



Poliakrilamid ve Tutunum Kimyasallarıyla Desteklenen Nanofibrillenmiş Selülozun Geri Dönüştürülmüş Atık Kağıtların Mekanik/Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi^[*]

Ayhan TOZLUOĞLU

Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman End. Müh. Bölümü, Düzce, Türkiye

Geliş Tarihi: 03.11.2023

Kabul Tarihi: 27.12.2023

Basım Tarihi: 31.12.2023

Atf yapmak için: Tozluoğlu, A. (2023). Poliakrilamid ve Tutunum Kimyasallarıyla Desteklenen Nanofibrillenmiş Selülozun Geri Dönüştürülmüş Atık Kağıtların Mekanik/Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi. *Anadolu Çev. ve Hay. Dergisi*, 8(4), 742-748. <https://doi.org/10.35229/jaes.1385598>

How to cite: Tozluoğlu, A. (2023). Effect of Nanofibrillated Cellulose Reinforced with Polyacrylamide and Retention Chemicals on the Mechanical/Physical Properties of Recycled Waste Papers. *J. Anatolian Env. and Anim. Sciences*, 8(4), 742-748. <https://doi.org/10.35229/jaes.1385598>

*ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1828-9450>

Öz: Dünya genelinde atık kağıtların yeniden değerlendirilerek (recycling) tek başlarına veya bağlayıcı ve katkı kimyasalları ile karıştırılarak başarılı bir şekilde kağıt üretimi gerçekleştirilmektedir. Atık kağıttan üretilen kağıt ve kağıt ürünlerinin üretim ve tüketim miktarları ve çeşitlilikleri her geçen yıl artmaktadır. Fakat geri dönüştürülmüş liflerden üretilen kağıtların, işlenmemiş liflerden üretilen kağıtlara göre daha düşük mukavemet özelliklerine sahip olması nedeni ile fiziksel ve direnç özellikleri azalmaktadır. Atık kağıt hamurundan elde edilecek kağıtların üretiminde güçlendirici katkı maddeleri olarak poliakrilamid (PAM) ve kolloidal silika bazlı tutunum (retensiyon) kimyasalları (RK) ile birlikte nanofibrillenmiş selülozların kullanımı da giderek yaygınlaşmaktadır. Çünkü nanofibrillenmiş selülozlar (CNF) nanometre ölçeğindeki olağanüstü özellikleri ile kağıt kalitesinin artırılmasını sağlar. Bu çalışmada; Rapid Köthen laboratuvar deney kağıdı makinesinde 130 g/m² kağıtların üretimi sırasında atık kağıt hamur lif süspansiyonuna %2 ve %4 konsantrasyonlarda CNF, %1 konsantrasyonda PAM ve %1 konsantrasyonda RK ilave edilerek farklı kombinasyonlarda numuneler üretilmiş olup akabinde fiziksel ve mekanik testlere tabi tutulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde; mekanik özelliklerden kopma direnci, patlama direnci ve iç bağ mukavemeti değerlerinin kontrol atık kağıt hamur liflerine nazaran sırasıyla %13,9, 20,9 ve 15,2 oranında artış gösterdiği ve porozite değerinin ise kontrol numunesine göre %32,9'luk bir azalma gösterdiği gözlemlenmiştir. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında CNF eklendiğinde kağıdın ezilme değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir. Elde edilen bu değer üretilen kağıtların kontrol hamuruna nazaran daha iyi mukavemet özellikleri sergilediğini ortaya koymuştur.

*Sorumlu yazarın:
Ayhan TOZLUOĞLU
Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi,
Orman End. Müh. Bölümü, Düzce, Türkiye
✉: ayhantozluoglu@duzce.edu.tr

Anahtar kelimeler: Atık kağıt, nanofibrillenmiş selüloz, poliakrilamid, ezilme testleri, kopma, porozite.

Effect of Nanofibrillated Cellulose Reinforced with Polyacrylamide and Retention Chemicals on the Mechanical/Physical Properties of Recycled Waste Papers

Abstract: Around the world, paper is produced successfully by recycling waste paper alone or by mixing it with binders and additive chemicals. The production and consumption amounts and diversity of paper and paper products produced from waste paper are increasing every year. However, due to the recycling conditions of the produced papers, the physical and resistance properties of papers produced from recycled fibers have lower strength properties than papers produced from virgin fibers. Nanocelluloses are also used along with polyacrylamide (PAM) and colloidal silica-based retention chemicals (RK) as strengthening additives in the production of fluting paper from waste papers. It is becoming increasingly widespread because cellulose nanofibrils (CNF) enable improving paper quality with their extraordinary properties at the nanometer scale. In this study, during the production of 130 g/m² fluting papers in the Rapid Köthen laboratory test paper machine, samples were prepared with different combinations by adding additives such as CNF at 2% and 4% concentrations, PAM at 1% concentration and RK at 1% concentration. They were subsequently subjected to physical and mechanical tests. When the results are examined; it was observed that the mechanical properties such as tensile index, burst index and internal bond strength increased by 13.9, 20.9 and 15.2%, respectively, compared to the control recycled pulp fibers, and the air permeability (porosity) value decreased by 32.9% compared to the control sample. On the other hand, it was observed that when CNF was added to the control recycled fibers, apart from the binders, the crush test values of the paper increased. This value obtained revealed that the produced papers exhibited better strength properties compared to the control pulp.

*Corresponding author:
AUTHOR
Duzce University, Forest Faculty Forest
End. Eng. Dep., Duzce, Türkiye
✉: ayhantozluoglu@duzce.edu.tr

Keywords: Recycled paper, nanofibrillated cellulose, polyacrylamide, crush tests, tensile, porosity.

[*] *TÜBİTAK TEYDEB 1505 Proje No: 5180044 Nanoteknolojik Ambalaj Kağıdı ve Karton Üretimi.

GİRİŞ

Atık kağıdın dünya çapında toplanması veya geri kazanımı 1970 (31 milyon ton) ile 2010 (210 milyon ton) yılları arasında çok fazla artış göstermiştir (Mansikkasalo vd., 2014; Laurijssen vd., 2010). Atık kağıdın başlıca türleri karton ambalaj kapları (oluklu ve kraft kalite), gazete, dergi ve ofis atık kağıtlarıdır. Tüm bu türlerin geri dönüşüm kademeleri ve kullanım dereceleri farklıdır. Atık kağıtlar; kağıt ve karton endüstrisi için düşük maliyetli bir lif kaynağı olmasının yanı sıra dolaylı yoldan orman kaynaklarının korunmasına, çevre kirliliğinin azalmasına, su ve enerji tasarrufuna katkıda bulunmaktadır. Atık kağıt, en geri dönüştürülebilir selülozik kaynaklardan biridir ve genellikle kağıt yapımında ortalama 3-4 kez (teorik olarak 6-7 kez) geri dönüştürülür (Zhang vd., 2015). Atık kağıdın geri dönüştürülmesi uygulaması birçok açıdan faydalı olmasına rağmen bazı sınırlamalara sahiptir. Atık kağıdın her yeniden kullanım döngüsünde; lif morfolojisi (uzunluk ve boyutun kısalması), kağıt liflerinin kimyasal bileşimi ve yüzey koşulları, lif bağlanması (ara ve iç), selülozun polimerizasyon derecesi ve su tutma değerindeki olumsuz değişiklikler nedeniyle kağıt liflerinin mukavemeti azalır. Belirli sayıda gerçekleşen geri dönüşümden sonra kağıt hamuru liflerinin boyu kısalarak liflerin hidroksil grupları açılmaz bir hal alır, hornifikasyon gerçekleşir ve bu atık kağıt lifleri kullanılarak üretilmiş kağıtlar düşük mukavemet özellikleri gösterir (Chen vd., 2016). Bu nedenle, kağıt hamuru liflerinin bağlanma oranını artırarak geri dönüştürülmüş hamurun mukavemet özelliklerini geliştirmek için poliakrilamidler (PAM), polivinil alkoller, katyonik nişasta ve özellikle son yıllarda nanofibrillenmiş selüloz (CNF) gibi çeşitli katkı maddeleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Hubbe, 2006; Shen vd., 2021).

CNF, genellikle selülozik liflerin mekanik mikrofibrilasyona maruz bırakılmasıyla üretilen, nanometrik düzende (100 nm'den düşük) çaplara sahip küçük selüloz yapılarından oluşan süspansiyonlardır (Lavoine vd., 2012). Günümüzde nanoselüloz, yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek en/boy oranı, uygun fiziksel ve reolojik özellikler gibi kendine özgü özellikleri nedeniyle ve bunun yanında yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir özelliklerinin de ön plana çıkmasıyla ürün kalitesini ve yeni nanomateryallerin oluşturulmasını geliştirmek için bilim adamlarının ve endüstrilerin büyük ilgisini çekmektedir. Ancak kağıt hamuru ve kağıt endüstrilerinde nanoselüloz uygulamasına odaklanıldığında gerçekte olan durumun mevcut potansiyelin çok altında olduğu gözlemlenmektedir. Bunun temel nedeni yüksek üretim maliyeti, yüksek enerji tüketimi ve operasyonel darboğazlardır. Bu nedenle günümüzde bu araştırma alanına yaklaşan çalışmalara giderek daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır (Pego vd., 2020). Yüksek polimerizasyon derecesi (DP) ve en boy oranına

sahip CNF'ler liflerin daha yüksek oranda bağlantı oluşturabiliyor olması sebebiyle daha güçlü malzemelerin üretimine imkan vermektedir (Sertkaya vd., 2023). CNF'nin hem işlenmemiş (González vd., 2012; Petroudy vd., 2014; Taipale vd., 2010) hem de geri dönüştürülmüş hamurları (Balea vd., 2016a, b; DelgadoAguilar vd., 2015) güçlendirme yeteneğini açıklayan çeşitli çalışmalar olmasına rağmen CNF-hamur süspansiyonu karışımının kağıt özellikleri üzerindeki etkisine ilişkin çok fazla çalışma yayınlanmamıştır (Campano vd., 2018).

Kağıt üretimi alanında CNF'ler üzerine yapılan çoğu araştırmanın ana odağı, bunların işlenmemiş kağıt hamuru ve kağıt uygulamaları için katkı maddesi olarak kullanılması olmuştur. Kağıt hamuru süspansiyonuna CNF'nin eklenmesi, kağıdın fiziksel özellikleri üzerinde dikkate değer bir etkiye sahiptir. Parçacık boyutu ve spesifik yüzey alanı nedeniyle CNF, lifler arasındaki gözenekleri doldurup azaltır ve bağlanma oranını artırır. CNF konsantrasyonu arttıkça kağıdın yoğunluğu ve opaklığı artarken kalınlığı, hacmi, gözenekliliği ve hava geçirgenliği azalır (Balea vd., 2019, Balea vd., 2020; Sanchez-Salvador vd., 2020). Bununla birlikte, anyonik yükü, kağıt ağ oluşumu sırasında CNF'nin kağıt ağ üzerinde tutulmasını kısıtlar. Ayrıca, CNF konsantrasyonunun ve tutunmasının artırılması genellikle drenaj hızını azaltır. Örneğin González vd., (2012), ağartılmış okaliptüs hamur süspansiyonuna %3 CNF ilavesinin serbestlik derecesini %61,1 artırdığını bildirmiştir. Ayrıca Tozluoğlu vd., (2021) tarafından geri dönüştürülmüş kağıt hamuru süspansiyonlarına %4 CNF'nin eklenmesinden sonra serbestlik derecesinde %23,3'lük bir artış rapor edilmiştir. Bağlayıcı maddelerin kullanımı yalnızca tutunmayı arttırmakla kalmaz, aynı zamanda lifler arası bağları güçlendirerek mekanik özellikler üzerinde de olumlu etkiler bırakır, bu nedenle bağlayıcı ve mukavemet artırıcı maddelerinin uygun seçimi ve optimizasyonu gerekliliği doğmaktadır (Tozluoğlu & Fidan, 2023).

Bu çalışmadaki amacımız; atık kağıt hamur liflerine farklı konsantrasyonlarda eklenen CNF'lerin çeşitli bağlayıcılar ile (PAM ve RK) olan etkileşimlerinin ve çeşitli üretilen kağıtların fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır. Atık kağıt liflerinden elde edilen hamur süspansiyonuna uygulanan CNF, PAM ve RK ile güçlendirilen kağıt numuneleri ile kontrol numunesinin fiziksel ve mekanik özellikleri karşılaştırılarak sonuçlar literatür çalışmaları ile desteklenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Materyal: Çalışma kapsamında kullanılan atık kağıtlar KMK Kağıt A.Ş.'den (Kütahya, Türkiye) temin edilmiştir. Nanofibrillenmiş selüloz (CNF-%2 w/w) ise

Nanografi Nanoteknoloji A.Ş.'den (Ankara, Türkiye) temin edilmiştir.

Metot: Bu çalışmada, atık kağıt lifleri 130 g/m² kağıt üretiminde birincil hammadde kaynağı (kontrol) olarak kullanılmıştır. Çalışmada CNF'nin kağıt özellikleri üzerindeki etkisini karşılaştırabilmek amacıyla; koloidal silika bazlı tutunum kimyasalı (RK) (Perform PA 8136) ve Poliakrilamid (PAM) gibi bağlayıcı maddeler ile RK+CNF ve PAM+CNF modifikasyonları ayrı ayrı denenmiştir. Bu kapsamda hamur süspansiyonuna %1 konsantrasyonda RK, %1 konsantrasyonda PAM ve CNF uygulamalarında ise %2 ve %4 konsantrasyonlarda CNF, ilave edilerek, ISO 5269-2'ye göre Rapid Köthen kağıt makinesi (PTI, Vorchdord, Avusturya) kullanılarak, kağıt üretimleri gerçekleştirilmiştir. Rapid Köthen kağıt makinesinde kullanılan su oda sıcaklığında (22-25°C) şebeke suyu olup herhangi bir ısıtma veya soğutma işlemi yapılmamıştır.

Kağıtlar 130 g/m² gramajında hazırlanmış ve daha sonra TS 636 EN 20187 standardına göre kondisyonlanmıştır. Çalışma kapsamında RK, PAM ve CNF ilavesiyle modifiye edilen kağıtların mekanik (kopma indisi-TAPPI T494, patlama indisi-TAPPI T403, iç bağ mukavemeti-TAPPI T 569, Short-Span Compression Test SCT- TAPPI T826, Concora Medium Test CMT- BS EN ISO 7263, Ring Crush Test RCT- TAPPI T822 ve Concora Crush Test CCT- TAPPI T824) ve fiziksel (hava geçirgenliği-TS ISO 5636-3) değerleri ilgili standartlara göre belirlenmiştir.

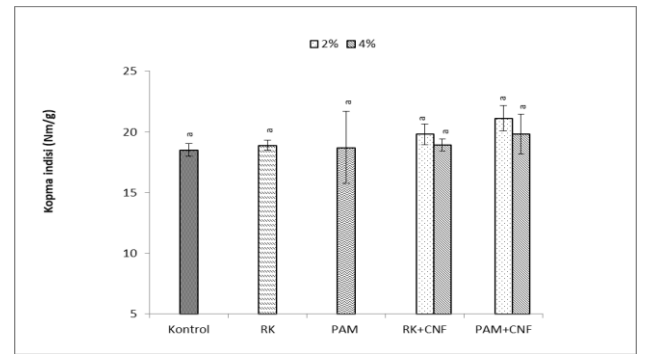
İstatistiksel Analiz: Tüm veriler varyans analizi (ANOVA) ve Duncan testleri yoluyla Minitab programı kullanılarak istatistiksel olarak analiz edilmiştir.

BULGULAR

Kopma Direnci: Kopma direnci, kağıdın lifli ağ yapısının kırılmaya karşı direncini ölçmek için kullanılır. Lif uzunluğu, lif yönü, lif mukavemeti, lif incelleme derecesi ve kullanılan dolgu maddesi gibi faktörler kağıdın kopma mukavemetini etkileyen ana faktörlerdir (Xu vd., 2016). Kağıtta üretiminde CNF kullanılması genellikle kopma indisini artırır. Mikro/nano fibrillerin yüksek bağlanma yeteneği sayesinde, alt tabaka (kağıt yüzeyi) arasında güçlü bir bağlanma meydana gelir ve böylece kağıttaki gözenekli selülozik alt tabakalar üzerinde sert nanofibril tabakaları oluşur. Bu katman sayesinde kopma indis değeri artmaktadır (Beneventi vd., 2014; Afra vd., 2016).

Çalışma kapsamında elde edilen verilere göre kontrol kağıt hamur liflerine %1 PAM ve %1 RK eklenmesi ile kopma indis değerleri sırasıyla %1,15 ve %2,20 oranlarında artmıştır. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında CNF eklendiğinde ise CNF'lerin liflere nazaran daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmalarına bağlı olarak lifler arasındaki bağlantı miktarını artırarak kopma indis

değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir (Hassan vd., 2011; Petroudy vd., 2014). En yüksek kopma direnci (21,1 Nm/g) PAM+%2 CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %13,9'luk bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 1). Elde edilen bu sonuç literatür çalışmalarıyla da paralellik göstermiş olup, Merayo vd., (2017) yaptıkları çalışmada atık kağıt liflerine CNF'yi C-PAM ile birlikte kattıklarında kopma değerlerinde artış gözlemlenmişlerdir. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, 130 g/m² gramajında üretilen kontrol atık kağıt hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların kopma indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p < 0.01).

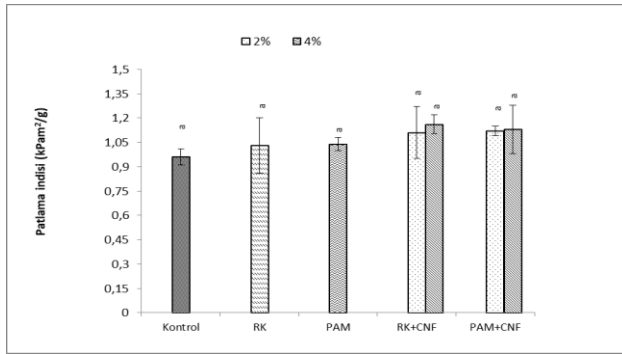


Şekil 1. CNF'nin kağıtların kopma direnci üzerine etkisi
Figure 1. The effect of CNF on the tensile strength of papers

Patlama Direnci: Patlama direnci lifler arası bağlantı miktarına, bireysel lif sağlamlığına bağlı olup, kağıdın makine yönü ve enine yön sağlamlık oranından ve kağıdın uzama miktarından etkilenir (Hassan vd., 2011).

Çalışma kapsamında elde edilen değerler incelendiğinde kontrol kağıt hamur liflerine %1 RK ve %1 PAM kullanımı ile patlama direnci sırasıyla %7,32 ve %8,71 oranlarında artış göstermiştir. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında CNF eklendiğinde ise en yüksek patlama direnci (1.16 kPam²/g) RK+%4 CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %20,9'luk bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 2). Bu çalışmada CNF'lerin kontrol atık kağıt hamur liflerine eklendiklerinde patlama indis değerlerini artırması artan lifler arası bağlantı miktarı ile açıklanabilir. CNF'nin bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları gibi farklı biyopolimerik malzemeler ile birlikte çeşitli kombinasyonlarda kontrol atık kağıt hamur liflerine eklenmesi sonucunda patlama indis değerlerinde meydana gelen artışlar uygulanan malzemelere bağlı olarak CNF'nin dolgu maddeleri ile oldukça yeterli bir bağlanmayı olumlu yönde desteklediğini ortaya koymaktadır (Lourenço vd., 2019). Benzer şekilde Salam vd., (2013) atık karton kağıdı hamur liflerine %2 oranında kristal nanoselüloz (CNC) ve kimyasal olarak modifiye

ettikleri CNC'leri ilave ettiklerinde kontrol kağıtlarına göre patlama direnci, %10,8-46,0 oranlarında artış göstermiştir. Öte yandan; CNF ilavesinin hamur liflerinin patlama direnci üzerindeki etkisi ise literatürde tartışmalı bir konudur. Hassan vd., (2011) şeker kamışı küspesi hamur liflerine farklı oranlarda CNF eklediklerinde patlama direncinin düştüğünü belirtmişlerdir. Elde edilen değerlerin istatistiki analiz sonuçları CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, 130 g/m² gramajında üretilen atık kağıt hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların patlama indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p < 0.05).

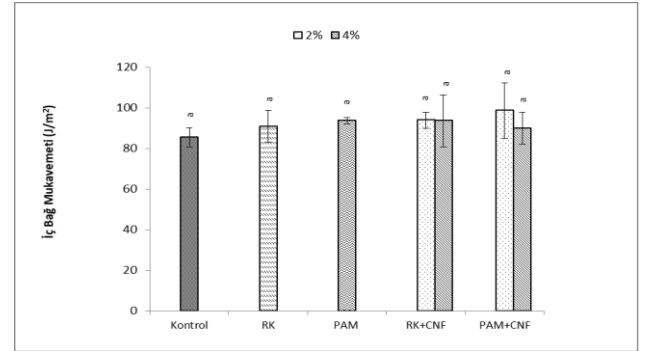


Şekil 2. CNF'nin kağıtların patlama direnci üzerine etkisi
Figure 2. The effect of CNF on the burst strength of papers

İç Bağ Mukavemeti: İç bağ, bir kağıt numunesinin katmanlarına ayrılması için gereken kuvvet miktarını ölçer. Kağıdın özellikleri arasında önemli bir yere sahip olan iç bağ, lifler arası bağ kuvveti ve bağ miktarı ile doğrudan ilişkilidir (Fidan vd., 2021). Kağıdın kaplama işlemlerinde zayıf iç bağ, ayrılmaya neden olur (Koubaa & Koran, 1995).

Çalışma kapsamında elde edilen verilere göre kontrol kağıt hamur liflerine %1 PAM ve %1 RK eklenmesi ile iç bağlanma değerleri sırasıyla %6,23 ve %9,34 oranlarında artış göstermiştir. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında CNF eklendiğinde ise CNF'lerin liflere nazaran daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmalarına bağlı olarak lifler arasındaki bağlantı miktarını artırarak (Hassan vd., 2011; Petroudy vd., 2014) iç bağlanma değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir. En yüksek iç bağlanma değeri (98,7 J/m²) PAM+%2 CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %15,2'lik bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 3). İç bağlanma testi, hem lifler arasındaki bağ miktarını hem de lifler arasındaki bağlanmanın gerçekleştiği alanda iyileşme olup olmadığını gösteren bir testtir. İç kohezyon yani iç bağlanma mukavemeti, kağıt bileşenlerinin bağlanma kapasitesi ile yakından ilişkilidir özellikle dış lifler ve ince parçalar arasındaki ilişkide önemli bir rol oynar (Delgado-Aguilar vd., 2015; Kang & Paulapuro, 2006). Delgado-Aguilar vd. (2015), atık kağıt hamur süspansiyonuna %1,5 CNF'nin

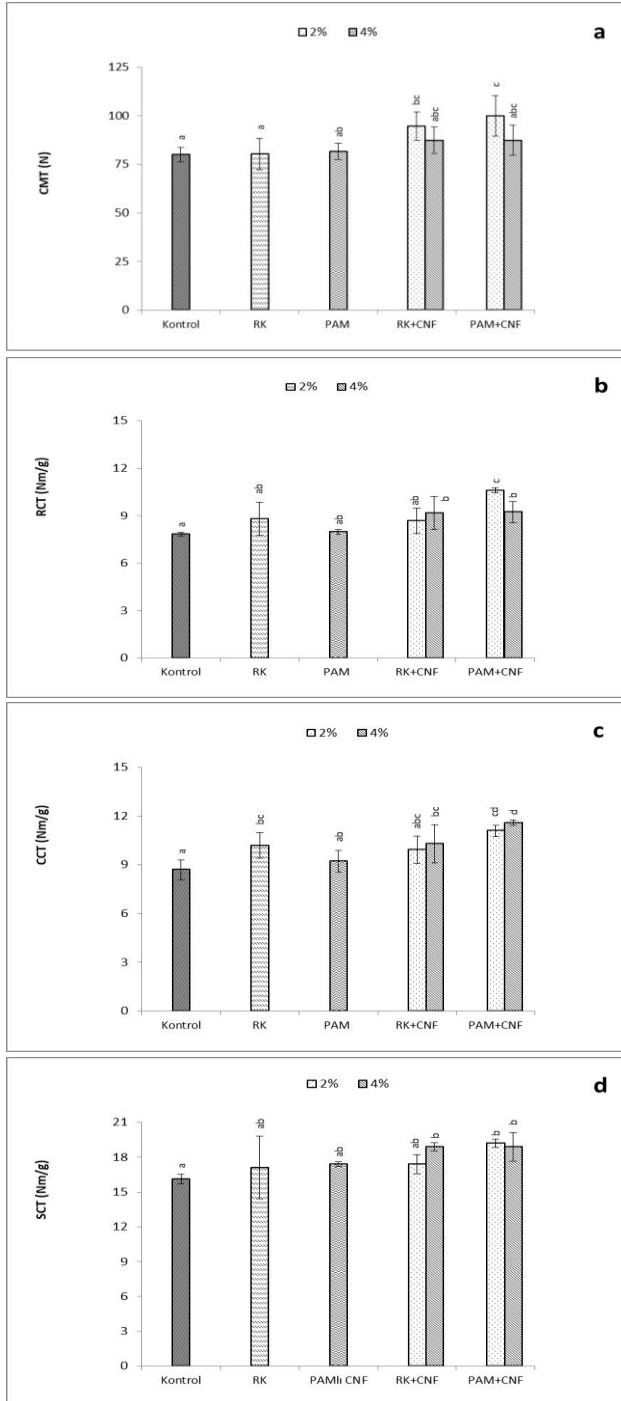
eklenmesiyle iç bağ değerlerinde %24,4 oranında artış olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca Tozluoğlu vd. (2021), atık kağıt hamuru süspansiyonuna %4 periyodat ile ön işleme tabi tutulmuş CNF ilave ettiklerinde iç bağ mukavemetinde %90,1'e kadar önemli bir iyileşme olduğunu bildirmişlerdir. Elde edilen değerlerin istatistiki analiz sonuçları CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, 130 g/m² gramajında üretilen atık kağıt hamur kontrol liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların iç bağlanma değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p > 0.05).



Şekil 3. CNF'nin kağıtların iç bağlanma değerleri üzerine etkisi
Figure 3. Effect of CNF on the internal bond values of papers

Ezilme Testleri: Farklı bağlayıcı madde ve CNF katkılarının atık kağıtların ezilme testi üzerindeki etkileri (SCT, CCT, CMT, RCT), Şekil 4a-d 'de verilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen değerler incelendiğinde kontrol kağıt hamur liflerine %1 RK ve %1 PAM kullanımı ile CMT %0,38 ve %2,13; RCT %12,4 ve %1,79; CCT %17,2 ve %6,09 ve SCT değerleri sırasıyla %6,21 ve %8,07 oranlarında artış göstermiştir. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında CNF eklendiğinde ezilme değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir. En yüksek CMT (100 N) PAM+%2 CNF uygulaması sonrası, en yüksek RCT (10,6 Nm/g) PAM+%2 CNF uygulaması sonrası, en yüksek CCT (11,6 Nm/g) PAM+%4 CNF uygulaması sonrası ve en yüksek SCT (19,2 Nm/g) PAM+%2 CNF uygulaması sonrasında elde edilmiştir olup, kontrol numunesine göre %13,9'luk bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir Şekil 4a-d. Elde edilen sonuçlara benzer şekilde Sanchez-Salvador vd. (2020), atık kağıt lif süspansiyonuna sırasıyla %1,5, %3, %4,5 ve %6 CNF'nin eklenmesiyle SCT değerlerinde %12,3, %16,3, %19,0 ve %23,4 artış olduğunu bildirmişlerdir. Tozluoğlu vd. (2021), kağıt hamuru süspansiyonuna %4 CNF eklenmesiyle CMT ve CCT değerlerinde %50,6 ve %44,1'lik bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Ehman vd. (2020), %3 CNF içeren kağıtların RCT indis değerlerinde kontrol numunelerine kıyasla %28,2'lik bir artış tespit etmiştir. Elde edilen değerlerin istatistiki analiz sonuçları CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, 130 g/m²

gramajında üretilen kontrol atık kağıt hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların SCT, CCT, CMT ve RCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p < 0.01$).

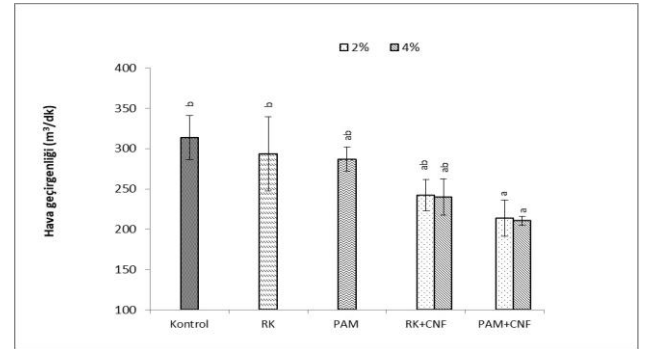


Şekil 4. CNF'nin kağıtların CMT, RCT, CCT ve SCT değerleri üzerine etkisi
Figure 4. Effect of CNF on the CMT, RCT, CCT and SCT values of papers

Hava Geçirgenliği (Porozite): Hava geçirgenliği, birim zamanda birim alandan geçen cm^3 cinsinden hava miktarı olarak tanımlanır. Hava geçirgenliği kağıdın gözenekliliği hakkında bilgi verir. Kağıdın hava geçirgenliği, yalnızca kağıdın gözenekliliğini (boş

hacim/toplam hacim) değil aynı zamanda ağ yapısının karmaşıklığını da gösterir (He vd., 2017).

Çalışma kapsamında elde edilen verilere göre kontrol kağıt hamur liflerine %1 PAM ve %1 RK eklenmesi ile hava geçirgenliği değeri sırasıyla %6,43 ve %8,53 oranlarında azaltmıştır. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında CNF eklendiğinde ise en düşük hava geçirgenliği değeri ($210,6 \text{ m}^3/\text{dk}$) %1 PAM+%4 CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %32,0'lık bir azalma sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 5). Sanchez-Salvador ve ark. (2020), CNF'nin atık kağıt hamuru liflerine %1,5, %3, %4,5 ve %6 oranında eklenmesinin porozite değerlerini sırasıyla %55,9, %64,4, %75,8 ve %87,7 azalttığını gözlemlemiştir. Ayrıca, %1-5 oranlarında CNF ilavesiyle atık kağıt liflerinden elde edilen kağıtlarda hava geçirgenliğinde %75'e kadar önemli bir azalma Balea vd. (2018) tarafından rapor edilmiştir. Ayrıca Balea vd. (2016b), atık kağıt liflerine %4,5 oranında CNF eklendiğinde hava geçirgenliğinde neredeyse %90 azalma gözlemlenmiştir. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, 130 g/m^2 gramajında üretilen atık kağıt hamur kontrol liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).



Şekil 5. CNF'nin kağıtların porozite değerleri üzerine etkisi.
Figure 5. Effect of CNF on the porosity values of papers.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında geri dönüştürülmüş atık kağıt hamuruna farklı konsantrasyonlarda (%2 ve %4) CNF eklenmesi durumunda, bağlayıcı ve katkı kimyasalları kullanılarak üretilen kağıtların fiziksel ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. CNF atık kağıt süspansiyonuna %1 PAM ve %1 RK varlığında ilave edildiğinde; 130 g/m^2 gramajında üretilen kağıtların kopma, patlama, ve iç bağlanma test değerleri artan CNF konsantrasyonu ile artış göstermekle birlikte en yüksek kopma direnci %1 PAM+%2 CNF uygulaması sonrasında $21,1 \text{ Nm/g}$; en yüksek patlama direnci %1 RK+%4 CNF uygulaması sonrasında $1,16 \text{ kPam}^2/\text{g}$ ve en yüksek iç bağ

mukavemeti %1 PAM+%2 CNF uygulaması sonrasında 98.7 J/m² olarak gözlemlenmiş ve atık kağıt hamur kontrol numunelerine nazaran sırasıyla %13,9, 20,9 ve 15,2'lik artışlar elde edilmiştir. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında CNF eklendiğinde ezilme değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir. Fiziksel özellikler incelendiğinde; en düşük porozite değeri %1 PAM+%4 CNF uygulaması sonrasında 210,6 m³/dk olarak elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %32,9'luk bir azalma sağlandığı gözlemlenmiştir. Selüloz nanofibrillerin hamur lif süspansiyonuna direkt olarak ilavesinin hamur ve kağıt özellikleri üzerine etkileri incelenmiş olup elde edilen kağıtların mekanik özellikleri olumlu yönde etkilenmiştir. Bu bağlamda; CNF atık kağıt hamur kontrol liflerine bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları gibi farklı biyopolimerik malzemeler ile birlikte çeşitli kombinasyonlarda eklenmesi sonucunda kopma indisi, patlama indisi ve iç bağlanma değerlerinde meydana gelen artışlar uygulanan malzemelere bağlı olarak CNF'nin dolgu maddeleri arasında yeterli bir bağlanma sağladığını ortaya koymaktadır. Elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri ise CNF+PAM+RK ilavesi sonrasında düşüş göstermiş ve elde edilen bu değer üretilen kağıtların kontrol hamuruna nazaran daha iyi bariyer özellikleri sergilediğini ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

- Afra, E., Mohammadnejad, S. & Saraeyan, A. (2016).** Cellulose nanofibils as coating material and its effects on paper properties. *Progress in Organic Coatings*, 101, 455-460.
- Balea, A., Blanco, A., Monte, M.C., Merayo, N. & Negro, C. (2016a).** Effect of bleached eucalyptus and pine cellulose nanofibers on the physico-mechanical properties of cartonboard. *BioResources*, 11(4), 8123-8138.
- Balea, A., Merayo, N., Fuente, E., Delgado-Aguilar, M., Mutje, P., Blanco, A. & Negro, C. (2016b).** Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties. *BioResources*, 11, 3416-3431.
- Balea, A., Merayo, N., Fuente, E., Negro, C., Delgado-Aguilar, M., Mutje, P. & Blanco, A. (2018).** Cellulose nanofibers from residues to improve linting and mechanical properties of recycled paper. *Cellulose*, 25, 1339-1351.
- Balea, A., Sanchez-Salvador, J.L., Monte M.C., Merayo, N., Negro, C. & Blanco, A. (2019).** In situ production and application of cellulose nanofibers to improve recycled paper production. *Molecules*, 24(9), 1800.
- Balea, A., Fuente, E., Monte, M. C., Merayo, N., Campano, C., Negro, C. & Blanco, A. (2020).** Industrial application of nanocelluloses in papermaking: A review of challenges, technical solutions, and market perspectives. *Molecules*, 25(3), 526.
- Beneventi, D., Chaussy, D., Curtil, D., Zolin, L., Gerbaldi, C. & Penazzi, N. (2014).** Highly porous paper loading with microfibrillated cellulose by spray coating on wet substrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 10982-10989.
- Campano, C., Merayo, N., Balea, A., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Mutje, P. & Blanco, Á. (2018).** Mechanical and chemical dispersion of nanocelluloses to improve their reinforcing effect on recycled paper. *Cellulose*, 25, 269-280.
- Chen, Y., Wan, J., Wu, Q., Ma, Y. & Huang, M. (2016).** Effect of recycling on fundamental properties of hardwood and wheat straw pulp fibers, and of handsheets made thereof. *Cellulose Chem. Technol.*, 50, (9-10), 1061-1067.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Pélach, M.A., De La Fuente, E. & Negro, C. (2015).** Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition. *Cellulose*, 22, 789-802.
- Ehman, N.V., Felissia F.E., Tarrés, Q., Vallejos, M.E., Delgado-Aguilar, M., Mutje, P. & Area M.C. (2020).** Effect of nanofiber addition on the physical-mechanical properties of chemimechanical pulp handsheets for packaging. *Cellulose*, 27, 10811-10823.
- Fidan, H., Tozluoğlu, A., Tutuş, A., Poyraz, B., Arslan, R., Sertkaya, S., ... & Killı, U. (2021).** Application of modified cellulose nanofibrils as coating suspension on recycled paper using size press. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 36(3), 523-535.
- González, I., Boufi, S., Pélach, M. A., Alcalà, M., Vilaseca, F. & Mutje, P. (2012).** Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources*, 7(4), 5167-5180.
- Hassan, E.A., Hassan, M.L. & Oksman, K. (2011).** Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. *Wood Fiber Sci.*, 43(1), 76-82.
- He, M., Yang, G., Cho, B., Lee, Y.K. & Won, J. (2017).** Effects of addition method and fibrillation degree of cellulose nanofibrils on furnish drainability and paper properties. *Cellulose*, 24, 5657-5669.

- Hubbe, M. (2006).** Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – A review. *BioResources*, *1*(2), 281-318.
- Kang, T. & Paulapuro, H. (2006).** Effect of external fibrillation on paper strength. *Pulp Paper: Canada*, *107*, 7/8, 51-54.
- Koubaa, A. & Koran, Z. (1995).** Measure of the internal bond strength of paper/board. *Tappi J.*, *78*(3), 103-111.
- Laurijssen, J., Marsidi, M., Westenbroek, A., Worrell, E. & Faaij, A. (2010).** Paper and biomass for energy? The impact of paper recycling on energy and CO₂ emissions. *Resour. Conserv. Recycl.*, *54*(12), 1208-1218.
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. & Bras, J. (2012).** Microfibrillated cellulose-its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.*, *90*(2), 735-764.
- Lourenço, A.F., Godinho, D., Gamelas, J.A.F., Sarmiento, P. & Ferreira, P.J.T. (2019).** Carboxymethylated cellulose nanofibrils in papermaking: influence on filler retention and paper properties. *Cellulose*, *26*, 3489-3502.
- Mansikkasalo, A., Lundmark, R. & Söderholm, P. (2014).** Market behavior and policy in the recycled paper industry: a critical survey of price elasticity research. *For. Policy Econ.*, *38*, 17-29.
- Merayo, N., Balea, A., de la Fuente, E., Blanco, Á. & Negro, C. (2017).** Synergies between cellulose nanofibers and retention additives to improve recycled paper properties and the drainage process. *Cellulose*, *24*, 2987-3000.
- Pego, M.F.F., Bianchi, M.L. & Yasumura, P.K. (2020).** Nanocellulose reinforcement in paper produced from fiber blending. *Wood Science and Technology*, *54*, 1587-1603.
- Petroudy, S.R.D., Syverud K., Chinga-Carrasco, G., Ghasemain, A. & Resalati, H. (2014).** Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. *Carbohydrate Polymers*, *99*, 311-318.
- Salam, A., Lucia, L.A. & Jameel, H. (2013).** A novel cellulose nanocrystals-based approach to improve the mechanical properties of recycled paper. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *1*(12), 1584-1592.
- Sanchez-Salvador, J.L., Balea, A., Monte, M.C., Negro, C., Miller, M., Olson, J. & Blanco, A. (2020).** Comparison of mechanical and chemical nanocellulose as additives to reinforce recycled cardboard. *Scientific Reports* *10*(1).
- Sertkaya, S., Arslan, R., Tozluoğlu, A., Fidan, H., Erol, Ö., Ünal, H. İ. & Candan, Z. (2023).** Buğday sapından nanoselüloz üretiminde farklı enzimatik ön muamele işlemlerinin etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *38*(4), 2055-2068.
- Shen, Z., Rajabi-Abhari, A., Oh, K., Yang, G., Youn, H. J. & Lee, H.L. (2021).** Improving the barrier properties of packaging paper by polyvinyl alcohol based polymer coating - Effect of the base paper and nanoclay. *Polymers*, *13*(8), 1334.
- Taipale, T., Osterberg, M., Nykanen, A., Ruokolainen, J. & Laine, J. (2010).** Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, *17*, 1005-1020.
- Tozluoğlu, A., Fidan, H., Tutuş, A., Arslan, R., Sertkaya, S., Poyraz, B., Dikmen Küçük, S., Sözbir, T., Yemşen, B. & Gücüç, M.O. (2021).** Reinforcement potential of modified nanofibrillated cellulose in recycled paper production. *BioResources*, *16*(1), 911-941.
- Tozluoğlu, A. & Fidan H. (2023).** Effect of size press coating of cationic starch/nanofibrillated cellulose on physical and mechanical properties of recycled papersheets. *BioResources*, *18*(3), 5993-6012.
- Xu, Y., Kuang, Y., Salminen, P. & Chen, G. (2016).** The influence of nano-fibrillated cellulose as a coating component in paper coating. *BioResources*, *11*(2), 4342-4352.
- Zhang, Z., Macquarrie, D.J., Budarin, V.L., Hunt, A.J., Gronnow, M.J., Fan, J., Shuttleworth, P.S., Clark, J.H. & Matharu, A.S. (2015).** Low-temperature microwave-assisted pyrolysis of waste office paper and the application of biooil as an Al adhesive. *Green Chemistry*, *17*(1), 260-270.