION DEINKING OF LASER PRINTED OFFICE PAPERS

(PhD THESIS)

SELİM KARAHAN

SUMMARY

In these work, firstly standart laser printing processes were applied on office papers and a number of deinking experiments were carried out on these papers. In the second step, printed papers were repulped using Hobart mixer under different conditions and pulp slurries were prepared. During pulping and slurry preparation, different level of chemicals and enzymes were added and their effects were analysed. The effects of ultrasound was also studied in details. In the final stage, the removal of all dirts and coloured particles were tried to be completely removed from differently treated pulps and slurries through flotation deinking method. Standart flotation deinking proposed by INGEDE was also practiced to be able to compare the experiments results. In such standart trials, sodium hydroxide, hydrogen peroxide, sodium silicate and oleic acid were used in prescribed doses.

In this work, deinking processes were tried to be improved and developed in terms of cost, environment and practical aspects. Results may offer some good suggestions and practical implementations to industry. Nevertheless, it is clear that ultrasound and enzymes must be worked further in details in deinking industry.

Key words: Office papers, laser printing, high consistency pulping, deinking, ultrasound, enzymes, flotation.

Kahramanmaraş Sütçü Imam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Forest Industry Engineering July/2012

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Arif KARADEMİR
Co-supervisor : Assoc. Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU
Page number : 176

TEŞEKKÜR

“Ultrasonik enerji ve enzim kullanımının lazer baskılı ofis kâğıtlarından yüzdürme esaslı mürekkep giderme işlemi üzerine etkileri” adı altında hazırlamış olduğum bu doktora tezimin çalışmalarında;

Yüksek lisans ve doktora eğitimim süresince ilgi ve desteğini esirgemeyen, tez çalışmalarımın hazırlanmasında büyük emekler sarf eden ve tezimin yönlendirilmesinde bilgi ve tecrübeleri ile her zaman yanımda olan Danışman Hocam Doç. Dr. Arif KARADEMİR’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımda kullanılan malzemelerin alınmasında 2011/3-44 D no’lu doktora tez projemi destekleyen, KSÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimine (BAP) teşekkür ederim. Ayrıca baskı şeklinin hazırlanmasındaki katkılarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Cem AYDEMİR’e teşekkür ederim.

Lisans, yüksek lisans ve doktora öğrenim süresince her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Dr. Kadir KARAKUŞ’a çok teşekkür ederim. Tezimle ilgili deney hazırlıklarında ve laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Y.lisans öğrencileri İbrahim Bucak ve Ferhat Yetiş’e çok teşekkür ederim. Sevgili arkadaşlarım Hülya VARLIBAŞ, Gonca DÜZKALE, Gamze GÜLTEKİN, Eyyüp KARAOĞUL, Nasır NARLIOĞLU, Mücteba GÖKER, Kağan ASLAN, Muhammet ÇİL, Belgin ŞEKER, Yaşar KAZASKEROĞLU, Mustafa ÇİÇEKLER, Yunus ŞAHİN, Gökhan YILDIRIM ve Hilal TAYLAN’a teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımın bir kısmında yardımcı olan ÜSKİM personeline de teşekkür ederim.

Son olarak, beni bugünlere yetiştiren ve öğrenim süresince her türlü yardımlarını esirgemeyen çok sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

Selim KARAHAAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XVI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Atık kâğıt nedir.....	2
1.2. Atık ofis kâğıtlarından kâğıt hamuru üretilmesi.....	4
1.3. Atık kâğıt hamurunun hazırlanması.....	4
1.4. Mürekkebin tarihçesi.....	4
1.5. Mürekkep nedir.....	5
1.6. Mürekkeplerin basılabilirlik özellikleri.....	7
1.7. Mürekkeplerin reolojik özellikleri.....	7
1.8. Mürekkep yardımcı maddeleri.....	8
1.9. Baskı ve kurutma teknikleri.....	9
1.9.1. Baskı teknikleri.....	9
1.9.1.1. Lazer baskı sistemi.....	9
1.10. Mürekkep giderme işlemi (Deinking).....	14
1.10.1. Kimyasal yöntemler.....	15
1.10.1.1. Yüzdürme (flotasyon) yöntemi.....	15
1.10.1.2. Yıkama (washing) yöntemi.....	17
1.10.2. Ağartma.....	17
1.10.3. Enzimler.....	18

1.10.3.1. Endüstriyel enzimler.....	21
1.10.4. Ultrasonik enerji.....	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	24
3. MATERYAL VE METOT.....	53
3.1. Materyal ve metot.....	53
3.1.1. Baskı işlemleri.....	54
3.1.1.1. Kullanılan baz kâğıt.....	55
3.1.1.2. Kullanılan su ve kimyasallar.....	55
3.1.1.3. Toner.....	55
3.1.1.4. Baskı şekli.....	56
3.1.1.5. Baskı değerleri.....	56
3.1.2. Örnek hazırlama.....	57
3.1.3. Hamurlaştırma işlemi.....	58
3.1.4. Enzim muamelesi.....	59
3.1.5. Ultrasonik enerji.....	60
3.1.6. Yüzdürme işlemi.....	61
3.1.7. Kesafet artırma işlemi.....	62
3.1.8. Uygulanan kimyasal ve fiziksel analizler.....	63
3.1.8.1. Kâğıt hamurlarına uygulanan analizler.....	63
3.1.8.2. Atık çamur analizi.....	63
3.1.8.3. Atık su analizleri.....	64
3.1.9. Test kâğıtları üretimi ve yapılan testler.....	65
3.1.9.1. Fiziksel testler.....	66
3.1.9.2. Optik testler.....	66
3.1.9.3. Görüntü Analizi Testi.....	70
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	71
4.1. Bulgular.....	71

4.1.1. Proses aşamaları sırasında ölçülen pH değerlerine ait bulgular.....	72
4.1.2. Yüzdürme işlemi sırasında elde edilen atık çamur ve sonrasında elde edilen hamurların verim analizlerine ait bulgular.....	74
4.1.3. İşlemler sonunda ortaya çıkan atık suyun özellikleri.....	78
4.1.4. Yüzdürme işlemi sonrası hamur ve atık çamurun içerdiği organik ve anorganik madde miktarlarına ait sonuçlar.....	84
4.1.5. Yüzdürme işlemi sonrası elde edilen hamurların optik özelliklerine ait sonuçlar.....	88
4.1.6. Standart laboratuvar test kâğıtlarının temel ve fiziksel direnç özellikleri.....	97
4.2. Tartışma.....	100
4.2.1. Prosesler sırasında ölçülen pH değerinin etkisi.....	100
4.2.2. Enzimlerin, kimyasalın ve ultrasonik işlemin hamur verimi ve atık çamur üzerine etkisi.....	101
4.2.3. Enzim, kimyasal ve ultrasonik işlemin süzüntü suyu üzerine etkisi.....	109
4.2.4. Enzim, kimyasal ve ultrasonik işlemin organik ve anorganik madde miktarları üzerine etkisi.....	118
4.2.5. Enzim, kimyasal ve ultrasonik işlemin optik özellikler üzerine etkisi.....	126
4.2.6. Enzim, kimyasal ve ultrasonik işlemin kâğıdın fiziksel direnç özellikleri üzerine etkisi.....	142
4.2.7. Enzim, kimyasal ve ultrasonik işlemin kâğıdın morfolojik özellikler üzerine etkisi.....	150
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	164
KAYNAKLAR.....	168
ÖZGEÇMİŞ	177

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

INGEDE	: Mürekkep giderme sanayi uluslararası kurumu
AÜ	: Atatürk Üniversitesi
AÇÜ	: Artvin Çoruh Üniversitesi
MÜ	: Marmara Üniversitesi
Hz	: Hertz (ses için frekans birimi saniyedeki salınım)
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Na₂SiO₃	: Sodyum Silikat
H₂O₂	: Hidrojen Peroksit
CaCl₂	: Kalsiyum Klorür
Uyg.	: Uygulama
dk.	: Dakika
CIELAB	: CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) tarafından 1976 yılında geliştirilen ve kağıt renk ölçümü için resmi olarak önerilen bir sistem.
IE 700	: 700 dalga boyunda görülebilen mürekkep giderme analiz değeri (Ink Elimination 700)
ERIC	: Kalan etkili mürekkep konsantrasyonunun belirleme analiz değeri (Determination of Effective Residual Ink Concentration)
wt	: Ağırlık
MOW	: Karışık atık ofis kağıdı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
SR⁰	: Hamur süspansiyonu serbestlik değeri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1 Toz halindeki pigmentler.....	6
Şekil 1.2 Mürekkebin akışkanlığı.....	8
Şekil 1.3 Toner taneciği ve bileşenler.....	10
Şekil 1.4 Toner taneciğinin kağıda transferi ve tutundurulması, lazer baskı mekanizması.....	10
Şekil 1.5 Tamburun pozitif yüklenmesi.....	11
Şekil 1.6 Basım yapılacak alanların negatif yüklenmesi.....	11
Şekil 1.7 Tonerlerin tambura tutunması.....	11
Şekil 1.8 Tamburdan tonerlerin kâğıda transfer edilmesi.....	12
Şekil 1.9 Toner taneciklerinin eriyerek kâğıt yüzeyine yapışması, fırınlama.....	12
Şekil 1.10 Isıtma ve pres merdaneleri.....	13
Şekil 1.11 Drum üzerinden artık toner katmanının temizlenmesi.....	13
Şekil 1.12 Mürekkep giderme işlemi iş akış şeması.....	14
Şekil 1.13 Dört aşamada yüzdürme işleminin mekanizması.....	17
Şekil 1.14 Enzim ve substrat ilişkisi.....	20
Şekil 2.1 Mürekkep giderme işlem akış şeması.....	45
Şekil 3.1 Bu çalışmada uygulanan iş akış şeması.....	54
Şekil 3.2 Baskısız A4 kağıt.....	55
Şekil 3.3 Baskılı A4 kağıt.....	55
Şekil 3.4 Belirlenen modeldeki baskılı kağıt.....	56
Şekil 3.5 Lazer yazıcı.....	57
Şekil 3.6 Parçalanmış kağıtlar.....	57
Şekil 3.7 Polietilen poşetler.....	57
Şekil 3.8 Hobart tipi pulper.....	59

Şekil 3.9 Hamurlaştırma işlemi.....	59
Şekil 3.10 Çalkantılı su banyosu.....	60
Şekil 3.11 Ultrasonik cihaz.....	61
Şekil 3.12 Yüzdürme hücresi	62
Şekil 3.13 Kirli köpük oluşumu.....	62
Şekil 3.14 El kâğıdı yapım cihazı.....	66
Şekil 3.15 Optik test cihazı.....	67
Şekil 3.16 Leke sayıcı.....	68
Şekil 4.1 Ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının hamur verimi üzerine etkisi.....	103
Şekil 4.2 Ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının flotasyon çamuru üzerine etkisi.....	104
Şekil 4.3 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) hamur verimi ve flotasyon çamuru üzerine etkisi.....	105
Şekil 4.4 Selülaz katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) hamur verimi ve flotasyon çamuru üzerine etkisi.....	106
Şekil 4.5 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) hamur verimi ve flotasyon çamuru üzerine etkisi.....	107
Şekil 4.6 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) hamur verimi ve flotasyon çamuru üzerine etkisi.....	108
Şekil 4.7 Ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının TDS ve AKM üzerine etkisi.....	110
Şekil 4.8 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) TDS ve AKM üzerine etkisi.....	111

Şekil 4.9 Selülaı katılıımı sabit alınırken kimyasal katılıımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) TDS ve AKM üzerine etkisi.....	112
Şekil 4.10 Kimyasal katılıımı % 0,125 sabit alınırken selülaı katılıımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) TDS ve AKM üzerine etkisi.....	113
Şekil 4.11 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) TDS ve AKM üzerine etkisi.....	114
Şekil 4.12 Belli oranlarda ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selülaı katılıımının BOİ ve KOİ üzerine etkisi.....	115
Şekil 4.13 Kimyasal katılıımı sabit alınırken selülaı katılıımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) BOİ ve KOİ üzerine etkisi.....	115
Şekil 4.14 Selülaı katılıımı % 0,25 sabit alınırken kimyasal katılıımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) BOİ ve KOİ üzerine etkisi.....	116
Şekil 4.15 Kimyasal katılıımı sabit alınırken selülaı katılıımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) BOİ ve KOİ üzerine etkisi.....	117
Şekil 4.16 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) BOİ ve KOİ üzerine etkisi.....	118
Şekil 4.17 Ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selülaı katılıımının belli oranlarda artırılmasının anorganik madde üzerine etkisi.....	120
Şekil 4.18 Kimyasal katılıımı sabit alınırken selülaı katılıımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) anorganik madde üzerine etkisi.....	121
Şekil 4.19 Selülaı katılıımı sabit alınırken kimyasal katılıımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) anorganik madde üzerine etkisi.....	122

Şekil 4.20 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüla katılımasının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) anorganik madde üzerine etkisi.....	123
Şekil 4.21 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) anorganik madde üzerine etkisi.....	124
Şekil 4.22 Belli oranlarda selüla ve kimyasal katılımının flotasyon çamurundaki demir miktarı üzerine etkisi.....	125
Şekil 4.23 Belli oranlarda selüla ve kimyasal katılımının flotasyon çamurundaki kalsiyum miktarı üzerine etkisi.....	126
Şekil 4.24 Ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selüla katılımasının belli oranlarda artırılmasının beyazlık üzerine etkisi.....	128
Şekil 4.25 Ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selüla katılımasının belli oranlarda artırılmasının parlaklık üzerine etkisi.....	129
Şekil 4.26 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüla katılımasının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) beyazlık ve parlaklık üzerine etkisi.....	130
Şekil 4.27 Selüla katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) beyazlık ve parlaklık üzerine etkisi.....	130
Şekil 4.28 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) beyazlık ve parlaklık üzerine etkisi.....	131
Şekil 4.29 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüla katılımasının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) sının beyazlık ve parlaklık üzerine etkisi.....	132
Şekil 4.30 Ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selüla katılımasının belli oranlarda artırılmasının test kağıdındaki $> 0,02 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler üzerine etkisi.....	133
Şekil 4.31 Ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selüla katılımasının belli oranlarda artırılmasının test kağıdındaki $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler üzerine etkisi.....	133

Şekil 4.32 Kimyasal katılımı % 1 sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) $> 0,02 \text{ mm}^2$ ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler üzerine etkisi.....	134
Şekil 4.33 Selüloz katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) $> 0,02 \text{ mm}^2$ ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler üzerine etkisi.....	135
Şekil 4.34 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) $> 0,02 \text{ mm}^2$ ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler üzerine etkisi.....	136
Şekil 4.35 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) $> 0,02 \text{ mm}^2$ ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler üzerine etkisi.....	137
Şekil 4.36 Ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının IE 700 üzerine etkisi.....	138
Şekil 4.37 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının IE 700 üzerine etkisi.....	139
Şekil 4.38 Selüloz katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) IE 700 üzerinde etkisi.....	139
Şekil 4.39 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) IE 700 üzerine etkisi.....	140
Şekil 4.40 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) IE 700 üzerine etkisi.....	141
Şekil 4.41 Ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının çekme indisi üzerine etkisi.....	145
Şekil 4.42 Ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının patlama indisi üzerine etkisi.....	146
Şekil 4.43 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) çekme indisi ve patlama indisi üzerine etkisi.....	147

Şekil 4.44 Selüloz katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) çekme indisi ve patlama indisi üzerine etkisi.....	148
Şekil 4.45 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) çekme indisi ve patlama indisi üzerine etkisi.....	149
Şekil 4.46 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) çekme indisi ve patlama indisi üzerine etkisi.....	149
Şekil 4.52 Şekil 4.52 Beyaz A4 ofis kağıdına ait görüntüler (sol şekil, x250; sağ şekil,x500).....	152
Şekil 4.53 Şekil 4.53 Beyaz A4 ofis kağıdına ait görüntüler (sol şekil, x1000; sağ şekil, x5000).....	152
Şekil 4.54 Beyaz A4 ofis kağıdının ve hamurlaştırma işlemi uygulanmış baskısız ofis kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x500; sağ şekil, x500).....	153
Şekil 4.55 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).....	153
Şekil 4.56 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).....	154
Şekil 4.57 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).....	154
Şekil 4.58 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).....	155

Şekil 4.59 Baskılı (Toner) ve enzim katkılı (selülaz) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000).....	155
Şekil 4.60 İşlem görmemiş toz tonere ait görüntü (x5000).....	156
Şekil 4.61 Baskılı (Toner) ve % 1 kimyasal katkılı (% 0,6 NaOH, % 0,7 H ₂ O ₂ , % 1,8 Na ₂ SO ₃ , % 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).....	156
Şekil 4.62 Baskılı (Toner) ve katkılı (selülaz % 0,5 + kimyasal % 1) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x1000).....	157
Şekil 4.63 Baskılı (Toner) ve katkılı (selülaz % 0,5 + kimyasal % 1) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamuruna ait görüntü (x5000).....	157
Şekil 4.64 Baskılı (Toner) ve katkılı (selülaz % 0,25 + kimyasal % 0,125) ofis kağıdının işlemler sonunda elde test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000).....	158
Şekil 4.65 Baskılı (Toner) ve katkılı (selülaz % 0,0312 + kimyasal % 0,125) ofis kağıdının işlemler sonunda elde test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000).....	159
Şekil 4.66 Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 2,5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800).....	159
Şekil 4.67 Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 2,5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamurlarına ait görüntüler (sol şekil, x5000; sağ şekil, x5000).....	160

Şekil 4.68 Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800).....	161
Şekil 4.69 Baskılı (Toner) ve katkılı (Ultrasonik 5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamuruna ait görüntü (x5000).....	161
Şekil 4.70 Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 10 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800).....	162
Şekil 4.71 Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 10 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamurlarına ait görüntüler (sol şekil, x5000; sağ şekil, x5000).....	162
Şekil 4.72 Baskılı (Toner) ve katkılı (selülaz % 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).....	163
Şekil 4.73 Baskılı (Toner) ve katkılı (selülaz % 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).....	163

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1 Ülkemizde kâğıt sektörüne ait bazı veriler.....	1
Çizelge 1.2 Ülkemizde atık kâğıt kullanım oranındaki değişim.....	3
Çizelge 1.3 Dört farklı atık kâğıt grubu için önerilen için işlem kademeleri ve üretilen kâğıt hamurlarının kullanım yerleri.....	3
Çizelge 1.4 Farklı yapıdaki mürekkepler ve kullanım alanları.....	6
Çizelge 2.1 Farklı enzim uygulaması ile mürekkep giderme etkinliklerinin belirlenmesi.....	33
Çizelge 2.2 Farklı enzimler ile farklı konsantrasyon ve sıcaklıktaki hamur parlaklıkları.....	37
Çizelge 2.3 Geleneksel 1 ve geleneksel 2 hamurlaştırma şartları.....	41
Çizelge 2.4 Ultrasonik muamele şartları.....	42
Çizelge 2.5 Mürekkep giderme etkinliği.....	42
Çizelge 2.6 Hamur parlaklığı.....	42
Çizelge 2.7 Yüzdürme hücresi şartları.....	46
Çizelge 2.8 MOW ve ONP üzerinde yapılan enzim ile mürekkep giderme işlemindeki optimize şartlar.....	49
Çizelge 3.1 Utax marka lazer yazıcıya ait teknik özellikler.....	57
Çizelge 3.2 Hamurlaştırma ile ilgili veriler.....	58
Çizelge 3.3 Ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz enzimleri için optimum çalışma koşulları.....	59
Çizelge 3.4 EPSON Expression 1680 Marka Leke Analizi cihazına ait teknik özellikler.....	67
Çizelge 4.1 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasındaki pH değerlerine ait bulgular.....	73

Çizelge 4.2 Kimyasallı işlemlerdeki selülaaz uygulaması sonrasındaki pH	
değerlerine ait bulgular	74
Çizelge 4.3 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selülaaz	
uygulamalarında yüzdürme işlemi sırasında elde edilen atık çamur	
ve sonrasında elde edilen hamurların verim analizlerine ait bulgular.....	76
Çizelge 4.4 Kimyasallı işlemlerdeki selülaaz uygulamasında yüzdürme işlemi	
sırasında elde edilen atık çamur ve sonrasında elde edilen hamurların	
verim analizlerine ait bulgular.....	77
Çizelge 4.5 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selülaaz	
uygulamaları sonrasındaki tuz, toplam çözünmüş katı miktarı	
(TDS) ve iletkenlik değerlerine ait bulgular.....	79
Çizelge 4.6 Kimyasallı işlemlerdeki selülaaz uygulaması sonrasındaki tuz, toplam	
çözünmüş katı miktarı (TDS) ve iletkenlik değerlerine ait bulgular.....	80
Çizelge 4.7 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selülaaz	
uygulamalarında askıda katı madde miktarı (AKM) ve bulanıklık	
değerlerine ait bulgular.....	81
Çizelge 4.8 Kimyasallı işlemlerdeki selülaaz uygulamasında askıda katı madde	
miktarı (AKM) ve bulanıklık değerlerine ait bulgular.....	82
Çizelge 4.9 Kimyasallı ve kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz	
ve selülaaz uygulamaları sonrasında atık sudaki biyolojik oksijen isteği	
(BOİ) ve kimyasal oksijen isteği (KOİ) değerlerine ait bulgular.....	83
Çizelge 4.10 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selülaaz	
uygulamaları sonrasında hamur ve atık çamurun içerdiği	
organik ve anorganik madde miktarına değerlerine ait bulgular.....	85

Çizelge 4.11 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz uygulaması sonrasındaki hamur ve atık çamurun içerdiği organik ve anorganik madde miktarına değerlerine ait bulgular.....	86
Çizelge 4.12 Kimyasallı ve kimyasalsız işlemlerdeki selüloz uygulaması sonrasındaki atık çamurun içerdiği anorganik madde miktarındaki demir ve kalsiyum değerlerine ait bulgular	87
Çizelge 4.13 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selüloz uygulamaları sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının optik özelliklerine ait bulgular.....	89
Çizelge 4.14 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının optik özelliklerine ait bulgular.....	90
Çizelge 4.15 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz ve β - gluktonaz uygulamaları sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının leke analizlerine ait bulgular	91
Çizelge 4.16 Kimyasalsız işlemlerdeki amilaz ve selüloz uygulamaları sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının leke analizlerine ait bulgular.....	92
Çizelge 4.17 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının leke analizlerine ait bulgular.....	93
Çizelge 4.18 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz ve ultrasonik uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının leke analizlerine ait bulgular.....	94
Çizelge 4.19 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β - gluktonaz, amilaz ve selüloz uygulamaları sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının IE 700 mürekkep uzaklaştırma etkinliği analizlerine ait bulgular.....	95

Çizelge 4.20 Kimyasalsız işlemlerdeki selülaz uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının IE 700 mürekkep uzaklaştırma etkinliği analizlerine ait bulgular.....	96
Çizelge 4.21 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının fiziksel sağlamlık özelliklerine ait bulgular.....	98
Çizelge 4.22 Kimyasallı işlemlerdeki selülaz uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının fiziksel sağlamlık özelliklerine ait bulgular.....	99

1. GİRİŞ

Ülkemizdeki 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.

Çizelge 1.1 Ülkemizde kâğıt sektörüne ait bazı veriler

İşlemler	Yıllar	Kâğıt Türleri								TOPLAM (ton)
		Gazete (ton)	Yazı-Tabı (ton)	Sargılık (ton)	Oluklu Mukavva	Kraft Torba	Karton	Temizlik	Sigara vb.	
Üretim	2007	5.000	337.348	18.600	1.026.475	69.349	451.777	270.668	5.000	2.184.217
	2008	0	323.621	22.500	1.170.806	55.030	432.454	322.500	5.000	2.331.911
	2009	0	309.163	22.500	1.125.833	52.574	410.973	369.265	5.000	2.295.308
İthalat	2007	551.918	689.459	129.754	627.473	160.180	389.004	12.392	9.317	2.569.497
	2008	536.397	651.763	142.107	545.857	55.389	334.835	7.559	11.070	2.284.977
	2009	468.998	641.308	134.152	563.056	54.941	354.261	8.914	12.247	2.237.877
İhracat	2007	378	34.365	31.388	37.230	13.344	59.434	47.659	102	223.900
	2008	1.036	30.029	39.453	95.448	12.042	58.930	66.320	115	303.373
	2009	999	21.521	35.640	71.513	7.635	42.829	60.056	1.012	241.205
Yurtiçi Satış	2007	556.540	996.565	117.339	1.603.007	212.578	772.935	235.399	14.215	4.508.578
	2008	535.361	942.551	125.154	1.578.874	100.055	698.763	263.348	15.955	4.260.061
	2009	467.999	931.803	121.012	1.640.736	101.052	727.049	319.108	16.235	4.324.994

Selüloz ve Kâğıt Vakfı'na göre (SKV), ülkemizde kâğıt endüstrisine ait geçen üç yıla ait bazı veriler verilmiştir (Çizelge 1.1) (SKV, 2010). Görüldüğü gibi ülke içerisinde toplam tüketilen kâğıt ve kartonun yarısından fazlası yurtdışından satın alınmaktadır. Yurtiçinde üretilen kâğıt ve karton için kullanılan hamur hammaddesinin de (özellikle beyaz elyaf) dışarıdan alındığı hesaba katılırsa, kâğıt sanayinin hammadde ve mamul madde açısından ne yazık ki ciddi derecede dışa bağımlı bir sektör haline geldiği açıkça

görülmektedir. Ülkemizin, dünya kâğıt üretiminde 25. ve tüketiminde 16. sırada oluşu da kâğıt üretimimizin yetersiz olduğunu göstermektedir. Kişi başı tüketimde ise 60.3 kg/kişi değeri ile dünya ölçeğinde 50. sırada olduğumuz bildirilmektedir (SKV, 2010).

1.1. Atık Kâğıt Nedir?

Her hangi bir kullanım alanında fonksiyonunu tamamlayan ve atılan her türlü kâğıt, karton ve mukavvalara atık kâğıt denilmektedir (Kırcı, 2000). Atık kâğıtların geri dönüşümündeki esas amaç; çok farklı kaynaklardan gelen ve homojen bir yapı sergilemeyen atık kâğıt hammaddesini istenilen türdeki kâğıt üretimi için uygun özellikte olan temiz ve homojen bir hamura çevirmektir (Kırcı, 2006).

Lifsel hammadde kaynağı olarak atık kâğıtların kullanılması oldukça eski yıllara dayanmakla birlikte özellikle son yıllarda miktar ve oran bakımından ciddi artışlar görülmüş ve bu artışın devam edeceği bildirilmiştir. Atık kâğıt kullanım oranındaki artışın sebeplerini şu şekilde sıralamak mümkündür (Diesen, 1998);

- Orman kaynaklarının giderek artan hammadde talebini karşılayamaz hale gelmesi,
- Kentlerde yok edilmesi büyük sorun oluşturan katı atık yükünün giderek artması,
- Atık kâğıt işleme teknolojilerindeki hızlı gelişimler,
- Tüketicilerin çevre bilinçlerinin artması,
- Dönüşümlü kâğıt kullanımına yönelik yasal zorunlulukların getirilmesi,
- Geniş çaplı geri dönüşüm projelerinin ekonomik açıdan cazip hale gelmesi.

Ülkemizde atık kâğıdın çok büyük kısmı oluklu mukavva ve gri karton üretiminde kullanılmaktadır. Oysa birçok gelişmiş ülkede atık kâğıtlar, içerdikleri mürekkep giderilerek gazete, baskı, yazı-tabı kâğıdı üretiminde kullanılmaktadır. Ülkemizde de atık kâğıttan bu şekilde faydalanılması yolunda girişimlerde bulunulması gerekmektedir (Usta ve ark., 2006). Daha çok işyerleri ve okullarda kullanılan fotokopi, defter, yazıcı kâğıtları gibi veya matbaa ve kesim tesislerinin mekanik hamur oranı düşük beyaz kâğıt içerikli atık veya artıkları, yüksek optik niteliklerinin istendiği temizlik ve yazı kâğıdı üretiminde kullanılan sekonder lif kaynaklarıdır. Aşağıdaki tabloda, ülkemizdeki atık kâğıdın kullanım ve geri kazanım oranları verilmiştir (Çizelge 1.2) (Karademir, 2001).

Çizelge 1.2 Ülkemizde atık kâğıt kullanım oranındaki değişim

Atık Kâğıt (ton)	Yıllar						
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Kullanım Oranı (%)	64.000	65.900	66.300	66.700	68.200	70.500	69.300
Geri Kazanım Oranı (%)	42.400	41.000	39.600	39.500	39.400	43.200	40.500

Atık kâğıtlar, değişik metotlar ile üretilmiş farklı özelliklerdeki kâğıt hamuru harmanları, çeşitli dolgu maddeleri ve çok değişik kimyasal katkı maddeleri içerebilirler. Buna bağlı olarak lif kalitesi, işlenebilirliği ve işlem sonunda elde edilecek ürün verimi, kalite ve maliyetinde ciddi farklılıklar olur. Genel olarak atık kâğıt kalitesini belirleyen bazı parametreler aşağıda sıralanmıştır (Karademir, 2001).

- Hamurdaki lif uzunluğu
- Hamurun serbestlik derecesi
- Kâğıtların ıslak sağlamlık derecesi
- Mekanik hamur içeriği
- Parlaklık
- Mürekkep içeriği ve benekler
- Kül içeriği
- Kirlilikler (lif harici maddeler)

Atık kâğıtların değerlendirilmesi sürecinde, “mürekkep giderme işlemlerini” elde edilecek ürün kalitesini en çok etkileyen proses olarak saymak mümkündür. Mürekkep giderme metotlarında, kâğıt hamurundaki özellikle renk koyulaştırıcı bütün kirliliklerin uzaklaştırılmasına çalışılır ve sonunda parlaklık değeri yüksek beyaz elyaf elde edilir. Beyaz elyaf her zaman rağbet edilen ve talebi yüksek olan pahalı bir hammaddedir.

Çizelge 1.3 Dört farklı atık kâğıt grubu için önerilen için işlem kademeleri ve üretilen kâğıt hamurlarının kullanım yerleri (Kırcı, 2006)

Atık Kâğıt Grubu	İşlemler	Kullanım Yerleri
Karışık Atık Kâğıtlar	Hamurlaştırma, Kaba Temizlik	Gri Karton Üretimi, Kalıp Kartonları, Viyol Üretimi
Eski Oluklu Mukavva Kâğıtları	Hamurlaştırma, Temizlik, Fraksiyonlama, Dispersiyon	Oluklu Mukavva Örtü Kağıdı, Torba Kağıdı
Eski Gazete ve Dergi Kâğıtları	Hamurlaştırma, Temizlik, Mürekkep Giderme, Dispersiyon	Gazete Kağıdı, Dergi Kağıdı
Beyaz Ofis Kâğıtları	Hamurlaştırma, Temizlik, Mürekkep Giderme, Dispersiyon, Ağartma	Yazı ve Baskı Kağıdı, Temizlik Kağıdı, Beyaz Karton

Mürekkep giderme işlemlerinde liflere farklı şekillerde tutunmuş olan mürekkepler ve renk pigmentlerinin uzaklaştırılmasına çalışılır. Dolayısıyla kâğıtçının, uzaklaştırmaya çalıştığı kirliliklerin özelliklerini ve kâğıda nasıl tutunduğunu iyi bilmesi son derece önemlidir. Çizelge 1.3'te dört farklı atık kâğıt grubu için yapılan işlemler ve kullanım yerleri bildirilmiştir.

1.2. Atık Ofis Kâğıtlarından Kâğıt Hamuru Üretilmesi

Daha çok işyerleri ve okullarda kullanılan fotokopi, defter, yazıcı kâğıtları gibi veya matbaa ve kesim tesislerinin mekanik hamur oranı düşük beyaz kâğıt içerikli atık veya artıkları, yüksek optik niteliklerinin istendiği temizlik ve yazı kâğıdı üretiminde kullanılan sekonder lif kaynaklarıdır. Şekil 1.12'de atık ofis kâğıtlarının işlenebileceği basit bir proses dizaynı verilmiştir. Buna göre temel prosesleri altı başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar; pulper içerisinde atık kâğıtların hamurlaştırılması, temizlik ve eleme işlemleri, flotasyon işlemi, kesafet artırma, dispersiyon ve kulede ağartma olarak sıralanabilir (İmamoğlu, 2002).

1.3. Atık Kâğıt Hamurunun Hazırlanması

Atık kâğıtların tür ve kalitelerine bağlı olarak içerdikleri kirlilikler ve kullanım alanları çok farklıdır. Atık kâğıt hamurunun hazırlanmasında, atık kâğıdın türü ve kalitesi ne olursa olsun temel amaç; Kirlilikleri mümkün olduğunca uzaklaştırıp, temiz ve kaliteli bir hamur elde etmektir. Bu hamur elde edilmesi genel olarak şu işlemleri gerçekleştirir (Kırcı, 2006);

1. Hamurlaştırma ve lif açma,
2. Eleme ve Temizleme
3. Mürekkep Giderme
4. Ağartma

1.4. Mürekkebin Tarihçesi

Mürekkep, MÖ 2697 yılında, Çinli filozof Tien-Lcheu tarafından bulunmuştur. Önceleri taşlara kazınmış hiyeroglifleri siyahlaştırmada yararlanılan mürekkep, daha sonra başka amaçlarla da kullanılmaya başlanmıştır. Yine aynı tarihlerde Mısırlılar'ın da mürekkep kullandığı bilinmektedir. Asurlular, Mısırlılar, hatta Yunanlar'dan kalma, pişirilmiş toprak levhalar veya taş üzerine yazılmış pek çok yazıt günümüze kadar

ulaşmıştır. Mısırlıların yeraltı mezarlarında da, siyah ve kırmızı mürekkeple yazılmış papirüsler bulunmuştur. Bu elyazmalarında tüy kalemlerin kullanıldığı sanılmaktadır. Yunanlar ile Romalılar da düşüncelerini yazı halinde ifade etmek için mürekkep kullanmıştır. Mürekkebin icadının en önemli sonuçlarından biri de insanoğlunun kâğıtla tanışması olmuştur. Eski Romalılar, Yunanlılar, Mısırlılar ve İsraililer yazı yazmak için papirus bitkisinden ya da hayvan derilerinden yararlanmıştır. Bilinen en eski papirus kâğıdı ise MÖ 2000 yılına aittir. Mürekkep, önceleri çok zahmetli birtakım işlemlerin sonucunda elde ediliyordu. Mürekkep yapmak için çam ağaçlarının yakılmasıyla çıkan dumandan elde edilen is, gaz yağı, misk (bir çeşit güzel kokulu madde) ve eşek derisinden elde edilen bir tür jelâtinimsi maddenin karıştırılması gerekiyordu (Tuncer, 2012).

Çinlilerden sonra başka ulusların insanları, bazı bitki ve minerallerden elde ettikleri doğal boyaları da karışıma ekleyerek mürekkebin gelişimine katkı yaptı. MS 400'lü yıllara gelindiğinde ise, daha sonra yüzyıllar boyunca kullanılacak mürekkep formülü bulundu. Bu formülde yapılanlara göre, mürekkebe demir tozu, meşe palamudu tozu ve reçine gibi maddeler katılıyordu. Bu çağlarda yaygın olarak siyah mürekkebin kullanılmasına karşın, değişik renklerde mürekkepler de yapılmaktaydı. Bazı parşömenlerde baş harflerin erguvan rengi (temel maddesi zencefre, civa sülfür ve kantaşı) mürekkeple yazıldığı görülür. Bizanslılar ise kutsal saydıkları kırmızı mürekkebi sadece imparatorluk yazışmalarında kullanmışlardır. Hatta kırmızı mürekkebin özel yazışmalarında kullanılması yasaklayan fermanlara bile rastlanmıştır. Ortaçağ elyazmalarında ise altın ve gümüş yaldızlı çeşitli mürekkeplere rastlanılır. Yeniçağda ise çok çeşitli ve renk renk mürekkepler ortaya çıktı. Daha sonra dolmakalem mürekkebi, kopya mürekkebi, marka mürekkebi, tipografi, litografi baskılarda kullanılan yağlı, altın, gümüş, bronz yıldızlı matbaa mürekkepleri de yapıldı. Mürekkep, geçmişten günümüze üç farklı şekilde karşımıza çıkmıştır. Bunlar sırasıyla (Tuncer, 2012).;

- Matbaa mürekkepleri
- Görünmez mürekkepler
- Elektronik mürekkep

1.5. Mürekkep Nedir?

Mürekkep, bir tasarımın belirli materyaller üzerine basılarak çoğaltılabilmesini sağlayan akışkan haldeki homojen renkli karışımdır. Mürekkep aşağıda gösterilen bileşenlerden oluşan karmaşık mamuller grubudur (Aydemir, 2008; Kırıcı, 2006);

- Pigmentler
- Taşıyıcı sıvı
- Dolgu maddeleri
- Bağlayıcılar
- Yardımcı pastalar
- Kurutucular

Temel olarak mürekkepte renk veren mineral kısım pigmentlerden oluşur (Şekil 1.1). Bu pigmentlerin liflere bağlanması, tutunması için bazı polimerler ve reçineler de bulunur. Diğer önemli ve büyük bir bileşende sıvı taşıyıcı kısımdır. Taşıyıcı bileşen, su, yağ veya bazı solventler olabilir ve görevi mürekkebin belli bir kıvamda kâğıda kolay transfer edilebilmesini sağlamaktır.



Şekil 1.1 Toz halindeki pigmentler

Mürekkepler taşıyıcı sıvı yapılarına göre, su bazlı, solvent bazlı ve yağ bazlı olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar (Aydemir, 2008).

Çizelge 1.4 Farklı yapıdaki mürekkepler ve kullanım alanları

Su Bazlı Mürekkepler ile Baskı Yapılabilen Materyaller	Solvent Bazlı Mürekkepler ile Baskı Yapılabilen Materyaller	Yağ Bazlı Mürekkepler ile Baskı Yapılabilen Materyaller
Oluklu Mukavva	Kağıt, PVC kaplı kağıt	Tüm Kâğıt çeşitleri
Test Liner	Vernikli Al - Folyo	Kartonlar
Kuşe ve Diğer kâğıt çeşitleri	PVC, Metalize PVC	Teneke
	OPP, PP, PE, Selofan Kimyasal	
	Polyster, Koronali Polyster	
	LDPE, HDPE, Poliamid	

Kâğıt, plastik, metal, cam, tekstil ürünleri gibi çok değişik özellik ve yapıdaki yüzeylere farklı baskı sistemleri ile ancak uygun kimyasal yapıdaki mürekkeplerle baskı yapılabilir. Bu nedenle teknik olarak hangi baskı sistemi ve mürekkeple baskı yapılacağı baskı altı malzemesine göre belirlenir (Çizelge 1.4) (Aydemir, 2008). Dikkat edileceği gibi kâğıt ve karton ürünlerine bahsedilen üç tip mürekkeple de baskı yapılabilir.

1.6. Mürekkeplerin Basılabilirlik Özellikleri

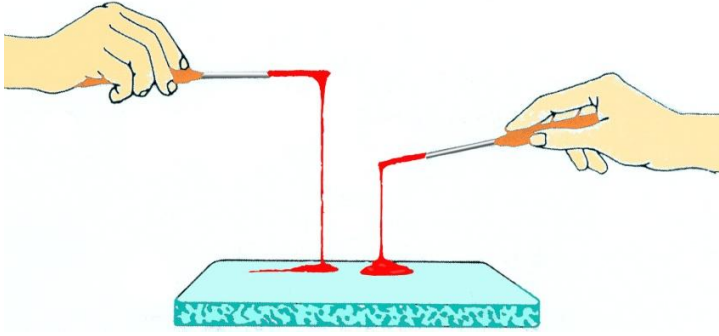
Baskı sırasında mürekkebin çok değişik koşullara uyma zorunluluğu vardır. Mürekkep haznede, merdanelerde ve kalıp yüzeyinde kurumamalıdır. Ancak merdanelerde homojen dağılabilmeli ve ince bir film halinde tutunabilmeli, oradan da baskı altı malzemesine aynı incelikte transfer edilerek yüzeyinde kısa sürede kurumalıdır.

Matbaa mürekkeplerinde yüksek renk şiddeti, yüzeysel parlaklık, yüksek adezyon, iyi transfer ve baskı stabilitesi, laminasyona uygunluk gibi görsel ve fiziksel özellikler aranır. Ancak mürekkebin gerek baskı materyaline iyi tutunabilmesi ve gerekse baskı sonrası fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı mukavemetinin olması yani görsel özelliklerinin bozulmaması için bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri de taşıması gerekir (Aydemir, 2008).

1.7. Mürekkeplerin Reolojik Özellikleri

Mürekkeplerin özelliklerini belirleyen bazı parametreler vardır. Bu parametreler, mürekkeplerin baskıda kullanım kolaylığını, baskı kalitesini, kuruma maliyetlerini ve işlem hızını ciddi derecede belirler. Atık kâğıt işleme açısından elbette bizim için en önemli parametre, mürekkep veya renkli bileşenlerin ne kadar kolay veya zor liflerden uzaklaştırılabilir olduğudur.

Mürekkebin viskozite, akışkanlık, yapışkanlık ve tiksotropi gibi bir dizi özelliği reolojisini oluşturur. Mürekkebin reolojik özelliklerini baskı yapılacak yüzeyin ve makinenin özelliklerine ayarlamak gerekir. Reoloji veya akışkanlık değeri bir mürekkebin en önemli parametrelerinden birisidir (Aydemir, 2008).



Şekil 1.2 Mürekkebin akışkanlığı

Bir mürekkebin üretiminden silindir veya baskı kalıbına kadar akışını, oradan da baskı altı malzemesi üzerine (kâğıt ve kartona) geçişini tayin eden özelliğine mürekkebin reolojisi veya akışı denir. Sıcaklık arttıkça, mürekkebin reolojisi düşerken yapışkanlığı da azalmaktadır (Şekil 1.2) (Aydemir, 2008).

1.8. Mürekkep Yardımcı Maddeleri

Baskı sistemlerinde kullanılan mürekkepler standart özelliklerde üretilirler. Fakat baskının kalitesi mürekkebin yanı sıra baskı makinesinin tipine, baskı hızına, baskı altı malzemesinin özelliklerine ve ortam şartlarına göre değişmektedir.

Matbaacıların çoğu mürekkebi kutusundan çıkartıldığı şekli ile baskı makinesinde kullanmak isterler. Ancak kimi zaman baskı malzemesinin özelliği ve kimi zaman da baskı atölyesinin ısı ve nem durumu gibi çevresel faktörler bu duruma engel olur.

Baskı şartlarının istenilen özelliklere getirilmesi için makine ayarları ile oynanabilir, değişik kâğıt tipleri seçilebilir, ortam şartları ayarlanabilir. Ancak bütün bunların yanı sıra mürekkebin de farklı baskı çalışmalarına ve koşullarına uyması sağlanmalıdır. Mürekkep özellikleri birtakım katkı maddeleri ile değiştirilerek negatif etkilerin bir kısmı tolere edilebilir veya tamamen ortadan kaldırılabilir. Baskı sırasında değişik şartlar nedeniyle yaşanabilecek birtakım olumsuzlukları gidermek amacıyla mürekkep içerisine aşağıdaki maddeler katılır (Aydemir, 2008);

1. Reolojik katkı maddeleri
2. Kurutucular
3. Koruyucular (Kuruma Önleyiciler)
4. Püskürtme Tozu

Yardımcı maddeler baskı altı malzemesine ve çevre şartlarına göre mürekkep reolojisine etki ederek baskı sürecini kolaylaştırırlar. Ancak yaşanan soruna göre baskı şartlarına uygun yardımcı maddenin seçimi önemlidir. Gelişigüzel seçilen yardımcı maddeler çalışmayı kolaylaştıracağı yerde baskıda yaşanan problemleri arttıırırlar.

1.9. Baskı ve Kurutma Teknikleri

1.9.1. Baskı teknikleri

Baskı teknikleri aşağıdaki şekilde sıralanmıştır (Ural, 2010);

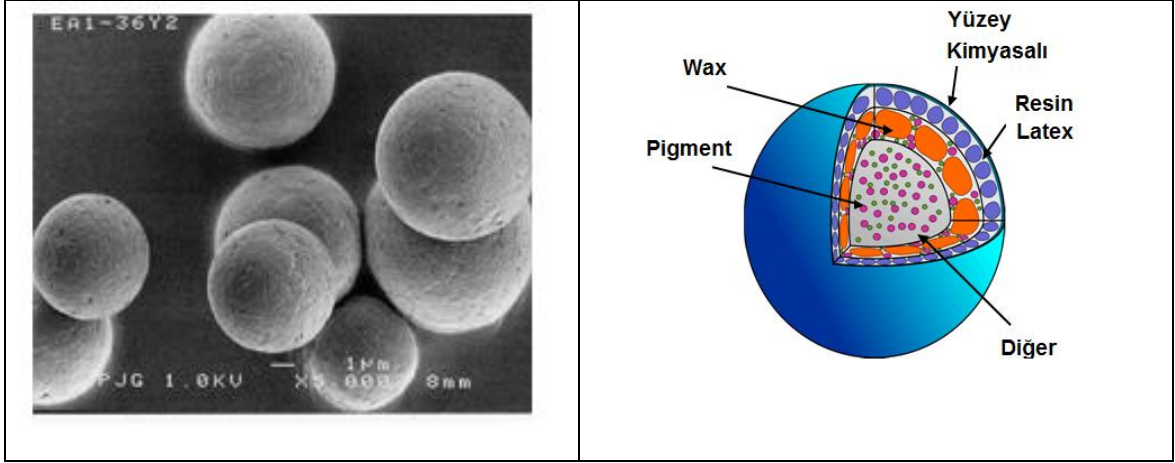
1. Ofset (düz baskı) tekniğı
2. Rotatif ofset baskı (web ofset) tekniğı
3. Tipografik (yüksek baskı) tekniğı
4. Serigrafik (elek baskı) tekniğı
5. Tifdruk (çukur baskı) tekniğı
6. Lazer baskı tekniğı

1.9.1.1. Lazer Baskı Sistemi

Lazer baskı, sıvı mürekkep ile yapılan baskı sistemlerinden tamamen ayrı mekanizmada çalışan bir sistemdir. Fotokopi makinalarında ve lazer yazıcılarda renk verici ana baskı malzemesi ‘toner’ diye isimlendirilen kuru ve çok küçük parçacıklardan (Şekil 1.3) oluşan bir bileşendir. Üretim teknolojisine bağılı olarak toner taneciğinin çapı 5-10 µm arasında değışir. Toner tanecikleri, bilgisayardan gelen veriler yardımı ile kâğıt üzerine basılır. Her bir toner taneciğinin bir noktadaki yoğunluğu ise çözünürlüğü ifade etmektedir (Lee, 2007).

Toner

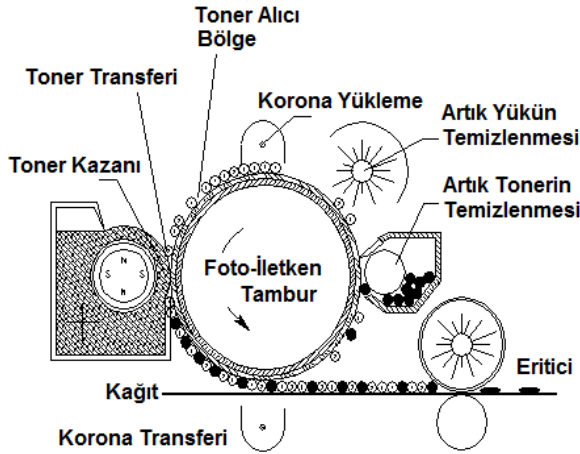
Toner, karbon elementinden oluşan toz boyalardır. Siyah, kırmızı, mavi ve sarı renk olarak üretilirler. Toner parçacıkları en basit şekliyle %50 demir oksit, %50’de plastik madde içerir. Demir oksit tonerin kolayca elektrostatik olarak yüklenmelerini sağlar. Plastik madde ise toner parçacıklarının erimesini sağlar. Toner taneciğinin, üretim teknolojisine göre yapısında yapıştırıcı-tutundurucu resin/latex, kaydırıcı, kolay dağılım saylayıcı wax ve yüzey kimyasalları ile pigmentler bulunur (Şekil 1.3). Tonerin kâğıda tutunması elektrostatik yük farkı ile olmaktadır. Görüntünün kâğıtta kalıcılığını sağlamak (sabitlemek) için fırınlama (ısıtılma) işlemi uygulanır (Sreenath, 1996).



Şekil 1.3 Toner taneciği ve bileşenler (Xerox, 2012)

Lazer baskı

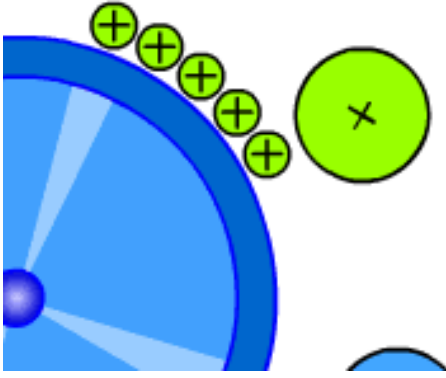
Lazer baskı sisteminde toz halde kuru toner kullanılır. Taşıyıcı sıvı tabaka, dolayısıyla kâğıdın ıslanması diye bir olay yoktur. Tonerlerin kâğıda transferi elektrostatik olarak üzerine yapıştıkları tambur vasıtasıyla gerçekleşir. Tambur üzerindeki toner tanecikleri kâğıda aktarıldıktan sonra, yüksek sıcaklık verilerek tonerlerin erimesi sağlanır. Erime sonunda, toner taneciğindeki reçine veya plastik bileşenler pigmentleri kâğıt yüzeyine tutundurmuş olurlar (Lee, 2007). Bahsedilen sistem çok basitçe şekil 1.4’de gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Toner taneciğinin kâğıda transferi ve tutundurulması, lazer baskı mekanizması

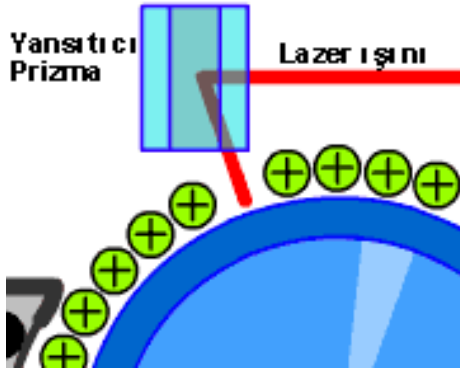
Lazer baskı işlemi aşamalar halinde basitçe aşağıda açıklanmaya çalışılmıştır;

Yazıcı cihazının içinde bulunan en büyük parça drum veya tambur denilen, elektrostatik olarak yüklenebilen alüminyum bir silindirdir. Bu silindir başka bir silindir tarafından tamamıyla elektrostatik olarak pozitif (+) yüklerle yüklenir (Şekil 1.5).



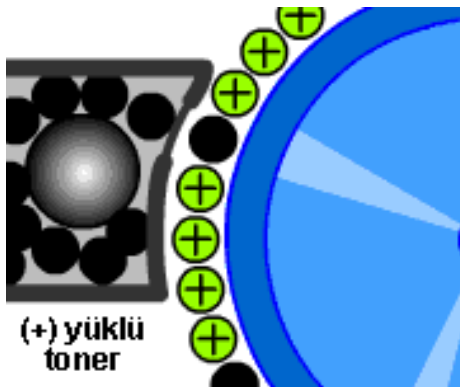
Şekil 1.5 Tamburun pozitif yüklenmesi

Drum üstündeki bazı noktalar lazer ışını tarafından eksi (-) yükle yüklenir. Bu eksi yükler aslında kâğıda yazılacak olanların aynadaki bir görüntüsüdür (Şekil 1.6).



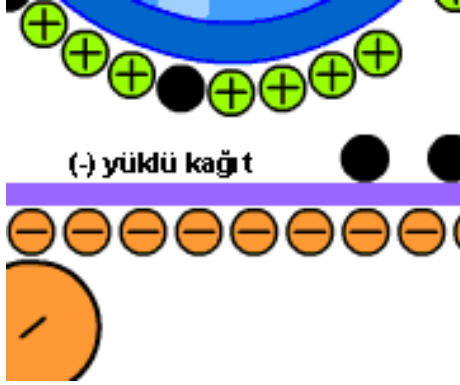
Şekil 1.6 Basım yapılacak alanların negatif yüklenmesi

Bu sırada dönmekte olan drum sayesinde lazer ışınıyla negatif (-) yüklenen noktalar toner kutusunun önünden geçerler. Toner dediğimiz mürekkep pudracıkları pozitif (+) yüklüdür. Bu sebeple drum üstündeki negatif (-) yüklü noktalar tarafından çekilirler ve drumun üstüne elektrostatik olarak yapışırlar (Şekil 1.7).



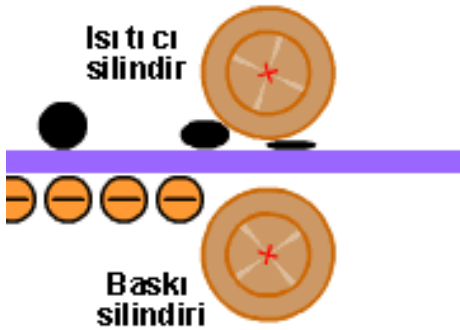
Şekil 1.7 Tonerlerin tambura tutunması

Bu esnada kâğıt zaten yazıcının içine girmiştir ve bir şarj silindiri tarafından negatif (-) yükle yüklenmiştir. Drumun dönmesiyle kâğıt hizasına gelen pozitif (+) toner parçacıkları negatif (-) yüklü kâğıt tarafından çekilirler. Artık drum üstünde bulunan yazılar kâğıt üstüne geçmiştir (Şekil 1.8).



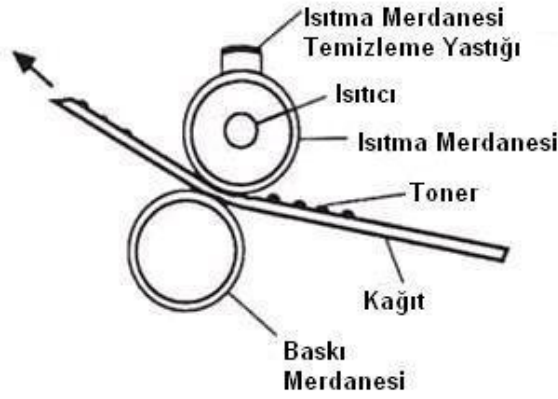
Şekil 1.8 Tamburdan tonerlerin kâğıda transfer edilmesi

Kâğıt ısıtıcı silindir ve baskı silindirinden geçerek dışarı çıkar. Bu iki silindirin arasından geçerken toner parçacıklarındaki reçine ve plastik bileşenler erir ve kâğıt üzerine tonerler iyice kalıcı olarak yapışırlar (Şekil 1.9).



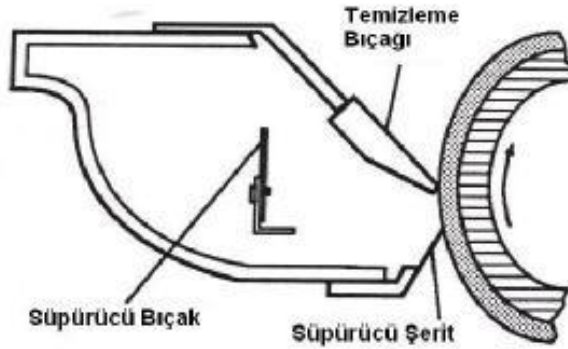
Şekil 1.9 Toner taneciklerinin eriyerek kâğıt yüzeyine yapışması, fırınlama

Isıtma veya fırınlama merdanesi, eritme işlemi için gerekli ısıyı sağlamak için içinde yüksek yoğunlukta kuvars bir lamba bulunan teflon kaplı bir silindiridir (Şekil 1.10). Eğer ısı, beklenenden daha fazla olursa, ısıtma merdanesinin yanında bulunan ve yazıcıyı gerektiğinde kapatacak olan termositör adında bir belirleme/koruma mekanizması vardır. Isıtma merdanesi baskı yapacağı 180 °C ısıda çalışır.



Şekil 1.10 Isıtma ve pres merdaneleri

1. Son adımda drum temizlenir. Görüntüden arta kalan toner yeni görüntünün temiz ve pürüzsüz olması için drum bıçağı ile yüzeyden kazınır (Şekil 1.11). Bu esnada dönmekte olan drum bir silindir tarafından deşarj edilerek nötr hale getirilir ve böylece yeni bir tur için hazır hale gelmiş olur.



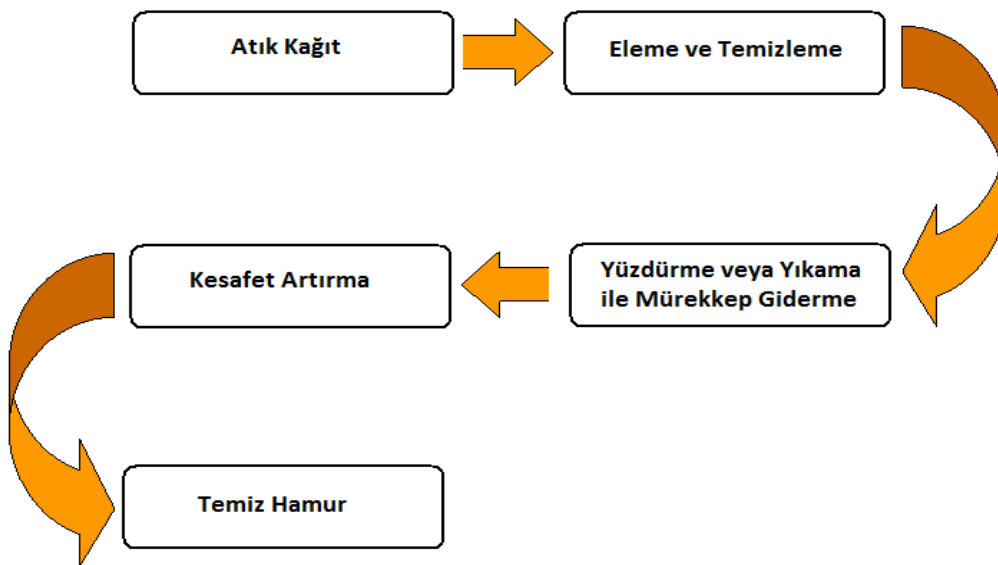
Şekil 1.11 Drum üzerinden artık toner katmanının temizlenmesi

Kullanılan renklendiricinin yapısına ve baskı yapılacak malzemenin tipine uygun olarak farklı tekniklerle baskılar yapılmaktadır. Bunlardan bazılarını off-set, flekso, tiftürk, fotokopi, lazer ve injet şeklinde ifade etmek mümkündür. Bu araştırmada önemli olan konu, baskı yapılmış ve geri dönüşümle kazanılmış bir atık kâğıttan renk vericileri en uygun ve hızlı nasıl uzaklaştırabileceğimizdir. Baskı işlemleri ile kağıda aktarılan bileşenler, geri dönüşüm sırasında ‘kirlilik’ olarak tanımlanır. Bu kirliliklerin uzaklaştırılması işlemleri ise “mürekkep giderme-deinking” olarak ifade edilir.

1.10. Mürekkep Giderme İşlemi (Deinking)

Modern anlamda mürekkep giderme, eski kâğıt hamurundan mürekkebin ve elyaf olmayan diğer mahsurlu maddelerin ayrılması demektir. Ticari olarak bu işlem her zaman sulu ortamda yapılmıştır, ancak özel durumlarda bir başka çözücü madde kullanılmaması için bir sebep yoktur. Bu nedenle mürekkep giderme sülfite ya da kraft prosesine benzer bir selüloz üretme prosesidir, aralarındaki en büyük fark ham maddenin odun yerine eski kâğıt olmasıdır. Teçhizat ve kimyasal maddeler yönünden diğer selüloz üretme proseslerinden ayrılmakla birlikte, selülozu kâğıt üretimine elverişli hale getirmek için bir yol olması bakımından da bunlara benzer (Heise, 1999).

Atık kâğıtlara uygulanacak mürekkep giderme işleminin derecesi, hamurdan istenen nihai beyazlık değerine ve mukavemet özelliklerine göre belirlenir. Kısmi temizleme ve yıkama sonrası ambalaj sınıfı kâğıtlar üretilirken, iyi bir mürekkep giderme sonucu birincil (primer) beyaz elyafın optik değerlerine yakın hamur elde edilebilir ve böyle bir hamurdan tuvalet kâğıtları bile üretilebilir. Ancak hamura uygulanan her kimyasal ve mekanik işlem, hem verimi düşürmekte hem de liflerin bireysel mukavemetlerini azaltmaktadır. Bu açıdan elde edilecek ürün özellikleri ve masraflar maliyet açısından iyi hesap edilmek zorundadır. Atık kâğıtlar kirlilik özelliklerine göre ambalaj sınıfı kâğıtlar, violler, kartonlar ve temizlik kâğıtlarının üretiminde değerlendirilebilmektedir (Teander, 2004). Fabrikalarda genel olarak uygulanmakta olan mürekkep giderme iş akış şeması verilmiştir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12 Mürekkep giderme işlemi iş akış şeması

Mürekkep giderme işleminde en fazla uygulanan ve bilinen yöntem yüzdürme (flotasyon) ve yıkama yöntemleridir. Bunun yanı sıra yüksek optik nitelikler isteniyor ise ağartma işlemleri de uygulanabilmektedir. Kullanılan kimyasal madde sarfiyatını azaltmak ve mürekkeplerin liflerde daha hızlı ve kolay ayrışmasını sağlamak için ayrıca çeşitli enzimlerin kullanıldığı ‘biyolojik’ yöntemlerde kullanılmaktadır. Üzerinde son zamanlarda çalışılan ancak tam anlamıyla optimize edilemeyen diğer bir yardımcı yöntem ise ‘ultrasonik enerji’ kullanımıdır. Kullanılan mürekkep giderme yöntemleri aşağıda sıralanmıştır (Mckinney, 1995);

1. Kimyasal yöntemler
 - a. Yüzdürme
 - b. Yıkama
2. Ağartma
3. Biyolojik yöntemler
4. Ultrasonik yöntemler

Bu araştırmada yüzdürme metodu, enzim ve ultrasonik enerji kullanımı üzerine çalışılacak olmasına rağmen, yukarıda sıralanan metotlar aşağıda açıklanmıştır.

1.10.1. Kimyasal yöntemler

1.10.1.1. Yüzdürme (flotasyon) yöntemi

Lif süspansiyonu içerisindeki uzaklaştırılması istenen parçacıkların, hava kabarcıklarına tutunarak yüzeye taşınması işlemidir. Atık kâğıt içindeki mürekkebin, işlemin farklı aşamalarında ayrılabilirdiği bilinmektedir. Her şeyden önce mürekkep ayrılmasının ilk aşaması, lif yüzeyinden mürekkep parçacıklarının sökölmesi olup bu olay pulperde başlar. Pulperde ayrıca mürekkebin lif yüzeyinden sökölmesi açısından şiddetli karıştırma ile oluşturulan makaslama kuvvetlerinin, sıcaklığın ve bazı kimyasalların uygulanması da kolay olmaktadır (Kırcı, 2006). Lif yüzeyinden sökülen mürekkep parçacıkları, atık kâğıt süspansiyonun elenmesi, temizlenmesi, yüzdürülmesi ve yıkanması sırasında ayrılmaktadır. Hamur süspansiyonundaki mürekkebin yoğun olarak ayrıldığı diğer bir nokta yüzdürme hücresidir (Mckinney, 1995). Yüzdürme hücresinde liflerden kimyasallar yardımı ve mekanik etkilerle koparılan mürekkep parçacıkları, hücre içerisine sürekli zeminden verilen hava kabarcıkları yardımıyla yüzeye çıkarılır. Kısaca kirlilikler hava baloncuklarına tutunarak yüzeyde kirli köpük oluşturulur (Şekil 1.13). Bu kirli köpük belli aralıklarla sürekli yüzeyden sıyırılarak uzaklaştırılır (İmamoğlu ve ark, 2009).

Etkili bir yüzdürme işlemi, aşağıda sıralanan faaliyetlerin yererli düzeyde gerçekleştirilebilmesine bağlıdır. (Peşman, 2010).

- Mürekkebin liflerden sökülmesi,
- Mürekkep parçacıklarının hava kabarcığına tutunma kabiliyetinin iyileştirilmesi,
- Hava kabarcığı-mürekkep parçacıkları kompleksinin oluşumu,
- Kompleksin süspansiyon yüzeyine hareketi,
- Mürekkep ve hamurun tekrar karışmasının önlenmesi

Yüzdürme işlemi üzerinde etkili olan faktörleri fiziksel ve kimyasal değişkenler olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür (İmamoğlu ve ark, 2009). Bu değişkenlerin kontrol edilmesi ve en uygun değerlerde tutulması gerekmektedir.

A- Fiziksel Değişkenler

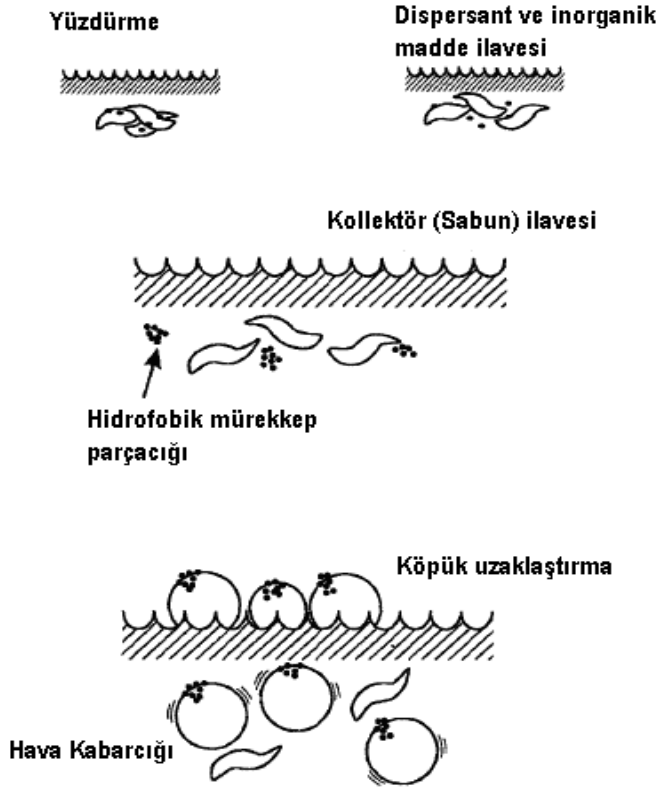
1. Mürekkep parçacıklarının büyüklüğü ve yoğunluğu
2. Hava kabarcıklarının büyüklüğü
3. Süspansiyonun kesafeti ve sıcaklığı
4. Karıştırma hızı ve akış şartları

B- Kimyasal Değişkenler

1. Süspansiyonun pH'ı
2. Kullanılan yardımcı maddeler

Yüzdürme işleminin temeli, baskı mürekkeplerinin hidrofobik ve liflerin de hidrofilik özellik göstermesine bağlıdır. Bununla birlikte bazı lifler hidrofobik olurken bazı mürekkep parçacıkları da hidrofilik olabilmektedir.

Yüzdürme işleminin etkinliğini artırmak için pulper, yoğurucu veya yüzdürme hücresi içerisine palmitik, stearik veya oleik yağ asitlerinin sodyum tuzları ilave edilir. Sabun, sulu ortamda yeterli miktarda kalsiyum iyonlarının bulunması ile çözünmez kalsiyum tuzlarını oluşturur. Oluşan bu vaksa benzer yapının mürekkep taneciklerinin yüzeyini kapladığı ve hidrofobik özellik kazandırdığına inanılmaktadır. Bu sayede, yüzeyi hidrofobik yapıya dönüşen mürekkep tanecikleri hava kabarcığına yapışarak süspansiyon içerisinden uzaklaştırılır. Bu yüzden yüzdürme sistemine ilave edilen sabun ise, kollektör veya toplayıcı olarak adlandırılır. Şekil 1.13'de dört aşamada yüzdürme işleminin gerçekleşme mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 1.13 Dört aşamada yüzdürme işleminin mekanizması (Ferguson, 1992)

1.10.1.2. Yıkama (washing) yöntemi

10 μm ve daha küçük tanecik boyutuna sahip olan mürekkeplerin uzaklaştırılmasında etkin bir yöntemdir. Mürekkep ayırma etkinliği; mürekkep parçacıklarının boyutuna, şekline ve yoğunluğuna bağlıdır (Mckinney, 1995).

Genelde 150 μm 'dan daha büyük mürekkep parçacıkları eleme kademesinde, 25–150 μm büyüklüğündeki parçacıklar yüzdürme hücresinde daha küçük boyutlu parçacıklar ise yıkama işlemi sırasında uzaklaştırılırlar. Yıkama işleminde, uzaklaştırılan kirlilik oranı, yıkamanın cinsine, kirli doğal yapısına ve kullanılan makinenin tipine bağlı olarak farklılık gösterir (Mckinney, 1995).

1.10.2. Ağartma

Ağartma işleminin temel amacı, kağıt hamuru içerisinde bulunan lignin ve ligninin degradasyon ürünleri, ekstraktif maddeler, metal iyonları, selulozik olmayan karbonhidrat bileşenleri ve her türlü renk verici maddelerin uygun kimyasal maddeler ve sistemler kullanarak modifiye edilmesi ve/veya ortamdan uzaklaştırılması ile istenen parlaklığın sağlanmasıdır (İmamoğlu, 2002).

Ancak ağartma terimi, ağartma işlemi uygulanacak kâğıt hamurunun türüne bağlı olarak farklı anlamlarda kullanılmaktadır. Kimyasal hamurlarda ağartmanın fonksiyonu hamurdaki kalıntı ligninin uzaklaştırılması ve liflerin parlaklığının sağlanması iken mekanik hamurlarda ağartmanın fonksiyonu ortamdaki lignini uzaklaştırmadan sadece liflerin parlaklığını sağlamaktır. Atık kâğıt hamurlarında ise ağartmanın temel üç fonksiyonu vardır (İmamoğlu, 2002).

- Boya ve mürekkep gibi renk verici maddelerin ortamdan uzaklaştırılması.
- Kalıntı ligninin ortamdan uzaklaştırılması veya yapısının değiştirilmesi.
- Liflerin parlaklığının sağlanması.

1.10.3. Enzimler

Enzimler, karbon, oksijen, hidrojen ve azottan oluşan ve yaşayan mikroorganizmalar (bakteriler, virüsler, mantarlar) tarafından salgılanan protein ve molekül olarak sınıflandırılan kimyasal yapılardır. 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. Enzimin etki ettiği bileşiğe "Substrat" denir. Enzimin bağlandığı molekül parçalandığında ve reaksiyon tamamlandığında enzim değişmeden ayrılır.

Endüstrinin hemen her alanında kullanılmakta olan enzimler genel yapı itibarıyla mikroorganizmalardan elde edilmektedir. Bunun nedeni ise mikroorganizma kaynaklı enzimlerin bitkisel veya hayvansal kaynaklı enzimlere göre katalitik aktivitelerinin çok yüksek olmaları, istenmeyen yan ürün oluşturmamalarıdır. Ayrıca daha dayanıklı, ucuz olmaları ve fazla miktarda elde edilebilmeleri gösterilmektedir. Bu mikroorganizmalar yalnızca enzim üretme yeteneklerine göre değil, aynı zamanda mikroorganizmaların toksik ve patojen olmamasına göre de seçilmiştir. Bugün endüstride kullanılan birçok enzim mikrobiyal kökenli olduğu için, endüstriyel enzimlerin kullanımında, mikroorganizmaların kullanımı da artmıştır (Kıran, 2006).

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. Artan hamur verimi, gelişmiş lif özellikleri, iyileştirilmiş geri kazanma, daha az işlem yeterliliği ve çevre problemleri, kâğıt endüstrisinde enzim kullanılmasını doğuran sebeplerin başında gelir. 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 (Karademir, 2002).

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, 2002).

Selülaz (endo-glukonaz ve β -glukozidaz), ksilanaz (Morkbak ve Zimmerman 1998; Elegir ve ark. 2000; Sreenath ve ark. 1996; Qin ve ark., 1998; Viestures ve Leitte 1999) esteraz ve lipaz gibi mikrobiyal enzimler kullanarak yapılan bazı biyolojik mürekkep giderme çalışmaları bilinmektedir. Enzim kullanımı ile özellikle kimyasal sarfiyatının düşürülmesine çalışılır ki bu çevresel açıdan oldukça önemli bir konudur. Xerografik ve lazer baskı kağıtların mürekkep gidermesinde selülazın diğer enzimlerle karışım halinde de (endoglukanase, cellobiohydrolase, β -glucosidase ve xylanases) kullanılmıştır (Prasad ve ark., 1992; Jeffries ve ark., 1994). Bunun yanı sıra özellikle yağ bazlı mürekkeplerin uzaklaştırmasında lipaz ve esteraz kullanılması önerilmektedir. Selülaz, lif yüzeyindeki küçük lif yapılarını etkileyerek mürekkeple birlikte uzaklaştırılmasına yardımcı olur, böylelikle toner partiküllerinin hidrofobikliğini etkileyerek hidrodinamik direncini azaltır ve flotasyon aşamasında uzaklaştırılmasını kolaylaştırır (Jeffries ve ark., 1994).

Lazer ve xerografik tonerlerle baskı yapılan kağıtların mürekkep giderme işlemlerinin klasik yöntemlerle oldukça zor olduğu ve bu sebeple enzim uygulamalarının alternatif metot olarak geliştirilmeye çalışıldığı bildirilmiştir (Jeffries ve ark., 1994). Toner mürekkeplerinin giderilmesinde hidrolitik enzimler özellikle de selülazın flotasyon ve yıkama kademesinde mürekkep uzaklaştırmaya önemli oranda yardımcı olduğu belirtilmiştir (Elegir ve Berri 1996). Enzim ilaveli mürekkep giderme çeşitli ofis atık kâğıtlarının mürekkep giderme işlemlerinde ihtiyaç duyulmaktadır. Zollner ve Schroeder (1998), beyaz ofis kâğıtlarından mürekkep gidermede α -amilaz kullanmış ve önemli derecede toner uzaklaştırmayı başararak yeni enzimatik yaklaşımların uygulanabileceğini göstermiştir. Ofis kâğıtlarında gerek sıvıamadan ve gerekse de ilave maddelerden gelen nişasta miktarı fazla olduğundan bunun degradasyonu için selülaz katkılı mürekkep

giderme önerilebilir. Mürekkep gidermede çoğunlukla alkalen ortam kullanılmasına rağmen birçok tesis mürekkep gidermede nötral şartları tercih etmektedir (Costa, ve Rubio, 2005).

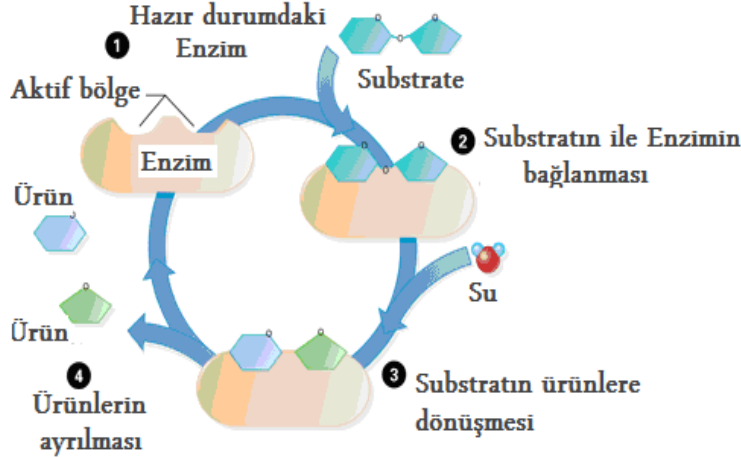
Enzimlerin mürekkep giderme işlemindeki rolleri şu şekilde sıralanabilir (Bajpai ve Bajpai, 1998);

1- Lif yüzeyindeki selüloz fibrillerini uzaklaştırmak yoluyla, baskı mürekkeplerine ait parçacıkların liflerden ayrılmasını sağlarlar.

2- Fibrillerden ayrılmış olan mürekkep parçacıkları, böylece, daha hidrofobik bir yapıya kavuşmuş olurlar ki, buda onların lif süspansiyonu içerisinde daha kolay ayrılabilir hale gelmesini sağlar.

3- Mürekkep parçacıklarının boyutlarının küçülmesine katkıda bulunarak yüzdürme ve yıkama yöntemleri için bu parçacıkların boyutlarını uygun hale getirirler.

Enzimlerin çalışma mekanizması şematik olarak basitçe aşağıda izah edilmeye çalışılmıştır (Şekil 1.14). Görüleceği gibi enzim, herhangi bir değişikliğe uğramadan etkili olduğu yapıyı parçalamaktadır.



Şekil 1.14 Enzim ve substrat ilişkisi

Hangi tip enzimin kullanılacağı, işlenecek atık kâğıt ve üzerindeki kirlilik özelliklerine göre belirlenebilir. Enzim uygulamasında işlem üzerinde etkili olan parametreler aşağıda ki gibi sıralanabilir ((Bajpai ve Bajpai, 1998 ; Haki, 2003);

1. Sıcaklık
2. pH

3. Enzim dozajı
4. İşlem süresi
5. Hamur kesafeti
6. Mekanik işlemler.

1.10.3.1. Endüstriyel enzimler

Kâğıt endüstrisinde mürekkep giderme işlemlerinde kullanılan enzimler, selüloz, hemiselüloz, lipaz, ksilanaz, pektinaz, esteraz, α amilaz ve lignolitik enzimler olarak sıralanabilir. Selüloz, ksilanaz ve pektinaz türü enzimler lif yüzeyini soyarak mürekkep parçacıklarını ayırırken, lipaz ve esteraz türü enzimler ise bitkisel yağ bazlı mürekkepleri ayrıştırmaktadırlar. Ksilanaz, pektinaz, selüloz, hemiselüloz ve lignolitik enzimlerin lif yüzeyini değiştirmek suretiyle etkili oldukları veya mürekkep parçacıkları çevresindeki bağları aşındırıp, bu yolla mürekkebin serbest kalmasını sağladıkları tahmin edilmektedir (Yılğör, 2010).

Selüloz

Selülozun, bitki biyokütlesinin yaklaşık % 40'ını oluşturduğu bilinmektedir. Yaklaşık 15000 glikoz biriminin β -1,4- glikozidik bağlar ile düzgün bir şekilde bağlanması ile oluşmuştur. Selülozun suya karşı yüksek çekiciliği olmasına rağmen, suda hiç çözünmemektedir. Selüloz glikoza, en az üç farklı enzimin sinerjistik çalışması ile hidrolize olabilmektedir. Bu enzimler; endoglukanaz, ekzoglukanaz ve β glukosidaz'dır (Kıran, 2006).

1.10.4. Ultrasonik enerji

Ultrason, insan kulağının işitemeyeceği kadar yüksek frekanslı ses dalgalarına verilen isimdir. Ses, cisimlerin titreşimi sonucu oluşan akustik dalga özelliğinde bir enerji türüdür. Ses, katı, sıvı ve gaz ortamlarda, mekanik bir dalga olarak enerjinin taşınımı olarak ta tanımlanmaktadır. Ses dalgalarının yayılma hızı ortamın yoğunluğuna bağlıdır. Havasız ortamda ses yayılamaz. Ses dalgaları üç temel sınıfa ayrılır;

1. Infrases; Frekansı 20 Hz veya altındaki ses,
2. İşitilebilir ses; Frekansı 20 ile 20.000 Hz arasında olan işitilebilir ses,
3. Ultrases; 20.000 frekansın üzerinde olan işitilemeyen sestir.

Ses dalgaları bir malzemeye çarptığı zaman, bir kısmı malzemeden geçer, bir kısmı geri yansır ve bir kısmı ise malzeme içerisinde yutulur. Ses ve malzeme arasındaki

bu üç farklı etkileşim, malzeme, ses ve ortam özelliklerine göre şekillenmektedir. Sesin malzeme tarafından emilmesinde, aslında enerji şekil değiştirmiş ve malzeme içerisinde ısıya dönüşmüş olur. Her halükarda farklı hız, frekans ve dalga boyunda ses enerjilerinin bir materyale çarpması, malzemeye bir enerji transferi ve çarpması olarak değerlendirilebilir. Dolayısıyla ses enerjisi çarptığı yüzey ve malzemede belli bir değişiklik yapmaktadır. Ultrasonik enerjisinin sıvı ortamda bulunan materyale uygulanması ile meydana gelen etkiler üç sınıfa ayrılmıştır (Suslick, 1989). Bunlar;

1. Şok ses dalgası ile malzeme yüzeyinde belli bir yıkım ve degradasyon oluşur,
2. Sıvı içerisindeki parçacıkların hızla çarpışması görülür,
3. Ses enerjisine dayanamayan parçacıklarda parçalanma ve küçülme görülür.

Küçük hacimli deneysel çalışmalarda kullanılan bir ultrasonik enerji üretici cihaz aşağıda gösterilmiştir. Ultrasonik enerji uygulaması kesintili (batch) yöntemi ile uygulanacağı gibi, sürekli (akışkan yataklı) sisteme görede uygulanabilir. Sürekli uygulamada, sıvı akışkan malzememiz bir tüp içerisinde sürekli geçerken ultrasonik enerji açısından yoğun bir alana sevk edilir. Ultrasonik enerjinin kimyasal gücü, kavitasyon olayı ile ortaya çıkmaktadır. Kavitasyon, sıvıya bir negatif basıncın uygulanması sonucunda, sıvı içinde mikro-baloncukların oluşması olayıdır. Bu baloncuklar birbirleri ile sürekli olarak çarpışmaktadırlar ve böylece kuvvetli bir lokal enerji ortaya çıkmaktadır (Büyükgüner, 2012).

Bütün ses dalgaları gibi ultrasonik ses dalgası da sıvı içinde dalgalar halinde iletilmektedir ve bu dalgalar, içinden geçtiği ortamın molekülleri arasındaki mesafe, salınım yapıldıkça değişecektir. Eğer yeterli miktarda negatif basınç sıvıya uygulanırsa, sıvı bütünlüğünü bir arada tutmak için gerekli olan kritik mesafe aşılacaktır. Sıvıda parçalanma gözlenecek, boşluklar oluşacaktır. Bu boşluklara ‘kavitasyon baloncukları’ denir (Büyükgüner, 2012).

Ultrasonik enerjinin kullanım alanları genel olarak aşağıdaki gibi sıralanmıştır (Büyükgüner, 2012);

1. **Biyokimya, biyoloji:** Homojenizasyon ve hücre parçalama; güçlü ultrasonik enerji, hücre içyapısını belirlemek için hücre duvarlarının parçalanmasında kullanılır.
2. **Mühendislik:** Ultrasonik enerji, delme, öğütme ve kesme işlemlerine yardımcı olarak kullanılır. Özellikle cam ve seramik gibi sert ve kırılğan malzemelerin işlenmesinde

yararlanılır. Güçlü ultrasonik enerji, metal ve plastiklerin kaynakçılığında ve metal tüplerin çekilmesinde de kullanılmaktadır.

3. Endüstri: Boyaların, mürekkeplerin ve reçinelerin içerisinde pigmentlerin ve katıların kolaylıkla homojen dağılmalarını (dispersiyon) sağlar. Mühendislik malzemeleri genellikle ultrasonik banyo içinde temizlenmektedir.

4. Diş Hekimliği: Dişlerin oyulmasında ve temizlenmesinde kullanılır.

5. Jeoloji, Jeografi: Denizlerin ve okyanusun diplerindeki petrol yığıntılarının ve minerallerin tespitinde ultrasonik enerjiden yararlanılmaktadır.

6. Tıp: Ultrasonik enerji ile tanının ortaya çıkarılması 1-10 MHz arasında yapılır.

7. Plastikler ve Polimerler: Termoplastiklere uygulanan kaynak işlemleri, güçlü ultrasonik enerjinin kullanımı ile kolaylıkla gerçekleştirilmektedir. Polimerizasyonun başlatılması ve polimerin bozunumunu ayrıca etkilemektedir.

Ultrasonik enerjinin kâğıt sanayinde kullanımı konusunda ciddi bir potansiyel vardır. Hamur açma, dövme, kimyasal muamelesi, formasyon, üretim sisteminde temizlik, kâğıt analiz, kuşeleme ve atık su işlenmesi konularında ultrasonik enerjiden faydalanılabilir. Bu araştırmada özellikle atık kâğıtlarda mürekkep giderme işlemlerinde ultrasonik enerjinin kullanımı konusu araştırılmıştır.

Bu araştırmada, ofis kâğıtları üzerine öncelikle siyah lazer baskı yapılmış ve daha sonra bu kâğıtlardan mürekkep giderme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Atık kâğıt süspansiyonuna belli şartlar altında hamurlaştırma işlemleri, enzim muamelesi (ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz, selüloz) ve ultrasonik enerji uygulaması yapılmıştır. Son olarak işlem görmüş olan atık kâğıt hamuru, yüzdürme esaslı mürekkep giderme işlemine alınarak mürekkeplerinden tamamen arındırılmaya çalışılmıştır. İşlem sonunda hamur, kâğıt, atık su ve atık çamur analizleri yapılmıştır. Araştırmada ayrıca kontrol amaçlı standart yüzdürme metoduna göre mürekkep giderme işlemi de yapılmıştır. Bu amaçla sodyum hidroksit, hidrojen peroksit sodyum silikat ve oleik asit'te uygun dozlarda kullanılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Selüloz ve kağıt sanayinin farklı alanlarındaki biyoteknolojik uygulamalar üzerinde devam eden araştırmalar özetlenmiştir. Çalışmada, kabuk soyma, saha kontrolü, biyolojik hamurlaştırma, biyolojik ağartma, dövme, mürekkep giderme, atık muamelesi ve atık kağıtın modifikasyonu gibi alanlar incelenmiştir. Öncelikle selülaz, hemiselülaz, resinaz ve lipaz gibi enzimlerin kullanımı özetlenmiştir. Biyoteknolojide çok çeşitli enzimlerin kullanılmasının; enerji tüketiminin azaltılması, birincil lif kullanımının azaltılması, ağartma maliyetinin azaltılması, çevrenin korunması gibi birçok yararının olduğu ve ileriye yönelik bu uygulamaların daha da umut vereceği bildirilmektedir (Quinde, 1994).

Tüm iyonik olmayan ve katyonik surfaktan çalışmalarında genel olarak enzimlerin aktivitesi artmıştır. Sonuçlarda iyonik olmayan ve anyonik surfaktanlar ile etkileşim enzimin molekül yapısını değiştirmiştir. Surfaktanların enzim etkinliğini hem hızlandırıcı hem de önleyici etkisinin olabileceği bildirilmiştir (Kaya ve ark., 1995).

Ofis atık kâğıtları fotokopi mürekkebi içeriğinden dolayı önemli bir atık kâğıt mamulü olarak kullanılmıştır. Çalışmada, bilinen geleneksel yüzdürme yönteminden önce ultrasound kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca yüzey yöntem denemesi yapılmış bunun ise ultrasonik işlem için en iyi şartları belirlemek için yapıldığı bildirilmiştir. Ham materyale, standart fotokopi kâğıtlarında kullanılan tonerlerin (styrene-butadiene ve styrene-acrylate) basımı yapılmıştır. Ön denemeler bir banyo işleminde 500-W'lık basınçlı elektrikli enerji iletim cihazı ile yapılmıştır. Her iki sistemin sonucunda da yüzdürme ile uzaklaşan uygun boyutlar için fotokopi partiküllerinin azaldığı belirlenmiştir. Çalışma sonunda ise kesintisiz sistemin performansı, hamur bileşenleri, muamele devir miktarı ve muamelenin pH ile etkilendiği belirtilmiştir. Ayrıca kesintisiz sistemde ultrasonik sistem için de küçük ölçekli deneyler takip edilmeli şeklinde kanaate varıldığı bildirilmiştir (Scott ve ark., 1995).

Mürekkep giderme için enzim kullanımındaki son gelişmelere genel bir bakış yapılmıştır. Bu konunun, biyoteknolojik işlemlerin çevre üzerindeki etkisi dikkate alındığında günümüz için daha da önem kazandığı bildirilmiştir. Bu amaçla çalışmada birçok enzim türü kullanılmıştır. Mürekkep giderme için kullanılan enzimlerin çoğu ise patentli olduğu söylenmiştir. Bunların ise genellikle selülaz ve hemiselülaz olduğunu kullanılan diğer enzimlerin ise; lipaz, estera, pektinaz, ligninotik olduğu bildirilmiştir.

Enzim muamelesi sonucunda, hamurlaştırma işlemleri ve enzim bazlı mürekkep giderme işlemleriyle hem atık suyun muamelesi kontrol altında tutulmuş hem de kimyasal sarfiyatı azaltılmıştır. Enzim muamelesinde parlaklığın değişken olduğunu ancak geleneksel mürekkep giderme işlemleri ile elde edilen parlaklık sonuçların iyi yakın değerinde olduğu söylenmiştir. Enzim ile hamura yüksek serbestlik değeri sağlanmış ve kâğıdın mukavemet değeri artırılmıştır. Hamur verimi için sonuçlar ise kesin olmadığı bildirilmiştir. Hamurlaştırmadan önce enzim muamelesinin faydalı olduğunu (muhtemelen bağları zayıflatarak liflendirmeyi kolaylaştırdığı) ancak uzun süre boyunca ise mürekkep boyutunun azalması sonucunda düşük yüzdürme etkinliği ve düşük parlaklık görüldüğü de bildirilmektedir. Mürekkep giderme için parlaklığın artırılması için enzim dozajı ve reaksiyon zamanının önemli olduğu bildirilmiştir. Selüla ve hemiselülaın uygun dozlarda karışımının ise geleneksel yöntemle mürekkep gidermede yüksek parlaklık verdiği bildirilmiştir. Çalışmada yapılan farklı tipteki mürekkeplerde kullanılan enzimler ile parlaklık değerine gelince; siyah-beyaz yazı baskı için selüla-hemiselüla birlikte kullanılması ile parlaklık % 58 (kontrol 53), siyah-beyaz flexo için selüla kullanılması ile parlaklık % 55 (kontrol 51), renkli flexo için selüla kullanılması ile parlaklık % 51 (kontrol 46) olarak kaydedilmiştir. Hamurlara, enzim ve yüzdürme işlemi yapılmadan parlaklığı % 41 olarak ölçülmüş, sadece yüzdürme işlemi ile (enzim hariç) parlaklığı % 49, çeşitli dozlarda enzim muamelesi ve yüzdürme işlemi yapılarak bu oran % 54 kadar çıkarılmıştır. Sonuç olarak enzim bazlı mürekkep giderme işlemlerinde, enzim ile muamelenin birkaç alanda oldukça iyi sonuçlar verdiğini, ancak bu konuda daha fazla araştırma yapılması gerektiği söylenmiştir (Bajpai ve ark., 1998).

Hamur ve kâğıt endüstrisinin işlemlerinden olan kabuk soyma, hamurlaştırma, ağartma ve kâğıt yapımı gibi birkaç aşamasından bahsedilip bu işlemlerin birkaçı üzerinde kısaca durulup, kâğıt ve hamur endüstrilerinde çok amaçlı ultrasonik ayırma teknolojisinden ve ultrasonik ayırma metodundan bahsedilmiştir. Ayrıca kâğıdın taşınması üzerine kâğıdın sertlik özelliklerini araştırmak için sıvı içerisinde asılı parçacıklar ve lazer ultrasonik tekniklerini yönlendirmek için akustik radyasyon basıncı tartışılmıştır. Çalışmada esas olanın geniş miktardaki materyalin cihaz tarafından yakalanması olduğu bildirilmiştir. Burada ürün akış oranı 1000 ile 5000 L/min arasında tutulmuştur. Yeniden hamurlaştırmanın hamurun rengini koyulaştıracağını, ince ve kaba kırıntı miktarını artırabileceğini bildirmişlerdir. Bunun için kâğıt fabrikasında yapılan farklı bir uygulamalarda ise, ıslak safihadaki süzüntü beyaz suya ultrasonik işlem yapılarak suyun

akışı daha da rahatlatılması sağlanmıştır. Bunun için yoğunluk % 0.08, akış hızı 0,5 m/s, ultrasonik işlem 150 kHz ve transdüser için elektrik yoğunluğu 12 W/cm² kullanılmıştır. Deneyde yapılacak işlemler ikiye ayrılmıştır. Birinci aşama ultrasonik enerji kullanımı ile ilgilidir. Bunlar; mürekkebi giderilmiş hamur, inceltme ve temizleme ilgili uygulamalardır. İkinci aşamada ise kâğıt ve hamur materyalinin ultrasonik ölçümüyle ilgili olan kısımlardır. Bunlar ise, kâğıdın elastikiyetini ve sertliğini ölçmeye yönelik uygulamaları kapsamaktadır. Her iki aşamanın da kâğıt ve hamur endüstrisinde ultrasound kullanımına yönelik birer uygulama olduğunu bildirmişlerdir. Endüstrilerde ultrasonik kullanımının yaygın bir şey olmadığını, ultrasonik kullanımının ise diğer potansiyel işlerle kıyaslandığında düşük kaldığını bildirmektedirler. Ultrasonik kullanımındaki zorluğun ise liflendirme işlemi olduğunu, bunun ise liflerin, kâğıt makinesi üzerindeki kâğıt formasyonuna gelmeden önce şişmesini ve esnekleşmesini sağlamak olduğuna değinilmiştir. Liflerin birbirleriyle bağlamasının ise mekanik muamele ile mümkün olabileceğini, bunun ise disk rafinör veya ultrasonik muamele ile mümkün olabileceğinden bahsedilmiştir. Burada ise ultrasonik muameleye dikkat çekilmiştir. Ultrasonik uygulamalar ile kâğıdın sertlik özelliklerinde iyileşme yaşandığını ayrıca da daha çevreci bir durum sergilediği, ürün kalitesini iyileştirdiği, enerji tüketimini azaldığı ve zamandan tasarruf sağlandığı bildirilmiştir (Brodeur ve ark., 1998).

Gazetelerde yaygın olarak kullanılan baskı flekso mürekkeplerinin artan kullanımı nedeniyle geri dönüşüm için oluşturduğu endişeler dile getirilmektedir. Bunun için eski gazete kağıdı üzerindeki (ONP) flexographically baskı miktarları bu mürekkeplerin hidrofilik doğası nedeniyle düşük tutulması şeklinde tavsiyede bulunmaktadır. Çalışmada % 30 oranında ofset mürekkep içeren eski gazete kâğıdı, % 40 oranında flexo mürekkep içeren eski gazete kağıdı ve % 30 oranında eski magazin kağıdı kullanılmıştır. Atık kâğıtlar 2x2 cm ebadında kesilerek liflendirilmiştir. İki aşamalı yüzdürme işlemi yapılmıştır. pH 9,5 ta tutulmuştur. Hamurlaştırma işlemi % 6 kesafette ve 180 gram tam kuru hamur üzerinden yapılmıştır. Düşük hızda 2 dk hamurlaştırma işlemi yapılmıştır. Çalışmada 6 lt kapasiteli yüzdürme hücresi kullanılmıştır. Sıcaklık 40 °C de ve yüzdürme işlemi 1200 devir /dk da 5 dk süreyle yapılmıştır. Kesafet % 1 olarak ayarlanmıştır. Laboratuarlarda yapılan çeşitli flekso içeren mürekkep giderme denemelerinde eski gazete kâğıtların içinde önemli miktarının flexo oluşturduğu bulunmuştur. Çalışmada toplayıcı olarak kullanılan lignosulfon veya phosphoric acid ester kimyasallarının mürekkep giderme üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı bildirilmiştir.

Fakat çalışmada surfactantların mürekkep giderme üzerinde belirgin bir etkinliğinin olduğu bildirilmiştir. Hatta hidrojen peroksit kullanılmadan, iki aşamalı yüzdürme işleminin her bir aşamasında bile, ürünün parlaklığında artışlar olduğu kaydedilmiştir (Eriksson, 1998).

Deneyden önce günümüzün rekabetçi mürekkep giderme hamur piyasasının, hem müşterilerini elde tutmak hem de fabrikanın durumunu iyileştirmek için iki yola başvurduğundan bahsedilmektedir. Bunlarda birinin en ucuz atık kâğıt kullanarak yüksek kalitede hamuru üretmek. Diğ erinin ise uygulamaya enzim eklenerek kaliteli hamur üretmek olduğu bildirilmiştir. Mürekkebi giderilmiş hamurun ise birçok faydası olacağından bunların ise; fabrikaların kapasitelerini artırıp tüketicilerini elde tutup, daha kaliteli ürünler üretip, daha ucuz fırsatlar sağlayacağından bahsedilmiştir. Ayrıca geri dönüşüm ürünlerden elde edilen malzemelerin maliyetini azaltıp daha az zamanda daha yüksek verimde faydalar sağlamasına katkıda bulunulacağı bildirilmiştir. Çalışmada laboratuvar ölçekli yerde karışık ofis kâğıtları üzerinde mürekkep uzaklaştırmak için geleneksel yüzdürme işlemi yapılmıştır. Sonuçlar iki fabrika verileri ile karşılaştırılarak tartışmaya sunulmuştur. Ayrıca kullanılan enzimlerden selüloz ve amilazın etkileri de çalışmada gösterilmeye çalışılmıştır. Enzimler çalışmadaki diğ er yüzdürme yardımcı maddeleri ile kıyaslandığında, yüzdürme ile mürekkep uzaklaştırmada üstün bir avantaj sağladığı bildirilmiştir. Laboratuvar çalışmasında uygulanan enzim muamelesi (% 0.02 selüloz ve % 0.02 amilaz) sonucunda elde edilen DRE kirlilik uzaklaştırma etkisinde (DRE) % 83 oranında iyileşme görülmüştür. İki fabrika denemesinde ise % 0.025 selüloz eklenmesiyle DRE nin % 34 olduğu, bu oran amilaz için kullanıldığında ise DRE % 54 olduğu bildirilmiştir. Ayrıca ticari denemeler esnasında bitmiş üründen elde edilen ppm kir sayımı verileri, önceki günün verileri ile kıyaslandığında % 36 oranında bir azalma yaşandığı bildirilmiştir (Gehlhoff, 1998).

Lazer baskılı atık kâğıt üzerinde mürekkep giderme işlemi yapılmıştır. Uygulama için dört farklı mantar türünden üç farklı enzim üretilmiştir. Bu enzim ler ise; *Sclerotium rolfsii* (M) dan elde edilen mannanase, *Thermomyces lanuginosus* (X) dan elde edilen ksilanaz, *Trabeum* (EGT) ve *Gloeophyllum sepiarium* (EGS) dan elde edilen saflaştırılmış endoglucanases ların kombinasyonları ile lazer baskılı kâğıt ayrı ayrı muamele edilmiştir. Çalışmada kimyasal kullanılmamış sadece musluk suyu kullanılmıştır. Yüzdürme ile mürekkep gidermede, işlem hem manyetik hem de enzim ile yapılmıştır. Sonuçlarda ise toner uzaklaştırma etkinliği görüntü analizi ile değerlendirilmiştir. Enzim etkisi, EGS ve X nin kombinasyonları kullanılarak tonerin % 94 uzaklaşması manyetik mürekkep gidermede

daha etkili olmuştur. Saf EGT ve EGS nin bir arada kullanılarak yapılan mürekkep giderme işlemi başarılı olanlardan en çoğu olarak bildirilmiştir. Sadece yüzdürme ile mürekkep giderme etkinliğinin ise % 89 olduğu bildirilmiştir. Çalışmada enzim ile magnetik tekniğin birleşiminin daha da önem kazanmış ve lif veriminin ise % 97.2 ulaştığı bildirilmiştir. Çalışmada tüm enzim uygulamalarında SR artarken, el kâğıtları mukavemetini korunmuştur. Ayrıca bireysel endoglucanase farklı mürekkep giderme etkinliğinden dolayı çalışmada önemli bir rol almış ve kağıdın fiziksel mukavemet özelliklerinde bir iyileşme sağlandığı bildirilmiştir (Gubitz ve ark., 1998).

Enzimatik mürekkep giderme işleminde iki esas üzerinde durulmaktadır. Bunlardan biri geri dönüşüm kâğıtlardaki mürekkepleri uzaklaştırmak için etkili metotlardan biri olduğu ispatlanmak, diğeri ise hamur süzülmesinin artırılmasıdır. Çalışmada üç endüstriyel ölçekli mürekkep giderme denemesi yapılmıştır. İki denemede enzim kullanılarak mürekkep giderme yapılmış diğeri deneme ise surfaktanların kontrolü için yapılmıştır. Her üç denemeden de üretilen hamurlar pilot tesislerde bir uygulamasının yapıldığı bildirilmektedir. Her uygulamada ise hamurların verimlilik, drenaj, basınç ve ıslak parti mukavemeti değerlendirilmiştir. Çalışma sonunda ise enzim muamelesi gören hamurun, kontrol hamurundan daha iyi sonuç vermiştir. Ayrıca drenaj artırılmış ve bu sayede ıslak parti mukavemetine de katkıda bulunulduğu bildirilmiştir (Rutledge-Cropsey ve ark., 1998).

Kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisinde mikrobiyal enzimlerin uygulama alanları ve gelecekteki öneminden bahsedilmiştir. Geçmişte enzimlerin, ancak kâğıt endüstrisinde bazı sınırlı uygulama alanı olduğunu, bunun ise çoğunlukla ham nişastanın değişikliğe uğratılması gibi alanlarda olduğu söylenmiştir. Ancak şimdi ise kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisinde geniş bir uygulama alanı bulunduğu bildirilmiştir. Kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisinde enzim kullanımı 1980'lerin ortalarından itibaren hızla büyüdüğü bildirilmiştir. Ancak kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisinde enzimlerin çoğu uygulama alanının araştırma ve geliştirme aşamasında iken birçoğunda uygulama aşamasında fabrikalara taşındığı bildirilmektedir. Şu anda enzimlerin en önemli uygulama alanının kraft hamurunu ağarmaya hazırlık aşamasında bulunduğunu, bunun içinde çoğunlukla ksilanaz enziminin bu amaç için kullanıldığı söylenmektedir. Ksilanaz enzimi ile ağartmaya hazırlık teknolojisinin ise artık dünya çapında birçok fabrikada kullanıldığını fakat bu teknolojiyi başarıya getirilmesinin sadece geçen birkaç yıl içinde tam endüstriyel ölçeğe devredildiği bildirilmiştir. Diğeri bir ticari enzim olan Lipaz da ise enzim kullanma

kontrol yöntemi dünyada ilk kez 1990'ların başında rutin bir operasyonla büyük ölçekli bir kâğıt üretim işleminde uygulamaya başarıyla konulduğu bildirilmiştir. Enzim ile hamurların süzülmesinin iyileştiğini ve mürekkep gidermede başarılı sonuçlar verildiği bildirilmiştir. Ayrıca fabrika çalışmaları sırasında gazete kâğıdı ile mürekkep giderme uygulamaları sonrası geri dönüşüm alanlarının artacağı da umut edilmektedir. Bu amaçla Georgia Üniversitesi'nde son zamanlarda geri dönüşümlü kâğıt üzerinde mürekkep giderme için bir pilot tesis açıldığını ve bir lakkaz arabulucu sistemi ile hamuru ağartma ve pilot tesis aşamasına gelindiğini yakında ise ticari olması beklendiği bildirilmiştir. Ayrıca tesiste enzimatik kabuk soyma ve enzimatik dövmenin daha Ar-Ge aşamasında olduğunu ama enerji azaltmak için ileride büyük bir ümit vereceği de bildirilmiştir (Bajpai, 1999).

İki farklı selüloz enzimi, mürekkep giderme işleminde kullanılmıştır. Bunlar; doğal selüloz enzimi ve polioksietilen ile modifiye edilmiş selüloz enzimleridir. Araştırmada yüzdürme metodu uygulanmıştır. Karşılaştırma için selülozın katılım oranları % 0.05-2 arasında değiştirilmiştir. Modifiye edilen selüloz enziminde Optimum katılım oranı %0.5 olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda modifiye edilen selülozın kâğıdın kopma (%24), beyazlık (%13) ve serbestlik değerinde (%31) artış sağladığı bildirilmiştir (Park ve ark., 1999).

Lazer baskılı atık kâğıt lifleri üzerindeki toner lekesini çıkarıp, temiz bir hamur elde etmek için mürekkep giderme işleminde enzimlerden faydalanılmıştır. Lazer baskılı atık kâğıt örneklerinden tonerin uzaklaştırılması için iki farklı ticari enzim olan selüloz ve lipaz ile muamele edilmiştir. Enzim muamelesi ile lif üzerinde bulunan tonerler daha küçük parçacıklara ayrılarak uzaklaşması sağlanmıştır. Bunun dışında, tonerlerin bir parçasının ise sadece selüloz lifleri ile bağlı olmadığını aynı zamanda CaCO_3 gibi kuşeleme malzemeleri ve beyaz dolgu pigmentleri ile etkileşime girdiği bildirilmiştir. Yüzdürme öncesinde pH 3 getirilip liflerin asitliliği sağlanarak asidik yüzdürme işleminde toner parçacıkları dağıtılmıştır. Asidik yüzdürme işlemine dağıtıcı hidrokarbon yağı ve surfaktanların katılımı ile etkinliğinin artması için de lif kütleleri eklendiği bildirilmiştir. Bu eklenme sonrasında ise lif süspansiyon üst kısmında taneciklerin hava kabarcıkları ile temas olasılığı artmıştır. Bu durum ise hem selüloz hem de lipaz enziminin mürekkep giderme işlemi üzerindeki etkinliğinin artmasına katkı sağladığı bildirilmiştir (Treimanis ve ark., 1999).

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 kaynaklandığı gösterilmektedir. Çalışmada önce yüzdürme ile mürekkep giderme yapılmış ve ardından 1 dk süreyle ultrasonik muamele uygulanmıştır. Lif süspansiyonu Japon tapi test metoduna göre hazırlanmıştır. 70 gr fırın kurusu ağırlıktaki örnek 50 °C sıcaklıkta, NaOH (0,7 gr), Na₂SiO₃ (1,4 gr), % 30 H₂O₂ (0,7 gr) ve mürekkep giderici ajanlar (0.07 gr) lif açıcıya katılarak dağıtma yapılmıştır. Mürekkep giderici ajan olarak DI-767 kodlu fatty asit alkol kullanılmıştır. Ayrıca deney nötr mürekkep giderme şartlarını sağlayacak şekilde NaOH ve Na₂SiO₃ kullanılmadan tekrarlanmıştır. Ultrasonik muamelede kullanılacak cihaz (UR-200P; Tomy Seiko Co., Japan) 200W ve 20kHz dir. Prob, 100-ml ve % 1 lik lif süspansiyonu içerine yerleştirilerek ultrasonik dalga oluşturulmuştur. Bu işlem mürekkep giderme işleminden önce 40 °C de % 0.33 seyreltiliğe ulaşana kadar 1 saat bekletilmiştir. Bu işlemden sonra yüzdürme işlemi 30 °C de ve 10 dk sürmüştür. Yüzdürme sonrasında ise 15 dk yıkama ve 100 meshlik elek ile temizleme yapılmıştır. Tortunun ölçülen lif konsantrasyonu 0.05–0.33 arasında gelmiştir. Daha sonra lif süspansiyonu porlu 14 ml test tüpü içerisine konularak lif tabakası ve tortunun hacmi ölçülmüştür. Tortunun yüzde hacim değişikliği ise tortunun hacmi/toplam hacim oranı ile bulunmuştur. Burada tüketilen enerji ise klasik yüzdürme yöntemiyle mürekkep gidermede tüketilen enerjinin 1,4 kat daha fazlasını gerektirmiştir. Fakat bu durum hamurun parlaklığında % 20' ye varan bir iyileşme göstermiştir. Ayrıca ultrasonik muamele görmüş lif süspansiyonu, muamele görmemiş bir lif süspansiyonuna göre daha yüksek kâğıt yoğunluğu, daha yüksek çekme direnci ve daha yüksek bir parlaklık göstermiştir. Çalışma sonunda ise, ultrasonik muamele ile atık kâğıdın kalitesinin artırılmasında etkili olduğunu kanaatine varılmıştır (Tatsumi ve ark., 2000).

Enzim kullanımı oldukça hassas bir süreçtir ve çok iyi bir kontrol gerektirmektedir. Liflerin modifiye edilmesi ve çözünabilir hamur üretiminde şu anda karşılaşılan en büyük problemin, hemiselüloz enziminin kontrol dışında selülozu parçalayarak hamur kalitesini düşürme riski oluşturduğu, bu riskinde aşamalı olarak farklı enzimlerin kullanılmalıdır. Enzimlerin kâğıt endüstrisinde tam anlamıyla kullanılabilmesi için daha fazla çalışma yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır (Karademir ve ark., 2002).

Piyasada fotokopi kâğıdı olarak da bilinen A4 boyutlarındaki kâğıtlar üretim sonrasında 500'li paketler halinde alınarak laboratuvar çalışmaları süresince ısı ve rutubet dengesi sağlamak amacıyla şartlandırma odasında muhafaza edilmiştir. Her bir hamurlaştırma işleminden sonra ortamdaki mürekkebin uzaklaştırılması flotasyon işlemi ile gerçekleştirilmiş ardından da kâğıt hamuru içerisindeki fazla su kesafet artırma işlemi ile uzaklaştırılmıştır (İmamoğlu, 2002).

Yapılan mürekkep giderme işlemlerinin tümünde, tam kuru 100 gram kâğıt ve/veya kâğıt hamuru kullanılmıştır. Kimyasal maddeler ise, kullanılan tam kuru madde ağırlığı dikkate alınarak % etkin madde olarak ilave edilmiştir (İmamoğlu, 2002).

Flotasyon işlemleri sırasında mürekkep parçacıklarına hidrofobik yapı kazandırılarak hava baloncuklarına tutunmasını sağlamak amacıyla Olinor-RS 4200 sabunu kullanılmıştır. Tam kuru kâğıt ağırlığının % 1'i kadar sabun, 50 mL ve 70 °C su içerisinde çözündürülerek flotasyon işleminden önce yüksek kesafetteki hamur içerisine ilave edilmiş ve hızlı bir şekilde karıştırılmıştır. Ayrıca flotasyon aşaması sırasında 10 °dH su sertliğinin (veya 2.5 mmol/L) sağlanabilmesi için hesaplanan miktardaki CaCl_2 kristalleri sıcak suda çözülerek flotasyon ünitesi içerisine ilave edilmiştir (İmamoğlu, 2002).

Optik değerlere genel olarak bakıldığında, yapılan yüksek derecedeki ağartma sayesinde kâğıt içerisindeki mürekkep kalıntıları büyük ölçüde uzaklaştırılmış bunun sonucunda da parlaklık ve beyazlık gibi ışığın yansımaya bağlı değerler yükselirken, uzaklaştırılan anorganik maddelerin de etkisi ile ışığın absorbe ve opaklık değerlerinin düştüğü belirtilmiştir (İmamoğlu, 2002).

Flotasyon süresinin 10 dakikanın üzerinde uygulanması ile kâğıt hamurunun optik niteliklerine ilave bir katkı sağlamadığı aynı zamanda madde ve enerji kaybına sebep olacağı bildirilmiştir (İmamoğlu, 2002).

Ofset baskı kâğıdı (% 30 kuşeli), % 35 HP lazer baskı ve % 35 OCE kopya kâğıtları karışımı kullanılarak iki farklı şekilde (Standart alkali ve nötr enzim eklenerek) mürekkep giderme işlemi yapılmıştır. Enzimatik mürekkep gidermenin verimliliği standart kimyasal mürekkep giderme işlemiyle kıyaslanmıştır. Çalışmada hamurdaki küçük kirliliklerde % 88 varan bir iyileşme görülmüştür. Bu sonuç alkali ile kıyaslandığında enzimin daha iyi sonuç verdiği bildirilmiştir. Bu sonuçlara göre de Fransa da tam ölçekli bir fabrikada enzimle mürekkep giderme denemeleri yapılmıştır. Fabrika % 100 kuşe

baskılı atık kâğıtlardan mürekkebi giderilmiş hamuru üretmeye başladığı bildirilmektedir. Enzim muamelesi sonunda hamur 4–6 arasında ekstra parlaklık kazanmış ve mürekkebi giderilmiş hamurda kalan mürekkep içeriğinin de düşük olduğu bildirilmiştir. Mekanik özelliklerin korunmuştur. Ayrıca enzimlerin kâğıt makinesi üzerinde önemli bir soruna neden olmadığı bildirilmiştir. Sonuç olarak nötr şartlarda enzim muamelesi ile mürekkebin uzaklaşmasına veya daha düşük mürekkeplilik sağlanmasına rağmen hamurun parlaklığında bir düşüş yaşanmıştır. Bunun ise daha sonradan yapılan bir ağartma işlemiyle giderildiği bildirilmiştir (Magnin ve ark., 2002).

Kâğıt endüstrisinin geri dönüşümünde sürekliliği sağlayabilmek adına özellikle yazı ve baskı kâğıtlarında mürekkep giderme hususunda farklı arayışlara gitmesi gerekliliğinden bahsedilmiştir. Bu iş için en iyi alternatif yolun ise biyolojik mürekkep giderme uygulamaları gösterilmektedir. Bu amaçla eski gazete kâğıtlarından mürekkebin uzaklaştırılmasında klasik kimyasallarının yerine enzim (selülaz) kullanıldığında kimyasallarla yapılan işlem sonuçlarına ya benzer ya da onlardan daha iyi sonuçlar verdiği bildirilmektedir. Burada enzim ile muamelede gerekli olan şeyin hamur süspansiyonu ile optimal temas süresini yakalamak olduğu bildirilmektedir. Bu sayede hem enerji tüketiminden tasarruf hem de yeniden hamurlaştırmada zamandan tasarruf sağlanacağı bildirilmiştir. Çalışmada eski gazete kâğıdı (40 g/m^2) kullanılmıştır. Bu gazete kâğıdı ise % 90 ağartılmış termo mekanik hamur ile magnezyum bisülfid (% 59 ISO) ve % 10 dolgu maddesinden oluşmuştur. Eski gazete kâğıdının basımı ofset metodu ile yapılmıştır.

Eski gazete kâğıdı üzerinde E1 ve E2 kodlu enzimler kullanılmıştır. Enzimler sırasıyla 0.5–2 saat işlem görmüşlerdir. Daha sonra da disintegratör de kesafetleri farklı iki eski gazete kâğıt hamuru işlem görmüş, bunların kuru lif ağırlıkları ise % 6 ve % 10 üzerinde olduğu bildirilmiştir. Çalışmada daha önceki literatürler baz alınarak enzim oranları % 0.05 ve 0.1 olarak eklenmiş. Fakat isten başarıya ulaşamadığı bildirilmiştir. Daha sonra ise enzim katılım oranlarını artırım yoluna gidilerek E1 ve E2 enzimleri sırasıyla kâğıt süspansiyonuna kuru ağırlık olarak % 0.75–2.25 arası kesafette eklenmiştir.

Çizelge 2.1 Farklı enzim uygulaması ile mürekkep giderme etkinliklerinin belirlenmesi

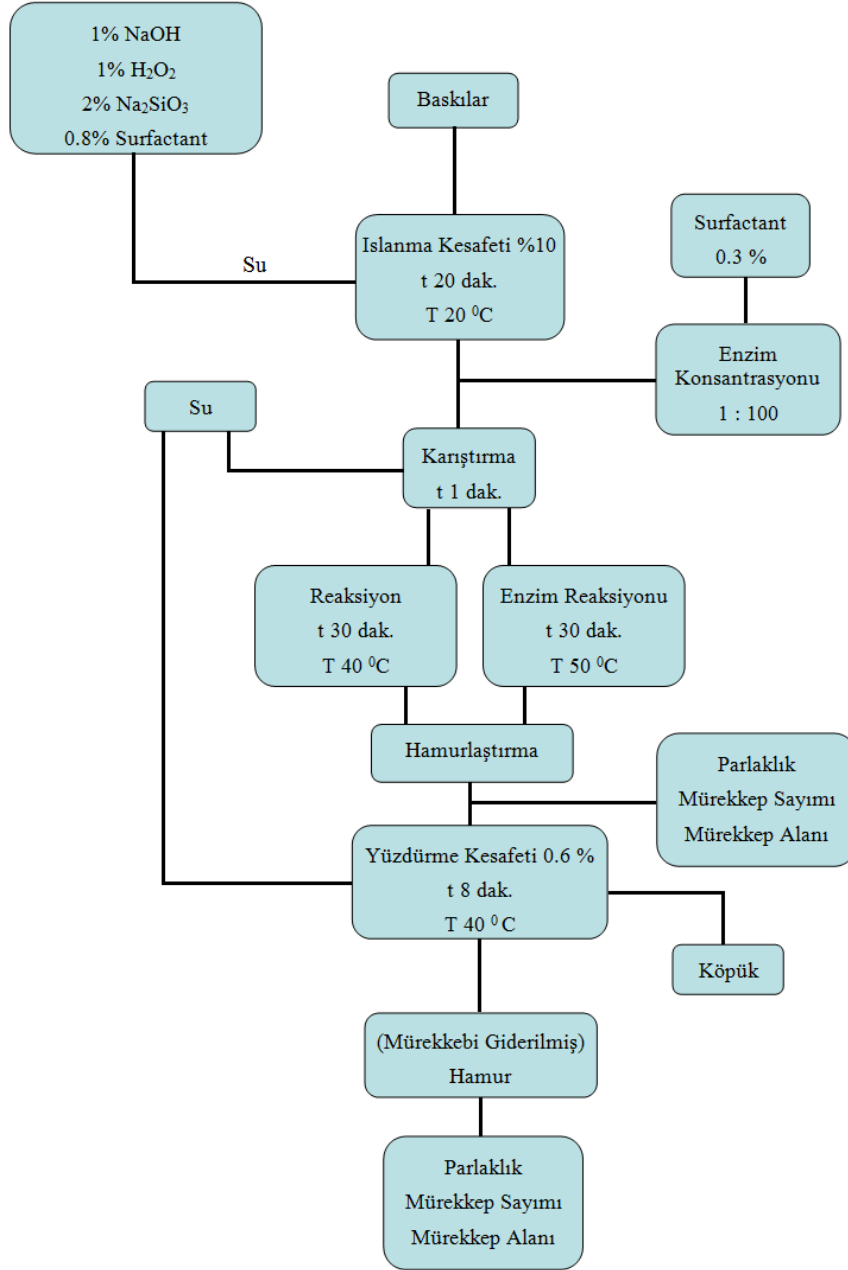
Lif Kesafeti	Süre	E1 %			E2 %		
		0	0.75	2.25	0	0.75	2.25
6	30	65.2	79.4	76	65.2	77.1	80.2
6	120	67.2	79.4	78.4	67.7	77.3	79.6
10	30	74.2	76.1	81.8	74.2	79.6	82.1
10	120	80.4	81.9	84.5	80.4	80.9	85.1

Çalışma sonunda ise enzim uygulaması ile mürekkep uzaklaşmasının iyileştirildiği (Çizelge 2.1) ve kullanılan farklı enzim tiplerinin geleneksel mürekkep gidermeye alternatif olacağı bildirilmiştir (Pleach ve ark., 2003).

Fotokopi ve lazer baskılı atık ofis kâğıtları üzerinde gazyağı (yumuşatıcı ve zayıflatıcı toner ajanı olarak) kullanımının etkileri araştırılmıştır. Çalışmada önce sodyum hidroksit kullanılarak geleneksel yöntem altında, toner % 3,8 oranında kâğıttan uzaklaştırılmıştır. Bu oran daha sonra % 1 gazyağı emülsiyonu kullanarak % 80,1'e ve sulandırılmamış gazyağı kullanılarak % 98,1'e yükseltilmiştir. Burada kalan % 2 lik kısmın gazyağı muamelesinden sonra lif üzerinde kalan toner parçacıkları olduğu bildirilmektedir. Kalıntı tonerin de bu miktara katılması ile çözünmenin % 100 ulaşacağı bildirilmiştir. Bu durumun nedeni olarak gazyağı emülsiyonunun dağıtıcı ajan olarak yüzey aktif maddesi gibi kullanımı, tonerin serbest kalmasını azalttığı gösterilmiştir. Çalışma sonunda ise, gazyağı muamelesi öncesinde sodyum hidroksit muamelesinin tonerin serbest kalmasını büyük ölçüde artıran önemli bir işlem basamağı olduğu bildirilmiştir (Oki ve ark., 2003).

Sıvı ve toz tonerlere yapılan dijital baskı üzerinde kimyasal ve enzimatik yolla mürekkep giderme denemeleri yapılmıştır. Kullanılan enzim mantar Humicola insolens fermentasyon ürünü olduğu bildirilmiştir. Bu ise etoksile yağ asitlerine dayalı iyonik olmayan yüzey aktif madde ilavesi ile kullanılmıştır. Çalışmada uygulanan işlem akışı ise aşağıda Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Atık kâğıdın geri dönüşüm sürecinde mürekkep uzaklaştırma etkinliğinin; baskı koşulları, baskı teknikleri, hammaddeye ve mürekkebin özelliklerine bağlı olduğu bildirilmiştir. Kimyasal yolla yüzdürme ile mürekkep giderme işlemleri bazı mürekkepler için verimli olmadığı bildirilmiştir. Bunların ise; su bazlı flekso mürekkepleri, UV mürekkepleri, bazı tonerler, elektronik ve dijital baskılarda olduğu bildirilmiştir. Enzimlerin ise bu amaç doğrultusunda kimyasal mürekkep gidermeye alternatif olabileceği söylenmiştir. Çalışma sonunda ise enzimatik muamele ile parlaklık ve

mürekkep uzaklaştırma etkinliğinin iyileştiğini ancak üretilen el kâğıtlarının mekaniksel özelliklerinde ise biraz azalmanın yaşandığı bildirilmiştir (Bolanca ve ark., 2004).



Şekil 2.1 Mürekkep giderme işlem akış şeması

Karışık atık ofis kâğıt ve fotokopi kâğıtları üzerinde mürekkep uzaklaştırılma denemeleri yapılmıştır. Burada ise kimyasal yolla mürekkep gidermeye karşı enzimatik yol denenmiştir. Liflerden mürekkebi uzaklaştırmak için bir kaç enzimatik uygulama yapılmıştır. Mürekkep giderme sonuçları görüntü analizi ve standart hamur ve kâğıt karakteristik uygulama aşamalarında değerlendirilmiştir. Liflerden mürekkebin uzaklaştırılmasında mürekkebin boyutunun önemli olduğu vurgulanmış ve buna göre de

metodun seçilmesi gerekliliğinden bahsedilmiştir. Mürekkep giderme işleminde, küçük mürekkep parçacıklarının uzaklaşması için yıkama metodunun, büyük mürekkep partiküllerinin uzaklaşması içinde yüzdürme hücresinin kullanılması gerektiği üzerinde durulmuştur. Çalışmada endoglukanaz, selüloz ve ksilaz enzimleri kullanılmıştır. Yaklaşık 25 gram tam kuru hamur, disintegratörde 10 dk açılmıştır. Takip eden diğer parametrelerde ise işlem süresi 30 dk, % 11 kesafette hamur, pH 7 ve sıcaklık 50 °C de yavaş karıştırma yapılmıştır. Daha sonra da enzim eklemesi yapılmıştır. Enzim hazırlanırken süspansiyonda sulandırma (toplam reaksiyon hacminin % 10 kadar) yapılmıştır. Bu sayede en iyi dağılım sağlanmıştır. Takip eden diğer işlemlerde ise % 2 NaOH, %2 Na₂SiO₃ dozajlaması yapılmıştır. Yüzdürme hücresindeki değişkenler ise % 0.6 kesafette hamur, oda sıcaklığında ve 1.141 hava/dk ile denemeler yapılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde ise enzimatik muamelenin karışık atık kâğıdı ve fotokopi kâğıtlarından mürekkebi uzaklaştırmak için geleneksel olarak kullanılan kimyasal yolla mürekkep gidermeye rakip olacağı bildirilmiştir. Fakat uygulamada her bir kâğıt için enzimatik ön işlemin yapılması gerekliliği bildirilmiştir. Ayrıca enzim seçerken son ürün dikkate alındığında doğru enzimin seçilmesi gerekliliğinden bahsedilmiştir (Pala ve ark., 2004).

Kâğıt ve kâğıt hamur endüstrisi başta olmak üzere ve diğer endüstri kuruluşlarında enzim kullanımının öneminden bahsedilmiştir. Bu konuyla ilgili olarak kâğıt hamuru ve kâğıt üretim işlemleri ve ürünlerinde enzim uygulamaları küresel ilgi kazandığı bildirilmektedir. Bu uygulamalardan birkaçının ise; atık kâğıttaki mürekkep giderme, drenajın ve ağartma hamuru artırılması ve lif özelliklerini değiştirilmesi olarak söylenmiştir. Bunların ise çoğunun endüstriyel düzeyde kullanıldığını fakat geliştirilmesi ile daha ileriye gidilebileceği söylenmiştir. Enzimlerin ticari ölçekte üretildiğini ve nispeten de düşük fiyatlı olduğu bildirilmiştir. Ayrıca devamlı bir enzim muamelesi yapılması durumunda ise enzim eyleminin verimliliğinin artırılmasının büyük bir araştırma ve bilgi gerektirdiği bildirilmektedir (Spiridon ve ark., 2004).

Yüzdürme ile mürekkep gidermedeki önemli parametreler ile işlemin yüzey kimyasal etkisi özetleniyor. Yapılan ön çalışmalarda yüzdürme işlemi öncesinde yapılan hamurlaştırma boyunca liflerdeki mürekkep parçacıklarını uzaklaştırmak için pH ve sıcaklık artırım ayarlaması yapılmış, fakat bu durum yüzdürme verimliliğini artırmak veya azaltmak adına pek bir fikir edinilememiştir. Artan sıcaklık ve pH'ın yüzdürme hücresindeki hava kabarcıkları ve mürekkep parçacıkları arasındaki çekim verimliliğinde azalma nedeniyle yüzdürme işleminin gecikmesine sebep olabileceği söylenmektedir.

Buna ek olarak, mürekkep parçacığının büyüklüğü, şekli ve pürüzlülüğü, kabarcık/parçacık yakalama mekanizmasını etkileyebileceğini bildirmektedir. Bunun nedeni olarak ta, kabarcık frekans ve kabarcık boyutu, yüzey gerilimi (köpüğün şekli ve konsantrasyonu) tarafından etkilenebileceğini söylenmektedir. Farklı gazlar ile yapılan (hava yerine oksijen ve azot) testlerinde ise, lifin optik ve mekaniksel özelliklerinde önemli kazanımlar olmadığı bulunmuştur. Çalışmada kullanılan yüksek zincir uzunluklu yağ asitleri daha az köpük oluşturmuştur. Bu durum kısa liflerde bir iyileşme sağlamıştır. Yağ asidi yüzdürme hücresine kalsiyum sabunu katılımı ile kabarcık/mürekkep parçacık yakalama işlemi olup ardından ise bir karışık yakalama mekanizması meydana gelmiştir. Optimum yüzdürme işlemindeki fazla yağ asidi ise, yüzey gerilimi ve kalsiyum seviyelerini azaltmıştır. Düşük kalsiyum seviyesi düşük stok kaybı vermiştir. Çalışmada, pH'nın potansiyel zeta üzerindeki etkisinde pH 6 iken potansiyel zeta -25Mv, pH 10 iken de -50 Mv olarak belirlenmiştir. Yüksek pH hava kabarcığı oluşumunu zora soktuğunu ve fatty asit ve diğer kimyasalların çözünürlüklerini de etkilediğini bildirmektedirler. Yüzdürme hücresinde mürekkep giderme işleminde pH'ın optimum 8-10 olduğunu, mürekkep partikül boyutunun ise yüzdürmede çoğunlukla hidrofobik kirlilikler ve mürekkep partikülleri için 20-300 µm olduğunu fakat bu aralığın ise eklenen kimyasallar ve mürekkep tiplerine göre de değişebileceğini bildirmişlerdir. Hava kabarcık boyutu ise kapiler borunun çapına, hava akışına ve hamur akışı ve sıvının yüzey gerilimine bağlı olduğu bildirilmiştir. Hava kabarcık boyutunun mürekkebi giderilmiş hamurun kimyasından da etkileneceği bildirilmiştir. Ayrıca işlem suyunda Ca^{+2} iyonunun fazlalığı mürekkep gidermeyi olumsuz etkilediğini, bunun ise stok kaybına neden olduğunu, bunun içinde mürekkep giderme boyunca fatty asit kullanımının sınırlandırılması gerektiği bildirilmiştir. Bu durum mürekkebi giderilmiş lifin kalitesini düşürdüğünü, çözüm olarak ta iyonik olmayan kimyasallar kullanılması gerektiği üzerinde durulmaktadır. Ticari olarak fatty asiti sabunun yeniden hamurlaştırmada liflerden mürekkebi sökmede etkili olduğu bildirilmiştir. Fabrikalarda genellikle % 20 konsantrasyon da sıvı sabun hazırlanarak kullanıldığını bunun kısa zincir yapısından dolayı bol köpük oluşturduğunu fakat mürekkep gidermeyi azalttığı da bildirilmiştir. Fabrikaların daha verimli çalışabilmesi için farklı tiplerde surfaktan birleşimleri ile pH, sıcaklık yüzey gerilimi kalsiyum seviyesi hava kabarcık boyutu mürekkep parçacık boyutu, kirli köpük vs ile çalışılması ile kendileri için en uygun toplayıcı surfaktanları seçebileceği de bildirilmiştir. Ayrıca İyonik olmayan sentetik surfaktanlar ile yapılan yüzdürme işleminde % 0.1 ve 0.25 konsantrasyonda yüksek parlaklık ve düşük kirlilik verdiği de belirtilmiştir (Theander ve ark., 2004).

Gazetelerde kullanılan baskı flekso mürekkepleri artan kullanımı, geri dönüşüm için endişeleri artırdığından bahsedilmiştir. Bu yöndeki endişeleri azaltmak için eski gazete kâğıdı üzerindeki (ONP) flexographically baskı miktarları düşük tutulması gerektiği bildirilmiştir. Bunun için yapılan çalışmada % 30 oranında ofset mürekkep içeren eski gazete kâğıdı, % 40 oranında flexo mürekkep içeren eski gazete kâğıdı ve % 30 oranında eski magazin kâğıdı kullanılmıştır. Çalışmada atık kâğıtlar 2x2 cm ebadında kesilerek liflendirilmiştir. Hamurlaştırma işlemi % 6 kesafette ve 180 gram tam kuru hamur üzerinden yapılmıştır. Düşük hızda 2 dk hamurlaştırma yapılmıştır. Sıcaklık 40 °C'de tutulmuştur. İki aşamalı yüzdürme işlemi yapılmıştır. 6 lt kapasiteli yüzdürme hücresi kullanılmıştır. Yüzdürme işlemi 1200 devir /dk da 5 dk süreyle yapılmıştır. Kesafet % 1 olarak ayarlanmıştır. Ph 9,5 tutulmuştur. Çalışmada toplayıcı olarak kullanılan lignosulfon veya phosphoric acid ester kimyasallarının mürekkep giderme üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı kaydedilmiştir. Etkinliği ise Surfactantların kullanımında görülmüştür. Hatta hidrojen peroksit kullanılmadan bile, yüzdürme işleminin her bir aşamasında dahi ürünün parlaklığında artışlar kaydedildiği bildirilmiştir (Josephson ve ark., 2005).

Atık ofis kâğıtlarından (fotokopi, mürekkep püskürtmeli ve lazer baskılı) mürekkebi uzaklaştırmanın zorluğundan bahsedilmiştir. Bu atık kâğıtlar üzerindeki mürekkebin uzaklaştırılmasında çeşitli biyolojik yöntemler denenmiştir. Bunun içinde bir deniz bakterisinden elde edilen enzim (amilaz, lipaz) ile mürekkep püskürtmeli baskılı atık kâğıt hamuru üzerinde mürekkep parçacıklarını uzaklaştırma ve renk giderilmesi çalışılmıştır. Mürekkep gideme işlemi sonrasında püskürtmeli baskılı hamurlardaki parlaklık sonuçlarında kontrol hamuru % 20,3 iken, enzim muamelesi ile % 50,3 çıkmıştır.

Çizelge 2.2 Farklı enzimler ile farklı konsantrasyon ve sıcaklıktaki hamur parlaklıkları

	Amilaz (%)	Lipaz (%)	Amilaz-Lipaz (%)
Hamur Konsantrasyonu % 3 Sıcaklık 30 °C	50.1	66.2	56.7
Hamur Konsantrasyonu % 6 Sıcaklık 30 °C	22	47.3	56.1
Hamur Konsantrasyonu % 9 Sıcaklık 30 °C	15.9	47.6	55.2
Hamur Konsantrasyonu % 3 Sıcaklık 37 °C	21.7	57.7	52.6

Çalışma sonunda bu enzimler ile hamurdaki renk giderimi %35–40 oranında azalma görülmüştür. Amilaz ve lipaz enzimlerinin mürekkep püskürtmeli baskılı atık kâğıtları üzerinde etkili bir şekilde mürekkebin çözüldüğü bildirilmiştir. Farklı enzimler ile farklı konsantrasyon ve sıcaklıktaki hamur parlaklıklarında muamelesiz hamur % 10.6 iken

amilaz, lipaz ve bu enzimlerin birlikteliği ile yapılan muamelelerde hamurlara ait parlaklık indeksleri Çizelge 2.2'deki gibi verilmiştir (Mohandass ve ark., 2005).

İndigo baskı sistemi tarafından üretilmiş baskı kâğıtlarındaki mürekkep giderme zorluklarından bahsedilmiştir. Çalışmada yüksek yoğunluktaki ultra sesler kullanılmıştır. Bu sesler hem indigo dijital baskı kâğıtlarından mürekkebi uzaklaştırmak için hem de mürekkep parçacık çapını küçültmek için kullanılmıştır. Yapılan bu işlemler mürekkep giderme fabrikalarında kullanılan yüzdürme işlemiyle de uyumlu olduğu bildirilmektedir. Ayrıca bu çalışmada sıcaklık ve güç yoğunluğunun etkisi de araştırılmış ve her iki faktöründe parçacık büyüklüğü ve mürekkep parçacık dağılımında önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Çalışmada mürekkebin % 100'e yakınının uzaklaştırılmasının ultrasesler ve yıkama etkisiyle başarıldığı da bildirilmiştir. Ayrıca çalışma sonucunda dağılma ve parçacık büyüklüğünün azaltılması işleminde ultrases ve yıkama işlemi ile 'indigo dijital baskı kâğıtları üzerinde mürekkep giderme ve bu kâğıtların geri dönüşümünün çok zor olmayacağı' fikrine varılmıştır (Fricker ve ark., 2006).

Enzim teknolojisinin giderek gelişmesi ile 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 ve ark., 2006).

Tekstil ve kâğıt sektörü için endüstriyel önemi olan çeşitli enzimler ve uygulama alanlarından bahsedilmiştir. Enzim muamelesinin, kimyasal muameleye nazaran liflere daha az zarar verdiğini ve çevreye daha dost olduğundan bahsedilmiştir. Enzimatik işlemlerin bazılarının ise, son zamanlarda ticari önem kazanmış olduğu ve bu konudaki gelişmelerin daha da ilerlediği söylenmiştir. Enzimatik uygulama alanlarına gelince, malzemelerde yüzey değişiklikleri oksidatif veya hidrolitik enzimler tarafından başarılabileceği bildirilmiştir. Oksidatif enzimler ile yapılan uygulamalarda; kâğıt ve hamur modifikasyonu için lakkazlar, tekstil liflerinin uygulamalarında lakkazlar, hamur uygulamaları için peroksidaz ,tekstil için substratın glukoz oksidase ağartmasında kullanılmıştır. Hydrolase için yapılan uygulamalar ise, kâğıt ve hamur uygulamaları için ksilazlar kullanılmıştır. Sonuç olarak, enzimlerin tekstil ve orman ürünleri sanayi için değerli olduğunu ve sonuçta hem kaliteyi hem de maliyeti düşürerek, ekonomik yapı iyileştirerek yeni bir ürün sağladığı bildirilmiştir. Ayrıca kâğıt ve hamur endüstrileri gibi endüstrilerde yeni teknolojilere büyük paralar yatırıldığını hâlbuki bu yeni enzim teknoloji ile hemen hemen aynı teknolojiyi daha ucuza başarılabileceğini ve yeni teknolojilere

geçmesini düşünenler için yatırım yapılabilecek bir alan olduğu da bildirilmiştir (Kenealy ve ark., 2006).

Laboratuar ölçeğinde karışık atık kâğıtlar üzerinde mürekkep giderme işlemi çalışılmıştır. Ön yıkama ve karıştırmanın mürekkep gidermeye olan etkisi incelenmiştir. Çalışmada önceden hamuru yıkamanın mürekkep giderme işlemini iyileştirdiği bildirilmektedir. Ayrıca hamur muamelesi esnasında yapılan şartlarda mürekkep parçacık özelliklerinin değiştirilmesi ve mürekkep giderme mekanizmasını, kâğıt hamurunu ve kâğıt özelliklerini etkileyebileceği söylenmektedir. Çalışma sonunda üretilen el kâğıtlarının patlama ve çekme mukavemetleri artarken yırtılma dirençleri azaltmıştır. Ayrıca NaOH katılımı ile de mürekkep uzaklaşma etkinliğinin arttığı bildirilmiştir (Pala ve ark., 2006).

Ofis kâğıtlarının geri dönüşümü sırasında etkili mürekkep giderilmesi için geleneksel metotların değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada fotokopilerden tonerlere olduğu gibi mürekkebin zor uzaklaştırıldığı durumlar için yeni teknikler, UV tarafından iyileştirilmiş mürekkep filmleri ve sıvı toner süspansiyonları veya elektro mürekkepler değerlendirilmiştir. Çalışmada yüksek yoğunluklu ultrasesler, kâğıt hamuruna uygulanmıştır. Bu işlemde, mürekkeplerin kâğıttan uzaklaşma etkisi ve mürekkep dağıtma büyüklüğünün ortaya çıkması amaçlanmıştır. Karışık atık ofis kâğıtlarındaki toneri uzaklaştırmak için geleneksel mürekkep giderme işlemine ek olarak 20 kHz lik ve 1.500 W. enerjili ultrasound kullanılmıştır. Hamur laboratuar disingnatöründe hazırlanmıştır. Çalışma nötr pH'da, 35–85 °C sıcaklık aralığındaki maruz kalma etkisi incelenmiştir. Daha sonrada Partikül boyut dağılımları görüntü analizinde ölçülmüştür. Çalışmada, sıcaklığın partikül boyutu üzerinde laboratuar disintegratöründeki yeniden liflendirmede çok az yada hiç etkisi olmadığını bulmuşlardır. Fakat sıcaklığın ultrasound üzerinde etkisinin olduğundan bahsedilmiştir. Bunu ise, sıcaklıkla birlikte lifler şişerek tonerin yumuşamasına katkı sağlar ve ultrasoundun çalışmasına da yardımcı olur diye bildirmişlerdir. Yüzdürme hücresinin tarif ederken, mürekkep partiküllerinin yüzdürme hücresinin içerisine püskürtülen hava kabarcıklarına tutunarak yüzeye çıkması ve oradan da alınması şeklinde yorumlanmıştır. Burada hava kabarcık boyutunu 50–150 µm arasında gösterilmiştir. Fakat yinede etkili mürekkep uzaklaştırmada hava kabarcık boyutuna karar verilmesi gerektiği üzerinde durulmuştur. Yüzdürme hücresinin verilen çok sayıda ki havanın ise hava kabarcığı ile mürekkep partiküllerinin çarpışma olasılığını artıracaklarını bunun ise süspansiyonda türbülansa sebep olup lif ile mürekkep arasında kargaşa sorununa neden olabileceği bildirilmiştir. Bu yüzden havanın düşük hacimde (hacimce % 20)

tutulması önerilmiştir. Su bazlı flexo mürekkeplerin yüzdürme ile uzaklaşmasının zor olduğunu çünkü sonradan yeniden hamurlaştırmada mürekkep boyutunun 0.2–1.0 µm arasında olduğunu ve yüzdürme hücresi için çok küçük partikül olduğundan bahsedilmiştir. Mürekkeplerin suyu sevdiğini fakat bir araya gelmesinin zor olduğunu ve hamur parlaklığında % 6–10 oranında bir kayba neden olacağından bahsedilmiştir. Sıcaklığın, tonerlerin parçacık boyutlarında önemli bir etkiye sahip olduğunu dolayısıyla da sıcaklığın artırılıp azaltılması ile de parçacık hacminde değişiklikler meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca kâğıt hamurunun ultra seslere maruz kalmasının sadece banyo işlemiyle mümkün olabileceğini de bildirmişlerdir. Gelecekteki gelişmelerin dairesel ultrasonik halkalar işbirliğiyle halkaların dâhil olduğu bir akış sisteminde kullanılabileceğini, pratikteki uygulamaların ise kâğıdın geri dönüşümü esnasında, ultrasonik yöntemle kimyasal kullanılmadan ofis kâğıtları üzerinde mürekkep giderme işlemi yapılabileceğini bildirmişlerdir (Fricker ve ark., 2007).

Atık kâğıtların yeniden hamurlaştırma, mürekkep giderme, ıslak parti, pres, baskı, kurutma ve depolanması işlemlerinde lifler üzerinde gerçekleşen bazı değişimleri incelemişlerdir. Bu değişikliklerin, kâğıdın geri dönüşümü sırasında yaş pres ve kurutmada hücre duvarlarının çökmesine ve açıklıklarının kapanmasına neden olduğu, hidrojen bağlarını etkileyerek selülozun kristal yapısını artırdığı bildirilmiştir. Lifler tekrar ıslatıldığında ise, hücre duvarlarının çökmesi ve açıklıklarının kapanmasıyla oluşan artan sayıdaki hidrojen bağları lifteki boşlukların tekrar açılmasını önleyerek, selüloz liflerinin şişmesini engellemektedir. Bu olay lifler arasında oluşacak bağları ve dolayısıyla da kâğıdında direnç özelliklerini etkilediğini bildirmişlerdir. Aynı zamanda liflerdeki bu çökme olayı liflerin elastikiyetini ciddi derecede azaltmaktadır (Hubbe ve ark., 2007).

Laboratuar ölçeğinde enzim ile mürekkep giderme işlemi yapılmıştır. Bu işlem için selülaz ve hemiselülaz ve lipaz olmak üzere üç ticari enzim kullanılarak etkili bir metot geliştirilmiştir. Metot da, enzimler kullanılmadan önce 4 °C’de saklanmıştır. Atık kâğıtlar (A4 boyutunda ve 70 g/cm²) yerel olarak üretilen ve her sayfanın bir tarafına ortalama % 80’lik bir alana lazer baskılı tonerler ile baskı yapılmıştır. Mürekkep giderme şartlarında; hamurlaşma kesafeti % 1 (w/v), hamurlaşma zamanı 1 dk, sıcaklık 50 °C, pH 3.5, karıştırma oranı 60 rpm, hamur yoğunluğu % 4 (w/v), her bir enzim için yoğunluğu 2.5 U/g, hava kurusu hamur ve enzim oranları ise 1:1 olarak belirlenmiştir. Mürekkep giderme etkinliği yüzdürme sistemi kullanılması ile mürekkep giderme etkinliği % 95,2 bulunmuştur. Yüzdürme hücresinde pH 6, konsanrasyon % 0,5 (w/w), hava akış oranı 10.

L/min, sıcaklık 45 °C ve yüzdürme işlemi 15 dk olarak belirlenmiştir. Lazer baskılı atık kâğıtlar üzerinde yapılan farklı enzimlerin farklı kombinasyonları ile bunların mürekkep giderme etkinlik ölçüm sonuçları ise; maksimum mürekkep giderme etkinliği selülaz-hemiselülazın birlikte kullanımı ile yaklaşık % 73 bulmuştur. Selulaz-hemiselülaz-lipazın birlikte kullanımı ile mürekkep giderme etkinliği %55–56 olmuştur. Diğer enzim kullanımı ve sonuçlarında ise mürekkep giderme etkinliği % 50 den daha az olmuştur. Enzimatik işlemin gelişmesiyle mürekkebi giderilmiş ticari kâğıtlarda bu işlemin etkinliği daha da tavsiye edildiği de bildirilmektedir (Lee ve ark., 2007).

Laboratuar ortamında atık kâğıtlar üzerinde yapılan mürekkep giderme etkinlik derecelerinin belirlenmesi amacıyla; görüntü analizi, ERIC ve ISO parlaklık ölçüm denemeleri yapılmıştır. Bu amaçla çalışmada karışık atık kâğıt, karışık ofis kâğıdı, mürekkebi giderilmiş karışık ofis kâğıdı, lazer baskı kâğıdı, mürekkep püskürtmeli ve fotokopi baskılı kâğıt örnekleri kullanılmıştır. Mürekkep giderme işlemi sonrasında kalan mürekkep parçacıklarının ölçümünün zor olduğunu bunun için sonuçların kullanılan metodolojiye bağlı olarak değiştiği bildirilmiştir. Mürekkep giderme etkinliği her test yöntemine göre farklı şekillerde ölçülmüştür. Kullanılan kâğıt ve hamur örneklerinde bu üç teknik arasında uyum sağlanmış ve mürekkep partikül dağılım analizlerin den benzer değerler olarak ölçülmüştür. Çalışma sonunda ise görüntü analizinin en güvenilir metot olduğu bulunmuştur (Pala ve ark., 2007).

Beyaz muhasebe defterlerine ultrasonik mürekkep giderme işlemi uygulamıştır. Ultrasonik muamele ile klasik kâğıt hamuru ve beyaz muhasebe kâğıdı karşılaştırılarak, mürekkep tane boyutu ve mürekkep uzaklaştırma katsayılarına bakılmıştır. Ayrıca enerji tüketimi, kâğıdın fiziksel ve atık özellikleri de kaydedilmiştir. Ultrasonik muamele, laboratuar şartlarında laborator ultrasonikatör tipi prob (sonic dismembrator, model 550, 20 kHz, 550 W) ile yapılmıştır. Ultrasonik yöntem ile geleneksel yöntem karşılaştırılmıştır. Bunlarda ise enerji tüketimi ve kirli atık suya bakılmıştır. Yapılan çalışmada geleneksel hamurlaştırma, ultrasonik muamele şartları, mürekkep giderme etkinliği ve hamurun parlaklık sonuçları ise çizelgelerde (Çizelge 2.3;2.4;2.5;2.6) gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.3 Geleneksel 1 ve geleneksel 2 hamurlaştırma şartları

Metot	NaOH %	Surfaktan %	Hidrojen Peroksit %	Sodyum Silikat %	DTPA %	Kesafet %	Sıcaklık °C	Süre dk
1	2	1	1	2	0.2	5	50	20
2	3	1	1	2	0.2	5	50	20

Çizelge 2.4 Ultrasonik muamele şartları

Metot	pH	Surfaktan %	Kesafet %	Sıcaklık °C	Süre dk
Ultrasonik 1	7	1	1	50	10
Ultrasonik 2	9	1	1	50	10

Çizelge 2.5 Mürekkep giderme etkinliği

Metot	Mürekkep giderme etkinliği (%)
Geleneksel 1	81
Geleneksel 2	85
Ultrasonik 1	89
Ultrasonik 2	95

Çizelge 2.6 Hamur parlaklığı

Metot	Parlaklık (%)
Geleneksel 1	78.2
Geleneksel 2	79.6
Ultrasonik 1	78.8
Ultrasonik 2	80.6

Beyaz muhasebe kâğıdına uygulanan ultrasonic muamele sonucunda mürekkep dağılım boyutunun yüzdürme yöntemi için uygun olduğu bulunmuştur. Hamurun niteliği ve etkili bir şekilde mürekkebin uzaklaştırılmasının, ultrasonik mürekkep giderme ile geliştirilebildiği söylenmiştir. Ultrasonik mürekkep giderme ile mürekkep giderme etkinliği, parlaklık, kırılma uzunluğu ve atık su kalitesi iyileştirilmiştir. Ayrıca ultrasonik mürekkep giderme sisteminde optimizasyon sağlanılarak, ilerde rekabet gücünün daha da artacağı umulmaktadır (Won, 2007).

Geçmişte nötr mürekkep giderme üzerine çalışmalar yapıldığını, günümüzde ise baskılı atık kağıtların hem ekonomik hem de çevreye daha duyarlı olabilmesi için bu konuda daha fazla araştırma yapılması gerekliliğinden bahsedilmiştir. Çalışmada nötr koşullar altında yapılan surfaktanlar ve enzimler vasıtasıyla alkali kimyasallar yerine geçen yağ bazlı maddeler incelenmiştir. Ayrıca kâğıt türleri ve mürekkepli baskılarda (kopya kâğıdı, kuru toiler Xerox, gazete kâğıdı) mürekkep giderme davranışları incelenip buradaki mürekkep ve külün uzaklaştırılmasına ve yüzdürme kayıplarına bakılmıştır. Burada farklı nötr mürekkep giderme metotlarının (surfaktan, surfaktan /amilaz, surfaktan /selulaz ve surfaktan /amilaz /selulaz) verimliliği, standart alkali mürekkep giderme ile karşılaştırılmıştır. Enzim muamelesinin en önemli etkinliğinin bütün baskı türlerinde yüzdürme kayıplarının azalması olarak açıklanmıştır. Çalışmada yağ bazlı surfaktan /amilaz /selulaz muamelesi ile nötr enzim mürekkep giderme yöntemi, tonerli baskılı

mürekkep giderme uygulanan geleneksel alkali metodundan daha iyi olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda bu metot çevresel kirliliğin azalmasına da katkı sağladığı bildirilmiştir. Çalışma sonunda ise nötr enzim mürekkep giderme işlemi çevresel etkilerin azaltması ile geleneksel mürekkep gidermeye alternatif bir kaynak olarak gösterildiği bildirilmiştir (Bobu ve ark., 2008).

Mikrobiyal enzimlerin faydaları ve kimyasal işlemlere göre avantajlarını detaylı olarak değerlendirmişlerdir. Enzim kullanımının, zararlı kimyasalların yerine en iyi bir alternatif kaynağı ve çevre dostu olduğunu bildirmişlerdir (Dhiman ve ark., 2008).

Enzim ile ağartma uygulaması, saha kontrolü, yapışma kontrolü mürekkep giderme ve liflendirme denemeleri de yapılmıştır. Enzim için en iyi hazır teknoloji olarak bahsedilmiştir. Hemen hemen yapılan tüm enzim uygulama işlemlerinde olumlu gelişmeler gösterildiği ve enzimatik uygulamalar ile çevreye olumlu katkı sağlandığı bildirilmiştir. Geleneksel mürekkep giderme işlemlerinde geniş miktarlarda kullanılan NaOH, Na₂SO₃ ve H₂O₂ yerine enzimin daha iyi bir alternatif olacağı söylenmiştir. Liflerden mürekkebin uzaklaştırılmasında selüloz enziminin bu iş için kolaylık sağladığı, ayrıca selüloz uygulaması ile bu işlem için gerekli kimyasal miktarında da düşüş meydana getirdiği bildirilmiştir. Çalışma sonunda ise 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 bildirilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, 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. Genel bir ifade olarak ta, yapılacak aynı tür işlemler için enzim uygulamalarında kimyasal uygulamalara nazaran daha düşük enerji gerektiği söylenmiştir. Sonuç olarak kâğıt ve hamur sektöründe yapılacak enzimatik uygulamalar ile elde edilebilir çevresel gelişmeler umut verici olduğunu ve ekonomik yönde de potansiyel fırsatlar sunan doğal bir kaynak olarak gösterilmiştir. Ayrıca Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü (IPPC) birimi ile Avrupa Yönergesi çerçevesinde "Mevcut En İyi Teknoloji olan ve çevreye de olumlu katkısı olan enzim uygulamalarına daha fazla önem verilmelidir diye de tavsiye edilmektedir (Skals ve ark., 2008).

Karışık atık kâğıt (% 70 dergi ve % 30 / lazer baskı kâğıt) üzerinde mürekkep giderme işlemi yapılmıştır. Ayrıca 20 farklı mantar türünden içerisinde, *Aspergillus* sp.

AMA, *Aspergillus* AN1 ve *Myceliophthora fergusii* T4I seçilerek bu mantarların hidrolizinden farklı enzimler (Endoglucanases, beta-glukozidaz, Fpase ve Ksilanazlar) üretilmiştir. Daha sonrada üretilen bu enzimlerin mürekkep giderme etkinliğine bakılmıştır. Çalışma sonunda ise el kâğıtlarının parlaklık, çekme direnci ve yırtılma indeksinin iyileştiği bildirilmiştir (Soni ve ark., 2008).

Çalışmada yeni eski magazin dergileri (OMG) ile hem doğal hem de suni olarak yaşlandırılmış eski gazete (ONP) kâğıtları 7:3 oranında karıştırılmış daha sonrada bunlar üzerinde mürekkep giderme etkinliğine bakılmıştır. Bunlar taze, eski ve bunların karımı ile oluşturulmuş selülozlardır. Ayrıca çalışmada ticari sellülaz kullanılmıştır. Enzim 3 saat inkübatörde bekletilerek yeniden hamurlaştırma aşamasında hamura eklenmiştir. Enzim muamelesi ile ONP ve OMG dan önemli bir miktarda mürekkep uzaklaşmıştır. Ancak selülaz ile mürekkep giderme işlemi diğer sülfite veya alkali mürekkep giderme kimyasallarıyla kıyaslandığında daha az etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca daha az mürekkep giderme hassasiyetine bakıldığında bu durum ya sülfite ya da alkali kimyasalları kullanılarak tekrar incelenmiştir. Sülfite kimyası ile enzimlerin birleştirilmesinin de önemli bir şekilde mürekkep giderme de gelişme sağlanmıştır. Ayrıca nötr pH da eski gazete kâğıtlarının etkin mürekkep gidermeye ulaşmak için potansiyel bir strateji sağladığı bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2008).

Ksilanaz muamelesinin hidrojen peroksit ağartması üzerinde pozitif bir etkisinin olduğu bildirilmiştir (Cill ve ark., 2009).

Sıcaklığın ultrasound destekli mürekkep uzaklaştırma işlemine olan etkisi araştırılmıştır. Beyaz ofis kâğıdı siyah mürekkep içerisinde eşit olarak ısıtılmıştır. Kâğıt 75 °C de sabit ağırlığa ulaşınca kadar kurutulduktan sonra mürekkep uzaklaştırılma işlemi değişen koşullar altında denenmiştir. Çalışmada 750 W çıkışlı ve 20 kHz sonik probu kullanılmıştır. Deneyler sıcaklık kontrollü bir su banyosunda yapılmıştır. nitrik asit ve iyonсуsu su kullanılmıştır. Beyaz ofis kâğıtları ise her bir kenarı 2 cm olacak şekilde kesilerek 75 °C fırında bir gece değişmez kuru ağırlığa gelene kadar bekletilmiştir. Kâğıt daha sonra 15 dk eşit mürekkep emdirilerek 75 °C fırında bir gece değişmez kuru ağırlığa gelene kadar bekletilmiş ve tartılmıştır. Ortalama mürekkep yüklenmesi ise $(4,7 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ dir. Daha sonrada kâğıt kareler hava almayan plastik bir buzdolabı çantada muhafaza edilmiştir. 100 ml iyonсуsu suya sonoreaktör konularak (15–45 °C) bir su banyosuna konulmuştur. Sono reaktördeki su istenen sıcaklığa ulaşınca kare kesilen kâğıtlar eklenmeye başlanmıştır. Deney sonunda reaksiyon karışımı 10 kat seyreltilerek,

iyonsuz su ve süzüntü UV spektroskopi ile analiz edilmiştir. Kalıntı kâğıt ise gece oda sıcaklığında kurutularak fotoğrafları çekilerek parlaklığı ölçülmüştür. Mürekkep ise 4 mg olarak 100 ml iyonsuz su ile seyreltilerek sonoreactorde 35 °C de 60 dk işlem görmüştür. Örneklemeler ise önce 5 dk süreyle her dk bir yapılmış, sonra da 25 ve 60 dk için her 5 dk da bir yapılmıştır. Daha sonrada örnekler süzülerek iyonsuz su ile 10 kat seyreltilme yapılmış ve solüsyon UV spektroskopi ile analiz edildiği bildirilmiştir. Sonuçlar kâğıdın parlaklık derecesinin ölçülmesi ve su fazı emilimi dikkate alınarak UV-vis de değerlendirilmiştir. Dağıtma işlemi kâğıdın parlaklığını artırmak için 15–45 °C (optimum 35 °C) gözlenmiştir. Ayrıca UV spektrumları sulu fazın kâğıttan sökülen mürekkebin kimyasal yapısının değişimine yönelik kanıtlarının da olduğunu bildirmektedir. Bu kanıtlar ise şu hipoteze dayandırılmıştır; Kâğıt üzerinde bulunan ve ses bozunmasına karşı hassas olan mürekkep kâğıttan uzaklaşmaya meyillidir. Olası bir yaklaşım da ise, mürekkebin metal bağlayıcı kısmı kâğıdın üzerine emildiği ve organik kısmının ise uzaklaştırılacağı söylenmektedir. Dağıtmanın etkisi ile kimyasal yapı değişkenlik göstermektedir. Ayrıca İndükleyici çift plazma analizinde, kâğıdın tekrar mürekkeplenme işleminde metal bağlayıcı bileşiklerin kâğıt tarafından emildiği ve sadece su fazında organik kısmın uzaklaşabildiğini doğrulamak için kullanılacağı da bildirilmiştir (Gaquere-Parker ve ark., 2009).

Mürekkep giderme işleminde ultrasonik ile mürekkep giderme teknolojisi denenmiştir. Bu sayede UV radyasyon ve enzimatik yöntemler ile HP lazer baskı kâğıdının da mürekkep giderme işlemine girmiştir. Buradaki amaç çevrenin daha iyi korunması için alkali kullanımını kaldırmak ya da bu tüketimi azaltmaktır (Sui ve ark., 2009).

Selüloz, amilaz ve lipaz enziminin birlikte kullanımının mürekkep giderme işlemi üzerindeki etkileri kıyaslanmış ve selüloz, amilaz ve bunların birleşiminin mürekkep giderme verimliliği en iyi bulunmuştur. Ayrıca hamur parlaklığında ise % 12 ye varan bir artış sağlamıştır (Sui ve ark., 2009).

Enzim kullanılarak püskürtmeli renkli mürekkepli basılı kâğıtlar üzerinde mürekkep giderme işlemi yapılarak, mürekkep uzaklaştırma işlemindeki değişkenlerde optimizasyonu sağlanması hedeflenmiştir. Çalışmada kâğıt özellikleri, mürekkep giderme üzerinde enzim aktivitelerinin etkileri, mürekkep giderme kimyasalları, hamurlaşma zamanı, enzim tipi, enzim dozajı, sıcaklık ve enzim için temas zamanı gibi çeşitli parametrelere bakılmıştır. Liflerin dağılmasını sağlamak için disignatörde 10 dk işlem yapılmıştır. Geleneksel kimyasal işlemlerinde ise, kimyasallar aşağıdaki dozlarda

eklenmiştir. NaOH % 2, Na₂SiO₃ % 2, NaOH % 2, H₂O₂ % 0.4 ve surfaktan olarak ta % 0.1 oleik asit kullanılmıştır. Kimyasallar eklendikten sonra hamur süspansiyonu 10 dk süreyle disignatörde işlem görmüş, bu işlemin akabinde ise yüzdürme işlemi uygulanmıştır (Çizelge 2.7) (Yılğör, 2009).

Çizelge 2.7 Yüzdürme hücresi şartları

Yüzdürme Hücresi Kademeleri	Kesafet (%)	Sıcaklık (°C)	pH	İşlem Zamanı (dk)	
				<u>A</u>	<u>B</u>
1. seviye	0.59	43–45	8.5–10	9	8
2. seviye	0.55	43–45	8.5–10	6	4
3. seviye	0.50	43–45	8.5–10	7	6
Toplam Zaman				22	18

Enzim muamelesi sonucunda lifler üzerindeki mürekkep parçacıkları sökülüp dağılmaya başlamıştır. Enzimatik preparatlar da daha iyi bir dağılım sağlamak için 1:100 seyreltilme yapılmıştır. Enzim ilavesinden sonra hamurlaşma 5 dk süreyle devam etmiştir (Yılğör, 2009).

Surfaktan olarak pulperde dağıtıcı ajan olarak kullanılan oleik asit, yüzdürme hücresinde ise toplayıcı olarak kullanılmıştır. İkinci denemede ise, toplayıcı olarak CaCl₂ kullanılmıştır (Yılğör, 2009).

Enzimlerin mürekkep ile selüloz arasındaki bağı kırabildiğini ve bu yüzden liflerden liflerden mürekkep parçacıklarının uzaklaşması kimyasallardan çok daha kolay olmuştur (Yılğör, 2009).

Enzim uygulamaları ile kimyasal sarfiyatının azaldığı ve doğal kaynakların daha iyi bir şekilde kullanımı sağlamıştır (Yılğör, 2009).

Renkli püskürtmeli baskılı kâğıtlar üzerinde çeşitli enzim tiplerinin kullanılabileceği önerilmiştir. Ayrıca enzim ile yüzdürme hücresinde surfaktanların kullanılmasının önemli olduğu söylenmiştir. Yüzdürme hücresinde CaCl₂ ve oleik asitin kullanılmasının ise atık miktarının azalmasına ve mürekkep gidermeyi ise iyileştirmiştir (Yılğör, 2009).

Enzim dozajı ve reaksiyon süresinin uzatılması ile hamurun direnç özellikleri azalmıştır. Enzim kullanımı mürekkep uzaklaştırmayı kolaylaştırmıştır. Ayrıca hamur drenajı artmış ve disignetörde hamurlaşma zamanı da azalmıştır. Püskürtmeli mürekkep

baskılı kâğıtlar üzerinde enzim ile mürekkep giderme umut verici olarak gözükmektedir (Yılğör, 2009).

Lakkaz-violuric asit sistemi (LVS) ile selüloz /hemisellüloz birleştirilmesi ile bunların eski gazete kâğıtları üzerinde mürekkep giderme etkinliği araştırılmıştır. Çalışmada fiziksel özellikler, mürekkep giderme etkinliği ve parlaklık sonuçları belirlenmiştir. Mürekkep giderme işlemi esnasında çözünmüş lignin değişimleri UV spektroskopisi ile ölçülmüştür. Lif morfolojisi çevre tarama elektronik mikroskobu (ESEM) ile incelenmiştir. Deneysel sonuçlarda ise geriye kalan mürekkep giderme oranları (ERIC), selüloz /hemisellüloz ile yapılan işlem LVS den daha düşük bulunmuştur. Ayrıca hidrojen peroksit ile ağartılmadan sonra enzim muamelesi ile işlem gören mürekkebi giderilen hamurun parlaklığının daha iyi olduğu ve yüksek direnç özellikleri gösterdiği bildirilmiştir. Ortalama lif uzunluğu ve lif kabalığı azalmış, hamur liflerinin spesifik yüzey alanı ve spesifik hacmi daha iyi olduğu bulunmuştur. UV analizleri de enzim ile muamele edilen mürekkep giderme işlemlerinde daha fazla liğinin olduğu görülmüştür. ESEM görüntülerinde ise lif yüzeylerinde daha fazla liflenme olduğu bildirilmiştir (Xu ve ark., 2009).

Kâğıdın geri dönüşümünde görülen sorunlar için enzim kullanımının öneminden bahsedilmiştir. Çalışmada ayrıca selüloz ve kâğıt sanayi üretim sürecine değinilerek, ekolojik ses teknolojisi (biyoteknoloji) ile yeni uygulamaya başladığı ve çok ilginç enzim uygulamaları önerdiği bildirilmiştir. Uygulanan teknolojilerin ise mümkün olduğunca az bulunan endüstriyel proses değişikliği eğiliminde olduğu söylenmiştir. Uygulamalarda kullanılan enzimler özellikle mürekkep giderme, ve kâğıt fabrikalarının hamur hazırlama ünitelerinin bir çok yerinde görülen sorunların çözümünde büyük potansiyeller göstermiştir. Enzim ile ilgili fabrika ölçekli çalışmaların ise umut verici sonuçlara dayandığını ve dünyanın çeşitli fabrikaları mürekkep gidermede enzim kullanımına başladığı da bildirilmiştir. Uygulamalarda çoğunlukla selüloz enzimi kullanılmıştır. 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 sağladığı bildirilmiştir. Ayrıca enzimlerden bahsederken, çevre üzerinde çok az olumsuz etkisi olan doğal oluşmuş bileşikler olduğunu ve önemli faydaları olan "yeşil" ürün olarak kabul ettiklerini söylemişlerdir (Bajpai ve ark., 2010).

Gazete kâğıdı ve magazin kâğıtlarından mürekkep giderme denemeleri için lakkazlı sisteme karşı selüloz/hemisellülozların karşılaştırılmaları yapılmıştır. Bu amaçla üç

ticari enzim olan endoglukanaz, endoksilanaz ve lakkaz hazırlanıp daha sonrada bunlar değerlendirilmeye alınmıştır. Enzimatik muamele hamurlaşma aşamasında standart mürekkep giderme kimyasalları ile laboratuvar ölçeğinde denenmiştir. Gazete kağıdı ve magazin kağıtları muamele öncesinde kuru materyal küçük parçalara ayrılarak damıtılmış suda 24 saat beklemeye alınmıştır. Alkali aşamasında NaOH, sodyum silikat, ve fatty asit sabunu, ağartma aşamasında ise hidrojen peroksit kullanılmıştır. Çalışma sonunda üretilen el kâğıtlarının parlaklığına, kalan mürekkep konsantrasyonuna ve mekaniksel özelliklerine bakılmıştır. Test farklı enzimatik muameleler ile yapılmış ve mürekkep gidermede etkili sonuçlar alınmıştır. Gazete kâğıdında parlaklık % 3–4 arasında artış sağlanmıştır. Magazin kağıtlarının parlaklığında ise % 2.5 artış olmuştur. Lakkaz yalnız veya diğer enzimlerle birlikte kullanıldığında gazete ve mağazin kâğıtları üzerinde hem parlaklık hem de kalan mürekkep değerlerinde kötü sonuçlar verdiği bildirilmiştir. Ancak lakkaz enzimini baskılı atık oluklu karton üzerinde denendiğinde ise atık oluklu kartonun parlaklığını % 3 oranında artırmış ve kalan mürekkep miktarını da düşürdüğü bildirilmiştir. Çalışma sonunda ise enzim kullanımının geleneksel kimyasal mürekkep gidermeye karşı hem iyi bir alternatif hem de çok iyi bir çevre dostu olduğu bildirilmiştir (Ibarra ve ark., 2011).

Tam kuru kâğıt ağırlığının % 1'i kadar sabun çözeltisi pulper içerine ilave edilmiş ve flotasyon aşamasından önce homojen bir karışımın sağlanabilmesi için pulper yaklaşık 1 dk daha çalıştırılmıştır. Sonuç olarak, mürekkepler lifler üzerinden parçalanarak çözeltiye geçmiş ve kâğıt örnekleri tamamen bireysel lifler haline gelerek kâğıt hamuru elde edilmiştir. Ayrıca baskılı ve baskısız aynı miktardaki kâğıt örnekleri pulper içerisinde kimyasal madde kullanmadan kâğıt hamuru haline getirilmiştir (İmamoğlu ve ark., 2010).

Mürekkep giderme (deinking) işleminde 10 litre kapasiteli Degussa flotasyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Pulper ağartma işlemi sonrasında tamamen bireysel lifler haline gelen atık kâğıt hamuru flotasyon hücresi içerisine boşaltılmıştır. Flotasyon sırasında 10 °dH su sertliğinin sağlanabilmesi için hesaplanan miktardaki Kalsiyum Klorür (CaCl₂) sıcak su içerisinde çözülerek flotasyonda kullanılan su içerisine ilave edilmiştir. Ardından toplam hacim 10 litre ve kesafet %1 olacak şekilde 40 °C lik proses suyu ile ayarlanmıştır (İmamoğlu ve ark., 2010).

Flotasyon işlem süresine 10 dk boyunca devam edilmiş ve her 20 sn'de yüzeydeki köpüklü kısım (FLS) bir kap içerisine sıyrılmıştır. Biriktirilen mürekkep, su, lif ve dolgu maddesi içerikli karışımlar ise ileriki yapacakları analizler için muhafaza edilmiştir (İmamoğlu ve ark., 2010).

Hamur verimi açısından düşünüldüğünde kuşe ve yazı tabı kâğıtlarının karışım halinde kullanılması gerektiği de tavsiye edilmiştir (İmamoğlu ve ark., 2010).

Karışık ofis (MOW) ve eski gazete kâğıtları (ONP) üzerinde enzim ve kimyasal yolla mürekkep giderme çalışılmıştır. Çalışmada enzimatik ve kimyasal yolla mürekkep gideme işleminin kâğıdın optik ve mekaniksel özelliklerinin yanı sıra atık kâğıdı oluşturan hamurun özelliklerine de etkisi olduğu bildirilmiştir. Uygulamada ofis kâğıtları ve eski gazete kâğıtları ön ıslatılmanın ardından % 6 kesafette olan süspansiyon 600 rpm devirde, bir saat hamurlaştırma yapılmıştır. İşlem sonrasında kesafet % 4 düşürülerek 45 dk seyreltilmiş enzim ile pH 5.5’ da muamele yapılmıştır. Aşağıda çalışmadaki optimize şartlar belirtilmiştir (Çizelge 2.8).

Çizelge 2.8 MOW ve ONP üzerinde yapılan enzim ile mürekkep giderme işlemindeki optimize şartlar

Hamurlaştırma Süreci	MOW	ONP
Hamurlaştırma kesafeti	2 %	3 %
Hamurlaştırma süresi	60 dk	45 dk
Enzim ile Hidroliz Süreci		
Sıcaklık	50 °C	50 °C
pH	5.5	5.5
Enzim miktarı	4.8 U/g hava- kuru hamur	2.4 U/g hava- kuru hamur
Hidroliz zamanı	60 dk	45 dk
Yüzdürme Süreci		
Yüzdürme pH	8.0	8.0
Tween 80 kesafeti (kimyasal madde)	0.20 % (w/w)	0.55 % (w/w)
Yüzdürme zamanı	5 dk	20 dk

Enzimatik ve kimyasal yolla mürekkep giderme işleminde MOW ve ONP üzerinde yapılan testlerde, bu kâğıtlardan üretilen el kâğıtlarının parlaklıklarında (% 1.4 - 4.7 %), çekme indekslerinde (1-14 %), patlama indekslerinde (1.2- 3.8 %), serbeslik değerlerinde (1.9- 2.9 %) ve kalıntı mürekkebin çıkarılmasında ise (31.1- 51.2 %) birim oranlarında bir artış olduğu ancak bu testlerin yanı sıra opaklık (0.1- 2.6 %) ve yırtılma indekslerinde ise (0.1- 9.6 %) birim oranlarında bir azalış olduğu bildirilmiştir. Çalışmada ayrıca enzim ve kimyasal muamele sonrasındaki MOW ve ONP kâğıtlarından elde edilen atık sulardaki biyolojik (BOİ) ve kimyasal (KOİ) oksijen isteğine bakılmıştır. Enzim muamele sonrasındaki KOİ (33.9- 33.8 %) ve BOİ değerleri (47.1- 39.3 %), kimyasal yolla mürekkep giderme ile kıyaslandığında daha düşük bulunmuştur. Çalışma sonucunda ise kâğıt ve hamurun kalitesi enzim ile yapılan mürekkep giderme işleminin, kimyasal yolla yapılan mürekkep giderme işleminden daha iyi sonuç verdiği ve kimyasal yolla mürekkep gidermeye iyi bir alternatif olacağı bildirilmiştir (Lee ve ark., 2011).

Günümüzde mürekkep giderme işlemlerinde büyük miktarlarda kullanılan ve çevreye karşıda zararlı olan kimyasal maddelerin kullanımına karşı, enzim kullanımını hem cazip hem de alternatif bir çözüm yolu olarak sunmaktadır. Çalışmada, eski gazete kağıt hamuru (ONP) üzerinde enzim muamelesi ve farklı HLB (hidrofil-lipophile dengesi) değerlerinin etkileri incelenip, sonrada bu hamurların optik özellikleri ve mekaniksel dayanımları belirlenmiştir. Eski gazete kâğıtların da enzim muamelesi iki farklı sıcaklıkta (20 °C ve 50 °C de) yapılmıştır. Yüzdürme ajanı olarak, farklı HLB değerleri ile noniyonik surfactants (iyonik olmayan sıvının yüzey gerilimini azaltan madde) kullanılmıştır. Yüzdürme işleminde eski gazete kâğıdı hamurları üzerinde, enzim (muameleli-muamelesiz) uygulaması iki şekilde yapılarak, sonuçlar birbirleriyle kıyaslanmıştır. Elde edilen hamurların parlaklık değerlerinde, enzim muamelesi uygulanmış hamurda daha yüksek çıkmıştır. Aynı zamanda da ticari selüloz ile muamele gören hamurlar ile HLB 12 etoksile yağ alkol ile 50 °C yüzdürme ile muamele gören hamurlardaki kir sayımı diğer kimyasal muamele görmüş hamurlarla kıyaslandığında onlara göre daha düşük çıkmıştır. Sonuçta ise enzim muamelesi gören hamurların mekaniksel dayanımları (patlama, kopma, katlama dayanımı) artmıştır. Fakat HLB 12 etoksile yağ alkol ile 50 °C de yüzdürme işlemi yapılan hamurlarda ise sadece yırtılma mukavemetlerinde bir artış olmuştur. Çalışmada ticari selüloz ve HLB 12 etoksile yağ alkol ile muamele gören hamurların mürekkep giderme verimliliklerinin en yüksek olduğu bildirilmiştir. Ayrıca 50 °C deki ticari selüloz ve lipaz kombinasyonunda, enzim ile muamele gören hamurlar, diğer hamurlar ile kıyaslandığında en düşük freeness (serbestlik) değeri gösterdiği bildirilmiştir (Mayeli ve ark., 2010).

Karışık atık kâğıtlar üzerinde mürekkep giderme işlemleri yapılarak, burada surfaktanların ve enzimlerin rolü üzerine odaklanılmıştır. Amacının ise surfaktanların ve enzimlerin kâğıt endüstrisinin gelişmesi üzerine nasıl uyarlanabilirliği konusunda etkili bir mürekkep giderme metodu geliştirilmeye çalışılması olarak bildirilmiştir. Denemeler pH 5–7.5 arasında yapılmıştır. Kağıt hamuru kesafeti % 13.8, eklenen diğer kimyasallar ise H₂O₂ % 1, Na₂SiO₃ % 2, NaOH % 1 ve tutunma zamanı olarak 10 dk belirlenmiştir.

Mürekkep giderme işleminin başarılı bir şekilde sonuçlandırmak için aşağıda belirtilen 5 aşamanın sırayla takip edilmesi gerektiği bildirilmiştir.

1. Hamurlaştırma
2. Ultrasonik muamele
3. Yüzdürme ile mürekkep giderme

4. Yıkama ile mürekkep giderme
5. Çamur muamelesi dir.

Çalışmada surfaktanların mürekkep gidermedeki rollerinden bahsedilmiştir. Bunların ise;

1. Bir dağıtıcı gibi, lif yüzeyinden mürekkep parçacıklarının uzaklaşmasını sağlamak ve tekrar lif üzerine birikimi önlemek.
2. Bir toplayıcı gibi, dağılmış küçük mürekkep parçacıklarını büyük yapmak için bir araya getirmek ve parçacıkların yüzeyini hidrofilitikten hidrofobikliğe dönüştürmek.
3. Yüzdürme hücresinin üst tarafında mürekkep parçacıklarını köpük içinde hapsedip uzaklaştırılmasını sağlamak olarak bildirilmiştir.

Fabrika ve labaratuarda yapılan uygulamalar sonunda surfaktanlar ve enzimler ile yapılan denemelerde sistem verimliliğinin atık kâğıdın cinsine ve mürekkebin tipine bağlı olduğu bildirilmiştir. Surfaktanların diğer kimyasallar ve enzimlerle birlikte kullanılabileceğinden hatta enzim ile kullanımında hamurun parlaklığının daha da iyileştiğinin görüldüğü bildirilmiştir. Denemeler sonunda atık kâğıtlardan mürekkep uzaklaştırılabilmiş, üretilen el kâğıtlarının parlaklığı artmış fakat mekaniksel özelliklerinde biraz azalmalar yaşandığı bildirilmiştir. Çalışma sonunda ise, enzim uygulamaları ile hem çevreye daha dost bir yaklaşım sunulacak hem de fabrikanın kuruluş ve üretim maliyetlerini düşürüleceği bildirilmiştir (Sameer, 2011).

Mantar kültürü hidrolizinden selüloz ile ksilaz üretilerek mürekkep giderme üzerindeki etkinliğine bakılmıştır. Mantar kültürü üretmek için pirinç sapı kullanılmıştır. Enzim üretiminin optimizasyonu selüloz ve ksilaz üretimi üzerine çeşitli işlemlerin etkisini çalışmak için deney Box-Behnken dizaynı kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada enzim ile kâğıt hamuru üzerinde 30 dakika muamele yapılmıştır. Bu işlem sonunda mürekkebin % 53 nün uzaklaştığı bildirilmiştir. Ayrıca el kâğıtlarının parlaklığında ise % 4,32 lik bir artış olduğu kaydedilmiştir (Soni ve ark., 2010).

Mürekkep gidermenin amacının, mürekkebin bağlı bulunduğu liflerden ayrılarak uzaklaştırılması ve ayrılan taneciklerinin tekrar lifler üzerine yerleşmesinin engellemesi şeklinde bildirilmiştir (Yılğör, 2010).

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 aldığı bildirilmiştir (Yılgör, 2010).

Enzimlerin kâğıt endüstrisinde uzun süredir çok çeşitli amaçlarla kullanılıyor olmalarına rağmen, mürekkep giderme amacıyla kullanılmaları oldukça yeni olduğu bildirilmiştir. Mürekkep giderme sürecinde hangi tip enzimin kullanılacağı, mürekkebi giderilecek atık kâğıdın ve üzerinde bulunan baskı mürekkebinin türüne bağlı olarak değişmektedir (Yılgör, 2010).

Enzimlerle yapılacak işlemler öncesinde liflere uygulanacak mekanik bir işlemin etkisinin de çok önemli olduğu bildirilmiştir. Enzimlerin lifler üzerindeki mürekkep parçacıklarını liflerden ayırdıklarını ve mürekkep parçacık boyutlarını küçültmektedir (Yılgör, 2010).

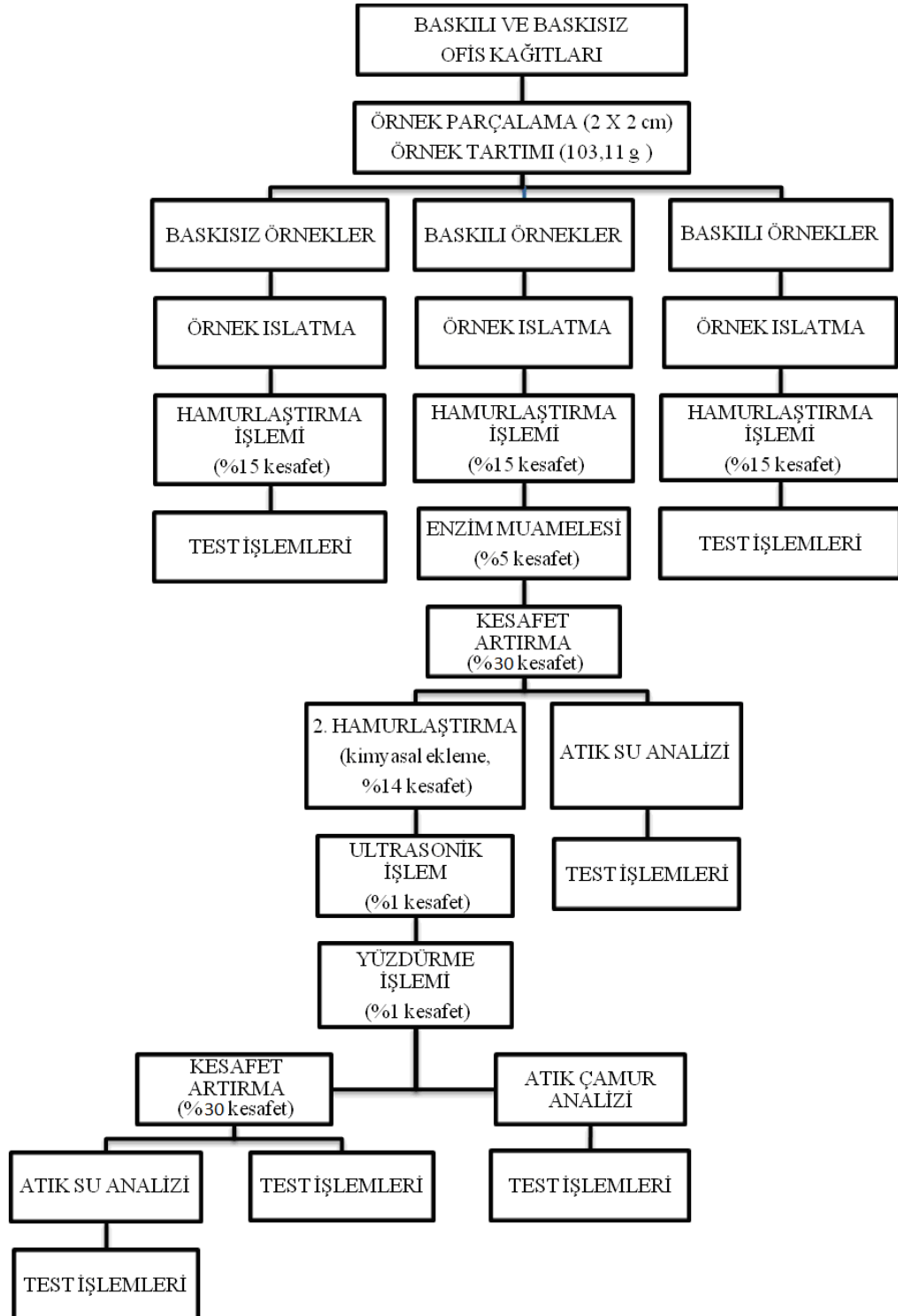
Enzimlerin mürekkep giderme işlemleri sırasında kullanılması ile bu amaçla geleneksel mürekkep giderme yöntemlerinde kullanılan başta sodyum hidroksit olmak üzere, sodyum silikat ve hidrojen peroksit gibi kimyasal maddelerin kullanımlarını azaltıp dolayısıyla da bu kimyasallarının tüketimlerini önemli ölçüde düşüreceği için çevre kirliliği ile ilgili kaygıları giderme konusundaki beklentilerinin de karşılamaktadır (Yılgör, 2010).

Mürekkep giderme amacıyla enzimlerin kullanılması, bu amaçla kullanılacak kimyasal maddelerin yerini büyük ölçüde enzimlerin alması durumunda ancak ekonomik olacağı ve ancak bu şekilde kabul göreceği bildirilmiştir (Yılgör, 2010).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal ve Metot

Bu araştırma, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, ÜSKİM (Üniversite Sanayi Kamu İşbirliği Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi) ve Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yürütülmüştür. 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 çalışmada uygulanan laboratuvar iş akışı ile ilgili detaylar Şekil 3.1’de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 3.1 Bu çalışmada uygulanan laboratuvar iş akış şeması

3.1.1. Baskı İşlemleri

Standart ticari Paperline marka fotokopi kağıtları (Şekil 3.2) üzerine öncelikle lavagraph marka siyah lazer tonerle, belirlenen model ve kapalılıkta (Şekil 3.4), Fatih Basımevinde UTAX marka LP 3035 model lazer yazıcı cihaz (Şekil 3.5) ile baskılar

yapılmıştır. Kullanılan kâğıt, su, toner, baskı şekli ve baskı değerleri ile ilgili parametreler aşağıda verilmiştir.

3.1.1.1. Kullanılan Baz Kâğıt

Çalışmada baz kâğıt olarak kullanılan ofis kâğıtları, piyasada fotokopi kâğıdı olarak da bilinen A4 boyutlarındaki kâğıtlar 500'lü paketler halinde alınarak laboratuvar çalışmaları süresince ısı ve rutubet dengesini sağlamak amacıyla 20 ± 1 °C ve % 50 ± 2 bağıl nemde muhafaza edilmiştir (Şekil 3.2). Daha sonra ise baskı yapılarak aynı ortam şartlarında yeniden muhafaza edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.2 Baskısız A4 kâğıt



Şekil 3.3 Baskılı A4 kâğıt

3.1.1.2. Kullanılan Su ve Kimyasal Maddeler

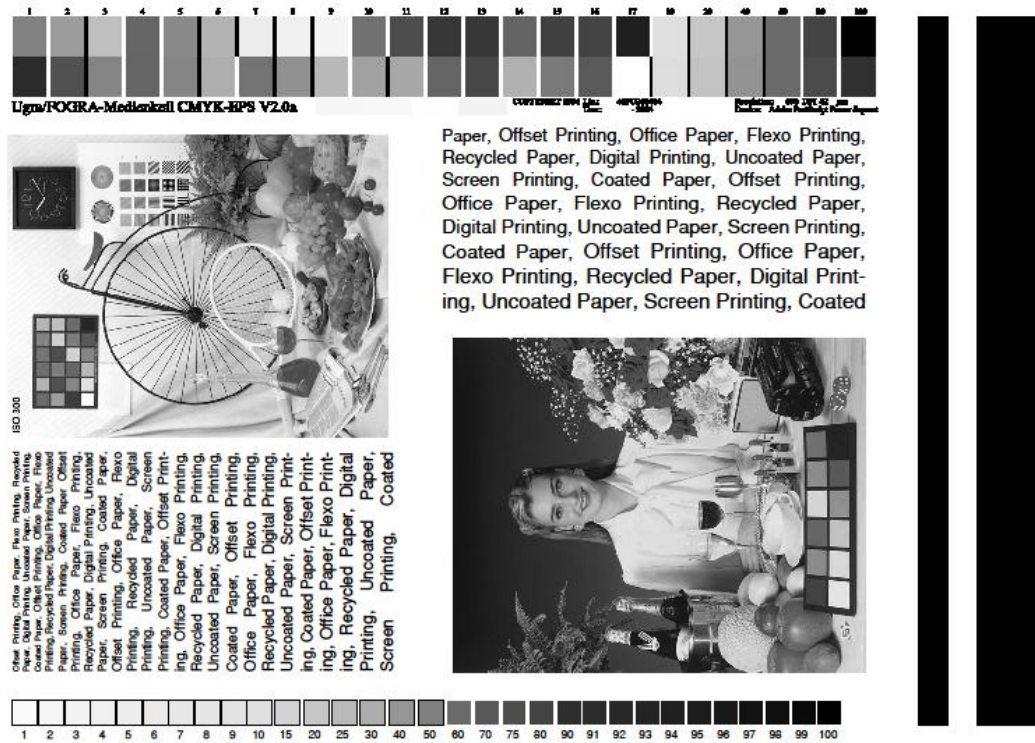
Çalışmanın her aşamasında (Hamurlaştırma, enzim kullanımı, ultrasonik işlem, yüzdürme işlemi) saf su kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selüloz ise Novo firmasından tedarik edilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan kimyasal maddeler MERCK firmasından temin edilmiştir.

3.1.1.3. Toner

Tüm baskı işlemlerinde, piyasada 500 g'lık paketler halinde bulunan, cihazın bıçağına yapışmayan ve maksimum çıktı alımını sağlayan Amerikan LAVA GRAPH marka siyah lazer toner kullanılmıştır. Baskı işleminde her bir kâğıt için 117 mg toner kullanıldı.

3.1.1.4. Baskı Şekli

A4 Ofis kağıtları üzerine belirlenen model ve kapalılıkta aşağıda gösterildiği gibi baskı yapılmıştır (Şekil 3.4). Test kağıtlarına uygulanan baskı modeli, Marmara Üniversitesi Matbaacılık Bölümü ile yapılan görüşmeler ve konu hakkındaki bilimsel çalışmaların incelenmesi neticesinde belirlenmiştir. Model, lazer baskılı kâğıtları genel olarak temsil edecek şekilde farklı büyüklük, ton ve yönlerde basılmış harfler, farklı ton ve yönlerde yapılan zemin baskıları içermektedir.



Şekil 3.4 Belirlenen modeldeki baskılı kağıt

3.1.1.5. Baskı Değerleri

Tüm baskılar UTAX marka LP 3035 model cihaz (Şekil 3.5) ile belirlenen model ve kapalılıkta (Şekil 3.5) yapılmıştır. Cihaza ait baskı parametreleri de Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.5 Lazer yazıcı

Çizelge 3.1 Utax marka lazer yazıcıya ait teknik özellikler

Cihaz özellikleri	Açıklama
Baskı tekniği	Lazer baskı
Baskı kağıdı	A4 ve A6 için uygun
Baskı hızı	A4 için 35 sayfa/dk
Baskı çözünürlüğü	1.200 x 1.200 dp

3.1.2. Örnek Hazırlama

Ofis kağıtları İNGEDE (Metot 11p – 5.5) standardına uygun olacak biçimde 2x2 cm boyutlarında el ile parçalara ayrılmıştır (Şekil 3.6). Parçalanmış kağıtlar daha sonra ağzı kapatılabilen polietilen poşetler içerisinde ışık ve sıcaklıktan korunarak depolanmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.6 Parçalanmış kağıtlar



Şekil 3.7 Polietilen poşetler

3.1.3. Hamurlaştırma İşlemi

Baskı yapılan ofis kâğıtlarına standart İNDEGE metoduna göre hamurlaştırma işlemleri uygulanmıştır. Hamurlaştırma işlemleri iki kademedeyapılmıştır. Her kademedeyapılan 103,11 g (Tam kuru) hamur kullanılmıştır. Hamurlaştırma işlemleri için Hobart tipi hamurlaştırıcı cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.8; 3.9). Bu cihaz ile belirlenen devir hızları ve sürelerinde hamurlaştırma işlemleri yapılmıştır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 Hamurlaştırma ile ilgili veriler

İşlem	Devir	Kesafet	Süre	Kâğıt & Hamur Miktarı	Kimyasal Madde
	devir/dk	%	dk	g	
Ön bekletme (Islatma)	---	15	5	103,11	-
1. Hamurlaştırma	55;85;150	15	9 (3;3;3)	103,11	+
2. Hamurlaştırma	150	14	9	103,11	-

Hamurlaştırma işleminde kullanılan kimyasal maddeler, İNGEDE (Metot 11p - 4.2) standardında belirlenen ölçülere göre sabit alınmıştır.

İNGEDE (Metot 11p - 4.2) standardında önerilen kimyasalların hepsi aynı denemede katıldığı için bu katılımların hepsinin toplam miktarı için, hesaplamada kolaylık olsun diye 1 (bir) kabul edilmiştir. % 1’lik kimyasal İNGEDE metodunda önerilen (İNGEDE metot 11p- 4.2) sodyum hidroksit % 0,6; hidrojen peroksit % 0,7; sodyum silikat % 0,8 ve oleik asit % 0,8’ten oluşmaktadır. % 0,5’lik kimyasal ise % 1’lik kimyasalı oluşturan bu dört kimyasalın katılım miktarlarının yarıya düşürülmesi demektir. Ofis kâğıtları üzerindeki mürekkebin şişirilerek liflerden ayrılması için sodyum hidroksit, kâğıtların sararmadan beyazlatılması için hidrojen peroksit, lifler üzerindeki mürekkep parçacıklarının gevşemesi ve tekrardan liflerin üzerine birikmesini engellemek için sodyum silikat ve liflerden sökülen mürekkep parçacıklarını yakalayıp yüzeye taşınması işlemleri içinde oleik asit kullanılmıştır (Kırcı, 2000).



Şekil 3.8 Hobart tipi pulper



Şekil 3.9 Hamurlaştırma işlemi

3.1.4. Enzim Muamelesi

Çalışmada ticari olarak alınmış ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz, selüloz enzimleri kullanılmıştır. Mürekkebin liflerden sökölüp uzaklaştırılma aşamasında, hemiselülozu çözebilmek için ksilanaz ve β -gluktonaz, yüzey yapıştırmadan kaynaklanan nişastayı çözmesi için amilaz ve selüloz üzerindeki mürekkebi ayırabilmek içinde selüloz enzimi kullanılmıştır. Çizelge 3.3'te ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selüloz enzimleri için optimum çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.3 Ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selüloz enzimleri için optimum çalışma koşulları

Enzimler	Dozaj	pH	Süre	Sıcaklık
	kg/ton		dk	$^{\circ}\text{C}$
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

Çalışmada enzim uygulaması 1. hamurlaştırma işleminden sonra yapılmıştır. Bu uygulamada hamur süspansiyonu belirlenen kesafete getirilip, belirlenen miktarda enzim muamelesi yapıp, çalkalamalı su banyosunda istenen sıcaklıklarda bir saat süreyle işlem

görmüştür (Şekil 3.10). Çalışmada kullanılan tüm enzimler için belirlenen, çalkalamalı su banyosunda kimyasalsız enzim muamelesi gören hamur süspansiyonuna ait parametrelerde kesafet % 5, süre 60 dk. ve hamur miktarı 103,11 olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.10 Çalkalamalı su banyosu

3.1.5. Ultrasonik enerji

Çalışmanın bu aşamasında, ikinci hamurlaştırma işleminden sonra ultrasonik işlem uygulaması yapılmıştır. Bunun için kesafeti artırılmış hamura belirlenen süre ve kesafette ultrasonik işlem uygulanmıştır. Çalışmada UP200S marka Ultrasonik cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.11). Ultrases ile toner baskıların liflerden koparıldığı, kopan parçaların ufalandığı ve dağıldığı önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Thomson, 2005). Bu nedenle ön denemelerde en optimum ultrases şiddeti ve süresinin belirlenmesine çalışılmıştır. Ayrıca KSÜ Tekstil Mühendiliği'nde bahsedilen cihazla ilgili araştırmalar yapan akademisyenlerle görüşülmüş ve en uygun parametre olarak, ultrases 24000 Hz ve kesafet % 1 olarak ayarlanmıştır.



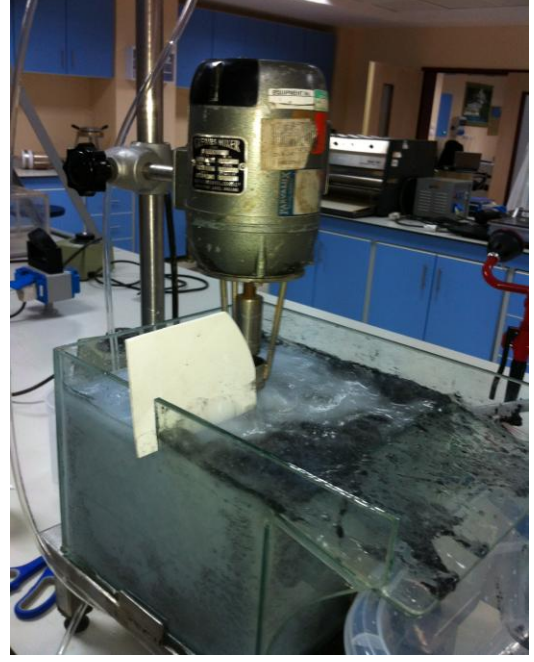
Şekil 3.11 Ultrasonik Cihaz

3.1.6. Yüzdürme işlemi (Flotasyon)

Ultrasonik işlemden sonra % 1 kesafetteki sistem ayarlanan sıcaklıkta ve belirlenen süre de çalıştırılmıştır. Yüzdürme hücresi çalışırken biryandan da sistem üzerinde bulunan aparatlar ile yüzeyde oluşan kirli köpüklü kısım belli aralıklarla sıyrılıp alınmıştır (Şekil 3.12;13). Yüzdürme işlemlerinin tümünde aşağıda belirtilen parametreler ise hava basıncı 20 scfm (1 scfm = 0,0283 m³/dak hava'dır), 1450 devir/dak, süre 10 dak, kesafet % 1 ve sıcaklık 45 °C olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.12 Yüzdürme hücresi



Şekil 3.13 Kirli köpük oluşumu

3.1.7. Kesafet Artırma İşlemi

Kesafet artırma işlemi, enzim sonrası ve yüzdürme işlemi sonrasında 200 Tyler meshlik eleğe sahip cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Yüzdürme işleminden sonra %1 konsantrasyondaki mürekkebi giderilmiş hamur, belli aralıklarla cihazının iç haznesine doldurulmuş ve atık suyun elek dışına çıkması kendi haline bırakılarak sağlanmıştır. Ardından, iç haznede kalan hamur sıkılarak konsantrasyonun %30–32 civarına gelmesi sağlanmıştır. Dış hazne içerisindeki atık su ise belli aralıklar la 20 litrelik kovada toplanması sağlanıp, ileriki analizler için muhafaza edilmiştir. Yüksek konsantrasyondaki hamur, rutubet tayini için gerekli örneğin alınmasından hemen sonra polietilen poşet içerisine koyularak -16°C’de bir soğutucu içerisinde ileriki işlemler için saklanmıştır.

3.1.8. Uygulanan Kimyasal ve Fiziksel Analizler

3.1.8.1. Kâğıt Hamurlarına Uygulanan Analizler

Kâğıt Hamurların Verimlerinin Belirlenmesi

Hamur verimi, hamurlaştırıcıya ilave edilen tam kuru atık kâğıda oranla hesaplanmaktadır. Çalışmada ise, yüzdürme işlemi bitiminde yapılan kesafet artırımı sonrasında elde kalan hamur üzerinden hamur verimi hesaplanmıştır.

Serbestlik Derecesi Tayini

Elde edilen hamurlar standart laboratuvar kâğıdı formasyonu öncesinde % 1 kesafete ayarlanmış ve serbestlik tayinleri ISO 5267-1 metoduna göre Schopper-Riegler aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kâğıt Hamurları İçerisindeki Anorganik Madde Tayini

Laboratuvar çalışmaları boyunca yapılan anorganik madde tayinleri temel olarak iki ana grup altında yapılmıştır. Birinci grup, hamurlaştırma ve ardından uygulanan yüzdürme işlemi sonrası elde edilen kâğıt hamurlarının anorganik madde miktarı, ikinci grup ise yüzdürme işlemi sırasında uzaklaştırılan atık çamurun anorganik madde miktarı tayinidir.

Yüzdürme işlemi sonrası elde edilen kâğıt hamuru ve atık çamurun anorganik madde miktarını belirlemek amacıyla Tappi 211 om-85 metodu kullanılarak $575 \pm 25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 4 saat süre ile tüm organik maddelerin yanması sağlanmıştır. Kroze içerisindeki kalıntı madde miktarı hassas terazi ile tartılarak hamur içerisindeki % anorganik madde miktarı aşağıda gösterilen formüle göre hesaplanmıştır (3.1).

$$\text{Anorganik Madde Miktarı (\%)} = [B/A] \times 100 \quad (3.1)$$

A : Tam kuru hamur ağırlığı (g)

B : 575°C 'de yakma işleminden sonraki kalıntı (g)

3.1.8.2. Atık Çamur Analizi

Yüzdürme işlemi sırasında uzaklaştırılan madde, hem atık çamur miktarının hemde çamur içerisindeki inorganik madde miktarının belirlenmesi ile elde edilecek hamurun verimi ve diğer nitelikleri açısından önemlidir. Bu amaçla, yüzdürme hücresinin üst kısmında biriken lif, dolgu maddesi, mürekkep ve kirlilik karışımından

oluşan süspansiyon yani yüzdürme atık çamuru, 1 litrelik bir mezüre alınarak bir süre katı maddelerin çökmesi için beklenmiştir. Çamur taslağın oluşturulma işlemi, daha önceden tam kuru ağırlığı belirlenmiş 125 mm çaplı siyah band külsüz filtre kâğıdından Buchner Hunisi ve vakum pompası yardımı ile süspansiyonun önce sıvı fazının daha sonra da katı fazının süzülmesi ile sağlanmıştır. Süzme sonunda oluşturulan yaklaşık % 50 kesafetteki çamur taslağı 105 ± 2 °C'ye ayarlı bir etüvde kurutularak tam kuru madde miktarı hesaplanmıştır. Kuru haldeki bu taslaklar daha sonra yapılacak anorganik madde tayinleri için uygun bir ortamda muhafaza edilmiştir.

ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) Analizi

Flotasyon sırasında elde edilen flotasyon çamuru içerisindeki metal içerik analizine bakılmıştır (İnorganik ventures, 1000 mg/l konsantrasyon). Bu test ÜSKİM Laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.1.8.3. Atık Su Analizi

Askıda Katı Madde (AKM) Miktarının Tayini

Özellikle kapalı devre sistemi ile üretim yapan kâğıt fabrikalarında işlemler sonrasında uzaklaştırılan süzüntü su tekrar kullanıldığı için bu su içerisinde bulunan askıda ve çözünmüş katı maddelerin miktarı önemlidir. Kesafet artırma işleminden sonra biriktirilmiş atık su içerisinde bulunan askıda katı madde miktarı tayini Tappi T 656 om-83 standardına göre yapılmıştır. 18 litrelik atık su, homojenliğin sağlanması için iyice karıştırılmış ve bundan 500 ml örnek alınmıştır. Süzme işlemi 125 mm çaplı külsüz ve tam kuru ağırlığı daha önceden belirlenmiş beyaz bant filtre kâğıdından, Buchner hunisi ve vakum pompası yardımı ile gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda filtre kâğıdı ve üzerindeki kalıntı 105 ± 2 °C'lik etüvde tam kuru hale gelene kadar kurutulmuş ve tartılmıştır. Bu değerden tam kuru filtre kâğıt ağırlığı çıkarılarak AKM miktarı bulunmuştur.

Atık Suda pH, Tuzluluk, İletkenlik ve ÇKM Tayini

Kesafet artırma işlemi sonrası oluşan süzüntü sudan alınan numuneler üzerinden pH, tuzluluk, iletkenlik ve toplam çözünmüş katı madde miktarları HANNA marka cihaz ile ölçülmüştür.

Bulanıklık Tayini

Proses sırasında enzim sonrası ve yüzdürme sonrası olmak üzere iki defa olmak üzere VELP Scientifika marka ve TB1 Turbidimeter model cihaz ile bulanıklık tayini yapılmıştır. Bulanıklık tayini KSÜ / Çevre Mühendisliği laboratuvarlarında yapılmıştır.

Atık Suda Kimyasal Oksijen İsteği (KOİ)

Kimyasal oksijen isteği atık su içerisinde bulunan organik maddelerin kuvvetli bir kimyasal oksitleyici tarafından oksitlenmesi durumunda harcanan oksijen miktarıdır. Genellikle atık su içerisinde litrede miligram (mg/L) veya bir ton kâğıt hamuru üretilmesi sırasında gerekli oksijenin kilogram cinsinden miktarı (kg/ton) olarak ifade edilmektedir. Bu test ÜSKİM laboratuvarlarında yapılmıştır.

Atık Suda Biyolojik Oksijen İsteği (BOİ)

Biyolojik oksijen ihtiyacı organik maddelerin oksijenli şartlarda bozunarak kararlı hale gelmeleri sırasında, bu ortamdaki bakteriler için gerekli olan oksijen miktarıdır. Organik maddeler bakteriler için gıda maddesidir. BOİ deneyinde, endüstri atıklarının organik yük cinsinden kirlenme derecesi eşdeğer oksijen miktarı cinsinden tayin edilir. Bu test ÜSKİM laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.1.9. Test Kâğıtları Üretimi ve Yapılan Testler

Kâğıt hamurlarının sulu süspansiyon olarak elde edilmesinde standart hammadde hazırlama metodu uygulanmıştır. Daha sonra konsantrasyonu bilinen hamur süspansiyonlarından standart laboratuvar test kâğıtları yapılmıştır. El kâğıtları yapımında Standard British Handsheet Former cihazında Tappi T 205 sp-06 standardına göre çalışılmıştır. Standard British Handsheet Former cihazında (Şekil 3.14) el kâğıtları yapımında, her bir kâğıt hamurunun her bir denemesi için en az 6 adet test kâğıtları yapılmış, laboratuvar presinde 40 saniye, 80 PSI basınçta, kurutma diskleri ve emici blotter kâğıtlar arasında suyu alınmış ve bunu takiben kurutma silindirinde tamamen kurutulması sağlanmıştır. Elde edilen kâğıtlar, Tappi T 402 om-88 standartına uygun olarak 23 ± 1 °C sıcaklık ve % 50 ± 2 bağıl nemdeki kontrollü odada en az bir gün kondisyonlandıktan sonra bazı özellikleri test edilmiştir.



Şekil 3.14 El kâğıdı yapım cihazı

3.1.9.1. Fiziksel Testler

Çalışmada, 80 g/m^2 gramajında laboratuvar tipi olarak üretilmiş test kâğıtlarında rutubet tayinleri Tappi T 412 standart yöntemine göre, gramajları ise ISO 536 standardı kullanılarak yapılmış ve sonuçlar 1 m^2 deki tam kuru madde miktarı olarak verilmiştir. Kâğıtların kalınlıkları Tappi T 411 om-89 metoduna uygun olarak belirlenirken, yoğunlukları da hesaplama yoluyla bulunmuştur. Ayrıca kâğıtların patlama testi için Tappi T 403 om-91, çekme testi için Tappi T 404 om-87 ve hava geçirgenliği testi için ise Tappi T 547 om-12 metodu kullanılmıştır.

3.1.9.2. Optik Testler

Optik Testler İçin Test Pedlerinin Hazırlama İşlemi

Optik özelliklerin belirlenebilmesi, özellikle mürekkep giderme etkinliğinin belirlenebilmesi için kâğıt hamurundan süzgeç kâğıdı ve Buchner hunisi kullanılarak oluşturan pedler aynı hamurdan hazırlanan deneme kâğıtlarına göre bazı durumlarda daha hatasız sonuçlar verebilmektedir. Bunun nedeni kâğıt hazırlama işlemi sırasında ortamda bulunan küçük mürekkep parçacıkları ve dolgu maddelerinin yıkanarak ortamdan uzaklaşmasıdır. Oysa kâğıt pedleri, geçirgenliği daha az olan süzgeç kâğıdı kullanımından ve konsantrasyonun daha yoğun olmasından dolayı hamurun özelliklerini daha iyi temsil etmektedir. Bu amaçla, INGEDE (Metot 1 - 4.1.1) standardına göre kâğıt pedleri hazırlanmıştır. Bu yöntemle göre tam kuru ağırlığı 4 gr olacak şekilde alınan kâğıt hamuru 1 litreye seyreltilmiş ve üzerine filtre kâğıdı yerleştirilen 120 mm çaplı Buchner hunisinde

bir vakum kaynağı ile süz÷lmüştür. Daha sonra elde edilen pedler kurutma silindirin de belirlenen süreyle kurutulmuştur.

Test Kağıtlarına Ait ISO Parlaklık Ölçümü

Deneme kâğıtlarının parlaklık değ erleri ISO 2470 standardı esas alınarak ELREPHO spektrofotometer marka Optik test cihazı ile yapılmıştır. Ayrıca bu cihaz ile; Test kağıtlarına ait CIE Beyazlık İ ndeksi (WI) ölçümü (ISO 11476), test kağıtlarına ait sarılık indeksi (YI) ölçümü (ISO 5631), test kağıtlarına ait CIE L*a*b* renk değ erlerinin ölçümü (ISO 5631) ve test kağıtlarına ait opaklık ölçümlerine bakılmış tır (ISO 2471). Test kağıtlarının optik analizi ELREPHO marka Optik test cihazı ile yapılmıştır (Ş ekil 3.15).



Ş ekil 3.15 Optik test cihazı

Test Kâğıtlarına Ait Leke Analiz Ölçümü

Leke analiz ölçümü EPSON marka expression 1680 model cihaz ile yapılmıştır (Şekil 3.16) (INGEDE, metot 2 – 4.2). Cihaza ait teknik özellikler aşağıda verilmiştir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 EPSON Expression 1680 cihaza ait teknik özellikler

Özellikler	Açıklama
Maksimum okuma alanı	21.6 cm x 29.7cm
Optik tarama çözünürlüğü	1600x3200 dpi
Renk derinliği	48 Bit
Gri tonlama derinliği	16 Bit
Optik yoğunluk	D _{MAX} 3.6
Parlaklık	7 seviye
Tarama metodu	Ayna okuma hareketi
Işık kaynağı	Xenon gazı soğuk katot florasan lamba
Tarama tipi	Fladbed renkli görüntü tarayıcı



Şekil 3.16 Leke sayıcı

Test Kağıtlarına ait Mürekkep Uzaklaştırma Etkinliği IE_{700} ve IE_{950} Değerlerinin Ölçülmesi

Üretilen test kağıdı üzerinden IE_{700} yani 700nm dalga boyunda ölçülen reflektans değeri ile baskılı ve baskısız kağıtlardan hazırlanan kontrol örneklerinin reflektans değerleri baz alınarak hesaplanan, mürekkep giderme etkinliği (Ink Elimination) aşağıda beirtilen formüle göre ölçülmüştür (3.2). Reflektans ölçümleri Specord 40 UV-VIS-NIR spektrofotometresi ve bu alete uygun kâğıt ve benzeri yüzeyler üzerinden ölçüme olanak veren diffuse reflektans ekipmanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (INGEDE, metot 2 -5.6).

$$IE_{700}(\%) = \frac{\left[\frac{(1 - R_{\infty,UP})^2}{R_{\infty,UP}} \right] - \left[\frac{(1 - R_{\infty,DP})^2}{R_{\infty,DP}} \right]}{\left[\frac{(1 - R_{\infty,UP})^2}{R_{\infty,UP}} \right] - \left[\frac{(1 - R_{\infty,unpr})^2}{R_{\infty,unpr}} \right]} * 100 \quad (3.2)$$

- **IE_{700} veya IE_{950}** : 700 veya 950nm Dalga Boyunda Ölçülen Mürekkep Giderme Etkinliği.
- **$R_{\infty,UP}$** : Mürekkebi Giderilmemiş Hamurun 700 veya 950nm Dalga Boyundaki Reflektansı.
- **$R_{\infty,DP}$** : Mürekkebi Giderilmiş Hamurun 700 veya 950nm Dalga Boyundaki Reflektansı.
- **$R_{\infty,unpr}$** : Baskı Yapılmamış Kâğıttan Elde Edilen Hamurun 700 veya 950nm Dalga Boyundaki Reflektans değeri aşağıda belirtilen formüle göre hesaplanmıştır (3.3).

$$\frac{(1 - R_{\infty,unpr})^2}{R_{\infty,unpr}} \quad (3.3)$$

Değeri bazı durumlarda, özellikle baskı yapılmamış kâğıt hamurunun temin edilemediği durumlarda sıfır olarak kabul edilmektedir.

Bu test Artvin Çoruh Üniversitesi (AÇÜ) Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.1.9.3. Görüntü Analizi Testi

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu)

Test kağıtlarından fotoğraflar alınıp, numuneler arasında bir kıyaslama yapılabilmesi için düşünülmüştür. Bu test ÜSKİM tarafından yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Bulgular

Tez çalışması, enzim uygulamaları, kimyasal uygulama ve ultrasonik işlem olmak üzere üç ana başlık altında incelenmiştir. 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. Bu uygulamaların sonrasında ise işlem görmüş olan atık kâğıt hamuru, yüzdürme esaslı mürekkep giderme işlemine alınarak mürekkeplerinden tamamen arındırılmaya çalışılmıştır. İşlem sonunda ise hamur, kâğıt, atık su ve çamur analizleri yapılmıştır. Çalışmada, ticari olarak alınmış ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz 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. Çizelgelerde alınan yüzdelik oranlar tam kuru hamura oranla alınmıştır. Bu çalışmadaki temel amaç, mürekkep giderme işleminde kimyasal sarfiyatını azaltacak, süreyi kısaltacak, kâğıt optik değerlerini iyileştirecek, verimi yükseltecek, lif tahribatını azaltacak, çevre dostu ve ekonomik bir metot geliştirmektir.

Bu bölümde, materyal ve metot kısmından ayrıntılı olarak koşulları tanımlanan birinci hamurlaştırma, enzim muamelesi, ikinci hamurlaştırma (kimyasal muamelesi), ultrasonik işlem ve yüzdürme işlemine ait sonuçlar, çizelge ve grafik ortamında sunulmuş ve bu sonuçlara ait değerlendirmeler yapılmıştır. Proseslerin uygulanması sırasında yapılan ölçüm değerlerinden başlanarak en son işlem olan standart test kâğıtlarının ölçümlerine kadar olan kimyasal ve fiziksel testlere ait sonuçlar altı başlık altında incelenmiştir;

1. Proses aşamaları sırasında ölçülen pH değerlerine ait bulgular.
2. Yüzdürme işlemi sırasında elde edilen atık çamur ve sonrasında elde edilen hamurların verim analizlerine ait bulgular.
3. Proses aşamaları sırasında ortaya çıkan atık suyun özelliklerine ait bulgular.
4. Yüzdürme işlemi sonrası hamur ve atık çamurun içerdiği organik ve inorganik madde miktarlarına ait bulgular.

5. Yüzdürme işlemi sonrasında elde edilen hamurların optik özelliklerine ait bulgular.
6. Standart laboratuvar test kâğıtlarının fiziksel direnç özelliklerine ait bulgular.

4.1.1. Proses Aşamaları Sırasında Ölçülen pH Değerlerine ait Bulgular

Çalışmada baskılı ve baskısız kağıtların tüm işlemler boyunca optimum pH değerleri ölçülerek kaydedilmiştir (Bkz. Çizelge 4.1; 4.2). Çizelgelerde belirtilen ‘pH 1’ kimyasal madde ilavesi yapılmadan önce atık kağıt ve saf suyun hamurlaştırıcı içerisindeki pH değerini (1. hamurlaştırma), ‘pH 2’ enzim muamelesi ardından ortamın pH değerini, ‘pH 3’ enzim muamelesi sonrasında saf su ile yıkanan hamurun pH değerini, ‘pH 4’ kimyasal maddeler ilavesi yapıldıktan sonra ortamın pH değerini (2. hamurlaştırma), ‘pH 5’ yüzdürme işlemi ardından kesafet artırma işlemi sonrası ortaya çıkan süzüntü suyun pH değerini belirtmektedir.

Çizelge 4.1 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasındaki pH değerlerine ait bulgular

Deney	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
Ksilanaz	0,05	8,58	5,73	8,02	8,61	8,33
	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
β -Gluktonaz	0,0025	8,75	4,55	8,11	8,49	8,15
	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
Amilaz	1	8,58	7,04	8,61	8,78	8,54
	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
Selülaz	0,5	8,45	7,02	8,41	8,64	8,33
	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

Çizelge 4.2 Kimyasallı işlemlerdeki selülaz uygulaması sonrasındaki pH değerlerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Selülaz Uyg.	Kimyasal Uyg.	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5
	dk	%	%					
% Selülaz	0	0	1	8,48	---	---	8,90	8,43
	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
% Kimyasal	0	0,25	0,5	8,45	7,05	8,33	8,83	8,38
	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
% Selülaz (% 0.125 Kimyasal)	0	0,125	0,125	8,53	7,05	8,20	8,77	8,35
	0	0,0625	0,125	8,47	7,03	8,26	8,82	8,42
	0	0,0312	0,125	8,41	7,01	8,33	8,89	8,42
	0	0,0156	0,125	8,45	7,07	8,15	8,87	8,38
Ultrasonik (dk) % 0 Selülaz, % 0 Kimyasal	0	0	0	8,49	8,30	8,17	8,65	8,27
	2,5	0	0	8,51	---	---	8,81	8,33
	5	0	0	8,54	---	---	8,85	8,45
	10	0	0	8,49	---	---	8,92	8,44
Ultrasonik (Enzim+Kimyasal)	0	0,0312	0,125	8,41	7,01	8,33	8,89	8,42
	2,5	0,031	0,125	8,41	7,01	8,33	8,89	8,55

4.1.2. Yüzdürme İşlemi Sırasında Elde Edilen Atık Çamur ve Sonrasında Elde Edilen Hamurların Verim Analizlerine ait Bulgular

Bünyesinde farklı türden dolgu maddeleri iç yapıştırma tutkalları, baskı mürekkebi, değişik türde ve boyutta lifsel maddeler içeren atık kâğıtlar oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Doğal olarak işlemler sırasındaki madde kayıpları veya nihai hamur verimi bu karmaşık yapıyı oluşturan maddelerin oranlarına ve kullanılan proses teknolojilerine bağlıdır. Çalışma kapsamında hamurlaştırma kademesinde ilave edilen sodyum hidroksit, hidrojen peroksit, sodyum silikat ve oleik asit ile yüzdürme işleminden önce suya ilave edilen kalsiyum klorür miktarına bağlı olarak yüzdürme işlemi sonrası,

hamur verimi ve atık çamur miktarları ölçülerek kaydedilmiştir. Bu değerlere ait bulgular çizelgelerde (Bkz. Çizelge 4.3; 4.4) verilmiştir.

Çalışmalardaki hamur verim hesabı aşağıda verilen formül'e göre yapılmıştır (4.1).

$$Verim(\%) = \left[\frac{B}{A} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

A : Tam kuru kâğıt miktarı (g)

B : İşlem sonundaki tam kuru kâğıt hamuru miktarı (g)

Çizelgelerde yer alan;

- Atık Çamur: Yüzdürme işlemi sırasında ortamdan uzaklaştırılan mürekkep, lif, dolgu maddesi ve benzerlerini içeren flotasyon çamur miktarını (FLÇ) belirtmektedir.
- Atık Kağıt Girdisi: Sisteme giren fırın kurusu ofis kağıdı miktarlarının toplamını belirtmektedir.
- İşlem Sonundaki Kağıt Hamuru: Yüzdürme işlemi sonrasında mürekkebi uzaklaştırılmış tam kuru hamur miktarını belirtmektedir.

Çizelge 4.3 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamalarında yüzdürme işlemi sırasında elde edilen atık çamur ve sonrasında elde edilen hamurların verim analizlerine ait bulgular

Deney	Enzim Uyg.	Atık Çamur	Atık Kâğıt Girdisi	İşlem Sonundaki Kâğıt Hamuru	Hamur Verimi
	%	g	g	g	%
Baskısız hamur	0	0	103,11	85,82	83,23
Baskılı hamur	0	4,14	103,11	86,53	83,92
Ksilanaz	0,05	5,39	103,11	87,98	85,33
	0,10	4,45	103,11	89,96	87,25
	0,20	4,44	103,11	89,25	86,56
	0,40	4,93	103,11	89,15	86,46
β -Gluktonaz	0,0025	3,13	103,11	85,69	83,11
	0,005	3,29	103,11	82,68	80,19
	0,01	4,12	103,11	82,03	79,56
	0,02	3,80	103,11	82,74	80,24
Amilaz	1	5,18	103,11	80,79	78,35
	2	4,20	103,11	80,99	78,55
	3	3,50	103,11	82,62	80,13
	4	3,00	103,11	84,17	81,63
Selülaz	0,5	6,75	103,11	87,49	84,85
	1	7,64	103,11	85,69	83,11
	1,5	8,22	103,11	84,89	82,33
	2	7,93	103,11	86,71	84,09

Çizelge 4.4 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz uygulamasında yüzdürme işlemi sırasında elde edilen atık çamur ve sonrasında elde edilen hamurların verim analizlerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Selüloz Uyg.	Kimyasal Uyg.	Atık Çamur	Atık Kâğıt Girdisi	İşlem Sonundaki Kâğıt Hamuru	Hamur Verimi
	dk	%	%	g	g	g	%
% Selüloz	0	0	1	7,33	103,11	86,30	83,70
	0	0,5	1	7,78	103,11	86,25	83,65
	0	1	1	14,34	103,11	76,46	74,15
	0	1,5	1	14,94	103,11	75,94	73,65
	0	2	1	11,11	103,11	79,80	77,39
% Kimyasal	0	0,25	0,5	15,42	103,11	76,04	73,75
	0	0,25	0,25	14,33	103,11	77,19	74,86
	0	0,25	0,125	12,58	103,11	78,01	75,66
	0	0,25	0,0625	13,96	103,11	75,78	73,49
% Selüloz (% 0.125 Kimyasal)	0	0,125	0,125	14,63	103,11	74,08	71,85
	0	0,0625	0,125	15,54	103,11	72,07	69,90
	0	0,0312	0,125	15,65	103,11	71,57	69,41
	0	0,0156	0,125	13,71	103,11	72,41	70,23
Ultrasonik (dk) % 0 Selüloz, % 0 Kimyasal	0	0	0	4,74	103,11	90,75	88,01
	2,5	0	0	15,84	103,11	73,36	71,15
	5	0	0	19,95	103,11	67,76	65,72
	10	0	0	12,73	103,11	76,13	73,83
Ultrasonik (Enzim+Kimyasal)	0	0,0312	0,125	15,65	103,11	71,57	69,41
	2,5	0,031	0,125	15,13	103,11	71,62	69,46

4.1.3. İşlemler Sonunda Ortaya Çıkan Atık Suyun Özellikleri

Atık su ile ilgili analizler, enzim ve yüzdürme işlemlerinden sonra yapılan kesafet artırma işlemleri sonucunda ortaya çıkan 18 litrelik atık su üzerinde yapılmıştır. Bunlar sırasıyla tuz (NaCl), toplam çözünmüş katı madde (TDS), iletkenlik, bulanıklık, askıda katı madde miktarı (AKM), biyolojik oksijen isteği (BOİ) ve kimyasal oksijen isteği (KOİ) ile ilgili değerler ölçülerek kaydedilmiştir. Bu değerlere ait bulgular Çizelgelerde (Bkz. Çizelge 4.5; 4.6; 4.7; 4.8; 4.9) verilmiştir.

Çizelgelerde yer alan;

- TDS: Toplam çözünmüş katı madde (TDS) ortamın iletkenliği baz alınarak ölçülen bir değer olup, sıvı içerisindeki toplam çözünmüş katı madde miktarının hesaplanmasında kullanılan diğer bir yöntem ise, suyun buharlaştırılması sonucu ortamda kalan katı çökeltinin ağırlığının ölçümüdür. Bu ölçüm çözünmüş katı madde miktarı olarak ta adlandırılmaktadır.
- AKM: Yüzdürme işlemi sonrası kesafet artırma işlemi sırasında oluşan süzüntü sudaki askıda kalan katı madde miktarını belirtmektedir.
- BOİ: Suda var olan oksijenin, yine sudaki mikroorganizmalar tarafından ne kadar hızlı kullanıldığını tespit eden kimyasal bir prosedürdür. Bir başka deyişle sudaki organik maddelerin, suda mevcut bulunan mikroorganizmalar tarafından parçalanması için gerekli olan oksijen miktarıdır. Bir sudaki BOİ değerinin yüksek olması, o sudaki kirliliğin o derece yüksek olduğunu belirtir.
- KOİ: Su ve atık su örneklerinde kirlilik derecesinin belirlenmesinde kullanılan en önemli test parametresidir. KOİ değeri BOİ değerinin aksine biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerebilmektedir. Dolayısıyla aynı su numunesine ait KOİ değeri, BOİ değerinden her zaman için yüksektir.

Çizelge 4.5 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasındaki tuz, toplam çözünmüş katı miktarı (TDS) ve iletkenlik değerlerine ait bulgular

Deney	Enzim Uyg.	Süzüntü Suyu					
		Enzim Sonrası			Yüzdürme Sonrası		
		NaCl	Bulanıklık	İletkenlik	NaCl	Bulanıklık	İletkenlik
	%	%	ntu	S	%	ntu	S
Baskısız hamur	0	---	---	---	1,1	271	488
Baskılı hamur	0	---	---	---	1,0	120	481
Ksilanaz	0,05	1,1	563	499	1,0	120	445
	0,10	1,1	480	522	0,9	180	435
	0,20	1,2	429	526	1,0	257	468
	0,40	1,1	422	512	1,0	137	468
β -Gluktonaz	0,0025	2,8	45,7	1276	0,8	68	360
	0,005	3,8	33,1	1735	1,0	21	231
	0,01	3,1	23,7	1416	1,1	31	494
	0,02	3,1	16,51	1424	1,0	16	229
Amilaz	1	0,3	666	133,5	1,1	360	496
	2	0,3	865	143,7	1,0	314	463
	3	0,4	781	161,5	1,0	202	452
	4	0,4	851	190,3	1,0	504	462
Selülaz	0,5	0,4	211	186,1	1,0	48	442
	1	0,2	185	112,6	1,0	195	450
	1,5	0,2	312	107,6	1,0	159	469
	2	0,3	241	116,1	1,0	188	461

Çizelge 4.6 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz uygulaması sonrasındaki tuz, toplam çözünmüş katı miktarı (TDS) ve iletkenlik değerlerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Selüloz Uyg.	Kimyasal Uyg.	Süzüntü Suyu					
				Enzim Sonrası			Yüzdürme Sonrası		
				NaCl	Bulamlık	İletkenlik	NaCl	Bulamlık	İletkenlik
	dk	%	%	%	ntu	S	%	ntu	S
% Selüloz	0	0	1	---	---	---	1,2	230	541
	0	0,5	1	0,4	211	186,1	1,0	75	469
	0	1	1	0,2	185	112,6	1,0	87	472
	0	1,5	1	0,2	312	107,6	1,0	92	461
	0	2	1	0,3	241	116,1	1,0	130	461
% Kimyasal	0	0,25	0,5	0,3	208	125,2	1,0	107	437
	0	0,25	0,25	0,2	171	113,7	1,0	89	452
	0	0,25	0,125	0,2	305	107,1	1,0	89	234
	0	0,25	0,0625	0,2	345	106,6	1,0	140	222
% Selüloz (% 0.125 Kimyasal)	0	0,125	0,125	0,3	101	123,1	1,0	100	233
	0	0,0625	0,125	0,2	335	111,0	1,0	200	232
	0	0,0312	0,125	0,2	323	101,2	0,9	108	215
	0	0,0156	0,125	0,2	107	110,2	1,0	78	228
Ultrasonik (dk) % 0 Selüloz, % 0 Kimyasal	0	0	0	---	---	---	1,0	120	481
	2,5	0	0	---	---	---	1,0	303	234
	5	0	0	---	---	---	1,1	310	244
	10	0	0	---	---	---	1,1	300	249
Ultrasonik (Enzim+Kimyasal)	0	0,0312	0,125	0,2	323	101,2	0,9	108	215
	2,5	0,0312	0,125	0,2	323	101,2	1,0	157	235

Çizelge 4.7 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamalarında askıda katı madde miktarı (AKM) ve bulanıklık değerlerine ait bulgular

Deney	Enzim Uyg.	Enzim Sonrası		Yüzdürme Sonrası	
		AKM	TDS	AKM	TDS
	%	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Baskısız hamur	0	---	---	188	162
Baskılı hamur	0	---	---	208	160
Ksilanaz	0,05	134	166	230	163
	0,10	194	174	222	168
	0,20	290	175	240	160
	0,40	194	170	276	150
β -Gluktonaz	0,0025	198	426	246	158
	0,005	170	579	206	158
	0,01	94	472	178	164
	0,02	112	474	204	160
Amilaz	1	492	44	192	165
	2	634	47	184	154
	3	558	53	126	150
	4	416	63	270	148
Selülaz	0,5	226	62	206	163
	1	322	37	192	157
	1,5	340	35	192	156
	2	230	38	160	150

Çizelge 4.8 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz uygulamasında askıda katı madde miktarı (AKM) ve bulanıklık değerlerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Selüloz Uyg.	Kimyasal Uyg.	Enzim Sonrası		Yüzdürme Sonrası	
				AKM	TDS	AKM	TDS
% Selüloz	dk	%	%	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
	0	0	1	---	---	200	180
	0	0,5	1	226	62	126	156
	0	1	1	322	37	146	157
	0	1,5	1	340	35	122	154
	0	2	1	230	38	208	154
% Kimyasal	0	0,25	0,5	310	41	196	145
	0	0,25	0,25	218	37	200	150
	0	0,25	0,125	106	35	202	311
	0	0,25	0,0625	334	35	278	295
% Selüloz (% 0.125 Kimyasal)	0	0,125	0,125	256	41	184	310
	0	0,0625	0,125	342	37	306	308
	0	0,0312	0,125	194	33	162	286
	0	0,0156	0,125	258	36	196	304
Ultrasonik (dk) % 0 Selüloz, % 0 Kimyasal	0	0	0	---	---	208	160
	2,5	0	0	---	---	206	311
	5	0	0	---	---	262	325
	10	0	0	---	---	260	332
Ultrasonik (Enzim+Kimyasal)	0	0,0312	0,125	194	33	162	286
	2,5	0,031	0,125	94	33	200	312

Çizelge 4.9 Kimyasallı ve kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasında atık sudaki biyolojik oksijen isteği (BOİ) ve kimyasal oksijen isteği (KOİ) değerlerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Enzim Uyg.	Kimyasal Uyg.	BOİ	KOİ
	dk	%	%	mg/l	mg/l
Baskısız hamur	0	0	0	22	232
Baskılı hamur	0	0	0	10	209
Ksilanaz	0	0,20	0	10	116
β -Gluktonaz	0	0,01	0	10	121
Amilaz	0	2	0	10	120
Selülaz	0	1,5	0	10	115
% Selülaz (% 1 Kimyasal)	0	0	1	18	185
	0	0,5	1	10	118
	0	1	1	10	131
	0	1,5	1	10	99
	0	2	1	10	134
% Kimyasal (% 0.25 Selülaz)	0	0,25	0,5	10	95
	0	0,25	0,25	10	81
	0	0,25	0,125	10	85
	0	0,25	0,0625	10	90
% Selülaz (% 0.125 Kimyasal)	0	0,125	0,125	10	29
	0	0,0625	0,125	10	< 20
	0	0,0312	0,125	10	23
	0	0,0156	0,125	10	< 20
Ultrasonik (dk) % 0 Selülaz, % 0 Kimyasal	0	0	0	10	209
	2,5	0	0	10	124
	5	0	0	10	132
	10	0	0	10	135
Ultrasonik (Enzim+Kimyasal)	0	0,0312	0,125	10	23
	2,5	0,031	0,125	10	34

4.1.4. Yüzdürme İşlemi Sonrası Hamur ve Atık Çamurun İçerdiği Organik ve Anorganik Madde Miktarlarına ait Sonuçlar

Yüzdürme ile mürekkep uzaklaştırma işleminin amacı, atık kâğıtlar içerisindeki mürekkep pigmentlerini uzaklaştırıp en yüksek verimle kâğıt yapımına uygun lifleri tekrar geri kazanmaktır. Geri kazanmak istenen liflerin organik, uzaklaştırılmak istenen mürekkep pigmentlerinin anorganik madde olduğu göz önünde bulundurulduğunda, yüzdürme işlemi sonrası elde edilen hamur ve atık çamurun içerdiği anorganik madde miktarının belirlenmesi, işlem verimliliğinin anlaşılabilmesi açısından oldukça önemlidir.

Çizelgelerde (Bkz. Çizelge 4.10; 4.11; 4.12) yüzdürme işlemi sonrası hamur ve yüzdürme işlemi sırasında ortaya çıkan atık çamurun içerdiği organik ve anorganik madde miktarlarına ait bulgular yer almaktadır.

Çizelgelerde yer alan;

- Anorganik Madde Miktarı : Anorganik madde tayini, tam kuru ağırlığı belli örneğin 575 ± 25 °C sıcaklıktaki kül fırınında organik maddelerin tamamen yakılması sonucunda elde edilen kalıntının tartılması ile bulunmuştur.
- Organik Madde Miktarı : Organik madde tayini, tam kuru ağırlıktan kalıntı anorganik madde ağırlığının çıkarılması ile tespit edilmiştir.

Çizelge 4.10 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasında hamur ve atık çamurun içerdiği organik ve anorganik madde miktarına değerlerine ait bulgular

Deney	Enzim Uyg.	Yüzdürme İşlemi Sonrası Elde Edilen Hamurun İçerdiği			Yüzdürme İşlemi Sırasında Ortaya Çıkan Atık Çamurun İçerdiği		
		Organik Madde	Anorganik Madde	Anorganik Madde	Organik Madde	Anorganik Madde	Anorganik Madde
	%	g	g	%	g	g	%
Baskısız kağıt	0	0,829	0,171	17,1	---	---	---
Baskısız hamur	0	0,964	0,036	3,6	---	---	---
Baskılı hamur	0	0,856	0,144	14,4	0,439	0,561	56,1
Ksilanaz	0,05	0,878	0,122	12,2	0,435	0,565	56,5
	0,10	0,867	0,133	13,3	0,481	0,519	51,9
	0,20	0,898	0,102	10,2	0,575	0,425	42,5
	0,40	0,868	0,132	13,2	0,413	0,587	58,7
β -Gluktonaz	0,0025	0,921	0,079	7,9	0,495	0,505	50,5
	0,005	0,996	0,004	4,4	0,678	0,322	32,2
	0,01	0,966	0,034	3,4	0,709	0,291	29,1
	0,02	0,997	0,003	4,3	0,689	0,311	31,1
Amilaz	1	0,955	0,045	4,5	0,416	0,584	58,4
	2	0,971	0,029	2,9	0,449	0,551	55,1
	3	0,946	0,054	5,4	0,408	0,592	59,2
	4	0,939	0,061	6,1	0,419	0,581	58,1
Selülaz	0,5	0,889	0,111	11,1	0,359	0,641	64,1
	1	0,896	0,104	10,4	0,446	0,552	55,2
	1,5	0,892	0,108	10,8	0,372	0,628	62,8
	2	0,887	0,113	11,3	0,354	0,646	64,6

Çizelge 4.11 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz uygulaması sonrasındaki hamur ve atık çamurun içerdiği organik ve anorganik madde miktarına değerlerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Selüloz Uyg.	Kimyasal Uyg.	Yüzdürme İşlemi Sonrası Elde Edilen Hamurun İçerdiği			Yüzdürme İşlemi Sırasında Ortaya Çıkan Atık Çamurun İçerdiği		
				Organik Madde	Anorganik Madde	Anorganik Madde	Organik Madde	Anorganik Madde	Anorganik Madde
	dk	%	%	g	g	%	g	g	%
% Selüloz	0	---	1	0,869	0,131	13,1	0,487	0,513	51,3
	0	0,5	1	0,890	0,110	11,0	0,411	0,589	58,9
	0	1	1	0,919	0,081	8,1	0,465	0,535	53,5
	0	1,5	1	0,916	0,084	8,4	0,445	0,555	55,5
	0	2	1	0,917	0,083	8,3	0,421	0,579	57,9
% Kimyasal	0	0,25	0,5	0,914	0,086	8,6	0,422	0,578	57,8
	0	0,25	0,25	0,913	0,087	8,7	0,450	0,550	55,0
	0	0,25	0,125	0,917	0,083	8,3	0,456	0,544	54,4
	0	0,25	0,0625	0,907	0,093	9,3	0,449	0,551	55,1
% Selüloz (% 0.125 Kimyasal)	0	0,125	0,125	0,905	0,095	9,5	0,465	0,535	53,5
	0	0,0625	0,125	0,928	0,072	7,2	0,478	0,522	52,2
	0	0,0312	0,125	0,932	0,068	6,8	0,488	0,512	51,2
	0	0,0156	0,125	0,926	0,074	7,4	0,433	0,567	56,7
Ultrasonik (dk) % 0 Selüloz, % 0 Kimyasal	0	0	0	0,856	0,144	14,4	0,439	0,561	56,1
	2,5	0	0	0,887	0,113	11,3	0,395	0,605	60,5
	5	0	0	0,904	0,096	9,6	0,424	0,576	57,6
	10	0	0	0,878	0,122	12,2	0,396	0,604	60,4
Ultrasonik (Enzim+Kımyasal)	0	0,0312	0,125	0,932	0,068	6,8	0,488	0,512	51,2
	2,5	0,031	0,125	0,918	0,082	8,2	0,482	0,518	51,8

Çizelge 4.12 Kimyasallı ve kimyasalsız işlemlerdeki selüloz uygulaması sonrasındaki atık çamurun içerdiği anorganik madde miktarındaki Demir ve Kalsiyum değerlerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Selüloz Uyg.	Kimyasal Uyg.	Demir	Kalsiyum
	dk	%	%	%	%
Baskılı hamur	0	0	0	5,157	12,59
Selüloz	0	0,5	---	8,235	13,10
Kimyasal	0	0	1	8,936	11,45
Selüloz+Kimyasal	0	0,5	1	5,270	12,56
Selüloz+Kimyasal	0	0,25	0,125	5,390	12,01
Selüloz+Kimyasal	0	0,0312	0,125	3,423	11,87
Ultrasonik (dk) % 0 Selüloz, % 0 Kimyasal	2,5	0	0	4,189	14,5
Ultrasonik (Enzim+Kimyasal)	2,5	0,031	0,125	4,552	12,19

4.1.5. Yüzdürme İşlemi Sonrası Elde Edilen Hamurların Optik Özelliklerine ait Sonuçlar

Kâğıdın optik özellikleri, kullanım yerine bağlı olarak çoğu zaman diğer fiziksel özelliklerinden daha önemli bir konuma gelebilmektedir. Birçok kullanım yerinde büyük önem taşıyan kâğıdın görünümü, doğrudan kâğıdın sahip olduğu optik niteliklerine bağlıdır. Özellikle atık kâğıtlara uygulanan mürekkep giderme işlemleri, üretilecek kâğıdın görünümünü daha iyi bir duruma getirmek için yapılmaktadır. Kâğıttaki optik özellikler, bir ışık kaynağından gelen ışığın kâğıt yüzeyine çarpması sonucu yansımaları, emilmesi, dağılması veya diğer tarafa geçmesinin uygun metotlar ve ekipmanlarla ölçülmesiyle belirlenmektedir.

Çizelgelerde (Bkz. Çizelge 4.13; 4.14; 4.15; 4.16; 4.17; 4.18; 4.19; 4.20) test kâğıtlarına ait ISO parlaklık, sarılık, CIE L*, a*, b*, beyazlık, opaklık, leke analizi ve mürekkep uzaklaştırma etkinliği olan IE₇₀₀ (ink elimination) değerlerine ait sonuçlar verilmiştir.

Çizelgelerde yer alan ;

- Parlaklık : Kâğıdın ışığı yansıtma yeteneğidir.
- Sarılık : Kâğıttan yansıyan sarı rengin yüzdesi.
- L*, a*, b* : Kâğıdın parlaklık ve beyazlık değerlerinin yanında renk değerleri de oldukça önemlidir. Kâğıt üzerine ışık geldiğinde bu ışığın bir kısmı emilir bir kısmı da kâğıdı geçerek gider, geriye kalan kısmı da dağınık olarak yansır. Kâğıt tarafından emilen ışığın miktarı ve dalga boyu kâğıdın rengini belirler. Kâğıdın renginin ölçülmesinde geliştirilen temel renk modellerinden biri olan L*, a*, b* sistemidir. Bu sistem üç boyutlu renk modeli, renklerin algılanan şekline en uygun olarak geliştirilen matematiksel bir modeldir.
- Beyazlık : Beyaz kâğıt ile siyah mürekkep arasındaki baskı kalitesini belirtir.
- Opaklık : Işığın kâğıt tarafından geçirilme derecesidir. Yani kâğıt ne kadar opak ise ışığı da diğer tarafa o kadar az geçirir.

Çizelge 4.13 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının optik özelliklerine ait bulgular

Deney	Enzim Uyg.	Test Kâğıdı						
		ISO Parlaklığı	Sarılık	L*	a*	b*	CIE Beyazlık	Opaklık
	%							
Baskısız kâğıt	0	85,76	-9,28	91,28	0,19	-4,60	79,10	96,41
Baskısız hamur	0	85,81	-5,02	92,64	-0,40	-2,35	82,15	97,17
Baskılı hamur	0	75,64	-3,98	88,60	-0,53	-1,71	73,32	98,02
Ksilanaz	0,05	74,47	-4,30	88,17	-0,36	-1,94	73,52	97,38
	0,10	74,61	-4,55	87,95	-0,46	-2,00	71,97	97,67
	0,20	76,15	-4,50	88,65	-0,42	-2,00	73,43	97,20
	0,40	74,11	-4,59	87,69	-0,36	-1,77	71,40	98,07
β -Gluktonaz	0,0025	73,60	-4,58	87,61	-0,50	-2,03	71,27	97,92
	0,005	75,92	-4,86	88,44	-0,52	-2,14	72,98	96,64
	0,01	79,14	-4,61	89,93	-0,52	-2,05	76,18	96,54
	0,02	77,31	-5,42	88,91	-0,48	-2,42	73,98	96,87
Amilaz	1	78,57	-3,25	90,03	-0,19	-1,52	76,37	97,59
	2	79,53	-2,43	90,66	-0,15	-1,14	77,73	96,96
	3	78,46	-3,38	89,94	-0,19	-1,58	76,18	97,41
	4	77,69	-2,94	89,68	-0,18	-1,41	75,63	97,41
Selülaz	0,5	80,73	-4,63	90,61	-0,37	-2,13	77,63	97,09
	1	80,90	-4,80	90,64	-0,36	-2,22	77,69	97,48
	1,5	81,50	-4,56	90,83	-0,35	-2,11	78,38	97,56
	2	81,19	-5,02	90,71	-0,38	-2,31	77,34	97,17

Çizelge 4.14 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının optik özelliklerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Selüloz Uyg.	Kimyasal Uyg.	Test Kâğıdı						
				ISO Parlaklığı	Sarılık	L*	a*	b*	Beyazlık	Opaklık
	dk	%	%							
Baskısız kâğıt	0	0	0	85,76	-9,28	91,28	0,19	-4,60	79,10	96,41
% Selüloz	0	0	1	82,42	-3,70	91,64	-0,46	-1,65	79,91	97,17
	0	0,5	1	82,81	-3,32	91,90	-0,39	-1,49	80,50	96,79
	0	1	1	83,73	-2,77	92,25	-0,37	-1,24	81,72	96,37
	0	1,5	1	83,79	-2,52	92,54	-0,36	-1,12	81,93	96,28
	0	2	1	83,47	-2,93	92,28	-0,36	-1,32	81,34	95,93
% Kimyasal	0	0,25	0,5	83,74	-2,82	92,60	-0,30	-1,35	81,67	96,06
	0	0,25	0,25	83,80	-2,95	92,54	-0,34	-1,43	81,66	95,98
	0	0,25	0,125	83,70	-3,52	92,47	-0,32	-1,62	81,22	96,63
	0	0,25	0,062	83,39	-3,00	92,35	-0,36	-1,35	81,15	96,75
% Selüloz (% 0.125 Kimyasal)	0	0,125	0,125	82,84	-2,42	92,17	-0,29	-1,09	81,09	96,12
	0	0,062	0,125	82,57	-2,08	92,15	-0,31	-0,92	81,05	95,87
	0	0,031	0,125	83,06	-2,29	92,30	-0,29	-1,03	81,37	96,01
	0	0,015	0,125	82,75	-2,88	91,97	-0,29	-1,32	80,64	95,90
Ultrasonik (dk) % 0 Selüloz, % 0 Kimyasal	0	0	0	75,64	-3,98	88,60	-0,53	-1,71	73,32	98,02
	2,5	0	0	83,15	-4,03	91,80	-0,30	-1,88	80,49	96,62
	5	0	0	83,17	-3,05	92,08	-0,30	-1,42	80,88	96,32
	10	0	0	83,05	-3,56	91,90	-0,28	-1,65	80,49	96,55
Ultrasonik (Enzim+Kimyasal)	0	0,031	0,125	83,06	-2,29	92,30	-0,29	-1,03	81,37	96,01
	2,5	0,031	0,125	82,90	-2,83	92,15	-0,33	-1,18	81,03	95,91

Çizelge 4.15 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz ve β -gluktonaz uygulamaları sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının leke analizlerine ait bulgular

Deney	Enzim Uyg.	Test Kağıdı							
		> 0.02 sq. mm (mm ²)				> 0.004 sq. mm (mm ²)			
		Kirlilik Adeti	Belirsizlik Yüzdesi	Kirlilikler /m ²	ppm	Kirlilik Adeti	Belirsizlik Yüzdesi	Kirlilikler /m ²	ppm
Baskısız hamur	0	9	32,19	516	19	706	3,77	37776	338
Ksilanaz	0,05	791	3,57	43187	1867	59830	0,59	374703 2	74454
	0,10	741	4,29	29727	1083	34026	0,55	289500 4	34051
	0,20	545	4,76	22082	799	32028	0,55	185607	24382
	0,40	1031	3,12	56237	2598	34741	0,42	326355 1	53462
β -Gluktonaz	0,0025	729	3,71	40064	1296	46082	0,48	339175 7	38588
	0,005	417	4,92	33086	867	38549	0,52	270274 5	29680
	0,01	327	6,65	22395	455	11176	0,97	209654 5	7505
	0,02	734	3,70	69573	1453	25515	0,64	251361 7	15773

Çizelge 4.16 Kimyasalsız işlemlerdeki amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının leke analizlerine ait bulgular

Deney	Enzim Uyg.	Test Kağıdı							
		> 0.02 sq. mm (mm ²)				> 0.004 sq. mm (mm ²)			
		Kirlilik Adeti	Belirsizlik Yüzdesi	Kirlilikler /m ²	ppm	Kirlilik Adeti	Belirsizlik Yüzdesi	Kirlilikler /m ²	ppm
	%								
Baskılı hamur	0	536	4,39	29250	1549	15439	0,82	842186	14770
Amilaz	1	735	3,77	28838	1547	35543	0,56	191325 9	23089
	2	568	5,28	19787	686	22371	0,68	119949 8	14953
	3	728	4,34	27815	1226	42407	0,50	227661 5	32036
	4	706	4,87	22910	709	38596	0,52	223536 9	25444
Selülaz	0,5	597	4,03	34261	1408	18654	0,74	100412	18653
	1	541	4,56	24586	1032	15517	0,83	835294	16168
	1,5	456	5,02	15931	1023	12677	0,90	682408	11270
	2	636	3,66	40145	2025	14915	0,84	802876	13888

Çizelge 4.17 Kimyasallı işlemlerdeki selülaz uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının leke analizlerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Selülaz Uyg.	Kimyasal Uyg.	Test Kağıdı							
				> 0.02 sq. mm (mm ²)				> 0.004 sq. mm (mm ²)			
				Kirlilik Adeti	Belirsizlik Yüzdesi	Kirlilikler /m ²	ppm	Kirlilik Adeti	Belirsizlik Yüzdesi	Kirlilikler /m ²	ppm
	dk	%	%								
% Selülaz	0	0	1	197	7,17	10571	502	87,25	1,01	56426 6	6780 0
	0	0,5	1	435	4,94	22664	919	8652	1,09	44997 2	7899
	0	1	1	193	7,19	19904	392	4727	1,48	30744 0	3407
	0	1,5	1	172	7,31	14724	317	4398	1,46	24205 1	2969
	0	2	1	190	7,64	17015	382	4640	1,51	29024 3	3285
% Kimyasal	0	0,25	0,5	134	7,75	8797	268	4108	1,57	28237 6	2913
	0	0,25	0,25	170	5,79	9646	355	3868	1,61	28245 9	3034
	0	0,25	0,125	252	8,84	10989	519	5406	1,37	30230 5	5262
	0	0,25	0,062 5	312	6,33	13105	809	6722	1,23	34847 4	6055

Çizelge 4.18 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz ve ultrasonik uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının leke analizlerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Selüloz Uyg.	Kimyasal Uyg.	Test Kağıdı							
				> 0.02 sq. mm (mm ²)				> 0.004 sq. mm (mm ²)			
				Kirlilik Adeti	Belirsizlik Yüzdesi	Kirlilikler /m ²	ppm	Kirlilik Adeti	Belirsizlik Yüzdesi	Kirlilikler /m ²	ppm
	dk	%	%								
% Selüloz (% 0.125 Kimyasal)	0	0,125	0,125	343	5,49	17941	828	6254	1,27	326910	6100
	0	0,0625	0,125	249	6,48	12747	493	5527	1,50	281674	4319
	0	0,0312	0,125	221	6,72	11314	409	4501	1,34	236828	3968
	0	0,0156	0,125	242	6,35	12988	541	5361	1,36	278817	4008
Ultrasonik (dk) % 0 Selüloz, % 0 Kimyasal	0	0	0	536	4,39	29250	1549	15439	0,82	842186	14770
	2,5	0	0	315	5,94	19132	361	7838	1,13	406178	5582
	5	0	0	207	6,94	10747	603	6402	1,25	270953	4021
	10	0	0	135	8,60	7035	296	6807	1,21	353622	4163
Ultrasonik (Enzim+Kimyasal)	0	0,0312	0,125	221	6,72	11314	409	4501	1,34	236828	3968
	2,5	0,0312	0,125	142	8,39	7401	291	4388	1,51	228252	2948

Çizelge 4.19 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının IE 700 Mürekkep uzaklaştırma etkinliği analizlerine ait bulgular

Deney	Enzim Uyg.	700 dalga boyunda ölçülen Reflektans değer ortalamaları	IE 700
	%	%	%
Baskısız hamur	0	88,95	100
Baskılı hamur	0	66,73	0
Ksilanaz	0,05	74,59	35,34
	0,10	73,98	32,59
	0,20	74,56	36,13
	0,40	71,84	22,98
β -Gluktonaz	0,0025	71,68	22,23
	0,005	74,87	36,59
	0,01	80,88	63,69
	0,02	77,83	49,95
Amilaz	1	77,88	50,17
	2	80,82	63,41
	3	77,80	49,81
	4	77,54	48,63
Selülaz	0,5	80,66	62,70
	1	79,22	56,18
	1,5	80,33	61,22
	2	79,99	59,68

Çizelge 4.20 Kimyasallı işlemlerdeki selülaz uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının IE 700 Mürekkep uzaklaştırma etkinliği analizlerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik İşlem Süresi	Selülaz Uyg.	Kimyasal Uyg.	700 dalga boyunda ölçülen Reflektans değer ortalamaları	IE 700
	dk	%	%	%	%
% Selülaz	0	0	1	81,36	65,85
	0	0,5	1	83,56	75,75
	0	1	1	86,26	87,91
	0	1,5	1	86,70	89,86
	0	2	1	85,86	86,09
% Kimyasal	0	0,25	0,5	87,20	92,14
	0	0,25	0,25	87,28	92,51
	0	0,25	0,125	86,26	87,88
	0	0,25	0,0625	85,78	85,72
% Selülaz (% 0.125 Kimyasal)	0	0,125	0,125	86,36	88,36
	0	0,0625	0,125	86,70	89,86
	0	0,0312	0,125	86,79	90,31
	0	0,0156	0,125	86,09	87,12
Ultrasonik (dk) % 0 Selülaz, % 0 Kimyasal	0	0	0	75,33	38,67
	2,5	0	0	83,62	76,00
	5	0	0	85,85	86,06
	10	0	0	84,40	79,52
Ultrasonik (Enzim+Kimyasal)	0	0,0312	0,125	86,79	90,31
	2,5	0,031	0,125	86,23	87,77

4.1.6. Standart Labaratuar Test Kâğıtlarının Temel ve Fiziksel Direnç Özellikleri

Yapılan proseslere ait kâğıt hamurlarının temel ve fiziksel direnç niteliklerini belirlemek için ISO standardına uygun olarak standart test kâğıtları yapılmıştır. Hiçbir dövme işlemi uygulanmadan yapılan test kâğıtlarının kopma ve patlama gibi fiziksel dirençleri indis olarak hesaplanmış ayrıca bu kâğıtların temel özelliklerinden olan dövülme derecesi (SR^0), kalınlık, yoğunluk ve gramaj gibi değerleri tespit edilmiştir.

Çizelgelerde (Bkz. Çizelge 4.21; 4.22) yüzdürme işlemi sonrası, mürekkep uzaklaştırma etkinliği ve verim değerleri açısından en uygun sonuçların elde edildiği hamurların test kâğıtlarının fiziksel sağlamlık özelliklerine ait optimum sonuçlar verilmiştir.

Çizelgelerde yer alan ;

Gramaj: Kâğıdın 1 m^2 'nin kütlesini ifade eder. Kâğıt ağırlığı üzerinden satıldığı ve üretici firmanın üretim miktarını hesaplaması açısından önemlidir.

Kalınlık: Kâğıdın alt ve üst yüzeyi arasındaki mesafenin mm (mili metre) cinsinden değeridir.

Yoğunluk: Bir maddenin birim hacminin kütlesi olarak ifade edilir.

Patlama İndisi: Kâğıt 31,50 mm çapında bir kauçuk zara sıkıştırılır ve kauçuk zara hidrolik olarak basınç uygulanır. Daha sonrada bu değer üzerinden patlama indisi hesaplanır. Patlama kuvveti lifler arası bağ miktarına, bireysel lif sağlamlığına bağlı olarak değişiklik gösterir.

Çekme İndisi: Çekme direnci statik bir denemedir. 15 mm genişliğinde ve 100 mm uzunluğundaki şerit halinde kesilmiş kâğıtlar cihazın hareketli kısıkaçlarına yerleştirilir ve kâğıt koptuğu anda değer kg olarak kaydedilir. Daha sonrada bu değer üzerinden çekme indisi hesaplanır. Bir kâğıdın çekme direnci lifler arası bağların sayısı ve sağlamlığına bağlı olarak değişiklik gösterir.

SR^0 : Lif süspansiyonunun belirli bir meshteki elekten süzülme derecesini belirtir. Yani hamurun serbestlik derecesi ölçüm biçimidir. Süzülme kolay iken serbestlik değeri artarken süzülme zor iken serbestlik değeri de azalmaktadır.

Çizelge 4.21 Kimyasalsız işlemlerdeki ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz uygulamaları sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının fiziksel sağlamlık özelliklerine ait bulgular

Deney	Enzim Uyg.	Gramaj	Kalınlık	Yoğunluk	Hava Geçirgenliği	Patlama İndisi	Çekme İndisi	Dövülme Derecesi
	%	g/m ²	μ m	g/c ³	S/100ml	k.p.a.m ² /g	N.m/g	SR ⁰
Baskısız kâğıt	0	82,20	51	16,12	36,35	2,8	24,17	30
Baskısız hamur	0	87,23	116	7,47	5,54	1,5	16,58	30
Baskılı hamur	0	76,58	102	7,49	3,25	1,1	13,49	21
Ksilanaz	0,05	75,28	99	7,59	3,15	1	14,50	21
	0,10	76,30	102	7,44	3,11	1	13,73	20
	0,20	75,51	105	7,17	3,72	1,1	14,60	20
	0,40	74,45	95	7,80	2,51	0,9	12,54	22
β -Gluktonaz	0,0025	75,44	96	7,83	2,75	1	14,75	21
	0,005	74,34	91	8,11	3,2	1,2	15,96	21
	0,01	75,55	97	7,77	3,61	1,5	18,51	22
	0,02	75,93	105	7,22	3,52	1,3	18,11	22
Amilaz	1	85,05	122	6,95	3,75	1	14,6	22
	2	86,02	120	7,15	3,85	1,2	15,19	22
	3	86,36	121	7,11	3,61	1,2	12,41	22
	4	85,08	121	7,03	3,48	1,1	11,99	21
Selülaz	0,5	84,98	111	7,66	4,65	1,6	19,37	22
	1	85,71	111	7,67	4,44	1,4	17,27	21
	1,5	85,60	109	7,83	4,63	1,5	19,08	22
	2	85,90	112	7,62	4,58	1,5	17,83	22

Çizelge 4.22 Kimyasallı işlemlerdeki selüloz uygulaması sonrasında elde edilen hamurlardan üretilen test kâğıtlarının fiziksel sağlamlık özelliklerine ait bulgular

Deney	Ultrasonik işlem Süresi	Selüloz Uyg.	Kimyasal Uyg.	Gramaj	Kalınlık	Yoğunluk	Hava Geçirgenliği	Patlama İndisi	Çekme İndisi	Dövülme Derecesi
	dk	%	%	g/m ²	µm	g/c ³	S/100ml	k.p.a.m ² /g	N.m/g	SR ⁰
% Selüloz	0	---	1	81,15	103	7,88	3,78	1,2	15,61	23
	0	0,5	1	80,20	102	7,86	3,42	1,5	17,34	22
	0	1	1	79,18	103	7,69	3,52	1,6	19,95	22
	0	1,5	1	79,87	103	7,75	3,92	1,7	20,37	22
	0	2	1	79,86	101	7,91	3,45	1,6	19,04	22
% Kimyasal	0	0,25	0,5	81,65	103	7,93	3,63	1,5	17,06	22
	0	0,25	0,25	82,80	10,6	7,81	4,30	1,6	20,3	23
	0	0,25	0,125	87,70	108	8,12	3,53	1,4	16,85	24
	0	0,25	0,062 5	87,25	113	7,72	3,46	1,4	15,48	24
% Selüloz (% 0.125 Kimyasal)	0	0,125	0,125	83,52	111	7,52	3,85	1,5	19,33	22
	0	0,062 5	0,125	82,00	109	7,52	4,15	1,6	21,52	22
	0	0,031 2	0,125	85,50	109	7,84	4,59	1,8	22,28	23
	0	0,015 6	0,125	82,81	102	8,12	3,71	1,5	18,8	21
Ultrasonik (dk) % 0 Selüloz, % 0 Kimyasal	0	0	0	76,58	102	7,49	3,25	1,1	13,49	21
	2,5	---	---	85,66	82	10,45	8,22	2,1	24,71	26

4.2 Tartışma

Tez çalışması ‘Bulgular’ başlığı altında belirtildiği gibi enzim, kimyasal ve ultrasonik işlemin ofis kâğıtları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bunların etkiler ise ana başlıklar altında bu bölümde işlenmiştir.

4.2.1. Prosesler Sırasında Ölçülen pH Değerinin Etkisi

Tez çalışmasında tüm proses boyunca pH değerleri ölçülerek kaydedilmiştir. Ofis kâğıtlarının birinci hamurlaştırmadaki ortalama pH değerleri 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 pH ve yüzdürme işlemi sonrası ölçülen ortalama pH değerleri ise 8.4 olarak bulunmuştur. Ofis kâğıtlarının 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 belirlen saf su ile hamur yıkanması sağlanmıştır. İkinci hamurlaştırma işleminde NaOH ilavesi pH ile bulunduğu değerden 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.

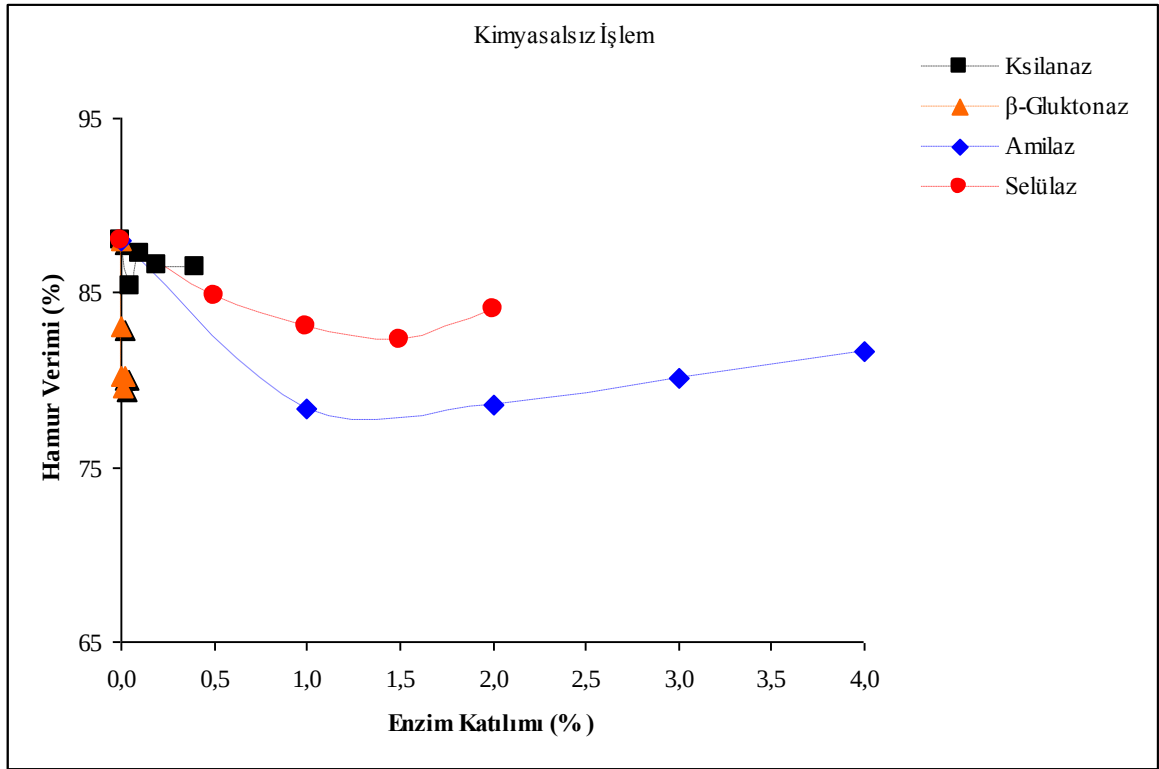
pH’nin etkisi toplayıcı olarak kullanılan kimyasal maddeye bağlı olarak değişmekte olup, yüzdürme ortamı da daha ılımlı karakterde olur. Bu sayede yüzdürme işleminde yağ asidi sabunlarının mürekkep üzerine çökebilmesi için ortam alkelen yapılmış olur. Çünkü ortamın pH değerinin hem liflerin hem de mürekkep parçacıklarının elektiriksel yükü üzerine etkisi bulunmaktadır. Yapılan bir çalışmada pH değerlerinin yüzdürme ile mürekkep giderme işlemi üzerinde önemli bir etkisi olduğu gösterilmiştir (Kırcı, 2000). Yapılan bir çalışmada 9.5’in üzerindeki pH’da etkinliğinin düştüğü 6-9.5 arasındaki pH değerlerinde önemli bir etkinliğin olmadığı, en iyi sonuçların ise pH’nın 8.5 olduğu değerde alındığı bildirilmiştir (Kırcı, 2000).

4.2.2. Enzimlerin, Kimyasalın ve Ultrasonik İşlemin Hamur Verimi ve Atık Çamur Üzerine Etkisi

Bu çalışma kapsamında her bir enzim için (ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz, selüloz) belirlenen yüzdeliklerde denemeler yapılarak optimizasyona gidilmiştir. Bu denemelerin sonunda belirlenen enzim (selüloz) ile değişik oranlarda ve farklı değerlerde kimyasal ile denemeler yapılmıştır. Daha sonra ise bunların sonucu ile optimizasyona gidilerek ultrasonik işlem uygulaması yapılmıştır. Çalışmaların sonunda ise tüm bu uygulamaların hamur verimi ve atık çamur miktarları üzerine etkisi incelenmiştir (Bkz. Şekil 4.1; 4.2; 4.3; 4.4; 4.5; 4.6).

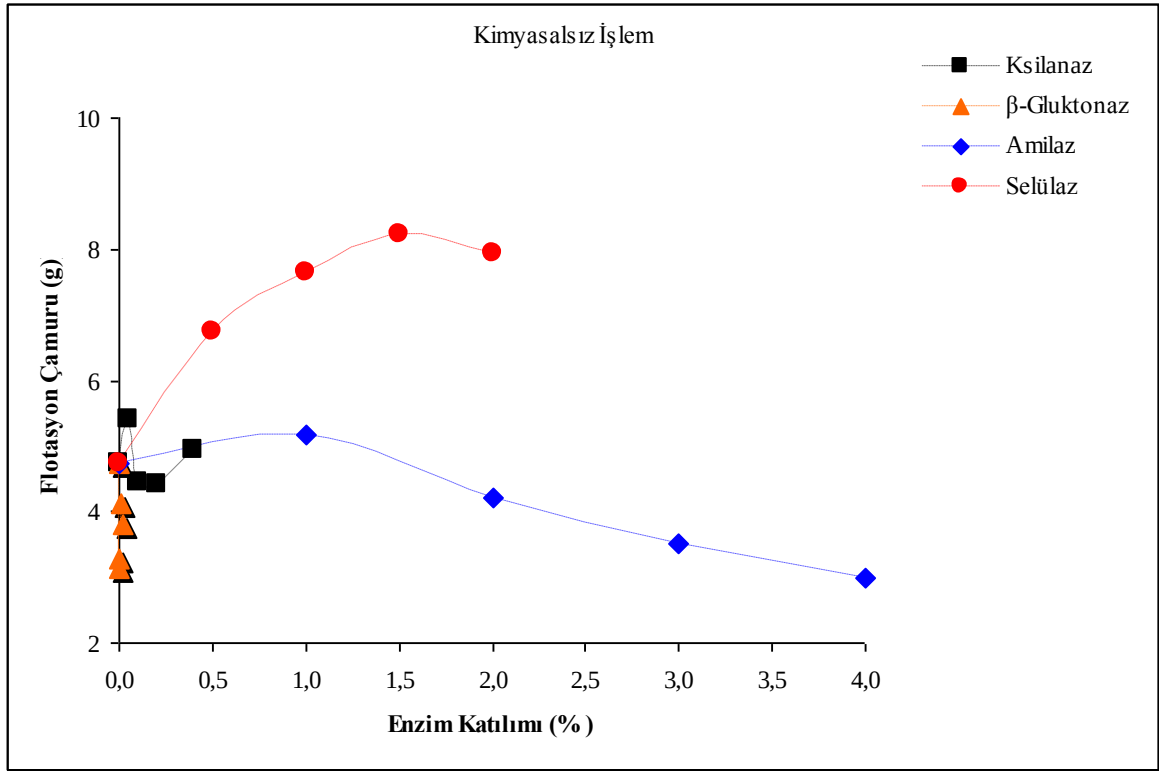
Enzim teknolojisinin giderek gelişmesi, ürünlerin kullanım alanlarının çeşitliliği ve ekonomik değerinin çok yüksek olması nedeniyle biyoteknolojinin endüstriyel enzimler ile ilgili alanında yapılan çeşitli araştırmalar daha da önem kazanmıştır (Kıran ve ark., 2006). Enzim kullanımı oldukça hassas bir prosestir ve çok iyi bir kontrol gerektirmektedir. (Karademir ve ark., 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 (Yılğör, 2010). Enzim muamelesi ile lifler üzerindeki mürekkep parçacıkları sökülüp dağılmaya başlar (Yılğör, 2009). Enzimler mürekkep - selüloz bağını 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 (Yılğör, 2009). Enzimlerin mürekkep giderme işlemleri sırasında kullanılması işlemlerinde, geleneksel mürekkep giderme yöntemlerinde kullanılan başta sodyum hidroksit olmak üzere, sodyum silikat ve hidrojen peroksit gibi kimyasal maddelerin kullanımlarını azaltıp dolayısıyla da bu kimyasallarının tüketimlerini önemli ölçüde düşüreceği için çevre kirliliği ile ilgili kaygıları giderme konusundaki beklentilerinin de karşılamaktadır (Yılğör, 2010). Enzim uygulaması ile mürekkep uzaklaşmasının iyileştirildiği ve kullanılan farklı enzim tiplerinin geleneksel mürekkep gidermeye alternatif olacağı düşünülmektedir (Pleach ve ark., 2003). Mürekkep giderme amacıyla enzimlerin kullanılması, bu amaçla kullanılacak kimyasal maddelerin yerini büyük ölçüde enzimlerin alması durumunda ancak ekonomik olacaktır ve kabul görecektir (Yılğör, 2010). Enzimlerin tekstil ve orman ürünleri sanayi için değerli olduğunu ve

sonuçta hem maliyeti düşürecek hem de kaliteyi ucuza 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 ucuza başarılabilceğini ve yeni teknolojilere geçmesini düşünenler için yatırım yapılabilecek bir alan olduğu görülmektedir (Kenealy ve ark., 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 ve ark., 2008). Liflerden mürekkebin uzaklaştırılmasında selüloz enziminin mürekkep giderme işleminde kolaylık sağladığı, ayrıca selüloz 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 (Skals ve ark., 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 ve ark., 2010). 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 (Yılğör, 2010). Ofis kağıtlarına flotasyon esaslı mürekkep giderme işleminde pulper içerisindeki ağartma işlemlerinde ortalama hamur verimleri % 81,50 olarak bulunmuştur (İmamoğlu, 2002). Atık gazete ve mağazin kâğıtları üzerinde flotasyon esaslı mürekkep giderme işleminde pulper içerisindeki ağartma işlemlerinde ortalama hamur verimleri % 80 olarak bulunmuştur (Peşman, 2010).



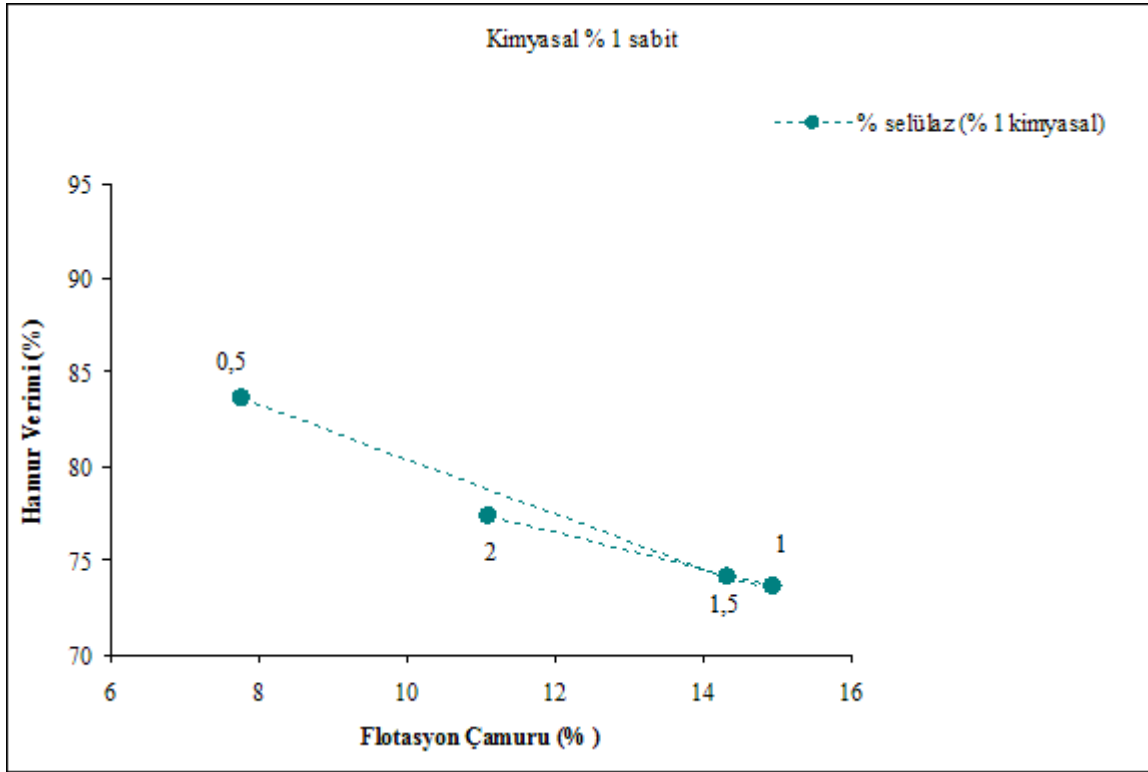
Şekil 4.1 Ksilanaz, β- gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının hamur verimi üzerine etkisi

Enzimlerin flotasyon çamuru üzerindeki etkisine baktığımızda (Şekil 4.1), tüm enzimlerin katılım oranları dikkate alındığında hamur verimlerinde bir azalma yaşandığı gözlemlenmektedir. Muhtemelen bu durum ofis kağıdının belli bir miktarını temsil eden (yaklaşık % 10) dolgu maddesinin su ile temasından ortamdaki çoğunun ayrılması hamurlarda böyle bir azalışa sebep olmuştur. Farklı verim oranları ise katılan enzimlerin farklı oranlarda çalıştığını göstermektedir. Bir enzimin değerlendirilmesinde (optimizasyona gidilmesinde) ise hamur verimi atık çamur, atık su ile ilgili analizler, optik özellikler ile ilgili analizler ve fiziksel mukavemet ile ilgili analizler hepsi bir bütün olarak düşünülüp öyle değerlendirilme yapılmıştır. Enzimlerin en yüksek hamur verimlerine baktığımızda ksilanaz (% 0,1), β- gluktonaz (% 0,0025), amilaz (% 4) ve selülaz (% 0,5) için sırasıyla % 87,25; % 83,11; % 81,63 ve % 84,85 olarak bulunmuştur. En düşük hamur verimlerine baktığımızda ise ksilanaz (% 0,05), β- gluktonaz (% 0,01), amilaz (% 1) ve selülaz (% 1,5) için sırasıyla % 85,33; % 79,56; % 78,35 ve % 82,33 olarak bulunmuştur. Genel olarak enzim oranının artışına paralel hamur verimindeki artış olmuştur. Bu durumu ise, enzim muamelesinin artırımı sonucunda hamurdaki çözünme ve kırıntı miktarı arttığı için, flotasyon işlemi sırasında bu kırıntılar hava kabarcıklarına tutunamayıp tekrar hamura karışması muhtemeldir.



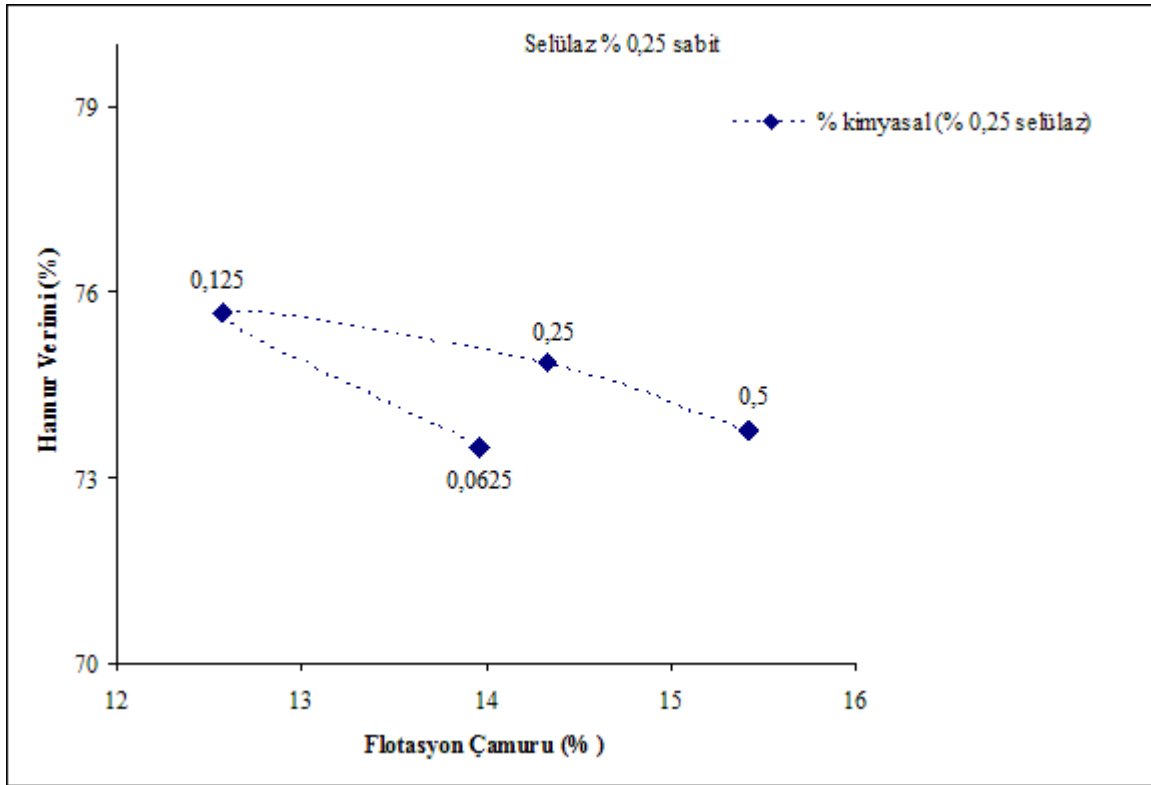
Şekil 4.2 Ksilanaz, β- gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının flotasyon çamuru üzerine etkisi

Enzimlerin flotasyon çamuru üzerindeki etkisine baktığımızda (Şekil 4.2), hamur veriminin aksi istikamette bir şekil ile karşımıza çıktığını görülmektedir. Bu durum bize hamur verimi ne kadar çok ise flotasyon çamuru o kadar az, flotasyon çamuru ne kadar çok ise hamur veriminin de o kadar azalacağını göstermektedir. Muhtemelen bu durum flotasyon çamuru ile birlikte lif kaybının da artacağını göstermektedir. Enzimlerin en yüksek flotasyon çamurlarına baktığımızda ksilanaz (% 0,05), β- gluktonaz (% 0,01), amilaz (% 1) ve selülaz (% 1,5) için sırasıyla 5,39 g; 4,12 g; 5,18 g ve 8,22 g olarak bulunmuştur. En düşük flotasyon çamurlarına baktığımızda ise ksilanaz (% 0,2), β- gluktonaz (% 0,0025), amilaz (% 4) ve selülaz (% 0,5) için sırasıyla 4,4 g; 3,13 g; 3 g ve 6,75 g olarak bulunmuştur.



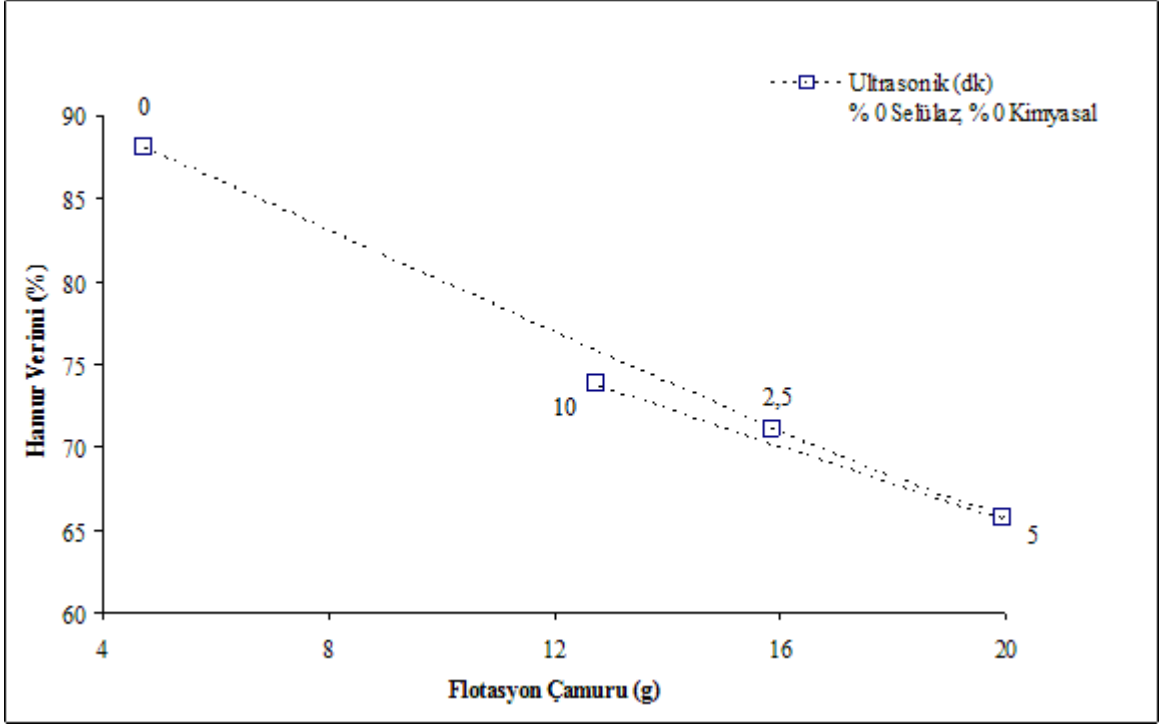
Şekil 4.3 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) hamur verimi ve flotasyon çamuru üzerine etkisi

Enzimler içerisinde optimizasyona gidilerek en iyisinin selüloz enzimi olduğu kanısına varılmıştır. Muhtemelen bu durum hamurun büyük bir kısmının selülozdan oluştuğu için selülozu mürekkepten ayıracak olan selüloz enziminin etki alanı daha fazla olduğundan böyle olduğu düşünülmektedir. Kimyasal katılımını sabit alınıp, selüloz enziminin belli oranlarda katılımının (% 0,5; 1; 1,5; 2) hamur verimi ve flotasyon çamuru arasındaki korelasyona baktığımızda (Şekil 4.3), genel olarak hamur veriminde azalış flotasyon çamurunda ise bir artışına neden olmuştur. Fakat bu durum kimyasalsız işlemdeki selüloz ile kıyasladığımızda hamur veriminde daha fazla bir azalma ve flotasyon çamurunda ise daha fazla bir artışa neden olmuştur. Muhtemelen bu durum selüloz ile kimyasalın etkileşiminin lifler üzerinde daha fazla bir bağlanma oluşturduğunu dolayısıyla da bu durumun flotasyon çamurunda da bir artışa neden olduğu söylenebilir. Denemede en yüksek hamur verimi ve ona ait flotasyon çamuru (kimyasal % 1 + selüloz % 1,5) için % 83,65 ve 7,78 g olarak bulunurken, en düşük hamur verimi ve ona ait flotasyon çamurunda (kimyasal % 1 + selüloz % 1,5) ise sırasıyla % 73,65 ve 14,94 g olarak bulunmuştur. Kimyasal % 1 sabit alınıp, selülozun belli oranlarda katılımında (% 0,5; 1; 1,5; 2) optimizasyona gidilmiş ve hamur verimi ve buna ait flotasyon çamuru % 0,5' lik katılım için % 83,65 ve flotasyon çamuru için ise 7,78 g olarak bulunmuştur.



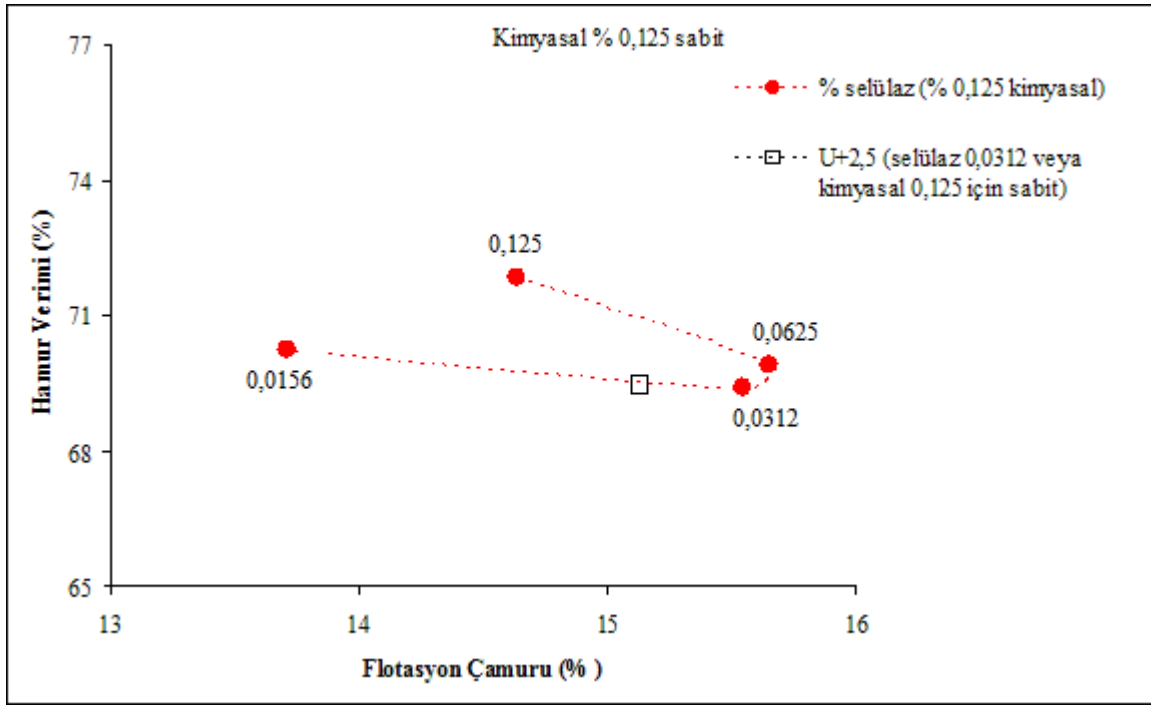
Şekil 4.4 Selülaz katılımları sabit alınırken kimyasal katılımlarının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) hamur verimi ve flotasyon çamuru üzerine etkisi

Kimyasalın % 1 sabit iken selülazun belli oranlarda katılımlarının (% 0,5; 1; 1,5; 2) değerlendirilme sonucuna göre, kimyasalın % 1 ve selülazın % 0,5 olan katılımlarını kendimize referans aldık. Bunun için önce selülaz ve kimyasal katılım miktarını yarıya indirdik (selülaz % 0,25, kimyasal % 0,5), daha sonra ise selülaz katılımlarını % 0,25'te sabit kılp, kimyasal katılımlarını ise yarıya inen değer üzerinden belli oranlarda azaltmaya (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) başladık. Hamur verimi ve flotasyon çamuru arasındaki korelasyona baktığımızda (Şekil 4.4), genel olarak hamur veriminde artış flotasyon çamurunda bir azalışa neden olmuştur. Denemede en yüksek hamur verimi ve ona ait flotasyon çamuru (selülaz % 0,25 + kimyasal % 0,125) için % 75,66 ve 12,58 g olarak bulunmuştur. En düşük hamur verimi ve ona ait flotasyon çamurunda (selülaz % 0,25 + kimyasal % 0,0625) ise sırasıyla % 73,49 ve 13,96 g olarak bulunmuştur. Çalışma sonunda yeniden optimizasyona gidilmiş ve selülazın % 0,25 iken kimyasalın belli oranlarda azaltılmasında (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625), selülaz % 0,25' iken kimyasalın % 0,125'lik katılımları uygun bulunmuştur. Bu katılımlar için hamur verim ve çamur analizleri ise sırasıyla % 75,66 ve 12,58 g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) hamur verimi ve flotasyon çamuru üzerine etkisi

Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) hamur verimi ve flotasyon çamuru arasındaki korelasyona baktığımızda (Şekil 4.5), ultrasonik işlemin 2,5 dk uygulanmasında flotasyon çamuru 16 g iken, 5 dk uygulanmasında en düşük hamur verimi ve en yüksek flotasyon çamuru olmaktadır. Bu süreden sonra muhtemelen kırıntı miktarı arttığından hamurun veriminde de bir artış ve dolayısıyla da kırıntı tutulmadığından flotasyon çamurunda da bir azalış meydana gelmiştir. Denemede en yüksek hamur verimi ve ona ait flotasyon çamuru (10 dk'lık ultrasonik işlem) % 73,83 ve 12,73 g olarak bulunurken, en düşük hamur verimi ve ona ait flotasyon çamurunda (5 dk'lık ultrasonik işlem) ise sırasıyla % 65,72 ve 19,95 g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) hamur verimi ve flotasyon çamuru üzerine etkisi

Selülazın % 0,25 sabit alınıp, kimyasalın belli oranlarda katılımının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) değerlendirilme sonucuna göre, selülazın % 0,25 ve kimyasalın % 0,125 olan katılımını kendimize referans aldık. Kimyasal miktarı % 0,125 üzerinden sabit kılınıp, selülaz katılımı ise % 0,25 üzerinden belli oranlarda azaltılmaya (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) başlanmıştır. Hamur verimi ve flotasyon çamuru arasındaki korelasyona baktığımızda (Şekil 4.6), genel olarak hamur veriminde ilk katılımdan sonra bir düşüş yaşanırken, flotasyon çamurunda ise bir artış meydana gelmiştir. Daha sonraki katılımlarda ise hamur verimi ve flotasyon çamuru miktarlarında az bir değişim gözlemlenmektedir. Çalışma sonunda yeniden optimizasyona gidilmiş ve kimyasalın % 0,125 iken selülazın belli oranlarda azaltılmasında (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156), kimyasal % 0,125' iken selülazın % 0,0312'lik katılımı uygun bulunmuştur. Bu katılım için hamur verim ve çamur analizleri ise sırasıyla % 69,41 ve 15,65 g olarak bulunmuştur. Ayrıca bu denemede optimizasyona gidilen değer üzerinde (selülaz % 0,0312, kimyasal 0,125) ultrasonik işlem uygulaması yapılmıştır. Fakat ultrasonik işlemin burada (hamur verimi ve flotasyon çamuru üzerinde) fazla bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Denemede en yüksek hamur verimi ve ona ait flotasyon çamuru (kimyasal % 0,125 + selülaz % 0,125) için % 71,85 ve 14,63 g olarak bulunmuştur. En düşük hamur verimi ve ona ait flotasyon

çamurunda (kimyasal % 0,125 + selüloz % 0,0312) ise sırasıyla % 69,41 ve 15,65 g olarak bulunmuştur.

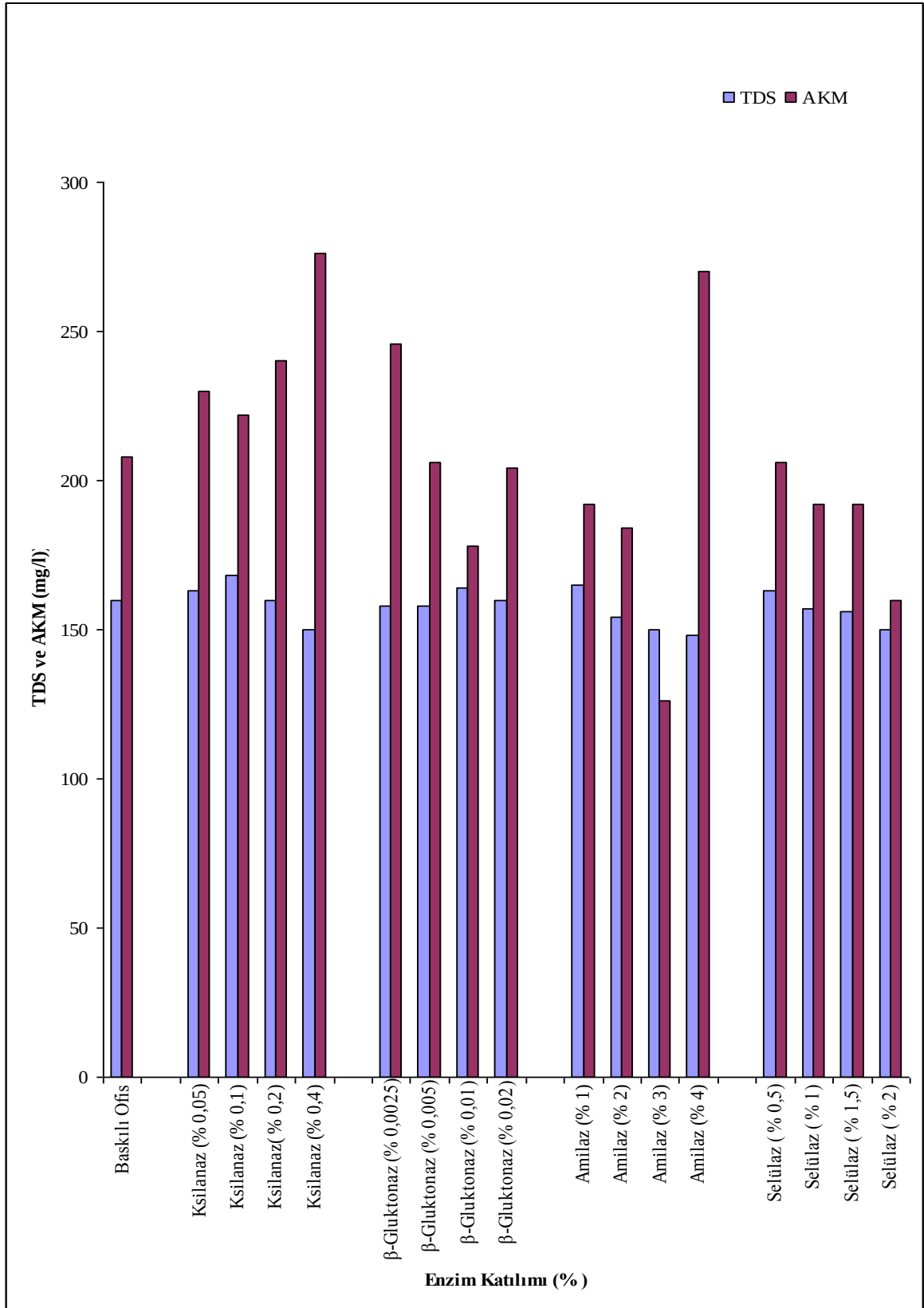
Ultrasonik muamele işleminde esas olanın geniş miktardaki materyalin cihaz tarafından yakalanmasıdır (Brodeur ve ark., 1998). Yapılan çalışmada atık kâğıt üzerinde ultrasonun etkisi araştırılmıştır. Ultrasonu klasik yüzdürme ile mürekkep gidermeden önce geri dönüştürülmüş lif süspansiyonuna uygulanmışlardır. 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 (Tatsumi ve ark., 2000).

Tüm enzim katılımları ve bunlarla ilgili tüm optimizasyon işlemleri ve bu işlemlerdeki optimum katılımlarda diğer analizler olan; atık su analizleri, inorganik madde, optik analizler ve fiziksel analizler için de benzer alınmıştır.

4.2.3. Enzim, Kimyasal ve Ultrasonik İşlemin Süzüntü Suyu Üzerine Etkisi

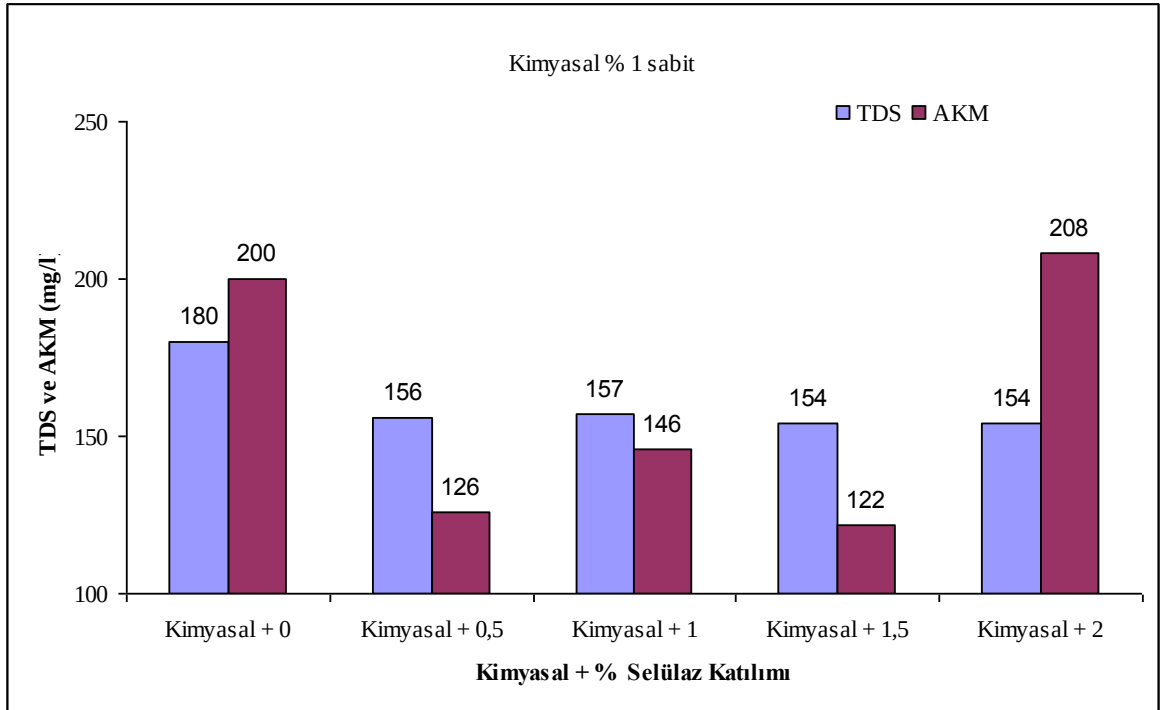
Enzim ve yüzdürme işlemi sonrasında yapılan kesafet artırma işlemleri sırasında süzüntü suya geçen askıda katı madde miktarı, genellikle suda çözünmeyen ve eleklerden geçebilecek boyuttaki kırıntı lifleri, dolgu maddelerini ve mürekkep pigmentleri gibi materyalleri kapsamaktadır. Askıda katı madde miktarının, etkili bir yüzdürme işlemi ile azalması beklenmektedir. Toplam çözünmüş katı madde miktarı ise daha farklı bir parametre olup ortama ilave edilen kimyasal maddeler ve atık kağıdın yapısına göre farklılık göstermektedir. Atık suyun bulanıklık, BOİ ve KOİ değerlerinin ise müsaade edilen sınırlar arasında olması gerekmektedir. Süzüntü suyu ile ilgili analizler şekillerde verilmiştir (Bkz. Şekil 4.7; 4.8; 4.9; 4.10; 4.11; 4.12; 4.13; 4.14; 4.15; 4.16).

Yeniden hamurlaştırmanın hamurun rengini koyulaştırdığı ayrıca ince kırıntı miktarını artırabilmektedir (Brodeur ve ark., 1998). Enzim muamelesi sonucunda, hamurlaştırma işlemleri ve enzim bazlı mürekkep giderme işlemleriyle hem atık suyun muamelesi kontrol altında tutulmuş hem de kimyasal sarfıyatı azaltılmıştır (Bajpai ve ark., 1998). Kâğıt fabrikasında yapılan bir uygulamada, ıslak safihadaki süzüntü beyaz suya ultrasonik işlem yapılarak suyun akışı daha da rahatlatılması sağlanmıştır (Brodeur ve ark., 1998). Baskılı ve baskısız kâğıtların hamurlaştırılmasına ait KOİ değerleri mg/L olarak verilmiştir. Baz kâğıtlara ait değerler, ortalama 160 mg/L olarak bulunmuştur (İmamoğlu, 2002).



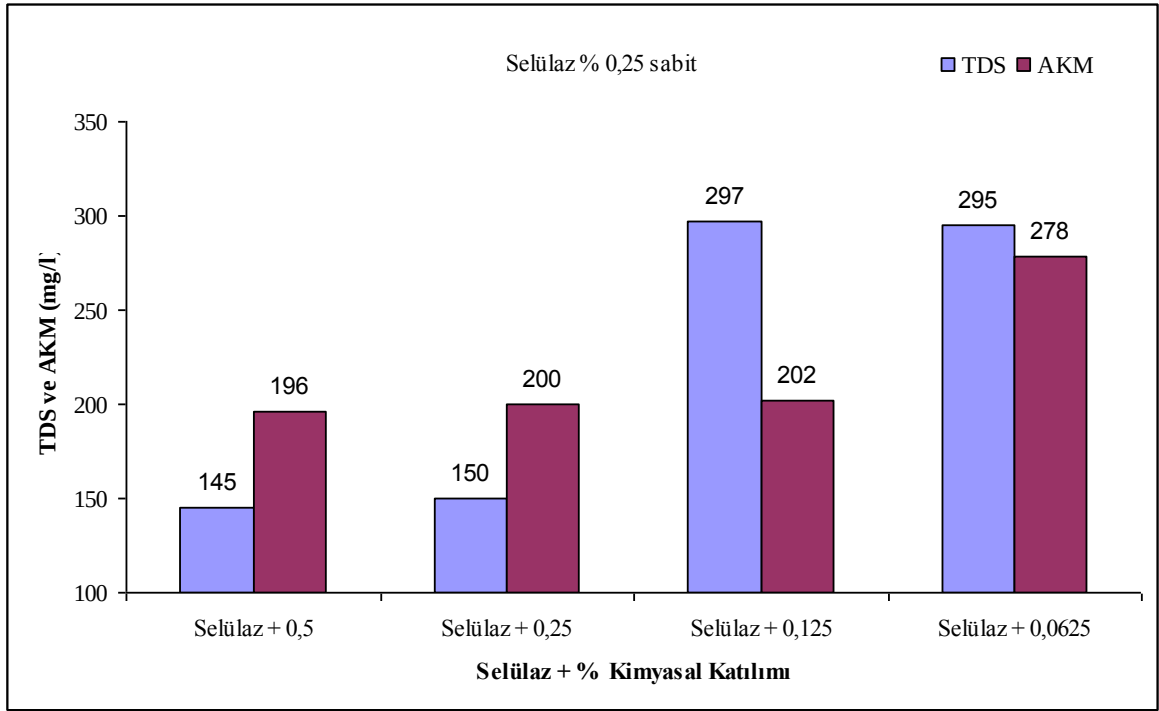
Şekil 4.7 Ksilanaz, β- gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının TDS ve AKM üzerine etkisi

Enzimlerin TDS ve AKM üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.7), tüm enzimler için TDS miktarlarında fazla bir değişiklik olmazken, AKM miktarlarında ise hamur verimlerine paralel bir durum gözlemlenmektedir. Enzimlerin en yüksek TDS değerlerine baktığımızda ksilanaz (% 0,1), β -gluktonaz (% 0,01), amilaz (% 1) ve selüloz (% 0,5) için sırasıyla 168 mg/l; 164 mg/l; 165 mg/l ve 163mg/l olarak bulunmuştur. Bu enzimlere ait en düşük TDS değerlerine baktığımızda ise ksilanaz (% 0,4), β -gluktonaz (% 0,0025), amilaz (% 4) ve selüloz (% 2) için sırasıyla 150 mg/l; 158 mg/l; 148 mg/l ve 150 mg/l olarak bulunmuştur. Enzimlerin en yüksek AKM değerlerine baktığımızda ksilanaz (% 0,4), β -gluktonaz (% 0,0025), amilaz (% 4) ve selüloz (% 0,5) için sırasıyla 276 mg/l; 246 mg/l; 270 mg/l ve 206 mg/l olarak bulunmuştur. Bu enzimlere ait en düşük AKM değerleri ise ksilanaz (% 0,1), β -gluktonaz (% 0,01), amilaz (% 3) ve selüloz (% 2) için sırasıyla 222 mg/l; 178 mg/l; 126 mg/l ve 160 mg/l olarak bulunmuştur.



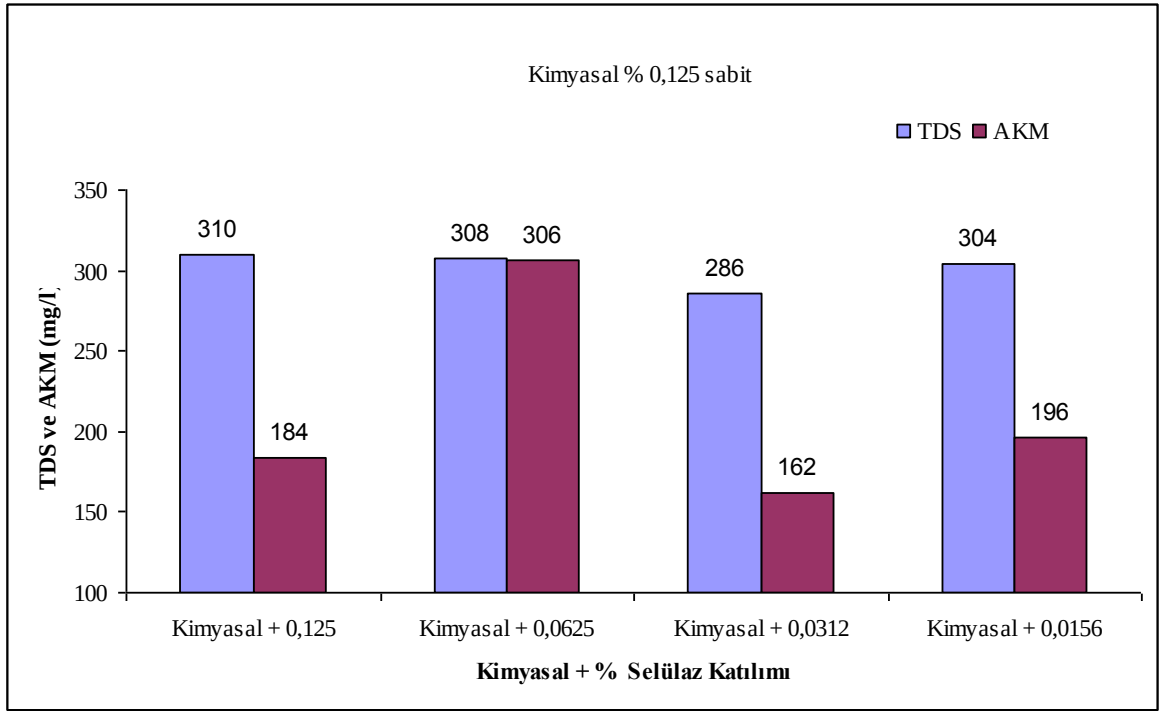
Şekil 4.8 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) TDS ve AKM üzerine etkisi

Kimyasal sabit iken selülaz katılımının TDS ve AKM üzerindeki etkisinde baktığımızda (Şekil 4.8), TDS miktarında fazla bir değişiklik olmazken AKM miktarında ise selülazın kimyasalsız işlemine göre biraz düşüş yaşanmıştır. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (kimyasal % 1 + selülaz % 0,5) TDS ve AKM değerleri sırasıyla 156 mg/l ve 106 mg/l olarak bulunmuştur.



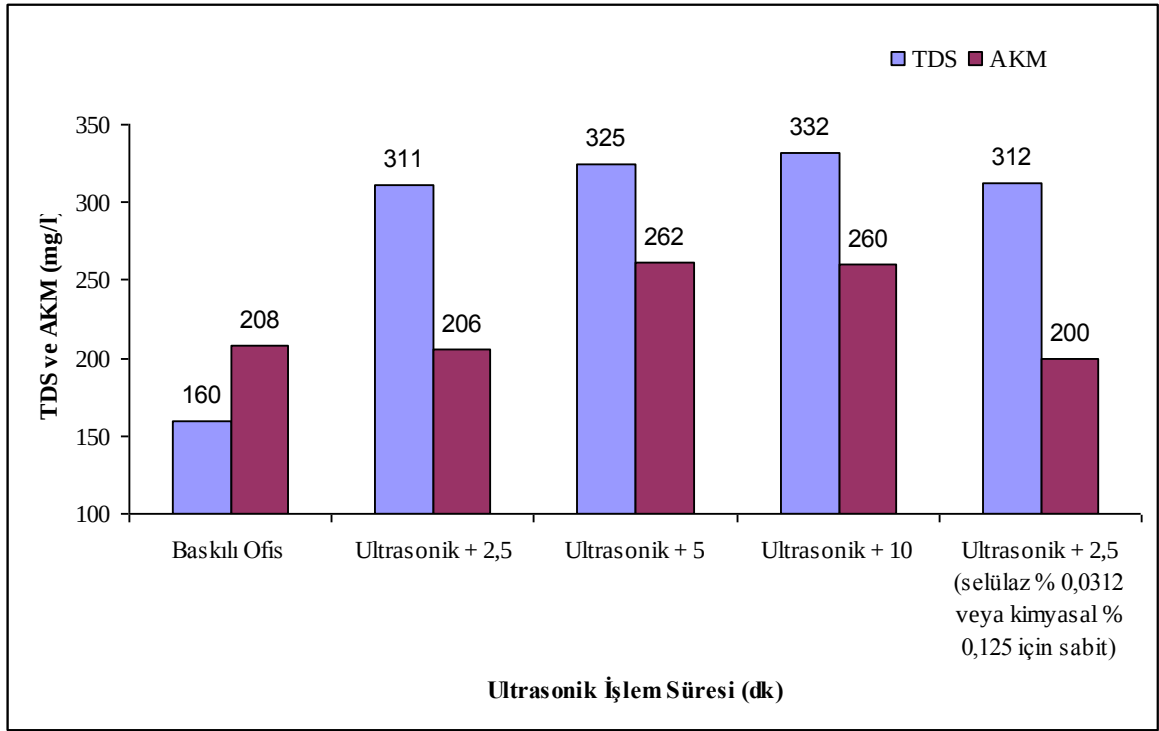
Şekil 4.9 Selülaz katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) TDS ve AKM üzerine etkisi

Selülazın sabit iken kimyasal belli oranlarda azaltılmasında TDS ve AKM miktarlarında genel bir artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.9). Muhtemelen bu durum selülaz ile kimyasalın etkileşiminin hamurdaki çözünme miktarını artırmıştır. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (selülaz % 0,25 + kimyasal % 0,125) TDS ve AKM değerleri sırasıyla 311 mg/l ve 202 mg/l olarak bulunmuştur.



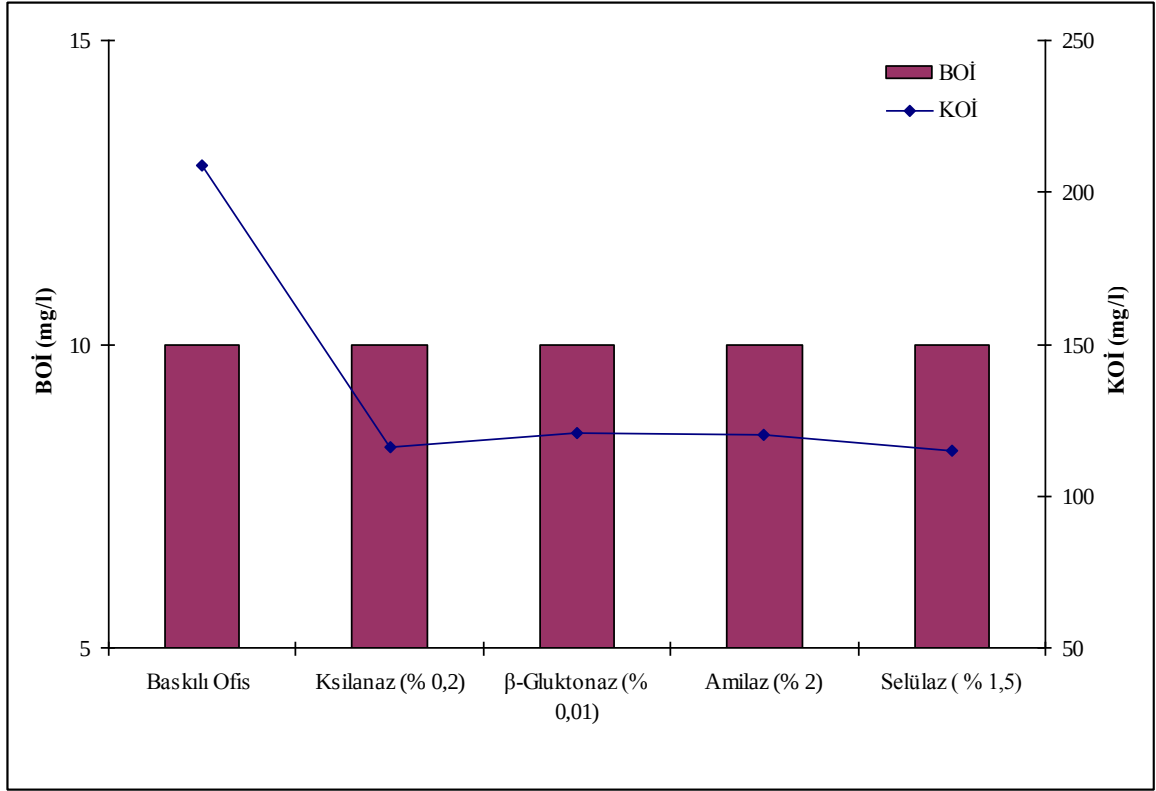
Şekil 4.10 Kimyasal katılımı % 0,125 sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) TDS ve AKM üzerine etkisi

Kimyasal katılımının sabit selülaz katılımında ise belli oranlarda azaltılmasının TDS ve AKM üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.10), TDS miktarlarında genel bir artış yaşanmıştır. AKM ise selülazın % 0,0625 katılımı hariç genel bir azalış yaşanmıştır. Bu durum muhtemelen kırıntı olan selülazın flotasyon çamuruna tutunduğu söylenilebilir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (kimyasal % 0,125 +selülaz % 0,0312) TDS ve AKM değerleri sırasıyla 311 mg/l ve 202 mg/l olarak bulunmuştur.

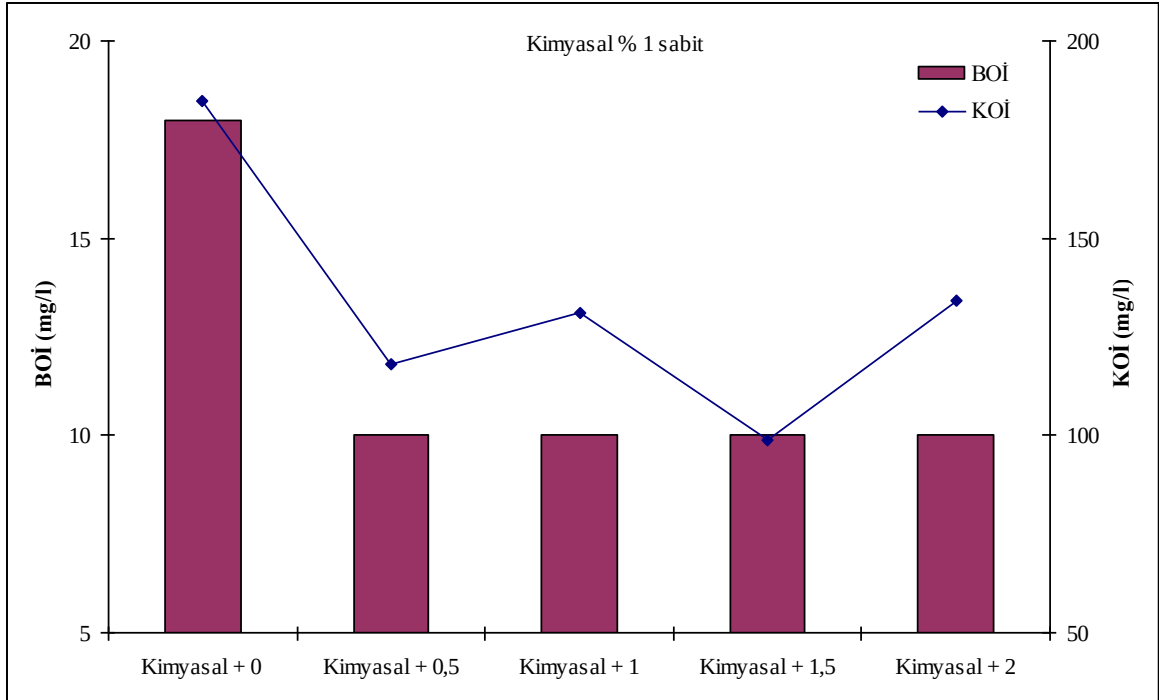


Şekil 4.11 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) TDS ve AKM üzerine etkisi

Ultrasonik işlem süresinin TDS ve AKM üzerindeki etkisine baktığımızda, TDS ve AKM en fazla artış yaşandığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.11), Muhtemelen bu durum Ultrasonik işlemin kırıntı miktarını artırması olarak söylenebilir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katlımdaki (kimyasal % 0,125 + selülaz % 0,0312) TDS ve AKM sırasıyla 286 mg/l ve 162 mg/l olarak bulunurken, bu katılıma 2,5 dk. Ultrasonik işlemden sonra bu değerler sırasıyla 312 mg/l ve 200 mg/l olarak bulunmuştur.

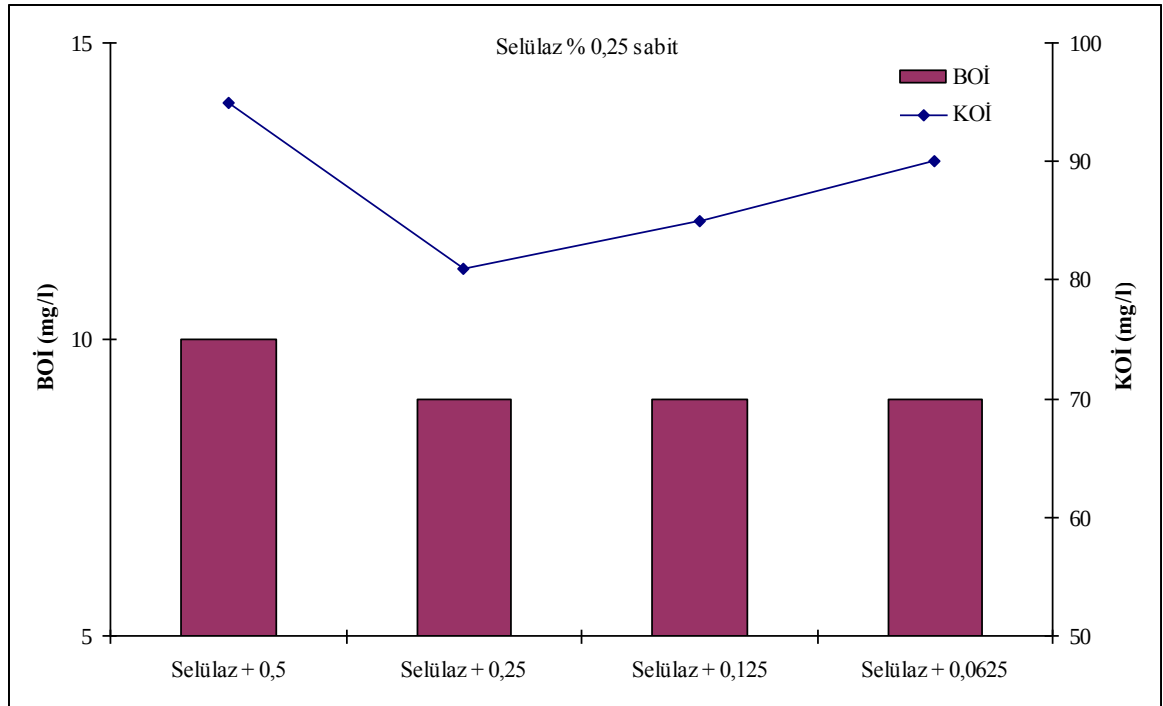


Şekil 4.12 Belli oranlarda ksilanaz, β- gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının BOİ ve KOİ üzerine etkisi



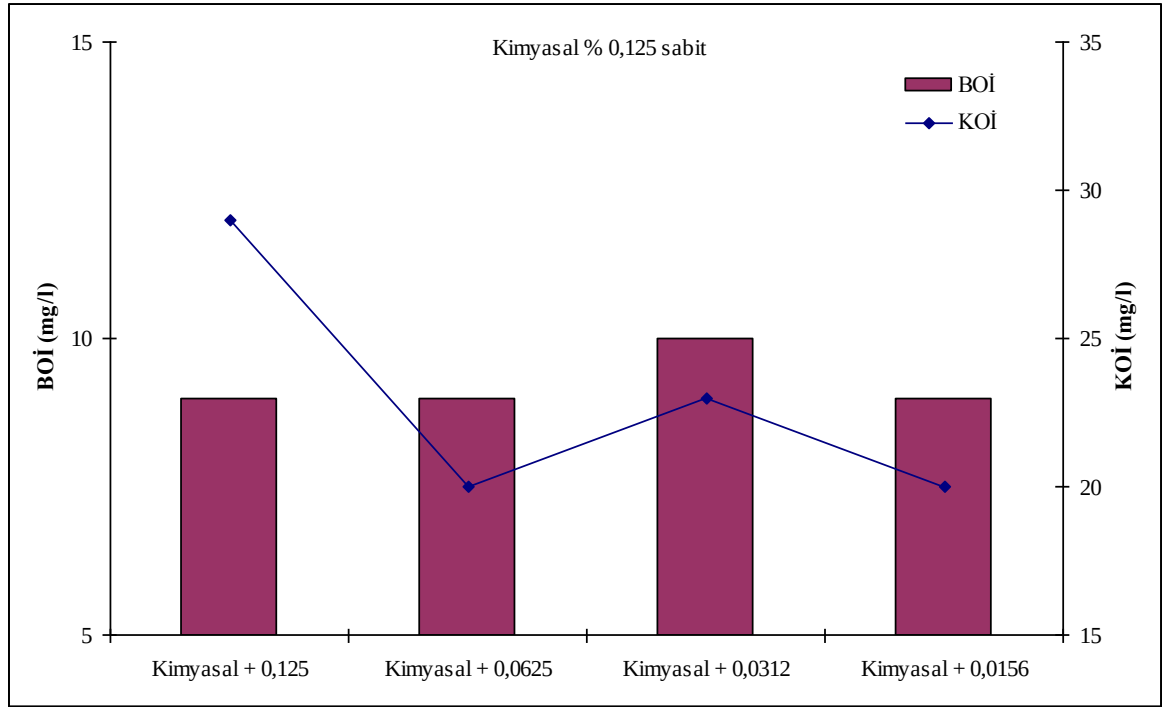
Şekil 4.13 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) BOİ ve KOİ üzerine etkisi

Belli oranlarda enzim katılımının BOİ ve KOİ üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.12), BOİ ve KOİ değerlerinin tüm enzimler için paralel çıktığı söylenilebilir. Kimyasal katılımı sabit iken selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının BOİ ve KOİ üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.13), BOİ değerleri sabit kalırken KOİ değerlerinde selülozın % 1,5 katılımı hariç yüksek bir değer çıktığı görülmüştür. Muhtemelen Flotasyon çamurundaki kirlilik oranının yüksek oluşu bu duruma sebep olarak gösterilebilir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (kimyasal % 1 +selüloz % 0,5) BOİ ve KOİ değerleri sırasıyla 10 mg/l ve 118 mg/l olarak bulunmuştur.



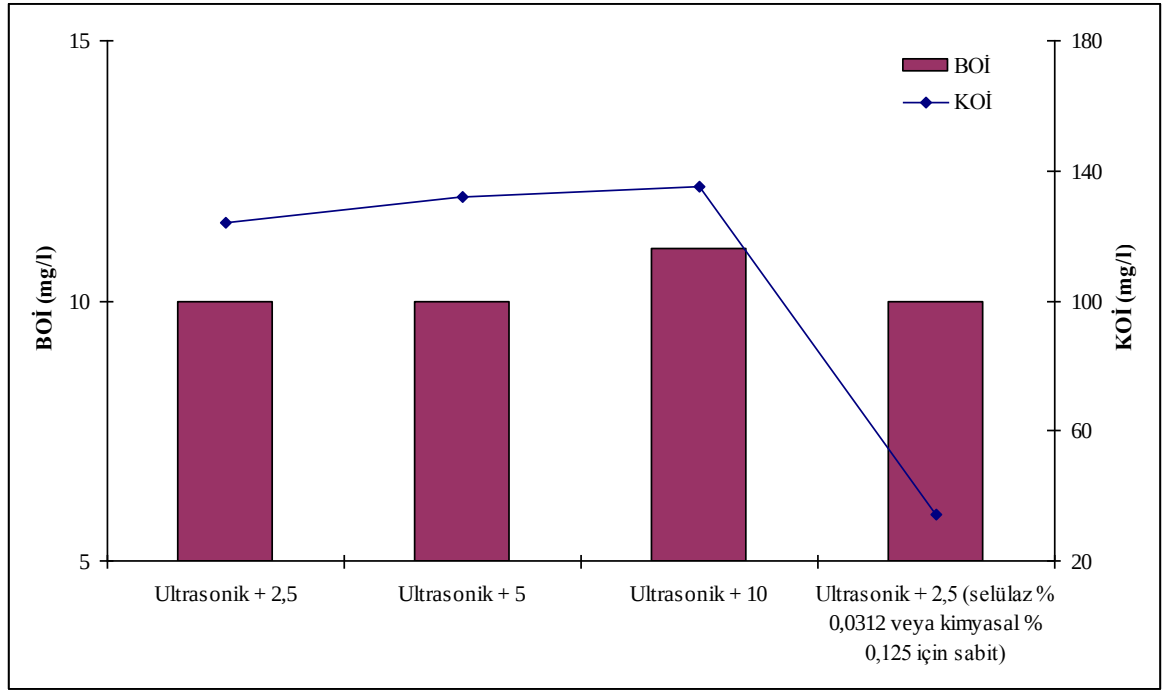
Şekil 4.14 Selüloz katılımı % 0,25 sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) BOİ ve KOİ üzerine etkisi

Selüloz katılımının sabit kimyasal katılımının ise belli oranlarda azaltılmasının BOİ ve KOİ üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.14), BOİ ve KOİ değerlerinin selülozın tüm katılımları için paralel çıktığı söylenebilir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (selüloz % 0,25 + kimyasal % 0,125) BOİ ve KOİ değerleri sırasıyla 9 mg/l ve 85 mg/l olarak bulunmuştur.



Şekil 4.15 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) BOİ ve KOİ üzerine etkisi

Kimyasal katılımının sabit selüloz katılımının belli oranlarda azaltılmasının BOİ ve KOİ üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.15), BOİ ve KOİ değerlerinin selülozın tüm katılımları için paralel ve diğer katılımlara nazaran daha düşük çıktığı söylenebilir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (kimyasal % 0,125 +selüloz % 0,0312) BOİ ve KOİ değerleri sırasıyla 10 mg/l ve 23 mg/l olarak bulunmuştur.



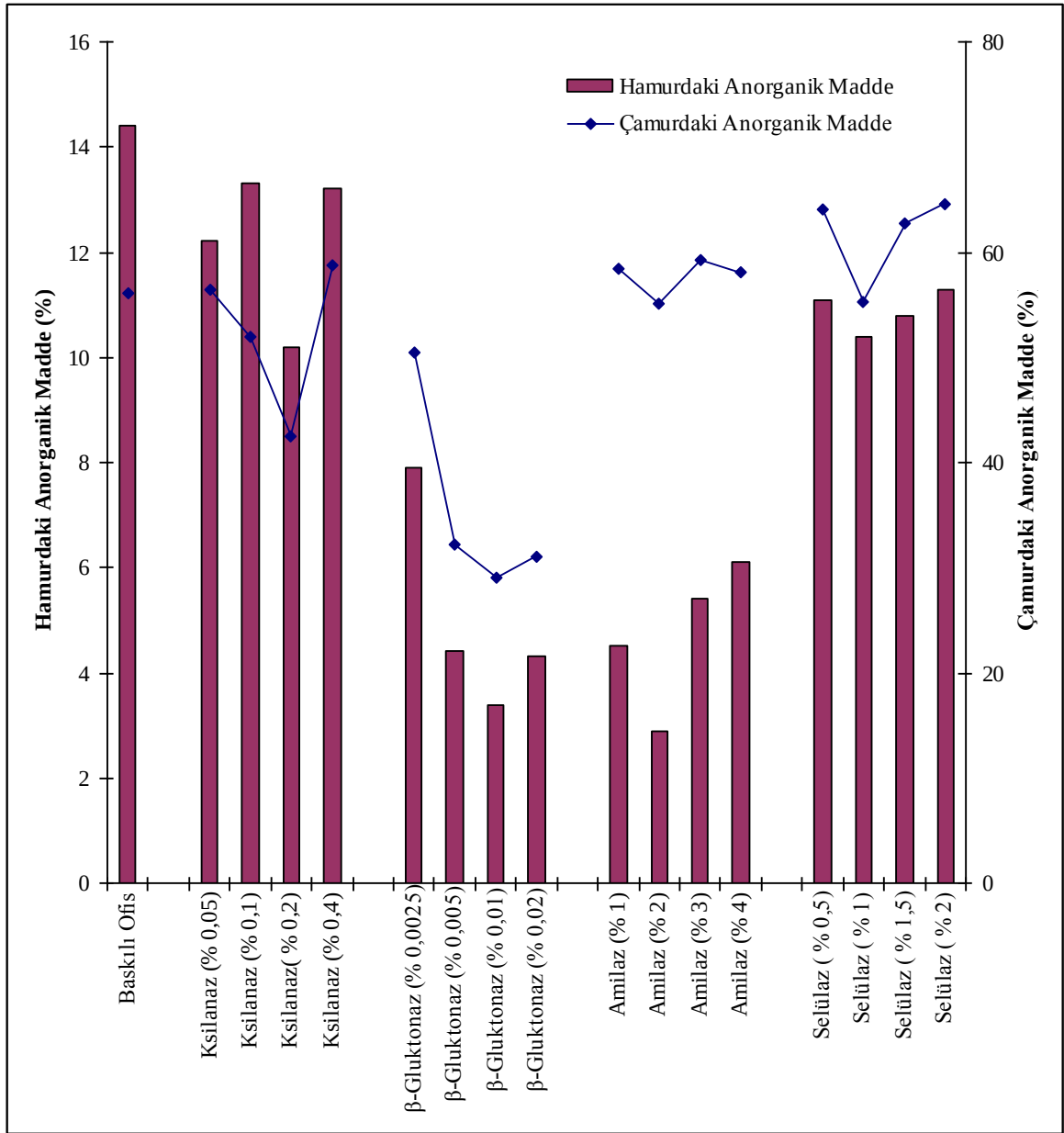
Şekil 4.16 Ultrasonik işlem süresinin (dk 2,5; 5; 10) BOİ ve KOİ üzerine etkisi

Ultrasonik işlem süresinin BOİ ve KOİ üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.16), BOİ ve KOİ değerleri birbirine paralel seyretmektedir. Fakat Ultrasonik işlem süresinin miktarına göre de azda olsa bir artış gözlemlenmektedir. Muhtemelen bu durum tonerin daha fazla ufalanıp süzüntü suyuna geçmesi olarak söylenebilir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (kimyasal % 0,125 + selüloz % 0,0312) değere 2,5 dk Ultrasonik işlem uygulanması ile elde edilen BOİ ve KOİ değerleri ise sırasıyla 10 mg/l ve 34 mg/l olarak bulunmuştur.

4.2.4. Enzim, Kimyasal ve Ultrasonik İşlemin Organik ve Anorganik Madde Miktarları Üzerine Etkisi

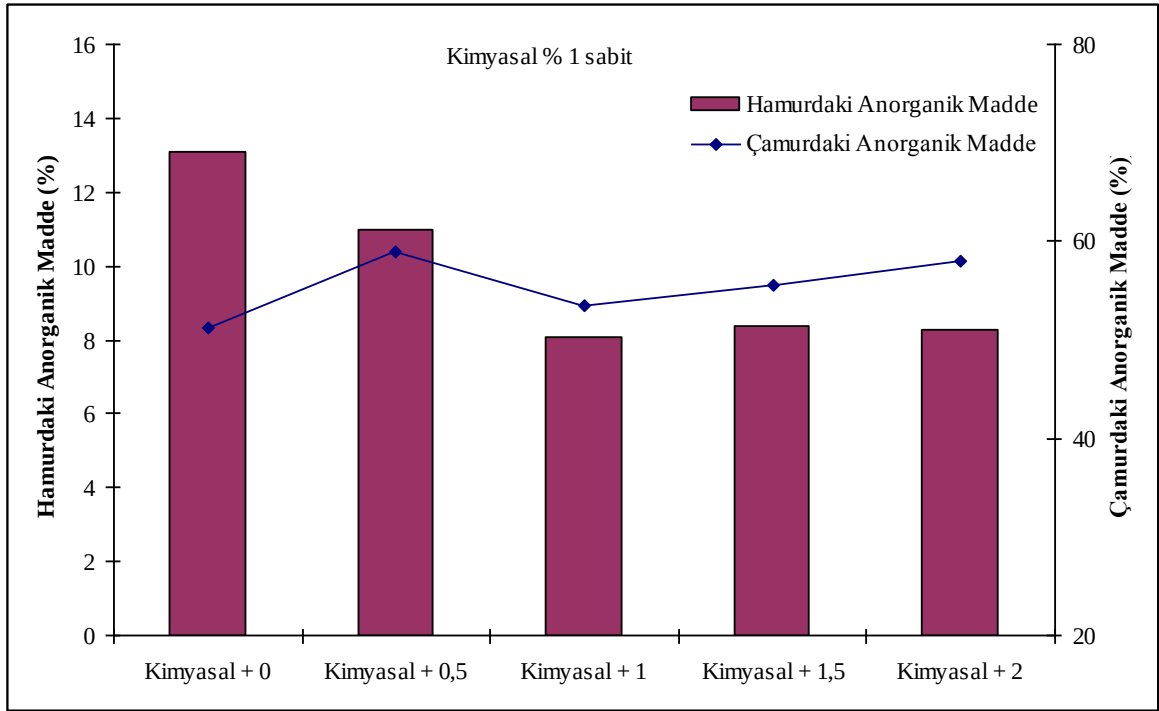
Bilindiği gibi mürekkep, taşıyıcı tabaka, pigment ve yardımcı kimyasallar olarak üç ana bileşenden oluşmaktadır. Mürekkep uzaklaştırma sistemlerinde uzaklaştırılmak istenen mürekkep bileşeni, pigment olup genellikle karbon siyahı gibi anorganik maddelerden oluşmaktadır. Bu yüzden mürekkep giderme etkinliğini belirlemede temizlenen hamur ve atık çamurun içerdiği anorganik madde miktarının tespiti oldukça önem taşımaktadır. Hamur ve çamurun içerdiği anorganik maddeler, mürekkep pigmentleri olabileceği gibi ortamda bulunan dolgu maddelerinden de kaynaklanabilir. Ayrıca çamur miktarı ve içerdiği anorganik madde miktarından, çamurun içerdiği organik madde miktarı, dolayısı ile yüzdürme işleminin verimliliği hakkında önemli veriler sağlayan lif kayıpları

hesaplanabilir. Anorganik madde ile ilgili analizler şekillerde verilmiştir (Bkz. Şekil 4.17; 4.18; 4.19; 4.20; 4.21; 4.22; 4.23). Optik değerlere genel olarak bakıldığında, yapılan yüksek derecedeki ağartma sayesinde kâğıt içerisindeki mürekkep kalıntıları büyük ölçüde uzaklaştırılmış bunun sonucunda da parlaklık ve beyazlık gibi ışığın yansımaya bağlı değerler yükselirken, uzaklaştırılan anorganik maddelerin de etkisi ile ışığın absorbe ve opaklık değerlerinin düştüğü belirlenmiştir (İmamoğlu, 2002). Pulper içerisinde yapılan ağartma proseslerine ait elde edilen kâğıt hamurları içerisinde bulunan anorganik madde miktarı ortalama % 7 civarındadır. Bu oranın baz kâğıtta % 16.67 civarında olduğu göz önüne alınırsa, toplam anorganik madde miktarının ortalama % 58 kadarının uzaklaştığı görülmektedir. Uzaklaşan bu anorganik madde miktarının büyük bir kısmı, flotasyon sırasında uzaklaşırken geriye kalan kısmı da atık suya karışarak uzaklaşmıştır. Polietilen torba içerisinde gerçekleştirilen son ağartma işlemine ait hamurlardaki anorganik madde ise ortalama % 3.82 civarındadır (İmamoğlu, 2002). Flotasyon süresinin ilk 10 dakikasına kadar çamur içerisindeki anorganik madde oranı % 50 den başlayarak % 55 civarına kadar hızlı bir artış kaydederken sürenin uzaması ile birlikte çamur içerisindeki anorganik madde oranı yavaş yavaş azalmış, bunun yerini lif kırıntıları ve liflerden kaynaklanan organik maddeler doldurmaya başlamıştır. İlk ağartma proseslerine ait flotasyon çamuru ortalama % 53.80 civarında anorganik madde içerirken son ağartma proseslerine ait flotasyon çamuru ortalama % 43.28 civarında anorganik madde içermektedir. Bu durum, birinci flotasyon aşaması sırasında flotasyon hücresi içerisindeki anorganik yükünün ikinci flotasyon aşamasındaki anorganik yükünden daha fazla olması ile açıklanabilir. Diğer yandan flotasyon süresinin değişken olarak kullanıldığı diğer gruplara ait proses değişkenlerinin flotasyon çamuru içerisindeki anorganik-organik madde dengesini etkilemediği görülmektedir (İmamoğlu, 2002)



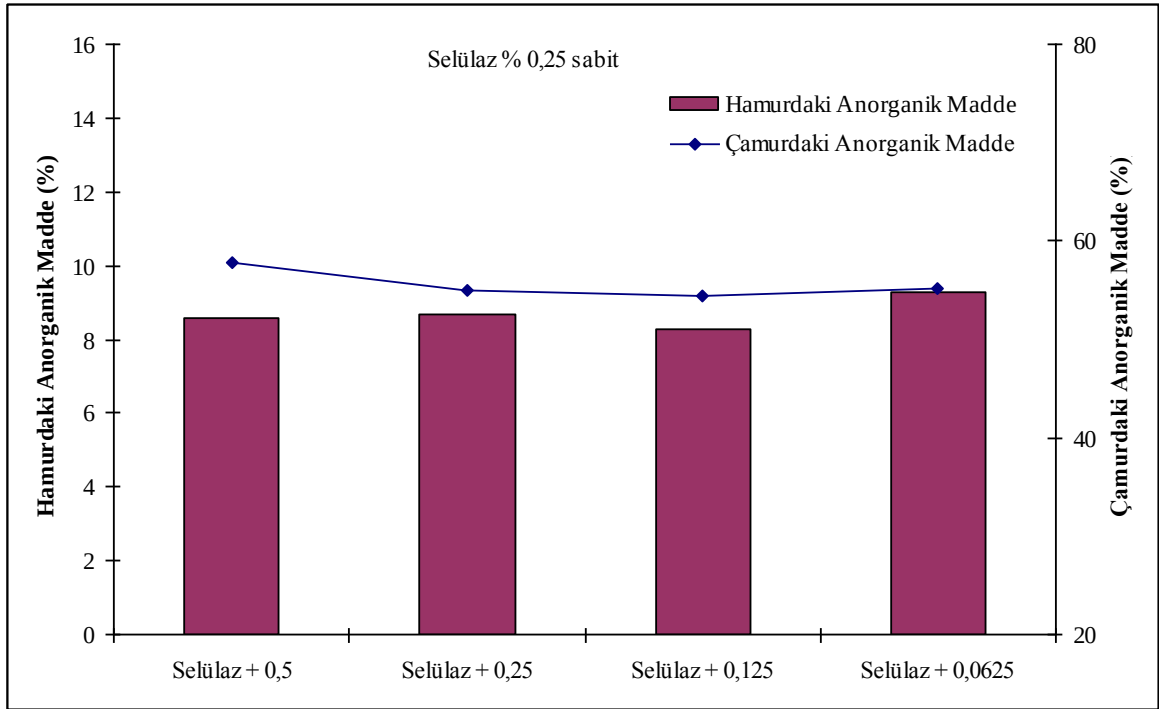
Şekil 4.17 Ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının anorganik madde üzerine etkisi

Enzimlerin anorganik madde üzerinde etkisine baktığımızda (Şekil 4.17), hamurdaki en fazla inorganik madde selülaz (% 2 katılımda % 11,3) ve ksilanaz (% 0,1 katılımda % 13,3) enzimleriyle muamelelerde gözükmemektedir. Muhtemelen selülaz ve ksilanaz enziminin amilaz ve β -gluktonaz enzimine göre toneri daha ufak parçalara ayırarak bir kısmının hamura geçmesini sebep olmuştur. Flotasyon çamurundaki anorganik maddeye baktığımızda en fazla anorganik madde selülaz (% 2 katılımda % 64,6) ve amilaz (% 3 katılımda % 63) enzim ile muamelelerde olduğu gözükmemektedir. Muhtemelen bu ise enzimlerin flotasyon çamur miktarlarına paralel olarak artmıştır.



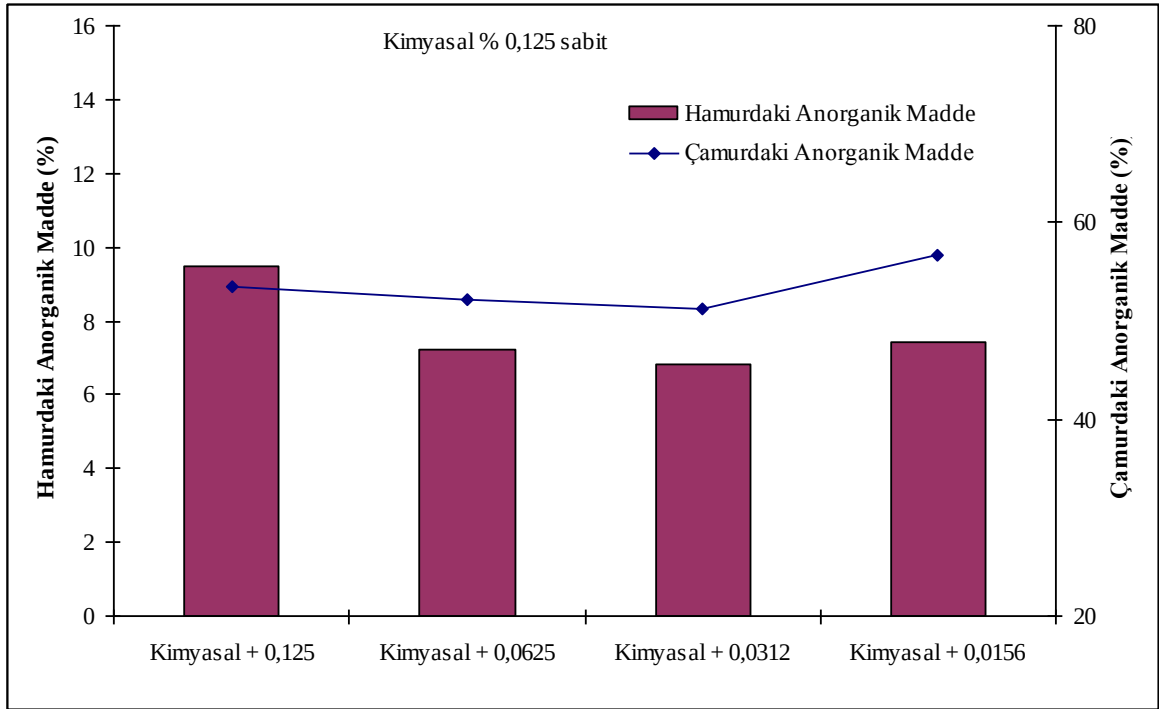
Şekil 4.18 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) anorganik madde üzerine etkisi

Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının hamurdaki inorganik madde üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.18), Flotasyon çamurundaki anorganik madde kimyasalsız işleme kıyasla yaklaşık aynı kalmış fakat hamurdaki anorganik madde miktarında azalmalar olmuştur. Muhtemelen bu ise kopan toner parçacıklarının flotasyon çamuruna geçişi artmıştır. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katlımdaki (kimyasal % 1 + selüloz % 0,5) hamurdaki ve flotasyon çamurundaki anorganik madde sırasıyla % 11 ve % 58,9 olarak bulunmuştur.



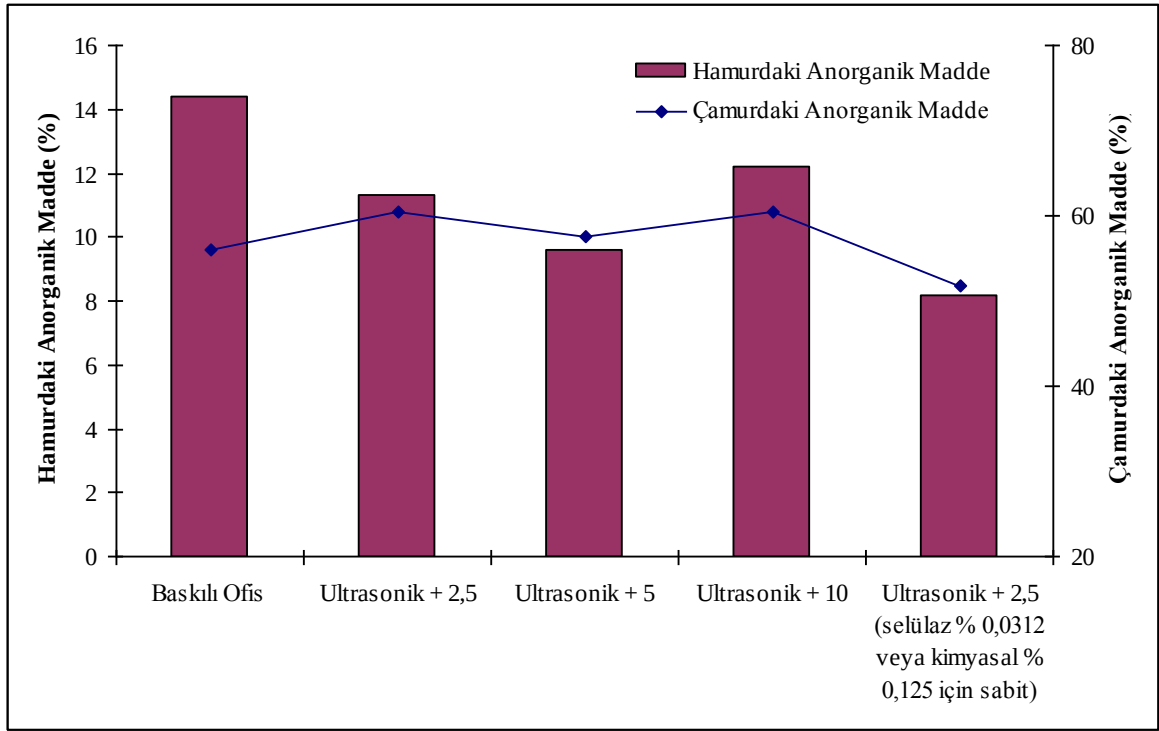
Şekil 4.19 Selülaz katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) anorganik madde üzerine etkisi

Selülaz katılımının sabit kimyasal katılımının ise belli oranlarda azaltılmasının anorganik madde üzerine etkisine bakıldığında (Şekil 4.19), flotasyon çamurundaki ve hamurdaki anorganik madde miktarında ufak tefek dalgalanmalar yaşanmıştır. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katlımdaki (selülaz % 0,25 + kimyasal % 0,125) hamurdaki ve flotasyon çamurundaki anorganik madde sırasıyla % 8,3 ve % 54,4 olarak bulunmuştur.



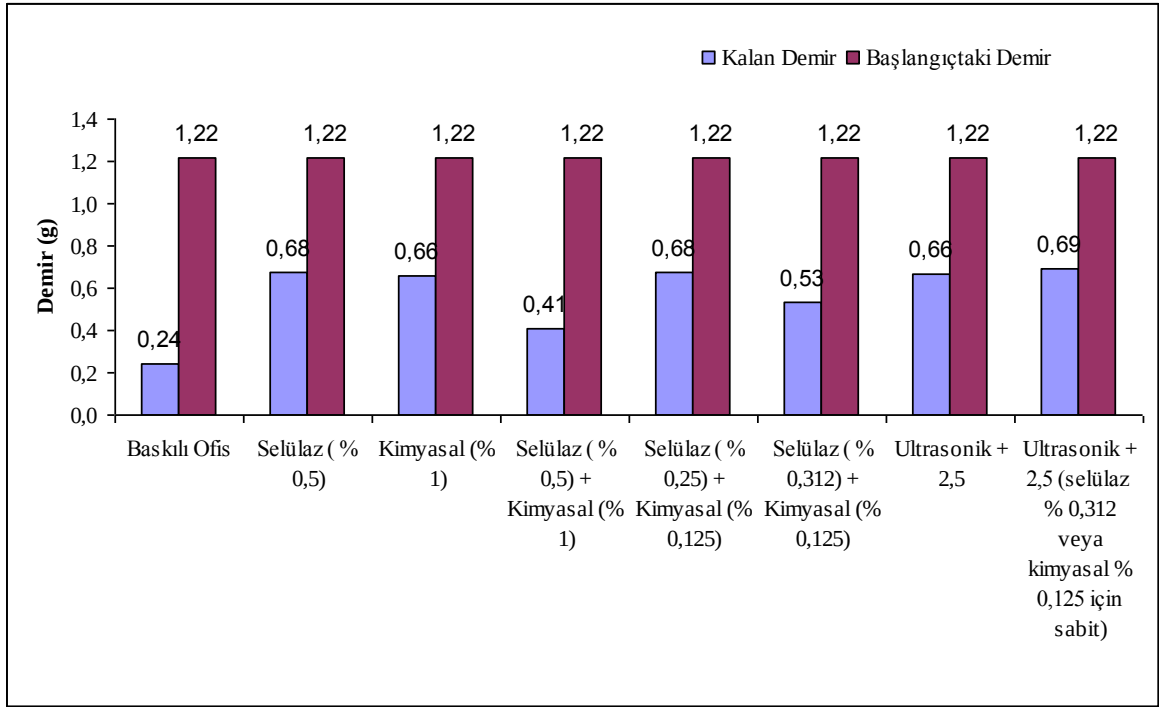
Şekil 4.20 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) anorganik madde üzerine etkisi

Kimyasal katılımının sabit selülaz katılımının ise belli oranlarda azaltılmasının anorganik madde üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.20), flotasyon çamurundaki anorganik madde miktarında ufak tefek dalgalanmalar yaşanmıştır. Hamurdaki anorganik madde miktarına baktığımızda ise miktarın biraz daha azaldığını görmekteyiz. Muhtemelen bu ise flotasyon çamurundaki toner tutunmasının arttığını göstermektedir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katlımdaki (kimyasal % 0,125 + selülaz % 0,0312) hamurdaki ve flotasyon çamurundaki anorganik madde sırasıyla % 6,8 ve % 51,2 olarak bulunmuştur.



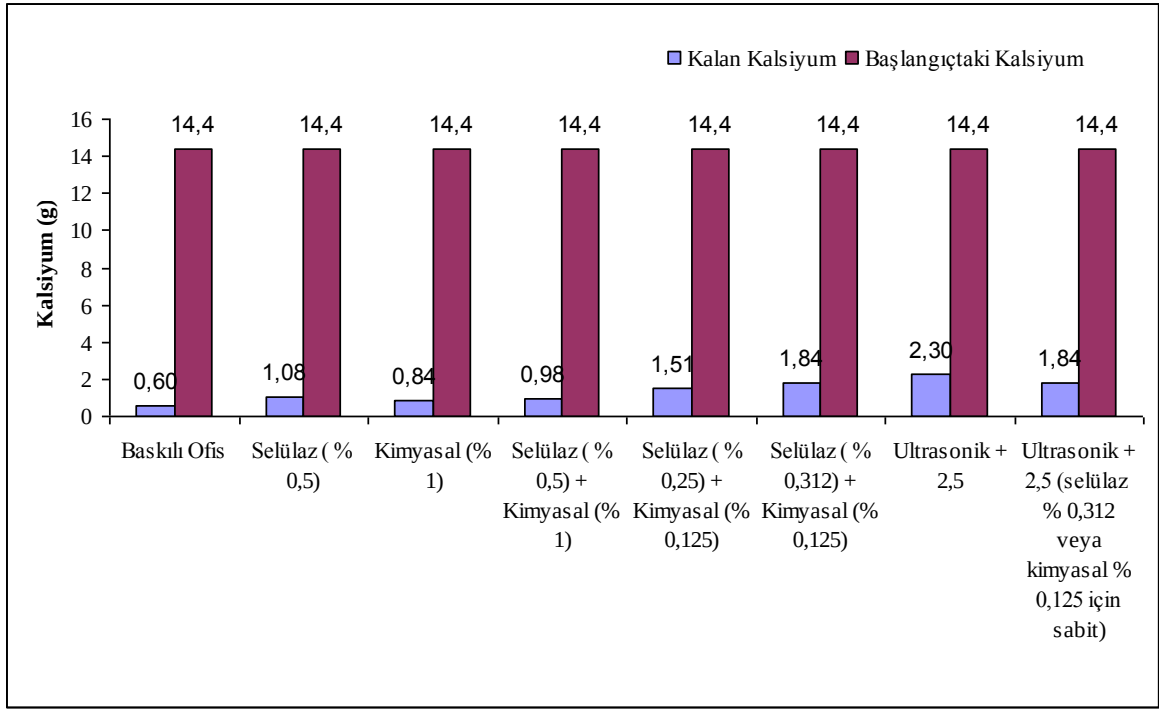
Şekil 4.21 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) anorganik madde üzerine etkisi

Ultrasonik işlem süresinin anorganik madde üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.21), genel olarak hem hamur daki hem de flotasyon çamurundaki anorganik madde miktarında bir artış olmuştur. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katlımdaki (kimyasal % 0,125 + selülaz % 0,0312) hamurdaki ve flotasyon çamurundaki anorganik madde sırasıyla % 6,8 ve % 51,2 olarak bulunurken, bu katılıma 2,5 dk. Ultrasonik işlemden sonra bu değerler sırasıyla % 8,2 ve % 51,8 çıkmıştır.



Şekil 4.22 Belli oranlarda selülaz ve kimyasal katılımının flotasyon çamurundaki demir miktarı üzerine etkisi

Belli oranlarda selülaz ve kimyasal katılımının flotasyon çamurundaki demir miktarı üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.22), Flotasyon çamurunda ölçülen en fazla demir miktarı 2,5 dk lık ultrasonik işlemde (kimyasal % 0,125 + selülaz % 0,0312) katkılı denemede 0,69 g olarak bulunurken, en az demir miktarı ise ‘kimyasal % 1 + selülaz % 0,5’ katkılı denemede ise 0,41 g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.23 Belli oranlarda selülaz ve kimyasal katılımının flotasyon çamurundaki kalsiyum miktarı üzerine etkisi

Belli oranlarda selülaz ve kimyasal katılımının flotasyon çamurundaki kalsiyum miktarı üzerine etkisine baktığımızda (Şekil 4.23), genel olarak hepsinde bir düşüş yaşanmıştır. Flotasyon çamurunda ölçülen en fazla kalsiyum miktarı ‘kimyasal % 0,125 + selülaz % 0,0312’ katkılı denemede 1,84 g olarak bulunurken, en az kalsiyum miktarı ise ‘kimyasal % 1 + selülaz % 0,5’ katkılı denemede ise 0,98 g olarak bulunmuştur. Burada ultrasonik işlemin birlikte kullanımının bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

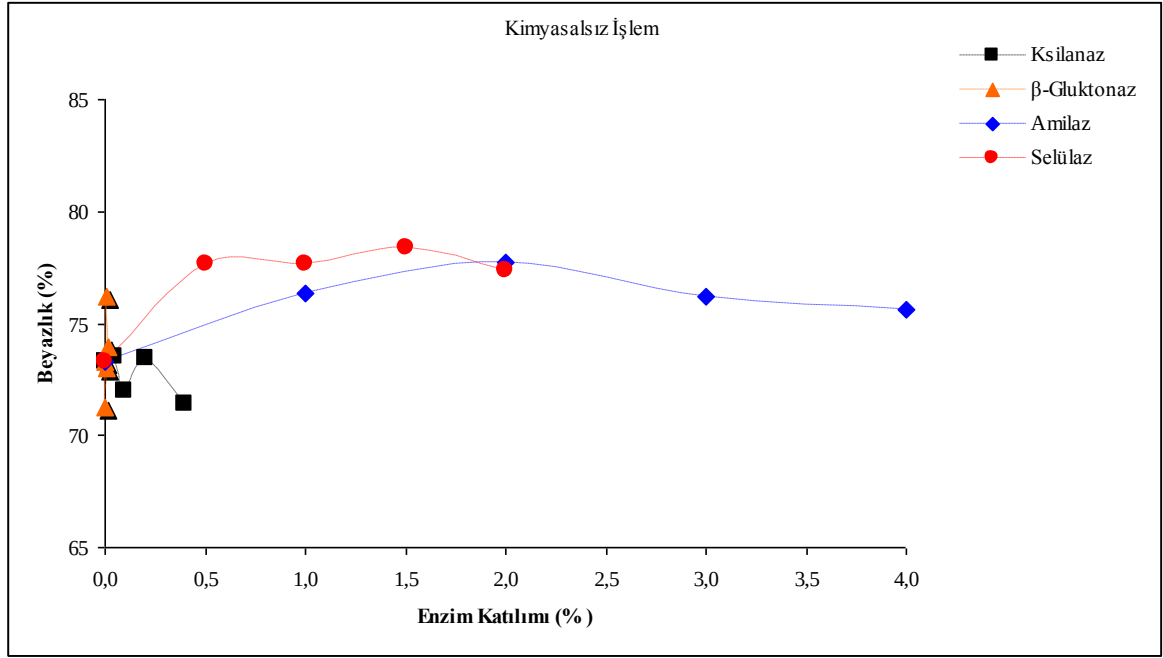
4.2.5. Enzim, Kimyasal ve Ultrasonik İşlemin Optik Özellikler Üzerine Etkisi

Mürekkep uzaklaştırma işlemi sonrası, hamur içerisinde ne kadar mürekkebin kaldığı veya ne kadarının uzaklaştırıldığını belirlemek amacıyla dolaylı bir çok yöntem bulunmaktadır. Hamur parlaklığı ve renk değerleri de bu yöntemlerin en fazla uygulananlarındandır. Bunun nedeni, kağıt hamuru içerisinde koyu renkli olan mürekkep pigmentlerinin uzaklaştırıldıkça kağıt hamurunun parlaklığının artmasıdır. Bu amaçla karbon siyahı gibi pigmentlerin ışık absorblama özelliklerinden yararlanılarak geliştiren bir çok optik ölçüm teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birisi INGEDE test metoduna göre 700 veya 950nm dalga boyunda hamur pedi veya test kağıdı üzerinden ölçülen reflektans değerleri ile hesaplanan mürekkep uzaklaştırma etkinliğidir. Bunun için ELREPHO cihazı kullanılarak parlaklık, sarılık, L^* , a^* , b^* , beyazlık ve opaklık değerlerine

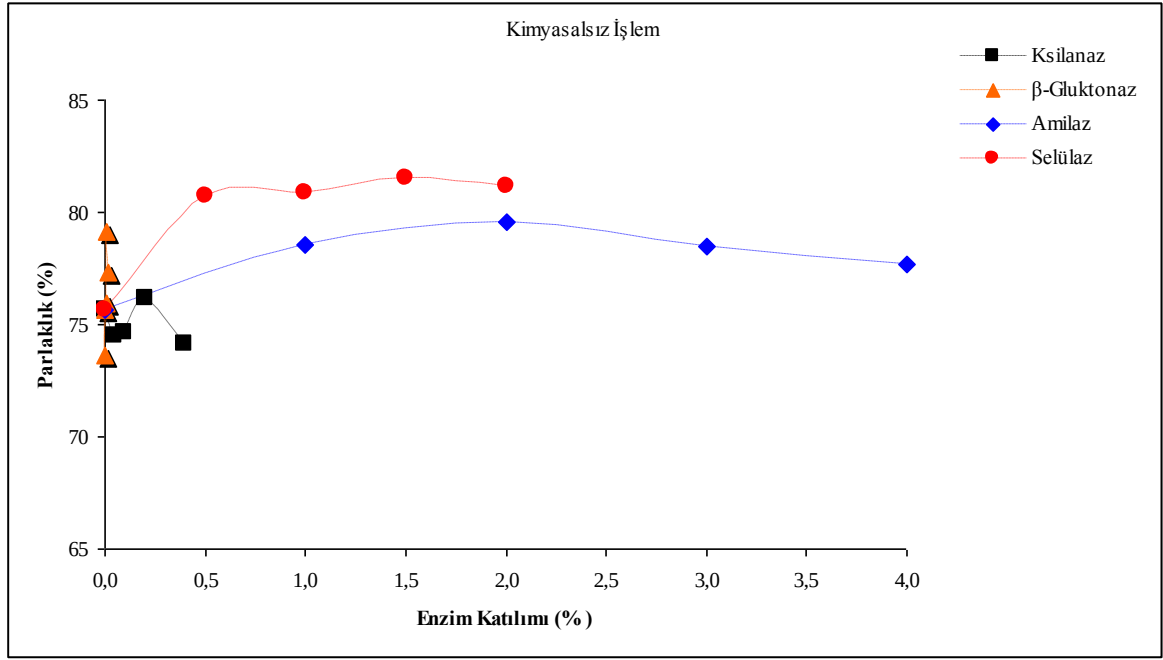
bakılmıştır. Ayrıca EPSON marka leke sayıcı ile de test kağıtları üzerinde (mm^2 ve m^2 üzerinden kirlilik sayımı) leke analizi işlemi yapılmıştır. Optik analizler ile ilgili analizler şekillerde verilmiştir (Bkz. Şekil 4.24; 4.25; 4.26; 4.27; 4.28; 4.29; 4.30; 4.31; 4.32; 4.33; 4.34; 4.35; 4.36; 4.37; 4.38; 4.39, 4.40).

Enzim muamelesinde parlaklık değişken olmaktadır (Bajpai ve ark., 1998). Selüloz, amilaz, lipaz ve bunların karışımı mürekkep giderme işlemi üzerindeki etkilerinde ise bunlar birbirleriyle kıyaslanıp selüloz, amilaz ve bunların birleşiminin mürekkep giderme verimliliği en iyi olmuştur. Ayrıca hamur parlaklığında ise % 12 ye varan bir artış sağlamıştır (Sui ve ark., 2009). Renkli püskürtmeli baskılı kâğıtlar üzerinde enzim tipleri kullanılabilir. Enzimle birlikte yüzdürme hücrelerinde surfaktanların kullanılması önemlidir. CaCl_2 ve oleik asitin kullanılması atık miktarının azalmasını ve mürekkep gidermeyi iyileştirmiştir (Yılgör, 2009). Mürekkep gidermenin amacı mürekkebin bağlı bulunduğu liflerden ayrılarak uzaklaştırılması ve ayrılan taneciklerinin tekrar lifler üzerine yerleşmesinin engellemesidir (Yılgör, 2010). Hamurlaştırmadan önce enzim muamelesinin faydalı olduğunu (muhtemelen bağları zayıflatarak liflendirmeyi kolaylaştırdığı) ancak uzun süre boyunca ise mürekkep boyutunun azalması sonucunda düşük yüzdürme etkinliği ve düşük parlaklık görülmektedir (Bajpai ve ark., 1998). Yapılan çalışmada laboratuvar ortamında atık kâğıtlar üzerinde yapılan mürekkep giderme etkinlik derecelerinin belirlenmesi amacıyla; görüntü analizi, IE 700 ve ISO parlaklık ölçüm denemeleri yapılmıştır. Bu amaçla karışık atık kâğıt, karışık ofis kâğıdı, mürekkebi giderilmiş karışık ofis kâğıdı, lazer baskı kâğıdı, mürekkep püskürtmeli ve fotokopi baskılı kâğıt örnekleri kullanılmıştır. Mürekkep giderme işlemi sonrasında kalan mürekkep parçacıklarının ölçümünün zor olduğunu bunun için sonuçların kullanılan metodolojiye bağlı olarak değişmektedir. Mürekkep giderme etkinliği her test yöntemine göre farklı şekillerde ölçülmüştür. Kullanılan kâğıt ve hamur örneklerinde bu üç teknik arasında uyum sağlanmış ve mürekkep partikül dağılım analizlerin den benzer değerler olarak ölçülmüştür. Çalışma sonunda ise görüntü analizinin en güvenilir metot olduğu bulunmuştur (Pala ve ark., 2007). ISO parlaklığı olarak adlandırdığımız UV filtreli INGEDE test kâğıdına ait parlaklık değerleri incelendiğinde 250 mg FAS ilavesiyle başlayan birinci ağartma aşamasında % 63.79 ISO parlaklığı ölçülmüş ve başlangıç parlaklık değerine göre % 2.96 birim parlaklık kazanımı sağlanmıştır. Son aşama olan 1000 mg FAS ilavesi sayesinde ise % 73.23 ISO parlaklığı elde edilmiş ve toplam % 12.4 birim parlaklık kazanılmıştır. Diğer yandan 1000 mg FAS ilavesiyle UV filtreli ISO kâğıdının parlaklığı % 83.77 olarak ölçülmüştür. Bu

değer, kullanılan baz kağıdın baskı işlemi yapılmadan hamurlaştırılmasıyla (AH) elde edilen ISO kağıdının UV filtresiz pozisyonunda ölçülen parlaklık değerine (84.40) oldukça yakın bir değerdir. Diğer bir deyişle, bu derece bir ağartma yapılmış bu kağıt hamurundan taze proses suyu kullanılması şartıyla, baz kağıt olarak kullanılan beyaz kağıdın parlaklık değerlerine çok yakın bir kağıt elde etmek mümkün görünmektedir (İmamoğlu, 2002). Atık gazete ve mağazın kâğıtları üzerinde flotasyon esaslı mürekkep giderme işlemi sonrası analizlerde INGEDE mürekkep giderme standardı 'IE 700 veya 950' nin uygulanan dalga boyları arasında paralel bir ilişki kurulduğu gözlenmiştir (Peşman, 2010). Gerçekleştirilen bu çalışmada benzer formüller aracılığı ile hesaplanan ERIC yöntemi yerine test kâğıtlarına daha uygun olan IE 700 değeri ölçülmüştür.

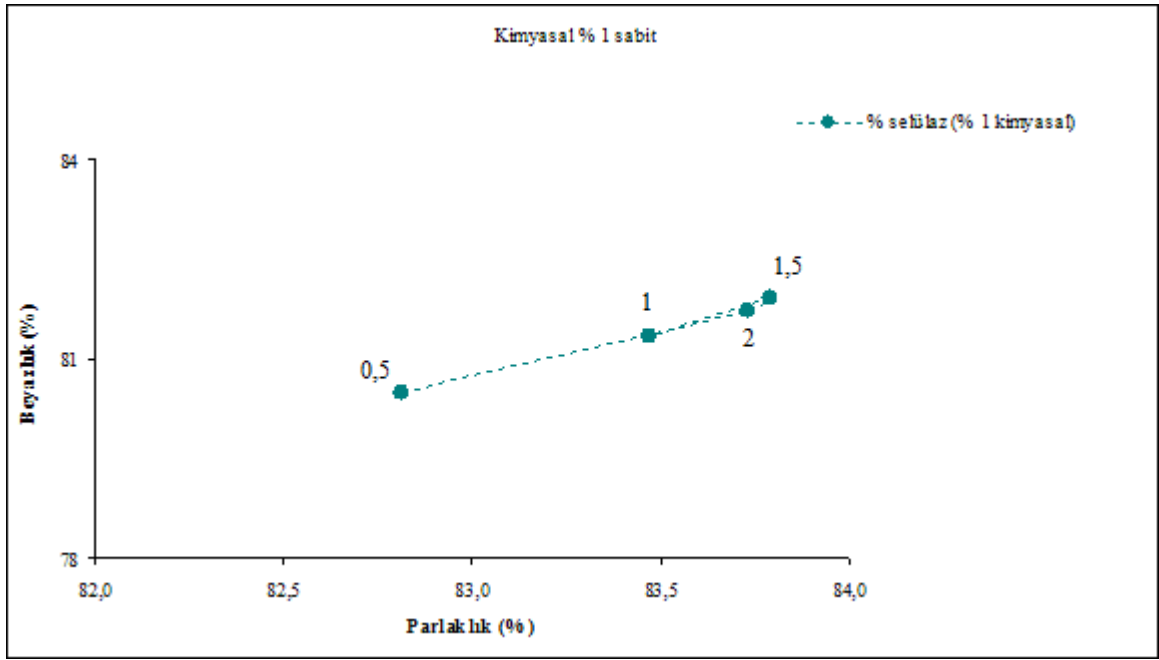


Şekil 4.24 Ksilanaz, β- gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının beyazlık üzerine etkisi

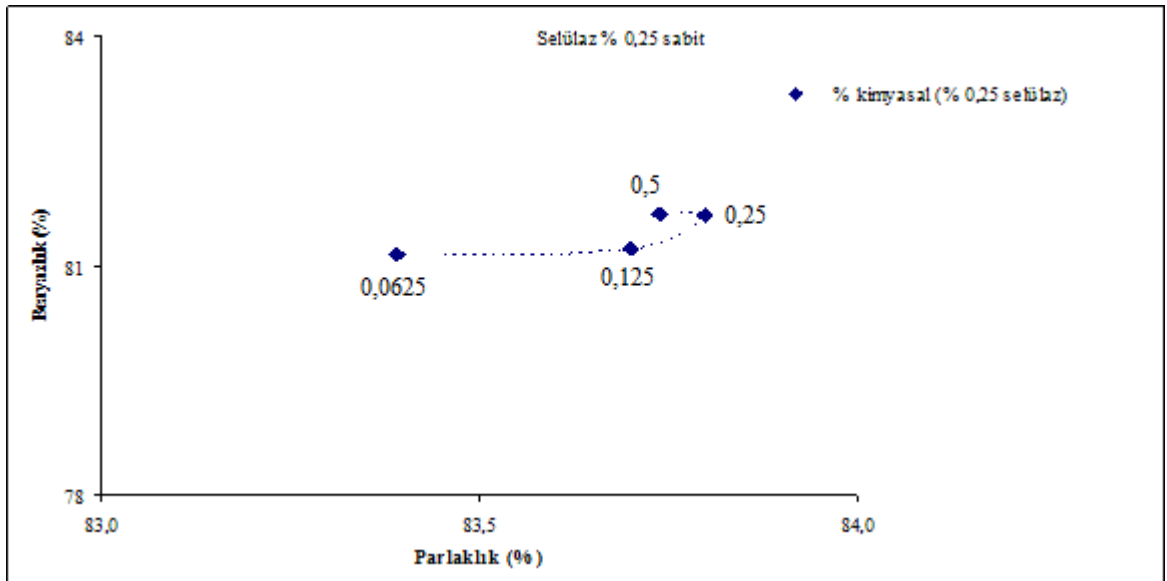


Şekil 4.25 Ksilanaz, β- gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının parlaklık üzerine etkisi

Enzimlerin beyazlık ve parlaklık üzerine etkisine bakıldığında (Şekil 4,24; 4.25), selülaz enziminin beyazlık ve parlaklık üzerine etkisinin diğer enzimlerden fazla olduğu görülmektedir. Muhtemelen bu ise selülozun toneri liften ayırıp uzaklaştırması diğer enzimlerden daha fazla olduğundan bu durum ise kağıdın hem beyazlık hem de parlaklığına olumlu yönde katkı sağlamıştır. Genel olarak enzimlerin hamurun beyazlık ve parlaklık üzerine olumlu etkisi görülmektedir. En iyi parlaklık ve beyazlık değerleri enzimlerin optimum katılım oranlarında (kilanaz % 0,20; β-gluktonaz % 0,01; amilaz % 2; selülaz % 1,5) elde edilmiştir.



Şekil 4.26 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) beyazlık ve parlaklık üzerine etkisi

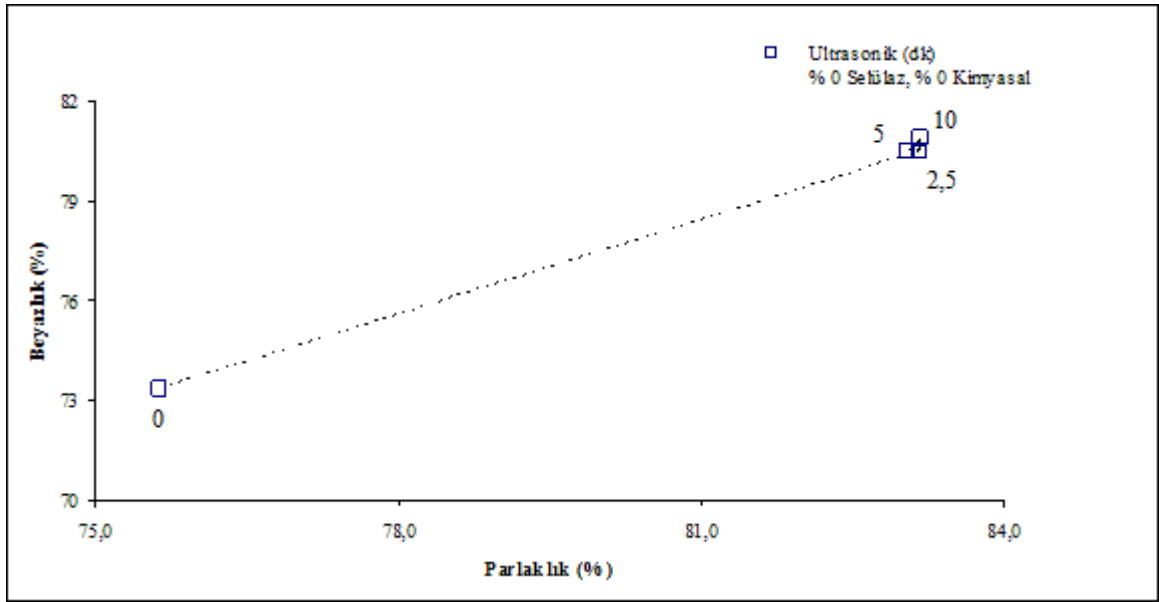


Şekil 4.27 Selülaz katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) beyazlık ve parlaklık üzerine etkisi

Kimyasal katılımı sabit iken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının beyazlık ve parlaklık arasındaki korelasyona bakıldığında (Şekil 4.26), bu ikisi arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu görülmektedir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi

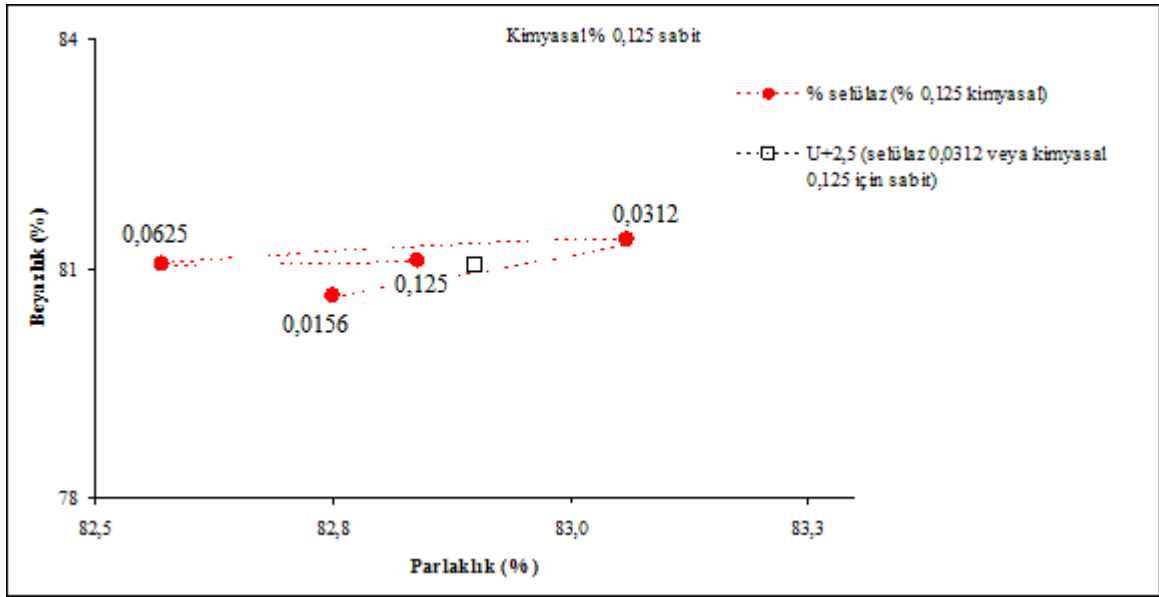
katlımdaki (kimyasal % 1 + selüloz % 0,5) beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla % 80,50 ve % 82,81 olarak bulunmuştur.

Selüloz katılımı sabit iken kimyasal katılımının ise belli oranlarda azaltılmasının beyazlık ve parlaklık arasındaki korelasyona bakıldığında (Şekil 4.27), aralarında doğrusal bir ilişki görülmektedir. Beyazlık ve parlaklık değerleri üzerinde bir artış sağlanmıştır. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katlımdaki (selüloz % 0,25 + kimyasal % 0,125) beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla % 81,22 ve % 83,70 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.28 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) beyazlık ve parlaklık üzerine etkisi

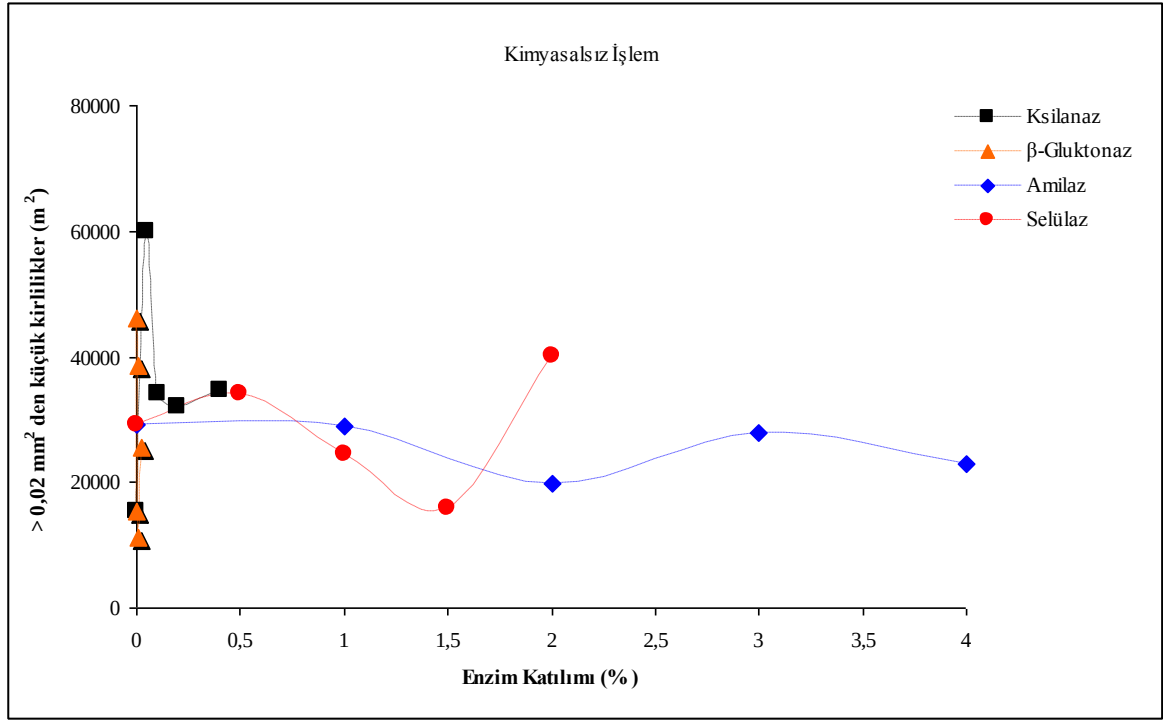
Ultrasonik işlem süresinin beyazlık ve parlaklık üzerine etkisine bakıldığında (Şekil 4.28), işlem süresinin beyazlık ve parlaklık üzerine fazla bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



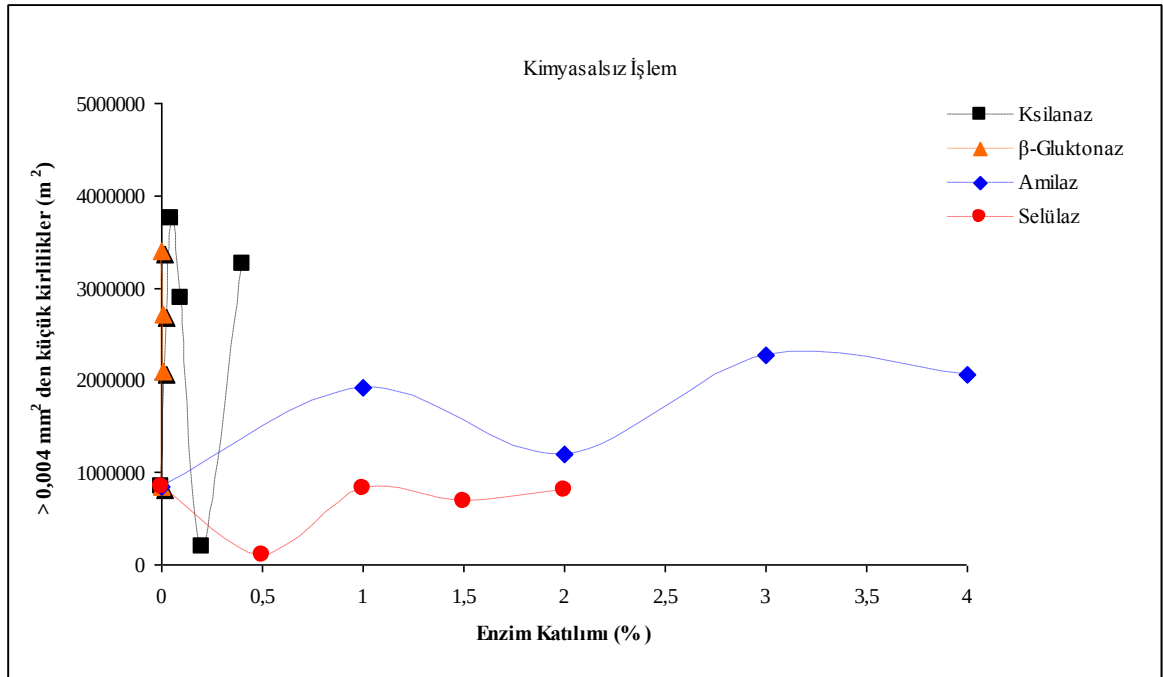
Şekil 4.29 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) sınıf beyazlık ve parlaklık üzerine etkisi

Kimyasal katılımı sabit iken selüloz katılımının belli oranlarda azaltılmasının beyazlık ve parlaklık üzerine etkisine bakıldığında (Şekil 4.29), ikisinde de fazla bir değişiklik sağlanmamış ve beyazlık ve parlaklık değerleri korunmuştur. Fakat katılımlardaki değerler kimyasal ve selülozun inebileceği max. düzeyi düşünüldüğünde hem beyazlık hem de parlaklık için olumlu bir katkı sağlandığı söylenilebilir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (kimyasal % 0,125 + selüloz % 0,0312) beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla % 81,37 ve % 83,06 olarak bulunurken, bu katılıma 2,5 dk. Ultrasonik işlemden sonra bu değerler sırasıyla % 81,3 ve % 82,9 olarak bulunmuştur. Burada ultrasonik işlemin birlikte kullanımının bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Denemelerden şu izlenimi çıkardık ki toner küçüldükçe hamurun içine geçmesi kaçınılmaz oluyor. Yani tonerin hepsini lif den ayırmak mümkün olmadığından beyazlık ve parlaklık artışı ise çok küçük değerlerde olmakta yada sabit kalmaktadır. Beyaz A4 kâğıdının ölçülen beyazlığı 79,1 parlaklığı ise 85,7 olarak ölçülmüştür. Kâğıda beyazlık ve parlaklık artışını sağlayan dolgu maddelerinin çoğu denemelerde su ile gittiğinden beyazlık ve parlaklıkta da belli bir düşüş yaşanmıştır. Çalışmada toner baskılı ofis kâğıdının beyazlığı 73,32' den 81,37 çıkmış, parlaklığının ise 75,64'den 83,70'e kadar çıkmıştır.

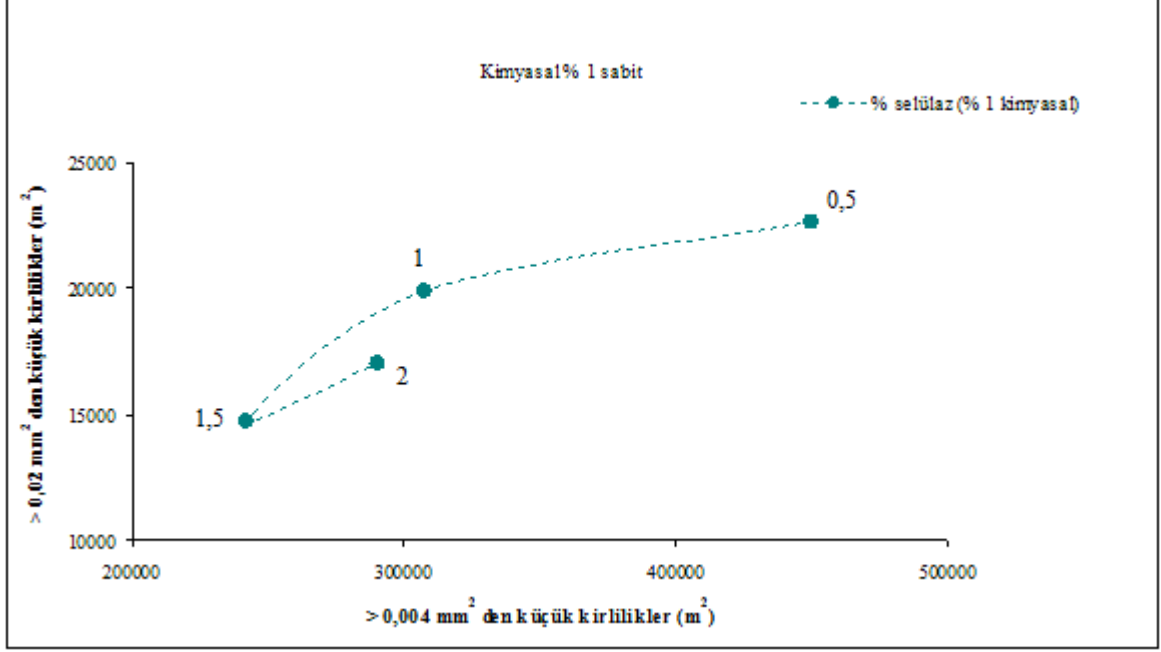


Şekil 4.30 Ksilanaz, β- gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımlarının belli oranlarda artırılmasının test kağıdındaki > 0,02 mm² den küçük kirlilikler üzerine etkisi



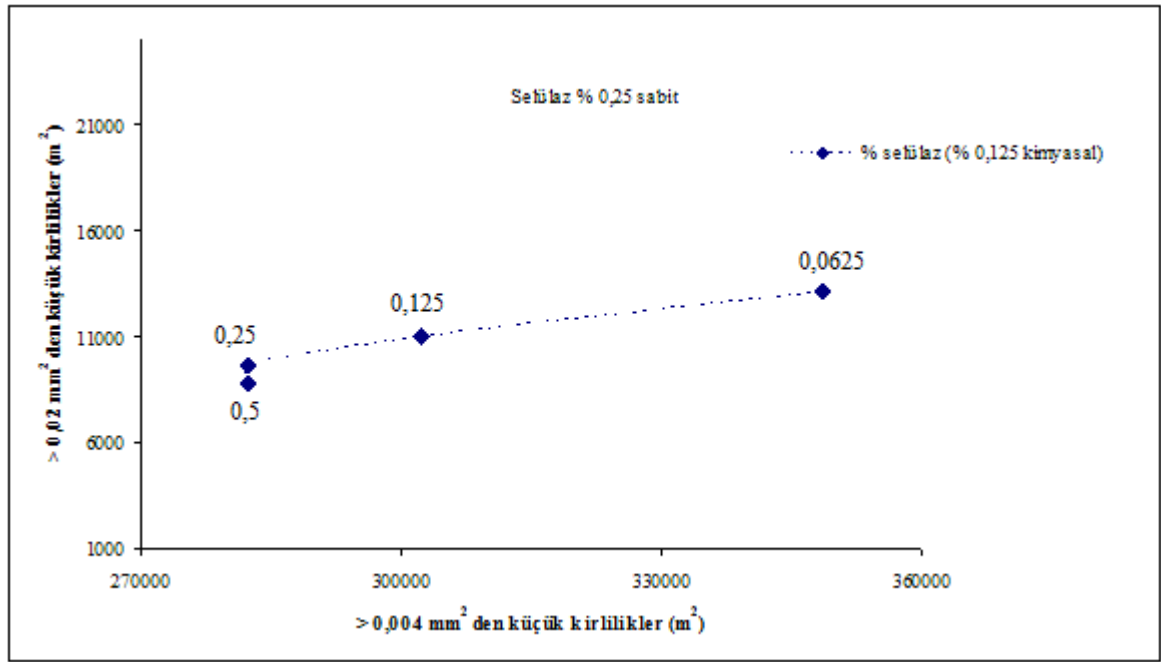
Şekil 4.31 Ksilanaz, β- gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımlarının belli oranlarda artırılmasının test kağıdındaki > 0,004 mm² den küçük kirlilikler üzerine etkisi

Enzim katılımının belli oranlarda artırılmasının test kâğıdındaki $> 0,02 \text{ mm}^2$ den ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler üzerine etkisine bakıldığında (Şekil 4.30; 4.31), bu iki şekil arasında bir benzerlik olduğu söylenebilir. Fakat leke analizi sadece tonerden kaynaklanan kirliliklerin yanı sıra hamurda bulunan tüm kirliliklerin analizini yapmaktadır. Bundan dolayı da şekiller arasında tam bir benzerlik yoktur.



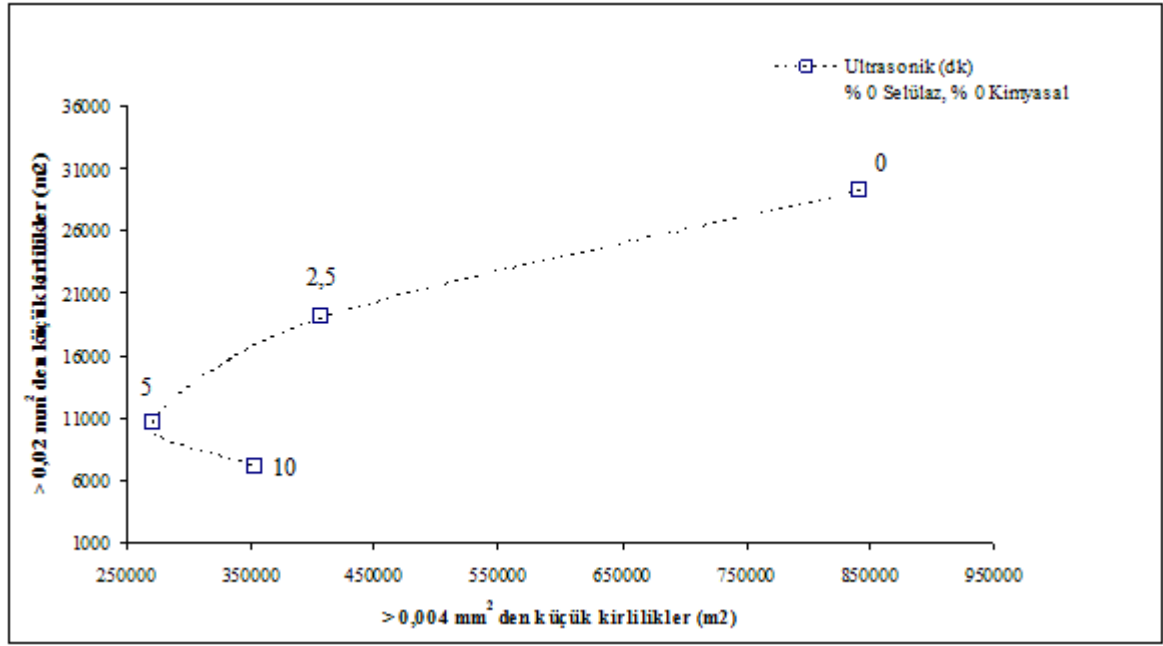
Şekil 4.32 Kimyasal katılımı % 1 sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının ($\% 0,5$; 1; 1,5; 2) $> 0,02 \text{ mm}^2$ ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler üzerine etkisi

Kimyasal katılımı sabit iken selüloz katılımının belli oranlarda artırılmasının $> 0,02 \text{ mm}^2$ ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler arasındaki korelasyona bakıldığında (Şekil 4.32), bu ikisi arasında genel olarak doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katlımdaki (kimyasal $\% 1$ + selüloz $\% 0,5$) $> 0,02 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler yaklaşık 29.000'den 22.000'e kadar inerken, $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirliliklerde ise yaklaşık 800.000'den 450.000'e kadar inmiştir.



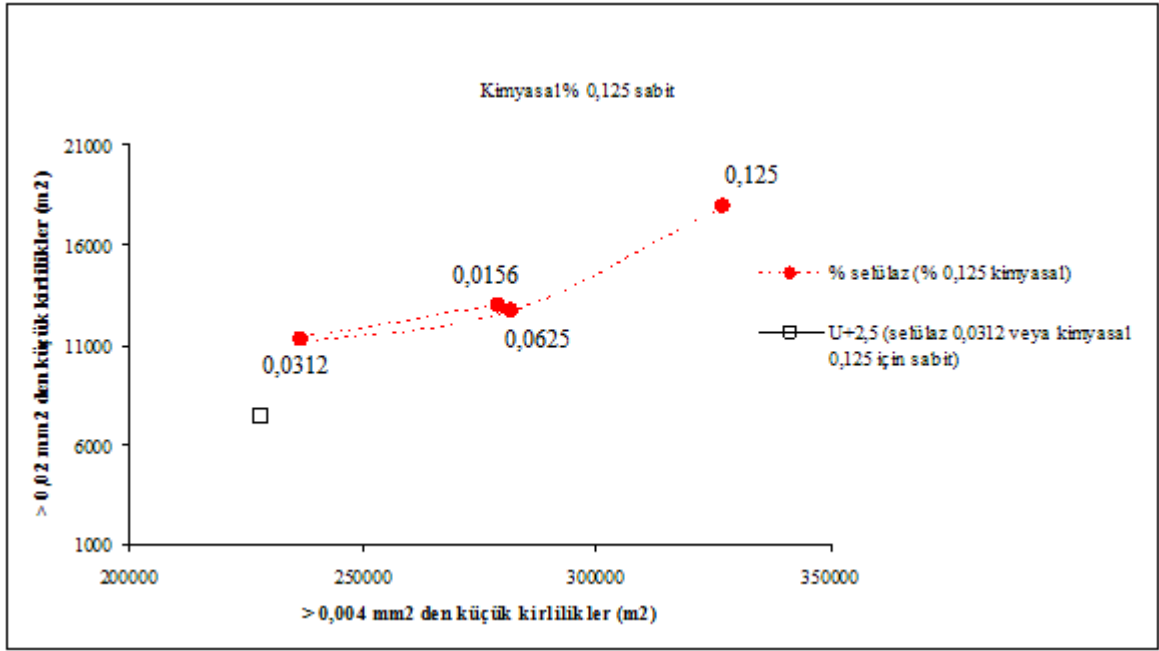
Şekil 4.33 Selüloz katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının ($\% 0,5$; $0,25$; $0,125$; $0,0625$) $> 0,02 \text{ mm}^2$ ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler üzerine etkisi

Selüloz katılımı sabit iken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının $> 0,02 \text{ mm}^2$ ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler arasındaki korelasyona bakıldığında (Şekil 4.33), bu ikisi arsında doğrusal bir ilişkinin olduğu görülmektedir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katlımdaki (selüloz $\% 0,25$ + kimyasal $\% 0,125$) $0,02 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilik sayısını yaklaşık 22.000 'den 11.000 'e kadar inerken, $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirliliklerin sayısını ise 450.000 'den 300.000 'e kadar inmiştir.



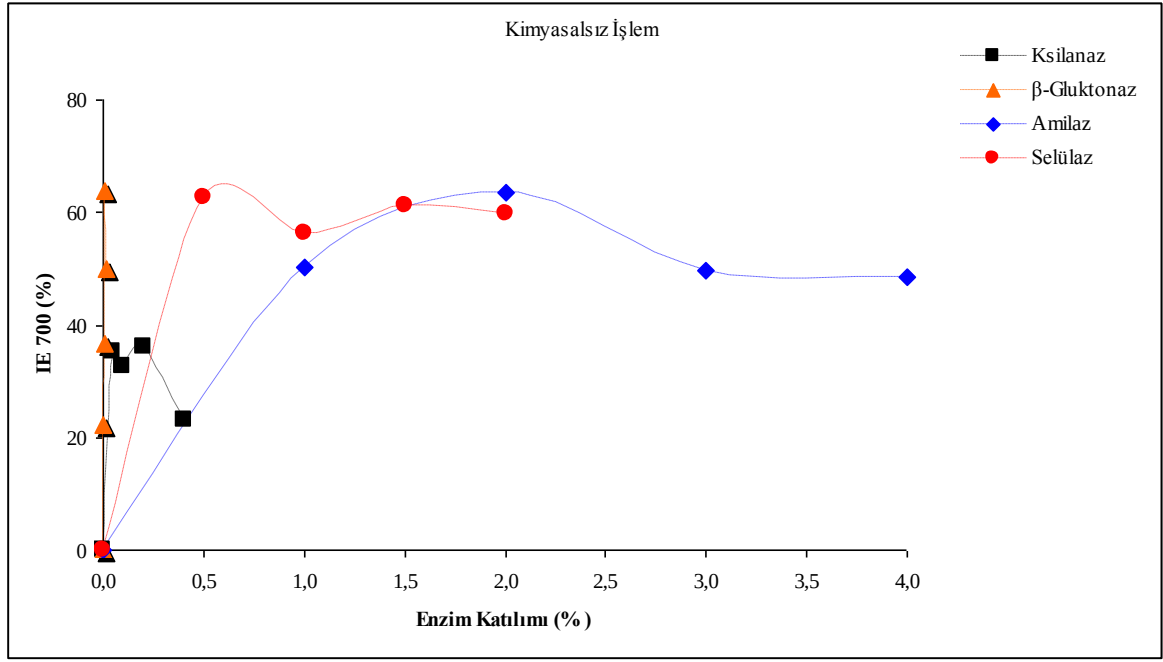
Şekil 4.34 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) > 0,02 mm² ve > 0,004 mm² den küçük kirlilikler üzerine etkisi

Ultrasonik işlem süresinin > 0,02 mm² ve > 0,004 mm² den küçük kirlilikler üzerindeki etkisine bakıldığında (Şekil 4.34), işlem süresinin artımı ile > 0,02 mm² küçük kirlilik miktarında 21.000'den başlayıp devamlı bir azalmayla 6.000'e kadar inmiştir. > 0,004 mm² den küçük kirliliklerde ise 5 dk kadar bir azalma meydana gelirken 10 dk'lık işlem süresinde yeniden bir artış meydana gelmiştir. Muhtemelen bu ise Ultrasonik işlemin kırıntı miktarını artırdığını bunun ise kirliliğe yansıttığını göstermektedir.



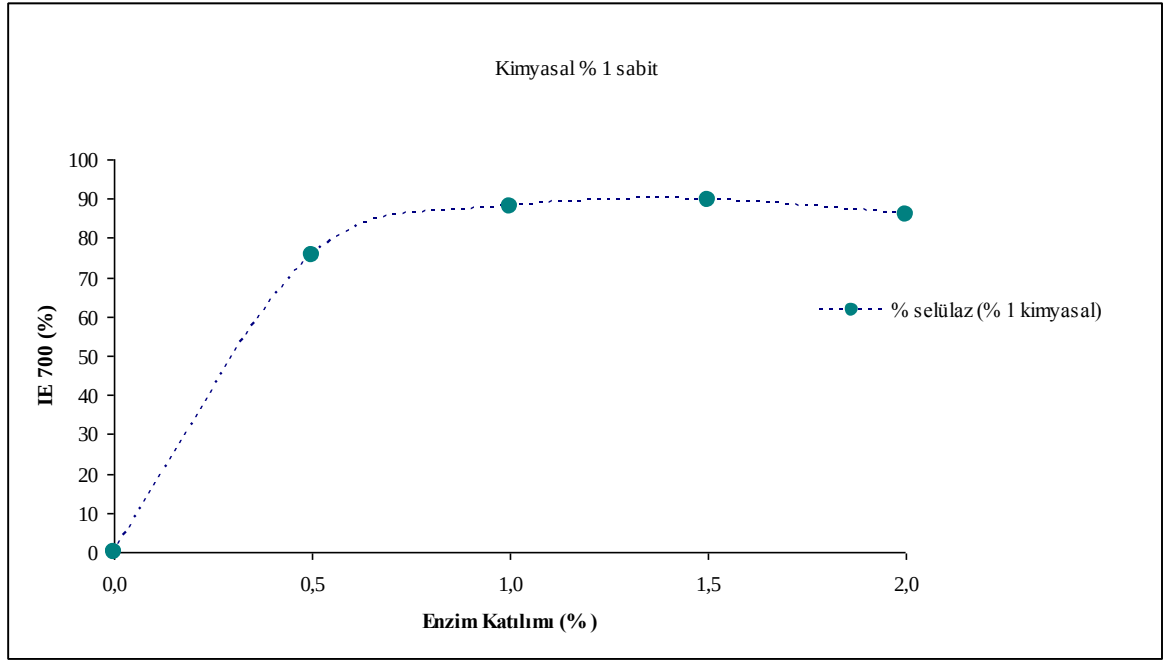
Şekil 4.35 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) $> 0,02 \text{ mm}^2$ ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler üzerine etkisi

Kimyasal katılımı sabit iken selülaz katılımının belli oranlarda azaltılmasının $> 0,02 \text{ mm}^2$ ve $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilikler arasındaki korelasyona bakıldığında (Şekil 4.35), ikisindedeki paralel bir azalış meydana gelmiştir. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katlımdaki (kimyasal % 0,125 + selülaz % 0,0312) $0,02 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilik sayısı yaklaşık 11.000’de sabit kalırken, $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirliliklerin sayısını ise 300.000’den 230.000’e kadar inmiştir. Bu katılıma (kimyasal % 0,125 + selülaz % 0,0312) 2,5 dk. ultrasonik işlem uygulanmış ve $0,02 \text{ mm}^2$ den küçük kirlilik sayısı yaklaşık 11.000’den 7000’e kadar inerken, $> 0,004 \text{ mm}^2$ den küçük kirliliklerin sayısını ise yaklaşık 230.000’de sabit kalmıştır. Muhtemelen bu ise oluşan toner kırıntıları liften daha hafif olduklarından yükselerek flotasyon çamuru ile yüzdürme hücresinin yüzeyinden dışarı alınmıştır.

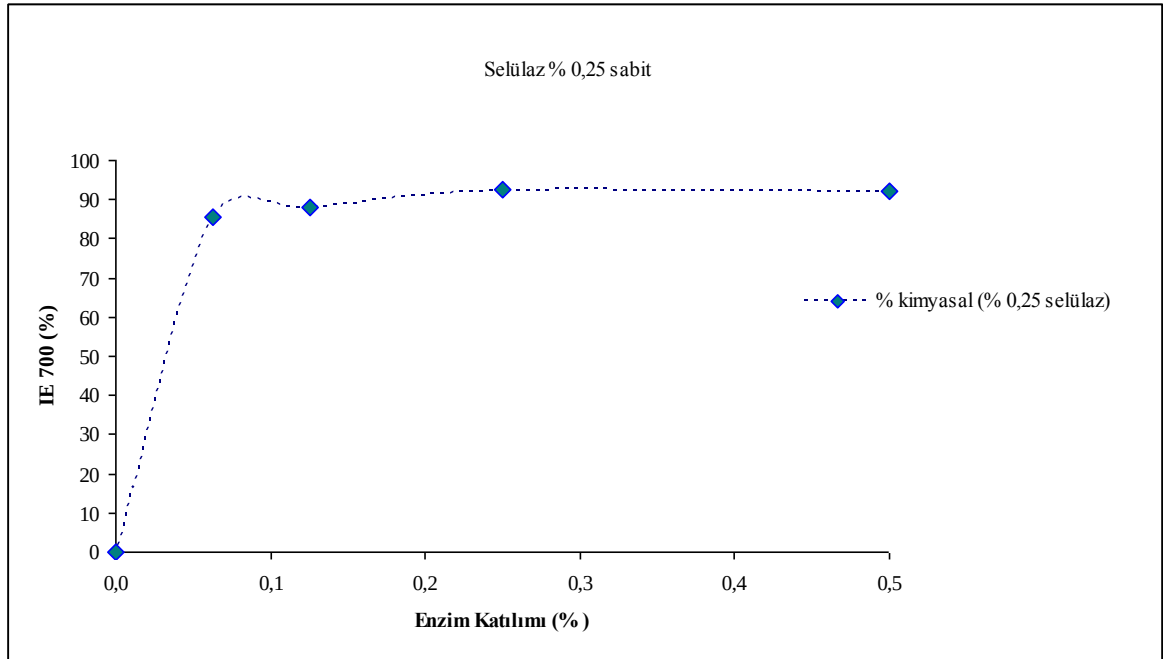


Şekil 4.36 Ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının IE 700 üzerine etkisi

Ksilanaz, β -gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının IE 700 üzerine etkisine bakıldığında (Şekil 4.36), amilaz ve selülazın mürekkep giderme üzerinde etkinliği göze çarpmaktadır. Fakat diğer enzimlerinde katılım oranları dikkate alındığında tüm enzimlerde bir artış olduğu söylenebilir. Burada baskılı ofis kağıdındaki IE 700 ölçüm sonucu 0 (sıfır) mürekkep giderilme değeri bulunurken, kullanılan enzimler ile sırasıyla ksilanazda 36.13, β -gluktonaz' da 63.69, amilazda 63,41 ve selülazda 62,7 olarak bulunmuştur. Muhtemelen bu durum ofis kağıdın da bulunan dolgu maddelerinin suyla teması ile kağıt hamurundan ayrılırken üzerinde bulunan toner partiküllerini götürdüklerinden enzimlerin birbirine yakın mürekkep giderme etkinliği çıkmıştır.



Şekil 4.37 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının IE 700 üzerine etkisi

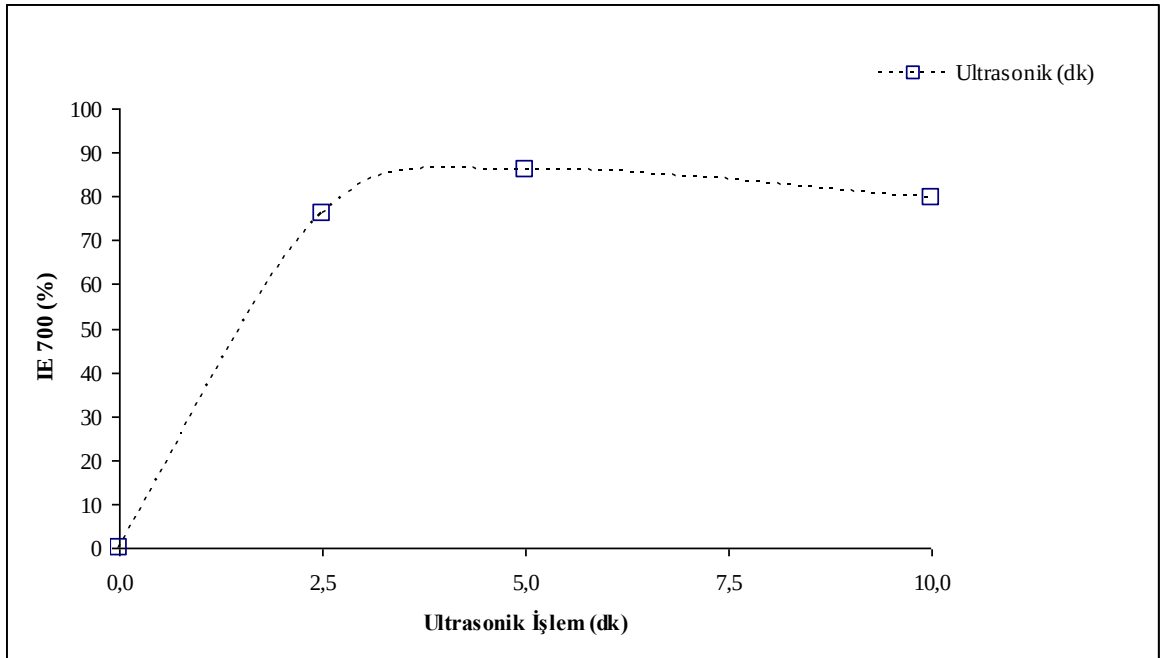


Şekil 4.38 Selülaz katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) IE 700 üzerinde etkisi

Kimyasal katılımı sabit iken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının IE 700 üzerinde ki etkisine bakıldığında (Şekil 4.37), selülaz katılımı ile IE 700 mürekkep

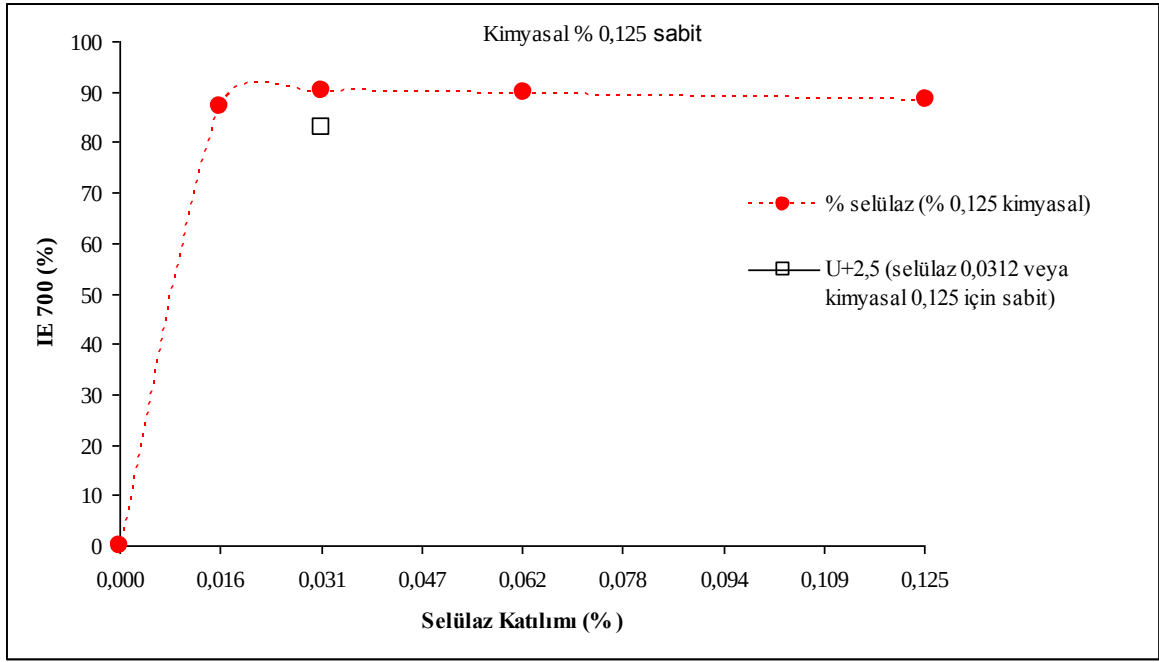
giderme etkinliği yaklaşık % 0' dan % 87'lere kadar artmakta, fakat % 1 lik katılımdan sonra bu değeri sabit bir hal almaktadır. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (kimyasal % 1 + selülaz % 0,5) IE 700 değeri % 75,75 olarak bulunmuştur.

Selülaz katılımı sabit iken kimyasalın katılımını belli oranlarda azaltılmasının IE 700 üzerinde ki etkisine bakıldığında (Şekil 4.38), kimyasal katılımı ile IE 700 mürekkep giderme etkinliği yaklaşık % 0' dan % 92,51'lere kadar artmakta, fakat kimyasalın % 0,25 lik katılımdan sonra bu değeri sabit bir hal almaktadır. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (selülaz % 0,25 + kimyasal % 0,125) IE 700 değeri % 87,88 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.39 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) IE 700 üzerine etkisi

Ultrasonik işlem süresinin artması ile birlikte mürekkep giderme etkinliği de 86'ya kadar çıkıp sonra az bir düşüş yaşanmıştır (Şekil 4.39).



Şekil 4.40 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) IE 700 üzerine etkisi

Kimyasal katılımı sabit iken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının IE 700 üzerinde ki etkisine bakıldığında (Şekil 4.40), selülaz katılımı ile IE 700 mürekkep giderme etkinliği yaklaşık % 0' dan optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımda (kimyasal % 0,125 + selülaz % 0,0312) % 90,31'lere kadar artmıştır. Bu katılıma 2,5 dk.'lık ultrasonik işlem uyguladığımızda ise sonucu pek değiştirmedeği gözlemlenmiştir.

Ultrasonik ile tüketilen enerjinin klasik yüzdürme yöntemiyle mürekkep gidermede tüketilen enerjinin 1,4 kat daha fazlasını gerektirmiştir. Fakat bu durum hamurun parlaklığında % 20' ye varan bir iyileşme göstermiştir. Ayrıca ultrasonik muamele görmüş lif süspansiyonu, muamele görmemiş bir lif süspansiyonuna göre daha yüksek kâğıt yoğunluğu, daha yüksek çekme direnci ve daha yüksek bir parlaklık göstermiştir. Çalışma sonunda ise, ultrasonik muamele ile atık kâğıdın kalitesinin artırılmasında etkili olduğuna varılmıştır (Tatsumi ve ark., 2000). Baskı kâğıtlarındaki mürekkep giderme işleminde yüksek yoğunluktaki ultra sesler kullanılmıştır. Bu sesler hem baskı kâğıtlarından mürekkebi uzaklaştırmak için hem de mürekkep parçacık çapını küçültmek için kullanılmıştır. Yapılan bu işlemler mürekkep giderme fabrikalarında kullanılan yüzdürme işlemiyle de uyumlu olmaktadır. Ayrıca sıcaklık ve güç yoğunluğunun etkisinin de parçacık büyüklüğü ve mürekkep parçacık dağılımında önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Çalışmada mürekkebin % 100'e yakınının uzaklaştırılmasının ultrasesler ve

yıkama etkisiyle başarılmıştır. Ayrıca çalışma sonucunda dağılma ve parçacık büyüklüğünün azaltılması işleminde ultrases ve yıkama işlemi ile mürekkep giderme ve bu kâğıtların geri dönüşümünün çok zor olmayacağı' fikrine varılmıştır (Fricker ve ark., 2006). Kâğıdın geri dönüşümü esnasında, ultrasonik yöntemle kimyasal kullanılmadan ofis kâğıtları üzerinde mürekkep giderme işlemi yapılabileceği umulmaktadır (Fricker ve ark., 2007). Ultrasonik muamele ile klasik kâğıt hamuru ve beyaz muhasebe kâğıdı karşılaştırılarak, mürekkep tane boyutu ve mürekkep uzaklaştırma katsayılarına bakılmıştır. Mürekkep giderme etkinlikleri geleneksel yöntemle 81-85 arasında iken Ultrasonik yöntemde bu oran 89-95 arasında bulunmuştur. Parlaklık sonuçları ise geleneksel yöntemle 78,2-79,6 arasında iken Ultrasonik yöntemle bu oran 78,8-80,6 arasında bulunmuştur. Beyaz muhasebe kâğıdına uygulanan ultrasonic muamele sonucunda mürekkep dağılım boyutunun yüzdürme yöntemi için uygun olduğu bulunmuştur. Hamurun niteliği ve etkili bir şekilde mürekkebin uzaklaştırılmasının, ultrasonik mürekkep giderme ile geliştirilmektedir. Ultrasonik mürekkep giderme ile mürekkep giderme etkinliği, parlaklık, kırılma uzunluğu ve atık su kalitesi iyileştirilmiştir. Ayrıca ultrasonik mürekkep giderme sisteminde optimizasyon sağlanılarak, ilerde rekabet gücünün daha da artacağı umulmaktadır (Won, 2007). Kâğıt üzerinde bulunan ve ses bozunmasına karşı hassas olan mürekkep kâğıttan uzaklaşmaya meyillidir. Olası bir yaklaşım da ise, mürekkebin metal bağlayıcı kısmı kâğıdın üzerine emildiği ve organik kısmının ise uzaklaştırılacağı söylenmektedir. Dağıtmanın etkisi ile kimyasal yapı değişkenlik göstermektedir. (Gaquere-Parker ve ark., 2009).

4.2.6. Enzim, Kimyasal ve Ultrasonik İşlemin Kâğıdın Fiziksel Direnç Özellikleri Üzerine Etkisi

Yapılan proseslere ait kâğıt hamurlarının temel ve fiziksel direnç özelliklerini belirleyebilmek için ISO standardına uygun olarak standart test kâğıtları yapılmıştır. Daha sonrada bu test kâğıtları üzerinde gramaj, kalınlık, patlama indisi, çekme indisi ve SR^0 değerleri ölçülerek kaydedilmiştir. Test kâğıtlarının temel niteliklerinden biri olan gramaj için 1 m² lik bir kâğıt alanının kütlesi olarak ölçülmüştür. Çalışmada tam kuru kâğıt ağırlığı baz olarak alınmıştır. 80 g/ m² olarak test kâğıdı formasyonu amaçlanmış ve buna göre alınacak seyreltik kâğıt hamurunun hacmi hesaplanmıştır. Fiziksel mukavemet ile ilgili analizler şekillerde verilmiştir (Bkz. Şekil 4.41; 4.42; 4.43; 4.44; 4.45; 4.46).

Kimyasalsız işlemlere ait kağıt hamurlarından oluşturulan test kağıtlarının ortalama gramajları $80,62 \text{ g/ m}^2$ bulunurken, baz kağıt olarak kullanılan beyaz fotokopi kağıdının gramajı ise $82,20 \text{ g/ m}^2$ olarak tespit edilmiştir. Kimyasallı işlemlere ait kağıt hamurlarından oluşturulan test kağıtlarının ortalama gramajları $82,57 \text{ g/ m}^2$ bulunmuştur. Ultrasonik işlem deki gramaj ise $83,40 \text{ g/ m}^2$ bulunmuştur.

Kimyasalsız işlemlere ait kalınlık ölçümleri μm olarak çizelgelerde (Bkz. Çizelge 19;20) verilmiştir. Proseslere ait standart test kağıtlarının ortalama kalınlıkları $10,78$ mikron bulunurken, baz kağıt olarak kullanılan beyaz fotokopi kağıdının kalınlığı ise $5,10$ mikron olarak tespit edilmiştir. Kimyasallı işlemlere ait kalınlık ölçümleri mikron olarak çizelgelerde (Bkz. Çizelge 19;20) verilmiştir. Proseslere ait standart test kağıtlarının ortalama kalınlıkları $10,56$ mikron bulunmuştur. Ultrasonik işlemlerdeki kalınlık ise $8,2$ mikron bulunmuştur.

Kimyasalsız işlemlere ait çekme indisi ölçümleri N.m/g olarak çizelgelerde (Bkz. Çizelge 19;20) verilmiştir. (Bkz. Çizelge 19;20) verilmiştir. Proseslere ait test kağıtlarının ortalama çekme indisleri $15,58 \text{ N.m/g}$ bulunurken, baz kağıt olarak kullanılan fotokopi kağıdının çekme indisi ise $24,17 \text{ N.m/g}$ olarak tespit edilmiştir. Kimyasalsız işlemlere ait çekme indisi ölçümleri N.m/g olarak çizelgelerde (Bkz. Çizelge 19;20) verilmiştir. (Bkz. Çizelge 19;20) verilmiştir. Proseslere ait test kağıtlarının ortalama çekme indisleri $18,76 \text{ N.m/g}$ bulunmuştur. Ultrasonik işlem deki çekme indisi ise $26,89 \text{ N.m/g}$ bulunmuştur.

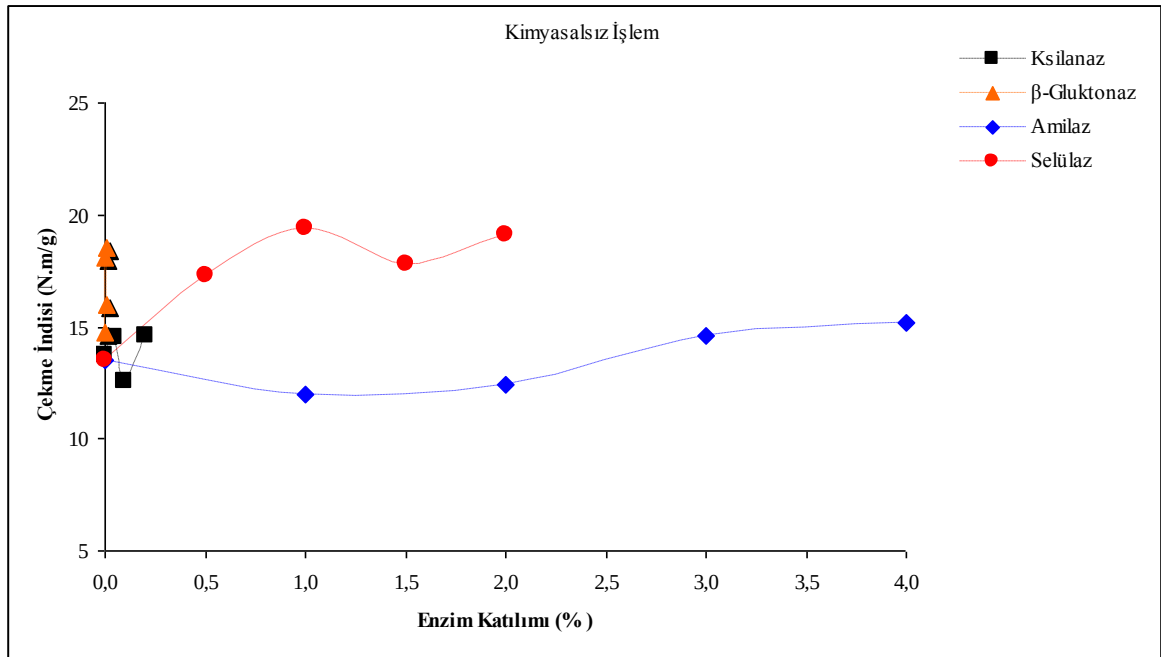
Kimyasalsız işlemlere ait patlama indisi ölçümleri $\text{K.p.a.m}^2/\text{g}$ olarak çizelgelerde (Bkz. Çizelge 19;20) verilmiştir. (Bkz. Çizelge 19;20) verilmiştir. Proseslere ait test kağıtlarının ortalama patlama indisleri $1,22 \text{ k.p.a.m}^2/\text{g}$ bulunurken, baz kağıt olarak kullanılan fotokopi kağıdının patlama indisi ise $2,8 \text{ k.p.a.m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Kimyasallı işlemlere ait patlama indisi ölçümleri $\text{k.p.a.m}^2/\text{g}$ olarak çizelgelerde (Bkz. Çizelge 19;20) verilmiştir. (Bkz. Çizelge 19;20) verilmiştir. Proseslere ait test kağıtlarının ortalama patlama indisleri $1,53 \text{ k.p.a.m}^2/\text{g}$ bulunmuştur. Ultrasonik işlemlerdeki patlama indisi ise $2,4 \text{ k.p.a.m}^2/\text{g}$ bulunmuştur.

Kağıt hamurlarının serbestlik derecesi elde edilecek kağıdın formasyonuna ve fiziksel niteliklerine doğrudan etki etmektedir. Çalışmada kağıt hamurları üzerinde hiçbir dövme işlemi uygulanmadığı için, kağıt testlerine ait fiziksel direnç değerleri doğrudan

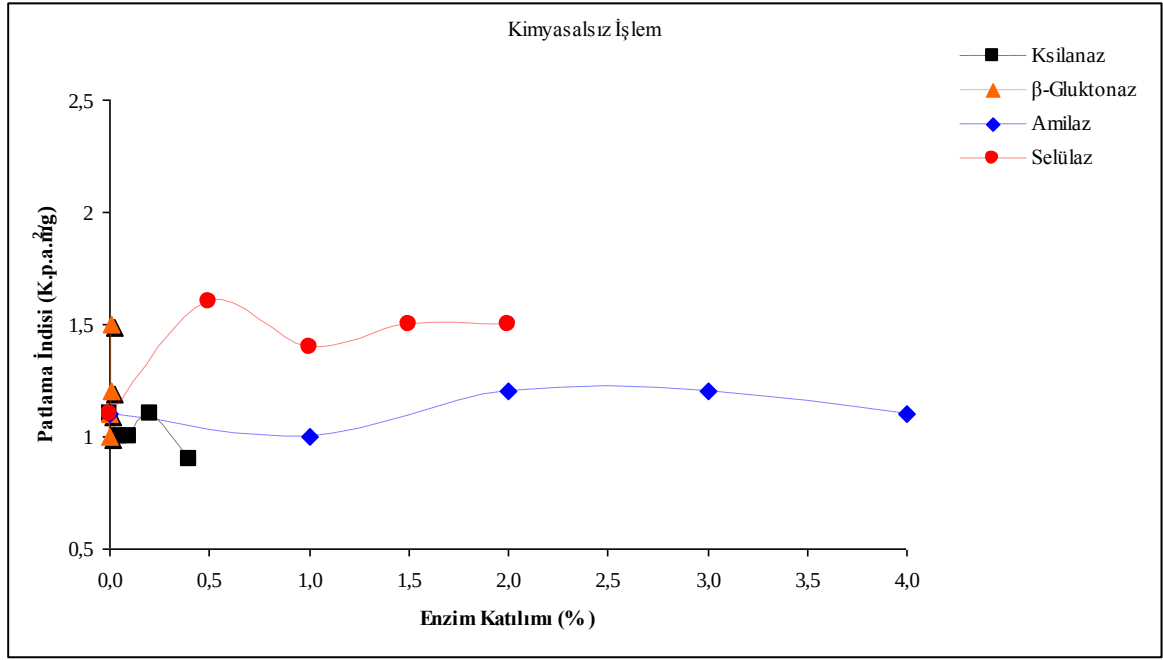
proses şartlarına bağılı olarak değişmektedir. Çizelgelerde (Bkz. Çizelge 19;20) verilen SR^0 değerleri incelendiğinde proseslere ait kâğıt hamurları arasında ciddi farkların olmadığı görülmektedir. Kimyasalsız işlemlere ait test kâğıtlarının ortalama SR^0 değerleri 21,43 bulunurken, baz kâğıt olarak kullanılan fotokopi kâğıdının SR^0 değer ise 30 olarak tespit edilmiştir. Fotokopi kâğıdında ki bu yüksek durum muhtemelen işlem görmediği bir çok materyeli içinde bulundurduğundan daha sıkı bir yapısı vardır. Kimyasallı işlemlere ait test kâğıtlarının ortalama SR^0 değerleri 22,46 bulunmuştur. Ultrasonik işlemlerdeki SR^0 değerleri ise 32 bulunmuştur.

Enzim muamelesi gören hamurların mekaniksel dayanımları (patlama, kopma, katlama dayanımı) artmış, buna karşılık en düşük freeness (serbestlik) değeri gösterdiği bildirilmiştir (Mayeli ve ark., 2010). Enzimatik ve kimyasal yolla mürekkep giderme işleminde MOW ve ONP üzerinde yapılan testlerde, bu kâğıtlardan üretilen el kâğıtlarının parlaklıklarında (% 1.4 - 4.7 %), çekme indekslerinde (1-14 %), patlama indekslerinde (1.2- 3.8 %), serbestlik değerlerinde (1.9- 2.9 %) ve kalıntı mürekkebin çıkarılmasında ise (31.1- 51.2 %) birim oranlarında bir artış olduğu ancak bu testlerin yanı sıra opaklık (0.1- 2.6 %) ve yırtılma indekslerinde ise (0.1- 9.6 %) birim oranlarında bir azalış olduğu bildirilmiştir. Çalışmada ayrıca enzim ve kimyasal muamele sonrasındaki MOW ve ONP kâğıtlarından elde edilen atık sulardaki biyolojik (BOİ) ve kimyasal (KOİ) oksijen isteğine bakılmıştır. Enzim muamele sonrasındaki KOİ (33.9- 33.8 %) ve BOİ değerleri (47.1- 39.3 %), kimyasal yolla mürekkep giderme ile kıyaslandığında daha düşük bulunmuştur. (Lee ve ark., 2011). Enzim ile hamura yüksek serbestlik değeri sağlanmış ve kâğıdın mukavemet değeri artırılmıştır. Hamur verimi için sonuçlar ise kesin olmamaktadır (Bajpai ve ark., 1998). Enzim ile lazer baskılı atık kâğıt üzerinde mürekkep giderme işlemi sonrasında el kâğıtları mukavemetini korunmuştur (Gubitz ve ark., 1998). Enzimatik mürekkep giderme işleminde iki esas üzerinde durulmaktadır. Bunlardan biri geri dönüşüm kâğıtlardaki mürekkepleri uzaklaştırmak için etkili metotlardan biri olduğu ispatlanmak, diğeri ise hamur süzölmesinin artırılmasıdır. Enzim muamelesi gören hamur kontrol hamurundan daha iyi sonuç vermiştir. Ayrıca drenaj artması sağlamış ve bu sayede ıslak parti mukavemetine de katkıda bulunmuştur (Rutledge-Cropsey ve ark., 1998). Enzim dozajı ve reaksiyon süresinin uzatılması ile hamurun direnç özellikleri azalmıştır. Enzim kullanımı mürekkep uzaklaştırmayı kolaylaştırmıştır. Ayrıca hamur drenajı artmış ve disignetörde hamurlaşma zamanı da azalmıştır. Püskürtmeli mürekkep baskılı kâğıtlar üzerinde enzim ile mürekkep giderme umut verici olarak gözlmektedir (Yılığör, 2009).

Kâğıt malzeme için en önemli fiziksel direnç özelliklerinden olan kopma, patlama ve yırtılma test sonuçları kâğıtlara ait gramajlar hesaba katılmak suretiyle indis şeklinde verilmiş ve temel ağartma proseslerinden olan ilk ve son ağartmalara ait test kâğıtları arasında belirgin ve ciddi bir farklılığın olmadığı görülmüştür. Baskılı ve baskısız baz kâğıtlar ile ilk ve son ağartma proseslerine ait kâğıt hamurlarının dövme dereceleri ve bu hamurlardan oluşturulan test kâğıtlarının kopma ve yırtılma indisi değerleride, ilave edilen kimyasal madde miktarı, ağartma süresi, ağartma kesafeti ve flotasyon süresinin artışı ile yükseldiği görülürken ağartma sıcaklığı ve kâğıtlara uygulanan ısıl yaşlandırma süresinin artışı ile düştüğü görülmüştür. Flotasyon süresinin uzamasına bağlı olarak kâğıt hamuru içerisinde oransal olarak daha düşük anorganik madde bulunması ile bunlardan elde edilen test kâğıtlarının fiziksel dirençlerinde artış görülmüştür (İmamoğlu, 2002).

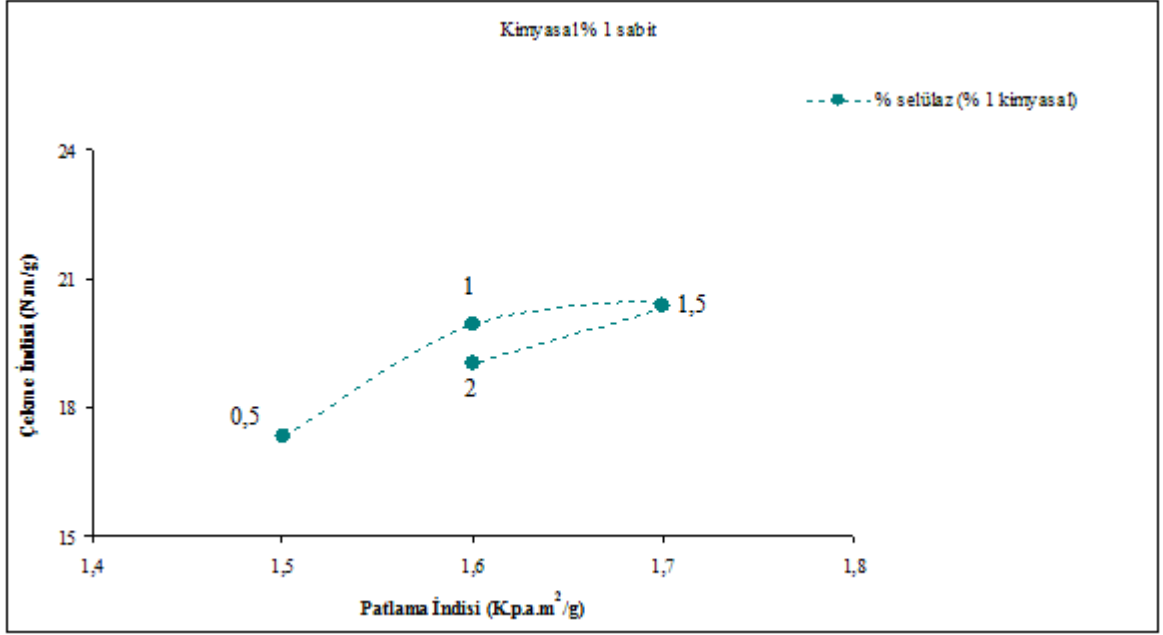


Şekil 4.41 Ksilanaz, β- gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının çekme indisi üzerine etkisi



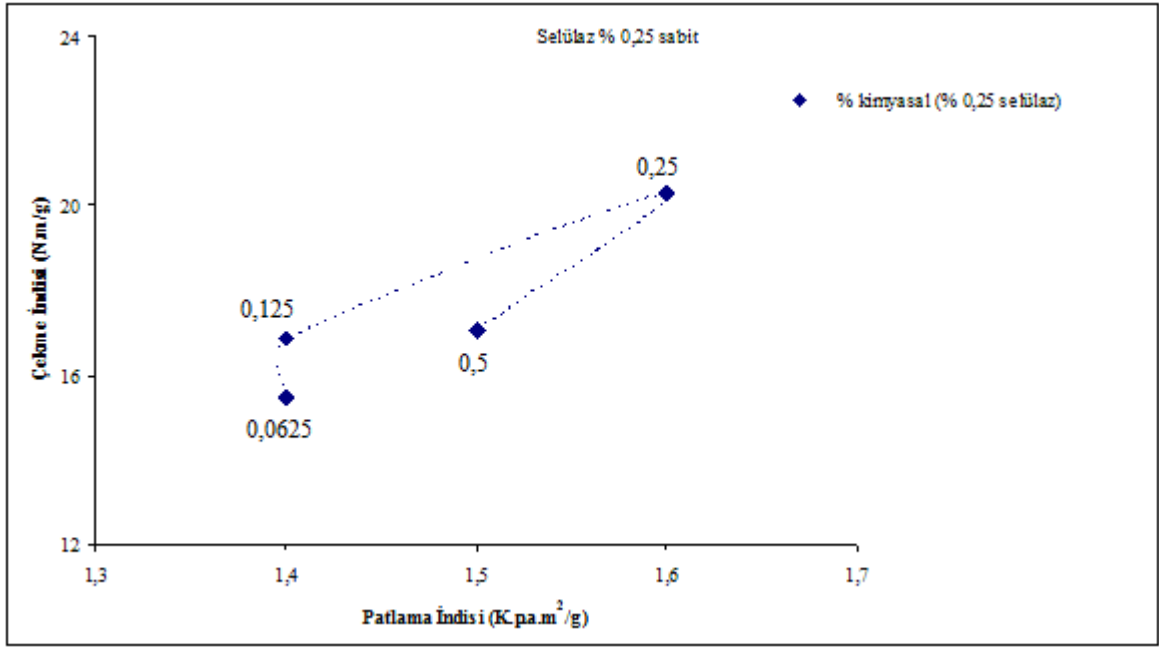
Şekil 4.42 Ksilanaz, β- gluktonaz, amilaz ve selülaz katılımlarının belli oranlarda artırılmasının patlama indisi üzerine etkisi

Enzimlerin kâğıdın çekme ve patlama indislerinde ufak dalgalanmalarda olsa genel olarak bir artış meydana getirmiştir (Şekil 4.41; 4.42), Enzimlerin çekme indis sonuçlarına baktığımızda en yüksek değer 19.37 N.m/g ile selülaz (% 0,5) enziminde olmuştur. Diğer enzimlerde ise ksilanazda (% 0,2) 14,60 N.m/g, β- gluktonazda (% 0,01) 18.51 N.m/g, amilazda (% 2) ise 15.19 N.m/g olmuştur. Patlama indislerinde ise en yüksek değer 1,6 K.p.a.m²/g ile selülaz (% 0,5) enziminde olmuştur. Diğer enzimlerde ise ksilanazda (% 0,2), 1,1 K.p.a.m²/g, β- gluktonazda (% 0,01) 1,5 K.p.a.m²/g, amilazda (% 2) ise 1,2 K.p.a.m²/g olmuştur.



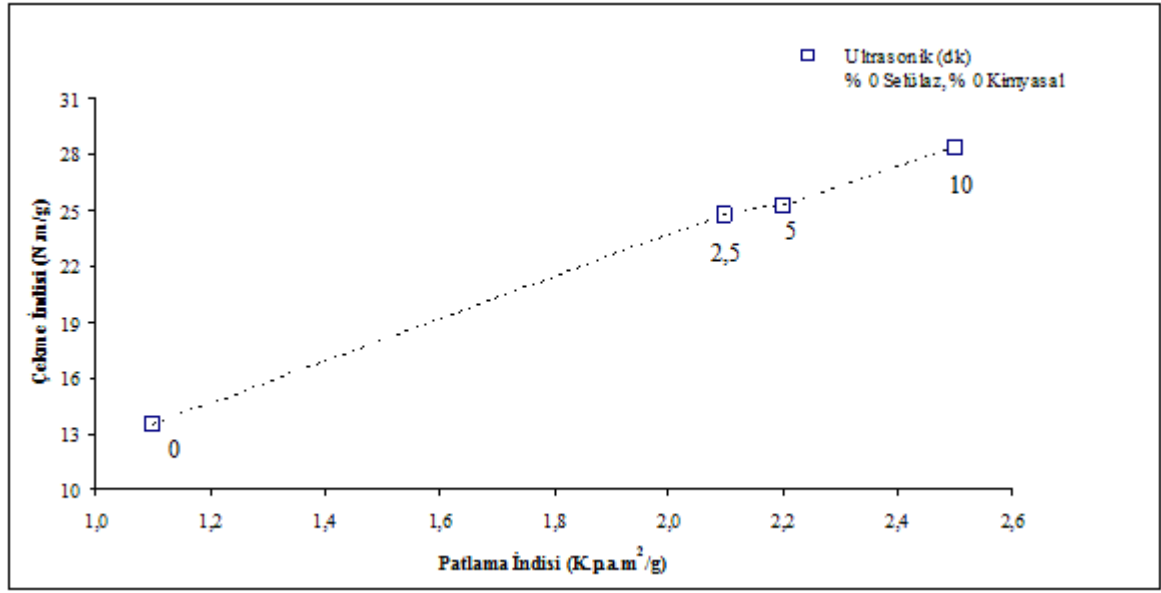
Şekil 4.43 Kimyasal katılımı sabit alınırken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının (% 0,5; 1; 1,5; 2) çekme indisi ve patlama indisi üzerine etkisi

Kimyasal katılımı sabit iken selülaz katılımının belli oranlarda artırılmasının çekme indisi ve patlama indisi arasındaki korelasyona baktığımızda (Şekil 4.43), bu ikisi arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Sonuçlar IE 700 değerleriyle de benzerlik göstermektedir. Şöyle ki IE 700 yüksek olduğu katılımlarda fiziksel mukavemetlerde yüksek, IE 700 düşük çıktığı katılımlarda ise fiziksel mukavemet değerlerinde düşük değerler gözlemlenmiştir. Denemelerde en yüksek çekme ve patlama indisi selülazın % 1,5' luk katılımında ve sırasıyla 20,37 N.m/g ve 1,7 K.p.a.m²/g bulunmuştur. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (kimyasal % 1 + selülaz % 0,5) çekme ve patlama indisi değerleri sırasıyla 17,34 N.m/g ve 1,5 K.p.a.m²/g olarak bulunmuştur.



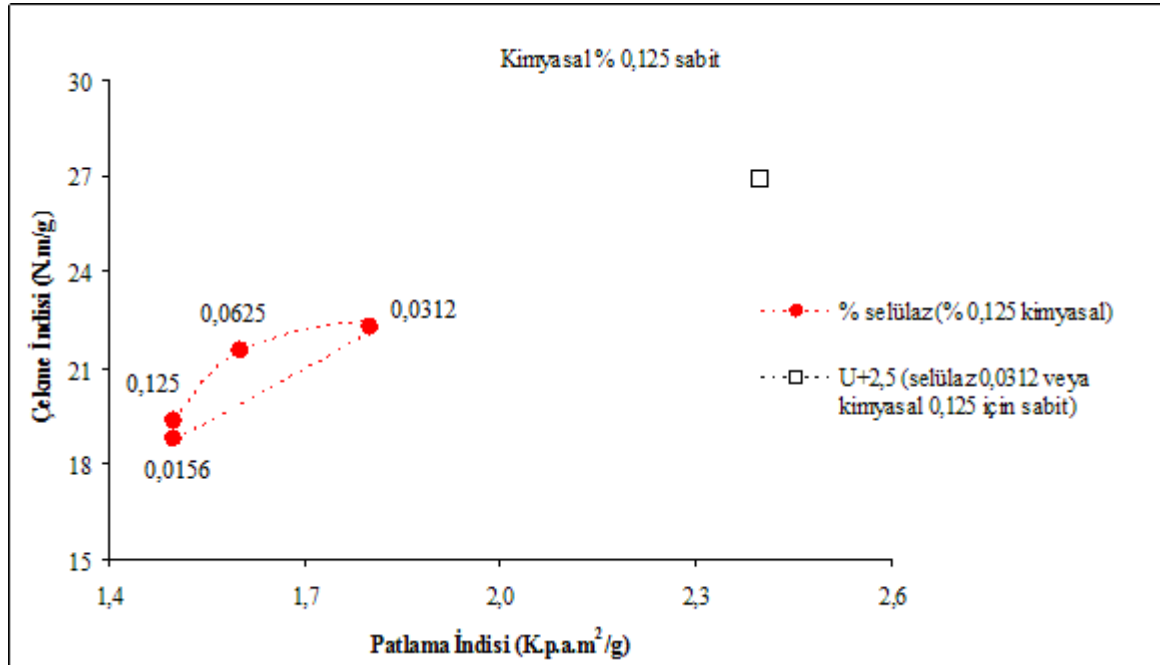
Şekil 4.44 Selüloz katılımı sabit alınırken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625) çekme indisi ve patlama indisi üzerine etkisi

Selüloz katılımı sabit iken kimyasal katılımının belli oranlarda azaltılmasının çekme indisi ve patlama indisi arasındaki korelasyona baktığımızda (Şekil 4.44), genel olarak çekme indisi ile patlama indisi arasında doğrusal bir ilişki olduğu söylenebilir. Denemelerde en yüksek çekme ve patlama indisi değeri ‘selüloz % 0,25 + kimyasal % 0,25’ katılımda sırasıyla 20,3 N.m/g ve 1,6 K.p.a.m²/g olarak bulunmuştur. Optimizasyona gidilerek belirlenmiş en iyi katılımdaki (selüloz % 0,25 + kimyasal % 0,125) çekme ve patlama indisi değerleri sırasıyla ise 16,85 N.m/g ve 1,4 K.p.a.m²/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.45 Ultrasonik işlem süresinin (dk 0; 2,5; 5; 10) çekme indisi ve patlama indisi üzerine etkisi

Ultrasonik işlem süresine bağlı olarak çekme ve patlama indisi değerlerinde de büyük bir artış olduğu görülmektedir (Şekil 4.45).



Şekil 4.46 Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda azaltılmasının (% 0,125; 0,0625; 0,0312; 0,0156) çekme indisi ve patlama indisi üzerine etkisi

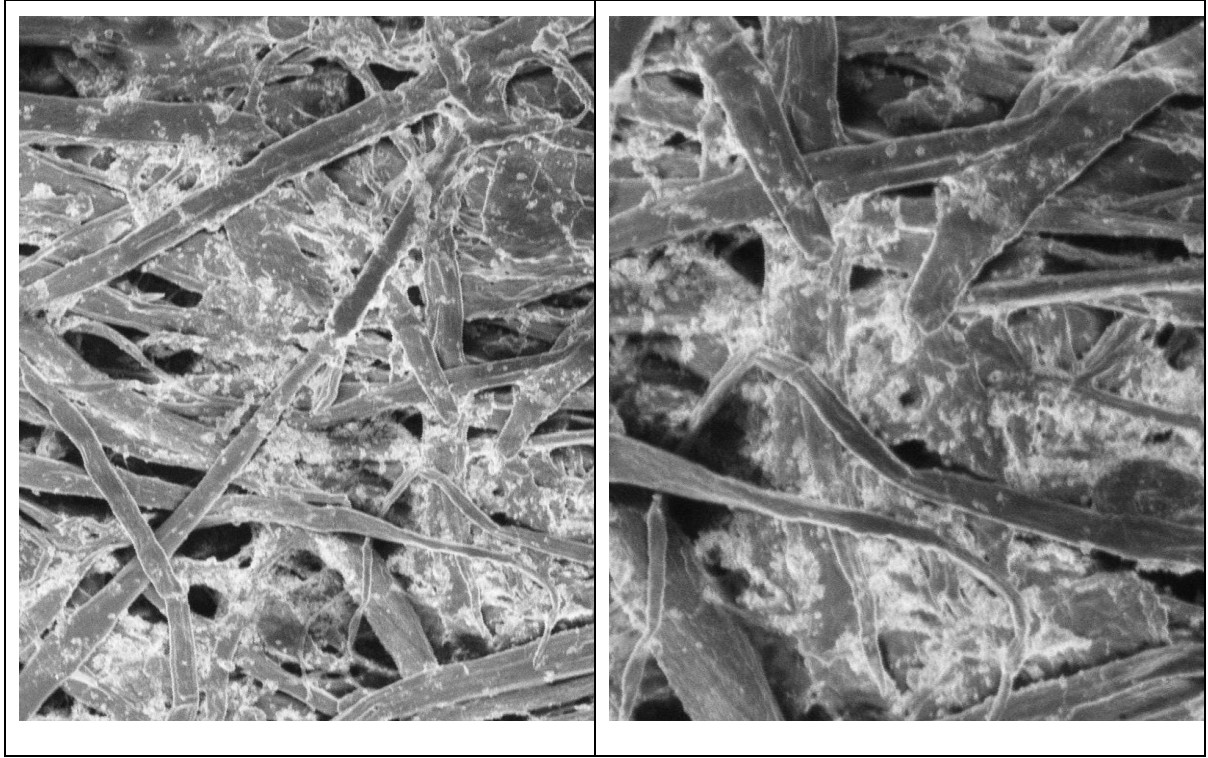
Kimyasal katılımı sabit alınırken selüloz katılımının belli oranlarda azaltılmasının çekme indisi ve patlama arsındaki korelasyona baktığımızda (Şekil 4.46), bu ikisi arasında doğrusal bir ilişki gözükmemektedir. Denemelerde en yüksek çekme ve patlama indis değeri ‘selüloz % 0,0312 + kimyasal % 0,125’ katılımında sırasıyla 22,28 N.m/g ve 1,8 K.p.a.m²/g olarak bulunmuştur. Bu katılıma 2,5 dk.’lık ultrasonik işlem uyguladığımızda ise çekme ve patlama indis değeri sırasıyla 26,89 N.m/g ve 2,4 K.p.a.m²/g olarak bulunmuştur. Muhtemelen bu ise ultrasonik işlemin parça boyutunu küçülttüğünden daha numune üzerinde daha bir sıkı yapı oluşturmuştur.

Ultrasonik ile yapılan işlemler ikiye ayrılmıştır. Birinci aşama ultrasonik enerji kullanımı ile ilgilidir. Bunlar; mürekkebi giderilmiş hamur, inceltme ve temizleme ilgili uygulamalardır. İkinci aşamada ise kâğıt ve hamur materyalinin ultrasonik ölçümüyle ilgili olan kısımlardır. Bunlar ise, kâğıdın elastikiyetini ve sertliğini ölçmeye yönelik uygulamaları kapsamaktadır. Her iki aşamanın da kâğıt ve hamur endüstrisinde ultrasound kullanımına yönelik birer uygulamalardır (Brodeur ve ark., 1998). Endüstrilerde ultrasonik kullanımının yaygın bir şey olmadığını, ultrasonik kullanımının ise diğer potansiyel işlemlerle kıyaslandığında düşük kalmaktadır. Ultrasonik kullanımındaki zorluğun liflendirme işlemi olduğunu, bunun ise liflerin, kâğıt makinesi üzerindeki kâğıt formasyonuna gelmeden önce şişmesi ve esnekleşmesi gerekmektedir (Brodeur ve ark., 1998). Liflerin birbirleriyle bağlamasının mekanik muamele ile mümkün olabileceğini, bunun ise disk rafinör veya ultrasonik muamele ile mümkün olabilmektedir. Burada ise ultrasonik muamele önem kazanmaktadır. Ultrasonik uygulamalar ile kâğıdın sertlik özelliklerinde iyileşme yaşandığını ayrıca da daha çevreci bir durum sergilediği, ürün kalitesini iyileştirdiği, enerji tüketimini azaldığı ve zamandan ise tasarruf sağlamaktadır (Brodeur ve ark., 1998).

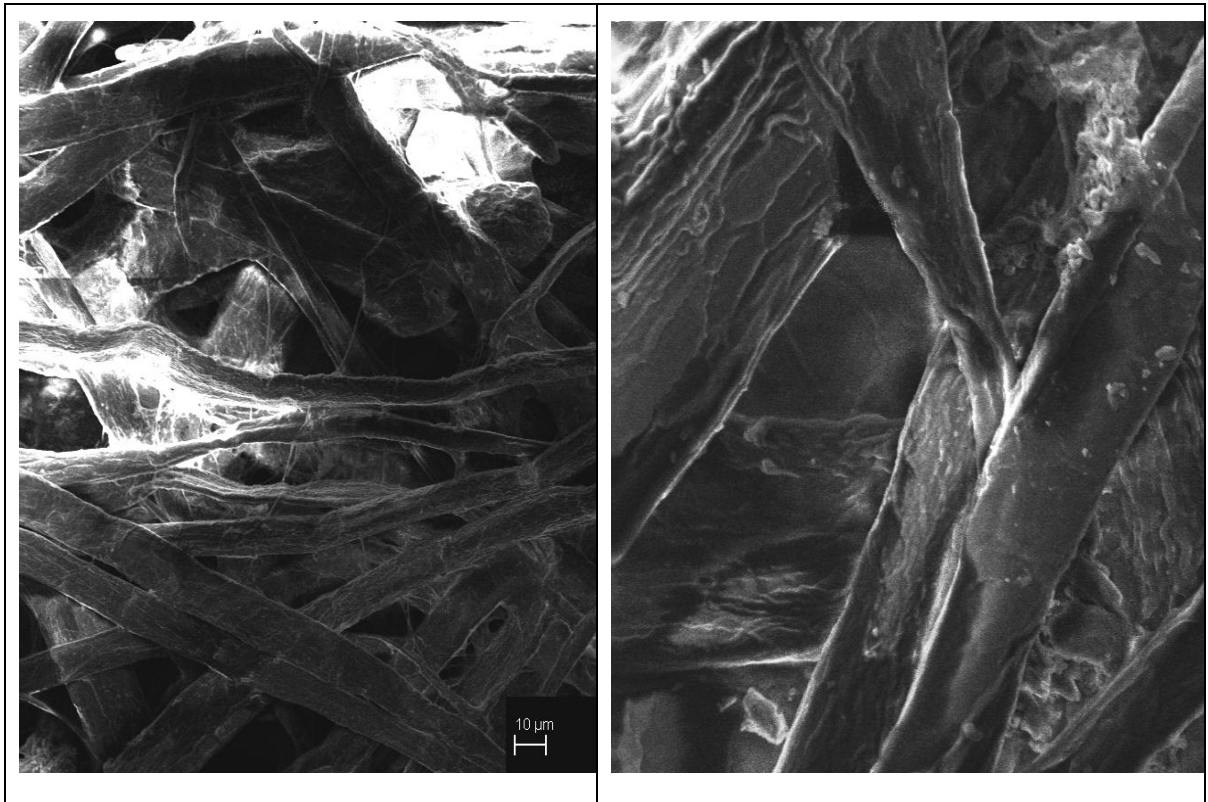
4.2.7. Enzim, Kimyasal ve Ultrasonik İşlemin Kağıdın Morfolojik Özellikler Üzerine Etkisi

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

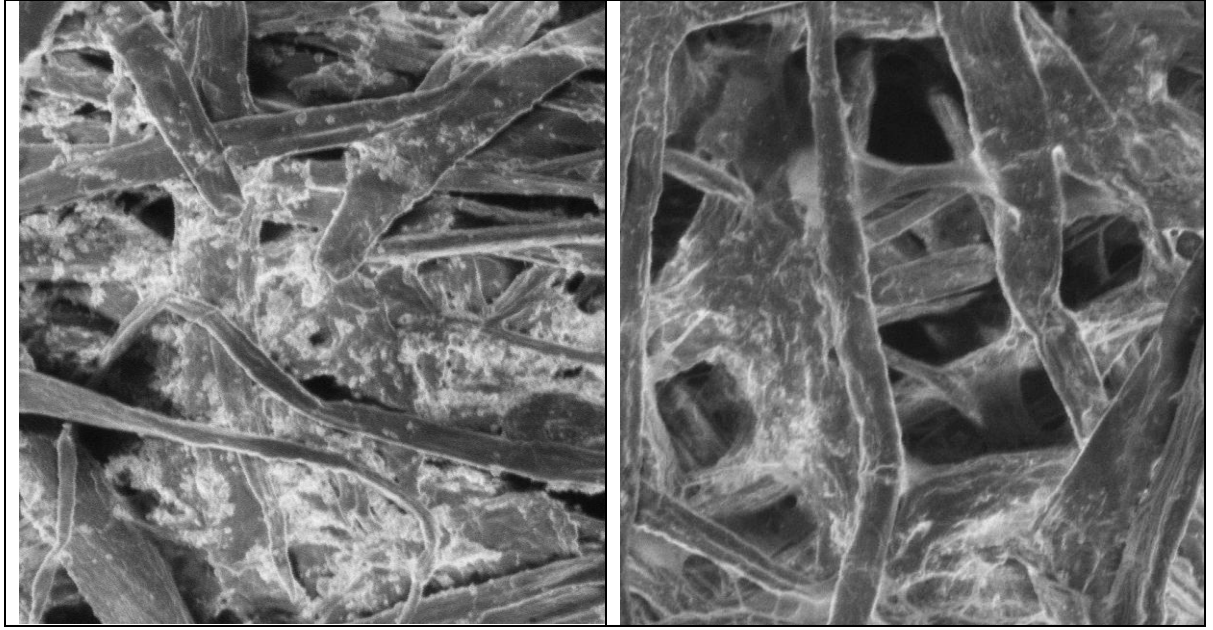
ait (Şekil 4.52, 4.53; 4.54; 4.55; 4.56; 4.57; 4.58; 4.59), kimyasallı işlemlere ait (Şekil 4.60; 4.61; 4.62, 4.63; 4.64; 4.65) ve ultrasonikli işlemlere ait (Şekil 4.66; 4.67; 4.68; 4.69, 4.70; 4.71; 4.72; 4.73) görüntüler şekillerde verilmiştir. Genel olarak işlemlerin tümünde liflerde bir hasar gözükmemektedir. Zaten bu durum test kâğıdının fiziksel mukavemet sonuçlarında görüldüğü gibi, beyaz A4 kâğıdının mukavemeti en yüksek sonra baskısız ve işlem görmüş kâğıt sonra ise baskılı ve işlem görmüş kâğıt gelmektedir. Baskılı ofis kâğıdı tonerin çıkarılma aşamasında dahi baskısız olan kâğıttan fazla bir düşüş göstermemiştir. A4 kâğıdının mukavemetli olması ise muhtemelen bünyesindeki iç veya yüzey yapıştırırmadan 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 ise 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.



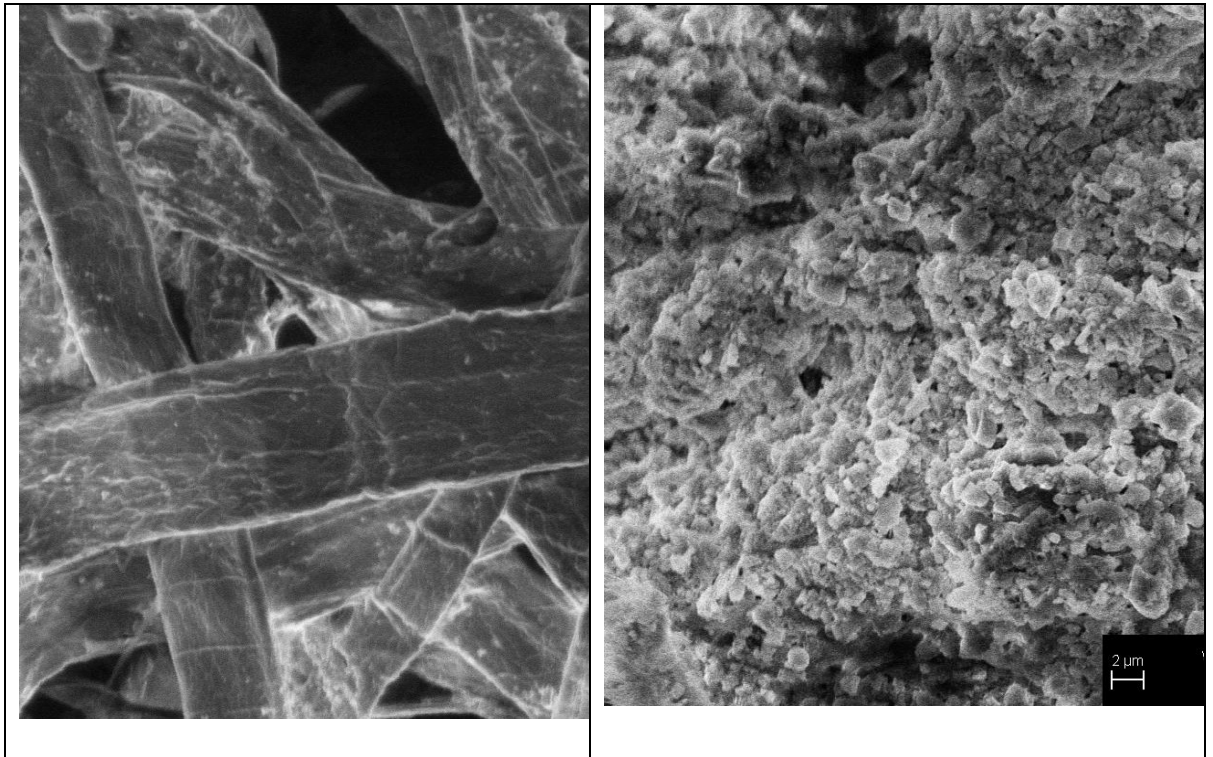
Şekil 4.52 Beyaz A4 ofis kağıdına ait görüntüler (sol şekil, x250; sağ şekil, x500)



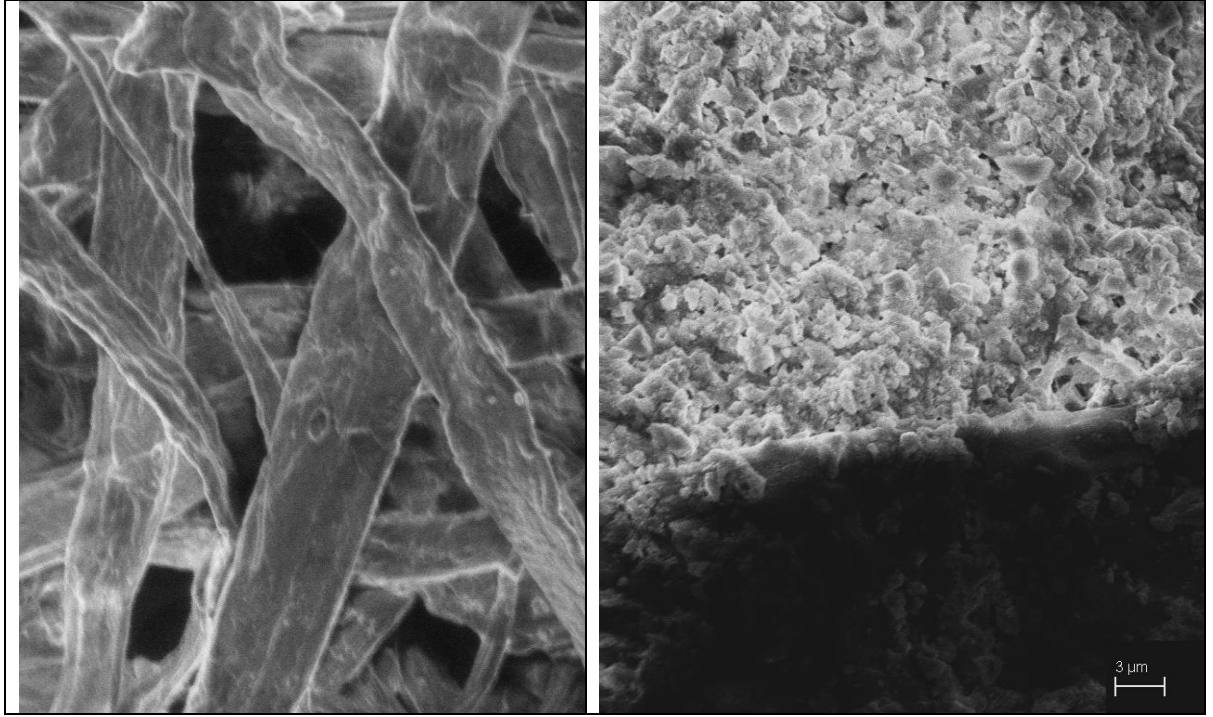
Şekil 4.53 Beyaz A4 ofis kâğıdına ait görüntüler (sol şekil, x1000; sağ şekil, x5000)



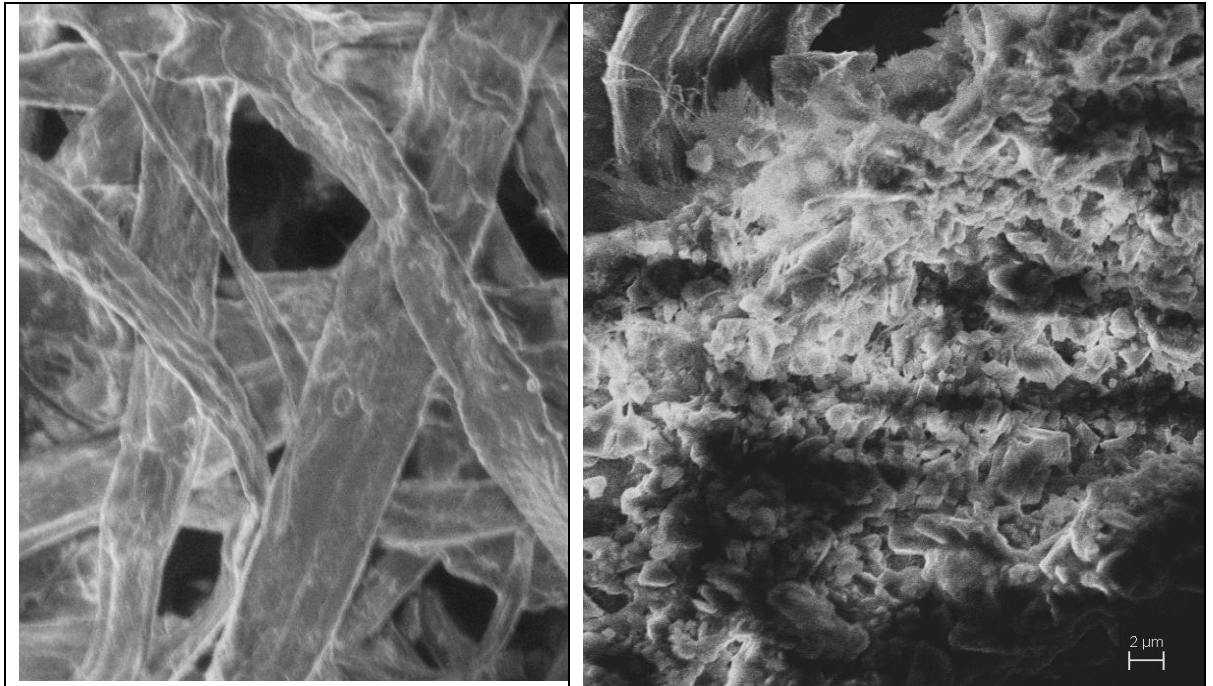
Şekil 4.54 Beyaz A4 ofis kağıdının ve hamurlaştırma işlemi uygulanmış baskısız ofis kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x500; sağ şekil, x500)



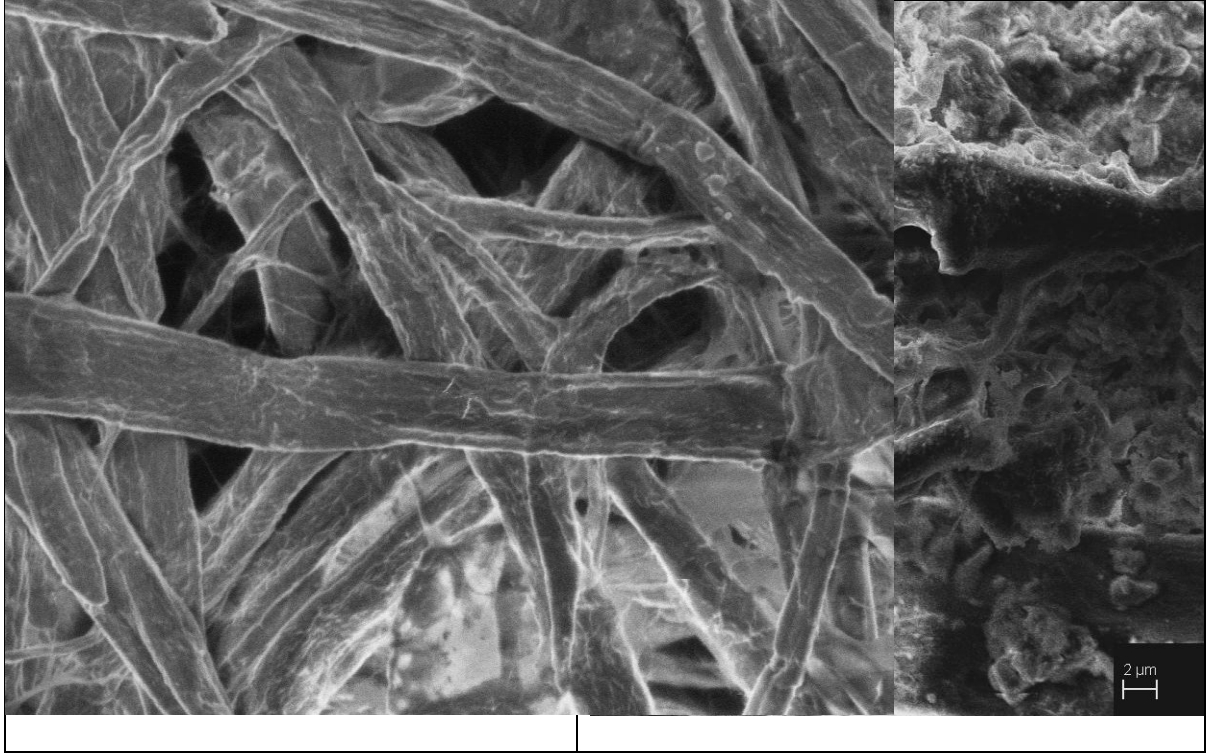
Şekil 4.55 Baskılı (Toner) ve katkısız (enzim ve kimyasal yok) ofis kağıdın işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



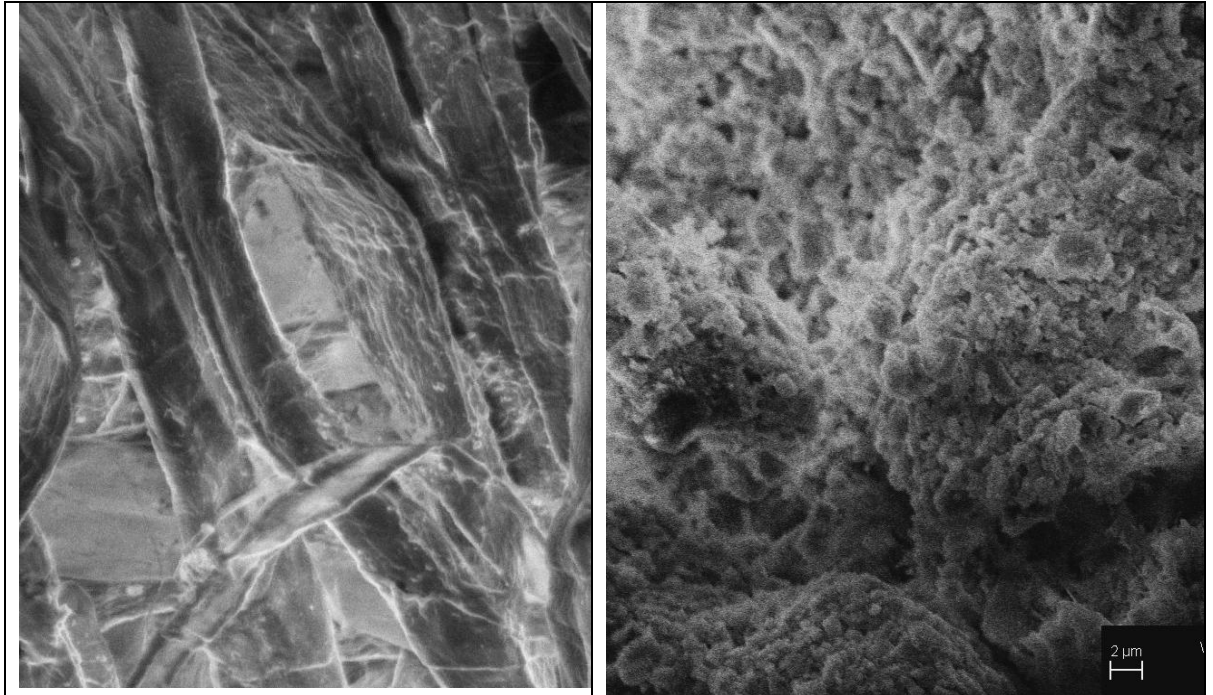
Şekil 4.56 Baskılı (Toner) ve enzim katkılı (ksilanaz) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



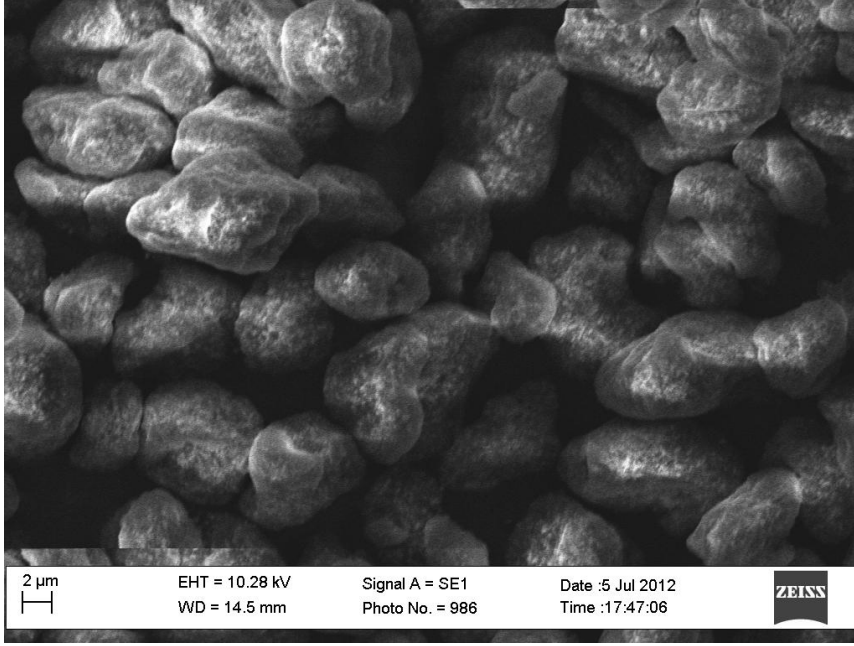
Şekil 4.57 Baskılı (Toner) ve enzim katkılı (β - gluktonaz) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



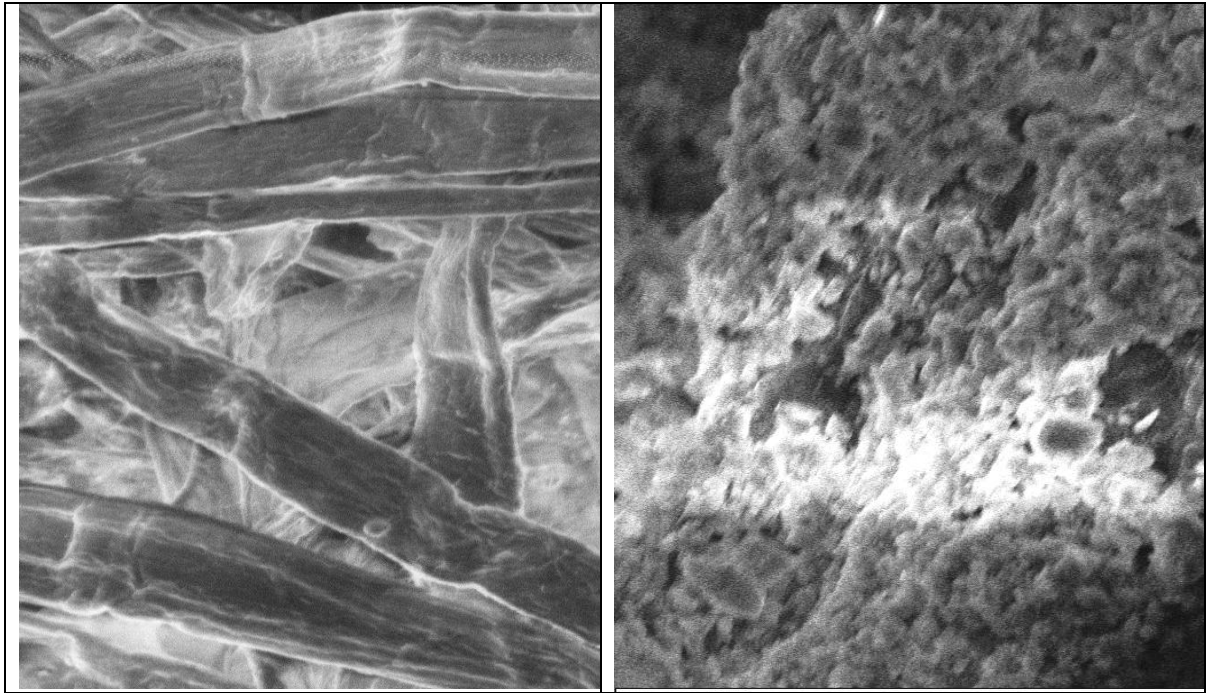
Şekil 4.58 Baskılı (Toner) ve enzim katkılı (amilaz) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



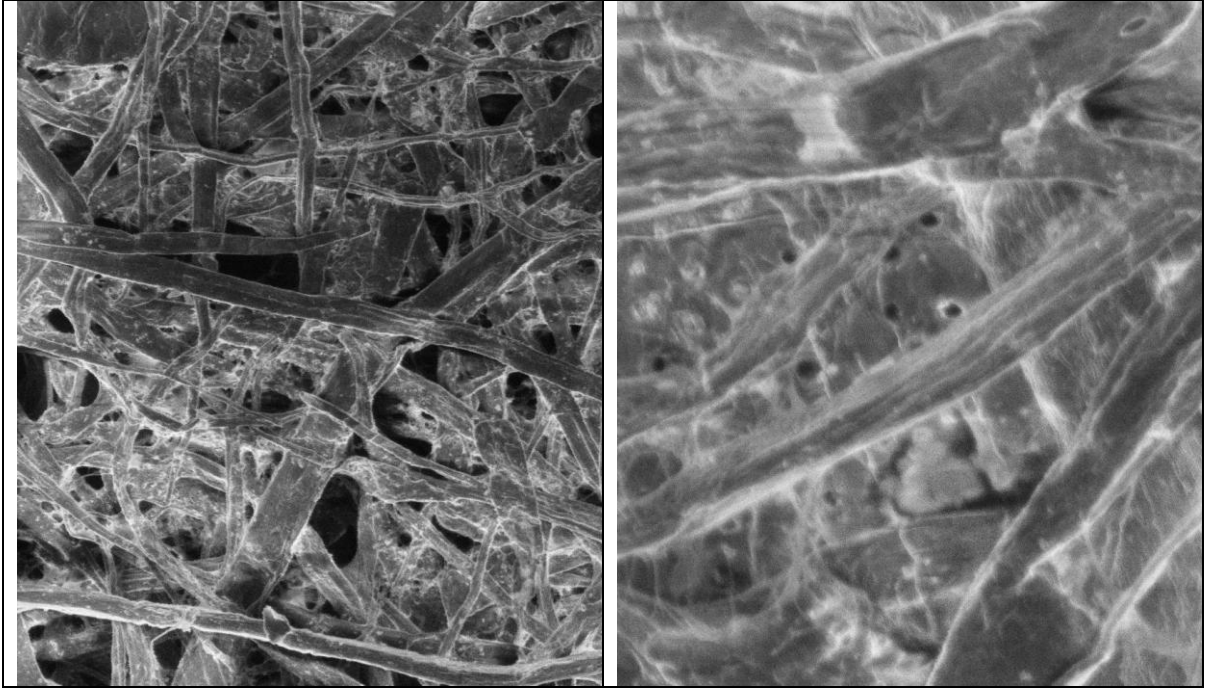
Şekil 4.59 Baskılı (Toner) ve enzim katkılı (selülaz) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



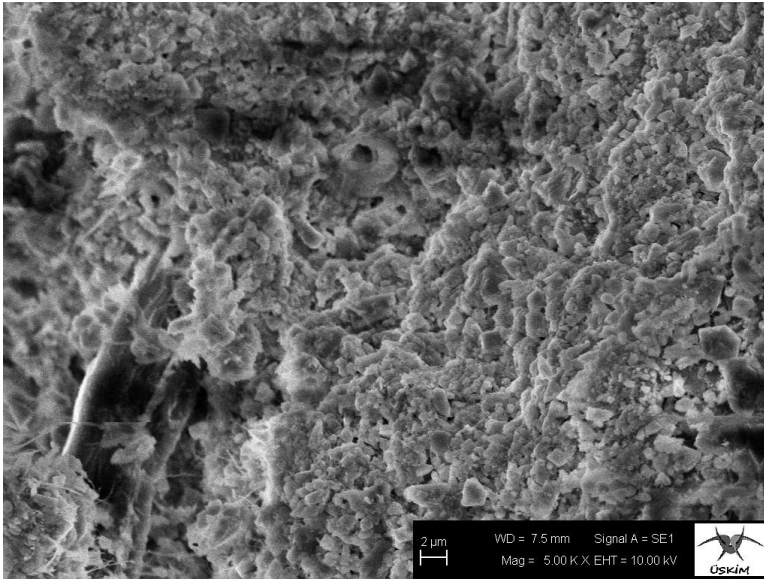
Şekil 4.60 İşlem görmemiş toz tonere ait görüntü (x5000)



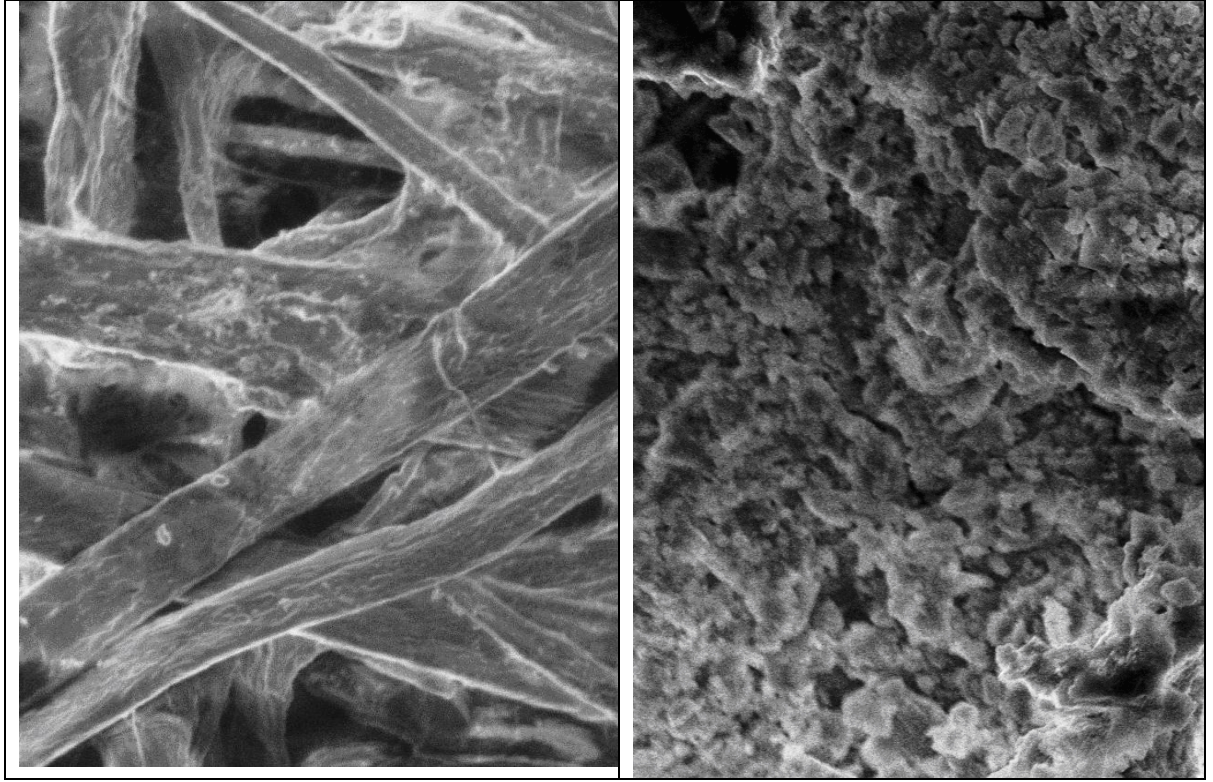
Şekil 4.61 Baskılı (Toner) ve % 1 kimyasal katkı (% 0,6 NaOH, % 0,7 H₂O₂, % 1,8 Na₂SO₃, % 0,8 Oleik asit) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



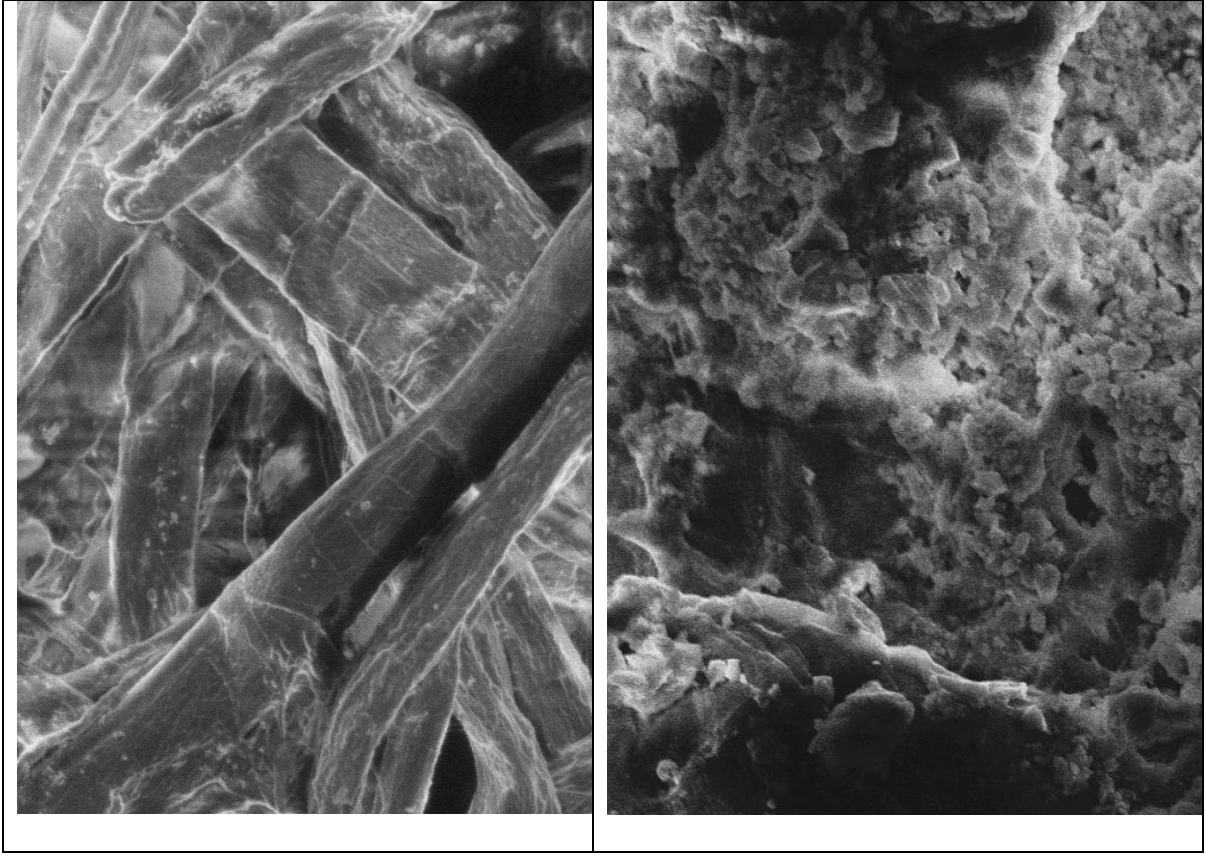
Şekil 4.62 Baskılı (Toner) ve katkılı (selülaz % 0,5 + kimyasal % 1) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıdına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x1000)



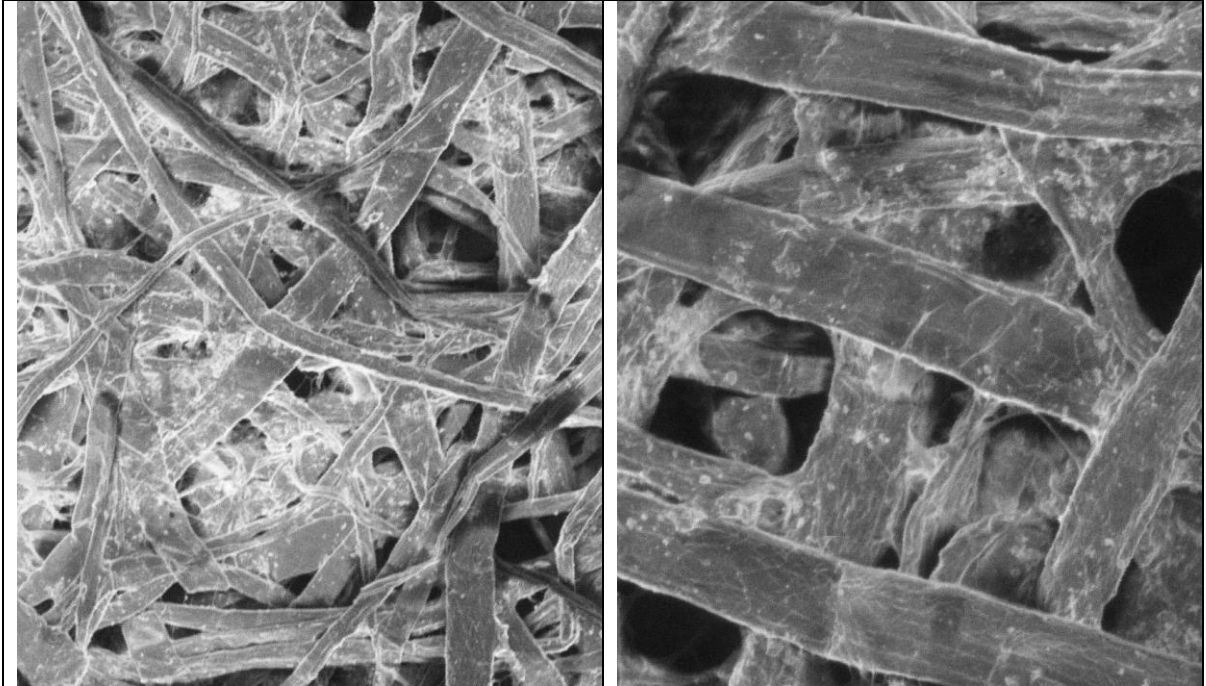
Şekil 4.63 Baskılı (Toner) ve katkılı (selülaz % 0,5 + kimyasal % 1) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamuruna ait görüntü (x5000)



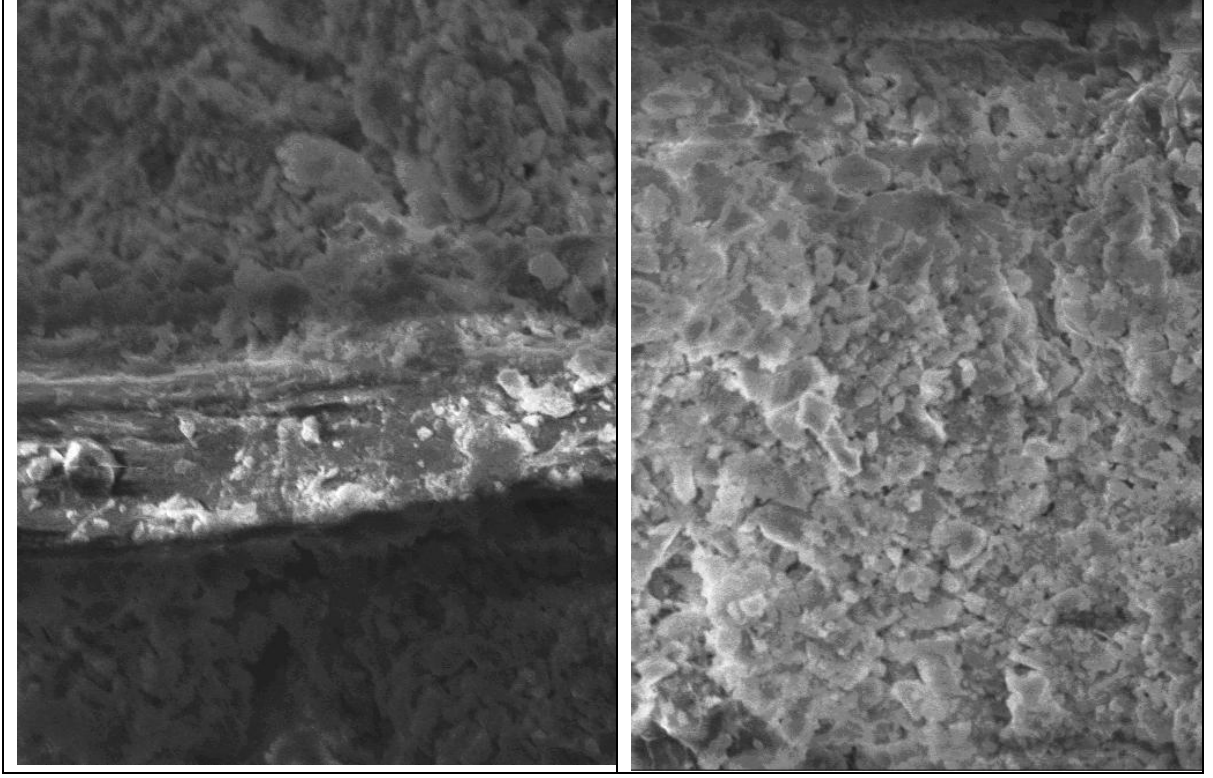
Şekil 4.64 Baskılı (Toner) ve katkılı (selüloz % 0,25 + kimyasal % 0,125) ofis kağıdının işlemler sonunda elde test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



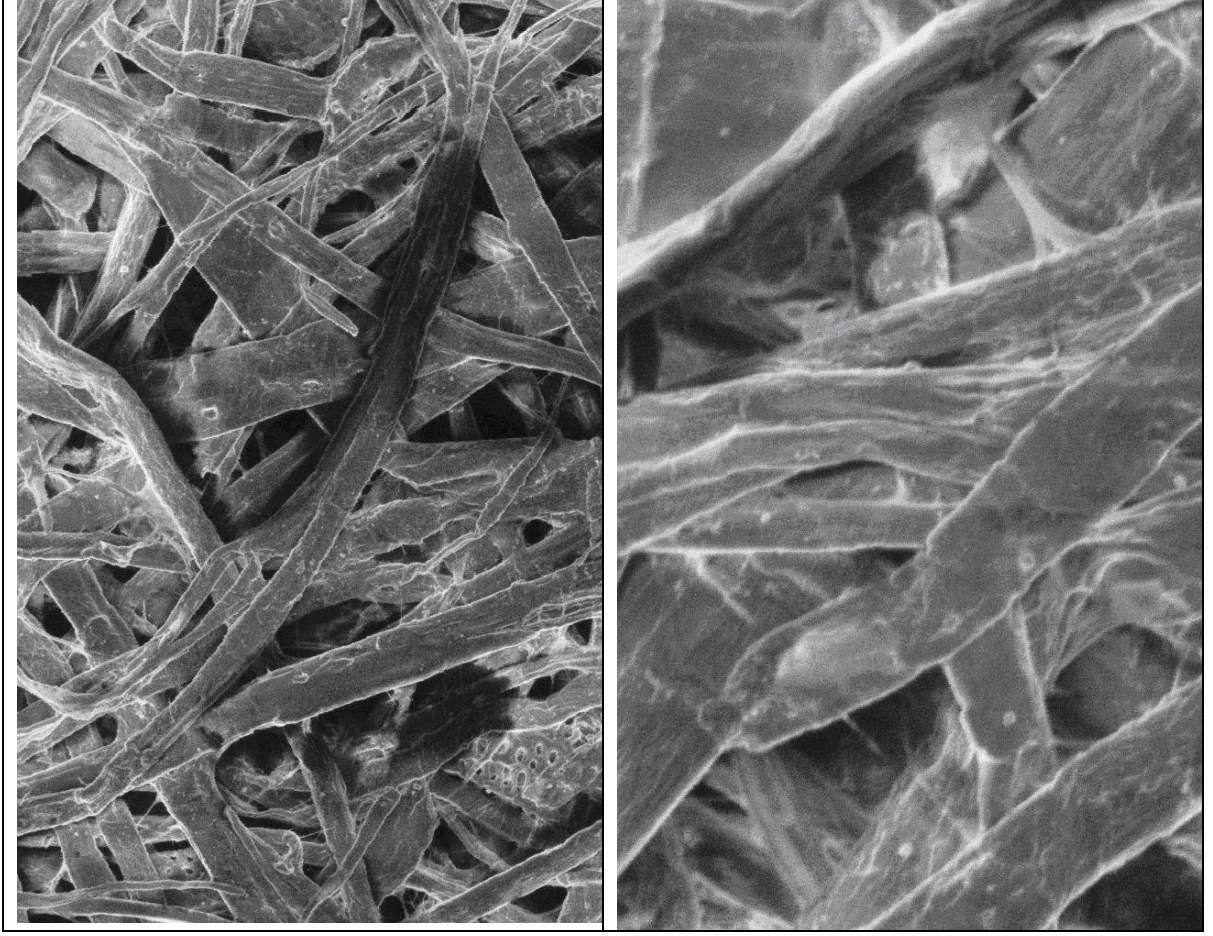
Şekil 4.65 Baskılı (Toner) ve katkılı (selüloz % 0,0312 + kimyasal % 0,125) ofis kağıdının işlemler sonunda elde test kağıdı ile flotasyon çamuruna (sağ şekil) ait görüntüler (sol şekil, x800; sağ şekil, x5000)



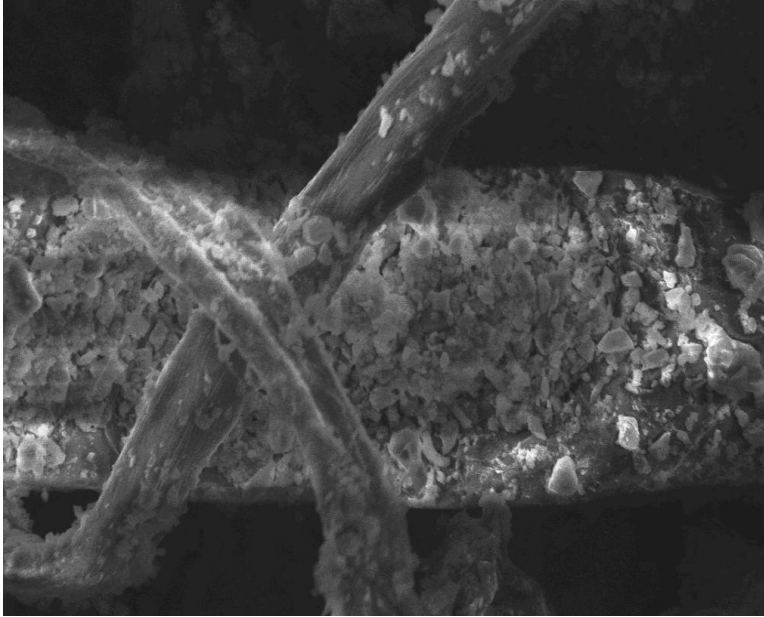
Şekil 4.66 Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 2,5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800)



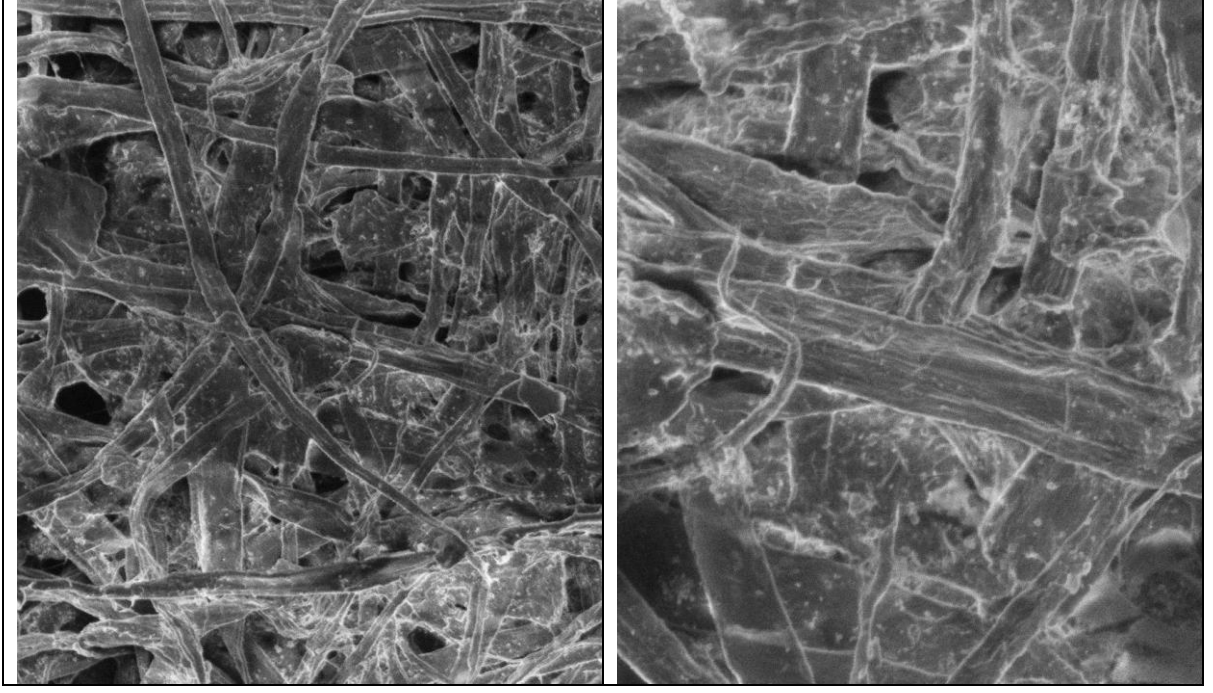
Şekil 4.67 Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 2,5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamurlarına ait görüntüler (sol şekil, x5000; sağ şekil, x5000)



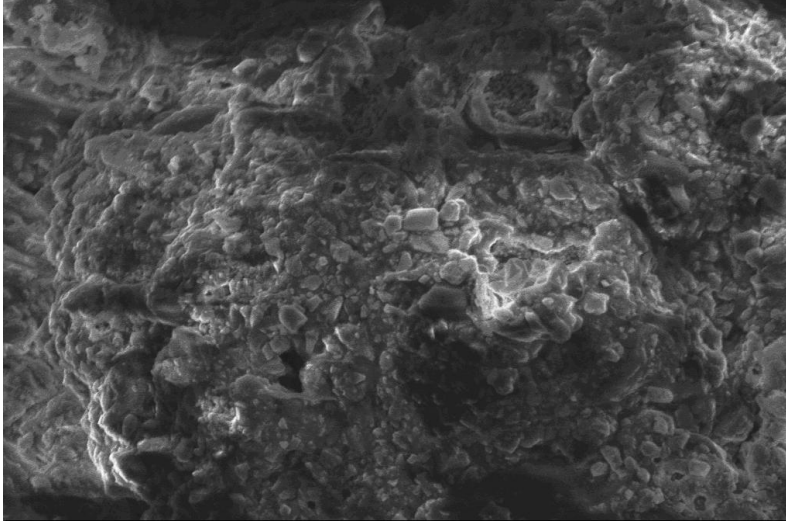
Şekil 4.68 Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800)



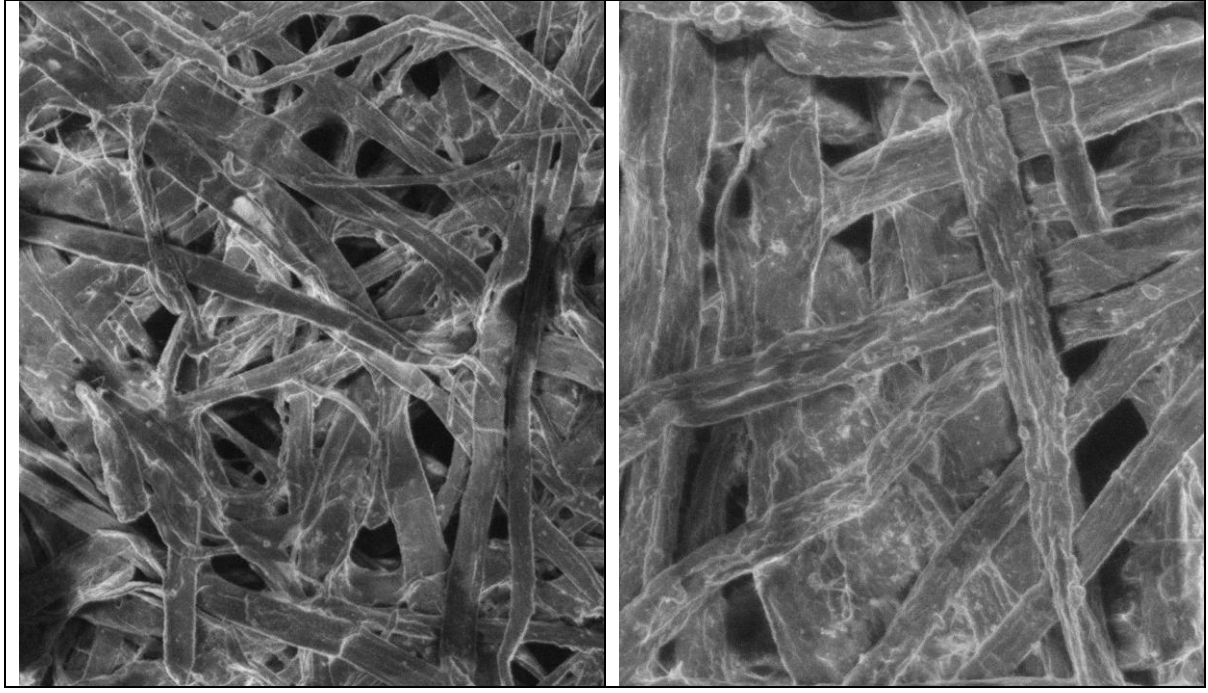
Şekil 4.69 Baskılı (Toner) ve katkılı (Ultrasonik 5 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamuruna ait görüntü (x5000)



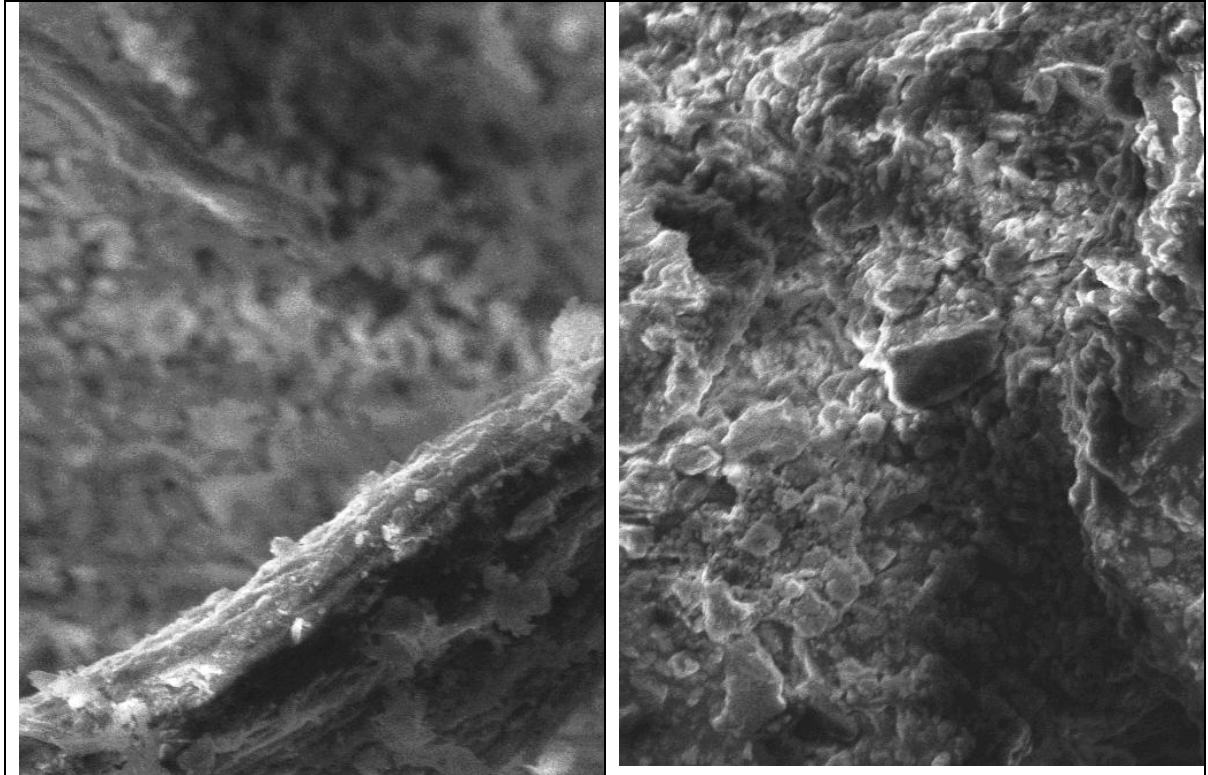
Şekil 4.70 Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 10 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800)



Şekil 4.71 Baskılı (Toner) ve katkılı (ultrasonik 10 dk) ofis kağıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamurlarına ait görüntüler (x5000)



Şekil 4.72 Baskılı (Toner) ve katkılı (selülaz % 0,0312 + kimyasal % 0,125 + Ultrasonik 2,5 dk) ofis kâğıdının işlemler sonunda elde edilen test kağıtlarına ait görüntüler (sol şekil, x240; sağ şekil, x800)



Şekil 4.73 Baskılı (Toner) ve katkılı (selülaz % 0,0312 + kimyasal % 0,125 + Ultrasonik 2,5 dk) ofis kâğıdının işlemler sonunda elde edilen flotasyon çamurlarına ait görüntüler (sol şekil, x5000; sağ şekil, x5000)

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmamızda mürekkep gidermeye alternatif olarak enzim ve yeni bir teknoloji olan ultrasonik işlem uygulaması yapılmıştır. Bu sayede daha çevre dostu, kimyasala kıyasla maliyette düşüş ve özellikle enzim için daha az enerji tüketimi sağlanmıştır. 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 iyileşmeler elde edilmiştir. Fiziksel mukavemet değerlerinde ise biraz düşüş yaşansa da bu durum ultrasonik enerji kullanımıyla çok iyi sonuçlara ulaşılmıştır. Enzim uygulaması kimyasala alternatif olarak gösterilebilir.

Genel olarak ultrases takviyesi ve enzim kullanımı ile oldukça başarılı, ekonomik ve çevresel açıdan daha az zararlı bir mürekkep giderme işlemi başarılmıştır. Konu hakkında daha detaylı çalışmalar yapılmasında fayda vardır. Genel olarak ulaşılan noktalar aşağıda sıralanmıştır;

- İNGEDE standardında önerilen kimyasal reçeteden daha aşağı inilmiştir (1/8)
- Enzimlerden selülaz en iyi çalışmıştır
- Kimyasal ve enzim kombinesi iyi sonuçlar vermiştir
- Ultrasonik enerji son derece etkilidir
- Enzim ve ultrasonik enerji, kâğıt mukavemetlerini geliştirmiştir
- Çamurların yaklaşık %55'i inorganiktir
- Ultrasonik enerji leke boyutunu düşürmektedir
- Enzim uygulamasında süre düşürmelidir
- Ultrasonik enerji son derece hızlı ve pratiktir
- Kimyasal, enzim ve ultrasonik enerji atık su değerlerini iyileştirmektedir
- İşlemler sonucu çamur alımı kolaylaşmıştır

- Lifterde ciddi deformasyon olmamıştır
- Ultrasonik enerji daha fazla çalışılmalıdır
- Enzim aktivasyon süresi düşürülmelidir
- Enzim saflaştırılması yapılmalıdır
- Farklı mürekkepler çalışılmalıdır
- Farklı baskı sistemleri çalışılmalıdır

Bununla beraber bütün sistemlerin bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Bunların çok iyi ayarlanması ve en optimum şartların oluşturulması esastır. Enzim uygulamasının kimyasal uygulamaya göre avantajlarını şu şekilde listelemek mümkündür;

- Kokusuz
- Zararsız
- Daha düşük katılım miktarı
- Daha az depolama yeri
- Kullanımı kolay
- Uygulama süresi kısa
- Her enzim kendi etki alanı içerisindeki yeri etkiler
- Enzimleri kendi aralarında istenilen oranlarda istenildiği sayıda karıştırılarak kullanılabilir. Ama kimyasallarda böyle bir durum yok yada çok nadirdir.
- Enzimler kimyasallarla uyumludur.
- Çevre dostu

Enzim uygulamasının kimyasal uygulamaya göre dezavantajlarını şu şekilde listeleyebiliriz;

- Her enzim için işlem süresi, dozaj miktarı, pH ve sıcaklık değişkendir.
- Enzim ortamı seyreltik ve hareketli olmalıdır.

- İşlem süresi uzundur. Bu yüzden daha az uygulama yapılmaktadır.
- İşlem sonunda kesafet artırımı yapılması gerekmektedir.
- Enzim işlem bitene kadar sürekli aktiftir. Bu yüzden işlem süresi uzayınca enzimde numunede kırıntı miktarını artırabilir.
- Her enzim için çalışması için uygun olan pH ve sıcaklığa gelene kadar aktif olmaz. Numune belirlenen pH ve sıcaklığa geldikten sonra işlem süresi başlar. Bu ekstradan bir vakit kaybı olmaktadır.
- Enzim +4 ⁰C’de depolanır. Aksi halde bozulur.
- Ticari enzimler yurt dışından geldiği için, gelmesi için birkaç ay beklenilebilir.
- Her enzimin belli bir etki alanı olduğu için, her enzimin işlem performansı farklıdır.
- Labaratuar ölçekli ticari enzimlerin çok küçük gram’lı miktarları bile maliyetlidir.
- İşlem gören enzimin geri kazanımı yok yada çok zordur.

Ultrasonik işlemin avantajları;

- Çevre dostudur
- İşlem süresi kısadır
- İşlem sonunda cihazın temizliği kolaydır.
- Kullanımı kolaydır.
- Tek tip ses dalgası için değil, istenirse farklı ses dalgaları için aparatlarda takılabilir.
- Toneri parçaladığı için, liflerden ayırma kolaydır.
- Liflerde dövme etkisi yaptığı için fiziksel mukavemet değerlerinde artış sağlamaktadır.

Ultrasonik işlemin dezavantajları;

- Elektrik tüketimi fazladır.
- Seyrelik ve hareketli ortamda daha etkin çalışır.
- Ses fazladır

- Süreyi aşınca kırıntı miktarını artırır
- Su sıcaklığının belli bir değerde olmasında daha etkindir. Lifler yumuşak ve şişkin ise ultrasonik işlem daha etkin olur.
- Toner daha küçük parçalara ayrıldığı için kırıntı tonerin azda olda bir kısmının yüzdürme işleminden sonra temiz hamura geçme riski de yüksektir.

Bu çalışmada elde edilen parametrelerin işletme ortamında uygulanması son derece önemli sonuçlar verebilir.

KAYNAKLAR

- Aydemir, C., Özakkun, Ş.C. 2008. Matbaa Malzeme Bilgisi: ISBN: 978-975-400-314-7. *Marmara Üniversitesi Yayını*, İstanbul-Türkiye.
- Bajpai, P., Bajpai, P.K. 1998. Deinking with Enzymes, A Review: *TAPPI Journal*, vol 81 (12): 111-117.
- Bajpai, P. 1999. Application of Enzymes in The Pulp and Paper Industry: *Biotechnology Progress*, 15 (2): 147-157.
- Bajpai, P.K. 2010. Solving The Problems of Recycled Fiber Processing with Enzymes: *Bioresources*, 5 (2): 1311-1325.
- Brodeur, P.H., Gerhardtstein, J.P. 1998. 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): 809-815.
- Bobu, E., Ciolacu, F. 2008. Evaluation of Neutral Deinking Methods in Processing Different Printed Papers: *Cellulose Chemistry and Technology*, 42 (7-8): 403-412.
- Bolanca, I., Bolanca, Z. 2004. Chemical and Enzymatic Deinking Flotation of Digital Prints: *Proceeding of the 4th International Conference of DAAAM National Estonia*, 181-184.
- Büyükgüner, M. 2012. Ultrasonic Enerji ve Parça Temizliğinde Ultrasonic Yıkama Metotları, URL (erişim tarihi 01.04.2012) [http:// everestultrasonic.com](http://everestultrasonic.com).
- Cil, I., Bermek, H., Atik, C. 2009. Impact of Xylanase Pretreatment on Peroxide Bleaching Stage of Hemp Pulp: *ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ* , No 2. C: 43-46.
- Costa, C.A. and Rubio, J. 2005. Deinking Flotation: Influence of Calcium Soap and Surface-Active Substances. *Minerals Engineering*, 18: 59-64.
- Diesen, M. 1998. Economics of The Pulp And Paper Industry. In: Papermaking Science and Technology Series, Book 1. *Published In Cooperation with The Finnish Paper Engineers Association and TAPPI*, Helsinki, 186.
- Dhiman, S.S., Sharma, J., Battan, B. 2008. Industrial Applications and Future Prospects of Mikrobial Xylanases , A Review: *BioResources*, 3 (4): 1377-1402.

- Elegir, G., Berri, M. 1996, Proceedings of the Fourth European Workshop on Lignocellulosic and Pulp, Advances in Characterization and Processing of Wood, Non-wood and secondary Fibers: *Stazione Sperimentale Cellulosa Carta Tessili Eds.*, Stresa, Italy 1996, 538.
- Elegir, G., Panizza, E., and Canetti, M. 2000. Neutral Enzyme Assisted Deinking of Xerographic Office Waste With A Cellulase/Amylase Mixture: *TAPPI Journal Peer Reviewed Paper*, 183: 11-71.
- Eriksson, K. 1998. Past Successes and Future Possibilities for Biotechnology in The Pulp and Paper Industry: *7th International Conference on Biotechnology in The Pulp and Paper Industry*, vol A - Oral Presentations: A7-A10.
- Ferguson, L.D. 1992. Deinking Chemistry: Part 2. *Tappi J.*, 75 (8): 49-57.
- Fricker, A., Manning, A., Thompson, R. 2006. Deinking of Indigo Prints Using Hight-Intensity Ultrasound: *Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions*, 89 (2): 145-155.
- Fricker, A., Thompson, R., Manning, A. 2007. Novel Solution to New Problems in Paper Deinking: *Pigment & Resin Technology*, 36 (3): 141-152.
- Gaquere-Parker, A.C., Ahmed, A., Isola, T., Marong, B., Shacklady, C., Tchouma, P. 2009. Temperature Effect on an Ultrasount- Assisted Paper De- Inking Proces: *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (5): 698-703.
- Gehlhoff, W.S. 1998. The Benefits of Using Enzymes to Improve Flotation Deinking of Office Paper Furnishes: *TAPPI Recycling Symposium*, 227-289.
- Gubitz, G.M., Mansfield, S.D., Saddler, J.N. 1998. Effectiveness of two Endoglucanases from *Gloeophyllum* sp. In Deinking Mixed Office Waste Paper: *7th International Conference on Biotechnology in The Pulp and Paper Industry-Poster Presentations*, vol C: C135-C138.
- Gubitz, G.M., Mansfield, S.D., Bohm, D., Saddler, J.N. 1998. Effect of Endoglucanases and Hemicellulases in Magnetic and Flotation Deinking of Xerographic and Laser-Printed Papers: *Journal of Biotechnology*, 65 (2-3): 209-215.
- Haki, G.D., Rakshit, S.K. 2003. Developments in Industrial Important Thermostable Enzymes: A Review: *Bioresource Technology*, 89: 17-34.

- Heise, O. U., Unwin, J. P., Klungness, J. H., Fineran, W.G., Sykes, J.R. M., Abubakr, S. 1996. Industrial Scaleup of Enzyme-Enhanced Deinking of Nonimpact Printed Toners: *TAPPI Journal*, 79 (3): 207-212.
- Hubbe, M.A., Venditti, R.A., Rojas, O.J. 2007. What Happens to Cellulosic Fibers During Paper Making and Recycling, A Review: *BioResources*, 2 (4): 739-788.
- Ibarra, D., Monte, M.C., Blanco, A., Martinez, A.T., Martinez, M.J. 2011. Enzymatic of Secondary Fibers, Cellulases/Hemicellulases Versus Laccase-Mediator System. *J. Ind. Mikrobiol Biotechnol*, DOI 10.1007/s10295-011-0991-y.
- INGEDE Test Method 1. 2007. Test Sheet Preparation from Deinked Pulp for Measurement of Optical Characteristics, *International Association of the Deinking Industry*.
- INGEDE Test Method 2. 2007. Measurement of Optical Characteristics of Pulp and Filtrates From Deinking Process, *International Association of the Deinking Industry*.
- INGEDE Test Method 11. 2007. Assessment of Print Product Recyclability -Deinkability Test, *International Association of The Deinking Industry*.
- ISO/DIS 536, 1993. Paper and Board -Determination of Grammage.
- ISO/DIS 2470, 1997. Paper, Board and Pulps-measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness).
- ISO/DIS 2471, 1997. Paper and Board, Determination of opacity (paper backing) –Diffuse reflectance Method.
- ISO-5267-1, 1999. Pulps-Determination of drainability, Part 1: Schopper –Riegler method, Second edition.
- ISO/CD 5631, 1997. Paper and Board Determination of Colour (C/2°) Diffuse Reflectance Method.
- ISO/DIS 11476, 1997. Paper and Board Determination of CIE Whiteness (C/2°) in indoor Illumination Conditions.
- İmamoğlu, S. ve Kayacan, B. 2002. Kâğıt Endüstrisinde Lifsel Hammadde Kullanımı ve Orman Kaynakları Yönetimi: *II. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi*, 15-16 Mayıs, Artvin.

- İmamoğlu, S. and Karademir, A. 2002. The Characterization and Disposal Methods of the Flotation Deinking Sludge in the Recycled Fiber Mill. In, Appropriate Environmental and Solid Waste Management and Technologies for Developing Countries: vol. 3, edited by G. Kocasoy, *ISWA International Congress 2002-Istanbul*, 1493-1500.
- İmamoğlu, S., 2002. Atık Kâğıt Hamurlarının Formamaidin Sülfirik Asit (FAS) ile Ağartılması. Doktora Tezi. İstanbul Üniversitesi. İstanbul.
- İmamoğlu, S., Kırıcı, H., Atik, C., Karademir, A., Aydemir, C., Peşman, E. 2009. Ofis Kâğıtları Üzerine Ofset Baskı Makinesinde Basılan CMYK Renk Sistemine Ait Zemin Baskı Mürekkeplerinin Flotasyon Esaslı Sistemle Giderilmesi: *Tübitak Kariyer*, Proje No:106M292.
- İmamoğlu, S., Kırıcı, H., Atik, C., Karademir, A., Aydemir, C., Peşman, E. 2010. Flotasyon Mürekkep Gidermede CMYK Renk Sistemlerinin Uzaklaştırılma Performansları: *III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi 20–22 Mayıs*, Cilt: 5 Sayfa: 2002-2012, Artvin.
- Jeffries, T.W., Klungness, J.H., Sykes, M.S., and Cropsey, K.R.R. 1994. Comparison of Enzyme-Enhanced with Conventional Deinking of Xerografic and Laser-Printed Paper: *TAPPI Journal*, 77 (4): 173-179,
- Josephson, W., and Krishnagopalan, G. 2005. Deinking of Funnishes Containing Flexographically Printed Old Newsprint: *APPITA Journal*, 58 (16): 470-474.
- Karademir, A. İmamoğlu, S. 2001. Kâğıtların Doğal Yaşlanmasına Bağlı Önemli Degradasyon Reaksiyonları: *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4 (2): 98–108.
- Karademir, A., İmamoğlu, S. Tutuş, A. 2002. Situation of paper based waste in Turkey. In: Appropriate Environmental and Solid Waste Management and Technologies for Developing Countries: vol 1, edited by G. Kocasoy, *ISWA International Congress*, İstanbul, 419-426.
- Karademir, A., Akgül, M., Tutuş, M. 2002. 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: 61-71.

- Kaya, F., Heitmann, J.A., and Joyce, J.W. 1995. Influence of Surfactants on the Enzymatic Hydrolysis of Xylan and Cellulose: *TAPPI Journal*, 10: 150-157.
- 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.
- Kırcı, H. 2006. Kâğıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları: *KTÜ Yayın*, No 86, Trabzon.
- Kıran, Ö.E., Çömlekçioğlu, U., Dostbil, N. 2006. Bazı Mikrobiyal Enzimler ve Endüstrideki Kullanım Alanları: *KSU Fen ve Mühendislik Dergisi* 9: 12-19.
- Lee, C.K., Darah, I., Ibrahim, C.O. 2007. Enzymatic Deinking of Laser Printed Office Waste Papers, Some Governing Parameters on Deinking Efficiency: *Bioresource Techonology*, 98: 1684-1689.
- Lee, C.K., Darah, I., Ibrahim, C.O., Rosli, W.D.W. 2011. Enzymatic and Chemical Deinking of Mixed Office Wastepaper and Old Newspaper, Paper Quality and Effluent Characteristics: *Bio Resources*, 6 (4): 3859-3875.
- Magnin, L., Lantto, R. 2002. Potential of Enzymatic Deinking: *Biotechnology in The Pulp and Paper Industry*, 8th ICBPPI, 21: 323-332.
- Mayeli, N., Talaeipour, M. 2010. Effect of Different HLB Volue and Enzymatic Treatment on The Properties of Old Newspaper Deinked Pulp: *Bioresources*, 5 (4): 2520-2534.
- Mckinney, R.W.J., 1995. Wastepaper Preparation and Contaminant Removal: In Technology of Paper Recycling, Ed. McKinney, R.W.J., *Blackie Academic and Professional Publication*, London, 48-124.
- Mohandass, C., Raghukumar, C. 2005. Biological Deinking of Inkjet-Printed Paper Using *Vibrio Alginolyticus* and its Enzymes: *J Ind Microbiol Biotechnol*, 32: 424-429.
- Morkbak, A. L., and Zimmerman, W. 1998, Deinking of mixed office wastepaper, old newspaper and vegetable oil based ink printed paper using cellulases, xylanases and lipases: *Prog. Paper Recycling*, 7: 14-21.

- Oki, T., Owada, S., Yotsumoto, H., Tanuma, H., Takeuchi, Y. 2003. Use of Kerosene to Improve Toner-Ink Liberation for Office Paper Recycling: *Materials Transactions*, 44 (2): 313-319.
- Pala, H., Mota, M., Gama, F.M. 2004. Enzymatic Versus Chemical Deinking of Non-Impact Ink Printed Paper: *Journal of Biotechnology*, 108: 79-89.
- Pala, H., Mota, M., Gama, F.M. 2006. Factors Influencing MOW Deinking, Laboratory Scale Studies: *Enzyme and Microbial Technology*, 38 (1-2): 81-87.
- Pala, H., Mota, M., Gama, F.M. 2007. Laboratory Paper Pulp Deinking: an Evaluation Based on Image Analysis, ISO Brightness and ERIC: *APPITA Journal*, 60 (2): 129-135.
- Park, J. W. and Park, K. N. 1999. Biological deinking of waste paper using modified cellulase with polyoxyethylene: *Biotechnology Techniques*, 49-53.
- Prasad, Y., Heitman, J., Joyce, T. 1992. Enzyme deinking of black and white letterpress printed newsprint waste: *Prog. Paper Recyc.* 1 (3): 21.
- Pelach, M.A., Pastor, F.J., Puing, J., Vilaseca, F., Mutje, P. 2003. Enzymatic Deinking of Old Newspapers with Cellulase: *Process Biochemistry*, 1063-1067.
- Peşman, E. 2010. Atık Gazete ve Magazin Kâğıtlarının Mürekkep Uzaklaştırma ve Ağartma Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Qin, M., Gao, P., Yinbo, Q., Fu, Y., Shao, Z., and Quan, W. 1998. Physical characteristics of enzymatically modified fibers from old newsprint: *In: Proc. Int. Symp. Emerging Techno*, in Pulping Papermaking Fast-Grow Wood, 462-473.
- Quinde, A. 1994. Enzymes in the Pulp and Paper Industry: A Review: Not published, 1-12.
- Rutledge-Cropsey, K., Klungness, JH., Abubakr, S.M. 1998. Performance of Enzymatically Deinked Recovered Paper on Paper Machine Runnability: *TAPPI J.*, 81 (2): 148-151.
- Sameeer, R., Vivek. V. 2011. De-inking of Waste Paper-Novel Techniques and Methodologies: *IPPTA J.*, July- Sept.: 23 (3): 149-152.

- 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.
- SKV. 2010. Selüloz ve Kâğıt Vakfı. Rapor, <http://skv.org/tr/turkkagit>.
- Scoot, W.E., Gerber, P. 1995. Using Ultrasound to Deinking Xerographic Waste, *TAPPI J.*, 78 (12): 125-130.
- Spiridon, I., Duarte, AP. 2004. Some Preliminary Data on The Enzymatic Hydrolysis of Pinus Pinaster Kraft Pulp: *Cellulose Chemistry and Technology*, 38 (1-2): 59-65.
- Sreenath, H.K., Yang, V.W., Burdsall, H., Jefferies, T.W. 1996. Toner Removal by Alkaline Active Cellulases from Desert Basidiomycetes In, *Enzymes for pulp and paper Processing: American Chemical Society*, 207–219.
- Soni, R., Nazir, A., Chadha, B.S., Saini, H.S. 2008. Novel Sources of Fungal Cellulases for Efficient Deinking of Composite Paper Waste, *Bioresources*, 3 (1): 234-246.
- Soni, R., Nazir, A., Chadha, B.S. 2010. Optimizaton of Cellulase Production by a Versatile *Aspergillus fumigatus* Fresenius Strain (AMA) Capable of Efficient Deinking and Enzymatic Hydrolysis of Solka Floc and Bagesse: *Industrial Crops and Products*, 31 (2): 277-283.
- Sui, Z.Y., Dong, S.J., Cui, XJ., Gao, Y., Li, J.F., Wang, H.Y., Sean, X.Z. 2009. Combined De-Inking Technology Applied on Laser Printed Paper: *Chemical Engineering and Processing*, 48 (2): 587-591.
- Suslick, K.S., 1989, The Chemical Effects of Ultrasound: *Scientific American*, (2) 260: 80-86.
- Tappi T 205 sp-06, 1992. Forming Handsheets for physical Test of Pulp, *Tappi Test Methods*, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- Tappi T 211 om-85, 1992. Ash in Wood and Pulp, *Tappi Test Methods*, *Tappi Pres*, Atlanta, 1.
- 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.

- Tappi T 403 om-91, 1992. Bursting Strength of paper. Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- 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.
- Tappi T 411 om-89, 1992. Thickness (Calipler) of Paper, Paperboard and Combined Board Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- Tappi T 412-om-90, 1992. Moisture in Paper and Paperboard. Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- Tappi T 547 om-12, 1992. Air Permeance of Paper and Paperboard, Tappi Test Methods, *Tappi Pres*, Atlanta, 2.
- Tappi T 656 om-83, 1992. Measuring, Sampling and Analysing White Waters, Tappi Test Methods, Tappi Pres, Atlanta, 3.
- Tatsumi, D., Higashihara, T., Kawamura, S., Matsumoto, T. 2000. Ultrasonic Treatment to Improve The Quality of Recycled Pulp Fiber: *Journal of Wood Science*, 46 (5): 405-409.
- Teander, K., Pugh, R. 2004. Surface Chemicals Concepts of Flotation De-Inking: *Colloids and Surfaces*, 240: 111-130.
- Thomson, R., Manning, A. 2005. A Review of Ultrasound and its Applications in Papermaking. Progress in Paper Recycling: *Technologies > Paper Technology*, 14 (2): 26-42. ISSN 10611452.
- Treimanis, A., Leite, M., Eisimonte, M., Viesturs, U. 1999. Enzymatic Deinking of Laser-Printed White Office Wastepaper: *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 13 (2): 53-57.
- Tuncer, B. 2012. Yazının Bulunuşu ve Mürekkebin Tarihçesi.1. URL (erişim tarihi:
- Ural, E. 2010. Kaplanmış ve Kaplanmamış Kâğıtlara Yapılan Ofset Baskıda, Baskı Basıncı, Mürekkep Miktarı ve Zemin Ton Densitesi İlişkisinin Uygulamalı İncelenmesi: *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9 (17): 61-71.
- Usta, M., Kırıcı, H., Deniz, İ. ve Gümüşkaya, E. 2006, Türkiye Kağıt Sanayinin Mevcut Durumu, Sorunları ve Çözüm Önerileri. 1. Çevre Ve Ormancılık Şurası, Antalya.

- Viestures, U., and Leitte, M. 1999. Pulp and waste paper bleaching using xylanases and other enzymatic complexes In. Latvian State Institute of Wood Chemistry Year Book, 49-50.
- Yılğör, N., Cameron, J., Velpumadugu, A., Kumar, K. 2009. Enzymatic Deinking of Inkjet Printed Papers: *TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference*, Oktober 11–14, Memphis, Tennessee, 1-14.
- Yılğör, N. 2010. Mürekkep Giderme Sürecinde Enzimlerin Kullanılması: *Orman Fakültesi Dergisi*, İstanbul Üniversitesi, 60 (1): 73-75.
- Zhang, X., Renaud, S., Paice, M. 2008. Cellulose Deinking of Fresh and Aged Recycled Newsprint/Magazines (ONP/OMG): *Enzyme and Microbial Technology*, 43 (2): 103-108.
- Zollner, H. K. and Schroeder, L.R., 1998. Enzymatic Deinking of Nonimpact Printed White Office Paper with α -amylase: *TAPPI J.*, 81 (3): 166-170.
- Won, J.M. 2007. Deinking of White Ledger with Ultrasonic Wave: Laboratory Scale Trial. *Journal of Frost Science* vol 23: 73-78.
- Xerox, 2012. Xerox Teknolojisi Kullanımı, <http://www.blogs.whattheythink.com/going-green/2008/12/xerox-ea-technology-environmental-triple-hit/>.
- Xu, Q.H., Fu, Y.J., Gao, Y., Qin, M.H. 2009. Performance and Efficiency of Old Newspaper Deinking By Combining Cellulase/Hemicellulase with Laccase-Viol Uric Acid System: *Waste Management*, 29 (5): 1486-1490.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Selim KARAHAN
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 25.10.1976 Erzincan
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (537) 016 23 53
Faks : -----
e-posta : selimkarahan@msn.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	KSÜ / Orman Endüstri Mühendisliği	2012
Yüksek lisans	KSÜ / Orman Endüstri Mühendisliği	2008
Lisans	KSÜ / Orman Endüstri Mühendisliği	2005
Önlisans	AÜ / İnşaat	1997
Lise	Erzincan Kazım Karabekir Lisesi	1993

Yabancı Dil

İngilizce, ÜDS Puanı: 55

Yayınlar

SCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler

1. Karademir, A., Varlıbaş, H. and **Karahan, S.** 2012. A Study on Some Properties of Thin Bio Composites Made from Unbeaten Wood and Non-Wood Pulps, Science and Engineering of Composite Materials. s.1-6.

Uluslararası konferans/sempozyumların bildiri kitaplarında ver alan yayınlar

1. Karademir, A., Varlıbaş, H. and **Karahan, S.** 2010. Selülozik Liflerde Ön Modifikasyonun Kağıt Makinasında Elek Altı Su Kalitesine Etkisi. 1st International Turkey&Japan Environment and Forestry Symposium, 04-06 November, Trabzon, Turkey.

2. Karademir, A., Varlıbaşı, H., **Karahan, S.** and Aydemir, C., 2010. Pre-treatments of Cellulose Fibres with Some Chemicals for Effective Sizing. XXI TECNICELPA Conference and Exhibition / VI CIADICYP 2010, 12-15 October, 2010 - Lisbon, Portugal.
3. Karademir, A., Varlıbaşı, H., **Karahan, S.** and İmamoğlu, S. 2010. Adsorption of sizing emulsion on various cellulosic fibres. 2nd Int. Symp. on Sustainable Development (ISSD 2010), 8-9 June, 2010, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina.
4. Karademir, A., **Karahan, S.**, Varlıbaşı, H. and Ertaş, M. 2009. Effects of fiber treatments on the paper sizing and environment. 3rd Int. City Break Conf., Athens Inst. for Education and Research, 16-19 October, Athens, Greece.

Ulusal konferans/sempozyumların bildiri kitaplarında yer alan yayınlar

1. Aydemir, C., Yenidoğan, S., Karademir, A., Arman, E., Varlıbaşı, H., ve **Karahan, S.** 2011. Bitkisel ve Yağ Bazlı Mürekkeplerin Farklı Kağıt Yüzeylerinde Bazı Basılabilirlik Davranışlarının İncelenmesi, I. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu, 26-28 Ekim, Kahramanmaraş.
2. Karademir, A., Varlıbaşı, H. Ertaş, M ve **Karahan, S.** 2010. Okside Nişasta, CMC ve Mukavemet Arttırıcının Testliner Kuşelenmesinde Kullanılma Denemeleri. Artvin Çoruh Üniversitesi III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi Bildiriler Kitabı Cilt: 2:678-682.
3. Karademir, A., **Karahan, S.**, Varlıbaşı, H. And Ertaş, M., 2008. Internal sizing performance of some pulps. Proceeding of 1. National Eucalyptus Symposium, p: 259-267, 15-17 April 2008, Tarsus, Turkey.

Uluslararası hakemli dergide yayınlanan makaleler

1. Karademir, A., Varlıbaşı, H., **Karahan, S.**, and Aydemir, C. Pre-Treatment of Cellulosic Fibres with some Chemicals for effective sizing. Technical Article/ Peer-Reviewed Article, O Papel vol. 72, num. 8, pp. 63-65 AUG. 2011- Portugal.

Proje Deneyimleri

1. ‘Ultrasonik Enerji Uygulaması ile Karışık Eski Ofis Kâğıtlarda Flotasyon Esaslı Enzimatik Mürekkep Giderme’ adlı TÜBİTAK 111O296 no’lu Ulusal proje.
2. ‘Selüloz Nanokristalit (Whiskers) Takviyeli Nanokompozitlerin Üretimi’ adlı TÜBİTAK 110O138 no’lu Ulusal proje.
3. ‘Atık Kağıt Kullanan Kağıt Fabrikalarında Elekte Tutunma ve Elek Altı Su Kalitesine Bağlı Deposit Oluşumlarının Önlenmesi’ adlı TÜBİTAK 105M273 no’lu Ulusal proje.

KSÜ-BAP Projeleri

1. ‘Ultrasonik Enerji ve Enzim Kullanımının Lazer Baskılı Ofis Kâğıtlarından Yüzdürme Esaslı Mürekkep Giderme İşlemi Üzerine Etkileri’ adlı doktora tez projesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2011/3-44 D).
2. ‘Ön Modifikasyon İşlemi ile Kâğıt İç Yapıştırma İşleminin İyileştirilmesi’ adlı yüksek lisans tez projesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2007/3-21).