

## Mürekkep Giderme Sürecinde Enzimlerin Kullanılması

Nural Yılgör

İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Ormancılık Meslek Yüksekokulu  
Kağıt Teknolojisi Programı, 34473 Bahçeköy/İstanbul

[Tel:0212 2261100/25517](tel:0212226110025517), e-mail:yilgorn@istanbul.edu.tr

### Kısa Özet

Sekonder lif veya ikincil lif olarak adlandırılan atık kağıt lifleri, atık kağıt endüstrisi için vazgeçilmez bir hammadde kaynağı haline gelmiştir. Kağıt endüstrisinde atık kağıtların kullanılması mürekkep giderme işlemlerindeki gelişmelere bağlı olarak hızla artış göstermektedir. Büyük ölçüde kimyasal bir süreç olan mürekkep gidermenin amacı, mürekkebin bağlı bulunduğu liflerden ayrılarak uzaklaştırılması ve ayrılan taneciklerinin tekrar lifler üzerine yerleşmesinin engellemesidir. Günümüzde çevre koruma bilincindeki duyarlılıkların ve enerji tasarrufuna yönelik kaygıların artması, kağıt endüstrisini kimyasal mürekkep gidermeye alternatif yeni arayışlara yönlendirmiştir. Enzimlerle yapılan uygulamalar, mürekkep gidermede bu kaygıları giderecek yeni teknolojiler arasında yer almaktadır. Enzimlerin kağıt endüstrisinde uzun süredir çok çeşitli amaçlarla kullanılıyor olmalarına rağmen, mürekkep giderme amacıyla kullanılmaları oldukça yenidir. Enzimlerin nasıl bir mekanizma izledikleri tam olarak bilinmemesine rağmen, lif özelliklerini değiştirdikleri bilinmektedir. Bu çalışma ile enzimlerin mürekkep gidermede nasıl bir yol izledikleri ve enzimlerle yapılan çalışmalarda hangi değişkenlerin dikkate alınması gerektiği ortaya konmaktadır. Laboratuvar çalışmalarıyla ilgili olumlu sonuçların alınması, enzimlerin endüstride kullanımlarını artıracak ve bunun sonucu olarak da enzim maliyetleri çok daha makul düzeylere gelecektir.

**Anahtar kelimeler:** Atık kağıt, mürekkep giderme, enzim, kağıt hamuru özellikleri

## Using of Enzymes in Deinking Process

### Abstract

Recycled fibers known as secondary fibers become indispensable raw material for paper industry. In paper industry, recovered paper utilization strongly depends on developments in ink removal process which has rapidly improved. The aim of deinking which is largely a chemical process, is to detach printing inks from the fibers and to remove detached ink particles from the pulp slurry to prevent them redeposition on the fiber surface. Currently, the increase of environmental awareness and energy saving concerns forced paper industry to search a new pursuit as an alternative to chemical deinking. Enzyme applications are among the new technologies that can help the removal of ink to take into consideration of these actual concerns. Even enzymes have been used in the paper industry for various purposes for many years, it is new to use enzymes in deinking applications. Although the exact mechanism of enzymes is still unknown,

**it is certain that enzymes change fibre properties. This study presents how enzymes work to remove ink from the fibers and which parameters are important to obtain the best results. It is clear that along with the positive results in laboratory studies, the use of enzymes in industry will increase and as a result the enzyme costs will drop to much more reasonable levels.**

**Key words:** Recycled fibers, deinking, enzyme, pulp properties

## 1. Giriş

Günümüzde çevre konusundaki duyarlılıkların artması ve atıklara yönelik hazırlanan düzenlemelerin, yönetmelik ve yasaların bu konuda önemli kısıtlamalar getirmesi, pek çok sektörde olduğu gibi kağıt sektöründe de atıkların geri dönüşüm süreci içerisinde tekrar değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Kağıt hamuru ve kağıt üretiminde çok farklı proseslerin kullanılıyor olması, ortaya çıkan atıkların da farklı özelliklerde olması sonucunu doğurmaktadır. Bugün artık sekonder lifler veya ikincil lifler olarak da adlandırılan geri dönüşümlü lifler, kağıt endüstrisi için önemli bir hammadde kaynağı haline gelmiştir. Atık kağıtlar iki önemli kaynaktan elde edilmektedirler: Bu kaynaklar, ilk tüketici atıkları ve son tüketici atıkları olarak iki büyük sınıfa ayrılmaktadır. İlk tüketici atıkları, henüz tüketici ile buluşmamış ve kullanılmadan atık durumuna gelmiş olan atıklardır. Bunlar genellikle fabrika ve matbaaların atık ve firelerinden oluşmaktadır. Bu tür atıkların büyük kısmında, henüz baskı işlemi gerçekleştirilmediğinden mürekkep, yapışkan gibi geri dönüşüm sürecinde sorun yaratabilecek lif dışı materyaller bulunmamaktadır. Son tüketici atıkları ise nihai amacını gerçekleştirdikten sonra kullanımdan çıkan ürünleri kapsamaktadır. Bu tür atıklar üzerinde baskı yapılmış olması nedeniyle mürekkep başta olmak üzere çok çeşitli

lif dışı materyal barındırmaktadır. Bu tür atıkların, geri dönüşüm döngüsü içerisinde değerlendirilebilmeleri için başta baskı mürekkepleri olmak üzere, zımba teli, yapışkan gibi kirlilik adı altında toplanan tüm lif dışı materyallerden arındırılması gerekmektedir. Çok çeşitli özelliklere sahip baskı mürekkeplerinin kullanılıyor olmasının yanı sıra, baskı tekniklerinin de farklılık göstermesi, ikincil lifler veya sekonder lifler adı verilen bu tür liflerin, geri dönüşüm döngüsü içerisinde, baskı mürekkeplerinden ayrılması için değişik teknikler kullanılmasını zorunlu kılmaktadır.

Atık kağıtların hammadde olarak değerlendirilmesinde, baskı mürekkeplerinin uzaklaştırılması en başta gelen beklentidir ve

mürekkep giderme tekniklerindeki gelişmeler ile atık kağıtların hammadde olarak değerlendirilmesi arasında çok sıkı bir ilişki vardır. Mürekkep giderme adı altında tanımlanan süreç, büyük ölçüde kimyasal bir süreç olup, gerek çevre konusundaki duyarlılıkların artmasına paralel olarak, gerekse sürekli gelişen baskı mürekkeplerinin daha etkin şekilde giderilmesinin arzu edilmesine bağlı olarak, yeni yöntemlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Enzimler kağıt endüstrisinde uzun yıllardır çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Kağıt yapımına geçilmeden önce liflere çeşitli mekanik işlemler uygulanması gerekmektedir. Bu işlemler, liflerin ezilmesi, kesilmesi ve dövülmesi şeklinde olmaktadır. Liflerin birbirinden ayrılması ve belli uzunluğa getirilmesi liflendirme işlemi olarak adlandırılırken, bu işleme ilave olarak liflerde saçklanma ve fibrillenmeyi sağlayan işlem ise dövme işlemi olarak adlandırılmaktadır. Enzimlerin, liflendirme işlemleri amacıyla kullanılması, kağıt endüstrisinde uzun zamandır uygulanmaktadır. Liflendirme işlemleri için özellikle dövme işlemleri için önemli bir enerji gereksinimi ve ciddi yatırımlar gerekmektedir. Dolayısıyla liflendirme ve dövme aşamasındaki bu mekanik sürecin aşılması ya da yükünün azaltılması amacıyla enzimlerin kullanılması, son derece önemli bir enerji tasarrufu sağlamaktadır (Putz ve ark., 1994; Pelach ve ark., 2003; Covarrubias, 2008). Ayrıca nişasta modifikasyonu, mikrobiyolojik kalıntıların kontrolü, yapışkan maddelerin ve diğer lif dışı maddelerin kontrolü, gibi pek çok alanda başarıyla kullanılan enzimlerin, mürekkep giderme sürecinde kullanılmaya başlamaları son yıllarda artan bir ivme kazanmıştır. Bu makale ile atık kağıtların yeniden değerlendirilmeleri sürecinde enzimlerin, özellikle mürekkep giderme aşamasında kullanımları ve bunun elde edilecek hamur özellikleri üzerine olan etkileri değerlendirilecektir.

## 2. Mürekkep Giderme Sürecinde Enzimlerin Etkisi

Geleneksel yöntem olarak da adlandırılan kimyasal yolla mürekkep giderme yönteminin, büyük miktarlarda kimyasal madde kullanımı gerektiriyor olması, bu yöntemi pahallı ve çevre açısından tahrip edici bir yöntem yapmaktadır (Shrinath ve ark., 1991). Oysa biyolojik uygulamaların çevre açısından zararlı olabilecek hiçbir yük getirmediği ve bu yolla, liflere bağlı bulunan mürekkep partiküllerinin ayrılabilmesi uzun zamandır bilinen bir gerçektir. Biyolojik uygulamalarla mürekkep giderme, enzimlerin selüloz fibrillerine uygulayacakları soyulma etkisini kullanarak, geleneksel mürekkep gidermeye bir alternatif olarak sunulmaktadır (Klungness ve ark., 1994). Enzimler, özelliklerine bağlı olarak, doğrudan lifler üzerine veya mürekkep film tabakası üzerine etki yaparlar (Pala ve ark., 2004). Klungness ve arkadaşları (1994) enzimlerin mürekkep gidermedeki rollerini şu başlıklar altında toplamışlardır :

- 1- Lif yüzeyindeki selüloz fibrillerini uzaklaştırmak yoluyla, baskı mürekkeplerine ait partiküllerin liflerden ayrılmasını sağlarlar,
- 2- Fibrillerden ayrılmış olan mürekkep partikülleri, böylece, daha hidrofobik bir yapıya kavuşmuş olurlar ki, bu da onların lif süspansiyonu içerisinde daha kolay ayrılabilir hale gelmesini sağlar,
- 3- Mürekkep partiküllerinin boyutlarının küçülmesine katkıda bulunarak, yüzdürme ve yıkama yöntemleri için bu partiküllerin boyutlarını uygun hale getirirler.

Kağıt endüstrisinde mürekkep giderme prosesinde kullanılan enzimleri, selüloz, hemiselüloz, lipaz, ksylanaz, pektinaz, esteraz,  $\alpha$  amilaz ve lignolitik enzimler olarak sıralayabiliriz. Selüloz, ksylanaz ve pektinaz türü enzimler lif yüzeyini soyarak mürekkep partiküllerini ayırırken, lipaz ve esteraz türü enzimler bitkisel yağ bazlı mürekkepleri ayrıştırmaktadır (Welt ve Dinus, 1994; Bolanca ve Bolanca, 2004). Ksilanaz, pektinaz, selüloz, hemiselüloz ve lignolitik enzimlerin lif yüzeyini değiştirmek suretiyle etkili oldukları veya mürekkep partikülleri çevresindeki bağları tahrip ederek, bu yolla mürekkebin serbest

kalmasını sağladıkları düşünülmektedir (Welt ve Dinus, 1994). Bu konuyla ilgili olarak enzimlere yönelik, bitkisel yağ bazlı bağlayıcıları içeren mürekkeplerin hidrolize olabileceği ve lif yüzeyinin enzimin saldırısına uğrayabileceği veya yine nişasta bazlı yüzey kaplama bağlayıcılarının da enzim tarafından çözünebilir forma dönüştürülebileceği yolunda görüşler bulunmaktadır (Bolanca ve Bolanca, 2004).

Enzimlerin selülozik yapılar üzerindeki etkilerinin ne şekilde gerçekleştiğine dair çeşitli görüşler öne sürülmekle birlikte, bunun bazen tek bir yol izlenerek gerçekleşmediği, enzimlerin bazen birkaç farklı yolu izleyerek bu süreci gerçekleştirdikleri en kabul gören yaklaşımdır (Welt ve Dinus, 1994; Bolanca ve Bolanca, 2004).

Lignoselülozik mikro organizmaların doğadaki çeşitliliği, endüstriyel uygulamalar için geniş bir kaynak sunmaktadır. Bu tür mikro organizmalar, kontrollü bir fermentasyonla üretilmiş olsalar dahi, oldukça kompleks enzimler üretebilirler. Çoğu zaman da bunlar istenmeyen yan ürünler şeklinde ortaya çıkarlar (Welt ve Dinus, 1994).

Günümüzde, atık kağıtlardaki mürekkeplerin enzimlerle giderilmesine yönelik pek çok çalışma yapılmakta ve bu konuda yayınlanmış çok çeşitli araştırma sonuçları bulunmaktadır. Çok farklı türdeki enzimlerin veya enzim karışımlarının, farklı mürekkepler ve baskı tipleri üzerindeki etkilerini araştıran çok çeşitli çalışmalar bulunmakla birlikte hala enzimlerin mürekkep gidermede izledikleri mekanizmaya ait anlaşılmayan hususlar mevcuttur.

Konuyla ilgili olarak yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda, özellikle selüloz, ksilanaz ve pektinaz gibi enzimlerin, fibrillere yaptıkları ataklar ile fibrillere bağlı bulunan mürekkep partiküllerini ayırdıkları ve bu partiküllerin boyutlarını küçülttikleri görüşü ağırlık kazanmaktadır (Kim ve ark., 1991; Jeffries ve ark., 1994). Bu noktada etkin bir mürekkep giderme işleminin gerçekleştirilebilmesi için ortamda bulunan mürekkep partiküllerinin tekrar lif yüzeylerine bağlanmasının engellenmesi de çok büyük önem taşımaktadır. Bu amaca yönelik olarak etkin şekilde uygulanan iki yöntem mevcuttur:

### Yüzdürme ve Yıkama Yöntemleri

1-Yüzdürme (Flotasyon) Yöntemi: Yüzdürme yönteminin esası, lif süspansiyonu içerisindeki uzaklaştırılması istenen partiküllerin hava kabarcıklarına tutunarak yüzeye taşınmasıdır. Hava kabarcıklarına

sabitlenerek yüzeye ulaşan partiküller, yüzeyde köpük şeklinde birikerek uzaklaştırılırlar. Yüzey kimyasal maddeleri (surfaktanlar), hidrofobik mürekkep partiküllerinin sudaki hava kabarcıklarına tutunmasını kolaylaştırırlar. Yüzdürme yöntemiyle uzaklaşabilecek mürekkep taneciklerinin boyutu 50-150 µm arasındadır (Fricker ve ark.,2007).

2-Yıkama Yöntemi: Yıkama yöntemi, 10 µm ve daha küçük tanecik boyutuna sahip olan mürekkeplerin uzaklaştırılmasında etkin bir yöntemdir. Ancak bu yolla mürekkep giderme işlemi çok fazla miktarlarda su tüketimine neden olduğu için yöntemin uygulanması pek çok Avrupa ülkesinde yasaklanmıştır.

### 3. Enzim Uygulamalarındaki Değişkenler

Büyük miktarlarda üretilmeleri nedeniyle, nisbeten daha ekonomik olan, selüloz ve hemiselüloz türü enzimler, kağıt endüstrisinde özellikle tercih edilmektedir (Daniels, 1992).

Atık kağıtların geri dönüşüm sürecinde değerlendirilerek tekrar kağıt yapımında kullanılması, mürekkep giderme işlemlerindeki gelişmelere bağlı olarak hız kazanmıştır. Mürekkep giderme süreci, birbirini takip eden, kısmen birbiri içine girmiş beş farklı basamaktan oluşmaktadır (Zeyer ve ark., 1994). Bunlar; liflendirme (hamurlaştırma), temizleme, kimyasal maddelerle veya enzimle yapılan işlemler, yüzdürme ve/veya yıkama, ağartma işlemleri şeklinde sıralanabilir (Zeyer ve ark., 1994).

Mürekkep giderme sürecinde hangi tip enzimin kullanılacağı, mürekkebi giderilecek atık kağıdın ve üzerinde bulunan baskı mürekkebinin türüne bağlı olarak belirlenmektedir. Toksik olmayan proteinler olarak da tanımlayabileceğimiz enzimler, belirli pH ve sıcaklık aralıklarında dengelidirler. (Klungness ve ark.,1994). Çoğu selüloz ve ksilanaz tipi enzimler, pH 5.0-6.0 aralığında aktiftirler. Gerek hamurlaştırma aşamasında gerekse yüzdürme yönteminin kullanılması durumunda bu aşamada ortam pH'ının enzimin aktif olabileceği şekilde ayarlanması gereklidir. Enzimlerle gerçekleştirilecek bir mürekkep giderme işleminde başarılı sonuç elde edilebilmesi, başta sıcaklık ve pH olmak üzere, uygulanacak enzim dozajı, enzimle yapılacak işlem süresi, hamur kesafeti ve uygulanacak mekanik işleme bağlı özellikler gibi pek çok

değişkeni kapsamaktadır (Kochavi ve ark., 1990; Welt ve Dinus,1994).

Enzimlerle yapılacak işlemler öncesinde, liflere uygulanacak mekanik işlemin etkisi çok önemlidir. Mekanik işlem ile selüloz zincirlerinin bozunması ve bu şekilde erişilebilir hale gelmesi hedeflenir (Zeyer ve ark.,1994; Bolanca ve Bolanca, 2004). Mekanik işlem sonucunda, enzim tarafından erişilebilir hale gelen selüloz fibrilleri, beraberindeki mürekkep partikülleri ile birlikte lif demetinden uzaklaştırılır. Fan ve arkadaşları (1987), ancak kolayca ulaşılabilen selüloz zincirlerinin enzimler tarafından atağa uğradığına işaret etmektedirler. Ancak yeterli sayıda zincir parçalanmaya başlayınca, mürekkep partiküllerinin bağlı oldukları yüzeye olan bağlantıları gevşemeye başlayacaktır ve sonrasında uygulanacak enzim işlemi veya mekanik işlem bu yüzeye olan bağlantısını gevşeten partiküllerin uzaklaşmasını daha etkin şekilde sağlayacaktır (Tyndall, 1992; Zeyer ve ark., 1994). Zeyer ve arkadaşları (1994) ve Tyndall (1992), mekanik etkiyle beraber gevşeyen selüloz yapısının enzimin etkisine açık hale geldiğini ve bunun sonucunda da selüloz zincirinin daha kolay ayrıldığına dikkat çekmektedirler .

Enzim uygulamalarında göz ardı edilmemesi gereken önemli bir başka husus, uygun enzim dozajının ve uygulama süresinin belirlenmesidir. Gereğinden fazla miktarda uygulanan dozajlar ve reaksiyon süreleri liflerin hasar görmesine neden olmaktadır (Welt ve Dinus,1994). Enzim dozajının gereğinden fazla uygulanması durumunda, oluşacak lif hasarının yanı sıra, reaksiyon süresi sonunda, enzim aktivitesinin sonlandırılması için ortama eklenmesi gereken ve enzim etkisizleştirici olarak adlandırılan kimyasal maddenin de bu dozaja göre ayarlanacak olması nedeniyle, farklı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Örneğin, enzim aktivitesini sonlandırmak için NaOH kullanılması durumunda, enzim dozajına bağlı olarak eklenecek fazla miktardaki NaOH'ın elde edilecek hamurda sararmaya neden olabileceği belirtilmektedir (Welt ve Dinus,1994). Bu durum ayrıca kimyasal madde maliyetini artıran bir etken olması nedeniyle de dikkate alınması gereken bir husustur.

Bazı araştırmacılar, düşük enzim dozajlarının yüksek enzim dozajlarına göre şaşırtıcı bir şekilde daha etkili olduklarını söylemektedirler (Klungness ve ark.,1994). Enzimler mürekkep giderme işlemleri sırasında yalnız kullanılabilirlikleri gibi, mürekkep giderme kimyasalları ile birlikte de kullanılabilirlerdir. Ancak enzim ya da

enzimlerle yapılacak olan işlemlerde, asıl hedeflenen, gerek hamurlaştırma işlemleri sırasında gerekse ağartma işlemleri sırasında kullanılan kimyasal maddelerin olabildiğince kullanım miktarlarını azaltmaktır. Enzim uygulamaları ancak bu durum gerçekleştiği takdirde amacına uygun olarak hizmet edecektir.

Enzim uygulamalarında bir diğer önemli husus enzimin hangi aşamada eklenmesi gerektiğidir. Bu konuyla ilgili olarak da yapılmış olan pek çok araştırma bulunmaktadır. Bu araştırmaların sonuçlarına göre, bazı araştırmacılar, enzim preparatlarının liflendirme aşamasından hemen önce eklenmesini önerirken (Kim ve ark., 1991; Welt ve Dinus, 1994), bazı araştırmacılar liflendirme aşamasında eklenmesi gerektiğini öne sürmektedirler (Jeffries ve ark.,1994). Çalışma koşullarının çok farklı parametreleri içermesi, bu konudaki yaklaşımların da farklı olması sonucunu doğurmaktadır ve bu konuda izlenmesi gereken tek bir doğru yol bulunmamaktadır. Ancak enzim preparatlarının liflendirme aşamasının hemen başında eklenmesi gerektiği konusunda daha fazla görüş bulunmaktadır (Welt ve Dinus, 1994 ). Burada enzim aktivitesinin en iyi şekilde sürdürülebileceği düşünülen pH, sıcaklık gibi koşulların hangi aşamada en iyi şekilde kontrol altına alınabileceği uygulayıcı tarafından bilinmeli ve enzim ilavesi için o aşama seçilmelidir.

Mürekkep giderme işlemlerinde yaygın olarak tercih edilen selülaz ve hemiselülaz tipi enzimler için ortam pH'nın 4-7 civarında olması önerilmektedir (Sykes ve ark.,1992;Prasad ve ark., 1993a; Welt ve Dinus, 1994). Enzim ile yapılan işlemin sonlandırılması istendiğinde, seyreltik NaOH ilavesiyle veya işlem laboratuvar koşullarında yapılıyorsa, süspansiyonun 10 dakika kadar kaynatılmasıyla enzim aktivitesi sonlandırılır (Jeffries ve ark.,1994; Welt ve Dinus, 1994; Pala ve ark., 2004).

Enzim aktivitesinin sonlandırılması için kullanılan kimyasal madde, “enzim etkisizleştirici” olarak adlandırılmaktadır.

Enzim uygulamalarında genellikle hamur kesafeti orta (%10-13) veya yüksek (%14-16) kesafet olarak belirlenir. Burada amaç liflerin hamurlaştırıcı bıçaklarından olabildiğince az hasar görmelerini sağlamaktır. Düşük kesafetlerde lif-bıçak sürtünmesinin daha fazla gerçekleşmesinden dolayı liflerin daha fazla hasara uğraması söz konusudur (Sykes ve ark.,1992; Jeffries ve ark., 1994; Welt ve Dinus, 1994; Rutledge ve ark.,1995b; Pelach ve ark., 2003). Ayrıca kesafetin yükselmesiyle birlikte hamurlaştırma süresi azalmakta, bu da önemli

bir enerji tasarrufu sağlamaktadır (Pelach ve ark.; 2003).

#### 4. Enzim Uygulamalarının Kağıt Hamuru Üzerindeki Etkileri

Sekonder liflerin enzimlerle işleme tabi tutulması sonrasında gözlenen ve bu konuda yapılmış olan bütün çalışmalar ile doğrulanan en belirleyici etki, drenaj özelliklerinde görülen iyileşmedir. Enzim ile yapılan işlemlerde reaksiyon süresine ve uygulanan enzim dozajına bağlı olarak serbestlik derecesi değerlerinde önemli artışlar olmaktadır. Sınırlı koşullarda – düşük dozajlı ve kısa işlem süreli- dahi yapılmış olsa, enzimlerin etkisiyle lif yüzeylerinden mikrofibrillerin uzaklaşmaya başlamasıyla drenajda önemli artışlar kaydedilmektedir (Welt ve Dinus, 1994). Klunness ve arkadaşları (1994), serigrafi ve lazer baskılı kağıtların mürekkeplerinin enzimlerle uzaklaştırılmasına yönelik yaptıkları çalışmada, kontrol örneği olarak geleneksel mürekkep giderme yöntemini kullanarak karşılaştırma yapmışlar ve buna göre, enzimlerle işlem gören hamurlardaki serbestlik derecesi değerlerinin kontrol örneğine göre %6 civarında artış gösterdiğini saptamışlardır. Yine, Rutledge ve ark. (1995b) ve Heise ve ark.(1995)'nin enzimlerle yaptıkları bir çalışmaya göre, kontrol örneği ile yapılan karşılaştırmalarda, farklı enzimlerle işlem gören atık kağıt hamurlarındaki serbestlik derecesi değerlerinin, 53 ml ile 85 ml arasında değişen miktarlarda artış gösterdiği saptanmıştır. Bhat ve çalışma ark. (1991), yaptıkları çalışmayla, geleneksel mürekkep giderme tekniklerinin uygulanması durumunda, kullanılan NaOH'in liflerin şişmesi üzerinde etkili olduğunu, liflerin esnekliğini arttırdığını, böylece yüzeylerinin genişlediğini, liflerin daha hidrofilik bir yapıya kavuştuğunu; lif/su etkileşiminin farklı bir boyut kazanmasıyla liflerin su alma kapasitelerinin arttığını, bunun da drenajı engellediğini ortaya koymuşlardır. Öte yandan enzimlerin kullanılması durumunda, geleneksel yöntemde kullanılan başta NaOH olmak üzere, çeşitli kimyasal maddelerin hiç kullanılmaması ya da miktarlarının çok aza indirgenmesi nedeniyle, yukarıda bahsedilen bu etkilerin ortadan kalkması ya da çok azalması söz konusu olmaktadır. Bunun sonucunda da enzimlerle yapılan işlemler sonrasında drenajın artması son derece doğal bir sonuç olarak ortaya çıkmaktadır.

Pommier ve arkadaşları (1989), selülaz enziminin kullanılmasıyla, selüloz zincirinde

meydana gelen parçalanmaların, yapıyı suya karşı daha duyarlı hale getirdiğini ama bunun liflerin toplam hidrojen bağ yapma potansiyelini artırmadığını vurguladıkları çalışmalarında, suya karşı artan bu eğilimin sonucu olarak drenajdaki artışın ortaya çıktığı yorumunu yapmışlardır.

Jeffries ve arkadaşları (1994), yedi farklı enzimle, serigrafi ve lazer baskılı kağıtların mürekkeplerinin giderilmesine yönelik çalışmışlardır. Enzimler ile muamele edilmiş olan tüm hamur örneklerinde serbestlik derecesi değerlerinin önemli ölçüde artışlar gösterdiğini tesbit etmişlerdir. Bunun nedeni olarak da, enzimlerin lif yüzeyinde gerçekleştirdikleri soyulma etkisi ile, mikrofibrillerin ve ince liflerin uzaklaştırılmasını göstermişlerdir.

Ayrıca toner ve mürekkep partiküllerinin yüzeylerindeki mikrofibrillerin, enzimlerin etkisiyle uzaklaşması, bu partiküllerin hidrofobik özelliklerini geliştirmekte, bu durum da daha sonraki aşamada yüzdürme işleminin etkinliğini artırmaktadır (Jeffries ve ark.,1994; Bolanca ve Bolanca, 2004).

Kağıt hamurlarının enzimlerle muamele edilmesi sonucunda, hamurun serbestlik derecesinin artış gösterdiği ve drenaj özelliklerinin iyileştiği, bu konuyla ilgili olarak yapılan çok sayıda çalışma ile ortaya konmuştur. Serbestlik derecesi değerlerindeki artışların enzim ile işlemin ilk 30 dakikasında en yüksek değerlere ulaştığı ve bu süre içerisinde hamurun direnç değerlerinde herhangi önemli bir kaybın oluşmadığı bulgusuna yer verilen bir araştırmada, enzimle hamurun işlem süresinin 24 saate çıkarılması durumunda serbestlik derecesinde çok fazla artış olmamakla birlikte, %35'lere varan lif kayıplarının olduğu gözlenmiştir (Jackson ve ark., 1992).

Kırıntı adı verilen ince lif iplikçikleri, enzimler tarafından saldırıya uğrayan ilk yapılardır. Bu durum, küçük partiküllerin daha fazla yüzey alanı oluşturmaları nedeniyle, enzim saldırısı için çok daha büyük ve kolay ulaşılabilir alanları sağlamaları şeklinde açıklanmaktadır (Jackson ve ark., 1992; Welt ve Dinus, 1994).Enzimlerin bir diğer önemli etkisi, lif yüzeyinin soyulmasını sağlayarak ayırdıkları bu tür lif kırıntısı olarak adlandırılan materyallerin topaklanmasını sağlamalarıdır (Jackson ve ark., 1992). Bu topaklaşma liflerin hidrolize olma etkisini azaltmakta, dolayısıyla daha ileriki aşamalarda direnç kayıplarını önlemektedir. Lif yüzeyinden başlayan soyulmanın etkisiyle yenilenen yüzey tabakasında yeni lif kırıntıları oluşmakta ve enzimler tarafından kolay ulaşılabilir olmaları ve yüksek spesifik yüzeyleri nedeniyle hemen

saldırıya uğramaktadırlar (Jackson ve ark., 1992). Bu döngü sürerken, önemli olan, enzim dozajının ve uygulama süresinin, lif direnç değerlerini düşürmeyecek şekilde ayarlanmasıdır. Serbestlik derecesinin sürekli yükselmesi ciddi bir hidrolizi ve bunun sonucunda da ciddi bir direnç kaybını düşündürmelidir.

Enzim ile yapılan işlemler, hamurdaki mürekkep dışında yer alan boya, yapışkanlar, yüzey kaplama kimyasalları ve çeşitli kirletici maddeleri de önemli ölçüde uzaklaştırmaktadır. Bunun sonucu olarak da parlaklık değerleri artış göstermektedir (Klungness ve ark.,1994). Welt ve Dinus (1994), enzim dozajının veya enzimle işlem süresinin artırılmasına bağlı olarak parlaklık değerlerinin de yükseleceğini belirtmektedirler. Klungness ve arkadaşları (1994), yaptıkları çalışma ile enzim ile işlemin hamurun parlaklık değerini artırdığını, yapışkan niteliğindeki kirlilik yükünü azalttığını ve daha temiz bir hamur elde edilmesine katkıda bulunduğunu belirtmektedirler.

Parlaklık ile ilgili sonuçlar aslında kullanılan enzime, bu enzimin mürekkep partiküllerinin boyutunu indirgeme kapasitesine göre değişiklik göstermektedir (Welt ve Dinus, 1994). Enzim ile işlemin ardından uygulanacak mürekkep giderme yöntemlerinin buradaki etkisi de ayrı bir önem taşımaktadır. Yıkama, yüzdürme veya bunların ardışık olarak uygulanmasına bağlı olarak hamurun parlaklığı değişebilmektedir. Enzimin mürekkep partikül boyutunu çok fazla indirmesi, yüzdürme yönteminin kullanılması için bir dezavantaj teşkil etmektedir (Welt ve Dinus, 1994). Enzimler liflere bağlı bulunan mürekkep partiküllerini ayırmakta, partikül boyutunu küçültmektedir. Oysa hamur parlaklığında etkili olan, liflerden uzaklaşan bu partiküllerin tekrar lifler üzerine yerleşmeden ortamdan hızla uzaklaştırılmasıdır. O nedenle, hamurun parlaklık değerinin belirlenmesinde, kullanılacak mürekkep giderme yönteminin etkinliği, en az bu amaçla kullanılan enzimin etkinliği kadar önem taşımaktadır.

Enzim ile işlem gören hamurların parlaklık değerlerindeki artışın, kullanılan enzim dozajına paralel olarak ve işlem süresinin uzatılmasıyla doğru orantılı olarak arttığına dair bulguların yanı sıra, dozaj ve işlem süresindeki artıştan bağımsız olduğuna dair de bulgular mevcuttur. Hamurlaştırma işlemi öncesinde enzim ile işlem süresinin uzatılması mürekkep partiküllerinin boyutlarının indirgenmesi açısından yararlı gibi gözükse de bu durum mürekkep giderme işlemi sırasında yüzdürme yönteminin kullanılması açısından sakınca

yaratmakta, sonuç olarak da elde edilecek hamurun parlaklık değerinin düşmesine neden olmaktadır (Welt ve Dinus, 1994).

Parlaklık değerlerinde gözlenen değişimlerde, kullanılan enzim, uygulama süresi, enzim dozajı gibi faktörlerin yanı sıra, atık kağıdın baskı tipi de büyük önem taşımaktadır. Tipo baskı tekniğiyle basılmış kağıtların, hemiselülaz türü enzimlerle işlem görmesi sonucunda parlaklık değerlerinde önemli artışlar gözlenirken, aynı baskı tekniğiyle basılmış kağıtların selülaz enzimiyle işlem görmesi sonucunda kalıntı mürekkep kirliliğinin en düşük değerlerde olduğu gözlenmiştir (Prasad ve ark., 1992a). Renkli ofset baskılı kağıtlar için ise, en iyi parlaklık değerleri, selülaz ve hemiselülaz türü enzimlerin karışımıyla elde edilen preparatlar ile sağlanmıştır. Yine aynı preparatlar ile aynı tür kağıtlarda en yüksek kalıntı mürekkep alanları elde edilmiştir. Buradan da parlaklık değerleri ile kalıntı mürekkep alanları arasında zayıf bir korelasyon ilişkisi bulunduğu sonucuna varılmıştır (Welt ve Dinus, 1994; Prasad ve ark., 1992a).

Parlaklık değerleriyle ilgili olarak Jeffries ve ark.(1994), yaptıkları bir çalışmada, kimyasal olarak mürekkep giderme işlemleri sonucunda elde edilen hamurların parlaklık değerlerinin, enzim işlemi uygulanan hamurlara göre biraz daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir ve bunun nedeninin de kimyasal yöntemde kullanılan hidrojen peroksit olduğunu öne sürmüşlerdir.

Heise ve arkadaşları (1995), iki farklı enzimle yaptıkları çalışmada, parlaklık ve opaklık değerlerini kontrol örneğiyle karşılaştırmışlar ve parlaklık değerlerinde kontrol örneğine göre artış olurken, opaklık değerlerinde düşüş olduğunu saptamışlardır

Elde edilen kağıtların direnç değerleri ile ilgili olarak da aynen optik özelliklerinde olduğu gibi, enzim uygulaması ya da geleneksel kimyasal yöntemlerin uygulanmasıyla ilgili olarak farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bazı çalışmalarda enzimlerle yapılan mürekkep giderme işlemlerinin, hamurun direnç değerleri ve optik özellikleri üzerinde geleneksel yöntemlere göre daha başarılı sonuçlar verdiği ifade edilirken, bazı çalışmalarda ise bunun tam tersi görüşler öne sürülmüştür. Ancak kesin olan bulgu, enzim uygulamaları ile mürekkep partiküllerinin geleneksel uygulamalardakine oranla çok daha küçük boyutlara indirgenmiş olmasıdır (Welt ve Dinus, 1994). Buradaki en önemli sakınca ise, arzu edilenden daha küçük boyutlara indirgenen partiküllerin yüzdürme işleminin etkinliğini azaltmasıdır. Yüzdürme

yönteminin uygun olmaması durumunda yıkama yöntemi uygulanmaktadır ancak özellikle su tasarrufunun giderek önem kazandığı günümüzde bu yöntem özellikle Avrupa Birliği üyesi olan ülkelerde çok sınırlı kullanılmaktadır. Öte yandan kullanılan suyun arıtılması gerekliliği, proses maliyetlerini artıran bir başka sakınca olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenlerden dolayı uygulanması düşünülen yöntemin, yüzdürme yönteminin uygulanmasına olanak sağlayacak şekilde geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca bu amaçla yüzey kimyasalları olarak bilinen çeşitli yüzey aktive edici kimyasal maddelerin (surfaktan) topaklaştırıcı (aglomerasyon) ve kümeleştirici (flokulasyon) özelliklerinden yararlanılarak, enzim etkisi ile çok küçülen partiküllerin bir araya gelmesi sağlanmalı ve yüzdürme yönteminin etkinliği artırılmalıdır.

Heise ve arkadaşlarının (1995) yaptığı çalışmada, parlaklık ve opaklık değerlerinin yanı sıra, 30 dakika enzim ile işleme tabii tutulan kağıt hamurunun direnç özellikleri de belirlenmiş ve çekme, patlama ve yırtılma dirençlerinin düşmediği gözlenmiştir.

Enzimatik yolla mürekkep giderme işleminin, drenaj değerlerinde artışa neden olurken, hamurun direnç değerlerini düşürdüğü yönünde bulguların yer aldığı çalışmaların yanı sıra (Sarkar ve ark., 1994; Stork ve ark. 1994; Rutledge ve ark., 1995a; Rutledge ve ark., 1995b), bu tür işlemlerin direnç değerlerinde her hangi bir değişime neden olmadığını gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (Jeffries ve ark. (1994). Bu görüşlerin tamamen tersi olacak şekilde enzimatik işlem sonucunda hamurun direnç değerlerinin artış gösterdiği yönünde görüş bildiren araştırmacılar da bulunmaktadır (Prasad ve ark., 1992b; Prasad, 1993b).

Rutledge ve arkadaşları (1995b), enzimlerle işlem gören hamurlarda, direnç değerlerindeki düşmenin nedeni olarak selüloz liflerinin hidrolize uğramasını öne sürmüşlerdir. Oysa Welt ve Dinus'un (1994) da belirttiği gibi, düşük enzim konsantrasyonlarında sadece lif yüzeyindeki ince iplikçikler tahrip olurken, lifler tahrip olmadan sağlam olarak kalabilmektedir ve bu durumda da direnç değerlerinde önemli değişiklikler oluşmamaktadır.

Yine bu konuda yapılan bir başka araştırmada, kimyasal mürekkep giderme sürecinde kullanılan kimyasalların, direnç değerleri üzerinde olumlu etkisi olduğu vurgulanırken, bu durumun drenaj özelliklerini, özellikle kullanılan sodyum hidroksidin liflerin daha hidrofilik bir yapıya kavuşmasını

sağlayarak olumsuz yönde etkilediği belirtilmektedir (Bhat ve ark., 1991; Pala ve ark., 2004). Ayrıca sodyum hidroksidin lifler üzerindeki mekanik etkiyi azaltıcı yönde bir etkisi söz konusudur ve bu durum ince liflerin açığa çıkmasını zorlaştırmaktadır (Pala ve ark., 2004).

Sodyum hidroksitin kağıt hamurlarının direnç özellikleri üzerine yaptığı olumlu etki, liflerin şişmesine yol açarak esnekliklerini olumlu yönde geliştirmesiyle birlikte bağlanma potansiyelerini artırması ile açıklanmaktadır (Bhat ve ark., 1991; Pala ve ark., 2004).

Jeffries ve ark. (1994), direnç değerleri üzerinde etkin olduğu bilinen sodyum hidroksidin, enzimatik işlemler sırasında miktarındaki düşüşe bağlı olarak, direnç değerlerinde özellikle patlama direnci değerlerinde azalmalara yol açabileceği konusunda yorumlarda bulunmuşlardır.

Kağıt hamurlarının enzimle muamelesi sonrasında liflerin direnç özelliklerinde nasıl değişikliklerin ortaya çıktığına dair pek çok çalışma yapılmıştır. Bunların bir kısmı önemli değişikliklerin olmadığı yönünde bulgular içerirken, bir kısmı ise direnç değerlerinde önemli kayıpların olduğunu belirtmektedirler. Burada enzim dozajı ve enzim ile yapılan uygulamanın süresi direnç değerleri üzerinde etkili olan iki önemli değişkendir. Ayrıca, yapılan uygulamada, enzimle birlikte sodyum hidroksit kullanılıp kullanılmadığı, kullanılırsa ne ölçüde kullanıldığı da direnç değerleri üzerinde etkili olan bir diğer faktördür.

## 5. Sonuç

Çevre korunması konusundaki yasal kısıtlamaların giderek çok daha zorlayıcı hale gelmesi, küresel rekabetin artması, ürün kalitesi ile ilgili beklentilerin farklılaşması, baskı tiplerinin ve baskı mürekkeplerinin sürekli gelişmesi gibi nedenlerden dolayı kağıt sektöründe enzimlerin kullanılması geleneksel yöntemlere bir alternatif olarak üzerinde uzun zamandır çalışılan ve giderek önemi artan bir konudur. Günümüzde kağıt endüstrisinde enzim uygulamalarının pek çok aşamada kullanılması söz konusu olsa da, mürekkep giderme uygulamaları için bu durum henüz endüstriyel anlamda çok yaygın değildir. Enzimlerin mürekkep giderme işlemleri sırasında kullanılması, her şeyden önce bu amaçla geleneksel mürekkep giderme yöntemlerinde kullanılan başta sodyum hidroksit olmak üzere, sodyum silikat ve hidrojen peroksit gibi

kimyasal maddelerin kullanımlarını azaltacağı için ve daha sonra kullanılacak ağartma kimyasallarının tüketimlerini önemli ölçüde düşüreceği için çevre kirliliği ile ilgili kaygıları giderme konusundaki beklentileri karşılamaktadır. Mürekkep giderme amacıyla enzimlerin kullanılması, bu amaçla kullanılacak kimyasal maddelerin yerini büyük ölçüde enzimlerin alması durumunda ancak ekonomik olacaktır ve kabul görecektir.

## Kaynaklar

**Bhat, G.R., Heitmann, J. A., Joyce, T.W., 1991.** Novel techniques for enhancing the strength of secondary fibre. *Tappi J.* 74(9), 151-157.

**Bolanca, I. and Bolanca,Z., 2004.** 4<sup>th</sup> International DAAAM Conference Industrial Engineering-Innovation as Competitive Edge for SME 29-30<sup>th</sup> April 2004, Tannin, Estonia

**Covarrubias, R.M., 2008.** Enzymes boost the bottom line, 2008. *Tissue World* April/May 2008

**Daniels, M.J. June 1992.** Using biological enzymes in papermaking. *Paper Technol.* 33, no.6: 14-17

**Fan, L.T., Gharpureay, M. M., and Lee, Y. H., 1987.** *Cellulose Hydrolysis, Biotechnology Monographs 3*, Springer Verlag, Berlin

**Fricker, A., Thompson, R., and Manning A. 2007.** Novel solutions to new problems in paper deinking, *Pigment& Resin Technology* 36/3 141-152.

**Heise, O.U., Unwin, J.P., Klungness, J.H., Fineran JR.,W.G., Sykes, M., and Abubakr, S., 1995.** Industrial scaleup of enzyme-enhanced deinking of nonimpact printed toners, *TAPPI Pulping Conference*

**Jackson, L., S., Heitmann, J. A., Joyce, T.W.,1992.** Enzymatic modifications of secondary fiber, *Recycling: A Tappi Press Anthology of Published Papers* chapter Eight: *Enzymatic Deinking* (596-603)

**Jeffries, T.W., Klungness, J.H., Sykes, M.S., et al., 1994.** Comparison of enzyme-enhanced with conventional deinking of xerographic and laser – printed paper *TAPPI J.* 77 (4), 173-179

**Kim, T.J., OW SSK, Eom T,J. 1991.** Enzymatic deinking of wastepaper, *TAPPI Proceedings*, 1991 p.1023-30 (1991 Pulping Conference)

**Klungness, J.H., Sykes,M.S., Jeffries,T.W. and Abubakr,S.,1994** *Enzyme*



Enhanced Deinking of Toners, Paper Recycling Challenge-Deinking & Bleaching p:155-160

**Kochavi, D.; Videbaek, T.; Cedroni, D.,1990.** Optimizing process conditions in enzymatic stonewashing Am. Dyestuff Reporter 79, no.9:24-28(Sept. 1990).

**Pala, H., Mota, M., Gama, F.M.,2004.** Enzymatic versus chemical deinking of non-impact ink printed paper Journal of Biotechnology 108 (79-89)

**Pelach, M.A., Pastor, F.J., Puig, J., Vilaseca, F., Mutje, P., 2003.**Enzymic deinking of old newspapers with cellulase, Process Biochemistry 38 (1063-1067).

**Pommier, J.C., Fuentes, J.L., Goma, G., 1989.**Tappi Journal, Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry. Part I: the basic laboratory work” 72 (6):187

**Prasad, D.Y., Heitmann, J.A., Joyce, T.W., 1992a.** Enzyme deinking of black and white letterpress printed newsprint waste, Prog. In Paper Recycl. 1, no:3: 21-30 May

**Prasad, D.Y.,Heitmann,J.A., Joyce, T.W., 1992b.** Progress in paper recycling Enzyme deinking of black and white letterpress printed newsprint waste 1(3): 21

**Prasad,D.Y.,Heitmann,J.A.,Joyce, T.W. 1993a.** Enzymatic deinking of colored offset newsprint, Nordic Pulp and Paper Res. J.2:284-286 (.

**Prasad, D.Y., Appita, (1993) b.** Enzymatic deinking of laser and xerographic office waste, 46(4): 289

**Putz, H.J., Gottsching, L., Renner, K., Jokinen, O.,1994.** Enzymatic deinking in comparison with conventional deinking of offset news, 1994. Tappi ProceedingsPulping Conference p. 877-884

**Rutledge-Cropsey, K., Abubakr,S. , Klungness, 1995a.** J Tappi Papermakers Conference Proceedings, Drying Effects of Secondary Fiber on Papermachine Runnability Tappi Press Atlanta

**Rutledge-Cropset, K., Klungness, J., Abubakr, S. Proceedings of the 1995b.** TAPPI Pulping conference; October 1-5; Chicago, IL. Atlanta, GA: TAPPI Press 639-643. Book 2.Performance of Enzymatically Deinked Wastepaper On Paper Machine Runn ability

**Sarkar, J.M., Cospers, D.R., Hartig, E.J., 1994.** Tappi Papermakers Conference Proceedings Application of enzyme and polymers for enhancing the freeness of recycled fiber Tappi Press, Atlanta, p.475.

**Shrinath, A., Szwczak, J.T., Bowen, I.J., 1991.** A Review of ink-removal techniques

in current deinking technology Tappi J. 74(7), 85-93

**Stork,G., Pereira,H., Wood,T.M., et al., 1994.** Tappi Recycling Symposium Proceedings, Tappi Press, Atlanta p.107

**Sykes, M., Jeffries, T., Abubakr, S., Klungness, J., Cropsey, K. 1992.** Enzymatic Deinking of Sorted Mixed Office Waste: Recommendations For Scale-up, Recycling: A Tappi Press Anthology of Published Papers Chapter 8:592-595

**Tyndall, M., 1992.** *Textile Chemist and Colorist* 24(6). 23.

**Welt, T., and Dinus,R.J., 1994.** Enzymatic Deinking- A Review Paper Recycling Challenge-Deinking & Bleaching Accepted December 9, 235-246

**Zeyer, C. , Joyce, T., et al., 1994.** Chapter Eight: Enzymatic Deinking 604-612 Factors influencing enzyme deinking of recycled fiber, Recycling: A TAPPI PRESS Anthology of Published Papers Chapter 8: Enzymatic deinking 604-612 Accepted May 9