



# Kahramanmaraş Sutcu Imam University

## Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 22.07.2019

Kabul Tarihi : 04.10.2019

Received Date : 22.07.2019

Accepted Date : 04.10.2019

### ARITMA ÇAMURU, LÜLE TAŞI (SEPIYOLIT) VE YUMURTA KABUĞU ATIKLARININ POLİMER KOMPOZİT PLAKA ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

#### EVALUATION of TREATMENT SLUDGE, SEPIOLITE and EGG SHELLS in THE PRODUCTION of POLYMER COMPOSITE PLATES

*İlkay AKGÜRBÜZ<sup>1</sup>, Yağmur UYSAL<sup>2\*</sup>*

<sup>1</sup>Atatürk Anadolu Lisesi, Kahramanmaraş, Türkiye

<sup>2</sup>Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yağmur UYSAL, [yuysal@mersin.edu.tr](mailto:yuysal@mersin.edu.tr)

#### ÖZET

Bu çalışmada, kağıt fabrikası arıtma tesisinden çıkan atık arıtma çamuru, yumurta kabuğu ve lüle taşı tozu atık materyalleri ile birlikte polipropilen (PP) bazlı termoplastik plaka üretiminde değerlendirilmiş ve elde edilen kompozit plakanın radyasyon geçirgenlik ve mekanik dayanım (eğilme direnci, çekme direnci, dinamik eğilme direnci, kopmada uzama ve darbe direnci) özelliklerini belirlenmiştir. Kompozit katkı maddeleri olarak kullanılan atık materyaller kütlece %20-50 oranlarında kompozit levha üretimine katılmış, tüm kompozit plakalar standart sıcak presleme yöntemi ile üretilmiş ve katkı maddeli polimer kompozitlerin özellikleri standart polipropilenden üretilen levha ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda yumurta kabuğu katkılı kompozit levhanın radyasyon geçirgenliğini azalttığı, çekme direncini artırdığı, arıtma çamurunun çekme direncini düşürdüğü ve arıtma çamurunda bulunan liflerin ve lüle taşı (sepiyolit) tozunun elastikiyet modülünü artırdığı tespit edilmiştir. Katkı maddeleri kompoziti daha gevrek hale getirerek kopmada uzama ve eğilme direnci modülü değerlerini azaltmıştır. Eğilmede elastikiyet modülü değerleri ise arıtma çamuru ve sepiyolit ilavesi ile artış göstermiştir. Çalışma kapsamında üretilen PP kompozitlerin tamamı ASTM D 6662’de istenilen değerlerden daha yüksek eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri sağlamıştır. Çalışmanın sonuçları, arıtma çamuru, yumurta kabuğu ve lüle taşı gibi atık maddelerin “sıfır atık” yaklaşımı ile yeniden değerlendirilmelerinin sağlanarak kompozit levha üretiminde kullanılabileceğini ve ülke ekonomisi açısından faydalı malzeme üretiminin gerçekleştirilebileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Arıtma çamuru, geri kazanım, kompozit levha, lüle taşı, , yumurta kabuğu

#### ABSTRACT

The aim of this study is to produce thermoplastic composite plates containing waste materials using additives such as industrial sewage sludge, eggshells and sepiolite, to determine the mechanical properties of these plates and to compare them with commercial polypropylene plates. These fillers were added to the polypropylene (PP) based composite in an amount of 20-50% by weight (dry basis), and all composite plates were prepared using the hot compression molding method. Mechanical properties (tensile strength, tensile modulus of elasticity, flexural strength, elasticity of bending coefficient, elongation and impact strength at break) and radiation permeability of composites were investigated and it was determined that filler type had an effect on mechanical properties significantly. It was found that the addition of egg shells reduced the radiation permeability of the PP-based composites and increased their tensile strength. Addition of sewage sludge to composite production decreased the tensile strength while, it caused to increase elasticity modulus in flexure because of its fibrous structure with sepiolite. In the light of these results, it was determined that PP based polymer composites produced with waste additives provide sufficient mechanical properties than only PP based polymer composite plates.

**Keywords:** Egg shell, polymer composite, recycle, sepiolite, sewage sludge

## GİRİŞ

İki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan ve yeni özelliklere sahip malzemeler “Kompozit Malzeme” olarak adlandırılmaktadır. Kompozit üretiminde farklı polimerler ve farklı oranlarda lignoselülozik destek elemanı (lif veya un) dolgu maddesi ya da güçlendirici olarak kullanılabilir. Kompozit malzemeler, tasarım gereği, bileşenleri arasındaki ara yüzün kalitesi ile karakterize edilir. Yenilikçi kompozit malzemeler geliştirmedeki ana odak noktalarından biri, takviyeler ve matris arasında uygun bir bağlanma sağlamaktır (Liotier ve ark. 2019). Malzemelerin üretiminde karbon içeriğini azaltma ilgisinin artmasıyla birlikte, biyo-bazlı veya geri dönüştürülebilir malzemeler gibi daha çevre ile uyumlu materyalleri geliştirmek için endüstriyel bir fikir birliği vardır (Boumbimba ve ark., 2017; Hablot ve ark., 2010; Reulier & Avérous., 2015; Reulier ve ark., 2016).

Polipropilen (PP),  $C_nH_{2n}$  monomerine sahip lineer yapıda çok yönlü bir termoplastik polimerdir. Ambalaj, inşaat ve diğer endüstriyel uygulamalarda yüksek mukavemet, kimyasal direnç, aşınma direnci ve düşük fiyat gibi geniş kapsamlı kullanışlı özellikleri nedeniyle matris bileşeni olarak yaygın şekilde kullanılır. Bununla birlikte, PP'nin zayıf darbe dayanımı uygulamasını sınırlayan bir özelliktir (Kargarzadeh ve ark., 2018). Bu sebeple, çoğu çalışmada üretilen polipropilen bazlı materyallerin özelliklerini iyileştirmek için PP ile uyumlu ajanlar kullanılarak kompozitler halinde kullanımına yönelmiştir.

Arıtma çamuru; atıksu içerisindeki kendiliğinden çökebilir katılardan ve yine atıksuda bulunan ancak çökemeyen organik ve inorganik askıdaki katı maddelerin kimyasal ilavesi ile ya da biyolojik arıtım ile mikroorganizma flokları halinde çökmesinden oluşan ve su içeriği yüksek, kokulu ve yüksek hacimli atıklar olarak tarif edilebilir. Endüstri tipine bağlı olarak çıkan atıksu karakterizasyonu da farklılık gösterdiğinden dolayı, arıtma çamuru da asitler, alkaliler, ağır metaller, fenoller, boyalar, hidrokarbonlar, yağlar gibi maddeleri içerebilmektedir. Son yıllarda araştırmacılar endüstriyel işletmelerden çıkan bu arıtma çamurlarının miktarını azaltma veya yeniden kazanmaya yöntemleri geliştirme ile ilgili çalışmalara yönelmişlerdir. Kağıt fabrikası arıtma çamuru, üretilen metrik ton kağıt başına yaklaşık 40-50 kg kuru madde içeren ve bertaraf maliyeti toplam atık su arıtma maliyetinin % 60'ına kadar çıkabilen bir endüstriyel çamurdur (Bajpai, 2015; Mahmood & Elliott, 2006; Son ve ark., 2004). Bu nedenle, kağıt fabrikası arıtma çamurunun geri dönüşümü selüloz ve kağıt endüstrisine ekonomik ve çevresel faydalar sağlayabilecek önemli bir çözüm yöntemidir.

Yumurta kabuğu, karides ve midye kabuğu, mürekkepbalığı iskeleti ve balık pulları gibi kabuk atıkları sadece zengin bir kalsiyum karbonat kaynağı değil, aynı zamanda proteinler, polisakkarit ve kitin gibi diğer organik bileşenleri ihtiva ederler (Ji ve ark., 2009; Nurul ve ark., 2011; Deng ve ark., 2014). Bu kabuk atıkları, mekanik performanslarını geliştirmek ve malzemenin çevre dostu özelliklerini korumak amacıyla biyolojik olarak parçalanamayan polimerler için bir biyo-dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır (Mohamad ve ark., 2014; Poompradub ve ark., 2008). Yumurta kabuğu ve karides kabuğu atıkları, gıda endüstrilerinden bol miktarda temin edilebilmektedir. Yumurta kabuğu, % 95 kalsiyum ve % 5 organik bileşenlerden oluşur (Ji ve ark., 2009). Yumurta kabuğu, adsorbent, katalizör, gübre, hayvan yemi için bir katkı maddesi ve kaplama pigmentleri dahil çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Cho & Seo., 2010; Tsai ve ark., 2006; Yoo ve ark., 2009). Ayrıca, diğer ticari desteklere göre daha mekanik olarak dirençli oldukları için sürekli işlemlerde kullanım için uygun olduklarını kanıtlanmıştır.

Son yıllarda kil karışımı polimer nanokompozitlere yönelik çalışmalar artış göstermektedir. Bu kompozitlerin seçilme nedeni, benzerlerine göre mekanik, optik, termal kararlılık ve bariyer özellikleri açısından geliştirilmiş teknik özellikler göstermeleridir. Bu özellikler kullanılan dolgu maddesine bağlı olarak değişim göstermektedir. Kompozit materyallere kil, talk ve kalsiyum karbonat gibi materyallerin eklenmesi ile kırılma, nem içeriği ve eğilme elastikiyet modülü stresi değerlerinde önemli olumlu gelişmelere ulaşılmıştır (Glenn ve ark., 2001; Matsuda ve ark., 2013; Pushpadass ve ark., 2008). Plastik materyallerde mekanik ve termal özellikler kalsiyum karbonat ilavesi ile önemli ölçüde iyileştirilmiştir (Wei ve ark., 2013; Chan ve ark., 2002; Lina ve ark., 2016). Ancak, yapılan önceki çalışmalar kalsiyum karbonatın nişasta/kalsiyum karbonat termoplastik kompozitinin biyodegradasyon hızını geciktirdiğini, aynı zamanda ticari kalsiyum karbonat üretiminin atmosfere  $CO_2$  saldırdığını ve işlemin karbon ayak izini artırdığını bulmuştur (Klungsuwan ve ark., 2013; Bootklad & Kaewtatip, 2013). Bu sebeple, bu çalışmada polimer kompozit materyale mekanik özelliklerini artırmak amacıyla eklenen kalsiyum karbonatın yumurta kabuklarından temin edilmesi hem atık materyallerin geri kazanımı hem de karbon ayak izi salınım kontrolü açısından büyük önem taşımaktadır. Sepiyolit kil ailesine ait doğal kökenli nano dolgu maddesi olarak kullanılan lifli yapıda magnezyum-silikatlardır. Sepiyolit kimyasal formülü  $Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ 'dur ve iki tetrahedral silika tabakasından oluşan bloklardan ve merkezde magnezyumlu oktahedral levhadan oluşmaktadır. Bu bloklar uzunlamasına kenarları

boyunca birbirine bağlanır ve liflerin uzunluğuna paralel doğrultuda uzanan  $0.37 \times 1.06 \text{ nm}^2$  boyutlarında ince kanalları oluşturur (Nikolic ve ark., 2017). Termoplastik polimerlerle nanokompozitlerde dolgu maddesi olarak sepiyolit kullanımı hakkında az sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalarda polipropilen ve sepiyolit nanokompozitleri başarıyla hazırlanmış ve bu nanokompozitler için, sadece yüzey enerjisini azaltan ve sepiyolit dağılımını iyileştiren uyumlulaştırıcı varlığında bile mekanik özelliklerde iyileştirmeler elde edilmiştir (Mohamad ve ark., 2014; Poompradub ve ark., 2008).

Bu çalışmanın amacı, polipropilen bazlı polimer kompozit levha üretiminde kağıt fabrikası arıtma çamuru, yumurta kabukları ve sepiyolit (lüle taşı) atıklarının dolgu maddesi olarak kullanılmasının elde edilen kompozit plakanın fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır. Elde edilen sonuçlar hiçbir katkı maddesinin kullanılmadığı polipropilen bazlı kompozit levhadan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

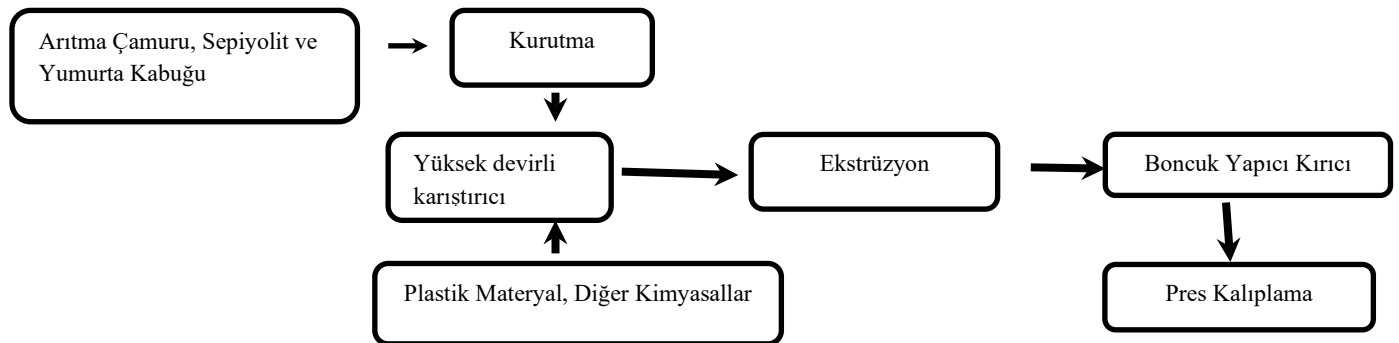
## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Bu çalışmada, kompozit üretiminde polipropilen (PP MH 418) polimeri, arıtma çamuru, Lüle taşı (sepiyolit) tozu ve yumurta kabukları kullanılmıştır. Çalışmada dolgu maddesi olarak kullanılan atık arıtma çamuru Kahramanmaraş Kipaş Kağıt Fabrikası'ndan, yumurta kabukları Kahramanmaraş'da faaliyet gösteren bir pastaneden ve lüle taşları Eskişehir'deki lüle taşı üretim atölyesinden temin edilmiştir. Uyumsuzluk giderici ve yağlayıcı olarak toplam kütlelerin %3'ü oranında parafin vaks (K.130.1000) ve Çinko stearat kullanılmıştır.

### Plastik Kompozitlerin Üretimi

Arıtma çamuru atığı takviyeli polimer kompozitlerin üretimi; boncuk üretimi ve kompozit levha üretimi olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Pelet (boncuk) üretimi tek burgulu ekstruder yardımıyla gerçekleştirilirken, levha üretimi pres kalıplama yöntemiyle soğutma özelliğine sahip sıcak preste gerçekleştirilmiştir. Kompozit üretimi Şekil 1'de gösterilen iş akışı izlenerek gerçekleştirilmiş ve atık takviyeli PP esaslı kompozit üretiminde kullanılan katkı maddelerinin oranları Tablo 1'de verilmiştir. Atık takviyeli polimer kompozit üretiminde üretim reçetesine bağlı olarak plastik matrisi (PP), atık unları, uyumsuzluk giderici ve vaks yüksek devirli karıştırıcıda (900-1000 devir/dk) homojen bir karışım haline getirilmiştir. Oluşturulan homojen karışım ekstruder içerisinde  $170-200 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığında eritilmiştir. Ekstruder içerisinde eritilmiş ve homojen karışım kalıba doğru dakikada 40 dev/dk vida hızı ile itilerek çıkan karışım su banyosunda soğutulmuştur. Soğutulan ekstruder çıktısı kırıcı vasıtasıyla küçük boyutlu peletler haline getirilmiştir (Şekil 2). Ekstrüzyon işlemi pelet haline getirilen malzeme tekrar  $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 24 saat bekletilerek kurutulmuş ve kurutulmuş peletler 4 mm kalınlık çitası kullanılan teflon bir plaka üzerine serilerek sıcaklığı  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  olan soğuma kapasiteli hidrolik preste  $250 \times 250 \times 4 \text{ mm}$  ebatlarında levhalar haline getirilmiştir (Şekil 2).



Şekil 1. Levha Üretim Aşamaları

**Tablo 1:** Arıtma çamuru ile PP karışımli kompozitlere ait üretim reçetesi (%)

Grup no	Polimer (%)	AÇ (%)	Lületaşı (%)	YK (%)
PP-0	100	0	0	0
PP-1	50	50	0	0
PP-2	50	30	20	0
PP-3	50	30	0	20

**Şekil 2.** Kompozit Peletler ve Pres Kalıplama İle Üretilen Levhalar

### **Radyasyon Soğurma Katsayısının Belirlenmesi**

Değişik enerjilerde gelen radyoaktif ışınların numunelerden geçerken yüzde kaçının geçip yüzde kaçının soğurulduğu tespit edilerek kompozit malzemenin belirli enerjilerde radyoaktif geçirgenlikleri tespit edilmiştir. Üretilen kompozit levhaların radyasyon geçirgenliğini test etmek için radyasyon kaynağı olarak Am-241 (59,60 KeV) radyoizotop kaynağı ve rezülasyonu 155 eV olan Si (Li) katı hal detektörü kullanılmıştır. Geçirgenlik sonuçları aşağıda verilen eşitliğe (Denk. 1) göre hesaplanmıştır.

$$\mu = \frac{\ln\left(\frac{I_x}{I_0}\right)}{X} \quad (1)$$

$\mu$ : Soğurma katsayısı (1/mm);  $I_x$ : numuneden geçen ışın şiddeti (abs);  $I_0$ : numune yokken geçen ışın şiddeti (abs);  $X$ : numune kalınlığı (mm)

### **Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi**

Bu çalışmada üretilen kompozit örneklerin mekanik özellikleri malzeme testlerinde kullanılan Amerikan Standartlarına (ASTM) uygun olarak yapılmıştır. Ahşap biyobozunur plastik kompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için; eğilme direnci testi (ASTM D 790), çekme direnci testi (ASTM D 638) ve darbe direnci testi (ASTM D 256) uygulanmıştır.

### **Eğilme Direnci (ED) Testi**

Eğilme testleri ASTM D 790'a göre gerçekleştirilmiştir. Test numuneleri 4x13x165 mm boyutlarında kesilmiş ve eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin belirlenmesi için her gruptan 5'er tane örnek seçilmiş ve Zwick/Roell z010 Ünlversal Test Makinesi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney numunelerinin boyutları 0,01 mm duyarlıkta ölçülerek belirlenmiştir. Deney parçasının yerleştirildiği silindirik mesnetlerin merkezleri arasındaki uzaklık 80 mm olarak ayarlanmıştır. Deneylerde yük parçasının yüzeyine değişmez bir hızla tam ortasından uygulanmış ve deney cihazının yükleme hızı kırılmanın  $1,5 \pm 0,5$  dk gerçekleşmesini sağlayacak şekilde 2 mm/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Kırılma anındaki kuvvet ( $F_{max}$ ) okunup eğilme direnci (ED) aşağıdaki eşitliğe (Denk. 2) göre hesaplanmıştır.

$$ED = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot L_s}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (2)$$

ED: Eğilme direnci (N/mm<sup>2</sup>);  $F_{max}$ : Kırılma anında uygulanan maksimum yük (N);  $L_s$ : Silindirik mesnetlerin merkezleri arasındaki uzaklık (mm);  $b$ : Kesit genişliği (mm);  $h$ : Kesit yüksekliği (mm)

Elastiklik modülünün belirlenmesinde eğilme direnci numuneleri kullanılmıştır. Elastik deformasyon bölgesinde uygulanan kuvvet farkı ( $\Delta F$ ) ve örnekteki sehmlere ait sonuçların aritmetik ortalamaları arasındaki fark ( $\Delta f$ ) kullanılarak, elastiklik modülü (EM), aşağıdaki eşitlikten (Denk. 3) yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$E = \frac{\Delta F \cdot L_s^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot f} \quad (3)$$

EM: Elastikiyet modülü (N/mm<sup>2</sup>); ΔF: Uygulanan kuvvetler farkı (N); L<sub>s</sub>: Dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm); f: Yer değiştirme miktarı (mm); b: Kesit genişliği (mm); h: Kesit yüksekliği (mm)

### **Çekme Direnci (ÇD) Testi**

Çekme direnci testleri ASTM D 683'e göre gerçekleştirilmiştir. Test örnekleri 4x13x165 mm'lik boyutlarda kesilmiş ve Zwick/Roell z010 Universal test makinesinde 5,0 mm/dk hızında gerçekleştirilmiştir. Deneyden önce, kuvvetin uygulandığı enine kesit alanı (A) 0,01 duyarlılıkta ölçülüp, örneklerin çekme dirençleri (ÇD) uygulanan maksimum kuvvet (F<sub>max</sub>) yardımıyla aşağıdaki eşitlikle (Denk. 4) hesaplanırken, elastikiyet modülü değerleri ise gerilim-eğim eğrisi üzerinden % 0,05 ve 0,2 eğim aralığında hesaplanmıştır.

$$\text{ÇD} = \frac{F_{\max}}{A} \quad (4)$$

ÇD: Çekme direnci (N/mm<sup>2</sup>); F<sub>max</sub>= Maksimum yük (N); A= Deneysel parçasının kesit alanı (mm<sup>2</sup>)

### **Dinamik Eğilme Direnci Testi (DE)**

Dinamik eğilme direnci testleri ise ASTM D 256'ya göre gerçekleştirilmiştir. Test örnekleri 4x13x64 mm'lik boyutlarda kesilmiş ve test öncesi örnekler üzerinde Polytest RayRan™ cihazı yardımıyla çentik açılmıştır. Çentikleri açılan örneklerin darbe direnci testleri Zwick marka HIT5.5P test makinesinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan deney numuneleri darbe direnci test makinesine yerleştirilerek deneye başlanmış numunenin kırılması için gerekli enerji (Q) belirlenmiştir. Dinamik eğilme direnci (DE) aşağıdaki eşitliğe göre (Denk. 5) hesaplanmıştır.

$$DE = \frac{Q}{B} \quad (5)$$

DE: Dinamik eğilme direnci (J/m) ; Q: Deneysel parçasının kırılması için gerekli enerji (J); B: Deneysel parçasının radyal ve teğetsel yönlerdeki boyutları (m)

## **BULGULAR VE TARTIŞMA**

Kağıt fabrikası arıtma çamuru, Lüle taşı (sepiyolit) tozu ve yumurta kabukları eklenerek üretilen kompozit materyalin radyasyon geçirgenlik ve mekanik dayanım testlerinde elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

### **Radyasyon Geçirgenlik Deneyi**

Bir radyasyon demeti herhangi bir madde içerisinden geçerken çoğunlukla bir kısmı madde tarafından soğurulduğu için şiddeti azalır. Bu çalışmada, değişik enerjilerde gelen radyoaktif ışınların 4 mm kalınlığındaki numunelerden 500 s süresince geçerken yüzde kaçının geçip, yüzde kaçının soğurulduğu tespit edilerek numunelerin radyoaktif geçirgenlikleri ve lineer soğurma katsayıları tespit edilmiştir. Farklı enerjilerdeki ışınların I<sub>0</sub> (72658-299) numuneden geçen I<sub>x</sub> değerleri ölçülerek soğurma katsayıları (μ) (Tablo 2). Geçirgenlik sonuçlarına göre farklı özellikteki kompozit numunelerden PP 3 (%50 PP, %30 AÇ, %20 YK) numunesinin soğurma katsayısının diğer kompozit örneklerine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Soğurma katsayısının büyük olma durumu radyasyon ışınlarına karşı numunenin az geçirgen olduğunu gösterir. PP 1 (%50 PP, %50 AÇ) ve PP 2 (%50 PP, %30 AÇ, %20 sepiyolit) numuneleri ise istenilen sonuç açısından iyi çıkmakla beraber, PP 3'e göre daha düşük sonuç vermiştir. Geçirgenlik açısından ise PP 3 numunesinin diğerlerine göre az geçirgen olduğu gözlenmiştir.



**Tablo 2:** Kompozit numunelerin radyasyon geçirgenlik sonuçları

Enerji (keV)	Numune	I <sub>0</sub> (Sayım)	I <sub>x</sub> (Sayım)	μ (1/cm)	Geçirgenlik
60 keV	PP 1	72658	66679	0,2146	0,9177
	PP 2		66190	0,2330	0,9109
	PP 3		65291	0,2672	0,8986
26 keV	PP 1	1778	950	1,5669	0,5343
	PP 2		1140	1,1111	0,6411
	PP 3		997	1,4460	0,5607
17,7 keV	PP 1	299	117	2,3456	0,3913
	PP 2		153	1,6750	0,5117
	PP 3		52	4,3729	0,1739
6 keV	PP 1	6740	-	-	-
	PP 2		-	-	-
	PP 3		-	-	-

### Mekanik Dayanım Test Sonuçları

Aritma çamuru, sepiyolit ve yumurta kabuğu katkılı polimer kompozitlerin çekme, eğilme, kopma ve darbe dirençleri gibi mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan testlerden elde edilen sonuçlar Tablo 3’de özetlenmiştir.

**Tablo 3:** Polimer kompozitlerin mekanik dayanım test sonuçları

Örnek	ÇD (N/mm <sup>2</sup> )	ÇEM (MPa)	KU (%)	ED (N/mm <sup>2</sup> )	EEM (N/mm <sup>2</sup> )	DD (J/m)
PP-0	29,3±0,70	415,5±28,90	17,2±3,90	39,9±4,63	1244,1±135,19	2,7±0,36
PP-1	11,9±0,48	679,7±60,21	2,5±0,30	26,4±1,01	2089,6±61,28	2,1±0,09
PP-2	13,6±0,97	852,6±37,22	2,2±0,27	23,9±1,31	2539,7±107,65	1,7±0,24
PP-3	11,7±0,34	656,9±14,81	2,7±0,26	16,8±2,66	1843,1±97,43	2,0±0,13

Aritma çamuru, sepiyolit ve yumurta kabuğu takviyeli PP esaslı kompozitlerin çekme direnci değerlerinin önemli oranda azaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada %3 oranında uyumsuzluk giderici kullanılmasına rağmen istenilen düzeyde bir iyileştirme sağlanamamıştır. Kullanılan polimer tipinin ve takviye malzemelerin kompozit malzemenin çekme direnci üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. PP esaslı % 30 AÇ-%20 sepiyolitden oluşan kompozitlerin (PP-2) nispeten PP esaslı % 50 AÇ’den oluşan kompozitlere (PP-1) ve % 30 AÇ-%20 YK’den oluşan kompozitlere (PP-3) kıyasla daha iyi çekme direnci sonuçları sağladığı tespit edilmiştir. Bu da AÇ oranının atmasının çekme direncini düşürdüğünü bununla birlikte kompozite eklenen sepiyolitün yumurta kabuğuna kıyasla çekme direncini artırdığını göstermektedir.

Üretilen kompozitlerin çekmede elastikiyet modülü değerlerinin kontrole göre önemli düzeyde arttığı tespit edilmiştir. Bu artış, PP-1 ve PP-2 kompozitlerinde daha yüksek bulunmuştur. Çekmede elastikiyet modülü en yüksek bulunan örnek %20 oranında sepiyolit ve %30 AÇ içeren örnektir. Aritma çamurunda bulunan liflerin elastikiyet modülü değerlerinin saf polimerden elde edilen kompozit plakanınkinden yüksek olmasını ve takviye elemanı olarak kullanılan sepiyolitün de diğer kompozitlere kıyasla daha iyi çekmede elastikiyet modülü değerleri sağladığını göstermektedir. Kopmada uzama değerleri incelendiğinde, kompozitlerin kopmada uzama değerlerinin kontrol örneğine göre önemli düzeyde azaldığı tespit edilmiştir. Polimer matrisi içerisine ilave edilen lignoselülozik malzemelerin kompozitlerin çekmede elastikiyet modüllerini yükselttiği ve kompozit malzemeyi daha kırılğan hale getirdiği diğer çalışmalarda da görülmüştür. Bu çalışmada da AÇ, sepiyolit ve yumurta kabuğu kullanımının üretilen kompozit malzemeyi daha gevrek hale getirdiği ve bu nedenle kopmada uzama değerlerinin azaldığı düşünülmektedir. Mekanik özellik olarak incelenen bir diğer yöntem ise eğilme testleridir. Yapılan analizler sonucunda AÇ oranının azalması ve yumurta kabuğu ile üretilen kompozitlerin, PP esaslı kompozitlerin eğilme direnci değerlerini önemli düzeyde etkilediği tespit edilmiştir. Eğilme direnci modülü en yüksek kontrol örneğinde iken ortama eklenen katkı maddeleri eğilme direnç modülünün azalmasına neden olmuştur.

Eğilmede elastikiyet modülü değerlerine ait etkileşim değerleri incelendiğinde AÇ ve sepiyolit içeren PP esaslı kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin önemli düzeyde arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, karışımı oluşturan lignoselülozik dolgu malzemesi ile polimerin elastikiyet modülü değerlerinin birbirinden farklı ve dolgu maddesinin sepiyolit elastikiyet modülünün daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle de üretilen kompozitlerin nihai elastikiyet modülü değerleri lignoselülozik madde katılım oranındaki artışa bağlı olarak daha yüksek olmaktadır. Kullanılan takviye elemanları (sepiyolit ve yumurta kabuğu) ile üretilen polimer kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü değerleri üzerinde etkili olduğu bulunmuştur. Eğilmede elastikiyet modülü değeri en yüksek örneğin tüm katkı maddelerini içeren örnek olması (PP-2) bunu kanıtlamaktadır. Lületaşı ilavesi eğilmede elastikiyet modülünde artışa neden olmuştur. Bu çalışmada üretilen polimer kompozitler kullanım alanları bakımından genelde plastik kerestelere alternatif olarak düşünülmektedir. Bu nedenle de bu tip malzemeler için kullanılan ASTM D 6662 standardıyla kıyaslanmıştır. Bu standart, poliolefin (PP ve PE) polimerlerden elde edilen polimerik kerestelerin sahip olması gereken eğilme test sonuçlarını göstermektedir. Eğilme direnci değerlerinin en az 6.9MPa ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin ise 340 MPa olması istenmektedir. Çizelge 7’de görüldüğü üzere çalışma kapsamında üretilen ve test edilen PP kompozitlerin tamamı ASTM D 6662’de istenilen değerlerden daha yüksek eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri sağlamıştır. Darbe direnci değerleri incelendiğinde içerisinde ASÇU, sepiyolit ve yumurta kabuğu takviyeli PP esaslı örneklerin darbe direnci arasındaki fark yok denecek kadar az olmaktadır. Polimerik matris içerisindeki AÇ varlığı darbe direnci değerlerini azaltıp ve kompozitin kırılma enerjisini artırırken kompozit bileşimine eklenen sepiyolit darbe direncini artırmıştır.

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kağıt fabrikası artıma çamuru, sepiyolit ve yumurta kabuğu ilavesi ile polipropilen (PP) esaslı polimer kompozitler pres kalıplama yöntemiyle üretilmiştir. Elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri (çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü, kopmada uzama ve darbe direnci) incelenmiş ve mekanik özellikler üzerinde dolgu maddesi türünün önemli düzeyde etkili olduğu tespit edilmiştir. Dolgu maddesinin türü ile çekme direnci, kopmada uzama, darbe direnci ve eğilme direncinde azalma görülürken çekmede ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında proje kapsamında üretilen PP esaslı polimer kompozitlerin yeterli mekanik özellikleri sağladığı tespit edilmiştir. Radyasyon geçirgenliği üzerinde yumurta kabuklarının etkili olduğu ve yumurta kabuğu katkı kompozitin radyasyon geçirgenliğini önemli ölçüde düşürdüğü bulunmuştur. Bu sonuçlar, yumurta kabuğu katkı kompozit malzemelerin özellikle radyoaktif cihazların bulunduğu hastane ve laboratuvarlarda döşeme ve bölme duvarı olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. Ayrıca, ülkemizin özellikle sepiyolit bakımından zengin yataklara sahip olduğu bilinmekle birlikte son yıllara kadar bu yataklar üzerinde yeterli çalışma yapılmamıştır. Türkiye’nin mevcut sepiyolit yataklarından açığa çıkan atık tozların polimer kompozit üretiminde değerlendirilmesinin ülke ekonomisi açısından önemli faydalar sağlayacağı ve incelenen atıklardan biyobozunur kompozit üretiminin sıfır atık yaklaşımı çerçevesinde alternatif bir yöntem olabileceği ortaya konmuştur.


## KAYNAKLAR

- Bajpai, P.(2015). Generation of waste in pulp and paper mills, management of pulp and paper mill waste. *Springer International Publishing Switzerland*, p.197.
- Bootklad, M. & Kaewtatip, K. (2013). Biodegradation of thermoplastic starch/eggshell powder composites. *Carbohydr. Polym.*, 97, 315–320.
- Boumbimba, R.M, Wang, K., Hablot, E., Bahlouli, N., Ahzi S. & Avérous L. (2017). Renewable biocomposites based on cellulose fibers and dimer fatty acid polyamide: experiments and modeling of the stress–strain behavior. *Polym Eng Sci.*, 57 (1), 95-104.
- Chan, M., Wu, J., Li, X. & Cheung K. (2002). Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, 43, 2981–2992.
- Cho B. & Seo G. (2010). High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol. *Bioresour. Technol.*, 101, 8515–8519.
- Deng, Q., Li, J., Yang, J. & Li, D. (2014). Optical and flexible  $\alpha$ -chitin nanofibers reinforced poly (vinyl alcohol) (PVA) composite film: fabrication and property. *Compos. Part A*, 67, 55–60.
- Glenn, M., Orts, J. & Nobes, R. (2001). Starch, fiber and CaCO<sub>3</sub> effects on the physical properties of foams made by a baking process. *Ind. Crop. Prod.*, 14, 201–212.

- Hablot, E., Matadi, R., Ahzi, S. & Avérous L. (2010). Renewable biocomposites of dimer fatty acid-based polyamides with cellulose fibres: thermal, physical and mechanical properties. *Compos Sci Technol.*, 70, 504–509.
- Ji, G., Zhu, H., Qi C. & Zeng M. (2009). Mechanism of interactions of eggshell microparticles with epoxy resins. *Polym. Eng. Sci.*, 49, 1383–1388.
- Kargarzadeha, H., Huang, J., Linb, N., Ahmad, I., Marianoe, M., Dufresnee, A., Thomas, S. & Gałeski A. (2018). Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 87, 197–227.
- Klungsuwan, P., Jarerat, A. & Poompradub S. (2013). Mechanical properties and biodegradability of cuttlebone/NR composites. *J. Polym. Environ.*, 21, 766–779.
- Lina, Z., Yaodan, M. & Yang N. (2016). Controlled synthesis, characterization and application of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles in PVC. *Powder Technol.*, 288, 184–190.
- Liotier, P.J., Pucci, M.F., Duigou, A., Kervoelen, A., Tirilló, J., Sarasini, F. & Drapiera S. (2019). Role of interface formation versus fibres properties in the mechanical behaviour of bio-based composites manufactured by liquid composite molding processes. *Composites Part B Engineering*, 163, 86–95.
- Mahmood, T. & Elliott, A. (2006). A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry. *Water Res.*, 40, 2093–2112.
- Matsuda, M., Verceheze, S., Carvalho, M., Yamashita, F. & Mali S. (2013). Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. *Ind. Crop. Prod.*, 44, 705–711.
- Mohamad, N., Latiff, A., Maulod, H., Azam, M. & Manaf M. (2014). A sustainable polymer composite from recycled polypropylene filled with shrimp shell waste. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 53, 167–172.
- Nikolic, M.S., Petrovic, R., Veljovic, D., Cosovic, V., Stankovic, N. & Djonlagic J. (2017). Effect of sepiolite organomodification on the performance of PCL/sepiolite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 97, 198–209.
- Nurul, I.K., Zuki, B.A.B., Mustapha, N., Mohd, Z.B.H., Norshazlirah, R. & Eaqub A.M. (2011). Characterisation of calcium carbonate and its polymorphs from cockle shells (*Anadara granosa*). *Powder Technol.*, 213, 188–191.
- Poompradub, S., Ikeda, Y., Kokubo, Y. & Shiono T. (2008). Cuttlebone as reinforcing filler for natural rubber. *Eur. Polym. J.*, 44, 4157–4164.
- Pushpadass, A., Babu, S., Weber, W. & Hanna A. (2008). Extrusion of starch-based loose-fill packaging foams: effects of temperature, moisture and talc on physical properties. *Packag. Technol. Sci.*, 21, 171–183.
- Reulier M. & Avérous L. (2015). Elaboration, morphology and properties of renewable thermoplastics blends, based on polyamide and polyurethane synthesized from dimer fatty acids. *Eur Polym, J* 67, 418–27.
- Reulier, M., Boumbimba, R.M., Rasselet, D. & Avérous L. (2016). Renewable thermoplastic multiphase systems from dimer fatty acids, with mineral microfillers. *J Appl Polym Sci*, 133(8), 43055–43067.
- Son, J., Yang, H.S. & Kim, H.J. (2004). Physico-mechanical properties of paper sludge thermoplastic polymer composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 17, 509–522.
- Tsai, T., Yang, M., Lai, W., Cheng, H., Lin, C. & Yeh W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresour. Technol.* 97, 488–493.
- Wei, G., Xiaoyu, M., Yan, L., Zichen, W. & Yanchao Z. (2013). Effect of calcium carbonate on pet physical properties and thermal stability. *Powder Technol.*, 244, 45–51.
- Yoo, S., Hsieh, J., Zou, P. & Kokoszka J. (2009). Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink-jet printing paper. *Bioresour. Technol.*, 100, 6416–6421.

## ORCID

Yağmur UYSAL  <http://orcid.org/0000-0002-7217-8217>

İlkay AKGÜRBÜZ  <http://orcid.org/0000-0003-2619-2517>