



Biyo-devulkanizasyon: Atık Lastik Yönetiminde Çevre Dostu Bir Yaklaşım

Tercan Çataklı^{1,2}, Tuba Hande Ergüder^{2,*}

¹ Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sinop Üniversitesi, Sinop, Türkiye

² Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

E-Posta: etubahan@metu.edu.tr, tcatakli@metu.edu.tr

Özet: Hızlı sanayileşme ve özellikle otomotiv sektöründeki büyümeye paralel olarak artan atık kauçuk miktarları 21. yüzyılda atık yönetiminde karşılaşılan en önemli zorluklardan birini oluşturmaktadır. Atık kauçukların sahip oldukları bağ yapısı nedeniyle doğada kendiliğinden yok olma süreleri çok uzundur. Ayrıca hiçbir ön işleme tabi tutulmadan hammadde olarak yeniden kullanılabilmesi / geri kazanımı da mümkün değildir. Bu nedenle son yıllarda kauçuk atıklarının yeniden kullanımı/geri dönüşümü ile alakalı çalışmalar hız kazanmıştır. Tüm dünyada üretilen toplam kauçuğun yaklaşık olarak %70'inin lastik sektöründe kullanılıyor olması, yapılan çalışmaların atık lastikler üzerine yoğunlaşmasına yol açmıştır. Atık lastiklerin yeniden kullanımı/geri dönüşümü konusunda birçok yeni yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemler arasında biyo-devulkanizasyon düşük enerji gereksinimi, kauçuk ana zincirine zarar vermeden seçici olarak S bağlarının koparılması ve çevreye duyarlı bir uygulama olması ile göze çarpmaktadır. Bu çalışmada, atık lastiklerin yönetiminde uygulanan yöntemler, özellikle de devulkanizasyon yöntemi anlatılmış ve biyo-devulkanizasyon konusuna odaklanılarak bu alanda yapılan çalışmalar incelenmiştir. Biyo-devulkanizasyonda dikkat edilmesi gereken faktörler ve ortam koşulları sunulmuş, atık lastiklerin geri kazanımı için biyo-devulkanizasyon yönteminin potansiyeli değerlendirilmiştir. Biyo-devulkanizasyon konusunda literatürde çok fazla çalışma olmamakla birlikte mevcut çalışmaların sonuçları gelecek için umut verici görünmektedir.

Anahtar Kelimeler: Geri kazanım, kauçuk, biyo-devulkanizasyon, biyo-desülfürizasyon

Bio-devulcanization: An Environmentally-Friendly Approach in Waste Tire Management

Abstract: The increase in rubber waste production due to the rapid industrialization and especially the growth in automotive industry is one of the most important challenges in waste management of 21st century. Because of their network structure, natural degradation of rubber wastes lasts too long. Besides, the reuse / recovery of waste rubber without any pre-treatment is impossible. Therefore, the number of the studies about the reuse/recycle of waste tires has accelerated in recent years. Studies focus on waste tire rubbers because 70% of the rubber produced in the world is being used in tire industry. Many new methods were developed for reuse/recycle of waste tire rubber. One of the methods developed is bio-devulcanization, which attracts attention because of its low energy requirement, selectively breakage of S bonds without main chain scission and being an environmentally friendly method. In this study, the methods used in the management of waste tire rubber, in particular, the devulcanization method were explained and, by focusing on bio-devulcanization method, the research studies on bio-devulcanization have been investigated. The factors to be considered and the operational conditions of bio-devulcanization are presented and the potential of bio-devulcanization for waste tire management is evaluated. Although the studies about bio-devulcanization in literature are limited, the results obtained are found to be promising.

Key Words: Recovery, rubber, bio-devulcanization, bio-desulfurization

GİRİŞ

Kauçuk, Güney Amerika yerlilerinin kullandığı dilde 'ağlayan ağaç' anlamına gelen Ca-hu-chu kelimesinden gelmektedir. Avrupalı kaşifler Güney Amerika'ya ilk kez ayak bastıklarında kıtanın yerlileri bu materyali yüzyıllardır bilmekte ve kullanmaktaydılar^[1,2]. Doğal kauçuk 200'den fazla bitkiden elde edilebilmekle birlikte Hevea Brasiliensis daha fazla lateks üretimi yapmaya imkan vermesinden dolayı ticari öneme sahip tek ağaçtır. Doğal kauçuğun molekül ağırlığı 200000 – 500000 g/mol aralığındadır ve kimyasal formülü *cis*-1,4-poliizoprendir. Ayrıca eser miktarda protein, şeker ve yağ asidi içerir^[3].

* İlgili E-posta: etubahan@metu.edu.tr

Avrupalı kaşiflerin keşfinden sonra daha geniş bir coğrafyada kullanım alanı bulan kauçuğun farklı amaçlar için sınırlı kullanımı 1800'lü yılların başlarına kadar devam etmiştir. Kauçuğun sıcak havalarda yumuşayarak yapışkan bir hale gelmesi ve kış döneminde rijit bir materyale dönmesi o dönemde kullanım alanının sınırlı kalmasındaki en önemli faktörlerdir. 1839 yılında Charles Goodyear'ın kükürt kullanarak vulkanizasyonu keşfiyle bu sorunlar ortadan kalkmıştır^[4]. Bu proses kauçuk zincirleri arasında mono-, di- ve poli- sülfür çapraz bağları oluşturmakta ve malzemenin mekanik özelliklerini ciddi olarak iyileştirmektedir^[5]. Sonraki yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda peroksit kullanılarak çapraz bağlanma sağlanmıştır. Peroksit kükürttten sonra en çok kullanılan çapraz bağlanma ajanlarından biridir^[6]. Vulkanizasyonun keşfiyle birlikte, pratikte sınırlı bir kullanım alanına sahip olan kauçuk, modern hayatın vazgeçilmez bir ürünü haline gelmeye başlamıştır. 1830 yılında kauçuk tüketimi 25 ton iken bu rakam 1860'da 6000 tona kadar çıkmıştır. Kauçuk endüstrisinin gelişimi ve kauçuk tüketimi, Jonh Boyd Dunlop'un 1888'de patentini aldığı pnömatik tekerleğin keşfi ve bunun otomobil endüstrisinde kullanılmasıyla daha da artmıştır^[4].

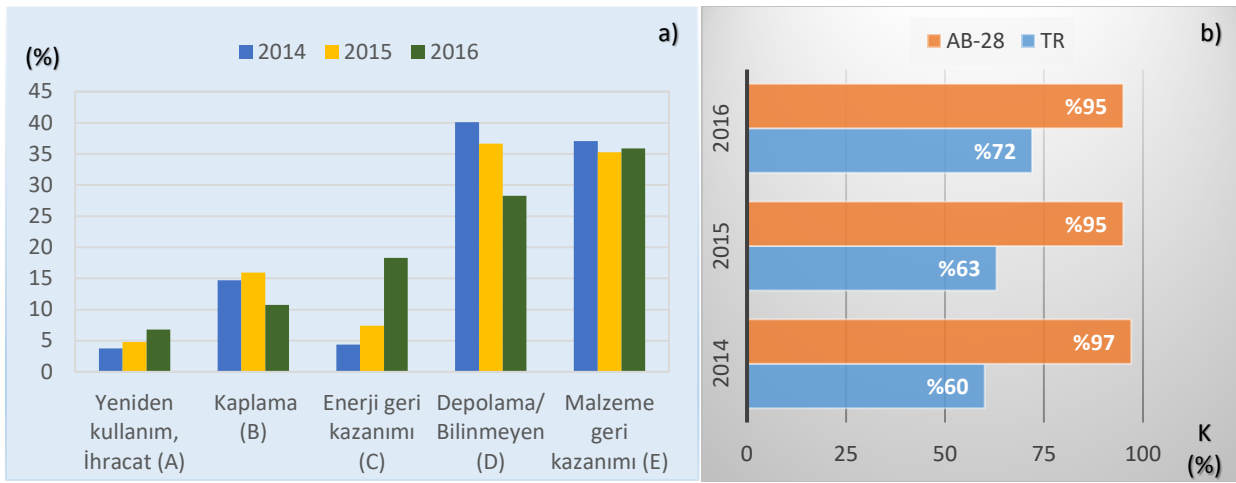
Günümüzde, hızlı sanayileşmeye ve özellikle otomotiv sektöründeki büyümeye paralel olarak kauçuk tüketim miktarı da artmaktadır. 2017 yılında tüketilen toplam kauçuk miktarı 28,4 milyon ton olurken bunun içinde doğal kauçuk ve sentetik kauçuk üretim miktarları sırasıyla 13,2 ve 15,2 milyon ton olarak gerçekleşmiştir^[7]. Tüketim miktarının artması ile birlikte atık kauçuk miktarı da artmaktadır. Vulkanize olmuş kauçuk atıkların sahip olduğu bağ yapısı nedeniyle bir ön işlem uygulanmadan yeniden kullanımı veya termoplastikler gibi eritilerek yeniden şekil verilebilmesi mümkün değildir. Ayrıca doğada kendiliğinden yok olmaları da çok uzun zaman almaktadır. Bu nedenle atık kauçuğun yönetimi çok büyük önem arz etmektedir^[2,8].

Kauçuğun kullanım alanları incelendiğinde, tüm dünyada tüketilen toplam kauçuğun yaklaşık %70'inin lastik üretiminde kullanıldığı görülmektedir^[9]. Bu nedenle de kauçuk atıklarının büyük çoğunluğunu atık lastikler oluşturmaktadır ve bu 2015 yılında dünya genelinde 25,6 milyon olarak gerçekleşmiştir^[10]. Atık lastiklerin değerlendirilmesi için birçok yöntem olmasına karşın genel olarak kolay yol olan depolama seçeneği tercih edilmektedir. Ancak atık lastiklerin depolama alanlarında kontrolsüz bir şekilde depolanmasının uzun süreli yangınlar, bulaşıcı hastalık taşıyan canlıların üremesi gibi çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri vardır. Depolama yöntemi Avrupa Komisyonu'nun 1999 yılında aldığı karar gereği Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde yasaklanmıştır. Bu durum atık lastiğin değerlendirilmesi ile alakalı araştırmaların hız kazanmasını sağlamıştır^[9]. Son dönemde çalışılan yöntemler arasında çevreye duyarlı olmalarının yanında hammadde tüketiminin azaltılmasına imkan verdikleri için devulkanizasyon teknikleri göze çarpmaktadır. Birçok devulkanizasyon tekniği geliştirilmesine karşın biyolojik devulkanizasyon (biyo-devulkanizasyon) daha az enerji gereksinimi duymasından, çevre için olumsuz bir etkisinin olmamasından ve yeni karışımın mekanik özelliklerini iyileştirmesinden dolayı öne çıkmaktadır^[11-13]. Ancak biyo-devulkanizasyon yöntemi henüz yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu çalışmada, biyo-devulkanizasyon alanında yapılmış olan literatür çalışmaları derlenerek karşılaştırılmış, dikkat edilmesi gereken faktörler ve ortam koşulları sunularak, atık lastiklerin geri kazanımı için biyo-devulkanizasyon yönteminin potansiyeli değerlendirilmiştir.

ATIK LASTİĞİN YÖNETİMİ

AB Atık Çerçeve Direktifine göre atık kauçuk, ömrünü tamamlamış araç lastikleri (ÖTL) ve genel amaçlı kauçuk parçaların tümüne verilen genel bir tanımdır^[14]. ÖTL'ler ise 'faydalı ömrünü tamamladığı belirlenerek araçtan sökülen orijinal veya kaplanmış, bir daha araç üzerinde lastik olarak kullanılamayacak durumda olan ve üretim esnasında ortaya çıkan ıskarta lastikler' olarak tanımlanmıştır^[15]. Avrupa Komisyonu tarafından 26 Nisan 1999'da yayınlanan direktife istinaden AB ülkelerinde ÖTL'lerin bütün halinde atık sahalarında depolanması 16 Temmuz 2003, öğütülmüş halde depolanması ise 16 Temmuz 2006 tarihi itibarıyla yasaklanmıştır. Türkiye, AB uyum yasaları çerçevesinde bu yönetmeliği 1 Ocak 2007 tarihi itibarıyla yürürlüğe geçirmiştir. Bu yönetmeliğin yürürlüğe girmesiyle ÖTL'ler özel atık olarak tanımlanarak ithalatları yasaklanmıştır. Ayrıca üretici sorumluluğu getirilerek atık lastik kaynaklı tüm çevre kirliliklerinin giderilmesi için masrafların kirliliğe yol açan kişi veya kurum tarafından karşılanmasına karar verilmiştir^[7,16].

Atık lastik yönetimi kapsamında uygulanan başlıca değerlendirme yöntemleri depolama, kaplama, enerji geri kazanımı ve geri dönüşüm olarak sıralanabilir. Geri dönüşüm konusundaki faaliyetler hammadde geri kazanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Avrupa Lastik ve Kauçuk Üreticileri Birliği (ETRMA) verilerine göre Türkiye’de 2014, 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla 292000, 314000 ve 251000 ton atık lastik ortaya çıkmıştır. Bu miktarlar baz alınarak hazırlanan atık lastik değerlendirme oranlarının % dağılımının gösterildiği Şekil 1a’da, Türkiye’de katı atık depolama tesislerine gönderilen veya akıbeti bilinmeyen toplam atık lastik miktarlarında yıllar itibariyle düşüş olduğu görülmektedir. Bunun yanında enerji geri kazanımı amacıyla kullanılan atık lastik miktarlarında ciddi oranda bir artış göze çarpmaktadır. Ayrıca ihracat ve yeniden kullanım miktarlarının her geçen yıl az da olsa düzenli bir artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 1b’de gösterilen Türkiye’de yıllık değerlendirilen atık lastik oranları incelendiğinde 2014 yılından 2016 yılına kadar %12 gibi yüksek bir artış olduğu dikkati çekmektedir. Ancak 28 Avrupa Birliği (AB-28) ülkesinin ortalama verileri ile kıyaslandığında Türkiye’nin atık lastik değerlendirme oranlarının (%72), AB-28 ülkelerinin oranlarına (%95) göre oldukça düşük seviyede olduğu da görülmektedir [17].



Şekil 1. a) Türkiye’de gerçekleştirilen atık lastik değerlendirme yöntemlerinin ton bazında dağılımı (%), b) Türkiye ve AB-28 ülkelerinde gerçekleşen atık lastik değerlendirme oranlarının (K) karşılaştırması $(K)=[(A+B+C+E)/(A+B+C+D+E)] \times 100$ (%) [17]

Depolama

Atık lastiklerin yönetiminde depolama ilk akla gelen ve eskiden sıklıkla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Fakat günümüzde çevre ve insan sağlığı için ciddi sorunlara yol açmasından ve birçok ülkede yasaklanmasından dolayı tercih edilmeyen bir yöntemdir. Depolama, maddi olarak bir kazanç sağlamadığı gibi, atık lastiğin depolama sahasına nakliyesi ve depolama sahasının kurulumu, düzenlenmesi, bakımı gibi bir dizi maliyeti de beraberinde getirmektedir [18]. Ayrıca, atık lastiklerin depolandığı sahalarda kolay kontrol edilemeyen ve haftalar hatta aylarca sürebilecek yangın riski taşımaktadır. Örneğin 1983’de Amerika Winchester’da başlayan yangın 9 ay sürmüştür. Lastiklerin yanması sonucunda insan sağlığını ciddi olarak tehdit eden toksik, kanserojenik ve mutajenik bir çok kirlenici atmosfere yayılır [19]. Ayrıca atık lastikler boşluklu yapıları nedeniyle böcek, sivrisinek, fare gibi virüs ve bulaşıcı hastalık taşıyıcıların üremesine elverişli bir ortam oluşturur [20].

Kaplama

Kaplama hammadde kaynaklarının sürdürülebilir kullanımı açısından lastik değerlendirme yöntemleri içinde en verimli olanıdır; hammadde ve enerji tasarrufunu sağlar. Yeni bir kamyon lastiği üretmek için kullanılacak ham petrol miktarı 83,3 L, kaplayarak bir kamyon lastiğini üretmek için kullanılacak miktar ise 26,5 L olarak hesaplanmıştır. Lastiklerin kaplanarak yeniden üretilmelerinin maliyetinin yeni bir lastik üretimine göre %30-50 arasında daha ucuz olacağı da öngörülmüştür. Atık

lastiğin yeniden kullanılabilir bir ürün haline getirilmesinin yanında, kaplama prosesi sırasında oluşan lastik parçaları yapı, tarım vb. sektörlerde veya kompozit malzeme olarak kullanılarak tüm atık çevre ve insan sağlığına zarar vermeden değerlendirilmiş olur^[20-22].

Türkiye lastik kaplama konusunda Avrupa'da önde gelen ülkelerden biridir. Türkiye'de kaplama yapılarak yeniden piyasaya arz edilen lastik miktarları 2014, 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla 47000 ton, 50000 ton ve 27000 ton olarak gerçekleşmiştir. Bu 3 yıllık periyotta kaplanan toplam lastik miktarları karşılaştırdığında Türkiye diğer AB ülkeleri arasında Almanya'nın ardından 2. sırada yer almaktadır^[17].

Enerji Geri Kazanımı

Atık lastikler yaklaşık % 90 oranında organik madde içermektedir ve ısıl değerleri (32 MJ/kg) oldukça yüksektir. Bu nedenle ek yakıt olarak başta çimento sektöründe olmak üzere, enerji santrallerinde, demir-çelik sanayinde kullanılabilir. Ancak Tablo 1'de görüleceği üzere atık lastiğin yakılması sonucu elde edilecek enerji, lastiğin üretimi için harcanan enerjinin 3'te 1'ini ancak karşılamaktadır. Bu işlem sonucunda çevreye zararlı emisyonların salındığını da unutmamak gerekir. Diğer taraftan lastikleri parçalamak için gereken enerji, üretim için gereken enerjinin yaklaşık 40'da 1'ine tekabül etmektedir ve bu işlem sonucunda çevreyi kirleten emisyonlar oluşmamaktadır^[23].

Tablo 1. Lastiklerin üretimi ve geri kazanımı için enerji dengesi^[23]

Lastik üretimi için gereken enerji	87–115 MJ/kg
Lastiklerin yakılması sonucu elde edilen enerji	32 MJ/kg
Lastiklerin boyutu < 1,5 mm olacak şekilde parçalanması için gereken enerji	1,8–4,3 MJ/kg

Türkiye'de lastiklerden yakma işlemi ile enerji geri kazanımı 'Atıktan Türetilmiş Yakıt, Ek Yakıt ve Alternatif Hammadde Tebliği' uyarınca lisanslı tesislerde yapılabilmektedir ve lisanslı tesislerin sayısı her geçen yıl artmaktadır^[24]. Buna paralel olarak enerji geri kazanımı amacıyla kullanılan ÖTL miktarlarında da artış olmuştur. 2014, 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla 12750, 23250 ve 46000 ton ÖTL lisanslı tesislerde enerji geri kazanımı amacıyla yakılmıştır^[17].

Geri Dönüşüm

Atık Yönetimi Yönetmeliği^[25] doğrultusunda, 'Geri Dönüşüm' atıkların işlenerek asıl kullanım amacı ya da diğer amaçlar doğrultusunda ürünlere, malzemelere ya da maddelere dönüştürüldüğü herhangi bir geri kazanım işlemi, 'geri kazanım' ise piyasada ya da bir tesiste kullanılan maddelerin yerine ikame edilmek üzere atıkların faydalı bir amaç için kullanıma hazır hale getirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışmada, kauçuk geri dönüşümü, atık kauçuğun, yeni bir ürün veya hizmet üretmek için kullanılabilmesi bir forma dönüştürüldüğü tüm prosesler olarak tanımlanmıştır^[26]. Geri dönüşüm uygulamaları yeniden kullanım, öğütülmüş olarak kullanım, hammadde geri kazanımı olmak üzere 3 ana başlıkta sıralanabilir.

Yeniden kullanım: Atık lastiklerin herhangi bir prosesden geçirilmeden yeniden kullanımı mümkündür. Çocuk oyun alanlarında oyun ekipmanı olarak, limanlarda iskele takozu olarak, otoyollarda çarpma bariyeri olarak, erozyon kontrol uygulamalarında dolgu olarak kullanılmaktadır. Ayrıca denizlerde dalga kıran ve yapay resif uygulamaları da gerçekleştirilmiştir^[27]. Ancak 1970'li yıllarda milyonlarca atık lastik kullanılarak yapılan ve balıklar için ilave bir yaşam alanı oluşturacağı öngörülen yapay resif projesi çevresel bir yıkıma neden olmuştur. Tropikal fırtınalar ve kasırgalar nedeniyle yer değiştiren bu lastikler yakınlarında bulunan doğal mercan resiflerine zarar vermiş ve okyanus doğal yaşamını olumsuz etkilemiştir. Günümüzde okyanusun dibindeki bu atık lastik sahalarını temizlemek için 'Osborne Resifi Atık Lastik Temizleme Projesi' gibi birçok çalışma devam etmektedir^[28].

Öğütülmüş olarak kullanım: Yeniden kullanım dışındaki geri dönüşüm proseslerinin büyük çoğunluğu atık kauçuğun öğütülerek granül veya ince toz haline getirilmesi ile başlar^[29]. Öğütülmüş lastikler diğer geri dönüşüm proseslerinin girdisi olarak kullanılabilmesi gibi, doğrudan da kullanılabilir. Yeni hazırlanan polimerik karışımlara belli oranlarda katılarak karışımın maliyeti düşürülmektedir. Sahip

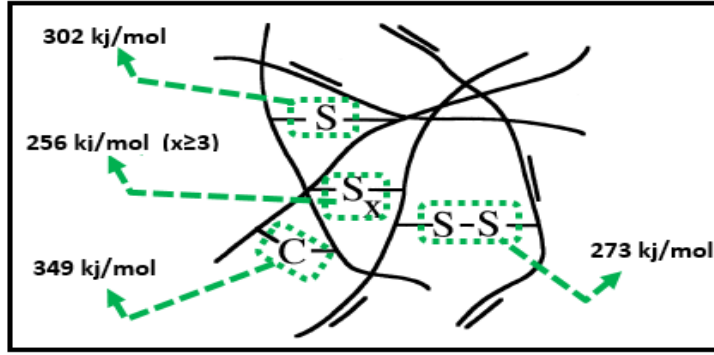
oldukları sönümlenme özelliği sayesinde dolgu malzemesi olarak beton ve asfalta karıştırılabilir veya otoyollarda akustik bariyer olarak kullanılabilir. Oyun alanları ve spor pistleri için güvenli zemin materyali olarak öğütülmüş lastik kullanımı günümüzde yaygın uygulanan yöntemlerden biridir [5]. Ayrıca literatürde yeşil çatı uygulamalarında öğütülmüş atık lastik kullanımına yönelik çalışmalardan olumlu sonuçların alındığı belirtilmiştir [30].

Atık lastiğin granül hale getirilmesi için başlıca mekanik parçalama, kroyojenik ortamda parçalama ve su jeti ile parçalama yöntemleri kullanılmaktadır. Mekanik parçalama diğer yöntemlere göre en çok tercih edilen ve maliyeti en düşük olanıdır. Ancak 10-30 mesh aralığında parçacık boyutu ile diğer yöntemlere göre daha büyük ve düzensiz parçaların üretilmesine yol açar. Mekanik öğütme işlemi sırasında kauçuk içerisinde ısı artışı meydana gelir. Isı kauçuğun ayrışmasına (degradasyon) veya yangına neden olabilir. Oluşan ısıyı gidermek amacıyla su gibi soğutucu bir solüsyon kullanılır [22,31]. Kroyojenik yöntem ile öğütme prosesinde atık lastik camsı geçiş sıcaklığının altına sıvı azot yardımıyla soğutulur. Elde edilen kırılğan malzeme çekiçli öğütücü yardımıyla toz haline getirilir. Bu yöntem ile çok küçük tanecik boyutuna sahip ve düzgün şekillerde öğütülmüş kauçuk üretilebilir. Ayrıca lastik içeriğinde bulunan fiber ayrıştırılabilmektedir. Ancak soğutma için kullanılan sıvı azotun yüksek maliyeti yöntemin bir dezavantajıdır [22]. Su jeti yönteminde ise çok yüksek basınçlı su kullanılarak, hiç bir ön işleme tabi tutulmadan atık lastiğin toz haline (pulverization) getirilmesi mümkündür. Atık lastik sırt yüzeyine yüksek hızlı su jetleriyle su püskürtülmesi yoluyla atık lastik toz haline getirilir; ardından içeriğindeki tekstil fiberlerinin ayrılmasıyla saf halde toz atık lastik kauçuğunun eldesi sağlanır. Ancak bu yöntemin maliyetli ve kompleks oluşu dezavantajdır [32].

Hammadde geri kazanımı: Kauçuktan termal, kimyasal veya biyolojik prosesler yardımıyla ekonomik değeri çok yüksek hammaddeler elde etmek mümkündür. Hammadde geri kazanımı amacıyla kullanılan yöntemler başlıca piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma ve devulkanizasyon olarak sıralanabilir. Piroliz kauçuğun oksijensiz ortamda ısıtılarak (400–800 °C) termal olarak ayrıştırılmasına denir. Piroliz ile elde edilen ürünler hidrokarbonlar, karbon siyahı, pirolitik yağ ve çeliktir [33]. Gazlaştırma organik materyalin buhar yardımıyla ısı ve basınç altında kısmi oksidasyonu ile singaz adında temel olarak hidrojen ve karbon monoksit küçük miktarlarda da metan, su buharı, karbon dioksit içeren gaz fazında ürün elde edilmesini sağlayan bir termal dönüşüm prosesidir [34]. Lastik sıvılaştırma yönteminde lastik, sıcak çözücü içinde çözünerek karbon ve yağ içeren siyah ve yüksek kaliteli bir karışım elde edilir [35]. Devulkanizasyon yöntemi, bu makalenin araştırma konusunu kapsadığı için ayrı bir bölümde sunulmuştur.

Devulkanizasyon

Atık lastiklerin geri kazanımı için kullanılan çevreye duyarlı yöntemlerden biri çapraz bağlarının koparılmasıdır. Devulkanizasyon olarak adlandırılan bu yöntem kükürt-kükürt (S-S) ve karbon-kükürt (C-S) bağlarının seçici olarak koparılması şeklinde tanımlanan genel bir terimdir. Atık lastiklerin geri kazanımı için kullanılan bir diğer terim olan desülfürizasyon ise kauçuktan kükürdün uzaklaştırıldığı durumlar için kullanılır ve sıklıkla devulkanizasyon olarak da adlandırılmaktadır [9,36]. Devulkanizasyon esnasında kauçuk malzemenin degrade edilmesi veya ana zincirde bulunan C-C bağlarının zarar görmesi istenmeyen bir durumdur. Çünkü bu durum elde edilen devulkanize kauçuğun mekanik özelliklerinin orijinal kauçuğa göre daha düşük olmasına neden olacaktır [9]. Bu nedenle devulkanizasyon prosesinde kauçuk yapısında bulunan S-S, C-S, C-S_x ve C-C bağ enerjilerine dikkat edilmesi gerekmektedir. Şekil 2'de kauçuk yapısında bulunan farklı bağlar ve bunların her birinin enerjileri verilmiştir [2,37].



Şekil 2. Mono-, di- ve poli- sülfür çapraz bağları ile karbon-karbon bağlarını içeren vulkanize kauçuğun ağ yapısı ve her birinin bağ enerjileri ^[2,37]

Devulkanizasyon işlemi, kimyasal, mikrodalga, ultrasonik, termo-mekanik, süperkritik karbondioksit ortamında gerçekleştirilen ve biyo-devulkanizasyon olarak gruplandırılabilir.

Kimyasal devulkanizasyon: Bu işlem, genel olarak, granül hale getirilmiş vulkanize kauçuk ile devulkanizasyon kimyasalının sıcaklık ve basınç kontrollü bir sistemde ısıtılarak karıştırılması yoluyla yapılır. Devulkanizasyon için gerekli sürenin tamamlanmasının ardından karışım çıkarılarak içerisinde herhangi istenmeyen bir kimyasal kalmaması için durulanır, filtreden geçirilir ve kurutulur ^[38]. Benzoil peroksit kullanılarak yapılan bir çalışmada; reaksiyon süresinin ve kimyasal konsantrasyonunun kükürtle vulkanize edilmiş doğal kauçuğun devulkanizasyonuna etkisi incelenmiştir. Devulkanize edilmiş kauçuğun yeni hazırlanan karışımlara, mekanik özelliklerde herhangi bir olumsuz etki göstermeden, %40'a kadar karıştırılabileceği görülmüştür ^[39]. Bu yöntemin en büyük dezavantajı kullanılan kimyasalların toksisite içermesidir.

Mikrodalga devulkanizasyonu: Bu yöntem, vulkanize kauçuğa kontrollü bir şekilde mikrodalga enerjisi verilerek çapraz bağların koparılması işlemidir. Mikrodalga enerjisi kauçuk molekülleri içerisinde moleküler harekete yol açar; bu durum sıcaklığın yükselmesi ve bağ enerjilerine göre (Şekil 2) sırasıyla bağların kopmasına neden olur. Kauçuğun yeterli miktarda mikrodalga enerjisi absorblaması için yeteri kadar polar yapıda olması önemlidir. Verilen enerjinin miktarı kauçuk ana zincirinde bulunan C-C bağlarının kopmaması için önemlidir. Dolayısıyla, hızlı sıcaklık artışının önüne geçmek için işlem sonrası soğutma önemlidir ^[29]. Epoksi reçinelerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada mikrodalga enerjisi kullanılarak devulkanize edilmiş atık lastik tozu ile epoksi reçineden kompozit malzeme üretilmiştir. Bu malzemenin mikroskop altında incelenen ara yüzey uyumluluğunun (interface coherence) işlem görmemiş atık lastik tozu ile hazırlanan kompozit malzemeye göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir ^[40]. Yüksek maliyeti olması ve çok dikkat gerektirmesi bu yöntemin dezavantajlarıdır.

Ultrasonik devulkanizasyon: Ultrasonik devulkanizasyon için basınç altında ekstruderde ilerlerken ısınan kauçuğa ultrasonik dalga uygulanır. Bu, kauçuk ağ yapısında akustik kaviteye neden olur; çapraz bağların kopmasıyla devulkanizasyon gerçekleştirilir ^[41,42]. Atık lastik tozu boyutunun ultrasonik devulkanizasyona etkisini incelemek için yapılan çalışmada 30 ve 10 mesh boyutlara sahip atık lastik tozu kullanılmıştır. Ekstruder sıcaklığının 180 ve 250 °C olarak ayarlandığı çalışmada 30 mesh boyutta ve 250°C'de daha iyi mekanik özellikler gözlenmiştir ^[43].

Termo-mekanik devulkanizasyon: Termo-mekanik devulkanizasyon temel olarak kayma gerilmeleri yardımıyla atık kauçuğun plastikleştirilmesi ve ısıtılması esasına dayanır. Uygulanan kayma gerilimi bağların koparılması için yeterli ısıya ulaşılmasını sağlamaktadır. Bu yöntemde granül hale getirilen atık kauçuk ekstruderden geçirilerek belirli bir sıcaklıkta plastikleşene kadar işlem devam eder ve devulkanizasyon sağlanır. Ancak sistemde oluşan kayma gerilmeleri ana zincirde bağ kopmalarına neden olmaktadır. Bu durum geri kazanılan atık kauçuğun mekanik özelliklerinde orijinaline göre ciddi düşüşe neden olmakta, bunu engellemek için bazı katkıları kullanılmaktadır ^[29]. Termo-mekanik devulkanizasyon işlemi esnasında kontrol edilen veya ölçülen özellikler incelendiğinde, kauçuğun sıcaklığının ve tüketilen

spesifik mekanik enerjinin önemi göze çarpmaktadır. Rotorlar tarafından tüketilen enerjinin devulkanizasyon oranı ile doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür^[44].

Süperkritik karbondioksit ortamında devulkanizasyon: Bu yöntem, yenilikçi, umut veren ve temiz bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Süperkritik karbondioksitin kullanılmasındaki en önemli nedenler toksik ve tutuşabilir olmaması ve kimyasallarla reaksiyona girmemesi olarak sıralanabilir. Ayrıca kritik sıcaklık (~31,1 °C) ve basıncının (~7,38 MPa) düşük olması da önemli bir etkidir. Süperkritik halde karbondioksit, materyali şişirir ve tiyofenol (PhSH) - n-bütülin (n-BuNH₂) kombinasyonu ve difenil disülfid (DD) gibi devulkanizasyon ajanlarının içine nüfuz etmesini sağlar. Ayrıca sülfür bağlarının gerilmesini ve bu sayede kolayca koparılmasını sağlar^[9]. DD devulkanizasyon ajanı kullanılarak yapılan çalışmada, DD'nin ana zincir yerine esas olarak çapraz bağları parçaladığı görülmüştür. Devulkanizasyon işleminin en kısıtlayıcı parametresi olarak reaksiyona girmeyen ortamdaki artık DD belirlenmiştir^[45].

Biyo-devulkanizasyon: Biyo-devulkanizasyon yöntemi, vulkanize kauçukta bulunan kükürt çapraz bağlarının mikroorganizmalar yardımıyla seçici olarak parçalanmasıdır. Ana zincire zarar vermeden gerçekleştirilen bu işlem kükürdün oksidasyonu veya indirgenmesi ile kauçuğun yüzeyinde gerçekleşmektedir^[46,47]. Çevre dostu bir uygulama olan biyo-devulkanizasyon aşağıdaki bölümde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

BIYO-DEVULKANİZASYON

Vulkanize kauçuk içerisinde bağlı bulunan kükürdün biyolojik olarak uzaklaştırılmasının (biyo-desülfürizasyonun) mümkün olduğu ilk kez 1945 yılında yapılan bir çalışma sonucunda ortaya çıkmıştır. İtfaiyecilerin kauçuk kaplı hortumlarda yaşadıkları problemlerden ötürü yapılan bu çalışmada, kükürt okside edici *Thiobacillus thiooxidans* bakterilerinin kauçukta bulunan kükürdü okside ederek sülfürik asit oluşumuna neden oldukları gözlemlenmiştir^[48]. Ancak bu bulgu uzun yıllar kauçuğun biyo-devulkanizasyonu amacıyla kullanılmamıştır. Tablo 2'de özetlenen çalışmalar incelendiğinde bu konudaki ilk çalışmanın 1990 yılında yapıldığı görülmektedir^[49]. Desülfürizasyonun, kauçukta bulunan sülfür bağlarının mikrobiyal olarak parçalanması ile gerçekleştirildiğini kanıtlayan ilk çalışma ise Sato vd.^[50] tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmaların yaklaşık 3'te 2'sinin son 10 yıl içinde gerçekleştirilmiş olması, günümüzde bu konuya olan ilginin arttığını göstermektedir; bunun yanında henüz büyük ölçekli bir uygulama bulunmamaktadır.

Kauçuğun biyo-devulkanizasyonu ile ilgili çalışmalara baktığımızda (Tablo 2), yüzeyde gerçekleşen desülfürizasyon oranının %3 ile %67 arasında, toplam desülfürizasyon oranının ise 350 ppm ile %16 gibi geniş bir aralıkta değiştiği gözlemlenmektedir. Bu geniş aralığın sebebi; kauçuk tipi, sıcaklık, basınç, zaman, etanolla yıkama (detoksifikasyon) gibi farklı ortam koşulları olabileceği gibi, kullanılan mikroorganizma türü kaynaklı da olabilir. Bilindiği kadarıyla, bugüne kadar yapılan çalışmalar kapsamında, en yüksek desülfürizasyon oranı (%67) çalışma öncesi detoksifikasyon işlemi uygulanmış olan *Sphingomonas sp.* mikroorganizması kullanılarak sıcaklığın 30°C ve pH değerinin 6,5 olduğu ortam koşullarında 20 gün sonunda gözlemlenmiştir^[11]. *Sphingomonas sp.* ve *Alicyclobacillus sp.* mikroorganizmaları kullanılarak yapılan çalışmalarda yüzeyde %62,5-67 aralığında gözlenen desülfürizasyon oranları dikkat çekmektedir^[11,12,49,54,56].

Tablo 2'de sunulan çalışmalar genellikle kesikli reaktörlerde ve aerobik ortamlarda gerçekleştirilmiş olup, 6-30 gün gibi kısa sürelerde etkin sonuçlar elde edilmiştir^[11,12,54]. *Gordonia amicalisa* mikroorganizması kullanılarak IR (İzopren Kauçuğu) ve SBR'nin (Stiren Bütadien Kauçuğu) desülfürizasyonunun incelendiği çalışmada SBR için desülfürizasyon oranı %22,9 bulunmuş ancak IR için desülfürizasyon gözlenmemiştir. Bunun nedeni, *Gordonia amicalisa* mikroorganizmasının SBR ve IR çapraz bağları üzerinde farklı degradasyon mekanizmasına sahip olması ile açıklanmıştır: *Gordonia amicalisa* IR yüzeyindeki karbon bağlarını parçalarken, SBR yüzeyinde karbon bağlarına etki etmemiş fakat kükürt çapraz bağlarının parçalanmasına yol açmıştır^[57].

Araştırmaların çok büyük bir çoğunluğunun kükürdü okside edici mikroorganizmalar tarafından aerobik ortamda yapıldığı görülmektedir (Tablo 2). Kükürdün oksidasyonla biyo-desülfürizasyonu konusundaki ilk çalışmalar öncelikle kömür, ham petrol gibi fosil kaynaklar üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalarda Dibenzo-tiyofen (DBT) model olarak kullanılmış ve biyo-desülfürizasyon ile DBT'de bağlı

olarak bulunan kükürdün sülfata dönüşerek ortamdan uzaklaştırıldığı anlaşılmıştır [61-63]. Krawiec [63] tarafından yapılan çalışmada kükürdün sülfata dönüşümü için 4S mekanizması sunulmuş; burada kükürdün sülfata dönüşümü sülfoksit/sülfon/sülfonat/sülfat (4S) mekanizmasıyla açıklanmıştır. DBT ve 4S mekanizması daha sonra gerçekleştirilen kauçuğun biyo-desülfürizasyonu çalışmalarında da model olarak kullanılmıştır [64]. DBT için önerilen 4S mekanizması Şekil 3’de verilmiştir.

Tablo 2. Biyo-devulkanizasyon konusunda yapılan çalışmalar ve sonuçlarının karşılaştırması

Mikroorganizma türü	Biyo-devulkanizasyon Prosesi ¹							Konsantrasyon Değişimleri							Mekanik özelliklerde değişim ⁵	Referans
	Kauçuk tipi	Devulkanizasyon ortamı	Sıcaklık (°C)	pH	Etanolle yıkama	Devulkanizasyon süresi (gün)	Desülfürizasyon oranı	Sülfat ⁴	Kükürt	Karbon	Oksijen	Kükürt çapraz bağları	C=C, C-C Ana zincir bağları			
<i>Sulfolobus Acidocaldarius</i>	ÖTL	Ae	65-70	2,5-3,0	-	7	~%13 ²	↗	✓	BY	BY	BY	BY	BY	[46]	
<i>TH2 Lund (thermophilic archaea)</i>	KÖTL	Ae	BY	2,0	-	20	%1,6 ³	↗	✓	BY	BY	BY	BY	BY	[51]	
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans YT-1</i>	ÖTL	Ae	30	2,5	+	20	%19,9 ²	BY	✓	BY	BY	BY	BY	↗	[52]	
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	ÖTL	Ae	BY	2,5-3,0	-	7	~%6 ²	↗	✓	BY	BY	BY	BY	BY	[46]	
	KÖTL	Ae	30	2,0	-	20	%7,8 ³	↗	✓	BY	BY	BY	BY	BY	[51]	
	ÖTL	Ae	30	2,5	+	30	-	BY	✓	✓	↗	✓	✓	↗	[53]	
<i>Thiobacillus Ferrooxidans ve Thiobacillus Thiooxidans karışık kültürü</i>	ÖTL	Ae	BY	2,5-3,0	-	7	~%11 ²	↗	✓	BY	BY	BY	BY	BY	[46]	
	PK	Ae	35	BY	-	6	350 ppm ³	↗	BY	BY	BY	BY	BY	BY	[49]	
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	ÖTL	Ae	BY	2,5-3,0	-	7	~%3 ²	↗	✓	BY	BY	BY	BY	BY	[46]	
<i>Alicyclobacillus sp.</i>	ALK	Ae	50	2,5	+	10	%62,5 ²	BY	✓	✓	↗	✓	0	↗	[54]	
<i>Ceriporiopsis subVermispora</i>	G-NR	Ae	BY	BY	-	200	%28,9 ²	BY	✓	BY	↗	✓	BY	BY	[50]	
<i>Sphingomonas species strain</i>	ALK	Ae	30	7,0	+	10	%62,5 ² -5,7 ³	BY	✓	✓	↗	✓	0	↗	[12]	
<i>Thiobacillus sp. strain</i>	ÖTL	Ae	BY	BY	+	20	%17,7 ²	BY	✓	✓	↗	✓	BY	↗	[55]	
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Ö-NR	Ae	30	2,5	+	20	%16 ³	↗	✓	✓	↗	✓	0	↗	[56]	
<i>Sphingomonas sp.</i>	ÖTL	Ae	30	6,5	+	20	%67 ²	BY	✓	BY	↗	✓	BY	↗	[11]	
<i>Gordonia sp (%50) + Sphingomonas sp. (%50)</i>	ÖTL	Ae	30	6,5-7,0	+	10	%32,4 ²	BY	✓	✓	↗	✓	BY	↗	[13]	
<i>Gordonia sp.</i>	ÖTL	Ae	30	7,0	+	10	%19,4 ²	BY	✓	✓	↗	✓	BY	↗	[13]	
<i>Sphingomonas sp.</i>	ÖTL	Ae	30	6,5	+	10	%24,7 ²	BY	✓	✓	↗	✓	BY	↗	[13]	
<i>Gordonia amicalisa</i>	Ö-SBR	Ae	30	BY	+	20	%22,9 ²	BY	✓	0	↗	✓	0	BY	[57]	
<i>Gordonia amicalisa</i>	Ö-IR	Ae	30	BY	+	20	0	BY	0	✓	↗	BY	✓	BY	[57]	
<i>Sphingomonas sp.</i>	Ö-SBR	Ae	30	6,0	+	10	BY	BY	BY	BY	BY	✓	✓	↗	[58]	
	ÖTL	Ae	30	BY	+	20	%22,9 ²	BY	✓	✓	↗	✓	✓	↗	[59]	
<i>Pyrococcus furiosus</i>	KÖTL	Ana	BY	BY	+	10	-	BY	✓	BY	BY	BY	BY	↗	[47]	
<i>Thiomonas perometabolis</i>	ÖTL	Ae	30-100	BY	-	30	%33,8 ²	BY	✓	BY	BY	BY	BY	↗	[60]	

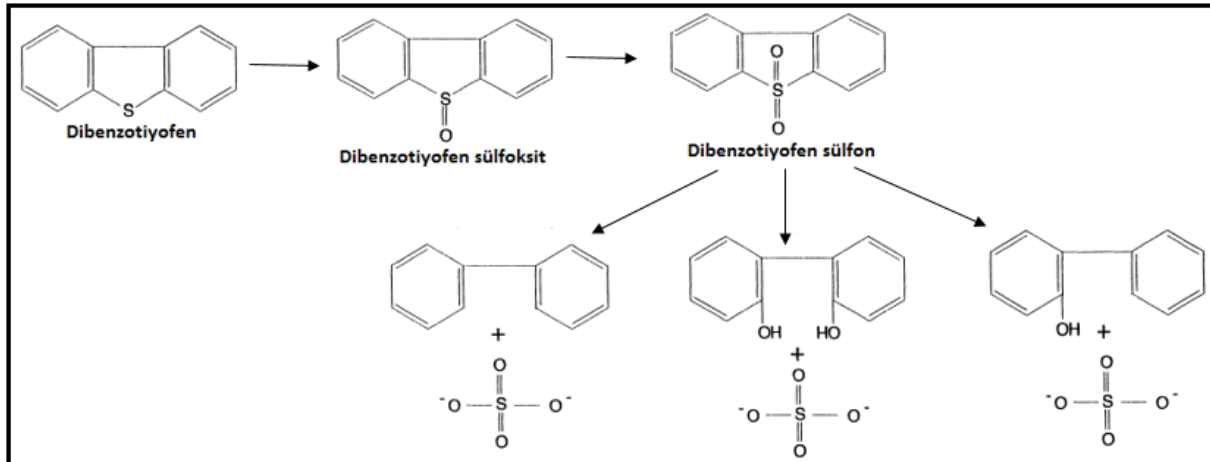
¹ PK: Pulverize Kauçuk, ÖTL: Öğütülmüş Araç Lastiği, ALK: Atık Lateks Kauçuğu, KÖTL: Kroyojenik olarak öğütülmüş araç lastiği, Ö-NR: Öğütülmüş doğal kauçuk (NR), Ö-SBR: Öğütülmüş stiren bütadien kauçuk (SBR), Ö-IR: Öğütülmüş IR, G-NR: Granül NR, BY: Bilgi Yok, +:Yapılmış, -:Yapılmamış, Ae: Aerobik, Ana: Anaerobik

² Yüzeyde gerçekleşen desülfürizasyon, ³ Toplam gerçekleşen desülfürizasyon

⁴ Sülfat konsantrasyonundaki artış kauçuk içeriğinden bağımsız olarak devulkanizasyon ortamında ölçülmüştür.

⁵ ‘Mekanik özelliklerde değişim’ bilgisi, biyo-devulkanizasyon yapılmış ve yapılmamış kauçuk numunelerinin, yeni hazırlanan karışımlara belli oranlarda katılmasıyla elde edilen yeni kauçuk karışımının kopma anında uzama ve kopma mukavemeti değerlerinin karşılaştırılması ile gösterilmiştir.

Biyo-desülfürizasyon için kullanılabilir bir diğer yöntem olan kükürdün indirgenerek uzaklaştırılması kapsamında bilinen yalnızca bir çalışma yapılmıştır ^[47]. Bu çalışmada anaerobik kükürt indirgeyici arke olan *Pyrococcus furiosus* kullanılmış ve 10 gün sonunda mekanik özelliklerde iyileşme görülmüştür ^[47]. *Pyrococcus furiosus*’un çoğalması, ürettiği hidrojen nedeniyle önlenmektedir. Fakat bu durum, ortaya çıkan hidrojenin atık kauçuk içerisinde bulunan kükürt ile reaksiyona girmesiyle giderilmiştir. Böylece hem *Pyrococcus furiosus*’un çoğalması sağlanmış hem de atık kauçuk desülfürizasyonu gerçekleştirilmiştir ^[47]. Öte yandan, bu çalışmada, biyo-devulkanizasyonun ortamdaki hidrojen sülfür konsantrasyonundaki artışla (%2,5) tanımlanmış olması, diğer bir deyişle, desülfürizasyon oranının (toplam veya yüzeyde) belirlenmemiş olması bu çalışma sonuçlarının aerobik ortamda yapılan çalışmalarla karşılaştırılabilmesini engellemektedir. Bunun yanında, anaerobik ortamda desülfürizasyon çalışmaları kapsamında birçok bilinmeyen olup, mikroorganizma türü, sıcaklık, pH, detoksifikasyon ve bekleme süresi gibi faktörlerin desülfürizasyona etkisinin araştırılması gerekmektedir.



Şekil 3. Dibenzotiyofen (DBT) için önerilen ‘4S’ desülfürizasyon mekanizması ^[64]

Biyo-devulkanizasyon çalışmaları mikroorganizmaların kauçuğun en dış yüzeyinden 2-10 µm içeriye kadar nüfuz edebildiklerini göstermektedir ^[11,13,46,51,57]. Biyo-devulkanizasyonun yüzeyde gerçekleşmesi, mikroorganizmaların kauçuk yüzeyine tutunmalarını kolaylaştırmayı hedefleyen çalışmalar yapılmasına da yol açmıştır. Bu çalışmalarda, lipofil yapıdaki atık kauçukların hidrofilik mikroorganizmalar tarafından biyo-devulkanizasyonu için yüzey aktif maddelerin önemine vurgu yapılmıştır. Yüzey aktif maddeleri, atık kauçuk ve mikroorganizmaların temas ihtimalini artırarak devulkanizasyonu olumlu etkilemektedir ^[11,54].

Mikroorganizmaların biyo-devulkanizasyonda etkisini artırmak için kauçuğun öncesinde öğütülerek küçük ebatlara getirilmesi gerekmektedir. Biyo-devulkanizasyon ortamının ve çevresel şartların optimizasyonu için Taguchi metodunun kullanıldığı bir çalışmada, öğütülmüş kauçuğun ebatlarının en önemli faktör olarak ortaya çıkması da ön işlem olarak öğütmenin gerekliliğini ortaya koymaktadır ^[36]. Ancak öğütme prosesinin yüksek maliyeti, atık kauçuğun çok küçük ebatlarda öğütülmesine engeldir. Biyo-devulkanizasyon çalışmalarının çoğunluğunda kullanılan öğütülmüş kauçuk ölçülerinin 74-500 µm arasında değiştiği görülmektedir ^[11,46,47,51,54-56,58-60,65,66].

Biyo-devulkanizasyon için kullanılan mikroorganizmalar, kauçuk içerisinde kullanılan katkı maddelerine ve öğütülmüş kauçuğa tutunan farklı türdeki mikroorganizmalara karşı hassastır. Mikroorganizmalar için toksik olan bu katkı maddelerinin ve/veya farklı türdeki mikroorganizmaların detoksifikasyon ile yüzeyden giderilmesiyle, devulkanizasyonu gerçekleştirecek mikroorganizmaların inhibisyonu engellenir. Birçok çalışmada öğütülmüş kauçuk hacimce % 75 etanol içeren solüsyonda 24-72 saat aralığında bekletilerek detoksifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir [11,12,13,52,53,55-59]. Etanol kullanılarak yapılan detoksifikasyon işleminin çevre dostu bir geri dönüşüm uygulaması olmaması sebebiyle atık kauçuğun mikrobiyal detoksifikasyonu konusunda da çalışma yapılmıştır. 15 farklı tür ahşap çürüten mantar (wood-rotting fungi) kullanılarak yapılan çalışmada olumlu sonuçlar alınsa da biyo-devulkanizasyon çalışmalarında uygulamasına rastlanmamıştır [67].

Biyo-devulkanizasyon çalışmalarında, kükürt çapraz bağlarının ana zincire zarar vermeden seçici olarak parçalanmasını sağlayacak mikroorganizmaların seçimi önem arz etmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde *Thiobacillus ferrooxidans*, *Gordonia amicalisa* ve *Sphingomonas sp.* kullanılarak yapılan bazı çalışmalarda C-C ve C=C ana zincirinde kopmalar olduğu tespit edilmiştir [53,57-59]. S bağlarındaki azalmaya rağmen ana zincirin zarar görmesi veya kauçuğun degrade edilmesi istenmeyen bir durumdur ve bu çalışmaların sonuçları geri kazanım uygulaması için olumsuz olarak tanımlanmaktadır.

Biyo-devulkanizasyon çalışmalarında kullanılan mikroorganizmalar için seçilen besiyer ortam da önemlidir. *Acidithiobacillus ferrooxidans YT-1* kullanılarak yapılan çalışmada besiyer ortam içerisinde bulunan Fe^{+2} konsantrasyonunun devulkanizasyona etkisi araştırılmış; 2,78g/L'den 11,1g/L'ye artan Fe^{+2} konsantrasyonunun mikroorganizmaların miktarını artırdığı ve kauçuğun kükürt içeriğini azalttığı gösterilmiştir [52].

Biyo-devulkanizasyon için genellikle daldırma ile büyütme metodu (submerged cultivation method) kullanılmaktadır. Ancak bu yöntem kullanılan besiyer miktarı fazla olduğu için maliyetlidir. Maliyeti azaltmak için yarı daldırma ile büyütme metodu (half- submerged cultivation method) geliştirilmiştir. Bu yöntemde, birim besiyer ile devulkanize edilebilen atık kauçuk miktarının daha fazla olması ve karıştırmaya gerek duyulmaması nedeniyle maliyetin daha az olduğu belirlenmiştir. Ayrıca her iki yöntem kullanılarak devulkanize edilmiş atık lateks kauçukları ile SBR kauçuğunun oluşturduğu kompozitlerin mekanik özellikleri kıyaslanmış ve yarı daldırma ile büyütme metodu kullanılarak yapılan devulkanizasyon işleminin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [12].

Biyo-devulkanize edilmiş lastiğin yeni yapılacak karışımlara ilave edilmesinin mekanik özelliklere olan etkisi Tablo 2'de verilmiştir. Burada, mekanik özelliklerde artış ifadesi ile biyo-devulkanize edilmiş atık lastiğin (BDAL) mekanik özelliklerinin (kopma uzaması ve çekme mukavemeti), hiçbir ön işleme tabi tutulmamış atık lastik (AL) numunelerine kıyasla daha iyi olduğu anlatılmaktadır. Mekanik özelliklerde artış gözlenen çalışmalarda, BDAL'in 2,5-40 phr (Parts per Hundred Rubber) gibi geniş bir oran aralığında yeni yapılan karışımlara ilave edildiği görülmektedir [11-13,47,52-56,58-60]. Üretilecek yeni karışım doğal kauçuk ise karışım oranı arttıkça mekanik özelliklerin hem BDAL hem de AL için gerilediği fakat biyodevulkanize lastiğin tüm karışım oranlarında göreceli olarak daha iyi sonuç verdiği gözlenmektedir. Üretilecek yeni karışım SBR (stiren bütadien kauçuk) olduğunda ise karışım oranı arttıkça mekanik özelliklerin SBR'ye kıyasla artabildiği gözlenmiştir [58,59]. Sonuç olarak, biyo-devulkanize lastiğin kullanımı hiçbir ön işleme tabi tutulmamış atık lastiğin kullanımına kıyasla mekanik özelliklerdeki iyileşme sebebiyle avantajlıdır. Ancak optimum karışım oranının belirlenebilmesi için nihai ürünün, hangi amaç için kullanılacağı ve istenen mekanik özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca, biyo-devulkanizasyonda kullanılan mikroorganizma türlerinin ve ortam koşullarının mekanik özellikleri nasıl etkileyeceği de araştırılmalıdır. Örneğin, *Gordonia sp.*, *Sphingomonas sp.* ve bunların konsorsiyumu (%50 *Gordonia sp.* + %50 *Sphingomonas sp.*) ile biyo-devulkanize edilen lastik 20 phr oranında yeni karışıma ilave edilmiş, en iyi mekanik özelliklerin mikrobiyal konsorsiyumla sağlandığı görülmüştür [13]. Bu sonuç saf kültür yerine farklı tür mikroorganizmaların oluşturacağı bir konsorsiyumun daha iyi sonuçlar verebileceğini de göstermektedir.

Bredberg vd. [47] yaptıkları çalışmada kauçuğun desülfürizasyonunun 3 farklı yolla analiz edilebildiğini ortaya koymuştur. Bunlar; ortamdaki kükürt içeren ürün (sülfat, hidrojen sülfür) miktarında artış, kauçuk yüzeyindeki kükürt miktarında azalma ve biyo-desülfürizasyon yapılmış kauçuk içeren

malzemenin özelliklerinde meydana gelen değişim olarak sıralanmaktadır. Desülfürizasyonun, mikrobiyal olarak parçalanması ile gerçekleştirildiğini kanıtlayan Sato vd. ^[50]'nin çalışmasında ise S-C, S-S, S-O bağlarındaki değişim ve *cis*-mono, *trans*-mono, *cis*-poli, and *trans*-polisülfür bağlarındaki değişimler incelenmiştir. Desülfürizasyonun gerçekleştiğini belirlemeyi sağlayan bu yöntemler sayesinde biyo-devulkanizasyon işleminin etkinliğini hesaplamak mümkün olabilmektedir. Ayrıca bu tarz çalışmalar elde edilecek devulkanize kauçuğun yeni karışımlara hangi oranlarda karıştırılabileceği konusunda yol göstermektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Atık lastiklerin yönetimi konusunda son yıllarda geliştirilen teknolojiler incelendiğinde, devulkanizasyon yönteminin sınırlı kaynaklarımızın optimum bir şekilde kullanılmasında çok önemli bir yere sahip olduğu görülmektedir. Devulkanizasyon konusunda birçok yeni teknoloji geliştirilmiş olmasına rağmen genel olarak yüksek enerji maliyetleri ve hassas prosesler olmaları günümüzde yaygın olarak kullanılmalarının önünde büyük engel teşkil etmektedir. Devulkanizasyon teknikleri incelendiğinde biyo-devulkanizasyon diğer yöntemlere nazaran çevre dostu olması ve daha az maliyetli olması ile ön plana çıkmaktadır.

Biyo-devulkanizasyon yönteminin, tüm geri dönüşüm/kazanım teknikleri düşünüldüğünde birçok artı özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Bunlar;

- Daha az maliyetli olması,
- Enerji tüketimi çok az olan çevre dostu bir yöntem olması,
- Kauçuk ana zincirine zarar vermeden kükürt çapraz bağlarının seçici olarak parçalanabilmesi,
- Devulkanize kauçuğun yeni yapılacak karışımlara belirli oranda katılması ile hammadde tüketiminin ve karışım maliyetinin azaltılması,
- Tamamı yurtdışından ithal edilen hammadde tüketiminin azaltılarak dış ticaret açığının azaltılmasına yardımcı olması,
- Atık lastiğin enerji kazanımı amacıyla kullanılmasının önüne geçilerek çevre ve insan sağlığına zararlı ve küresel ısınmaya neden olan emisyonların salınımının engellenmesi ve
- Yeni bir iş kolu oluşturularak istihdam sağlanması olarak sıralanabilir.

Ancak bu yöntemin bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar;

- Mikroorganizmalar için uygun ortam şartlarının ayarlanmasında yaşanacak zorluklar,
- Mikroorganizmalar ile gerçekleştirilecek devulkanizasyon işleminin diğer yöntemlere göre daha uzun sürmesi ve
- Sürekli üretim yönteminin tasarımı ve işletiminin güç olması olarak sıralanabilir.

Biyo-devulkanizasyon konusunda yapılan çalışmalar henüz yaygın olmamakla birlikte, bu araştırmaların sonuçları umut vadetmektedir. Bu yöntemde birçok farklı mikroorganizma türü ile çalışılabilmektedir; fakat genellikle kükürt oksitleyici mikroorganizmaların kullanıldığı belirlenmiştir. Bilindiği kadarıyla, kükürdü indirgeyerek uzaklaştırmak için kullanılan mikroorganizmalarla gerçekleştirilen yalnızca bir çalışma bulunmaktadır ^[47]. Dolayısıyla, anaerobik ortamda biyo-devulkanizasyon konusunda birçok bilinmeyen olup, mikroorganizma türü, sıcaklık, pH, detoksifikasyon ve bekletme süresi gibi faktörlerin desülfürizasyona / biyo-devulkanizasyona etkisinin araştırılması ve optimizasyonu önemlidir. Ayrıca aerobik ortamda yapılan çalışmalarda çözünmüş oksijen konsantrasyonu ve oksijen akış hızı gibi faktörlerin desülfürizasyonu nasıl etkilediği araştırılmalıdır. Atık lastiklerin geri kazanımındaki olası avantajları dikkate alındığında, biyo-devulkanizasyon yönteminin ayrıntılı olarak araştırılması ve işletim koşullarının optimizasyonu büyük ölçekli uygulamalar için gerekli olan bilgi birikiminin sağlanmasında kritik bir öneme sahip olacaktır.

Biyo-devulkanize olmuş atık lastiğin yeni hazırlanan lastik karışımlarında belirli oranlarda kullanılması lastik sanayisinin sürdürülebilirliği açısından önem arz etmektedir. Yeni yapılacak karışımlarda hangi oranlarda devulkanize kauçuk kullanılabileceği, gerçekleştirilen devulkanizasyon

verimine göre değişiklik gösterecektir. Optimum karışım oranının belirlenebilmesi için nihai ürünün, hangi amaç için kullanılacağı ve istenen mekanik özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca, biyodevulkanizasyonda kullanılan mikroorganizma türlerinin ve ortam koşullarının mekanik özellikleri nasıl etkileyeceği de araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Ahmed, R., van de Klundert, A., & Lardinois, I. (1996). Rubber Waste Options for Small-scale Resource Recovery Urban Solid Waste Series 3. Netherlands: WASTE.
- [2] Holst, O., Stenberg, B., & Christiansson, M. (1998). Biotechnological possibilities for waste tyre-rubber treatment. *Biodegradation*, 9(3-4), 301-310.
- [3] Simpson, R. B. (Ed.). (2002). Rubber basics. iSmithers Rapra Publishing.
- [4] Morawetz, H. (2000). History of rubber research. *Rubber chemistry and technology*, 73(3), 405-426.
- [5] Imbernon, L., & Norvez, S. (2016). From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle. *European Polymer Journal*, 82, 347-376.
- [6] Akiba, M., & Hashim, A. S. (1997). Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in polymer science*, 22(3), 475-521.
- [7] Malaysian Rubber Board. (n.d.). Consumption of natural and synthetic rubber worldwide from 1990 to 2018 (in 1,000 metric tons). In Statista - The Statistics Portal, web sayfası: <https://www.statista.com/statistics/275399/world-consumption-of-natural-and-synthetic-caoutchouc/>, erişim tarihi: 28.08.2018.
- [8] Karağaç, B., Kalkan, M. E., & Deniz, V. (2017). End of life tyre management: Turkey case. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19(1), 577-584.
- [9] Asaro, L., Gratton, M., Seghar, S., & Hocine, N. A. (2018). Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*, 133, 250-262.
- [10] WBCSD 2018 - World Business Council For Sustainable Development. Global ELT Management – A global state of knowledge on collection rates, recovery routes, and management methods, web sayfası: https://docs.wbcsd.org/2018/02/TIP/WBCSD_ELt_management_State_of_Knowledge_Report.pdf, erişim tarihi: 27.08.2018.
- [11] Hu, M., Zhao, S., Li, C., Wang, B., Yao, C., & Wang, Y. (2014). The influence of different Tween surfactants on biodesulfurization of ground tire rubber by *Sphingomonas sp.* *Polymer Degradation and Stability*, 107, 91-97.
- [12] Yao, C., Zhao, S., Hu, M., Wang, B., & Zhang, L. (2014). Half-submerged cultivation method for the microbial desulfurization of waste latex rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(21).
- [13] Cui, X., Zhao, S., & Wang, B. (2016). Microbial desulfurization for ground tire rubber by mixed consortium-Sphingomonas sp. and Gordonia sp. *Polymer Degradation and Stability*, 128, 165-171.
- [14] European Commission [EC], (2018). Commission notice on technical guidance on the classification of waste (2018/C 124/01), web sayfası: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52018XC0409%2801%29>, erişim tarihi: 01.08.2018.
- [15] Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin (ÖTL) Kontrolü Yönetmeliği, 2006, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- [16] European Commission. (1999). Directive 1999/31/EC on the landfill of waste. *Off J Eur Union L*, 182, 1-19.
- [17] ETRMA 2018 – European Tyre & Rubber Manufacturers' Association (Belgium). ELT management in Europe, web sayfası: <http://www.etrma.org/tyres/ELTs/ELT-management>, erişim tarihi: 30.07.2018.
- [18] Adhikari, B., De, D., & Maiti, S. (2000). Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in polymer science*, 25(7), 909-948.
- [19] Downard, J., Singh, A., Bullard, R., Jayarathne, T., Rathnayake, C. M., Simmons, D. L., Wels, B. R., Spak, S. N., Peters, T., Beardslay, D., Stanier, C. O. (2015). Uncontrolled combustion of shredded tires in a landfill–Part 1: Characterization of gaseous and particulate emissions. *Atmospheric Environment*, 104, 195-204.

- [20] Amari, T., Themelis, N. J., & Wernick, I. K. (1999). Resource recovery from used rubber tires. *Resources Policy*, 25(3), 179-188.
- [21] Myhre, M., & MacKillop, D. A. (2002). Rubber recycling. *Rubber Chemistry and Technology*, 75(3), 429-474.
- [22] Isayev, A. I. (2013). Recycling of rubbers. *The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)* (pp. 697-764).
- [23] Sienkiewicz, M., Kucinska-Lipka, J., Janik, H., & Balas, A. (2012). Progress in used tyres management in the European Union: a review. *Waste Management*, 32(10), 1742-1751.
- [24] Ulusal geri dönüşüm strateji belgesi ve eylem planı 2014-2017 (2014, 30 Aralık) Resmi Gazete (Sayı: 29221 (Mükerrer)). Web sayfası: <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2014/12/20141230m1-12-1.pdf>, erişim tarihi: 08.01.2019
- [25] Atık Yönetimi Yönetmeliği (2015, 2 Nisan) Resmi Gazete (Sayı: 29314) Web sayfası: <http://www.resmigazete.gov.tr/main.aspx?home=http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/04/20150402.htm/20150402.htm&main=http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/04/20150402.htm>, erişim tarihi: 08.01.2019
- [26] Sutanto, P., Picchioni, F., Janssen, L. P. B. M., Dijkhuis, K. A. J., Dierkes, W. K., & Noordermeer, J. W. (2006). State of the art: Recycling of EPDM rubber vulcanizates. *International polymer processing*, 21(2), 211-217.
- [27] Jang, J. W., Yoo, T. S., Oh, J. H., & Iwasaki, I. (1998). Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea. *Resources, conservation and recycling*, 22(1-2), 1-14.
- [28] Florida Department of Environmental Protection. Osborne Reef Waste Tire Removal Project, 2016, web sayfası: <https://floridadep.gov/waste/permitting-compliance-assistance/content/osborne-reef-waste-tire-removal-project>, erişim tarihi: 13.08.2018.
- [29] Myhre, M., Saiwari, S., Dierkes, W., & Noordermeer, J. (2012). Rubber recycling: chemistry, processing, and applications. *Rubber chemistry and technology*, 85(3), 408-449.
- [30] Pérez, G., Vila, A., Rincón, L., Solé, C., & Cabeza, L. F. (2012). Use of rubber crumbs as drainage layer in green roofs as potential energy improvement material. *Applied Energy*, 97, 347-354.
- [31] Dijkhuis, K. A. J. (2008). Recycling of vulcanized EPDM-rubber: mechanistic studies into the development of a continuous process using amines as devulcanization aids.
- [32] Zefeng, W., Yong, K., Zhao, W., & Yi, C. (2018). Recycling waste tire rubber by water jet pulverization: powder characteristics and reinforcing performance in natural rubber composites. *Journal of Polymer Engineering*, 38(1), 51-62.
- [33] Reschner, K. (2008). Scrap Tire Recycling-A Summary of Prevalent Disposal and Recycling Methods. web sayfası: www.entire-engineering.de/Scrap_Tire_Recycling.pdf. erişim tarihi: 03.09.2018
- [34] Lettieri, P., & Al-Salem, S. M. (2011). Thermochemical treatment of plastic solid waste. In *Waste* (pp. 233-242).
- [35] Oh, M. S. (n.d.). Scrap Tire Liquefaction: Effect of Reaction Time and Temperature, web sayfası: https://www.cheric.org/proceeding_disk/kiche1998s/f-15.doc, erişim tarihi: 03.09.2018
- [36] Ghavipankeh, F., Rad, Z. Z., & Pazouki, M. (2018). Devulcanization of Ground Tires by Different Strains of Bacteria: Optimization of Culture Condition by Taguchi Method. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-8.
- [37] Rajan, V. V. (2005). Devulcanisation of NR Based Latex Products for Tyre Applications; Comparative investigation of different devulcanisation agents in terms of efficiency and reaction mechanism Enschede: Universiteit Twente
- [38] Lloyd, C. A. (2004). Evaluation of waste tire devulcanization technologies. *California Environmental Protection Agency*, C, 2, 4.
- [39] Sabzekar, M., Chenar, M. P., Mortazavi, S. M., Kariminejad, M., Asadi, S., & Zohuri, G. (2015). Influence of process variables on chemical devulcanization of sulfur-cured natural rubber. *Polymer degradation and stability*, 118, 88-95.

- [40] Aoudia, K., Azem, S., Hocine, N. A., Gratton, M., Pettarin, V., & Seghar, S. (2017). Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste Management*, 60, 471-481.
- [41] Isayev, A. I., Yushanov, S. P., & Chen, J. (1996). Ultrasonic devulcanization of rubber vulcanizates. I. Process model. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(5), 803-813.
- [42] Edwards, D. W. (2016). Comparison of the technical and economic feasibility of devulcanisation processes for recycling waste tyres in South Africa (Doctoral dissertation, Stellenbosch: Stellenbosch University).
- [43] Isayev, A. I., Liang, T., & Lewis, T. M. (2014). Effect of particle size on ultrasonic devulcanization of tire rubber in twin-screw extruder. *Rubber Chemistry and Technology*, 87(1), 86-102.
- [44] Diaz, R., Colomines, G., Peuvrel-Disdier, E., & Deterre, R. (2018). Thermo-mechanical recycling of rubber: Relationship between material properties and specific mechanical energy. *Journal of Materials Processing Technology*, 252, 454 - 468.
- [45] Mangili, I., Collina, E., Anzano, M., Pitea, D., & Lasagni, M. (2014). Characterization and supercritical CO₂ devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization process on reclaimed material. *Polymer degradation and stability*, 102, 15-24.
- [46] Romine, R. A., & Romine, M. F. (1998). Rubbercycle: a bioprocess for surface modification of waste tyre rubber. *Polymer degradation and stability*, 59(1-3), 353-358.
- [47] Bredberg, K., Persson, J., Christiansson, M., Stenberg, B., & Holst, O. (2001). Anaerobic desulfurization of ground rubber with the thermophilic archaeon *Pyrococcus furiosus*—a new method for rubber recycling. *Applied microbiology and biotechnology*, 55(1), 43-48.
- [48] Thaysen, A. C., Bunker, H. J., & Adams, M. E. (1945). 'Rubber Acid'Damage in Fire Hoses. *Nature*, 155(3933), 322.
- [49] Torma, A. E., & Raghavan, D. (1990). Biodesulfurization of rubber materials (No. EGG-M-90382; CONF-901194-11). EG and G Idaho, Inc., Idaho Falls, ID (USA).
- [50] Sato, S., Honda, Y., Kuwahara, M., Kishimoto, H., Yagi, N., Muraoka, K., & Watanabe, T. (2004). Microbial scission of sulfide linkages in vulcanized natural rubber by a white rot basidiomycete, *ceriporiopsis s ubvermispota*. *Biomacromolecules*, 5(2), 511-515.
- [51] Chritiansson, M., Stenberg, B., Wallenberg, L. R., & Holst, O. (1998). Reduction of surface sulphur upon microbial devulcanization of rubber materials. *Biotechnology letters*, 20(7), 637-642.
- [52] Li, Y., Zhao, S., Zhang, L., Wang, Y., & Yu, W. (2013). The effect of different Fe²⁺ concentrations in culture media on the recycling of ground tyre rubber by *Acidithiobacillus ferrooxidans* YT-1. *Annals of microbiology*, 63(1), 315-321.
- [53] Li, Y., Zhao, S., & Wang, Y. (2011). Microbial desulfurization of ground tire rubber by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Polymer Degradation and Stability*, 96(9), 1662-1668.
- [54] Yao, C., Zhao, S., Wang, Y., Wang, B., Wei, M., & Hu, M. (2013). Microbial desulfurization of waste latex rubber with *Alicyclobacillus* sp. *Polymer degradation and stability*, 98(9), 1724-1730.
- [55] Li, Y., Zhao, S., & Wang, Y. (2012a). Improvement of the properties of natural rubber/ground tire rubber composites through biological desulfurization of GTR. *Journal of Polymer Research*, 19(5), 9864.
- [56] Jiang, G., Zhao, S., Luo, J., Wang, Y., Yu, W., & Zhang, C. (2010). Microbial desulfurization for NR ground rubber by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2768-2774.
- [57] Hu, M., Zhao, S., Li, C., Wang, B., Fu, Y., & Wang, Y. (2016). Biodesulfurization of vulcanized rubber by enzymes induced from *Gordonia amicalisa*. *Polymer Degradation and Stability*, 128, 8-14.
- [58] Jiang, G., Zhao, S., Li, W., Luo, J., Wang, Y., Zhou, Q., & Zhang, C. (2011). Microbial desulfurization of SBR ground rubber by *Sphingomonas* sp. and its utilization as filler in NR compounds. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(12), 2344-2351.
- [59] Li, Y., Zhao, S., & Wang, Y. (2012b). Microbial desulfurization of ground tire rubber by *Sphingomonas* sp.: a novel technology for crumb rubber composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(2), 372-380.

- [60] Kim, J. K., & Park, J. W. (1999). The biological and chemical desulfurization of crumb rubber for the rubber compounding. *Journal of applied polymer science*, 72(12), 1543-1549.
- [61] Kargi, F., & Robinson, J. M. (1984). Microbial oxidation of dibenzothiophene by the thermophilic organism *Sulfolobus acidocaldarius*. *Biotechnology and bioengineering*, 26(7), 687-690.
- [62] Monticello, D. J., & Finnerty, W. R. (1985). Microbial desulfurization of fossil fuels. *Annual Reviews in Microbiology*, 39(1), 371-389.
- [63] Krawiec, S. (1990). Bacterial desulfurization of thiophenes: screening techniques and some speculations regarding the biochemical and genetic bases. *Developments in industrial microbiology*, 31, 103-114.
- [64] Romine, R. A., & Snowden-Swan, L. (1993). Chemi-microbial processing of waste tire rubber: A project overview (No. PNL-SA--23361). Pacific Northwest Lab..
- [65] Tatangelo, V., Mangili, I., Caracino, P., Anzano, M., Najmi, Z., Bestetti, G., Collina, E., Franzetti, A., & Lasagni, M. (2016). Biological devulcanization of ground natural rubber by *Gordonia desulfuricans* DSM 44462T strain. *Applied microbiology and biotechnology*, 100(20), 8931-8942.
- [66] Allan, K. M. (2018). The microbial devulcanisation of waste ground tyre rubber using acidophilic microorganisms (Doctoral dissertation, Stellenbosch: Stellenbosch University).
- [67] Bredberg, K., Andersson, B. E., Landfors, E., & Holst, O. (2002). Microbial detoxification of waste rubber material by wood-rotting fungi. *Bioresource Technology*, 83(3), 221-224.