



**KÂĞIT ÜRETİMİNDE BAKTERİYEL SELÜLOZ KATKISININ DOLGU
MADDESİ TUTUNUMU ÜZERİNE ETKİSİ**

Bora GÖKTÜRK

**Yüksek Lisans Tezi
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Doç. Dr. Emrah PEŞMAN**

**İkinci Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Evren ERSOY KALYONCU**

2021

Artvin

**T.C.
ARTVİN ÇORUH ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KAĞIT ÜRETİMİNDE BAKTERİYEL SELÜLOZ KATKISININ DOLGU
MADDESİ TUTUNUMU ÜZERİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bora GÖKTÜRK

**Danışman
Doç. Dr. Emrah PEŞMAN**

**İkinci Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Evren ERSOY KALYONCU**

Artvin 2021

T.C.
ARTVİN ÇORUH ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KAĞIT ÜRETİMİNDE BAKTERİYEL SELÜLOZ KATKISININ DOLGU
MADDESİ TUTUNUMU ÜZERİNE ETKİSİ**

Bora GÖKTÜRK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : .../.../2021

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : .../.../2021

Tez Danışmanı: Ünvanı Adı SOYADI

Jüri Üyesi : Ünvanı Adı SOYADI

Jüri Üyesi : Ünvanı Adı SOYADI

Jüri Üyesi : Ünvanı Adı SOYADI

Jüri Üyesi : Ünvanı Adı SOYADI

ONAY:

Bu Yüksek Lisans Tezi, Artvin Çoruh Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından .../.../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun .../.../..... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

.../.../.....

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Kağıt Üretiminde Bakteriyel Selüloz Katkısının Dolgu Maddesi Tutunumu Üzerine Etkisi ” konusunda yapılan bu çalışma; Artvin Çoruh Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Araştırma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında beni yönlendiren, bilgilendiren, çalışmanın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle yanımda olan ve yol gösteren danışman hocam sayın Doç. Dr. Emrah PEŞMAN’a ve Dr. Öğr. Üyesi Evren ERSOY KALYONCU’ya teşekkür ederim.

Araştırmanın bilimsel ve teknik açıdan uygulayıcılara faydalı olmasını dilerim.

Bora GÖKTÜRK
Artvin - 2021

TEZ BEYANNAMESİ

Artvin oruh Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kağıt retiminde Bakteriyel Selüloz Katkısının Dolgu Maddesi Tutunumu zerine Etkisi” bağlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Emrah PEşMAN sorumluluğunda tamamladığımı, örnekleri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim./..../2021

Bora GÖKTÜRK

İmza

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	I
TEZ BEYANNAMESİ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VIII
TABLolar DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
KISALTMALAR DİZİNİ.....	XI
1 GİRİŞ.....	1
1.1 Kağıt Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	2
1.2 Kağıt Sektöründe Kullanılan Dolgu Maddeleri	3
1.2.1 Kağıt sektöründe Kalsiyum Karbonat Kullanımı	3
1.3 Tutundurucu Maddeler	7
1.3.1 İnorganik Tutundurucu Maddeler (Inorganic Retention Agents)	8
1.3.2 Doğal Organik Esaslı Tutunma Maddeleri.....	9
1.3.3 Sentetik, Suda Çözülebilir Organik Polimerler.....	9
1.4 Bakteriyel Selüloz (BS).....	10
1.4.1 BS ve Özellikleri	11
1.4.2 BS Uygulamaları	11
2 MATERYAL VE YÖNTEM	13
2.1 Materyal	13
2.1.1 Selüloz.....	13
2.1.2 Bakteriyel Selüloz	13
2.1.3 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar.....	14
2.2 Yöntem.....	14
2.2.1 Kâğıt Üretimi ve Deney Planı	14
2.2.2 Dolgu Maddesi (CaCO ₃) Tutunması ile ilgili Analizler.....	16
2.2.3 FTIR-ATR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance) Karakterizasyonu	16
2.3 Mekanik Özellikler.....	16

2.3.1	Fizikler Analizler için Test Kâğıtlarının Şartlandırılması.....	16
2.3.2	Kopma Testi	17
2.3.3	Yırtılma Testi	17
2.3.4	Patlama Testi	17
2.4	Fiziksel Özellikler	18
2.4.1	Cobb Testi	18
2.4.2	Hava Geçirgenliği	18
2.4.3	Optik Testler.....	18
3	BULGULAR	20
3.1	Dolgu Maddesi (CaCO ₃) Tutunmasına Ait Bulgular.....	20
3.1.1	Süzüntü Suyu Üzerinden Yapılan Absorbans Değerlerine Ait Bulgular	20
3.1.2	Test Kağıtlarının İnorganik Madde İçerikleri	20
3.2	Mekanik Özelliklere Ait Bulgular	21
3.2.1	Kopma Direncine Ait Bulgular	21
3.2.2	Yırtılma Direncine Ait Bulgular	22
3.2.3	Patlama Direncine Ait Bulgular	22
3.3	Fiziksel Özelliklere Ait Bulgular.....	23
3.4	Optik Özelliklere Ait Bulgular	24
4	TARTIŞMA.....	26
4.1	Kalsiyum Karbonat Tutunması.....	26
4.1.1	FTIR-ATR Spektrumlarına Göre Dolgu Maddesi Tutunması	26
4.1.2	Süzüntü Suyundan UV Absorbans Ölçümüne Göre Dolgu Maddesi Tutunması.....	28
4.1.3	İnorganik Madde Miktarına Göre Dolgu Maddesi Tutunması.....	30
4.2	Mekanik Özellikler.....	32
4.2.1	Kopma Direnci	32
4.2.2	Yırtılma Direnci	34
4.2.3	Patlama Direnci	36
4.3	Fiziksel Özellikler	38
4.3.1	Hava Geçirgenliği (Lorentzen Wettres)	38
4.3.2	Su Geçirgenliği (Cobb)	39
4.4	Optik Özellikler.....	41
5	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46

KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	58



ÖZET

KÂĞIT ÜRETİMİNDE BAKTERİYEL SELÜLOZ KATKISININ DOLGU MADDESİ TUTUNUMU ÜZERİNE ETKİSİ

Dünyada en çok tüketilen malzeme olan kağıt üretiminde, gelişen baskı teknolojisi ile kağıdın beyazlığını, baskı kalitesini ve yüzey düzgünlüğünü geliştirmeye yönelik talepler hızla artış göstermiş, bu amaçla dolgu maddeleri yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Tüm dünyada, en çok tercih edilen CaCO_3 'ün sahip olduğu olumlu özellikler çeşitli yöntemler ile daha da geliştirilmiştir. Geliştirilen sentetik (çöktürülmüş) kalsiyum karbonatlar (PCC) ile yüksek beyazlık, parlaklık ve opaklıkta kaliteli kağıtlar üretilmiş ancak küçük tanecik boyutları nedeniyle selüloz liflerinde tutunumunu sağlamak için çeşitli kimyasalların kullanımı kaçınılmaz olmuştur.

Son zamanlarda birçok farklı endüstri alanında giderek kullanımı artan, bitkisel selüloza kıyasla saflığı, elastikliği, ağsı yapısı gibi birçok üstün özellikleri olan bakteriyel selüloz (BS), bu çalışmada maya-bakteri kombucha kültüründen (SCOBY) fermentasyon ile üretilmiştir. Ağartılmış kimyasal hamurda BS'nin çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) için tutundurucu etkinliği, tek başına ve ilave tutundurucu madde olarak katyonik poliakrilamid (KPAM) ile beraber araştırılmıştır. Bu amaçla bu çalışmada kullanılan BS %5, %10 ve %15 oranlarında, PCC %30 ve KPAM ise %0,02, süzüntü suyu testi için %0,04 oranlarında kullanılmıştır. Süzüntü suyunun absorbansı ve üretilen kağıdın inorganik madde miktarının belirlenmesi yöntemleri, tutunumun tespiti için, kullanılmıştır. Ayrıca kağıtların mekaniksel ve fiziksel özellikleri de tespit edilmiştir. En yüksek tutunma, katyonik poliakrilamid (KPAM)'in tutundurucu olarak tek kullanılması ile elde edilmiştir. BS'nin tek başına kalsiyum karbonat tutunumunda sınırlı etki gösterdiği ancak sağlamlık özelliklerini arttırdığı belirlenmiştir. Dolgu maddesi tutunumu ile oluşan direnç kayıplarının BS etkisi ile önlenemediği, bunun için de %10 BS'nin yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. BS'nin ilavesi ile azalan hava ve su geçirgenliği, dolgu maddesi ilavesi ve dolgu maddesinin tutunumu ile azalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bakteriyel selüloz, tutunum, selüloz, CaCO_3 , PCC, KPAM



SUMMARY

THE EFFECT OF BACTERIAL CELLULOSE AS AN ADDITIVE ON FILLER RETENTION IN PAPER PRODUCTION

In paper production, which is the most consumed material in the world, with the developing printing technology, the demands to improve the whiteness, printing quality and surface smoothness of the paper have increased rapidly and fillers have started to be used widely for this purpose. The positive properties of CaCO_3 which is the most preferred, have been further developed by various methods. The high quality papers with high whiteness, brightness and opacity were produced with the developed synthetic (precipitated) calcium carbonates (PCC): but the use of various chemicals were inevitable to ensure adhesion in cellulose fibers due to their small particle sizes.

Bacterial cellulose (BS) which has been increasingly used in many different industrial areas and has many superior properties compared to plant cellulose such as purity, elasticity and reticulate structure was produced by fermentation from yeast-bacteria kombucha culture (SCOBY) in this study. The bonding activity of bacterial cellulose (BS) for precipitated carbonate (PCC) in bleached chemical pulp was investigated alone and with cationic polyacrylamide (CPAM) as an additional retention agent. For this purpose, the BC used in this study was 5%, 10% and 15%, PCC 30% and CPAM 0.02% and 0.04% for the filtered water. The methods of determining the absorbance of the filtered water and the amount of inorganic material in the produced paper were used to determine the retention.

In addition the mechanical and physical properties of the papers were determined. The highest retention was achieved with a single use of cationic polyacrylamide (CPAM) as retention agent. It has been determined that using BC has a limited effect on calcium carbonate retention with a single use but increases strength properties. It has been concluded that resistance losses caused by filler retention can be prevented by BC effect and BC is sufficient for this. With the addition of BC, the air and water permeability decreased with the addition of filler and retention of it.

Keywords: Bacterial cellulose, retention, cellulose, CaCO_3 , PCC, CPAM

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Bakteriyel selüloz ve uygulanan işlemlerin süzüntü suyun 550 nm deki absorbanans değeri üzerine etkisi	20
Tablo 2. Bakteriyel selülozun ve uygulanan işlemlerin test kağıtlarının inorganik madde miktarı üzerine etkisi.	21
Tablo 3. Test kağıtlarının gerilme indeksi verileri	21
Tablo 4. Test kağıtlarının TEA indeksi verileri	22
Tablo 5. Test kağıtlarının yırtılma direnci sonuçları.	22
Tablo 6. Test kağıtlarının patlama direnci sonuçları.	23
Tablo 7. Test kağıtlarının su geçirgenliği sonuçlarına ait bulgular.	23
Tablo 8. Hava geçirgenliğine ait bulgular.	23
Tablo 9. Test kağıtlarının ISO Parlaklık değerleri.	24
Tablo 10. Test kağıtlarının CIE L* değerleri.	25
Tablo 11. Test kağıtlarının CIE a* değerleri	25
Tablo 12. Test kağıtlarının CIE b* değerleri	25
Tablo 13. Örnek kağıtların CIE L*a*b* renk koordinatlarına göre oluşturulan renk skalası.	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. PCC'nin 2013 yılına kadar tahmini global tüketimi	5
Şekil 2. Deney planı.	15
Şekil 3. Pişirme kağıdı ve ısıtma işlemi görmüş pişirme kağıtlarının FTIR-ATR spektrumları	27
Şekil 4. Kalsiyum karbonatın FTIR-ATR spektrumu	27
Şekil 5. Bakteriyel selülozun, işleme sonrası süzülme suyundan ölçülen absorban değeri üzerine etkisi	29
Şekil 6. Tutundurucu oranının, süzülme suyun 550nm deki absorban değerine etkisi.	30
Şekil 7. Bakteriyel selülozun inorganik madde miktarına etkisi.	31
Şekil 8. Uygulanan işlemlerin inorganik madde miktarına etkisi.	31
Şekil 9. Bakteriyel selüloz (a) ve uygulanan işlemlerin (b) test kağıtlarının gerilme indeksi verileri üzerine etkisi.	33
Şekil 10. Bakteriyel selüloz takviyesinin test kağıtlarının T.E.A indeks verileri üzerine etkisi.	34
Şekil 11. Bakteriyel selüloz (a) ve uygulanan işlemlerin (b) test kağıtlarının yırtılma indeksi üzerine etkisi.	35
Şekil 12. Bakteriyel selülozun patlama direnci üzerine etkisi.	37
Şekil 13. Uygulanan işlemlerin patlama direnci üzerine etkisi.	37
Şekil 14. Bakteriyel selülozun hava direnci üzerine etkisi.	38
Şekil 15. Uygulanan işlemlerin hava direnci üzerine etkisi.	39
Şekil 16. Bakteriyel selülozun su geçirgenliğine etkisi.	40
Şekil 17. Uygulanan işlemin su geçirgenliği değeri üzerine etkisi.	40
Şekil 18. Bakteriyel selülozun test kağıtlarının parlaklık değerleri üzerine etkisi.	41
Şekil 19. Bakteriyel selüloz ve uygulanan işlemlerin CIE L* değeri üzerine etkisi.	42
Şekil 20. Bakteriyel selülozun CIE a* değeri üzerine etkisi.	44
Şekil 21. Bakteriyel selülozun CIE b* değeri üzerine etkisi.	44

KISALTMALAR DİZİNİ

ATR	Attenuated Total Reflectance
BS	Bakteriyel Selüloz
CIE	Commission Internationale Eclairage
CPAM	Katyonik Poliakrilamid
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
GCC	Öğütülmüş Kalsiyum Karbonatlar
KPAM	Katyonik Poliakrilamid
KPAM	Katyonik Poliakrilamid
PAM	Poliakrilamid
PCC	Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat
SCOBY	Maya-Bakteri Kombucha Kültürü

1 GİRİŞ

Kağıt dünyada en çok tüketilen bir malzemedir ve tüketim oranları bir ülkenin kalkınmışlık düzeyini göstermektedir. Kağıt lif, çeşitli kırıntı materyaller, organik ve inorganik dolgu maddeleri, boyutlandırma, sağlamlık ve tutunum amacıyla kullanılan çeşitli doğal veya sentetik polimerler ve diğer ilave maddeler gibi biyolojik, organik, sentetik ve inorganik maddelerin bileşiminden oluşan kompozit bir malzemedir (Gress, 1998; Ondaral, 2004; Tutuş ve Çelik, 2010).

Ofset baskı teknolojisinde meydana gelen gelişmeler ile kağıdın beyazlığını, baskı kalitesini ve yüzey düzgünlüğünü geliştirmeye yönelik talepler hızla artmıştır. Bu amaçla kağıt endüstrisinde yaygın olarak kalsiyum karbonat, kaolen, talk, titanyum dioksit ve kalsiyum sülfat gibi çeşitli dolgu maddelerinin kullanılmaya başlanmıştır (Eroğlu, 1990; Tutuş ve Karademir, 2003). Özellikle kalsiyum karbonat (CaCO_3), olumlu özellikleri nedeniyle daha ön plana çıkmıştır.

Dolgu maddesinin kâğıda kazandırdığı en faydalı özellikler olarak kâğıt yüzey düzgünlüğünün, formasyonun sağlaması ve mürekkep emme özelliğinin geliştirmesi olarak söylenebilir. Ancak dolgu maddelerinin lif-lif arasındaki bağları engellemesi nedeniyle kağıt direncinde azalmalar oluşmaktadır (Haller ve ark., 2001).

Su tüketimini azaltmak amacıyla kapalı devre sistemle çalışan fabrikalarda dolgu maddesinin tutunması ve dolayısıyla elek altı suyun temiz olması oldukça önemlidir (Karademir ve ark., 2013). Bazı yardımcı kimyasalların kullanımı ile kağıt süspansiyonu içerisindeki küçük tanecikli bileşenlerin elek üzerinde tutunumunu ve kağıt içerisinde homojen dağılımını sağlamak oldukça önemlidir (Holmberg, 1999; Pokhrel ve Viraraghavan, 2004). Bu nedenle kağıt üretiminde tutunmayı artırıcı çeşitli kimyasalların kullanım oranı giderek artmaktadır (Gill, 1995; Eroğlu ve Usta, 2004; Karademir ve ark., 2005, Karademir ve ark., 2013).

Bakteriyel selülozun (BS) oldukça iyi mekanik özelliklere sahip olması, çevre dostu işleme özellikleri, düşük üretim maliyetleri, hidrofilik özelliği, mükemmel biyoyoumluluk ve biyodegradasyon özellikleri nedeniyle oldukça ilgi çekici ve umut

vaad edici bir polimerdir (Gao ve ark., 2019, Ullah ve ark., 2016, Abol-Fotouh ve ark., 2020). Bakteriyel selülozun katkı maddesi olarak katıldığı kağıtların daha elastik ve geçirgen olduğu, su absorplama özelliğinin, yırtılma ve yanmaya karşı direnç özelliklerinin arttığı, ayrıca renklendirici maddeleri ve dolgu maddelerini ve daha iyi absorpladığı belirtilmiştir (Güzel ve Akpınar, 2018; Bielecki ve ark., 2000, Iguchi ve ark., 1988)

Bu çalışmada BS'nin, en yaygın dolgu maddesi olarak kullanılan çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) için tutundurucu etkinliği, tek başına ve ilave tutundurucu madde olarak katyonik poliakrilamid (KPAM) ile beraber araştırılmıştır.

1.1 Kağıt Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Kağıt üretiminde kullanılan başlıca hammadde selülozik lif, su ve katkı maddeleridir. Selülozik lifler yapraklı ağaçlardan, iğne yapraklı ağaçlardan ve çeşitli yıllık bitki saplarından çok farklı metodlar ile üretilebilmektedir. Bu şekilde ilk defa kağıt üretiminde kullanılacak lifler birincil lif olarak adlandırılır. Üretilen liflere isteğe bağlı olarak kullanım yerine uygun olacak şekilde ağartma işlemi uygulanabilir. Ayrıca çevresel nedenlerden dolayı atık kağıtlar geri kazanılarak kağıt endüstrisi için lif kaynağı olarak da kullanılmaktadır.

Kağıt üretiminde yüksek miktarda su kullanılmaktadır. Su, kağıt hamurunun oluşması, lifin taşınması ve elek üzerinde kağıt formasyonunun oluşması gibi önemli görevleri üstlenmektedir. Kağıt üretiminde kullanılan su miktarı oldukça fazla olduğu için fabrikalarda kapalı sistem olarak çalışılmaktadır. Bu nedenle suyun kalitesi ve temizliği oldukça önemlidir.

Kağıt üretiminde üretimi iyileştirici ve ürün geliştirici katkı maddeleri kullanılmaktadır. (Sözbir, 2015). Köpük söndürücüler, paslanmayı önleyiciler, su işleme kimyasalları ve biositleri birinci sınıf; dolgu maddeleri, iç yapıştırma maddeleri, kuru ve ıslak mukavemet artırıcılar ve boyalar ise ikinci sınıf maddeler olarak belirtilebilir (Brander ve Thorn, 1997; Sözbir 2015)

1.2 Kağıt Sektöründe Kullanılan Dolgu Maddeleri

Dolgu maddesi, lifler arasındaki boşluk ve çukurlara yerleşerek kağıt özelliklerini iyileştirmek amacıyla safiha oluşturulmadan önce lif süspansiyonu içerisine katılır (Tank, 1998). Kalsiyum karbonat başta olmak üzere kaolen, talk, titanyum dioksit ve kalsiyum sülfat kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılan dolgu maddeleridir (Eroğlu, 1990; Tutuş ve Karademir, 2003). Dolgu maddeleri kağıdın beyazlık, opaklık, parlaklık gibi optik özelliklerini iyileştirmek, yüzey düzgünlüğünü, mürekkep emme özelliğini geliştirerek baskı kalitesini arttırmak, kağıt boyutlarının stabil hale gelmesini sağlamak, yumuşaklığını arttırmak, kağıdın eskime özelliğini azaltmak gibi birçok fayda sağlamaktadır (Erkan ve Malayoğlu, 2001, Haller ve ark., 2001; Tutuş ve ark., 2012). Ayrıca lif ve dolgu maddesi arasındaki fiyat farkından dolayı üretim maliyetini de azaltmaktadır (Haller ve ark., 2001; Tutuş ve ark., 2012).

Tutunumun iyi olması, yüksek beyazlık sağlaması, suda çözünmemesi ya da çok az çözünmesi, kimyasal yönden aktif olmaması ve ucuz olması bir dolgu maddesinden aranan özelliklerdir (Harben 1998, Erkan ve Malayoğlu, 2001)

Dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, kağıt üretimi sırasında kullanılan dolgu maddesi oranıdır. Dolgu maddesi, lifler arasındaki bağ yapma sayısını azaltmakta ve üretilen kağıdın direnç özelliklerini düşürmektedir. (Haller ve ark., 2001; Tutuş ve ark., 2012).

1.2.1 Kağıt sektöründe Kalsiyum Karbonat Kullanımı

Sektörünün alkaleen yöntemle kağıt üretimine geçişi ile birlikte kalsiyum karbonatın kullanımında giderek artış gözlenmiştir. Özellikle gelişen renkli ofset baskı tekniği ile kağıda yüksek beyazlık kazandıran kalsiyum karbonat kullanımı daha da cazip hale gelmiş, üretime %15-30 oranında katılarak kullanılmaya başlanmıştır (Tutuş ve ark., 2012). Son 10 yıl içerisinde kullanımı daha da artan kalsiyum karbonatın Avrupa'da alkaleen kağıt üretim prosesinde kullanımı onaylanmıştır. Avrupa'da kalsiyum karbonatın kağıt sektöründe kullanım oranı 25 yıl öncesinde %1'in altında iken bugün %40'dan daha fazladır (Erkan ve Malayoğlu, 2001) Dolgu ve pigment pazarında önemli yer almıştır (Erkan ve Malayoğlu, 2001; Harben 1998).

Ucuzluğu, kağıda kazandırdığı yüksek beyazlık ve diğer teknik özellikleri nedeniyle daha az selüloz tüketimi ve daha az optik beyazlatıcı kullanımıyla çevreye ciddi katkılar sağlamıştır. Neredeyse tüm dünyada kaolinin yerini almıştır (DPT, 2001; Bilen, 2010; Tutuş ve ark., 2012).

Son yıllarda kağıt üretiminde CaCO_3 diğer dolgu maddelerinden daha fazla tercih edilen bir dolgu maddesi olmuştur. Düşük maliyetle hazırlanabilmesi ve azalan maliyetle birlikte kağıdın mekanik özelliklerini koruyarak, daha fazla oranda dolgu kullanabilme imkanı sağlaması onu cazip hale getirmiştir. Avrupa’da kalsiyum karbonatın kağıt sektöründe kullanım oranı 25 yıl öncesinde %1’in altında iken bugün %40’dan daha fazladır (Erkan ve Malayoğlu, 2001) Özellikle gelişen renkli ofset baskı tekniği ile kağıda yüksek beyazlık kazandıran ve uzun süre beyazlığını koruyabilmesi, kalsiyum karbonat kullanımı cazip hale gelmiştir (Tutuş ve ark., 2012)

Kalsiyum karbonat kullanımının olumlu özelliklerinden biri de kağıdın eskime özelliğini azaltmasıdır. Kalsiyum karbonat, asit hidrolizi nedeniyle selüloz liflerinde oluşabilecek bozunmaları dikkate değer oranda engellemektedir (Gill, 1995; Eroğlu ve Usta, 2004; Karademir ve ark., 2005, Karademir ve ark., 2013). Bu sayede üretilen kağıtlar asırlar içinde nitelikleri kaybetmemektedir (Erkan ve Malayoğlu, 2001).

Kalsiyum karbonat endüstride doğal öğütülmüş kalsiyum karbonatlar (GCC) ve sentetik (çökeltimis) kalsiyum karbonatlar (PCC) olmak üzere iki farklı yöntem ile hazırlanmaktadır (Erkan ve Malayoğlu, 2001). Bu sayede kalsiyum karbonatın sahip olduğu özellikler daha da geliştirilmiştir. Dünyada kağıt ve karton üretiminde kullanılan dolgu ve kaplama pigment miktarı 2002 yılından bu güne kadar yaklaşık 25 milyon civarında olup %50’den fazlasını GCC ve PCC oluşturmaktadır (Sabah ve Erkan, 2004).

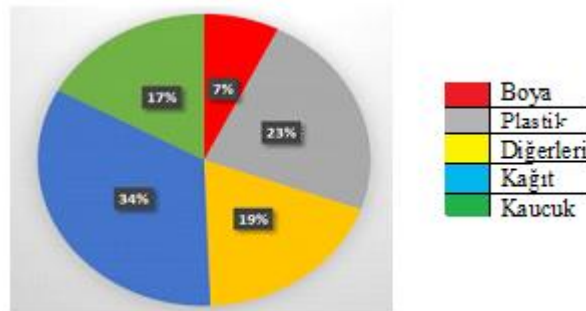
Öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) ve çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) aynı kimyasal bileşime sahiptir. Ancak PCC düşük silika, magnezyum ve içeriği ile daha saf olarak ifade edilir. PCC’nin morfolojisi ve şekli GC’den farklıdır. GCC ile karşılaştırıldığında tek tip ve düzenli şekilde olduğu görülmüştür (Jimoh ve ark., 2017). GCC düzensiz eşkenar dörtgen şeklindedir (Chen ve Nan 2011).

Kağıt üretiminde ilk kullanılan daha ucuz olması nedeniyle öğütülmüş kalsiyum karbonattır (GCC). Ancak çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) ile üretilen kağıtların daha olumlu yönde optik özellikler gösterdiği belirlenmiştir (Karademir ve ark., 2013). Günümüzde yüksek beyazlık, parlaklık ve opaklığa sahip kaliteli kağıt üretimi için çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) önemli bir dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Buna PCC üretim yöntemi nedeniyle tanecik şekil ve boyutu bakımından kazandığı olumlu özellikler neden olmuştur (Tutuş ve ark., 2012). Kağıt özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan dolgu maddesinin parçacık boyutu ve boyut dağılımı önemli parametreler olarak ifade edilir (Han ve Seo, 1997; Tutuş ve ark., 2012). Ancak, son derece küçük tanecik boyutu nedeniyle selüloz liflerinde tutunma özelliği son derece zordur bu nedenle kağıt üretiminde katkı kimyasallarının kullanım oranını önemli oranda artırır (Gill, 1995; Eroğlu ve Usta, 2004; Karademir ve ark., 2005, Karademir ve ark., 2013).

1.2.1.1 Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (PCC)

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC.), son 20 yılın en çok üretilen ve tüketilen mineral maddesidir.

PCC, %72 oranında beyaz pigment olarak kağıtta, %9,5 oranında plastik ve lastikte, %8,1 oranında boyada, %4,0 oranında gıda, kozmetik ve ilaçta, %4,0 oranında mürekkep ve yapıştırıcıda ve %2,5 oranında tekstilde kullanılmaktadır. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat beyaz pigment olarak %72 kağıt, %9,5 plastik ve lastik, %8,1 boya, %4,0 gıda, kozmetik, ilaç, %4,0 mürekkep ve yapıştırıcı ve %2,5 tekstilde kullanılmaktadır. PCC'nin yüksek beyazlık derecesi optik beyazlatıcı tasarrufu sağlamaktadır (Doğan, 2007). Şekil X'de PCC'nin 2013 yılına kadar tahmini global tüketim oranları görülmektedir (Jimoh ve ark., 2017).



Şekil 1. PCC'nin 2013 yılına kadar tahmini global tüketimi

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) kimyasal yöntem ile 900 °C sıcaklıkta ve sabit bir basınç altında üretilmiştir. Kimyasal yöntem ile üretilmiş olması nedeniyle istenilen tanecik şekli, boyutu ve boyut dağılımı ile üretilen bir kalsiyum karbonat türüdür (Bucak, 2014; Erkan ve Malayoğlu, 2001).

PCC'nin üretimi, kireçtaşının kalsitlenmesi, bu şekilde hazırlanan kirecin hidrasyonu ve son olarak da kalsiyum karbonatın çökmesi şeklinde ard arda gerçekleştirilen üç işlem ile yapılır. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Kemperl ve Mac'ek, 2009, Jimoh ve ark., 2017).

Kalsitleme:



Hidrolasyon:



Çöktürme:



Çöktürülen ürün, filtre edilip yıkandıktan sonra genellikle süspansiyon halinde kağıt sektöründe kullanılır.

Benzer şekilli aragonit formunda taneciklere sahip PCC'nin tanecik boyutu 0,02-0,07µ olup oldukça ince olup iri tanecikli ve tane dağılımı heterojen olan GCC'den farklıdır. PCC %99,5 saflıkta olup içerdiği safsızlık oranı oldukça düşük orandadır. Yazı, duvar kağıtları ve karton üretiminde selüloza %15-30 oranında katılarak kullanılır. Ucuz olması, kazandırdığı yüksek beyazlık ve diğer teknik özellikleri nedeni ile dünyada son 10 yılda kaolinin yerine kağıt sektöründe kullanılmaya başlanmıştır (Bucak, 2014; Erkan ve Malayoğlu, 2001; Doğan 2007).

Kağıt endüstrisinde kullanılan PCC, tanecik şekli, boyutu ve dağılımı ile kağıdın opaklık ve parlaklık özelliklerini geliştirerek kağıdın optik özellikleri üzerine olumlu etki göstererek, kaliteli kağıt üretimini sağlamaktadır (Tutuş ve ark., 2012). Öte yandan bu tarz dolgu maddelerinin düşük bağ yapma özelliği veya lifler arası bağları

zayıflatması nedeniyle üretilen kağıtların düşük fiziksel özelliklere sahip olmasına neden olmuştur (Karademir ve ark., 2013).

1.3 Tutundurucu Maddeler

Kağıt yapımında kullanılan selüloz lif süspansiyonları, mukavemet artırıcı katkı maddeleri ve dolgu maddelerini tutundurmak amacıyla ilave edilen bazı polimerleri içermektedir (Roberts, 1996). Kağıt kalitesini geliştirmek amacıyla lif süspansiyonuna katılan katkı maddelerinin elek altı suyuna karışmadan elek üzerinde, kağıt safiha taslağında kalması kimyasal tutunma işlemi ile sağlanmaktadır. Tutunamayan maddeler elek altına kaçarak fabrikada bir takım sorunlara oluşturabilmektedir (Karademir, 2003; Sözbir 2015).

Karışık fizikokimyasal bir işlem olan kağıt üretiminde tutunum işlemi, mekanik ve kimyasal olmak üzere iki farklı şekildedir. Kağıt safihasının ilk oluşumu mekanik tutunma ile olur. Elek deliklerden geçemeyen uzun lifler lif keçesini oluştururken, keçede bulunan gözenekler yardımıyla ince materyal tutunumu sağlanır. Ancak mekanik tutunma uzun liflerin tutunumunda etkili olurken ince materyal tutunumunda etkisi oldukça azdır. Bunun için ilave tutundurucu maddeler gerekmektedir (Ondaral 2001; Casey, 1981; Tutuş ve Çelik, 2010). Tutundurucular elektrolitler, polielektrolitler, yüklü nişastalar ve kolloidal mikropartikülleri içermektedir (Casey 1981, Tutuş ve Çelik, 2010).

Kağıt safiha formasyonunu oluşturmak amacıyla formasyon eleği üzerine gelen yaklaşık %0,1-1 konsantrasyondaki ve hidroksil grupları nedeniyle negatif yüklü lif süspansiyonu (Karademir ve ark., 2003; Karademir ve İmamoğlu, 2007; Karademir ve ark., 2013) içerisine katılan negatif yüklü dolgu maddelerinin tutunması, katyonik özellikli inorganik kompleksler veya polimerler ile sağlanabilir (Karademir ve ark., 2013). Kullanılan tutundurucunun özelliklerine göre flokülasyon ve kaogölasyon mekanizmalarının en az biri ile kimyasal tutunma işlemi meydana gelmektedir (Casey, 1981, Tutuş ve Çelik, 2010). Koagölasyon, küçük grupların oluşmasını, flokülasyon ise büyük grupların oluşmasını ifade etmektedir (Hakkarainen, 2007).

Kağıt endüstrisinde kullanılan tutundurucu maddeler inorganik tutundurucular, doğal organik esaslı tutundurucular ve sentetik, suda çözülebilir organik polimerler (Roberts, 1996, Tutuş ve Çelik, 2010).

1.3.1 İnorganik Tutundurucu Maddeler (Inorganic Retention Agents)

1.3.1.1 Bentonit

Çok iyi dolgu maddesi olan öğütülmüş ve temizlenmiş bentonitler ince taneli olmaları ve yüksek absorplama özellikleri nedeniyle kağıt endüstrisinde kullanım olanağı bulmaktadır (Erkan ve Malayoğlu, 2001) Moleküler bir ağ mekanizması ile dolgu maddelerinin ve ince kırıntı liflerin tutunması sağlanmaktadır. Bentonit ile az miktarda poliakrilamit (PAM)'in birlikte kullanılması ile bu mekanizma sağlanmaktadır (Doiron, 1998; Tutuş ve Çelik, 2010)

1.3.1.2 Şap

Kimyasal formülü $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 'dur. İnorganik tutundurma maddelerinin en önemlisi şaptır. Tutunma ve drenajı iyileştirir, zift oluşumunu azaltma üzerinde etkisi bulunmaktadır. Asidik kağıt üretiminde kullanılır. Etkili pH aralığı 4,3–6,5 arasındadır.. Bu aralığın altında alüminyum iyonu çözelti içinde kalır, üzerinde ise Al^{+3} tamamen suyun OH^- iyonu ile reaksiyona girer (Doiron 1998; Tutuş ve Çelik, 2010). Parlaklık kaybı, sülfat anyonlarının paslandırıcı etkisi ve sülfürik asit etkisi ile oluşan polisakkaritlerin degradasyonu en önemli dezavantajlarıdır (Roberts, 1996; Tutuş ve Çelik, 2010).

1.3.1.3 Poli-Alüminyum Klorür (PAC)

Alüminyum klorür ve sodyum karbonattan üretilen inorganik polimerdir. PAC nötrale yakın olduğundan daha yüksek pH'larda kullanılabilir. pH en fazla 7.5'a kadar çıkabilir. Şap ile kıyaslandığında, alkali özelliği ve yapısından dolayı daha fazla yük yoğunluğuna sahiptir (Gress, 1998; Tutuş ve Çelik, 2010).

1.3.2 Doğal Organik Esaslı Tutunma Maddeleri

En önemlisi katyonik nişatadır. Asit ve alkale kağıt üretiminde kağıdın sağlamlık özelliklerini arttırmak, alkale kağıt üretiminde yapıştırma amacıyla kullanılır. Tutunma amacıyla 3–15 kg/ton oranlarında kullanılır. Koagülant olarak hareket ederek lifin karboksil gruplarını (-COO) nötralize etme özelliğine sahiptir (Gress, 1998; Tutuş ve Çelik, 2010).

1.3.3 Sentetik, Suda Çözülebilir Organik Polimerler

Suda çözülebilir polimerler anyonik, katyonik veya non iyonik olabilirler. Performanslarında molekül ağırlıkları önemli bir etkiye sahiptir (Roberts 1996; Tutuş ve Çelik, 2010).

1.3.3.1 Percol 156

Yüksek kaliteli kağıt, gazete kağıdı ve oluklu mukavva kağıtlarında tutunma amacıyla kullanılan iyi bir anyonik tutunma ve drenaj kimyasalıdır. Orta seviyede yük yoğunluğu olan, molekül ağırlığı 8-10 milyon olan anyonik bir polimerdir (Anonim 2008; Tutuş ve Çelik, 2010).

1.3.3.2 Percol 3030

Kağı endüstrisinde lif süspansiyonuna belirli oranlarda ilave edilen Percol 3030 kırıntı ve toz lifleri tutarak oluşturduğu mikropartikül flokları ile daha iyi süzüntü ve safiha oluşumu ile pres ve kurutma için enerji tasarrufu sağlar. Bu şekilde oluşturulan kağıtların fiziksel özelliklerini ve ıslak sağlamlığını artırır (Anonim 2008; Tutuş ve Çelik, 2010).

1.3.3.3 Basf Luredur

Kağıt endüstrisinde kullanılan ticari bir ürün olarak sentetik ve suda çözülebilir katyonik bir polimerdir. Atık kağıtlardan oluklu mukavva kağıt ve kartonu üretiminde fiziksel direnç özelliklerini, tutunma ve drenajı artırmak için kullanılmaktadır (Tutuş ve Çelik, 2010).

1.3.3.4 Poli-Dadmac

Molekül ağırlığı ve molekül boyutu önemsenmeksizin, tüm Dadmac'lar bir birimdeki yük yoğunlukları değişmediği için aynı yük nötralizasyon enerjisine sahiptirler. Düşük molekül ağırlıklı Dadmac'lar etkili yük nötrleyici olarak ifade edilirken daha yüksek molekül ağırlıklı poli-Dadmac'lar tek başına etkili tutunma maddesi olarak kullanılabilmektedirler (Gress, 1998; Tutuş ve Çelik, 2010).

Katyonik poliakrilamid (CPAM), ince anyonik partikülleri floküle etme kabiliyeti nedeniyle genellikle bir tutundurucu olarak kullanılır (Roberts 1996). Molekül zincirinde pozitif yüklü aktif grupları içermektedir ve mükemmel flokasyon etkisine sahiptir. Bazı çalışmalar CPAM ilavesi ile kağıdın kuru mukavemet değerinin arttığını göstermektedir (Carlsson ve ark., 1977).

1.3.3.5 Kartaretin

Tutunma ve drenajı arttırmak için genellikle lif süspansiyonuna belli oranlarda karıştırılarak kullanılan katyonik bir polimerdir. Yüksek fiziksel ve optik özellikleri sağlamak amacıyla kullanılır (Anonim, 2009; Tutuş ve Çelik, 2010).

1.4 Bakteriye Selüloz (BS)

Selüloz, bitkilerin hücre duvar yapısının başlıca bileşenidir, dünyada en yaygın bulunan ve yaygın bulunabilirliği nedeniyle, çok çeşitli endüstriyel ürünlerin üretiminde yaygın olarak hammadde olarak kullanılmış bir polimerdir. Esasında selüloz bitki kaynaklarından elde edilmektedir. Ancak son dönemde yapılan çalışmalar, bitkilerin yanı sıra bazı mikroorganizmaların da selüloz üretebildiğini göstermiştir ve selüloz üretebilen bakteriler bakteriyel selüloz olarak adlandırılmıştır.

Azot ve karbon kaynakları bakteriyel selülozu etkileyen en önemli faktörler olarak görülmektedir (Masaoka ve ark., 1993; Matsuoka ve ark., 1996; Tonouchi ve ark., 1996; Naritomi ve ark., 1998; Akoğlu ve ark., 2010). Bakteriyel selüloz üretimi için pahalı besi ortamları yerine çeşitli ucuz endüstriyel atıkların besi ortamı olarak kullanılabileceğini gösteren birçok çalışma mevcuttur (Naritomi ve ark., 1998; Battad-Bernardo ve ark., 2004; Bae ve Shoda 2005; Akoğlu ve ark., 2010) Bu sayede

üretimlerinde çeşitli atıkların kullanılabilirdiği bu sayede endüstride enerji tasarrufu sağlayabilecek çevre dostu yöntemler ile bakteriyel selüloz üretilebilmektedir (Akoğlu ve ark., 2010).

Statik kültür metodu (örneğin sirke fermentasyonu), geleneksel bakteriyel selüloz biyofilm üretim yöntemlerinden biridir (Skočaj 2019). Bakteriyel selülozun ayrıca Kombuçya ve Mançurya çaylarının üretimi sırasında da oluştuğu bilinmektedir (Ng ve ark., 2004). Kombuçya çayı çay ve şeker karışımının bir çay mantarı (SCOBY) ile fermentasyonu ile üretilen geleneksel olarak tüketilen fermente bir içecektir (Dufresne ve Farnworth 2000; Teoh ve ark., 2004; Malbaşa ve ark., 2011; Goh ve ark., 2012; Villarreal - Soto ve ark., 2018).

1.4.1 BS ve Özellikleri

Bakteriyel selüloz lifleri doğal bitkisel selüloz lifleri ile karşılaştırıldığında, kimyasal bileşimi ve lif yapısı açısından özdeş yapı gösterse de (Gallegos ve ark., 2016) bitkisel selüloz liflerinden daha üstün yapısal ve mekaniksel özellikler sergilemektedir (Klemm ve ark., 2005; Fillat ve ark., 2018). Bakteriyel selüloz, lignin, hemiselüloz ve pektin içermemesi nedeniyle saflığı (Reiniati ve ark., 2016), yüksek mukavemet, kristallenlik, polimerizasyon derecesi ve mekanik özellikleri, biyolojik uyumluluğu, yüksek su absorplama ve tutma kapasitesi gib özellikleri ile tanımlanmaktadır (Miyamoto ve ark., 1989; Yamanaka ve ark., 1989; Ross ve ark., 1991; Klemm ve ark., 2001; Klemm ve ark., 2005; Bäckdahl ve ark., 2006; Torres ve ark., 2019, Chen ve ark., 2016; Ashori ve ark., 2012).

Bakteriyel selülozun birbirinden iyi ayrılmış selüloz nanofibrillerden oluşan yapısı nedeniyle oldukça gözenekli bir malzeme olması yüksek su tutabilme özelliğine sahip olmasını sağlamıştır. Ancak su tutma özelliğinin hava kurusu hale getirildikten sonra önemli ölçüde azaldığı düşünülmektedir (Klemm ve ark., 2005; Hagiwara ve ark., 2010).

1.4.2 BS Uygulamaları

Bakteriyel sahip olduğu birçok olumlu özellikler nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılmıştır.

Biyouyumluluk özelliği ile çeşitli tıbbi uygulamalarda ve katkı maddesi gıda sektöründe olarak kullanılmıştır (Lin ve ark., 2013). Bakteriyel selülozun kağıt yapımında hamurları güçlendirici bir katkı maddesi olarak uygulanması da çalışılmış ve kağıt hamurunun kaynağına bağlı olarak değişken sonuçlar gösteren tespit edilmiştir (Yamanaka ve ark., 1989; Pommet ve ark., 2008; Gao ve ark., 2011; Tang ve ark., 2013; Xiang ve ark., 2017) Öte yandan özellikle gıda ambalaj sektöründe önemli olan kağıtların bariyer özellikleri (havaya, suya, su buharına, oksijene, yağlara, mikroorganizmalara karşı sızdırmazlık) günümüzde petrokimya ürünlerinden üretilen plastik filmler ile sağlanmaktadır. Bu materyallerin zararlı çevresel etkileri ve sürdürülemez yaşam döngüsüne ilişkin sosyal farkındalıkların artması nedeniyle, araştırmalar gelişmiş bariyer özelliklere sahip, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir yeni biyomateryallere odaklanmıştır. Cusola ve ark. (2014), Klemm ve ark. (2011) ve Osong ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmalar, bakteriyel selülozun kendine özgü özelliklerinin tüm bu gereksinimleri karşılayabildiğini göstermiştir. Yapılan çalışmalar bakteriyel selülozun kağıdın ıslanabilirliğini ve geçirgenliğini azaltabileceğini göstermiştir (Gao ve ark., 2011; Santos ve ark., 2017; Xiang ve ark., 2017).

Bakteriyel selüloz, üstün mekanik özelliklerinden dolayı birinci kaite kağıt üretiminde kullanılabileceği gibi katkı maddesi olarak kullanımı ile dolgu ve renk verici maddeleri iyi absorbe ettikleri, kağıda elastik, geçirgenlik, yırtılma, yanmaya karşı direç ve yüksek su tutma kapasitesi özellikleri kazandırdığı belirlenmiştir (Bielecki ve ark., 2000; Iguchi ve ark., 1988, Güzel ve Akpınar, 2018). Ayrıca tarihi el yapımı kağıtlar ve evrakların tadilatlarında ilave edilen az miktardaki bakteriyel selülozun yıpranmaya karşı direnci arttırdığı yapılan çalışmalarda görülmüştür (Krystynowicz ve ark., 1999; Bielecki ve ark., 2000; Güzel ve Akpınar, 2018).

2 MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

2.1.1 Selüloz

Bu amaçla ibrelı ağaçlardan kimyasal metotlarla elde edilmiş ve ağartılmış birincil kağıt hamurları olarak üretilmiş hazır selüloz tabakaları kullanılmıştır.

Kağıt hamuru süspansiyonlarını hazırlamak için ilk olarak selüloz tabakaları gece boyunca su içinde ıslatıldı ve daha sonra bir disintegratörde 3000 rpm hızda 25 dakika boyunca çalıştırılarak liflerin açılması sağlandı. Selüloz örnekleri bakteriyel selüloz, tutundurucu ve dolgu maddesinin etkisinin daha iyi ortaya konulabilmesi amacı ile dövme işlemine uğratılmamıştır.

2.1.2 Bakteriyel Selüloz

Çalışmada kullanılan bakteriyel selüloz bir maya-bakteri kombucha kültüründen (SCOBY) elde edilmiştir. BC, oluşturulan besi suyu içersine ticari tedarikçilerden elde edilen simbiyotik bakteri ve maya kültürünün (SCOBY) ilavesiyle uygun şartlar altında fermantasyon işlemi ile üretilmiştir. Maya kültürü, genellikle asetik asit bakterileri (Acetobacter, Gluconobacter ve Komagataeibacter), laktik asit bakterileri (Lactobacillus) ve çeşitli mayalardan (Saccharomyces ve Zygosaccharomyces) oluşmaktadır (Bokulich ve Bamforth 2013; Villarreal-Soto ve ark., 2018). 15 günlük fermantasyon süresinin sonunda, fermantasyon ortamının yüzeyinde oluşan BC jel film şeklindeki biyokütle, saflaştırmak amacıyla sırasıyla alkol, su ve 0,1 M NaOH çözeltisi ile pH'ı yaklaşık 7,0'a ulaşıncaya kadar kaynatma ve yıkama işlemlerine uğratılmıştır.

Saflaştırılan BC jel filmleri, selüloz lif demetlerini ayırmak, bağ yapmak amacı ile saçaklanmasını sağlamak ve hamur süspansiyonu ile homojen şekilde karışmasını sağlamak amacıyla homojenizatörde (Silent Crusher Homojenizatör, Heidolph, Schwabach, Almanya), 25000 rpm'lik karıştırma hızı ile 5 dakika boyunca işleme

tabi tutularak topaksız bir karışım haline getirildi. Bu yöntem ile selüloz molekül zinciri üzerindeki hidroksil gruplarının açığa çıkarılması, selüloz lifleri ile bakteriyel selüloz lifleri arasında hidrojen bağı oluşumu işlemi kolaylaştırılmış oldu (Yuan ve ark., 2016). Elde edilen BC lif süspansiyonunun katı madde oranı tespit edilerek konsantrasyonu belirlenmiş ve hamur lif süspansiyonuna karıştırma esnasında tam kuru hamur lifine oranla %5, %10 ve %15 oranlarında olacak şekilde eklenmiştir.

2.1.3 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Dolgu maddesi olarak ticari çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC Snowflake) kullanılmıştır. Dolgu maddesi için %34'lük bir süspansiyon hazırlanmış ve hamur lif süspansiyonuna karıştırma esnasında %30 oranında eklenmiştir.

Tutundurucu olarak katyonik poliakrilamid (KPAM), Fennopol TM K 4230 T (Kemira (Tayland) Co., Ltd., Bangkok, Tayland) kullanılmıştır.

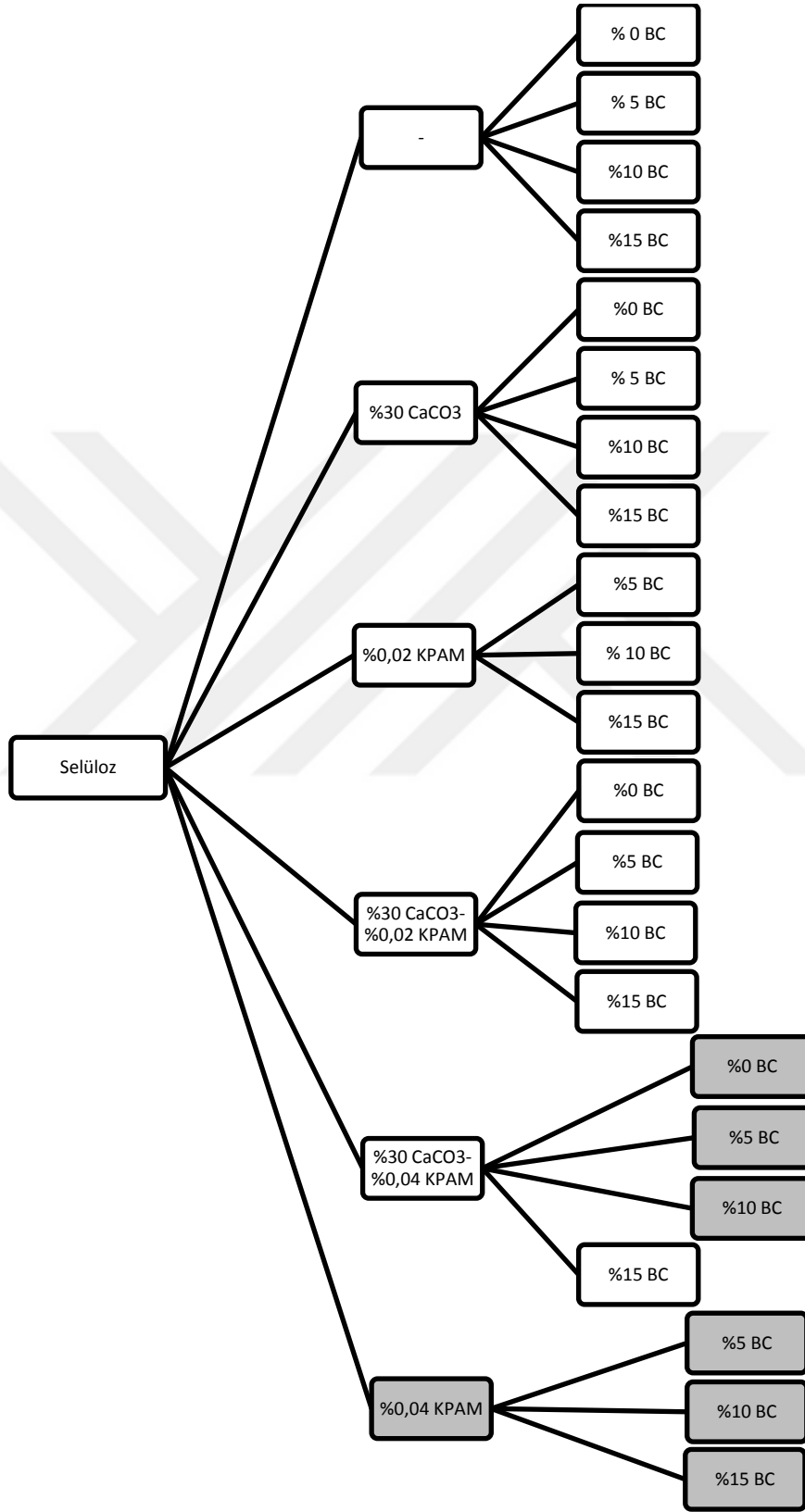
2.2 Yöntem

2.2.1 Kâğıt Üretimi ve Deney Planı

Test kağıtları Papid Köthen cihazı kullanılarak hazırlanmıştır. Kağıt üretimi öncesi dolgu maddesi, bakteriyel selüloz ve tutundurucu kimyasal belirtilen sırayla süspansiyona eklenmiş ve 3 dakika karıştırılmıştır. Kağıt üretimi dışında aynı işlemler shopper cihazı kullanılarak ta tekrarlanmış ve süzüntü suyu bulanıklık analizleri için saklanmıştır. Şekil 1'de deney koşulları belirtilmiştir. Deney planında üretilen test kağıtlarına ait şablon belirtilmiştir. Diyagramdan görüldüğü gibi %30 CaCO₃ ve %0,04 KPAM için sadece %15 bakteriyel selüloz katkılı kâğıtlar üretilmiştir. Bir diğer ifade ile test kâğıtlarının üretildiği toplam 16 grup bulunmaktadır. Kağıt üretilen deney grupları beyaz dolgu ile işaretlenmiştir.

Süzüntü suyundan yapılan çalışmada %0, %5, %10 bakteriyel selüloz ilaveli örnekler de araştırılmıştır. Yine benzer şekilde sadece %0,04 KPAM ilaveli örneklerin %5, %10 ve %15 bakteriyel selüloz ilaveli örnekleri de araştırılmıştır. Süzüntü suya geçen ve bulanıklığa göre yapılan çalışmada 22 grup bulunmaktadır. Şekil 1deki

diyagramda beyaz dolgulu gruplara ilave olarak gri dolgulu gruplar da bu çalışmanın planını göstermektedir.



Şekil 2. Deney planı.

2.2.2 Dolgu Maddesi (CaCO₃) Tutunması ile ilgili Analizler

2.2.2.1 Süzüntü Suyun Absorbans Değerleri

Çalışma kapsamında dolgu maddesi, bakteriyel selüloz ve tutundurucu ilaveli örnekler shopper cihazdan süzölmüş ve dereceli silindirde biriken su analizler için saklanmıştır. Hazırlanan örnekler Shimadzu 1800 UV cihazı kullanılarak 550 nm dalga boyunda suya göre ölçölmüş ve absorbans değerleri belirlenmiştir. Tutunmanın başarısına bağılı olarak süzöntü suyundaki partiköl miktarı azalacak ve absorbans değeri azalacaktır.

2.2.2.2 İnorganik Madde Miktarının Belirlenmesi

Kağıt örneklerinin özellikle dolgu maddesi içeren kağıt örneklerinin kül içerikleri TAPPI T211 om-02 test metoduna göre yapılmıştır. Örnekler bu analiz için kül fırınında 525±25°C de bir gün süre ile yakılmıştır. Selüloz ve bakteriyel selülozun kül içeriğı oldukça az olduğı için dolgu maddesinin tutulumu ile kül miktarında artış olacaktır.

2.2.3 FTIR-ATR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance) Karakterizasyonu

Üretilen test kâğıtlarının yapısal değışimlerini belirlemek amacıyla FTIR spektrumları incelenmiştir. Bu amaçla ölçömler Shimadzu IR Prestige-21 cihazında Pike Miracle ATR aparatı kullanarak kullanılarak 4000-600 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında 16 cm⁻¹ çözünürlükte 18 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır. Özellikle alsiyum karbonat ile ilgili 872 cm⁻¹ ve 1426 cm⁻¹ bandları özellikle incelenmiştir. Spektrumlar absorbans olarak ölçölmüştür.

2.3 Mekanik Özellikler

2.3.1 Fizikler Analizler için Test Kâğıtlarının Şartlandırılması

Elde edilen test kâğıtları, Tappi T402 om-88 standardına göre 23±3 °C sıcaklıkta ve bağılı nemi % 50±3 olarak ayarlanmış kondisyonlama odasında 1 hafta bekletildikten sonra fiziksel testlere tabi tutulmuştur.

2.3.2 Kopma Testi

Tappi T 404 cm-92 standardına uygun olarak pendulum tipi Testometric 2,5kN kopma cihazı ile kâğıt şeritlerinin gram-kuvvet cinsinden kopma direnci ölçülmüştür. 15 mm genişliğinde kesilen kâğıt şeritler, 100 mm uzunluğunda aralığa sahip koparma çeneleri arasına yerleştirilerek ve çekme hızı 120 mm/ dak ayarlanarak kopmanın 20 ±5 saniyede gerçekleşmesi sağlanmıştır. Kaydedilen gram-kuvvet cinsinden kopma direnci aşağıdaki formüle göre kopma indisine çevrilmiştir.

$$\text{Kopma İnd. (N.m / g)} = \frac{\text{Kopma Direnci(gf)} \times 0.0098}{\text{Şerit Gen.(m)} \times \text{Gramaj(g / m}^2\text{)}} \quad (1)$$

Ayrıca, kopma işlemi sırasında meydana gelen uzama kaydedilmiştir.

2.3.3 Yırtılma Testi

Yırtılma testi, TMI Group of Companies tipi yırtılma cihazı kullanılarak Tappi 414 om-88 standardına göre yapılmıştır. Kağıt örnekleri cihazın aparatı ile uygun boyutlarda kesildikten sonra 4 kat olacak şekilde yırtılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Cihazda okunan değer aşağıdaki formül yardımı ile yırtılma indisine çevrilmiştir.

$$\text{Yırtılma İnd. (mN.m}^2\text{ / g)} = \frac{\text{Okunan Değ.} \times 3 \times 9,8}{\text{Kagit Ad.} \times \text{Gramaj(g / m}^2\text{)}} \quad (2)$$

2.3.4 Patlama Testi

Kağıtların patlama testleri Tappi T403 om-91 metoduna göre Müllen aletinde tipik standart patlama test cihazında gerçekleştirilmiştir. Patlama direnci kadran üzerinden kgf/cm² olarak kaydedilmiş ve patlama indisi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Patlama İnd. (kPa.m}^2\text{ / g)} = \frac{\text{Patl.Dir.(kgf / cm}^2\text{)} \times 98,06}{\text{Gramaj(g / m}^2\text{)}} \quad (3)$$

2.4 Fiziksel Özellikler

2.4.1 Cobb Testi

Su absorplama (g/m^2) kapasitesi Tappi T 441om-13 (2013) Tappi Standartına uygun olacak şekilde Cobb Testi ile belirlenmiştir. Her ölçüm için 5 farklı test kağıdı kullanılmıştır.

2.4.2 Hava Geçirgenliği

Hava geçirgenliğine karşı direnç Gurley'in porozimetresine göre TAPPI T460 om-02 standardını karşılayacak şekilde 5 kağıt üzerinden gerçekleştirilmiştir.

2.4.3 Optik Testler

2.4.3.1 Test Kâğıtlarına ait ISO Parlaklık Ölçümü

Deneme kâğıtlarının parlaklık ölçümü Minolta CM-2600d marka spektrofotometre parlaklık ölçer ile ISO/ DIS 2470-1977 standardına uygun olarak C/ 2 ilüminasyon ve difüz metot kullanılarak yapılmıştır (ISO/DIS 2470, 1977). ISO parlaklık ölçümleri, deneme kâğıtları ışığı geçirmeyecek durumda dörde katlanarak aşağıdaki koşulları sağlamak şartı ile kâğıdın iki yüzeyindeki farklı noktalardan ölçümler yapılmıştır (Peşman ve ark., 2010). Cihazın parametreleri aşağıdaki şekilde ayarlanmıştır.

MASK/GLOSG	:M/ 1+ E
UV Ayarları	: UV % 0
Aydınlatıcı 1	: D 65
Aydınlatıcı 2	: C
Observer	: 10 C
Ekran	: Diff &ABS
Renk genişliği	: B ISO 2470
Auto Avg.	: 1
Gecikme zamanı	: 0.05

2.4.3.2 Test Kâğıtlarına ait CIE L *a* b* Renk Değerlerinin Ölçümü

Renk ölçümleri ISO/CD 5631 standardına göre difüz reflektans metodu ile yapılmıştır. CIE (Commission Internationale Eclairage) tarafından 1971 yılında kağıt endüstrisi için önerilen bu sistem trisitumulus (X, Y, Z) program aracılığı ile L* a*b* CIE L*a*b* koordinatlarının hesaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

L* rengin parlaklığını gösterirken a* rengin kırmızılık veya yeşilliği, b* ise rengin sarılık veya maviliğini ifade eder. a-ekseni kırmızıdan (+a) yeşile (-a), b-ekseni sarıdan (+b) maviye (-) doğru değişir (Hubbe ve ark., 2008).



3 BULGULAR

3.1 Dolgu Maddesi (CaCO₃) Tutunmasına Ait Bulgular

3.1.1 Süzüntü Suyu Üzerinden Yapılan Absorbans Değerlerine Ait Bulgular

Tablo 1’de bakteriyel selüloz (BS) ve katyonik poliakrilamid (KPAM) katkısının dolgu maddesi tutunumuna etkisinin süzüntü suyundan 550nm de ölçülen absorbansa göre belirten verileri verilmiştir.

Tablo 1. Bakteriyel selüloz ve uygulanan işlemlerin süzüntü suyun 550 nm deki absorbans değeri üzerine etkisi

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort.	0,030	0,030	0,030	0,050
	Std.	0,0005	0,0005	0,0004	0,0003
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort.	-	0,025	0,015	0,005
	Std.	-	0,0001	0	0
Selüloz + %0,04 KPAM	Ort.	-	0,005	0,010	0,005
	Std.	-	0,0004	0,0003	0
Selüloz + %30 CaCO ₃	Ort.	0,855	0,825	0,635	0,495
	Std.	0,001	0,0008	0,001	0,0008
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,02 KPAM	Ort.	0,010	0,080	0,190	0,200
	Std.	0,0005	0	0,001	0,001
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,04 KPAM	Ort.	0,080	0,085	0,070	0,045
	Std.	0,001	0,0008	0,001	0,0005

3.1.2 Test Kağıtlarının İnorganik Madde İçerikleri

Tablo 2 ‘de test kağıtlarının inorganik madde içeriklerine ait bulgular verilmiştir. Çalışmada bakteriyel selülozun (BS), dolgu maddesinin (CaCO₃) ve katyonik poliakrilamidin (KPAM) etkileri aynı tablo içerisinde sunulmuştur.

Tablo 2. Bakteriyel selülozun ve uygulanan işlemlerin test kağıtlarının inorganik madde miktarı üzerine etkisi.

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort. (%)	0,37	0,36	0,38	0,37
	Std.	0,03	0,04	0,03	0,07
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort. (%)	-	-	-	-
	Std.	-	-	-	-
Selüloz + %30 CaCO ₃	Ort. (%)	1,18	1,57	1,85	2,35
	Std.	0,04	0,13	0,07	0,28
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,02 KPAM	Ort. (%)	20,87	21,04	19,82	19,62
	Std.	0,18	0,24	0,25	0,27
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,04 KPAM	Ort. (%)	-	-	-	19,42
	Std.	-	-	-	0,42

3.2 Mekanik Özelliklere Ait Bulgular

3.2.1 Kopma Direncine Ait Bulgular

Tablo 3'te test kağıtlarının kopma direnci ile ilişkili gerilme indeksi değerlerine ait veriler yer almaktadır. Tablo 4'te TEA indeksi yani toplam absorblanabilir enerji miktarı ile ilişkili veriler bulunmaktadır.

Tablo 3. Test kağıtlarının gerilme indeksi verileri

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort. (J/g)	20,65	23,31	24,15	26,12
	Std.	1,93	1,59	1,06	2,28
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort. (J/g)	-	24,54	25,43	26,78
	Std.	-	1,44	2,24	1,67
Selüloz + %30 CaCO ₃	Ort. (J/g)	19,14	19,97	21,22	21,29
	Std.	1,97	1,49	1,27	1,34
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,02 KPAM	Ort. (J/g)	12,44	14,83	16,43	15,36
	Std.	0,64	1,76	1,26	0,97
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,04 KPAM	Ort. (J/g)	-	-	-	14,80
	Std.	-	-	-	0,90

Tablo 4. Test kağıtlarının TEA indeksi verileri

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort. (J/g)	0,86	0,12	0,14	0,16
	Std.	0,02	0,02	0,02	0,04
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort. (J/g)	-	0,12	0,12	0,13
	Std.	-	0,02	0,03	0,01
Selüloz + %30 CaCO₃	Ort. (J/g)	0,08	0,10	0,12	0,12
	Std.	0,03	0,03	0,02	0,03
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,02 KPAM	Ort. (J/g)	0,05	0,06	0,06	0,07
	Std.	0,01	0,02	0,02	0,01
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,04 KPAM	Ort. (J/g)	-	-	-	0,06
	Std.	-	-	-	0,01

3.2.2 Yırtılma Direncine Ait Bulgular

Test kağıtlarının yırtılma direncine ait bulgular Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 5. Test kağıtlarının yırtılma direnci sonuçları.

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort. (mNg/m²)	648,24	683,89	746,37	772,20
	Std.	176,67	50,45	94,44	124,08
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort. (mNg/m²)	-	740,43	758,18	755,46
	Std.	-	19,19	16,77	41,12
Selüloz + %30 CaCO₃	Ort. (mNg/m²)	637,38	722,41	779,28	758,21
	Std.	152,97	23,01	141,19	118,64
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,02 KPAM	Ort. (mNg/m²)	567,67	686,40	843,75	822,62
	Std.	32,47	236,77	36,14	60,82
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,04 KPAM	Ort. (mNg/m²)	-	-	-	874,48
	Std.	-	-	-	26,38

3.2.3 Patlama Direncine Ait Bulgular

Bakteriyel selüloz ve uygulanan işlemlerin patlama direnci üzerine etkisi Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 6. Test kağıtlarının patlama direnci sonuçları.

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort. (mNg/m²)	2,40	2,28	2,30	2,32
	Std.	0,08	0,04	0,00	0,03
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort. (mNg/m²)	-	2,38	2,26	2,28
	Std.	-	0,07	0,11	0,04
Selüloz + %30 CaCO₃	Ort. (mNg/m²)	2,43	2,38	2,38	2,39
	Std.	0,05	0,05	0,05	0,07
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,02 KPAM	Ort. (mNg/m²)	2,33	2,39	2,40	2,40
	Std.	0,05	0,00	0,01	0,00
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,04 KPAM	Ort. (mNg/m²)	-	-	-	2,40
	Std.	-	-	-	0,00

3.3 Fiziksel Özelliklere Ait Bulgular

Çalışma kapsamında tüm test kağıtlarının hava geçirgenliği ve su geçirgenliği testleri yapılmıştır.

Tablo 7. Test kağıtlarının su geçirgenliği sonuçlarına ait bulgular.

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort.	126,60	113,16	117,88	113,00
	Std.	8,82	4,41	4,92	4,12
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort.	-	111,16	119,14	111,82
	Std.	-	7,41	1,84	5,85
Selüloz + %30 CaCO₃	Ort.	135,9	124,54	126,56	125,10
	Std.	7,10	5,80	11,43	7,50
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,02 KPAM	Ort.	132,40	130,48	133,69	136,18
	Std.	16,86	3,73	9,79	6,60
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,04 KPAM	Ort.	-	-	-	135,48
	Std.	-	-	-	3,02

Tablo 8. Hava geçirgenliğine ait bulgular.

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort.	19,20	39,60	67,29	74,20
	Std.	0,84	1,67	2,98	3,35
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort.	-	22,00	24,75	32,14
	Std.	-	2,19	2,63	2,97
Selüloz + %30 CaCO₃	Ort.	19,73	23,20	30,50	46,40
	Std.	1,35	0,84	5,28	1,34
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,02 KPAM	Ort.	20,60	32,75	34,50	71,80
	Std.	1,14	3,77	3,62	2,86
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,04 KPAM	Ort.	-	-	-	66,40
	Std.	-	-	-	5,68

Örneklerin sabit bir süre içerisinde absorbladığı su miktarını veren COBB testine ait sonuçlar Tablo 7’de verilmiştir. Test kağıtlarının Lorentzen Wettre tekniğine göre hava geçirgenliği ve sızdırmazlıkla ilişkili verileri Tablo 8’de verilmiştir.

3.4 Optik Özelliklere Ait Bulgular

Çalışma kapsamında test kağıtlarının ISO Parlaklık Değerleri, $L^*a^*b^*$ renk değerleri belirlenmiştir. Dolgu maddesi bilindiği gibi kağıt üretiminde parlaklık ve baskı özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bununla birlikte bakteriyel selüloz ağartma işlemine uğratılmadığı için besi ortamından kaynaklı sarımtırak bir renk içermektedir. Bu bakımdan her iki katkının tutunması ile ilgili renk değerleri önemli veriler sunmaktadır.

Test kağıtlarının parlaklık değerlerine ait veriler Tablo 9’da renk koordinatlarında aydınlık bölgeyi temsil eden L^* değerine ait veriler Tablo 10’da verilmiştir. Renk koordinatlarına göre pozitif değerde kırmızı, negatif değerde yeşil rengi belirten a^* değerine ait veriler Tablo 11’de verilmiştir. CIE $L^*a^*b^*$ Renk koordinatlarına göre pozitif değerde sarı, negatif değerde mavi rengi işaret eden b^* değerine ait veriler Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 9. Test kağıtlarının ISO Parlaklık değerleri

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort.	85,44	83,91	81,71	81,54
	Std.	0,18	0,41	0,14	0,64
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort.	-	77,75	73,98	70,29
	Std.	-	0,07	0,35	0,20
Selüloz + %30 CaCO₃	Ort.	86,18	84,70	83,59	82,02
	Std.	0,17	0,15	0,14	0,09
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,02 KPAM	Ort.	87,36	81,27	78,78	75,73
	Std.	0,22	0,39	0,24	0,26
Selüloz + %30 CaCO₃ + %0,04 KPAM	Ort.	-	-	-	76,17
	Std.	-	-	-	0,18

Tablo 10. Test kağıtlarının CIE L* değerleri

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort.	95,45	95,15	94,78	94,06
	Std.	0,06	0,05	0,19	0,07
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort.	-	93,30	91,87	90,69
	Std.	-	0,09	0,16	0,07
Selüloz + %30 CaCO ₃	Ort.	96,59	95,95	95,52	94,79
	Std.	0,06	0,04	0,05	0,21
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,02 KPAM	Ort.	96,92	94,28	93,42	92,19
	Std.	0,05	0,13	0,03	0,12
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,04 KPAM	Ort.	-	-	-	92,52
	Std.	-	-	-	0,08

Tablo 11. Test kağıtlarının CIE a* değerleri

		%0 BS	%5 BS	%10 BSz	%15 BS
Selüloz	Ort.	-0,34	0,19	0,21	0,29
	Std.	0,01	0,10	0,13	0,03
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort.	-	0,67	0,86	1,34
	Std.	-	0,01	0,01	0,01
Selüloz + %30 CaCO ₃	Ort.	-0,21	-0,03	0,27	0,30
	Std.	0,01	0,84	5,28	1,34
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,02 KPAM	Ort.	0,06	0,77	0,99	1,30
	Std.	0,02	0,03	0,02	0,03
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,04 KPAM	Ort.	-	-	-	1,18
	Std.	-	-	-	0,04

Tablo 12. Test kağıtlarının CIE b* değerleri

		%0 BS	%5 BS	%10 BS	%15 BS
Selüloz	Ort.	2,59	3,58	4,02	4,18
	Std.	0,11	0,25	0,48	0,13
Selüloz + %0,02 KPAM	Ort.	-	5,07	5,29	6,26
	Std.	-	0,14	0,06	0,12
Selüloz + %30 CaCO ₃	Ort.	4,00	4,09	4,14	4,42
	Std.	0,04	0,84	5,28	1,34
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,02 KPAM	Ort.	3,65	3,72	4,19	4,64
	Std.	0,11	0,12	0,06	0,07
Selüloz + %30 CaCO ₃ + %0,04 KPAM	Ort.	-	-	-	4,78
	Std.	-	-	-	0,08

4 TARTIŞMA

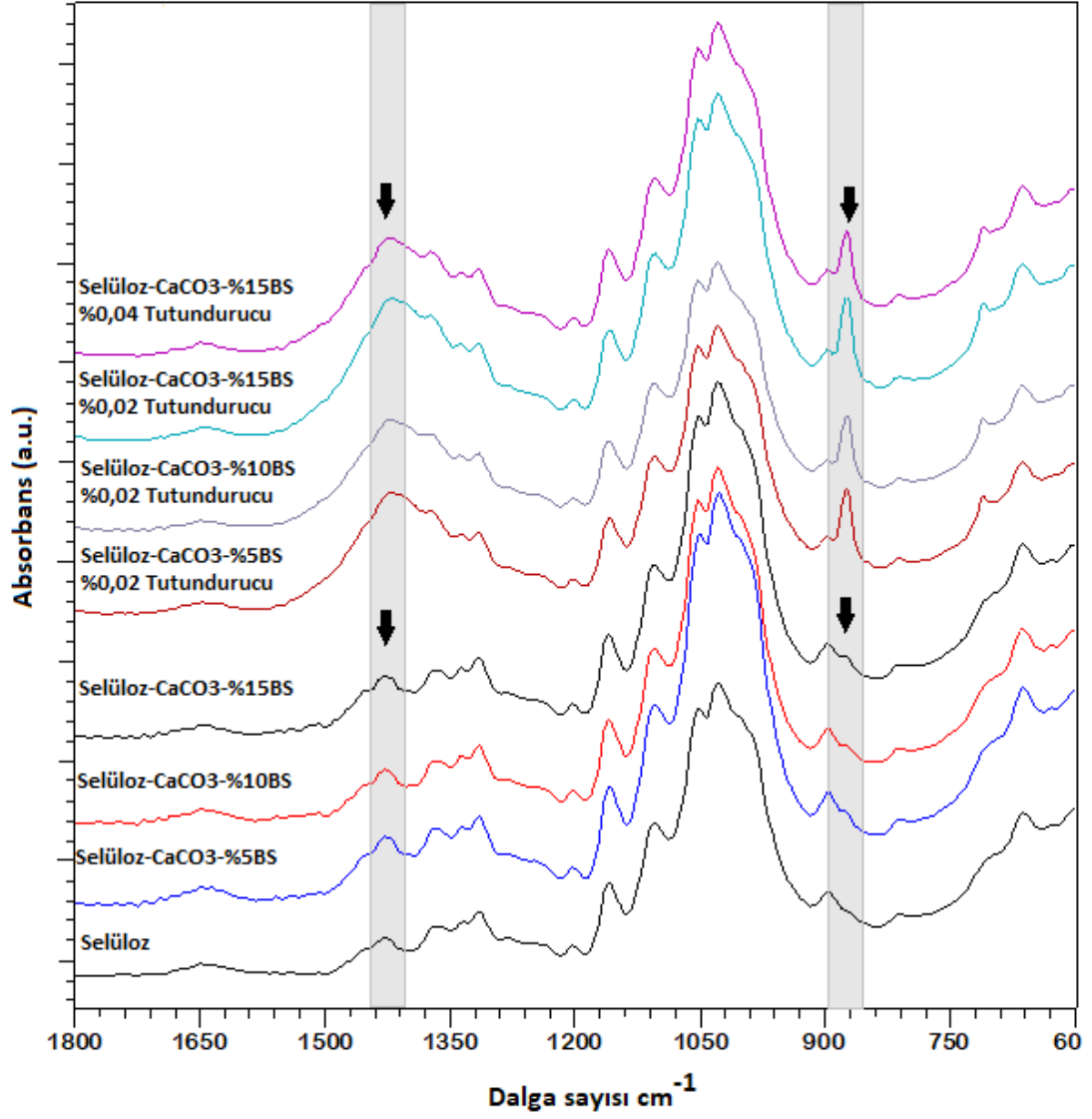
4.1 Kalsiyum Karbonat Tutunması

4.1.1 FTIR-ATR Spektrumlarına Göre Dolgu Maddesi Tutunması

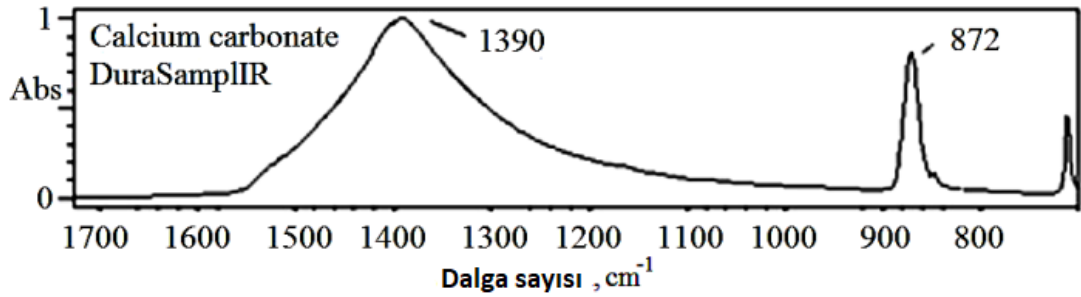
Şekil 3'te tez çalışması kapsamında uygulanan tüm işlemler sonucu hazırlanan test kağıtlarının FTIR-ATR spektrumları aynı şekil içerisinde verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde iki dalga sayısında, uygulanan işlemlere ve kalsiyum karbonat tutunmasına bağlı olarak önemli pik yoğunluğu değişimleri tespit edilmiştir. Bu dalga sayıları 872 cm^{-1} ve 1426 cm^{-1} dir. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi bu pikler kalsiyum karbonatın karakteristik pikleriyle örtüşmektedir. Bu piklerin kalsiyum karbonat yoğunluğu ile ilişkili olduğunu Peşman ve Tufan (2016) kuşe kağıdı içeren plastik kompozitler ile yaptıkları çalışmada ortaya koymuşlardır. Ayrıca Kalyoncu ve Pesman (2020) atık ofis kağıtlarının bakteriyel selüloz ile takviye edilmesi üzerine yaptıkları çalışmada da bu dalga sayısındaki pik yoğunluğunun ortamdaki kalsiyum karbonat içeriği ile ilişkili olduğunu vurgulamışlardır. Spektrumlara bakıldığında hiçbir katkı içermeyen selülozun bu bantlardaki pik yoğunluğu selülozun karakteristik piklerinin üzerine çıkamamıştır. Ortama kalsiyum karbonat ilavesi ile tutundurucu olmaksızın bakteriyel selüloz ilavesi ile birlikte 872 ve 1426 cm^{-1} bandlarında pik yoğunluğunda net bir artış görülmektedir. Pik yoğunluğu artan bakteriyel selüloz oranıyla daha da artmaktadır. Bununla beraber tutundurucu bir katkı olmadan dövme işlemine uğratılmayan selülozun dolgu maddesini istenilen ölçüde bünyesinde tututamadığı da oldukça net bir şekilde görülmektedir. Kalyoncu ve Pesman'ın (2020) atık kağıtlar ile yaptıkları daha önceki çalışmada FTIR-ATR sonuçlarına göre tutundurucu kullanılmadığı durumda daha fazla miktarda dolgu maddesi ortamda kalmıştır. Bunun nedeninin dövülmüş, hidratlanmış ve daha fazla saçaklanmış selüloz liflerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

% 0,02 lik katyonik özellikteki tutundurucu polimer ile kalsiyum karbonat içeriğinin de önemli derecede arttığı görülmektedir. Bu artışta FTIR-ATR sonuçlarına göre tutundurucu kullanıldığı durumda bakteriyel selülozun etkisinin çok fazla olmadığı

söylenebilir. Fakat bu sonucun diğer ölçüm yöntemleri ile de desteklenmesi önemlidir.



Şekil 3. Pişirme kağıdı ve ısıtılmış pişirme kağıtlarının FTIR-ATR spektrumları

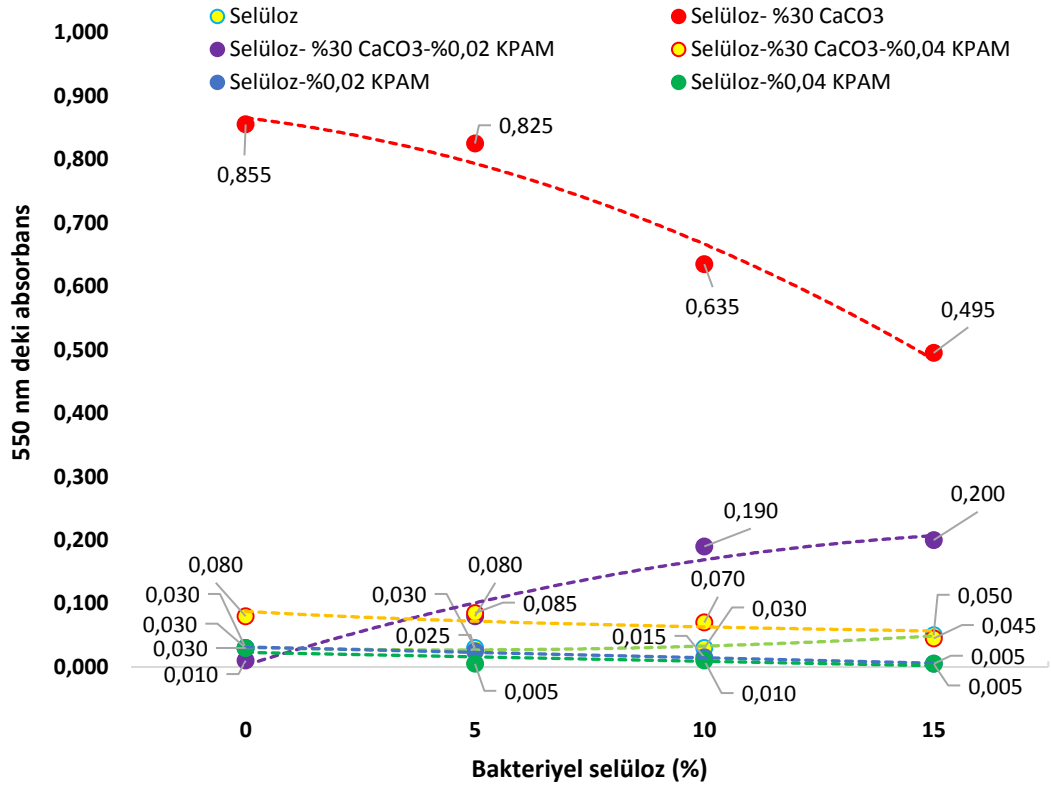


Şekil 4. Kalsiyum karbonatın FTIR-ATR spektrumu

4.1.2 Süzüntü Suyundan UV Absorbans Ölçümüne Göre Dolgu Maddesi Tutunması

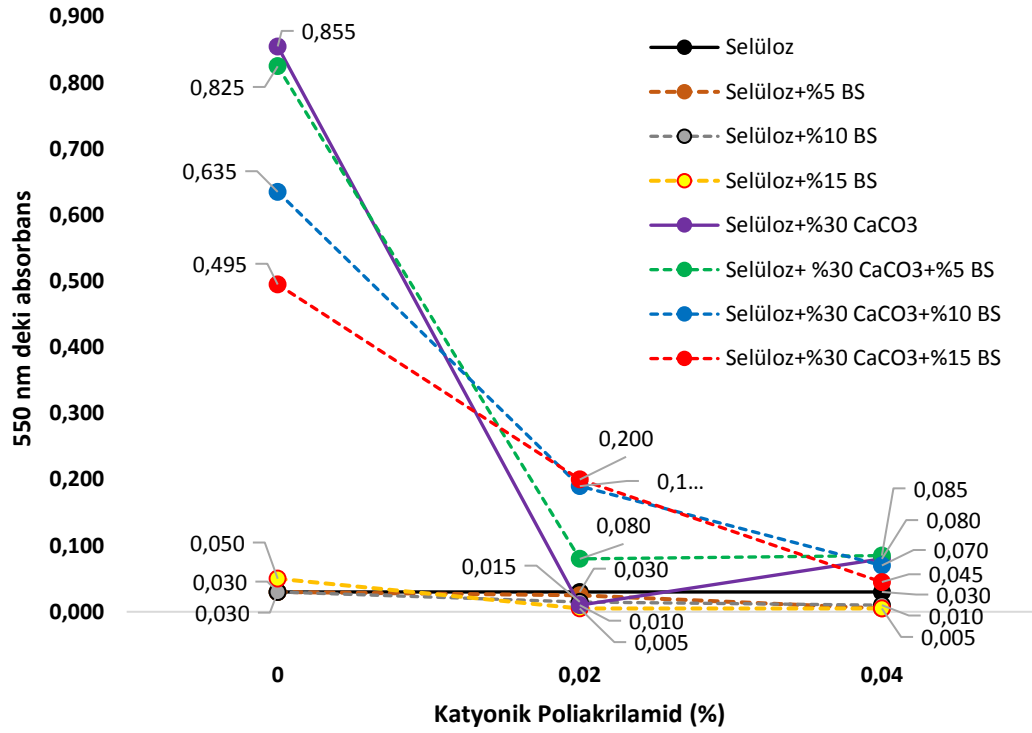
Şekil 5'te bakteriyel selülozun, süzüntü suyuna geçen dolgu maddesinin 550nm dalga boyundaki absorbans değerleri üzerine etkisi görülmektedir. Absorbans değeri azaldıkça dolgu maddesinin ve bakteriyel selülozun kağıt üzerinde tutunması artmaktadır. Grafikten görüldüğü gibi hiçbir ilave tutundurucu maddesi kullanılmadan dolgu maddesinin (kalsiyum karbonat) ortama ilave edilen bakteriyel selüloz ile birlikte arttığı görülmektedir. Bakteriyel selüloz ilave edilmeyen örneklerin süzüntü suyunun 550nm deki absorbansı 0,855 iken, %15 bakteriyel selüloz ilavesi ile bu değer 0,495'e kadar gerilemiştir. Bu sonuç kısmen de olsa bakteriyel selülozun dolgu maddesinin ortamdan uzaklaşmasını engelleyici bir rol üstlendiğini göstermektedir. Kalyoncu ve Peşman (2020) atık ofis kağıtları ile yaptıkları çalışmada bakteriyel selülozun dolgu maddelerinin ortamdan uzaklaşmasını engellediğini belirlemişlerdir. Bununla birlikte bakteriyel selüloz, tek başına tutundurucu bir polimer kadar etkili olamamaktadır. %0,02 oranında tutundurucu kullanıldığında absorbans değerinin artan bakteriyel selüloz oranıyla birlikte artmakta olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni tutundurucu maddenin hem Kalsiyum karbonat hem de bakteriyel selülozca tüketilmesi olabilir. Bu nedenle tutundurucu katyonik bir polimerle birlikte kullanılabilirliği de araştırılmıştır.

Şekil 6'da tutundurucu kimyasalın, süzüntülerin 550 nm deki absorbans değeri üzerine etkisi görülmektedir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi bakteriyel selüloz tutundurucu kimyasalın etkisini arttırmak yerine zayıflatmaktadır. Bakteriyel selüloz içermeyen kağıtların süzüntü suyunda absorbans %0,02 tutundurucu ile 0,015 olarak ölçülürken %10 ve %15 bakteriyel selüloz kullanımı ile bu değer sırasıyla 0,19 ve 0,20'ye kadar artmıştır. Arada oluşan fark, bakteriyel selülozun tutundurucu ile lifler üzerine daha iyi tutunduğu ve bir miktar dolgu maddesinin bu nedenle süzüntüye geçmesinden kaynaklanmış olabilir. Tutundurucu oranı %0,04'e çıkarıldığında absorbans değeri %15 bakteriyel selüloz ile 0,045'e kadar düşmektedir. Bu sonuçtan her iki katkı maddesinin kullanılabilirliği için iyi bir optimizasyon yapılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5. Bakteriyel selülozun, işlem sonrası süzüntü suyundan ölçülen absorbans değeri üzerine etkisi

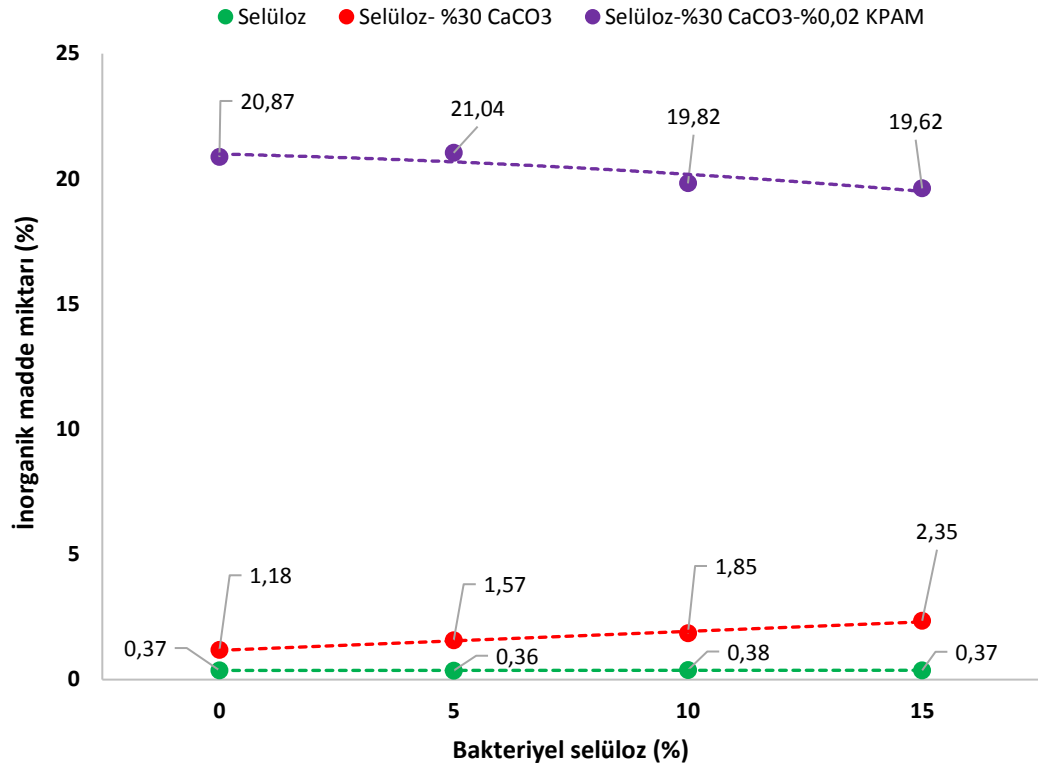
Çalışmada tespit edilen diğer önemli bir bulgu gerekenden fazla oranda kullanılan polimerin de bulanıklığı arttırmakta olmasıdır. Bakteriyel selüloz içermeyen örneklerde %0,02 tutundurucu ile 550 nm de 0,015 olan absorbans değeri, tutundurucu oranı %0,04'e çıkarıldığında 0,080'e kadar artmaktadır. Benzer eğilim %5 bakteriyel selüloz içeren örneklerde de tespit edilmiştir. %0,02 oranında absorbans 0,030 iken, %0,04 tutundurucu ile absorbans 0,085'e çıkmıştır. Grafiklerdeki sonuçlara göre %15 bakteriyel selüloz ve %30 dolgu maddesi için optimum tutundurucu oranı %0,04, %5 bakteriyel selüloz ve %30 dolgu maddesi için %0,02 olduğu söylenebilir. Daha sağlıklı sonuçlar için inorganik madde tayininin yapılması gereklidir. Böylece kağıt içerisinde dolgu maddesinin ne kadarının kaldığı daha sağlıklı bir şekilde ortaya konulabilir.



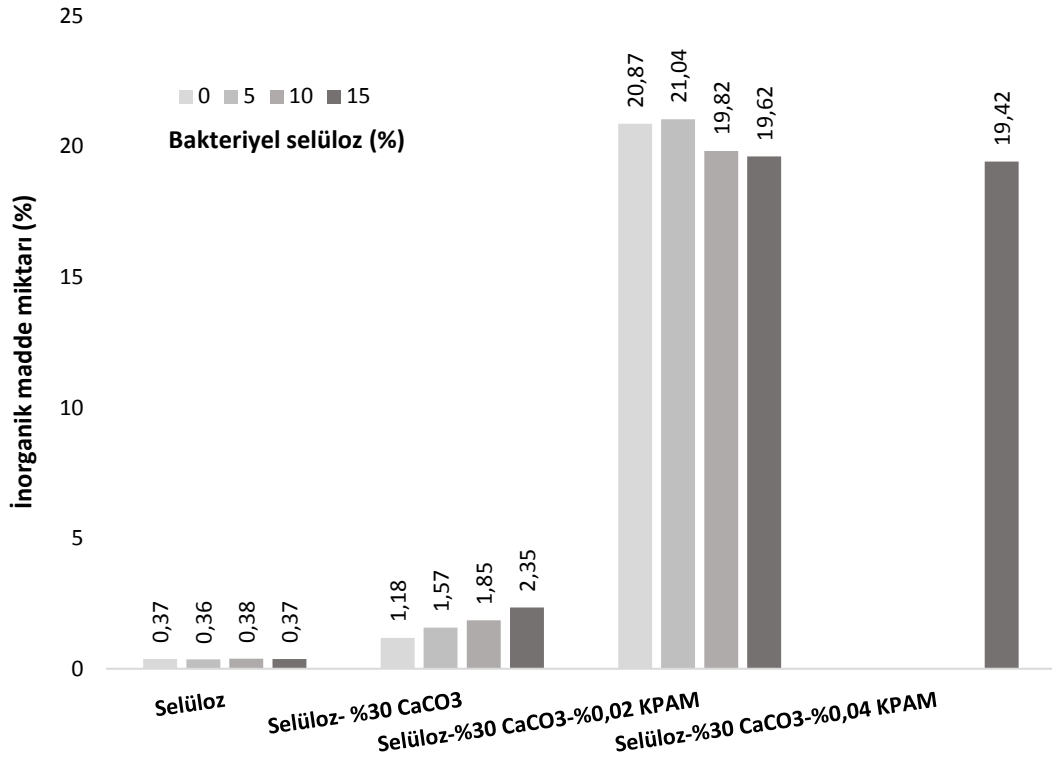
Şekil 6. Tutundurucu oranının, süzüntü suyun 550nm deki absorban değerine etkisi.

4.1.3 İnorganik Madde Miktarına Göre Dolgu Maddesi Tutunması

Şekil 7 ve 8’den görüldüğü gibi selüloz ve bakteriyel selüloz oldukça az miktarda inorganik madde içermektedir. Bununla birlikte kalsiyum karbonat tutunması ile inorganik madde miktarında artış olmaktadır. Ortama tutundurucu ilavesi olmadan %30 dolgu maddesi ilave edildiğinde artan bakteriyel selülozun dolgu maddesi tutunumunu arttırdığı fakat beklenenden daha düşük oranlarda olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bunun nedeninin liflerin dövülmemiş olması olduğu düşünülmektedir. Selüloza dolgu maddesi eklendiğinde oran %0,37’den ancak %1,18’e kadar artış göstermiştir. Bununla beraber %15 bakteriyel selüloz katkısı bu oranı %2,35’e kadar artırmıştır. Ortama katyonik tutundurucu ilavesi ile çok daha ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Bakteriyel selülozun tutunmayı olumsuz etkilediği grafikten görülmektedir. Bunun nedeninin bakteriyel selülozun tutundurucu kimyasal ile etkileşime girmesi ve tutundurucu kimyasalı tüketmesi olarak düşünülebilir fakat tutundurucu oranı iki katına çıkarıldığı durumda da inorganik madde miktarının çok değişmediği tespit edilmiştir. Ölçüm yönteminin hata sınırları nedeniyle de etki tam olarak belirlenememiş olabilir.



Şekil 7. Bakteriyel selülozun inorganik madde miktarına etkisi.



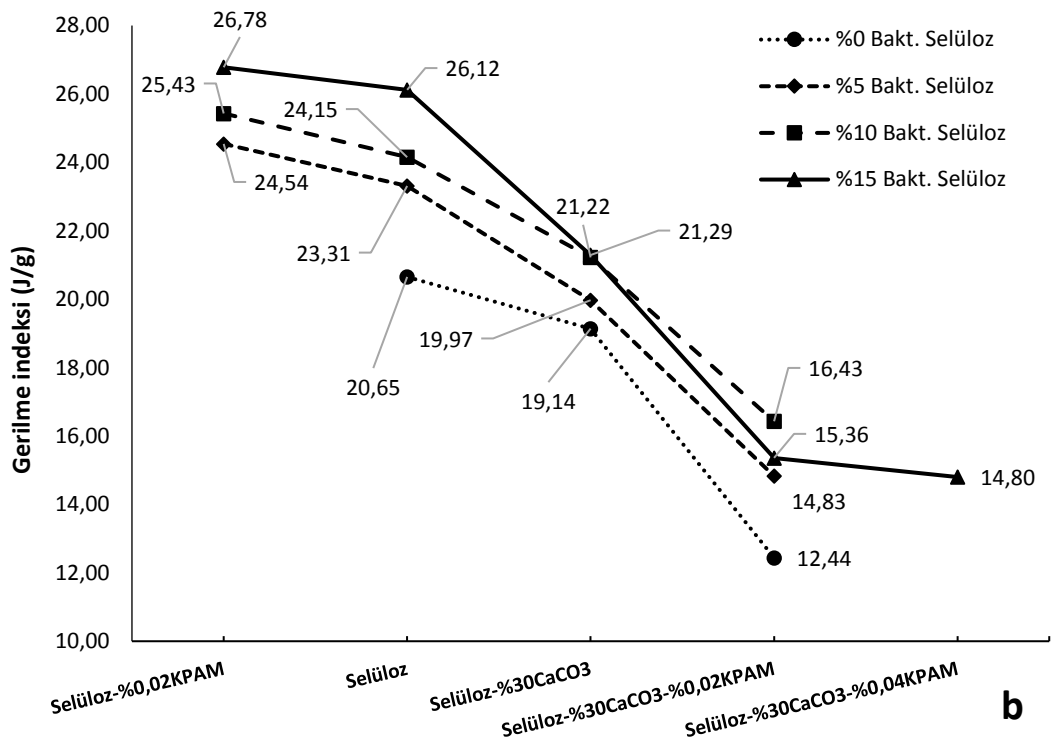
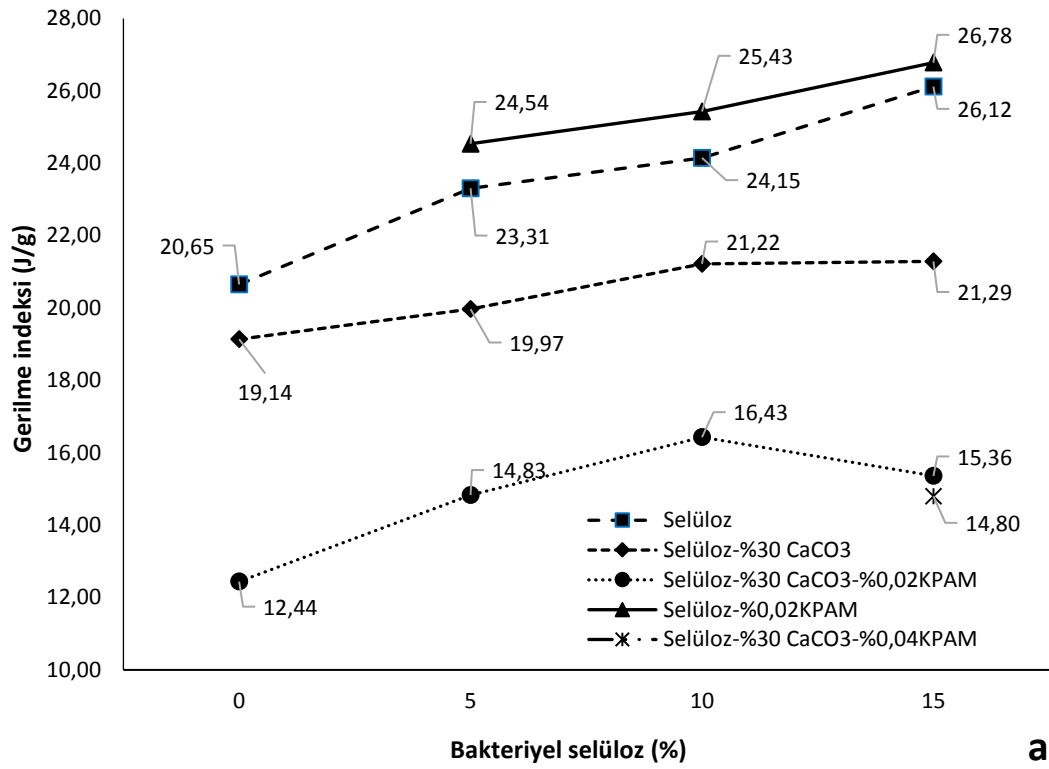
Şekil 8. Uygulanan işlemlerin inorganik madde miktarına etkisi.

4.2 Mekanik Özellikler

4.2.1 Kopma Direnci

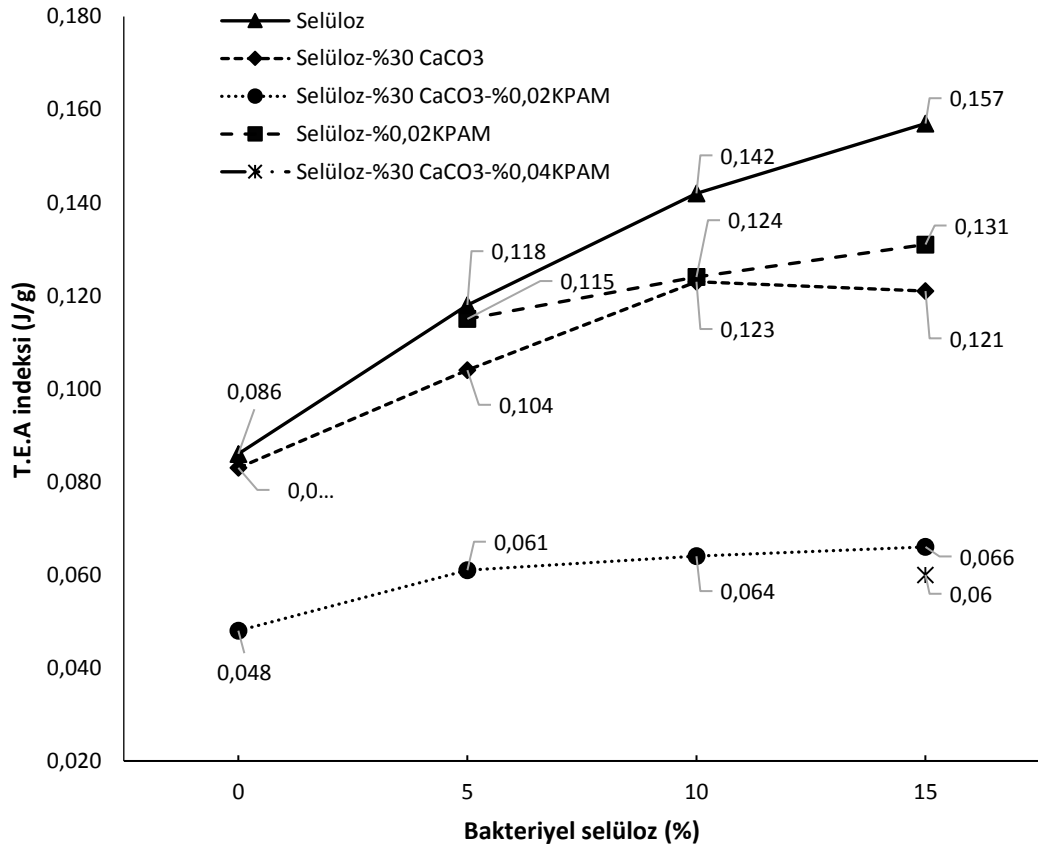
Şekil 9'da işlem gören test kağıtlarının gerilme indeksine ait özellikler görülmektedir. Şekil 9(a)'da bakteriyel selülozun gerilme indeksi üzerine etkisi şekil 9(b)'de ise uygulanan işlemlerin gerilme indeksi üzerine etkisi görülmektedir. Eğilme direnci lifler arası bağların dayanımını tahmin etmek amacıyla kullanılan önemli bir parametredir (Koubaa ve Koran 1995; Niskanen ve ark., 1999; Forsström ve ark., 2005; Johansson, 2011).

Grafikler incelendiğinde tüm prosesler için artırılan bakteriyel selülozun kağıtların kopma direncine olumlu etkide bulunduğu görülmektedir. Dolgu maddesi ilave edilmeyen örneklerde direnç özellikleri kontrole göre 20,56 J/g dan 26,12 J/g'a kadar yaklaşık 6 birim kadar artmıştır. Tutundurucu polimer ilavesi ile bakteriyel selüloz lifler üzerine daha iyi tutunmuş ve sağlamlığı 26,78 J/g'a kadar arttırmıştır. Bu artış direnç özellikleri açısından oldukça önemli bir gelişmedir. Bununla birlikte kağıt üretiminde baskı özelliklerinin geliştirilmesi ve ekonomik nedenler ile dolgu maddesi kullanımı da rutin bir uygulamadır. Bununla birlikte şekil 9(b) den daha ayrıntılı görüldüğü gibi dolgu maddesi ilavesi ile gerilme indeksinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Dolgu maddesi içeriği bilindiği gibi kopma direncinde azalışa neden olmaktadır (Brown, 1992). Bu azalış, lifler arası bağların dolgu maddelerinin bloke etkisinden kaynaklanmaktadır (Al-Mehbad, 2004; Hubbe ve Gill, 2016). Bununla birlikte %10 bakteriyel selüloz ilavesine kadar direnç kayıplarının azaltılabildiği görülmektedir. En fazla dolgu maddesi tutunumunun olduğu polimer ilaveli kağıtlarda, bakteriyel selüloz takviyesi olmayan kağıtlardaki 12,44 J/g olan gerilme indeksi değeri, %10 bakteriyel selüloz ilavesi ile 16,43 J/g'a kadar artırılabilmiştir. Bir başka ifade ile dolgu maddesi tutunumunun maksimum olduğu örneklerde kontrole göre bakteriyel selüloz kullanılmadığında 8,21 J/g kadar olan direnç kaybı %10 bakteriyel selüloz kullanımı ile 4,22 J/g kadar yarı yarıya azaltılmıştır. Atık kağıtlar ile yapılan çalışmada da dolgu maddesinin neden olduğu direnç kayıplarının bakteriyel selüloz ilavesiyle azaldığı tespit edilmiştir (Kalyoncu ve Pesman, 2020).



Şekil 9. Bakteriyel selüloz (a) ve uygulanan işlemlerin (b) test kağıtlarının gerilme indeksi verileri üzerine etkisi.

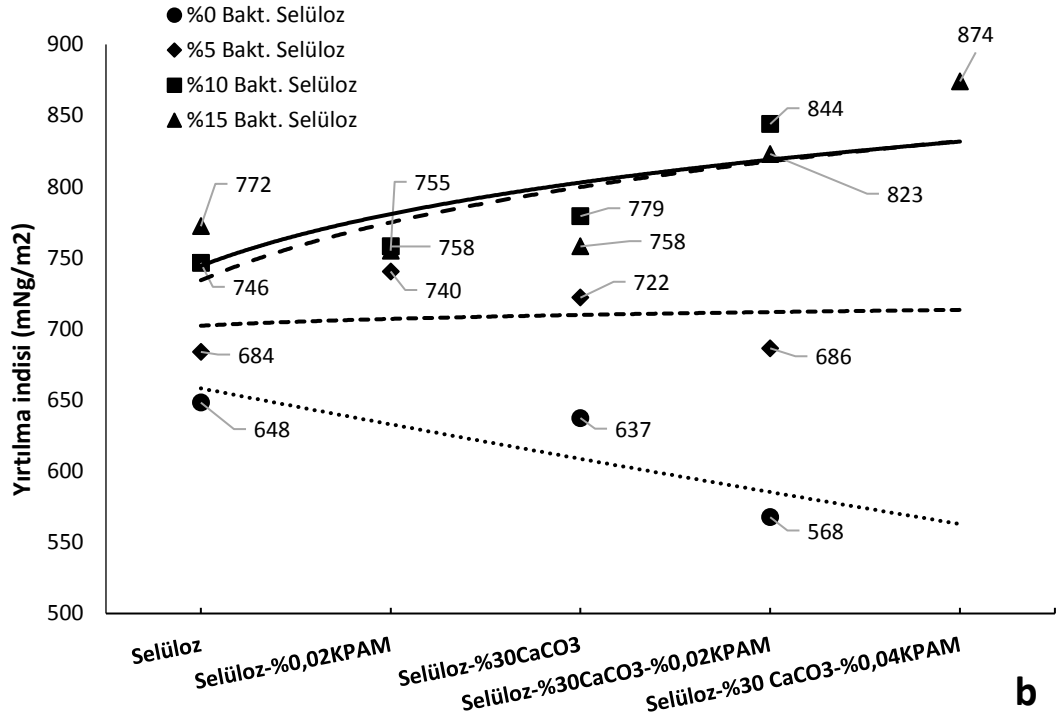
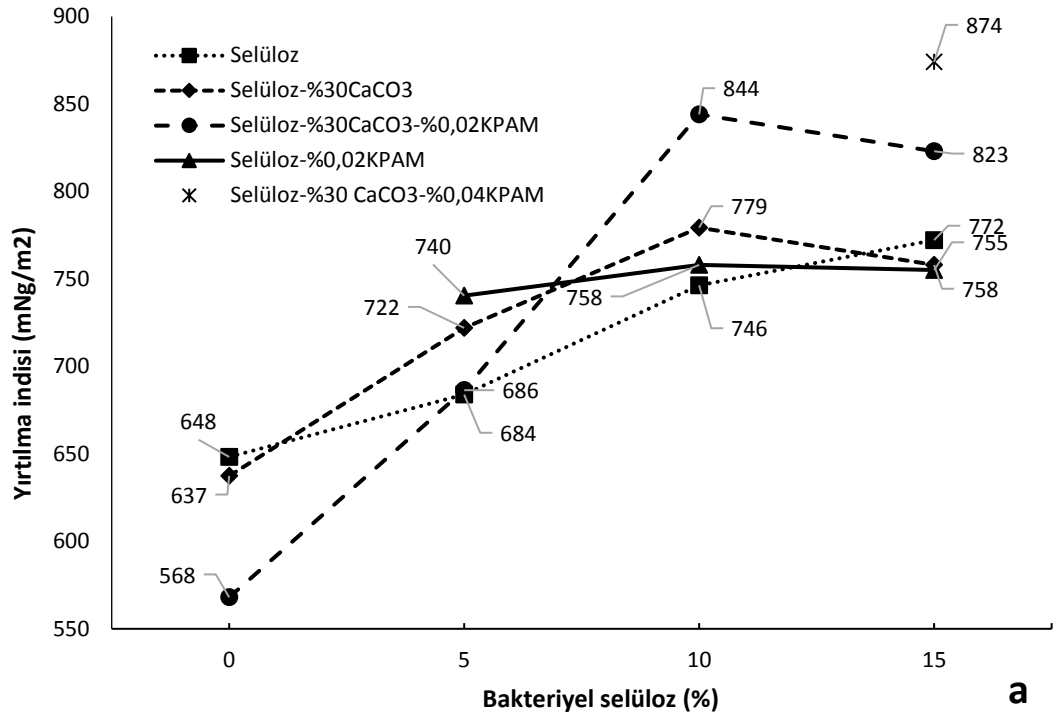
Şekil 10'da örneklerin gerilme sırasında birim alan için absorbladığı enerji miktarını belirten T.E.A. indeksine ait sonuçlar görülmektedir. Bu indeks kağıdın dinamik kuvvetlere dayanımını ve kabalığını/tokluğunu belirtmektedir. Bakteriyel selülozun bu indeksi arttırdığı grafikten görülmektedir. %15 bakteriyel selüloz ilavesi ile indeks 0,086 J/g'dan 0,157 J/g'a kadar çıkmıştır. Bununla birlikte dolgu maddesinin kağıt matrisinde yer alması ile kabalığın kısmen azaldığı dolgu maddesinin tam tutunumu ile yarı yarıya azaldığı görülmektedir. Bu azalış bakteriyel selüloz içermeyen örneklerde 0.038 J/g kadar, %15 bakteriyel selüloz ilavesinde 0,091 J/g kadar olmuştur.



Şekil 10. Bakteriyel selüloz takviyesinin test kağıtlarının T.E.A indeks verileri üzerine etkisi.

4.2.2 Yırtılma Direnci

Şekil 11(a)'da bakteriyel selülozun, Şekil 11(b)'de ise yapılan işlemlerin test kağıtlarının yırtılma direnci üzerine etkisi görülmektedir.



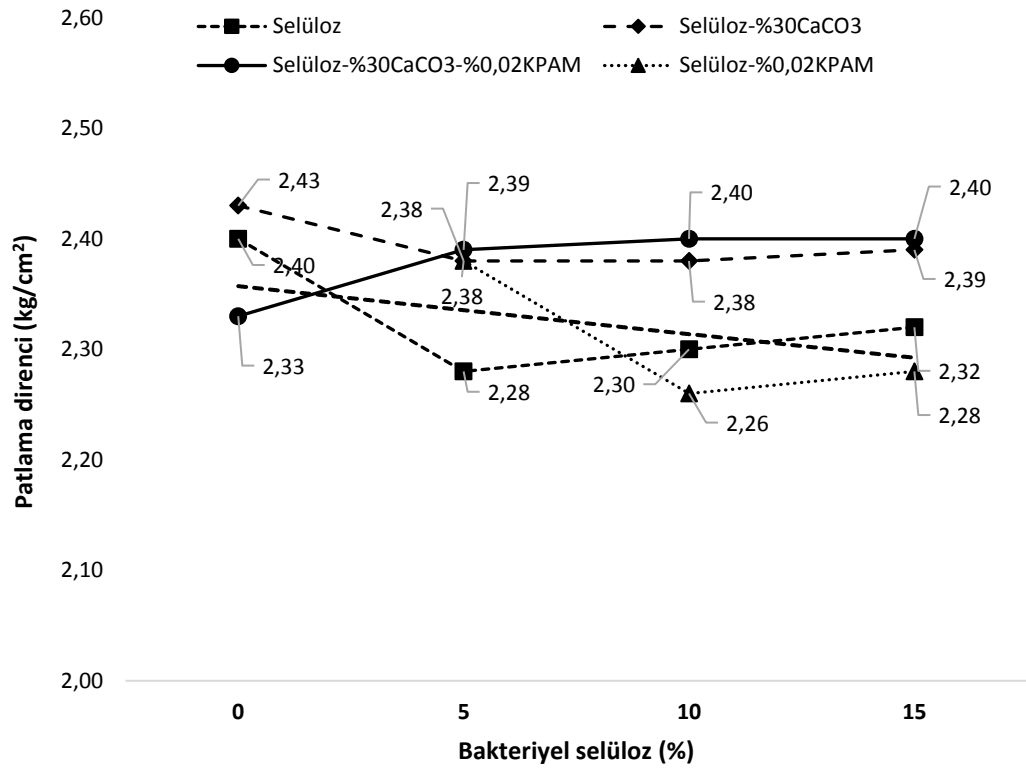
Şekil 11. Bakteriyel selüloz (a) ve uygulanan işlemlerin (b) test kağıtlarının yırtılma indisi üzerine etkisi

Bakteriyel selülozun tüm örneklerin yırtılma direncini %10 oranına kadar arttırdığı grafiklerden görülmektedir. Bununla birlikte dolgu maddesi ise yırtılma direncini azaltmaktadır. Dolgu maddesi içermeyen kağıtlarda bakteriyel selüloz ilavesi ile yırtılma direnci 648 mNg/m² den 772 mNg/m² ye çıkmıştır. Bununla birlikte bakteriyel selüloz içermeyen kontrol örneklerinde dolgu maddesi tutunumunun artması ile yırtılma direncinin 648 mNg/m² den 568 mNg/m² ye düştüğü tespit edilmiştir.

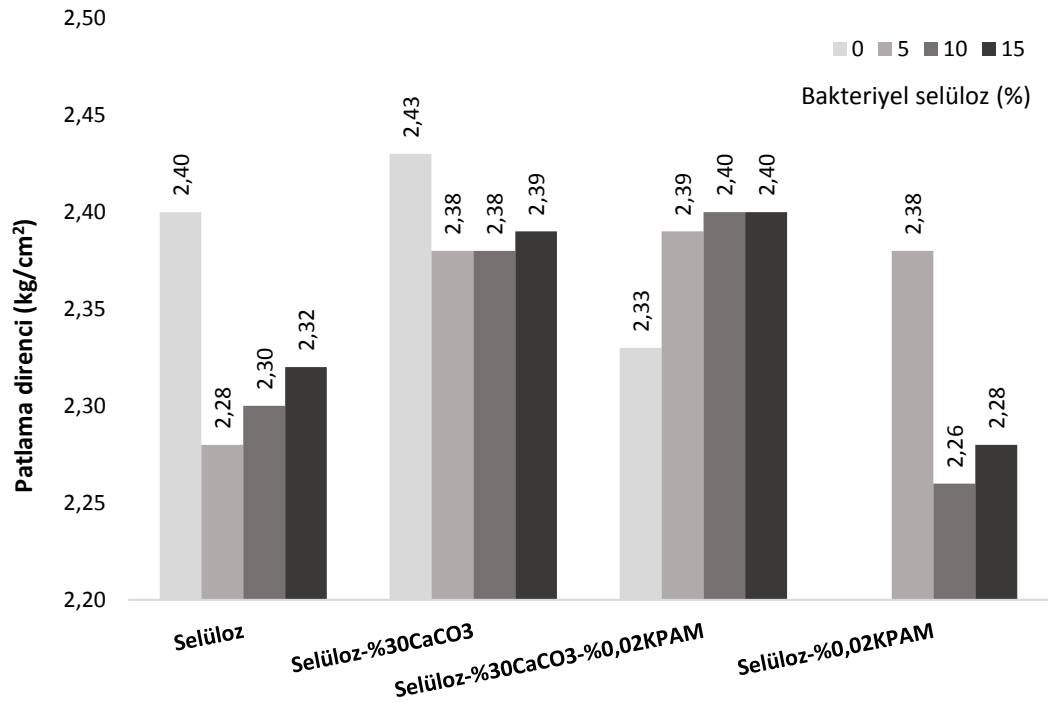
Atık ofis kağıtları ile yapılan benzer bir çalışmada (Kalyoncu ve Pesman, 2020) bakteriyel selüloz ilavesi ile yırtılma direncinde azalış belirlenirken bu çalışmada artış tespit edilmiştir. Bu artışın nedeni bu çalışmada işlemler öncesi selülozun dövülmemiş olması olabilir. Yırtılma direnci bilindiği gibi dövme işlemi ile belirli bir orana kadar artmakta fakat dövme işleminin ilerlemesi ile hızla azalmaktadır. Bu azalış bağların artışı ile birlikte kağıdın kırılabilirliğinin artmasıdır. Yırtılma ile birlikte kırılma bölgesi azalır ve yırtılma sırasında daha az enerji harcanır. Bu çalışmada selüloz hiç dövülmediği için, çok ince fibrillere sahip bakteriyel selülozun %10 oranına kadar ilave edilmesiyle birlikte yırtılma direncini artırdığı fakat artan miktarla birlikte tekrar azalışa geçtiği düşünülmektedir.

4.2.3 Patlama Direnci

Test örneklerinin patlama direncine ait sonuçları Şekil 12 ve 13'te görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi bakteriyel selüloz oranı patlama direncinde önemli bir artışa neden olmamaktadır. Bununla birlikte dolgu maddesi tutunumunun artması ile patlama direncinde kayıp oluşmadığı da tespit edilmiştir. Şekil 13'teki grafikten en iyi direnç özelliklerinin dolgu maddesi içeren örneklerden elde edilmiştir. Grafikler incelendiğinde patlama direncinin 2,26 ile 240 arasında dalgalandığı bir diğer ifade ile uygulanan işlemlerden fazlaca etkilenmediği belirlenmiştir. Bu çalışmadan önce atık ofis kağıtları ile ilgili yapılan çalışmada da patlama direncinin bakteriyel selüloz ilavesinden fazlaca etkilenmediği tespit edilmiştir (Kalyoncu ve Pesman, 2020). Yapılan bazı çalışmalarda tüm direnç özelliklerinde meydana gelebilen artışların bakteriyel selüloz ilavesi ile boşlukların artması sonucu yoğunluktaki artıştan kaynaklandığı belirtilmiştir (Gao ve ark., 2011; Tabarsa ve ark., 2017; Campano ve ark., 2018).



Şekil 12. Bakteriyel selülozun patlama direnci üzerine etkisi.

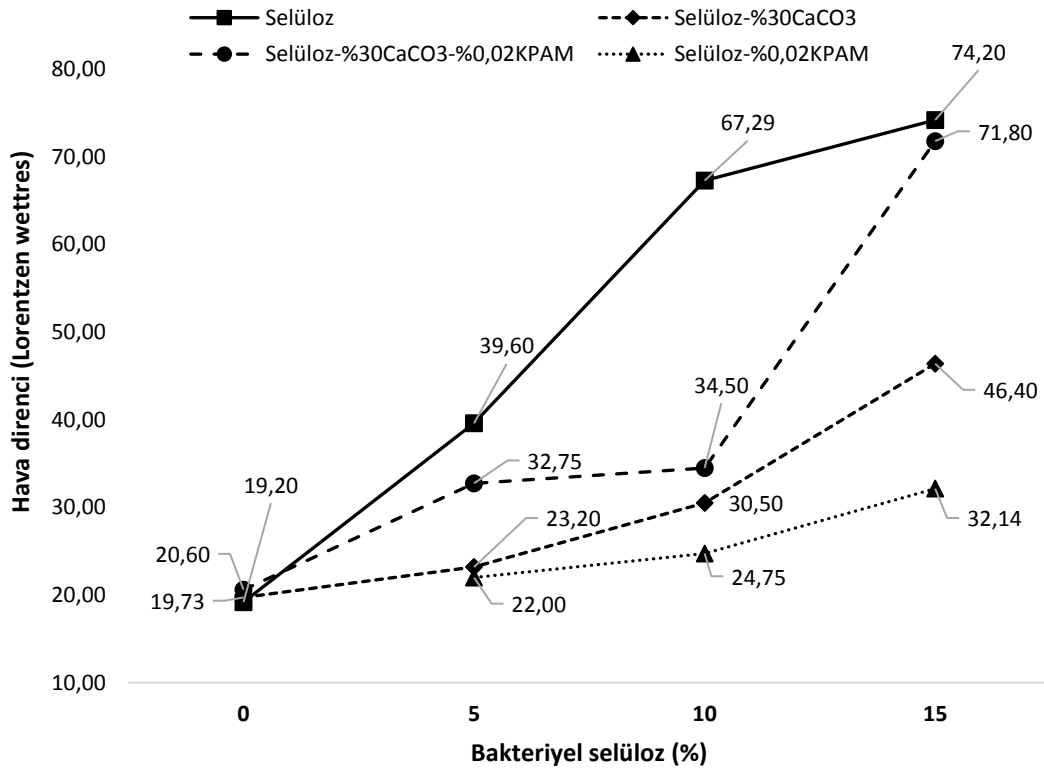


Şekil 13. Uygulanan işlemlerin patlama direnci üzerine etkisi.

4.3 Fiziksel Özellikler

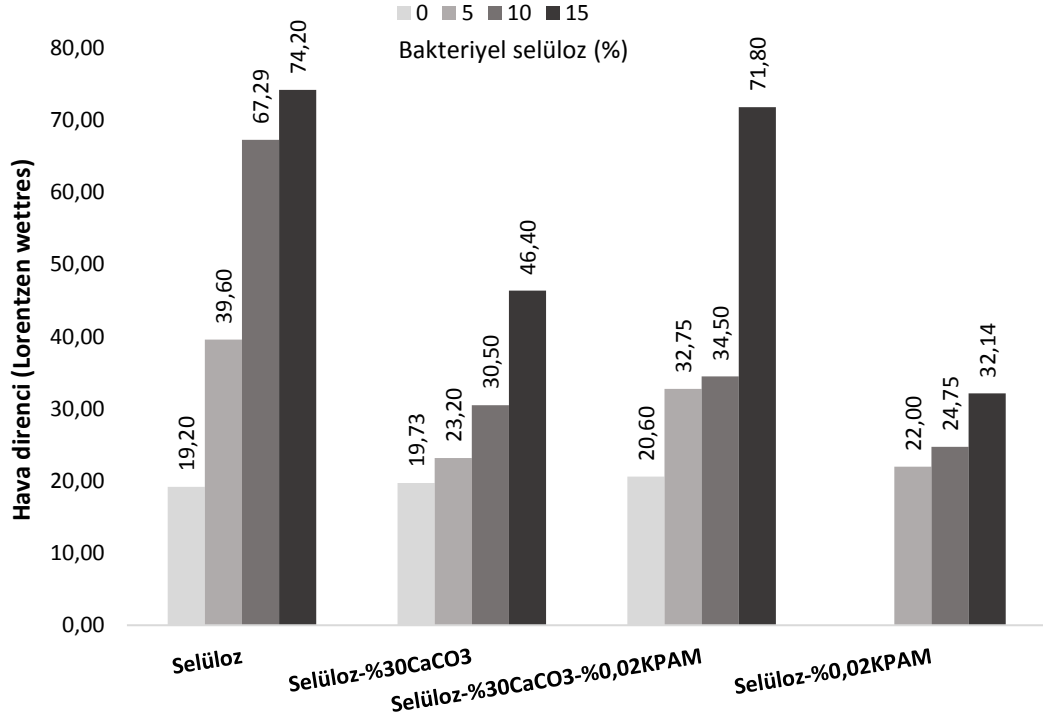
4.3.1 Hava Geçirgenliği (Lorentzen Wettres)

Şekil 14'te bakteriyel selülozun test kağıtlarının hava geçirgenliği değerleri üzerine etkisi görülmektedir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi artırılan bakteriyel selüloz oranı ile hava direnci artmakta bir diğer ifade ile hava geçirgenliği azalmaktadır. Katkı içermeyen selüloz örneklerinde %15 bakteriyel selüloz takviyesi ile hava direncinin 19,20 birimden 74,20 birime kadar neredeyse 4 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Benzer hatta daha yüksek hava direnci sonuçlarını Kalyoncu ve Pesman (2020) da tespit etmiştir. Yousefi ve ark. (2013) bakteriyel selüloz ile yapılan kağıtların hava geçirgenliklerinin olmadığını belirtmişlerdir. Buna lifler arası bağların artışı ile boşlukların azalması ve hava geçirgenliğinin azalması neden olmaktadır (Fendler ve ark., 2007; Gao ve ark., 2011; Yousefi ve ark., 2013; Santos ve ark., 2017; Tabarsa ve ark., 2017).



Şekil 14. Bakteriyel selülozun hava direnci üzerine etkisi.

Şekil 15’te uygulanan işlemlerin hava direnci üzerine etkisi görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi kalsiyum karbonat ve tutundurucu madde ilavesinin hava geçirgenliğini arttırdığı görülmektedir.

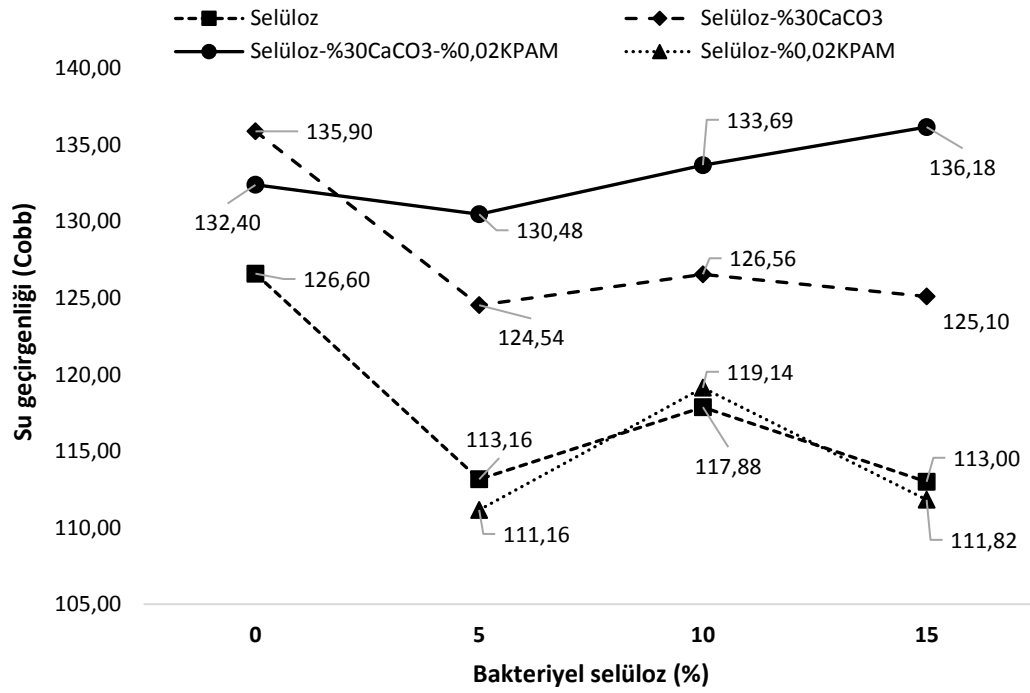


Şekil 15. Uygulanan işlemlerin hava direnci üzerine etkisi.

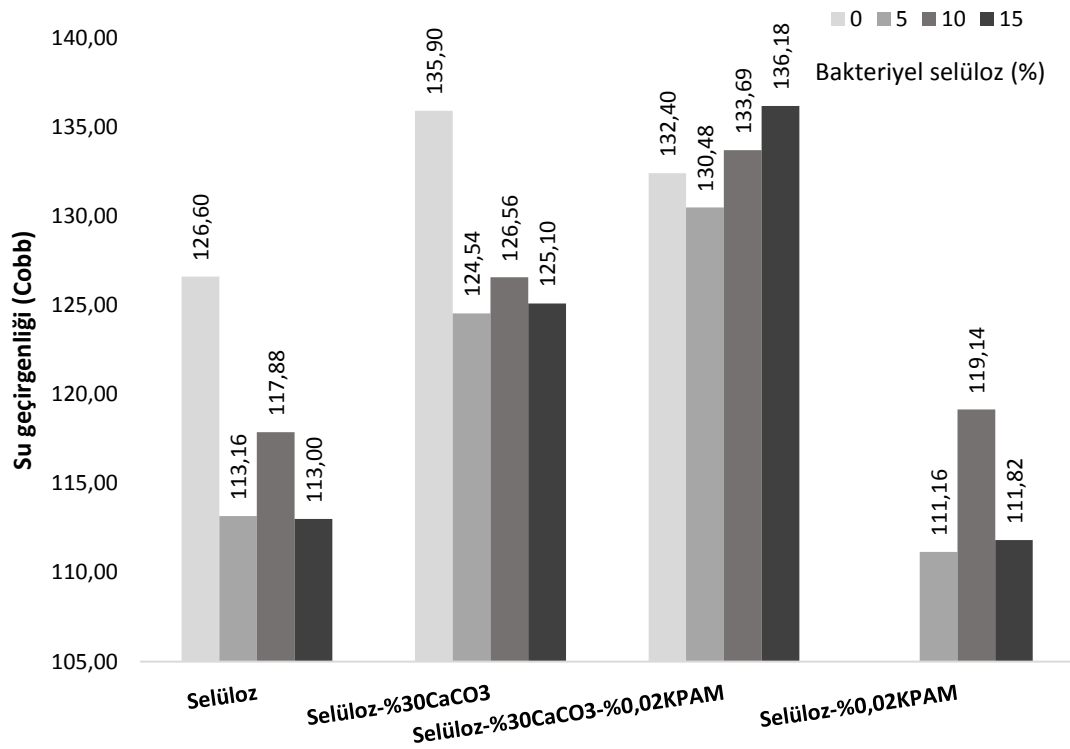
4.3.2 Su Geçirgenliği (Cobb)

Su geçirgenlik değerleri şekil 16 ve 17’de görülmektedir. Bakteriyel selüloz katkısının su geçirgenliği üzerine etkisi dalgalı bir trend izlemiştir. %5 bakteriyel selülozda azalmış, %10 oranında tekrar artmış ve %15 oranında yine azalışa geçmiştir. Bu sonuca göre bakteriyel selülozun liflerine ayrılıp kağıt üretimi sırasında kurutulmuş formlarının su geçirgenliğini direkt etkilediğinden bahsetmek oldukça güçtür.

Bununla birlikte dolgu maddesi oranı için aynı şeyi söylenemez. Dolgu maddesi tutunumunun artışı ile birlikte bakteriyel selülozun tüm oranları için su geçirgenliğinin azalış gösterdiği yani absorblanan su miktarının arttığı şekil 17’den görülmektedir. Bu durum direkt kalsiyum karbonatın su absorblama kapasitesinden kaynaklanmaktadır.



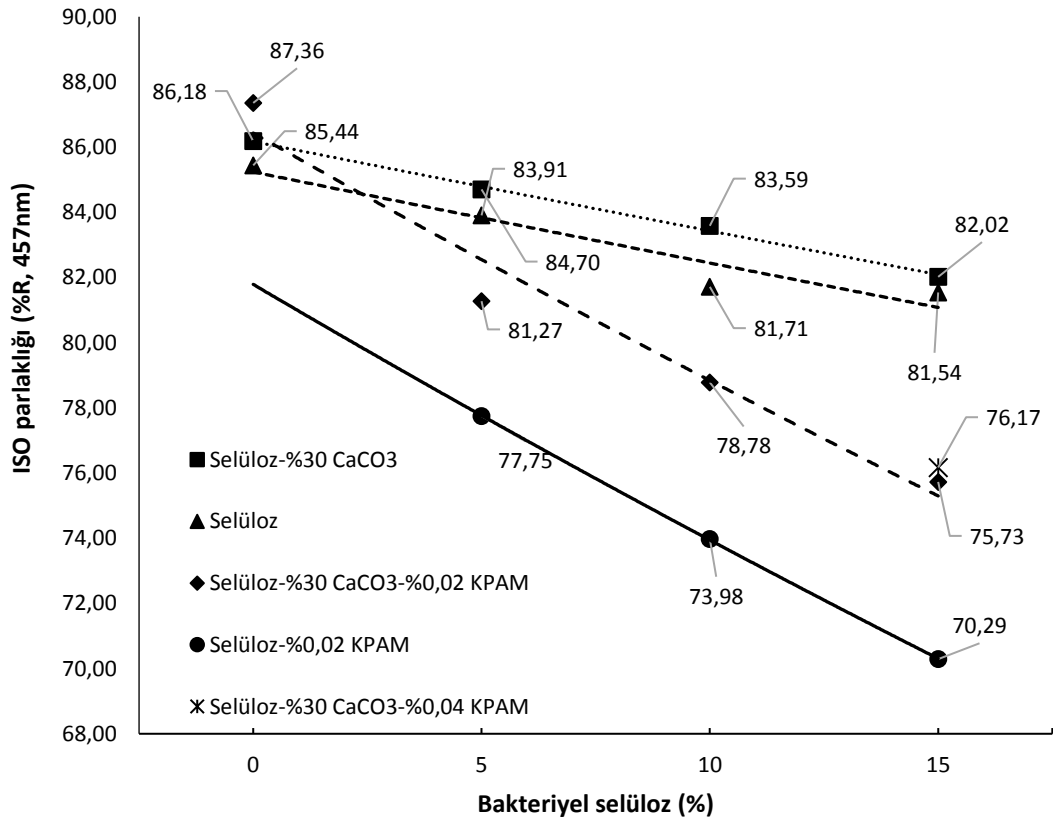
Şekil 16. Bakteriyel selülozun su geçirgenliğine etkisi.



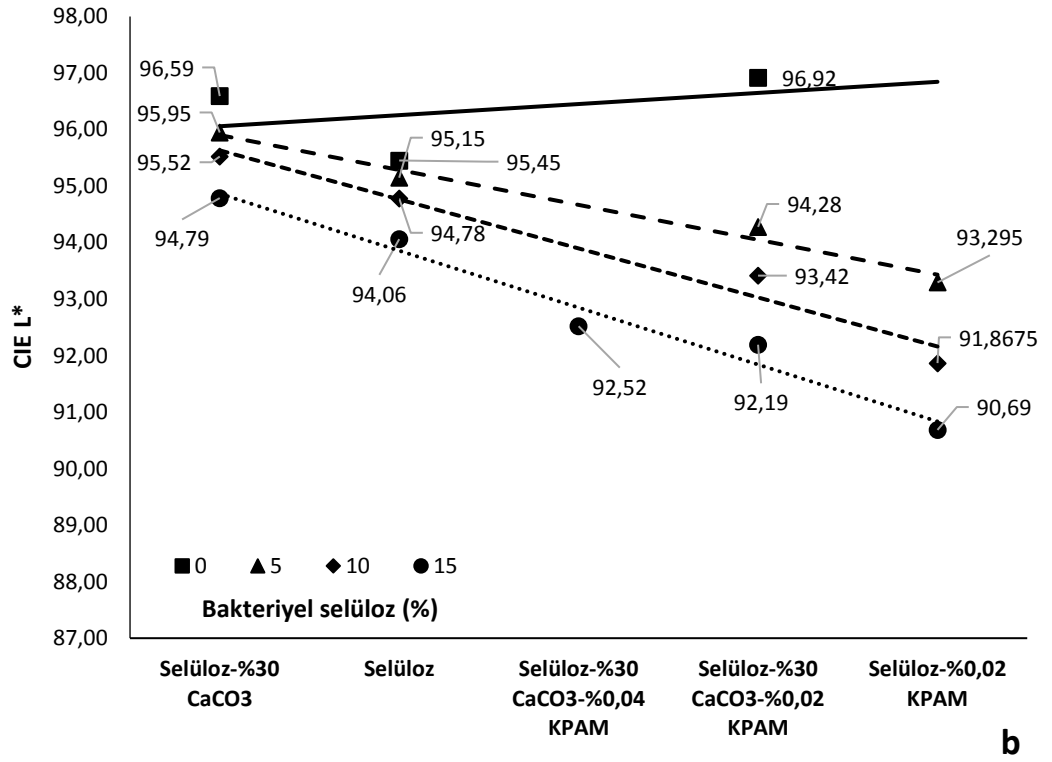
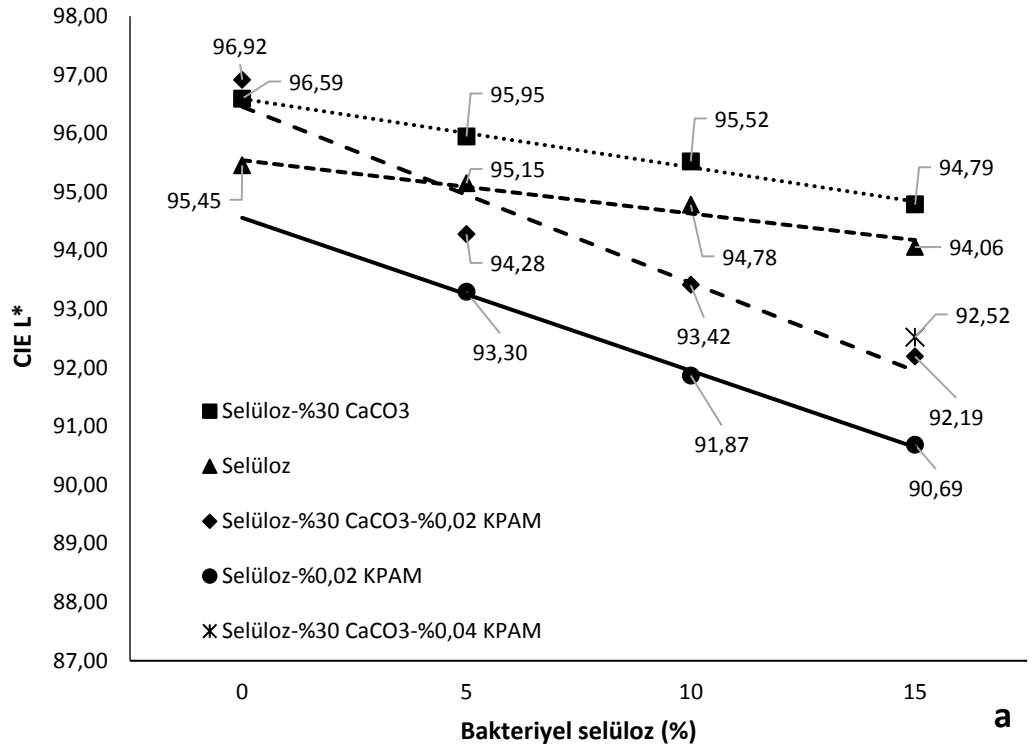
Şekil 17. Uygulanan işlemin su geçirgenliği değeri üzerine etkisi.

4.4 Optik Özellikler

Şekil 18’de bakteriyel selüloz ve dolgu maddesi tutunumunun test kağıtlarının ISO parlaklık değerleri üzerine etkisi görülmektedir. Grafik incelendiğinde bakteriyel selüloz ilavesiyle birlikte parlaklık değerinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni bakteriyel selüloz hazırlama prosesi sırasında çay ekstraktı kullanılması ve bakteriyel selülozun fenolik bileşenlerden dolayı koyu sarı renkte olmasıdır. Bu bulgular irdelendiğinde bakteriyel selülozun selüloz liflerine tutunumunun beklenildiği kadar olmadığı anlaşılmaktadır. Hiçbir katkı olmadan eklenen %15 lik bakteriyel selüloz ile parlaklık değeri %85,44’den %81,54’e gerilerken %0,02 tutundurucu kullanıldığında parlaklık %85,12’den %70,29’a kadar düşmüştür. Dolgu maddesi kullanımıyla birlikte parlaklık değeri %15 bakteriyel selüloz oranında %70,29’dan %75,73’e çıkmıştır. Şekil 19’daki CIE L* değeri de ISO parlaklık değerine benzer şekilde gelişmiştir. CIE L* değeri bilindiği gibi üçlü renk sisteminde aydınlık oranını belirtmektedir ve 0-100 arazında parlaklıkla benzer oranlarda değerler sunmaktadır.



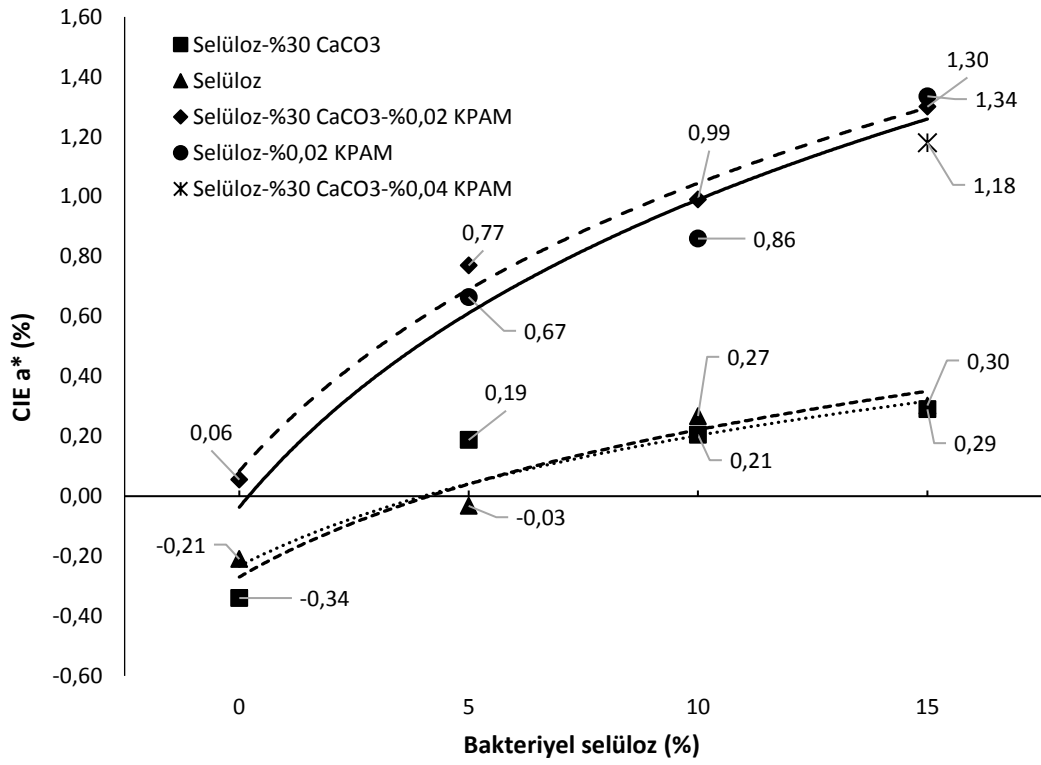
Şekil 18. Bakteriyel selülozun test kağıtlarının parlaklık değerleri üzerine etkisi



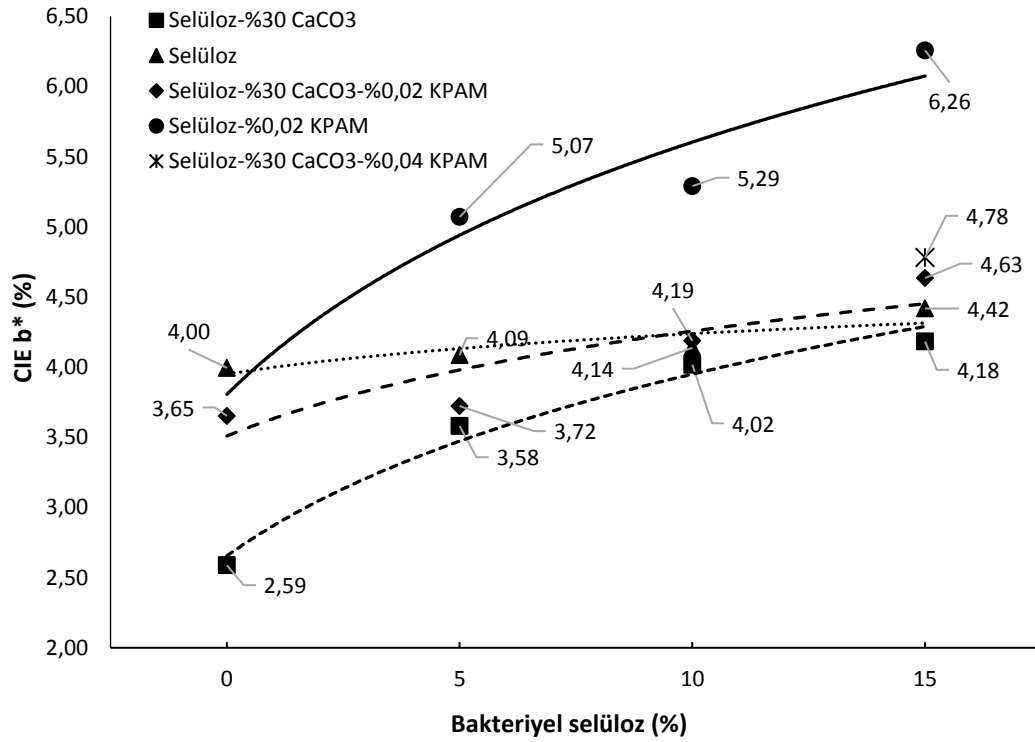
Şekil 19. Bakteriyel selüloz ve uygulanan işlemlerin CIE L* değeri üzerine etksi.

Şekil 20 CIE a* ve Şekil 21 CIE b* renk değerlerini göstermektedir. CIE a* pozitif ekseninde kırmızı rengi negatif ekseninde ise yeşil rengi belirtmektedir. Şekil e'deki grafikler incelendiğinde bakteriyel selülozun artan oranları ile bu değerlerin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Önemli bulgulardan birisi kalsiyum karbonat dolgu maddesinin etkisinin bu artışta çok etkili olmamış olmasıdır. Bu nedenle CIE a* değerindeki değişim bakteriyel selülozun lifler üzerine tutunumu hakkında bize önemli bilgiler sunabilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi katkı içermeyen selülozun CIE a* değeri -0,34 iken bu değer %15 bakteriyel selüloz ilavesi ile 0,29'a çıkmıştır. Ortama sadece farklı olarak kalsiyum karbonat eklendiğinde bu değer -0,21'den %15 bakteriyel selüloz ile 0,30'a çıkmıştır. Sadece tutundurucu madde ilave edildiğinde bakteriyel selüloz ilave edilmeyen örneklerin CIE a* değeri 0,05 iken %15 bakteriyel selüloz ilavesi ile 1,30'a çıkmıştır. Dolgu maddesi ilavesi ile bu değerler sıfır bakteriyel selülozda 0,06 ve %15 bakteriyel selülozda 1,34 olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu verilere göre bakteriyel selülozun tek başına selüloz lifleri üzerine tutunmada çok başarılı olmadığı ortama katyonik bir tutundurucu ilavesiyle lif üzerine tutunumunun çok daha yüksek seviyelerde olduğu söylenebilir.

Şekil 21'de bakteriyel selüloz ve dolgu maddesi tutunumunun CIE b* renk değeri üzerine etkisi görülmektedir. Bu değer negatif ekseninde mavi, pozitif ekseninde ise sarı renge işaret etmektedir. Bakteriyel selülozun sarı renginden dolayı bu değer de bakteriyel selüloz tutunumu hakkında önemli veriler sunmaktadır. Kontrol örneğinde 2,59 olan sarı renk sadece %15 bakteriyel selüloz ilavesi ile 4,18'e iki kat artmıştır. Ortama tutundurucu madde ilavesi ile bakteriyel selüloz yanında çaydan kaynaklı sarı boyar bileşende lifler üzerine tutunmuş ve sarılık değeri CIE b*, %15 bakteriyel selülozda 6,26'ya kadar çıkmıştır. Dolgu maddesi ve tutundurucu ilavesi ile bu değer %15 bakteriyel selüloz takviyesinde 4,64 civarında tutulmuştur.



Şekil 20. Bakteriyel selülozun CIE a* değeri üzerine etkisi.



Şekil 21. Bakteriyel selülozun CIE b* değeri üzerine etkisi.

Tablo 13'te test kağıtlarının CIE L*a*b* renk koordinatlarına göre oluşturulan renkleri verilmiştir. Gözle görülen renklerde de bakteriyel selüloz tutunumu ile kırmızımsı sarı rengin arttığı görülmektedir. Bununla birlikte dolgu maddesi tutunumu ile bu renklerin tonlarında fark edilir azalma görülmektedir.

Tablo 13. Örnek kağıtların CIE L*a*b* renk koordinatlarına göre oluşturulan renk skalası.

	%0 Bakteriyel Selüloz	%5 Bakteriyel Selüloz	%10 Bakteriyel Selüloz	%15 Bakteriyel Selüloz
Selüloz				
Selüloz-CaCO₃				
Selüloz-%0,02 Tutundurucu				
Selüloz-CaCO₃-%0,02 Tutundurucu				
Selüloz-CaCO₃-%0,04 Tutundurucu	-	-	-	

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında bakteriyel selüloz takviyeli kağıtların dolgu maddesi tutunması çalışılmıştır. Bu amaçla hiçbir kimyasal ilavesi olmadan bakteriyel selülozun dolgu maddesi tutunmasına fayda gösterip göstermediği ve katyonik poliakrilamid ile etkileşimi araştırılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- Bakteriyel selüloz tek başına kullanıldığında kalsiyum karbonatı sınırlı ölçüde tutabilmiştir. FTIR-ATR sonuçları bu bulguyu desteklemektedir. Süzüntü suyun 550 nm deki absorbans değerleri de %15 bakteriyel selüloz ilavesi ile yarı yarıya azaltılabilmektedir. İnorganik madde tayini ile de bu sonuçlara paralel olarak %15 bakteriyel selüloz katkısı ile inorganik madde miktarının %0,36'dan %2 civarına kadar çıktığı tespit edilmiştir. Bakteriyel selülozun tek başına dolgu madde tutunumunda çok sınırlı etkiye sahip olmasının nedeni çalışmada kullanılan ana hammadde olan selülozun dövme işlemine uğratılmamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Bunun yanı sıra bakteriyel selülozun çalışmada asıl kullanım amacı dolgu maddesinden kaynaklı direnç kayıplarının minimum seviyeye düşürülmesidir. Bu amaçla ortama dolgu maddesi tutunumu için katyonik poliakrilamid ilavesi de ayrıca çalışılmıştır. %30 kalsiyum karbonat ve %0,02 poliakrilamid ilaveli kağıt üretiminde dolgu maddesi tutunumu bakteriyel selüloz kullanılmadığında en yüksek değeri almış bakteriyel selüloz ilavesi ile azalışa geçmiştir. İnorganik madde tayininde bu oran sırasıyla % 20,87 ve %19,62 olarak ölçülmüştür. Süzüntü suyun bulanıklığına göre ise bakteriyel selüloz olmadığında absorbans 0,01 olarak ölçülürken %15 bakteriyel selüloz ilavesi ile 0,20 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre tutundurucu kimyasalın bir kısmını bakteriyel selülozun tükettiği söylenebilir. Bu amaçla ortama ilave edilen tutundurucu kimyasal oranı iki katına çıkarıldığında absorbans değeri 0,045'e kadar düşmüş fakat inorganik madde içeriği %19,42 civarında kalmıştır. Süzüntü suyundaki bulanıklığın giderilmesi büyük ölçüde

bakteriyel selülozün renk veren fenolik bileşenlerinin tutunumunun artışından kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü artırılan kimyasal oranı ile gravimetrik olarak tayin edilen inorganik madde miktarında dikkate değer bir artış gözlenmemiştir.

- Yukarıdaki bulguyu destekleyebilecek şekilde dolgu ilavesiz bakteriyel selülozun ve tutundurucunun etkisi de araştırılmış ve tutundurucu olmadığında %15 bakteriyel selülozdan süzüntü suya geçen bulanıklık 0,05 iken %0,02 tutundurucu ilavesi ile absorbands 0,005'e kadar düşmüştür. Bunun açıklaması bakteriyel selülozun ve bakteriyel selülozdan kaynaklı renk ve benzer bileşenlerin tutundurucu ile selüloz liflerine daha etkili tutunmasıdır.
- Sağlamlık özelliklerinden kopma direnci, artırılan bakteriyel selüloz takviyesi ile artış göstermektedir. Hiçbir ilave katkı olmadan %15 bakteriyel selüloz kontrole göre kopma direncini 20,65 J/g'dan 26,12 J/g'a çıkarmıştır. Yalnızca tutundurucu ilave edildiğinde bakteriyel selülozun %5, %10 ve %15 oranlarında kopma direnci 1'er birim kadar artmıştır. Bilindiği gibi dolgu maddesi oranının artışı ile sağlamlık özellikleri azalmaktadır. Kalsiyum karbonat ilavesi ile tam bir tutunma olmadan yani tutundurucu ilave edilmeden kopma direnci bakteriyel selüloz ilave edilmediğinde 19,14 J/g'a düşmüş %10 bakteriyel selüloz katkısıyla 21,22 J/g'a çıkmıştır. %0,02 tutundurucu ilavesi ile dolgu maddesi tutunumu iyice artmış ve %0 bakteriyel selülozda 12,44 J/g'a kadar gerilemiştir. %10 bakteriyel selüloz katıldığında kopma direnci %16,43'e çıkmıştır. %15 bakteriyel selüloz katkısında direnç 1 birim kadar düşmüştür. Sonuç olarak bakteriyel selülozun kopma direncini artırdığı ve dolgu maddesinden kaynaklanan kayıpları azalttığı tespit edilmiştir.
- Yırtılma direnci bakteriyel selüloz ilavesi ile bu çalışmada artmaktadır. Bunun nedeni hiç dövülmemiş selüloz liflerinin çok az oranda olsa bile saçaklanmış bakteriyel selüloz ile arttığı düşünülmektedir. Bu oranın %15 in üzerine çıkması halinde yırtılma direncinin azalış göstermesi beklenmektedir.

- Patlama direnci ufak artış ve azalışlar dışında yapılan işlemlerden fazlaca etkilenmemiştir.
- Hava geçirgenliği bakteriyel selüloz ilavesi ile azalmış bir başka ifade ile hava direnci artmıştır. Hiçbir ilave katkı olmadan sadece %15 bakteriyel selüloz ilavesi ile hava direnci kontrole göre 19,73 birimden 74,20 birime kadar artmıştır. Dolgu maddesi tutunumu ve poliakrilamid ilavesi hava direncini önemli derecede düşürmüştür.
- Su geçirgenlik değeri dolgu maddesi tutunumunun artışı ile artmıştır.
- Optik özelliklerden parlaklık değeri bakteriyel selülozun tutunumunun artışı ile azalmış dolgu maddesinin tutunumu ile bir miktar bu azalış miktarı azalmıştır.
- $L^*a^*b^*$ renk değerlerinden a^* değeri bakteriyel selüloz tutunumu ile paralel sonuçlar vermektedir. “ b^* ” değeri ise bakteriyel selülozdan kaynaklı sarı rengin artışını göstermiştir. L^* değeri ISO parlaklığı ile benzer sonuçları sunmuştur.
- Bakteriyel selüloz oranı ile parlaklık değeri azalmaktadır. Bunun nedeni bakteriyel selüloz üretim prosesi sırasında kullanılan çay ekstraktında bulunan tanen ve benzeri bileşenlerden kaynaklı sarı rengin varlığıdır. Bu çalışmada bakteriyel selülozun tutunumu hakkında fikir verebilmesi amacıyla bakteriyel selüloz ağartılmamıştır. Bir sonraki çalışmada bakteriyel selülozun ağartılması üzerine çalışmalar yapılacaktır.

Çalışma ile bakteriyel selüloz kullanımının direnç kayıplarını önlemede etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Dolgu maddesi gibi ilavelerin kullanımı ile oluşan direnç kayıplarını önlemede bakteriyel selüloz kullanımının etkili olduğu ve kağıtçılıkta %10 oranında kullanımının yeterli olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abol-Fotouh, D., Hassan, M.A., Shokry, H., Roig, A., Azab, M.S., Kashyout, A. E. H. B., 2020. Bacterial nanocellulose from agro-industrial wastes: Low-cost and enhanced production by *Komagataeibacter saccharivorans* MD 1., *Sci. Rep.*, 10, 1–14. DOI: 10.1038/s41598-020-60315-9
- Akoğlu, A., Karahan, A.G., Çakır, İ., Çakmakçı, M. L., 2010. Bakteriyel selülozun özellikleri ve gıda sanayinde kullanımı. *GIDA* 35(2): 127-134.
- Al-Mehbad, N. Y., 2004. Improving paper properties, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 43(3), 963-979. DOI: 10.1081/PPT-120038074
- Anonim, 2008. www.cibachemical.com/.
- Anonim, 2009. www.clariant.com/.
- Ashori, A., Sheykhnazari, S., Tabarsa, T., Shakeri, A., and Golalipour, M., 2012. Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization, *Carbohydrate Polymers*, 90(1), 413–418. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.05.060
- Bäckdahl, H., Helenius, G., Bodin, A., Nannmark, U., Johansson, B.R., Risberg, B., Gatenholm, P., 2006. Mechanical properties of bacterial cellulose and interactions with smooth muscle cells, *Biomaterials*, 27, 2141–2149. DOI:10.1016/j.biomaterials.2005.10.026
- Bae SO, Shoda M., 2005. Production of bacterial cellulose by *Acetobacter xylinum* BPR2001 using molasses medium in a jar fermentor. *Appl Microbiol Biot*, 67(1), 45–51.
- Battad-Bernardo E, McCrindle SL, Couperwhite I, Neilan BA., 2004. Insertion of an *E. coli lacZ* gene in *Acetobacter xylinus* for the production of cellulose in whey. *FEMS Microbiol Lett*, 231 (2), 253–260.
- Bielecki, S., Krystynowicz, A., Turkiewicz, M., Kalinowska, H., 2000. Bacterial Cellulose. In: Steinbuchel A (Ed), *Biopolymers: Polysaccharides I*, Vol.7, pp. 37-90. Wiley-VCH Verlag GmbH, Munster, Germany.
- Bilen, M., 2010. Çelikhane Curuflarından Liç-Karbonlaştırma Prosesi ile Kalsiyum Karbonat Kazanılması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana
- Brander, J. and Thorn, M., 1997. Carbonate Filler on the Hydrolysis Kinetics of Alkylketene Dimer. I. Surface Application of Paper Chemicals, *Blackie Academic & Professional*, pp. 208-228.

- Brown, R., 1992. Physical and chemical aspects of the use of fillers in paper in: Paper Chemistry, J.C. Roberts (ed.), Blackie & Son, Glasgow, Scotland, pp. 162-196.
- Bucak, F., 2014. Tekstil Artıklarının Kağıt Kuşelemesinde Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Campano, C., Merayo, N., Negro, C., and Blanco, Á., 2018. Low-fibrillated bacterial cellulose nanofibers as a sustainable additive to enhance recycled paper quality, International Journal of Biological Macromolecules 114, 1077-1083. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.170
- Carlsson, G.; Lindstrom, T.; Soremark, C., 1977. The effect of cationic polyacrylamides on some dry strength properties of paper. Svensk Papperstid, 80 (6), 173–177.
- Casey, P.J., 1981. Pulp and Paper Chemistry and Technology. Vol:3, Third Edition, A Willey-Interscience Publication, Toronto.
- Chen Z, Nan Z., 2011. Controlling the polymorph and morphology of CaCO₃ crystals using surfactant mixtures. J Colloid Interface Sci 358(2):416–422
- Chen, X., Yuan, F., Zhang, H., Huang, Y., Yang, J., Sun, D., 2016. Recent approaches and future prospects of bacterial cellulose-based electroconductive materials, Journal of Materials Science, 51, 5573–5588, DOI: 10.1007/s10853-016-9899-2
- Cusola O, Valls C, Vidal T, Roncero MB., 2014. Rapid functionalisation of cellulose-based materials using a mixture containing laccase activated lauryl gallate and sulfonated lignin. Holzforschung 68:631–639. <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0128>
- DPT (Devlet Planlama Teşkilatı), 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2618-Öik: 629, Ankara.
- Doğan, Ö., 2007. Afşin/Elbistan Termik Santrali Uçucu Küllerinden Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (CaCO₃) Kazanım Koşullarının Araştırılması, Yüksek lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi
- Doiron, E.B., 1998. Retention Aid Systems in Retention of Fines and Fillers During Papermaking. Edited by J. M. Gres, p. 157-176, Tappi Press, Atlanta.
- Dufresne, C. and Farnworth, E., 2000. Tea, Kombucha, and health: a review, Food Research International, 33: 409-421. DOI: 10.1016/S0963-9969(00)00067-3
- Erkan, Z.E., ve Malayoğlu, U., 2001. Kağıt-Karton Sanayiinde Kullanılan Endüstriyel Hammaddeler ve Özellikleri. IV. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu (s.250-257), İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.

- Eroğlu, H., 1990. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi Ders Kitabı, No: 90, KTÜ Orman Fakültesi, s:40-44, Trabzon.
- Eroğlu, H., Usta, M., 2004. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi Ders Kitabı Cilt I, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Ersoy Kalyoncu, E., Peşman, E., 2020. Bacterial Cellulose as Reinforcement in Paper Made from Recycled Waste Office Pulp. *BioResources* 15(4):8496-8514.
- Fendler, A., Villanueva, M. P., Gimenez, E., and Lagarón, J. M., 2007. Characterization of the barrier properties of composites of HDPE and purified cellulose fibers, *Cellulose* 14, 427-438.
- Fillat, A., Martínez, J., Valls, C., Cusola, O., Roncero, M.B., Vidal, T., Valenzuela, S. V., Diaz, P. and 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
- Forsström, J., Torgnysdotter, A., and Wågberg, L., 2005. Influence of fibre/fibre joint strength and fibre flexibility on the strength of papers from unbleached kraft fibres, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 20(2), 186-191. DOI: 10.3183/NPPRJ-2005-20-02-p186-191
- Gallegos, A. M. A., Carrera, S. H., Parra, R., Keshavarz, T. and 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, Chen K, Yang R, Yang F, Han W., 2011. Properties of bacterial cellulose and its influence on the physical properties of paper. *BioResources* 6(1):144–153
- Gao, M., Li, J., Bao, Z., Hu, M., Nian, R., Feng, D., An, D., Li, X., Xian, M. and Zhang, H., 2019. A natural in situ fabrication method of functional bacterial cellulose using a microorganism, *Nature Communications*, 10, 437. DOI: 10.1038/s41467-018-07879-3
- Gill, R.A., 1995. Fillers for Papermaking in Applications of WetEnd Paper Chemistry. Ed: By Che On Au and Ian Thorn, Blackie Academic&Professional, London, UK, pp:54–76.
- Goh, W.N., Rosma, A., Kaur, B., Eazilah, A., Karim, A.A. and Bhat, R., 2012. Fermentation of black tea broth (kombucha): I. Effects of sucrose concentration and fermentation time on the yield of microbial cellulose, *Int. Food Res. J.*, 19 (1), 109-117.
- Gress, J.M., 1998. Retention of Fines and Fillers During Papermaking, Tappi Pres, Atlanta.

- Güzel M, Akpınar Ö., 2018. Bakteriyel Selülozların Üretimi ve Özellikleri ile Gıda ve Gıda Dışı Uygulamalarda Kullanımı. Akademik Gıda 16(2): 241–251
- Hagiwara Y, Putra A, Kakugo A et al., 2010. Ligament-like tough double-network hydrogel based on bacterial cellulose. Cellulose 17:93–101. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9357-2>
- Hakkarainen, K., Sillanpää, M., 2007. Flocculation in Paper and Pulp Mill Sludge Process. Research Journal Of Chemistry And Environment Vol.11 (3), pp:96-100.
- Haller, T.M., Stryker, L.J., Janson, J.A., 2001. PCC Application Strategies to Improve Papermaking Profitability. Part I. Thick Stock Precipitated Calcium Carbonate Addition, Papermakers Conference.
- Han, Y.R., Seo, Y.B., 1997. Effect of particle shape and size of calcium carbonate on physical properties of paper, J. Korea Tappi 29(1):7–12.
- Harben, P, 1998. CaCO₃ in Paper, Industrial Minerals, No.366, 39-49
- Holmberg, M., 1999. Paper Machine Water Chemistry. Papermaking Chemistry. Ed. By Leo Neimo, Printed by Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland.
- Hubbe M. A., and Gill, R. A., 2016. Fillers for papermaking: A review of their properties, usage practices, and their mechanistic role, BioResources 11(1), 2886-2963. DOI: 10.15376/biores.11.1.2886-2963
- Hubbe, M.A.; Pawlak, J.J.; Koukoulas, A.A., 2008. Paper's appearance: A review BioResources, 3(2), 627-665. DOI: 10.15376/biores.3.2.627-665.
- Iguchi, M., Mitsuhashi, S., Ichimura, K., 1988. Bacterial cellulose-containing molding material having high dynamic strength. US Patent 4,742,164.
- ISO/DIS 2470-1977. Paper and board — Measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness) International Organization for Standardization
- Jimoh, O.A., Shah Ariffin K., Bin Hussin H., Temitope, A.E. 2017. Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review, Carb. Evap. 1–16, DOI, <https://doi.org/10.1007/s13146-017-0341-x>.
- Johansson, A., 2011. Correlations between Fibre Properties and Paper Properties, Ph.D. Dissertation, KTH Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering (CHE), Stockholm, Sweden
- Karademir A., Varlıbaş H., Çiçek M., 2013. Kağıt üretiminde CaCO₃ dolgu maddesinin kimyasal tutunması üzerine bir araştırma. SDÜ Orman Fakültesi Dergisi 14, 48-52
- Karademir, A., Cetin, N.S., Tutus, A., Ozmen, N., Kurt, R., Mengeloğlu, F., 2003 Effects of CaCO₃ Loading on Some Properties of Woodfree Papers.

International Conference WPP 2003, Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, Bratislava, Slovak Republic, pp:184–188.

- Karademir, A., Chew, Y.S., Hoyland, R.W., Xiao, H., 2005. Influence of Fillers on Sizing Efficiency and Hydrolysis of Alkyl Ketene Dimer, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 83(3): 603-606
- Karademir, A., İmamoğlu, S., 2007. Effects of Dry Strength Resin and Surfactant Addition on the Paper Made From Pulps with Different Freeness Level. *Journal of Applied Science*, 7(4):484–488.
- Kemperl J, Macšek J., 2009. Precipitation of calcium carbonate from hydrated lime of variable reactivity, granulation and optical properties. *Int J Miner Process* 93:84–88
- Klemm D, Kramer F, Moritz S et al., 2011. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angew Chemie Int Ed* 50:5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. and Bohn, A., 2005. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3358–3393. DOI: 10.1002/anie.200460587
- Klemm, D., Schumann, D., Udhardt, U. and Marsch, S., 2001. Bacterial synthesized cellulose-artificial blood vessels for microsurgery, *Prog. Polym. Sci.* 26, 1561–1603. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00021-1
- Koubaa, A., and Koran, Z., 1995. Measure of the internal bond strength of paper/board, *TAPPI Journal*, 78(3), 103-111.
- Krystynowicz, A., Czaja, W., Bielecki, S., 1999. Biosynthesis and application of bacterial cellulose. *Zywnosc*, 3, 22-33
- Lin SP, Loira Calvar I, Catchmark JM et al., 2013. Biosynthesis, production and applications of bacterial cellulose. *Cellulose* 20:2191–2219. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9994-3>
- Malbaša, R. V., Lončar, E. S., Vitas, J. S., Čanadanović- Brunet, J. M., 2011. Influence of starter cultures on the antioxidant activity of kombucha beverage, *Food Chemistry*, 127:1727-1731. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.02.048.
- Masaoka S, Ohe T, Sakota N. 1993. Production of cellulose from glucose by *Acetobacter xylinum*. *J Ferment Bioeng*, 75, 18-22.
- Matsuoka M, Tsuchida T, Matsushita K, Adachi O, Yoshinaga F. 1996. A synthetic medium for bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* subsp. *sacrofermentans*. *Biosci Biotech Bioch*, 60(4), 575–579.
- Miyamoto, T., Takahashi, Si, Ito, H., Inagaki, H. and Noishiki, Y., 1989. Tissue biocompatibility of cellulose and its derivatives, *J. Biomed. Mater. Res.* 23, 125-133. DOI: 10.1002/jbm.820230110

- Naritomi T, Kouda T, Yano H, Yoshinaga F. 1998. Effect of ethanol on bacterial cellulose production in continuous culture from fructose. *J Ferment Bioeng*, 85(6), 598–603.
- 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
- Niskanen, K. J., Alava, M. J., Seppälä, E. T., and Åström, J. A., 1999. Fracture energy in fibre and bond failure, *Journal of Pulp and Paper Science* 25(5), 167-169.
- Ondaral, S., 2001. Gazete Kağıdı Üretiminde Anyonik Poliakrilamidin Kırıntı Materyal Tutunumu Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ondaral, S., 2004. The Performance of Anionic Polyacrylamide as a Retention Aid in Newsprint Production *Kafkas Üniversitesi, Artvin Orman Fakültesi Dergisi*, 1-2, 24-30.
- Osong SH, Norgren S, Engstrand P., 2016. Processing of woodbased microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose* 23:93–123. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0798-5>
- Peşman E., Kalyoncu Ersoy E., Kırıcı, H., 2010. Sodium Perborate Usage instead of Hydrogen Peroxide for the Reinforcement of Oxygen Delignification., *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 6(83): p106-109.
- Peşman, E., and Tufan, M., 2016. The effects of CaCO₃ coated wood free paper usage as filler on water absorption, mechanical and thermal properties of cellulose-high density polyethylene composites, *Material Science* 22(4), 530-535. DOI: 10.5755/j01.ms.22.4.14222
- Pokhrel, D., Viraraghavan, T., 2004. Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater - A review, *Science of Total Environment*, 333 (2004) 37– 58.
- Pommet M, Juntaro J, Heng JYY et al., 2008 Surface modification of natural fibers using bacteria: depositing bacterial cellulose onto natural fibers to create hierarchical fiber reinforced nanocomposites. *Biomacromolecules* 9:1643–1651. <https://doi.org/10.1021/bm800169g>
- Reiniati, I., Hrymak, A. N. and Margaritis, A., 2016. Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals, *Critical Reviews. Biotechnol.* 37(4), 510–524
- Roberts, J. C. 1996. *The Chemistry of Paper*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K.

- Ross, P., Mayer, R. and Benziman, M., 1991. Cellulose biosynthesis and function in bacteria, *Microbiological Reviews*, 55, 35–58. DOI: 10.1128/MMBR.55.1.35-58.1991
- Sabah, E., Erkan, E., 2004. Kağıt Üretim Teknolojisini Değiştiren Mineral: Kalsiyum Karbonat (CaCO₃), 5 Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs, İzmir.
- Santos SM, Carbajo JM, Go'mez N et al., 2017. Paper reinforcing by in situ growth of bacterial cellulose. *J Mater Sci* 52:5882–5893. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0824-0>
- Santos, S. M., Carbajo, J. M., Gómez, N., Ladero, M. and Villar J. C., 2017. Paper reinforcing by in situ growth of bacterial cellulose, *Journal of Material Science* 52, 5882-5893. DOI: 10.1007/s10853-017-0824-0s
- Skocaj, M., 2019. Bacterial nanocellulose in papermaking, *Cellulose*, 26, 6477–6488. DOI: 10.1007/s00253-004-1756-6
- Sözbir T., Retansiyon Kimyasallarının Bazı Ambalaj Kağıtların Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisinin Araştırılması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015, Kahramanmaraş
- Tabarsa, T., Sheykhnazari, S., Ashori, A., Mashkour, M., and Khazaeian, A., 2017. Preparation and characterization of reinforced papers using nano bacterial cellulose, *International Journal of Biological Macromolecules* 101, 334-340. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.108
- Tang L, Huang B, Lu Q et al., 2013. Ultrasonication-assisted manufacture of cellulose nanocrystals esterified with acetic acid. *Bioresour Technol* 127:100–105. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.133>
- Tank, T., 1998, Kağıt Fabrikasyonu, Üniversite yayın no : 4028, Fakülte yayın no : 446 İstanbul, 53-54
- TAPPI T404 om-92, 1992. Tensile Strength Tests of Paper and Paperboard, Tappi Test Methods, Tappi press, Atlanta
- TAPPI T404 om-87, 1992. Tensile breaking strength and elongation of paper and paperboard using pendulum-type tester. Tappi Test Methods, Tappi press, Atlanta, Vol.2.
- TAPPI T211 om-02, 2002. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C, Tappi Test Methods, Tappi press, Atlanta
- Tappi T402 om-13, 2013. Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products, Tappi Test Methods, Tappi press, Atlanta

- Tappi T441 om-13, 2013. Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test), Tappi Test Methods, Tappi press, Atlanta
- Tappi T460 om-02, 2002. Air resistance of paper (Gurley method), Tappi Test Methods, Tappi press, Atlanta
- Teoh A. L., Heard, G. and Cox, J., 2004. Yeast ecology of Kombucha fermentation, *International Journal of Food Microbiology*, 95(2), 119-126. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2003.12.020
- Tonouchi N, Tsuchida T, Yoshinaga F, Beppu T. 1996. Characterization of the biosynthetic pathway of cellulose from glucose and fructose in *Acetobacter xylinum*. *Biosci Biotech Bioch*, 60(8), 1377–1379.
- Torres, F. G., Arroyo, J. J. and Troncoso, O. P., 2019. Bacterial cellulose nanocomposites: An all-nano type of material, *Materials Science and Engineering: C*, 98, 1277–1293, DOI: 10.1016/j.msec.2019.01.064
- Tutuş, A., Çelik, M.S. 2010. Kağıt Endüstrisinde Bentonit İle Birlikte Kullanılan Polimerlerin Tutunma ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi, *e-Journal of New World Sciences Academy Engineering Sciences*, 1A0093, 5, (2), 416-427.
- Tutuş, A., Çiçekler, M., Kazaskeroğlu, Y., Müdüroğlu, M., 2012. Effects of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) on optical and physical properties of paper. 8th International Minerals Symposium. pp.147-152. İstanbul/Turkey
- Tutuş, A., Karademir, A., 2003. Kağıt Endüstrisinde Kaolenin Kullanımı, *Ege ve Dokuz Eylül Üniversitesi, XI Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, s: 529-536, İzmir.
- Ullah, H., Wahid, F., Santos, H. A. and Khan, T., 2016. Advances in biomedical and pharmaceutical applications of functional bacterial cellulose-based nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 150, 330–352, DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.029
- Villarreal-Soto, S.A., Beaufort, S., Bouajila, J., Souchard, J.P. and Taillandier, P., 2018. Understanding Kombucha tea fermentation: a review, *J Food Sci*, 83(3), 580-588. DOI: 10.1111/1750-3841.14068
- Xiang Z, Liu Q, Chen Y, Lu F., 2017. Effects of physical and chemical structures of bacterial cellulose on its enhancement to paper physical properties. *Cellulose* 24:3513–3523. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1361-3>
- Yamanaka, S., Watanabe, K., Kitamura, N., Iguchi, M., Mitsunashi, S., Nishi, Y. and Uryu, M., 1989. The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose, *J. Mater. Sci.* 24, 3141–3145. DOI: 10.1007/BF01139032
- Yousefi, H., Faezipour, S., Hedjazi, S., Mousavi, M. M., Azusa, Y., and Heidaria, A. H., 2013. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from

bacterial cellulose nanofibers and fibres/ground cellulose nanofibers of canola straw, *Industrial Crops and Products* 43, 732-737. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.08.030



ÖZGEÇMİŞ

Fotoğraf

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÖKTÜRK Bora

Uyruğu : T.C

Doğum tarihi ve yeri :

Medeni hali :

Yabancı Dili : İngilizce

Telefon :

Faks :

e-posta :

Eğitim

Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet Tarihi

Ön Lisans

.....

.....

Lisans

Yayınlar