

Bakteriyel selüloz ve boraks katkılı atık gazete kağıtlarının termal ve optik özelliklerinin incelenmesi

Investigation of thermal and optical properties of waste newspaper with bacterial cellulose and borax additives

Evren ERSOY KALYONCU¹

Emrah PEŞMAN²

¹ Karadeniz Teknik Üniversitesi, Arsin
Meslek Yüksekokulu, Trabzon

² Artvin Çoruh Üniversitesi, Orman Fakültesi, Artvin

Sorumlu yazar (Corresponding author)

Evren ERSOY KALYONCU
eersoy@ktu.edu.tr

Geliş tarihi (Received)

23.03.2022

Kabul Tarihi (Accepted)

22.04.2022

Sorumlu editör (Corresponding editor)

Samet DEMİREL
sdemirel@ktu.edu.tr

Atıf (To cite this article): Ersoy Kalyoncu, E. & Peşman, E. (2022). Bakteriyel selüloz ve boraks katkılı atık gazete kağıtlarının termal ve optik özelliklerinin incelenmesi. Ormanlık Araştırma Dergisi, Karok 2021, 229-237. DOI: 10.17568/ogmoad.1092226



Creative Commons Atıf -
Türetilmez 4.0 Uluslararası
Lisansı ile lisanslanmıştır.

Öz

Bu çalışmada geri dönüştürülmüş atık gazete kağıtlarından üretilmiş kağıtlara katkı maddesi olarak bakteriyel selüloz (BS) ilavesinin ve kağıdın yanma özelliğini geciktirmek amacıyla boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) uygulamasının, üretilen kağıtların termal ve optik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Boraks uygulaması için daldırma yöntemi seçilmiş olup karşılaştırma yapabilmek için üretim esnasında boraks ilavesi de çalışılmıştır. Kağıtların yanma karakteristikleri ve kinetiğini belirlemek için termal özellikleri belirlenmiştir. Optik özellikleri için parlaklık, sarılık ve renk değerleri (L^* , a^* , b^*) belirlenmiştir. TGA verileri değerlendirildiğinde daldırma yöntemi ile boraks uygulaması sonucu dönüm noktası sıcaklığının $377,53^\circ\text{C}$ 'den $335,55^\circ\text{C}$ 'ye düştüğü, sadece BS katkısı ile $379,53^\circ\text{C}$ 'ye bir miktar artış gösterdiği tespit edilmiştir. BS katkılı kağıtların daldırma yöntemi ile boraks uygulaması sonucunda dönüm noktası sıcaklığının $334,24^\circ\text{C}$ 'ye düştüğü ve %44,03 oranı ile diğer örnekler göre en yüksek 590°C deki kalıntı miktarı verdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak daldırma yöntemi ile boraks uygulaması yapılan BS katkılı kağıtların termal dayanımlarının diğerlerine göre daha iyi olduğu, BS ve boraksın kağıdın yanması sırasında kalori oluşumunu azalttığı dolayısıyla yanmayı hızlı bir şekilde sonlandırdığı, optik özellikler açısından BS katkısının ve boraks uygulamasının kağıdın parlaklık değerini azalttığı, sarılık değerini arttırdığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık gazete kağıdı, bakteriyel selüloz, boraks pentahidrat, termogravimetrik analiz, optik özellikler

Abstract

In this study, the effects of bacterial cellulose (BC) and the borax pentahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), which was applied to retard the burning property of the paper, additives as reinforcement to the recycled waste newspaper were investigated, on the thermal and optical properties of the produced papers. The immersed method was chosen for the borax application, and the addition of borax during production was also studied to make a comparison. In order to determine the burning characteristics and kinetics of the papers, their thermal properties were detected. Brightness, yellowness, and color values (L^* , a^* , b^*) were determined for optical properties. When the TGA data were evaluated, it was determined that the inflection point temperature decreased from 377.53°C to 335.55°C as a result of borax application with the immersion method, and it increased slightly to 379.53°C with only BS additive. The results of the borax application of BS reinforced papers by the immersion method showed that the inflection point temperature decreased to 334.24°C , and it had the highest residual amount at 590°C with a rate of 44.03% compared to the other samples. As a result, the thermal resistance of BS reinforced papers with borax application with the immersed method is better than the other samples. BS and borax reduce the formation of calories during the burning of the paper; thus, this ends the burning quickly. In terms of optical properties, it was found that BS reinforcement and borax application reduce the brightness value and increase the yellowness of the paper.

Keywords: Waste newspaper, Bacterial cellulose, Borax pentahydrate, Thermogravimetric analysis, Optical properties

1. Giriş

Günümüzde teknolojik gelişmeler, hızla artan dünya nüfusu ve kentleşmeye bağlı olarak yaşam standartlarını arttırıcı çeşitli tüketim ürünlerin kullanımı yaygınlaşmakta ve atık miktarı da giderek artmaktadır. Atık miktarındaki artış çevre yükünü de oldukça arttırmaktadır. Çevre kirliliğinin önlenmesi, kaynakların ve doğanın sorumluluca kullanılması için atıkların geri kazanılarak değerlendirilmeleri ve ekonomiye yarar sağlayan birer kaynak durumuna getirilmeleri gerekmektedir (Curi, 1992).

Geri kazanılabilir katı atıkların en büyük oranını kağıtlar oluşturmaktadır. Orman kaynakları kâğıt üretimi ile ters orantılı olarak azalmaktadır (Karagözoğlu ve ark. 2009). En yaygın tüketim malzemelerinden olan kağıt için hammadde kaynaklarının yetersiz oluşu, çeşitli çevresel ve ekonomik kaygılar nedeniyle alternatif hammadde arayışları gündemdedir (McKinney, 1995). Atık kağıtlar, geri dönüştürülerek kağıt üretiminde yeniden kullanılması, özellikle sağladığı çevresel ve ekonomik avantajları nedeniyle oduna alternatif hammaddeler arasında ilk sırada yer almıştır (Diesen, 1998; Peşman, 2010).

Odun hammaddesinden bir ton kağıt üretimi için 2,4 ton odun, 440 ton su, 7600 kWh elektrik enerjisi gerekirken, atık kağıttan aynı miktarda kağıt üretimde 1,2 ton kullanılmış kağıt, 1,2 ton su, 2800 kWh elektrik enerjisi gerekmektedir (Bayrak ve ark. 2020). Atık kağıdın geri kazanma yolu ile kullanım oranı her geçen gün artmaktadır. Ülkemizde atık kağıtların geri dönüşümünü yapan birçok işletme vardır.

Son yıllarda biyoteknolojinin hızla ilerlemesi sonucu bitkiler olmadan da selüloz üretebilmenin üzerine çalışmalar yapılmış ve selüloz ürettiği bilinen bakteriler üzerinde yoğunlaşmıştır (Akoğlu ve ark., 2010). Bakteriler tarafından üretilen ve üstün özelliklere sahip bu alternatif selüloza bakteriyel selüloz (BS) adı verilmiştir (Bielecki ve ark., 2000). BS kimyasal bileşim ve lif yapısı bakımından doğal bitki kaynaklı selüloza oldukça benzemektedir (Gallegos ve ark., 2016) fakat benzersiz yapısal özellikler bakımından bitki kaynaklı selülozdan fark göstermektedir (Klemn ve ark. 2001; Fillat ve ark. 2018). Yüksek saflığı (Delmer, 1999), yüksek gerilime direnci, ultra ince ağ yapısı (Reiniati ve ark. 2017; Araújo ve ark. 2018), yüksek kristalen yapısı (Yamanaka ve Sugiyama, 2000; Keshk, 2014; Revin ve ark. 2018; Lin ve ark., 2014), yüksek sıvı emme ve absorplama kapasitesi (Saibuatong ve Phisalaphong, 2010; Araújo ve ark. 2018, Johnson ve Neogi, 1989), ince ve gözenekli yapıda

mikrofibrillere sahip olması (Chawla ve ark. 2009; Gayathry ve Gopaldaswamy, 2014), yüksek derecede polimerizasyonu (Dahman, 2009) ve yüksek elastikiyeti (Watanabe ve ark., 1998; Yamanaka ve Sugiyama, 2000) gibi bir çok üstün özellikleri ile bitki selülozundan fark göstermektedir.

BS, simbiyotik bakteri ve maya kültürü (SCOBY) konsorsiyumları kullanılarak ekonomik ve kolay çoğaltılabilen bir kültür yöntemi ile üretilmektedir (Dima ve ark. 2017; Kaminski ve ark. 2020). Bazı fonksiyonel içeceklerin (Kombucha veya Mançurya çayı) üretimi esnasında da bakteriyel selüloz oluşmaktadır (Ng ve ark., 2004). Kombucha çayı su, çay ve şeker karışımının SCOBY ile fermente edilmesi ile üretilen geleneksel bir içecektir (Dufresne ve Farnworth, 2000). Fermentasyon işlemi sırasında besi ortamı yüzeyinde, içecek ile tüketilmeyen ağı yapıda selüloz sentezlenir (Domskiene ve ark., 2019). Tüm olumlu özellikleri ve bir kültür ortamında fermentasyon yöntemi ile sentezlenebilmesi, tarımsal-endüstriyel atıkların büyüme ortamı olarak kullanılabilir ve dolayısıyla ekonomik olması (Shi ve ark., 2014) BS'ü çevre dostu polimerik bir malzeme olarak çeşitli endüstriyel alanlardaki uygulamalar için ilgi çekici bir hale gelmiştir (Shi ve ark., 2014).

Bilindiği gibi kağıt ve kağıttan üretilen ürünler çabuk tutuşur. Bu dezavantajına karşı yanma özelliklerinin geciktirilmesi için yangın geciktirici koruyucu bir takım kimyasallar kullanılması gerekmektedir. Yanıcı malzemelerin, erken tutuşmalarını önlemek ve yanmanın ilerlemesini derecesini azaltabilmek, alev geciktirici katkı maddelerinin ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. İlk defa 1820'de Joseph Louis Gay-Lussac, yangına karşı direnci artırmak için boraks ve amonyum fosfat ile muamele edilmesi önermiştir. En yaygın alev geciktirici kimyasallar amonyum fosfatlar, borik asit, çinko klorür, sodyum borat, boraks, amonyum sülfat, antimon oksit ve fosforik asittir (Kozlowski ve ark., 1995; Özdemir ve Tutuş, 2016).

Geniş uygulama alanına sahip bor, toksik olmayan, çevre dostu, yüksek sıcaklık ve aleve dayanıklı, gelişen sanayi ve ilerleyen teknolojiye uyumlu mineral kaynaklardan biridir (Aydın ve ark., 2016).

Günümüzde borlu bileşikler alev geciktirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kozlowski ve ark., 1995). Ticari amaçla üretilen özel bor bileşikleri mevcuttur. Boraks, bor madeninin en önemli rezervidir, rezerv bakımından dünyada en çok Türkiye'de bulunmaktadır. Dünya toplam bor rezervi sıralamasında 2020 yılı verilerine göre Türkiye %73'lük pay ile ilk sırada yer almaktadır (Eti Maden, 2020). Boraks, çok güç eriyen sert bir

malzemedir (Baysal, 1994). Neobor® olarak da bilinen, konsantre ürün olması nedeniyle nakil, ambalajlama ve depolama maliyeti bakımından avantajlı özellikleri bulunan boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan en yaygın sodyum borat bileşimidir. Boraks pentahidrat, selülozik malzemelerin yüzey tutuşmasını önleyici özelliğe sahip etkili bir alev geciktiricidir (Shen ve ark. 2010).

Bitkisel lifler, kağıt yapımında ana hammadde olarak yeri doldurulamaz bir role sahiptir ancak bazı özel kağıt türlerinde performans gereksinimlerini karşılamak için kağıt hamuruna çeşitli katkı maddeleri eklenmektedir (Yuan ve ark., 2016; Othman ve ark., 2015; Rantanen ve ark., 2015, Lee ve ark., 2016).

Bu çalışmada atık gazete kağıtlarının yeniden üretimi sırasında katkı maddesi olarak ilave edilen BS ile alev geciktirici olarak uygulanan boraks pentahidratın kağıtların termal ve optik özellikleri arasındaki etkileşimleri ve değişimlerini belirlemek amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Bu çalışmada lignoselülozik materyal olarak mekanik hamur bazlı baskısız atık gazete kağıdı, katkı maddesi olarak asetik asit bakterileri tarafından biyosentez yoluyla üretilen bakteriyel selüloz (BS) ve %10'luk boraks pentahidrat çözeltisi kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Atık gazete kağıtlarının yeniden hamurlaştırılması

Hamurlaştırma işlemi için baskısız atık gazete kağıtları yaklaşık 2,5 cm x 2,5 cm boyutlarında küçük parçalar haline getirildikten sonra liflerin serbest hale getirilmesi için 2 L kapasiteli laboratuvar tipi hamurlaştırıcıya (Pulper) aktarılmıştır. Her deneme için 100 gr tam kuru baskısız atık gazete kağıdı kullanılmıştır. Hamurlaştırıcının doldurma işlemi el ile yapılırken, sistemin ısıtma ve sıcaklık kontrolü ise dijital olarak yapılmıştır. Hamurlaştırıcıdaki konsantrasyon, hesaplanan miktarda sıcak musluk suyu ilavesi ile %15'e, sıcaklık 50 °C'ye ayarlandıktan sonra hamurlaştırıcıya koyulan kağıt örneklerinin işlem öncesi ıslanabilmesi için 5 dakika beklenilmiştir. Yeniden hamurlaştırma işlemi için hamurlaştırıcı 1000 rpm hızda 10 dakika süre ile çalıştırılmıştır. İşlem sırasında kolay şişme ve fibrilasyon için ağırlıkça %1 oranında NaOH ilave edilmiştir.

2.2.2. Bakteriyel selülozun hazırlanması

Bu çalışmada katkı maddesi olarak kullanılan BS, bir simbiyotik bakteri ve maya kültürü (SCOBY) kullanılarak elde edilmiştir. BS yetiştirmek için besi suyu ortamı oluşturulmuştur. Bunun için 1000 ml kaynamış su, 2 poşet siyah çay (4 gr) ve 200 g beyaz şeker (karbon kaynağı olarak) karıştırıldıktan sonra 25 °C'ye soğutulmuştur. Fermentasyon işlemi, %4-8 oranında asetik asit içerikli elma sirkelinin ve ticari tedarikçilerden temin edilen SCOBBY'nin eklenmesi ile başlatılmıştır. Fermentasyon periyodunun sonunda (15 gün) yüzeyde yaklaşık 1 cm kalınlığında elastik bir BS jel biyokütlesi elde edilmiştir. Üretilen BS, bakterilerden arındırmak için öncelikle alkol içerisine koyulmuş ve 40 dak. boyunca kaynatılmıştır. Daha sonra 0,1 M NaOH çözeltisine daldırılarak selüloz saflaştırılmasını sağlamak için iki kez 20'er dakika kaynatılmıştır. Son olarak pH 7'ye ulaşmaya kadar destile su ile yıkanmıştır.

2.2.3. Bakteriyel selüloz (BS) takviyesi

Üretilen BS homojenizatör (Silent Crusher Homogenizer, Heidolph, Schwabach, Almanya) yardımıyla 5 dakika boyunca 25000 rpm karıştırma hızında mekanik parçalaması sağlanarak disperse edilmiştir (Liflerin bireysel hale getirilecek şekilde karıştırılarak dağıtılması). Çoğu BS uygulamalarında BS'un tamamen disperse olması gerekmektedir (Gao ve ark., 2011). Bu sayede selüloz molekül zincirindeki hidroksil grupları açığa çıkarılarak bitki lifi ile bakteri lifi arasında hidrojen bağı oluşumu kolaylaştırılmıştır (Yuan ve ark., 2016). Disperse edilerek lifleri serbest hale getirilen BS, su ile karıştırılmış ve konsantrasyon hesabı yapılmıştır. Baskısız atık gazete kağıdından yeniden kağıt üretimi sırasında hazırlanan BS-su karışımından tam kuru life oranla %15 oranında BS katkısı yapılmıştır.

2.2.4. Test kağıtlarının yapımı

Test kağıtlarının yapılması için Rapid-Köthen test kağıdı makinasında, konsantrasyon ayarı yapılmış geri dönüştürülmüş atık gazete kağıdı hamurundan TAPPI T205 sp-02 (2002) standartına göre kontrol ve her bir uygulama için ayrı ayrı 10'ar adet test kağıtları yapılmıştır. Elde edilen test kağıtları TAPPI T 402 om-93 (1993) standardına göre sıcaklığı 23 ± 1 ve bağıl nemi 50 ± 1 olan klima odasında 24 saat kondisyonlanmıştır.

2.2.5. Boraks pentahidrat uygulaması

Boraks pentahidrat uygulaması, üretilen test kağıtlarının hazırlanan %10'luk boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

çözeltilisine daldırma yöntemi ile yapılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla üretim sırasında BS takviyesi sırasında %10 oranında boraks ilavesi ile de test kağıdı üretilmiştir.

2.2.6. Termal ve optik analizler

Yapılan bu çalışmada termal ve optik testler, aşağıda belirtilen örnekler için yapılmıştır.

- GDGK: Geri dönüştürülmüş gazete kağıdı
- BS: Bakteriyel selüloz
- GDGK+BORAKS(D): Daldırma yöntemi ile boraks uygulanmış geri dönüştürülmüş gazete kağıdı
- GDGK+%15BS: %15 Bakteriyel selüloz katkılı geri dönüştürülmüş gazete kağıdı
- GDGK+%15BS+BORAKS(D): Daldırma yöntemi ile boraks uygulanmış %15 bakteriyel selüloz katkılı geri dönüştürülmüş gazete kağıdı
- GDGK+%15BS+BORAKS(K): Üretim sırasında boraks ilavesi uygulanmış %15 bakteriyel selüloz katkılı geri dönüştürülmüş gazete kağıdı

Test örneklerinin termal özelliklerini belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) ve aynı cihaz üzerine konuşlu sensör vasıtasıyla diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi yapılmıştır. TGA incelenen maddelerin termokimyasal dönüşüm esnasında yarı kantitatif olarak ısı bozunma

süreçleri hakkında bilgi vermektedir (Aydıncak, 2012). Örnek ağırlığındaki değişim oranının, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Test kağıt örneklerinin termogravimetrik analizi (TGA), Perkin Elmer (Model STA 6000) marka termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak, oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar değişen sıcaklıklarda, 20 mL/dk nitrojen gazı akışı altında 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Örnekler 3-5 mg tartıldıktan sonra porselen kroze içerisine cihaza yerleştirilerek nitrojen altında analiz edilmiştir.

Çalışmada sonuçların daha ayrıntılı değerlendirilebilmesi için ağırlık değişiminin türev eğrileri oluşturulmuştur. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri, TGA ölçümleri ile simultane olarak aynı anda Perkin Elmer (Model STA 6000) cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm şartları simultane olduğu için TGA şartları ile aynıdır. Test kağıtlarının parlaklığı ISO/DIS 2470 standardına (2016) ve sarılığı ASTM E313 (2005) standardına uygun olacak şekilde ölçülmüştür. Renk değerleri (L^* , a^* , b^*) ise UV spektrofotometresi (Konica-Minolta, cm-2600d, Osaka, Japonya) ile TAPPI T527 om-13 (2013) standardına göre bir UV filtresi kullanılarak ölçülmüştür.

3. Bulgular

Tablo 1'de örneklerin TGA analizi sonucunda elde edilmiş veriler görülmektedir. Örneklerin optik özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo1. Örneklere ait TGA verilerin karşılaştırılması
Table1. Comparison of TGA data of samples

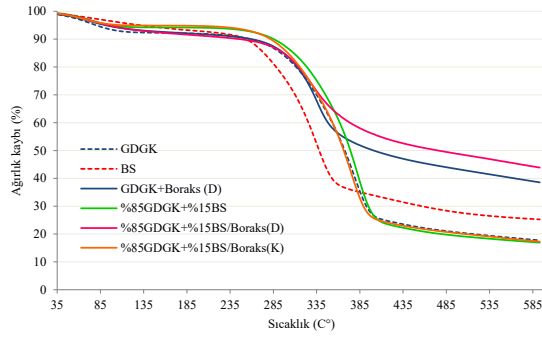
	Başl. sic. (°C)	Dönüm nokt. sic. (°C)	Son sic. (°C)	Delta Y (%)	590°C deki kalıntı miktar (%)
GDGK	325,83	377,53	396,16	65,665	17,826
BS	289,72	333,33	359,16	56,491	25,311
GDGK-Boraks(D)	305,24	335,55	356,94	37,366	38,707
%85GDGK+%15BS	334,54	379,55	399,09	70,920	16,980
%85GDGK+%15BS-Boraks(D)	304,35	334,24	360,06	30,341	44,025
%85GDGK+%15BS-Boraks(K)	321,05	377,82	393,01	69,382	17,361

Tablo 2. Örneklerin optik özellikleri
Table 2. Optical properties of samples

	L^*	a^*	b^*	ISO Parlaklığı (%)	Sarıklık (E313)	
GDGK	Ort.	82,19	0,62	11,00	50,88	22,55
	Std.S.	0,11	0,06	0,27	0,59	0,46
GDGK-Boraks (D)	Ort.	81,50	0,04	16,42	46,13	30,83
	Std.S.	0,22	0,05	0,43	0,66	0,14
%85 GDGK+%15BS	Ort.	81,46	0,82	11,30	49,25	24,47
	Std.S.	0,16	0,03	0,29	0,89	1,16
%85 GDGK+%15BS-Boraks (D)	Ort.	80,83	-0,11	16,93	44,41	32,64
	Std.S.	0,09	0,09	0,28	0,17	1,62
%85 GDGK+%15BS-Boraks (K)	Ort.	81,68	0,84	11,72	49,12	24,54
	Std.S.	0,17	0,04	0,31	0,60	0,64

4. Tartışma ve Sonuç

Test örneklerinin TGA sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Örneklerin TGA eğrileri incelendiğinde, tüm örnekler için oluşan ilk basamak ile ilk kütle kaybının 35-120 °C arasında olduğu görülmektedir. Test kağıdı örneklerinde bulunan rutubetin buharlaşması bu kütle kaybının nedeni olarak ifade edilir. Diğer bozunma basamağı yaklaşık 290-400 °C sıcaklık arasında oluşmuştur. Bu basamak örneklerin termal bozunmalarının başladığı piroliz basamağı olarak ifade edilebilir.

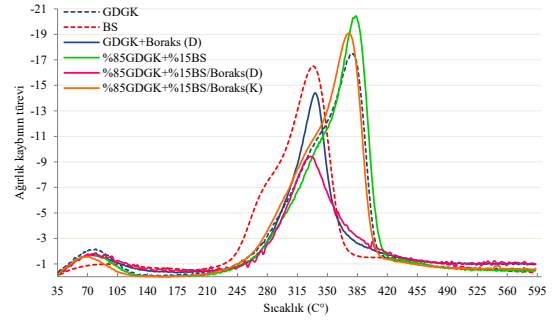


Şekil 1. Örneklerin TGA eğrileri
Figure 1. TGA curves of samples

BS'un ağırlık kaybının diğer örneklerden farklı olarak daha erken bir sıcaklık değerinde başlayıp yine erken bir sıcaklık değerinde bittiği Şekil 1'den görülmektedir. Ayrıca, GDGK, GDGK+%15BS ve GDGK+%15BS+BORAKS(K) test kağıtları için sıcaklığın etkisine bağlı olarak oluşan ağırlık kaybının benzer bir şekilde olup diğer örneklerden daha fazla olduğu da görülmektedir.

Bozunma sıcaklık aralıklarının belirlenmesi için ağırlık kaybının 1. dereceden türevinden yararlanılmaktadır. TGA sonuçlarına bağlı olarak türetilen ağırlık değişim türev eğrileri Şekil 2'de verilmiştir.

Örneklerin ağırlık kaybı türev eğrilerine ait pikler kıyaslandığında, test kağıdı üretimi sırasında ilave edilen boraksın kontrol örneğinden (GDGK) çok farklı sonuç göstermediği, daldırma yöntemi ile boraks uygulaması sonucu türev eğrisinin pik yüksekliğinin azaldığı görülmüştür. BS katkılı atık gazete kağıdına daldırma yöntemi ile boraks uygulamasına ait türev eğrisinin en düşük pik yüksekliği verdiği görülmektedir. Ayrıca GDGK, GDGK+%15BS, GDGK+%15BS+Boraks(K) test kağıtlarının yüksek sıcaklıkta; BS, GDGK+Boraks(D), GDGK+%15BS+Boraks(D) test kağıtlarının düşük sıcaklıkta bozunma göstererek iki farklı gruba ayrıldığı görülmektedir.



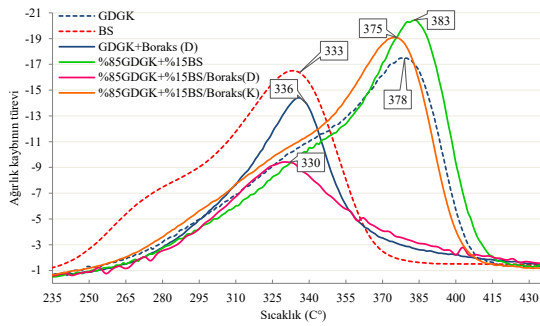
Şekil 2. Örneklerin ağırlık değişim türevleri
Figure 2. Weight loss derivatives of samples

Şekil 3'de ağırlık değişim türevlerine ait pik noktaları görülmektedir. Örneklerin dönüm noktası sıcaklıkları (Tablo1) ve pik noktaları (Şekil 3) her zaman tam olarak örtüşmese de yaklaşık aynı değerleri göstermektedir. İşlem görmemiş geri dönüştürülmüş gazete kağıtların dönüm noktası sıcaklığı 377,53 °C iken BS'nin dönüm noktası sıcaklığı 333,33 °C'dir. Aynı örneklerin türev piki sıcaklıkları sırasıyla 378 ve 333 °C'dir.

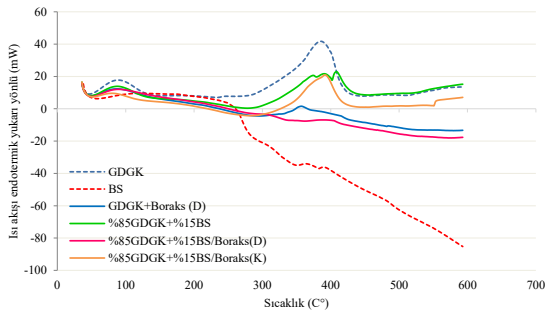
BS'nin daha düşük sıcaklıkta bozunmasının nedeni yanmaya karşı dirençsiz olduğu anlamına gelmemektedir. Bu durum BS'nin daha homojen yapıda olması, sadece saf selülozdan oluşmuş olmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşın atık gazete kağıdı hemiselüloz, selüloz ve lignin içermesinden dolayı daha geniş bir bozunma piki oluşturmaktadır. Gazete kağıdının boraks çözeltisine daldırılması sonucu (GDGK+Boraks(D)) dönüm noktası sıcaklığı 335,53 °C ve türev pikinin 336 °C ye düştüğü görülmektedir. Bu sonuçtan da yangın geciktiricilerin bozunma sıcaklığını düşürme özelliği olduğu sonucu çıkarılabilir. Boraks ile muamele edilen yanıcı uçucu maddelerin miktarını azaltmıştır. Bu sayede daha yüksek sıcaklıkta oluşacak olan uçucu ve yanıcı maddeler oluşmadığı için alevlenme özelliği azalmakta ve alevin savrulması çevreye yayılması önlenmektedir (LeVan ve Winandy, 1990). 590 °C deki kalıntı miktarlar karşılaştırıldığında, GDGK'nın %17,83 kül bıraktığı boraks işlemi ile bu oranını %38,71'e çıkıttığı bulunmuştur (Tablo 1).

Gazete kağıdına %15 oranında BS ilavesi ile dönüm noktası sıcaklığı 379,59 °C olduğu tespit edilmiştir. Kalıntı miktarı ise kontrol örneğinkine yakın ölçülmüştür. BS ilaveli kağıtların boraks çözeltisine daldırılması sonucu (%85GDGK+%15BS-Boraks(D)) dönüm noktası sıcaklığı 334,24 °C olarak hesaplanmıştır. 590 °C deki kalıntı miktarı ise %44,03 olarak belirlenmiştir (Tablo 1). Bu sonuçlara göre BS

ilaveli kağıtların termal dayanımlarının daha iyi olduğu söylenebilir (Güzel ve Akpınar, 2017). BS'nin termal kararlılığı, nano ölçekte yoğun ve yüksek kristal ağ yapısı ile ilişkilendirilebilir (Gao ve ark., 2011). Türevsel termogravimetri eğrisi üzerindeki en düşük pik yüksekliği, bozunma esnasında en az ağırlık kaybı eğimini (%/°C) ifade etmektedir. En az ağırlık kaybı Şekil 3'den de görüldüğü üzere 330 °C ile ve %30,34 delta Y değeri ile (Tablo 1) GDGK+%15BS+Boraks(D) için bulunmuştur. Delta Y değeri en düşük bozunma ürünü ile ilişkilendirilir. Çalışmada ayrıca kağıt üretimi sırasında boraks katkısı çalışılmış fakat bağlayıcı bir kimyasal kullanılmamış olması nedeniyle sonuçlar kontrol örneğine oldukça benzer çıkmıştır.



Şekil 3. Örneklerin ağırlık değişiminin türevine ait pik noktaları
Figure 3. The peak flash points of the derivative of the weight loss of the samples

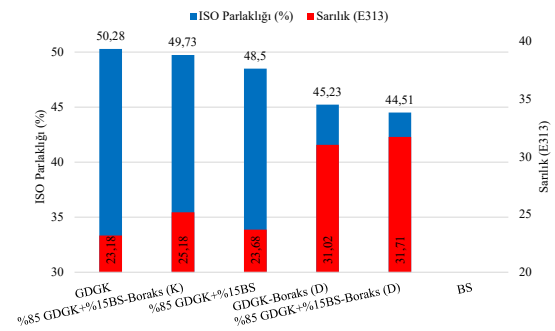


Şekil 4. Örnekler için DSC analizi grafiği
Figure 4. DSC analysis graph of samples

Şekil 4'teki örneklerin DSC sonuçlarına göre BS takviyeli kağıtların ve daldırma yöntemi ile boraks uygulanmış kağıtların pik yüksekliklerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum BS katkılı kağıtlarda ve üretim sırasında boraks ilaveli kağıtlar için farklı olmuş, pikleri diğer örnekler göre daha yüksek olmuştur. Kontrol örneğine (GDGK) oranla pik yüksekliğinin azalması daha düşük ka-

lorinin oluştuğunu göstermektedir ki bu durum yangın geciktiriciler için veya termal dayanıklılık için oldukça önemlidir. Bu verilere göre BS ve boraksın kağıt yanarken oluşan kaloriyi azalttığı dolayısı ile yanmayı hızlı bir şekilde sonlandırdığı söylenebilir. Yapılan çalışma sonucunda BS ve boraks kullanımının yanmayı önlemede etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Örneklerin optik özelliklerini gösteren veriler Tablo 2'de, ISO parlaklık değerleri ve sarılık indeksleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 5'te gösterilmektedir.



Şekil 5. BS ve boraksın kağıtların parlaklık ve sarılık değerlerine etkisi
Figure 5. The effect of BS and borax on brightness and yellowness values of papers

Tablo 2 ve Şekil 5 birlikte değerlendirildiğinde, geri dönüştürülmüş gazete kağıdının (GDGK) en yüksek parlaklık değerine sahip olduğu, BS ve boraks ilavesinin kağıtların parlaklık değerini azalttığı, sarılık değerini artırdığı görülmüştür. En düşük parlaklık (%44,41 ISO) ve en yüksek sarılık (32,64) değerleri BS katkılı daldırma yöntemi ile boraks ilaveli atık gazete kağıdında (GDGK+%15BS+Boraks(D)) elde edilmiştir. Renk koordinatlarından L^* rengin parlaklığı ile ilişkilidir. a^* koordinatı kırmızılığı (+a) veya yeşilliği (-a), b^* koordinatı ise sarılığı (+b) veya maviliği (-b) ifade eder (Hubbe ve ark., 2008).

Tablo 2'den görüldüğü üzere a^* değeri sadece daldırma yöntemi ile boraks uygulamasında azalmakta, BS ilavesinde ise artmaktadır. Her ikisinin birlikte uygulanması ile a^* 'nın -0,11 değeri ile kağıdın rengini yeşilimsi renge doğru değiştirdiği söylenebilir. Tüm test örneklerinin b^* değerleri ise sarılık değerleri ile benzer değişiklik göstermiştir.

4.1. Sonuç ve öneriler

GDGK-Boraks(D)'nin yanmaya karşı bozunma sıcaklığı düşmüş, dönüm noktası sıcaklığı ve türev piki azalmıştır. %85 GDGK+%15BS örneği ile yan-

ma sonrası elde edilen kalıntı miktarı GDGK örneğinin kalıntı miktarından düşük ancak ona yakın değerdedir. %85 GDGK+%15BS-Boraks(K) örneği ile üretim sırasında bağlayıcı bir kimyasal kullanılmadığı için etkili sonuçlar elde edilememiş, kontrol örneklerine benzer sonuçlar çıkmıştır.

Daldırma yöntemi ile boraks uygulaması, üretim sırasında ilave edilen boraksa göre daha etkili sonuçlar vermiştir. %85 GDGK+%15BS-Boraks(D) kağıtların termal dayanımlarının diğerlerine göre daha iyi olduğu, BS ve boraksın birlikte kullanımının kağıdın yanması sırasında kalori oluşumunu azalttığı dolayısı ile yanmayı hızlı bir şekilde sonlandırdığı, hızlı yanma ve hızlı sönmeye sonucu en yüksek kalıntı değeri ve en düşük bozunma oranı elde edildiği, termal dayanıklılık için önemli bir sonuç olarak yanmayı önlemede daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Çalışma sonunda elde edilen sonuçların diğer termal analiz olan LOİ testi ile desteklenmesinin uygun olacağı düşünülmüştür. Optik özellikler açısından BS katkısının ve boraks uygulamasının kağıdın parlaklık değerini azalttığı, sarılık değerini arttırdığı belirlenmiştir.

Açıklama

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi'nin 50. yılına özel etkinlikleri kapsamında, 6 - 9 Aralık 2021 tarihleri arasında düzenlenen IV. Ulusal Karadeniz Ormanlık Kongresi'nde sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Ancak, tam metin halinde hiçbir yerde yayımlanmamıştır.

Kaynaklar

Akoğlu, A., Karahan, A.G., Çakır, İ., Çakmakçı, M.L., 2010. Bakteriyel selülozun özellikleri ve gıda sanayinde kullanımı. *Gıda* 35(2): 127-134.

Araújo, I.M.S., Silva, R.R., Pacheco, G., Lustru, W.R., Terejak, A., Gutierrez, J., Júnior, J.R.S., Azevedo, F.H.C., Figueredo, G.S., Vega, M.L., Ribeiro, S.J.L., Barudc, H.S., 2018. Hydrothermal synthesis of bacterial cellulose-copper oxide nanocomposites and evaluation of their antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 179:341-349. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.09.081

Aydın, D. Y., Gürü, M., Ayar, B., Çakanyıldırım, Ç. 2016. Bor bileşiklerinin alev geciktirici ve yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliği, *Journal of Boron*, 1(1), 33-39.

American Society of Testing Materials International (ASTM) E313, 2005. Standard practice for calculating yellowness and whiteness indices from

instrumentally measured color coordinates, American Society of Testing Materials International, Philadelphia, PA, USA. <https://www.astm.org/>

Aydıncak, K., 2012. Hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle gerçek ve model biyokütlerden karbon nanoküre sentezi ve karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Bayrak, H., Bayrak, C., Güvendikler, M.E., 2020. Kağıt Sektör Raporu. Doğu Marmara Kalkınma Ajansı, Yayın No: 2020 SAR-KR-009, Kocaeli.

Baysal, E., 1994. Çeşitli borlu ve WR bileşiklerinin kızılçam odununun bazı fiziksel özelliklerine etkisi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Yüksek Lisans Tezi.

Bielecki, S., Krystynowicz, A., Turkiewicz, M., Kalinowska, H. 2000. Bacterial Cellulose. In: Steinbuchel, A. (Ed), *Biopolymers: Polysaccharides I*, Vol.7, pp. 37-90. WileyVCH Verlag GmbH, Munster, Germany.

Chawla, P.R., Bajaj, I.B., Survase, S.A., Singhal, R.S., 2009. Microbial cellulose: fermentative production and applications. *Food Technology Biotechnology*, 47(2): 107-124.

Curi, K., 1992. Atıkların Geri Kazanımı. *Katı Atık ve Çevre Dergisi*, İstanbul, 7: 3-5.

Dahman, Y., 2009. Nanostructured biomaterials and biocomposites from bacterial cellulose nanofibers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9: 5105-5122.

Delmer, D.P., 1999. Cellulose biosynthesis: exciting times for a difficult field of study. *Annual review of plant physiology and plant molecular biology*, 50: 245-276.

Diesen, M., 1998. Economics of the Pulp and Paper Industry. In: Diesen, M. (Eds.), *Papermaking Science and Technology Series, Book 1*. Published In Cooperation with The Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, Helsinki.

Dima, S. O., Panaitescu, D. M., Orban, C., Ghiurea, M., Doncea, S. M., Fierascu, R. C., Nistor, C. L., Alexandrescu, E., Nicolae, C. A., Trica, B., Moraru, A., Oancea, F., 2017. Bacterial nanocellulose from side-streams of kombucha beverages production: Preparation and physical-chemical properties. *Polymers*, 9(374): 21-24. DOI: 10.3390/polym9080374

Domskiene, J., Sederaviciute, F., Simonaityte, J., 2019. Kombucha bacterial cellulose for sustainable

- fashion. *International Journal of Clothing Science and Technology* 31(5): 644-652. DOI: 10.1108/IJCST-02-2019-0010
- Dufresne, C., Farnworth, E., 2000. Tea, kombucha, and health: A review. *Food Research International*, 33(6): 409-421. DOI: 10.1016/S0963-9969(00)00067-3
- Eti Maden, 2020. Bor Sektör Raporu, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü.
- Fillat, A., Martínez, J., Valls, C., Cusola, O., Roncero, M. B., Vidal, T., Valenzuela, S. V., Diaz, P., Pastor, F. I. J., 2018. Bacterial cellulose for increasing barrier properties of paper products. *Cellulose*, 25: 6093-6105. DOI: 10.1007/s10570-018-1967-0
- Gallegos, A. M. A., Carrera, S. H., Parra, R., Keshavarz, T., Iqbal, H. M. N., 2016. Bacterial cellulose: A sustainable source to develop value-added products - a review, *BioResources* 11(2): 5641-5655. DOI: 10.15376/biores.11.2.Gallegos
- Gao, W.-H., Chen, K.-F., Yang, R.-D., Yang, F., Han, W.-J., 2011. Properties of bacterial cellulose and its influence on the physical properties of paper, *BioResources* 6(1): 144-153. DOI: 10.15376/biores.6.1.144-153
- Gayathry, G., Gopalaswamy, G., 2014. Production and characterization of microbial cellulosic fibre from *Acetobacter xylinum*. *Indian Journal of Fibre and Textile Research* 39: 93-96.
- Güzel, M., Akpınar, Ö., 2017. *Komagataeibacter hansenii* GA2016 ile bakteriyel selüloz üretimi ve karakterizasyonu. *Gıda*, 42(5): 620-633.
- Hubbe, M.A., Pawlak, J.J., Koukoulas, A.A., 2008. Paper's appearance: a review. *BioResource*, 3:627-665.
- Johnson, D.C., Neogi, A.N., 1989. Sheeted products formed from reticulated microbial cellulose. US Patent, 4863565.
- ISO/DIS 2470, 2016. Paper, board and pulps-Measurement of diffuse blue reflectance factor-Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness). International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Kaminski, K., Jarosz, M., Grudzien, J., Pawlik, J., Zastawnik, P., Pandyra, P., Kołodziejczyk, A. M., 2020. Hydrogel bacterial cellulose: A path to improved materials for new eco-friendly textiles, *Cellulose* 27: 5353-5365. DOI: 10.1007/s10570-020-03128-3
- Karagözoğlu, M. B., Özyonar, F., Yılmaz, A., Atmaca, E., 2009. Katık Atıkların Yeniden Kazanımı ve Önemi. TÜRKAY 2009, Türkiye'de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu, İstanbul, 15-17 Haziran 2009, pp. 1-8.
- Keshk, S.M.A.S., 2014. Vitamin C enhances bacterial cellulose production in *Gluconacetobacter xylinus*, *Carbohydrate Polymers* 99: 98-100. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.060
- Klemm, D., Schumann, D., Udhardt, U., Marsch, S., 2001. Bacterial synthesized cellulose-artificial blood vessels for microsurgery, *Progress in Polymer Science* 26(9): 1561-1603. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00021-1
- Kozłowski, R., Helwig, M., Przepiera, A., 1995. Light-weight, environmentally friendly fire retardant composite boards for panelling and construction. *Inorganic Bonded Wood and Fiber Composite Materials*, 4 (1), 6-11.
- LeVan, S. L., Winandy, J.E., 1990. Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review, *Wood and Fiber Science*, 22 (1): 113-131.
- Lee, J. Y., Kim, E. H., Sung, Y. J., 2016. Improvement in the retention and strength of paper made from white-grade wastepaper, *BioResources* 11(2):4718-4726. DOI: 10.15376/biores.11.2.4718-4726.
- Lin, D., Sanchez, P.L., Li, R., Li, Z., 2014. Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* CGMCC 3917 using only waste beer yeast as nutrient source, *Bioresource Technology* 151:113-119. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.10.052
- McKinney, R.W.J., 1995. Wastepaper preparation and contaminant removal. In: McKinney, R.W.J. (Ed.), *Technology of Paper Recycling*, Blackie Academic and Professional Publication, London, pp. 48-124.
- Ng, C., Sheu, F., Wang, C., Shyu, Y., 2004. Fermentation of *Monascus purpureus* on agri-byproducts to make colorful and functional bacterial cellulose (NATA), *Microbiology Indonesia*, 4(1), 6- 10.
- Othman, R., Isa, N., Othman, A. 2015. Precipitated calcium carbonate from industrial waste for paper making. *Sains Malaysiana*, 44:1561-1565.
- Özdemir, F., Tutus, A., 2013. Effects of fire retardants on the combustion behavior of high-density fiberboard. *Bioresources*, 8 (2): 1665-1674.
- Peşman, E., 2010. Atık Gazete ve Magazin Kağıtlarının Mürekkep Uzaklaştırma ve Ağartma Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen

Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Rantanen, J., Dimic-Misic, K., Kuusisto, J., Maloney, T., 2015. The effect of micro and nanofibrillated cellulose water uptake on high filler content composite paper properties and furnish dewatering. *Cellulose* 22: 4003-4015. DOI: 10.1007/s10570-015-0777-x.

Reiniati, I., Hrymak, A.N., Margaritis, A., 2017. Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals. *Critical Reviews in Biotechnology*, 37(4), 510-524. DOI: 10.1080/07388551.2016.1189871

Revin, V., Liyaskina, E., Nazarkina, M., Bogatyreva, A., Shchankin, M., 2018. Cost effective production of bacterial cellulose using acidic food industry by-products. *Brazilian Journal of Microbiology*, 49(1): 151-159. DOI:10.1016/j.bjm.2017.12.012.

Saibuatong, O.A., Phisalaphong, M., 2010. Novo aloe vera-bacterial cellulose composite film from biosynthesis. *Carbohydrate Polymers*, 79(2): 455-460. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.08.039

Shen, K.K., Kochesfahani, S.H., Jouffret, F., 2010. Boron-based flame retardants and flame retardancy. In: Morgan, A. B., Wilkie C. A. (Eds.), *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Second Edition, CRC Press, pp.207-237.

Shi, Z., Zhang, Y., Phillips, G.O., Yang, G., 2014.

Utilization of bacterial cellulose in food. *Food Hydrocolloids* 35: 539-545. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.07.012.

TAPPI T205 sp-02, 2002. Forming handsheets for physical tests of pulp. TAPPI Press, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, <https://www.tappi.org/>

TAPPI T402 om-93, 1993. Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products. TAPPI Press, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, <https://www.tappi.org/>

TAPPI T 527 om-13, 2013. Color of paper and paperboard (d/0°, C/2), TAPPI Press, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, <https://www.tappi.org/>

Watanabe, K., Tabuchi, M., Morinaga, Y., Yoshinaga, F., 1998. Structural features and properties of bacterial cellulose produced in agitated culture. *Cellulose* 5(3):187-200.

Yamanaka, S., Sugiyama, J., 2000. Structural modification of bacterial cellulose. *Cellulose* 7(3):213-225. DOI: 10.1023/A:1009208022957

Yuan, J., Wang, T., Huang, X., and Wei, W., 2016. Dispersion and beating of bacterial cellulose and their influence on paper properties. *BioResources* 11(4):9290-9301. DOI: 10.15376/biores.11.4.9290-9301