

KIZILÇAM KABUĞUNDAN DOĞAL BOYARMADDE ÜRETİLMESİ VE BOYAMADA ORGANİK MORDAN KULLANIMININ ETKİSİ

Öğr. Gör. Cengiz KEŞMER

Çukurova Üniversitesi, Aladağ Meslek Yüksekokulu, Ormancılık Bölümü, Aladağ/ADANA

<https://orcid.org/0000-0003-3421-8318>

Doç. Dr. Ayhan GENÇER

Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, BARTIN

<https://orcid.org/0000-0002-0758-5131>

Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ

Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, BARTIN

<https://orcid.org/0000-0002-3640-6198>

Öğr. Gör. Mehmet BEBEKLİ

Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, ADANA

<https://orcid.org/0000-0003-2427-405X>

Özet

Genellikle tomruk üretiminde iğne yapraklı ağaçların kabukları ormanda soyulmaktadır. Soyulma kabuklar ormanda çürümeye bırakılmaktadır. Bu çalışmanın amacı tomruk üretiminden sonra ormanlarda atıl durumda kalan kızılçam kabuğunu faydaya dönüştürmektir. Diğer taraftan, insan sağlığını tehlikeye düşürmeden çevre kirlenmesini önleyecek doğal boyalı kağıt elde etmektir. Bu durum özellikle temizlik kağıdı sektöründe, sağlık ürünleri sektöründe ve öğrencilerin(özellikle ana okulu ve ilkokul öğrencileri için) kullandığı kağıt ürünleri sektörü için önem arz etmektedir. Bu amaçla, kağıt hamuru boyaması için kızılçam kabuğundan boyarmadde elde edilmiştir. Mordan maddesi olarak üzüm sirkesi kullanılmıştır. Doğal boya eldesinde saf su ekstraksiyonu tercih edilmiştir. Odun hamuru özel bir sektör vasıtasıyla yurt dışından getirilmiştir. Odun hamuru yapımında *Eucalyptus grandis* ağacı kullanılmıştır. Boyama işleminden sonra boyalı kağıtların spektrofotometre yardımıyla renk ölçümleri yapılmıştır. Spektrofotometre ölçümlerinde özellikle renk farklılığı ve Kubelka Munk(K/S) değerleri üzerinde durulmuştur. Bu ölçümlere göre elde edilen doğal boyarmaddelerin üretilen kağıtlara sabitlendiği belirlenmiştir. Üzüm sirkesinin mordan özelliğini belirlemek için mordansız boyama da yapılmıştır. Üzüm sirkesinin boyama özelliklerini arttırdığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kızılçam kabuğu, doğal boya, üzüm sirkesi, kağıt hamuru.

Abstract

The barks of coniferous trees are peeled in the forest in the production of logs. Peeling barks are left to rot in the forest. The aim of this study is to convert red pine bark, which remains idle in the forests after logging, to benefit. One of the aims of this study is; gaining economies of lignocellulosic waste. This is especially important for the cleaning paper industry, the health products sector and for the paper products sector used by students (especially for kindergarten and primary school students). On the other hand natural dyed paper is produced and both human health and environmental pollution is prevented. Red pine bark was used for natural dye production. Grape juice vinegar was used as mordant. Wood pulp was brought from abroad through a private sector. *Eucalyptus grandis* tree was used to make wood dough. Spectrophotometer measurements focused specifically on color difference and Kubelka Munk(K/S) values. It was also made in

mordant painting. Extraction method was preferred in natural dye obtained. Pure water was used in the extraction process. After the dyeing process, color measurements of the dyed papers were done by spectrophotometer. At the end of the study; It was determined that the natural dyes obtained were fixed to wood cellulose. It has been observed that grape vinegar increases the coloring properties.

Keywords: Red pine bark, natural dye, grape vinegar, pulp and paper.

1. GİRİŞ

Kağıt, bitkisel liflerin özel aletlerle dövülmesi sonucu liflerin keçeleşmesi, saçaklanması, su emerek şişmesi ve mekanik etkiler sonucu kesilmesinden sonra süzgeç üzerinde oluşturulan safihanın kurutulmasıyla hidrojenbağlarının oluşumu sonucu belirli bir sağlamlık kazanan düzgün safihadır (Eroğlu, 1990). Kağıdın hacim ve gramaj bakımından çoğunluğunu odunun esas bileşenlerinden olan selüloz oluşturmaktadır. Kullanılan hammadde ve yöntemlere göre lignin, hemiselülozlar ve diğer bileşenler de içerebilir. Bu durum, kağıdın boyanmasında renk yeknesaklığını olumsuz etkileyen bir faktördür. Renk yeknesaklığı için ağartma, boyama ve kuşeleme gibi işlemlere ihtiyaç duyulabilir. Yine de kullanım yerine göre şekillendirilebilen, kolay katlanabilen, yapıştırılabilir, esnek ve boyanabilen bir malzeme olması nedeniyle, diğer malzemelere göre avantajlıdır. Kağıdın boyanmasında, doğal ve sentetik boyalar kullanılmaktadır. Doğal boyalar insan vücudunda alerjen etki göstermeyen, bitki ve hayvanlardan kolaylıkla elde edilebilir ve yenilenebilirler materyallerdir (Ozen et al. 2014_Adeel, vd., 2009 - Önal 1996, Uygur 2017). Göktaş ve arkadaşları (2009) ahşap boyamada kök boya bitkisinden (*Rubiatinctorium* L.) elde edilen boyarmaddeyi ahşap boyamada kullanmışlar ve ışık yaşlandırma testlerinde kontrol örneklerle göre boyanmış örneklerde renk değişiminin daha az olduğunu tespit etmişlerdir. Odun işlendikten sonra açığa çıkan kabukta doğal boyar madde olarak kullanılan bir diğer materyaldir (Gençer A ve ark.2019a, Gençer A ve ark. 2019b).

Pinus cinsinin Türkiye'deki en önemli türlerinden olan kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Doğu Akdeniz bölgesinin bir türü olup dünya üzerinde en geniş yayılımını Türkiye'de Akdeniz sahillerinde yapmaktadır (Selik, 1963: 36). Ülkemizde 1500 m rakıma kadar yetişebilmekte ve Batı Karadeniz'de de saf ya da yapraklılarla karışık meşcereler yapmaktadır. Toplam 5.420.524 hektar alan ile ülkemiz orman alanının % 20'sini kaplamaktadır (OGM, 2009).

Bu çalışmada, Kızılçam kabuğundan elde edilen boyar madde ile kağıt hamurları boyanarak, renk performansları tespit edilmeye çalışılacaktır. Böylece, atık olarak yakılan kızılçam kabuklarının değerlendirilmesi sağlanırken, insan sağlığı için zararı olmayan doğal bir boyarmaddede denenmiş olacaktır.

2. MATERYAL METOT

2.1 Kızılçam Kabuğu

Bu çalışmada kullanılan Kızılçam(*Pinus brutia* Ten.)kabuğu Aladağ Orman İşletme Müdürlüğü bünyesindeki Karsanti Orman İşletme Şefliği'nin sınırları içinden temin edilmiştir. Kızılçam kabukları kesim olan bölmelerden kesimi takiben ağaçların kabukları soyulduktan sonra alınarak muhafaza edilmiştir.

2.2 Odun Hamuru

Ticari etik bakımından ismi verilmeyen bir işletmeden *Eucalyptus grandis* odunundan elde edilmiş ağartılmış Kraft hamuru temin edilmiştir. Bu hamurun boyar madde muamelesinden önceki parlaklığı %89.8 (ISO - 2469/2470/3688) ve CIE b* değeri 4.1 (ISO - 2469/2470/3688) olarak verilmiştir.

2.3 Doğal Üzüm sirkesi(CH_3COOH)

Doğal mordan olarak mutfaklarda kullanılan, ticari bir markası olan ve piyasada satılan üzüm sirkesi kullanılmıştır.

2.4 Kızılçam Kabuğundan Doğal Boya Eldesi

Boyar madde eldesinde ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Saf su eşliğinde 4 saat süreyle ekstrakte edilen örneklerden alınan boyar madde soğutularak muhafaza edilmiştir.

2.5 Odun Hamurunun Boyanması

Odun hamuru rutubeti ölçülüp ve gramajı tartılıp 24 saat suda bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda kağıt hamuru süspansiyonu lif açıcıya konup liflerin bireysel hale gelmesi sağlanmıştır. Sonrasında belirli miktar kağıt hamuru süspansiyonu beherlere alınıp aynı anda boya ve mordan, odun hamuru süspansiyonuna eklenmiş ve 10 dakika boyunca ara ara karıştırılmıştır. 10 dakikanın sonunda karışım kağıt makinesinde doğal boyalı kağıda dönüştürülmüştür (Tablo 2.1)

2.6 Spektrofotometrik Analizler

Spektrofotometrik analizler MINOLTA Spectrophotometer CM – 3600d) marka cihazda Real Color Spectral Renk Ölçümü v1.3(2006programı)ile gerçekleştirilmiştir. CIELab hesaplamaları $L^*a^*b^*$ renk uzayına dayanılarak yapılmıştır.

Tablo 2.1 Kızılçam Kabuğu ile boyalı kağıtların listesi

KIZILÇAM KABUĞU			
NO	BOYA CİNSİ	BOYA MİKTARI (mL)	MORDAN (Üzüm sirkesi- mL)
1	-	-	-
2	Kızılçam Kabuğu	50	-
3	Kızılçam Kabuğu	100	-
4	Kızılçam Kabuğu	150	-
5	Kızılçam Kabuğu	200	-
6	Kızılçam Kabuğu	50	50
7	Kızılçam Kabuğu	50	100
8	Kızılçam Kabuğu	50	150
9	Kızılçam Kabuğu	50	200
10	Kızılçam Kabuğu	100	50
11	Kızılçam Kabuğu	100	100
22	Kızılçam Kabuğu	100	150
13	Kızılçam Kabuğu	100	200
14	Kızılçam Kabuğu	150	50
15	Kızılçam Kabuğu	150	100
16	Kızılçam Kabuğu	150	150
17	Kızılçam Kabuğu	150	200
18	Kızılçam Kabuğu	200	50
19	Kızılçam Kabuğu	200	100
20	Kızılçam Kabuğu	200	150
21	Kızılçam Kabuğu	200	200

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Kızılçam ile Boyanmış Kağıtlara ait Renk Farklılıkları

Kızılçam kabuğu ile boyalı kağıtların L^* , a^* , b^* , Δa , Δb , ΔL ve ΔE değerleri aşağıda Tablo 3.1’de gösterilmiştir. 1 numaralı kağıt boyasız kağıttır. Boyalı kağıtların Δa , Δb , ΔL ve ΔE değerleri 1 No’lu kağıt referans alınarak spektroskopik analizler yapılmıştır.

Tablo 3.1 Kızılçam kabuğu boyalı kağıtların renk farklılığı

Kızılçam Kabuğu + Üzüm Sirkesi									
Numune No	Mordan(mL)	Boya(mL)	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
1	Yok	Yok	88.02	0.35	0.91				
2	Yok	50	86.25	1.49	10.19	-1.77	1.85	9.29	9.63
3	Yok	100	85.31	1.74	11.35	-2.71	2.09	10.44	10.99
4	Yok	150	82.22	3.98	13.16	-5.80	4.33	12.26	14.24
5	Yok	200	80.34	4.85	15.75	-7.88	5.20	14.85	17.50
6	50	50	85.41	0.67	7.55	-2.61	0.32	6.64	7.14
7	100	50	82.10	3.45	12.29	-5.91	3.10	11.38	13.19
8	150	50	78.90	5.12	14.37	-9.12	4.77	13.46	16.94
9	200	50	78.35	5.98	15.20	-9.67	5.63	14.29	18.15
10	50	100	76.21	6.93	17.02	-11.81	6.58	16.11	21.03
11	100	100	74.73	8.10	18.09	-13.29	7.75	17.18	23.06
12	150	100	73.37	8.15	19.19	-14.65	7.80	18.28	24.69
13	200	100	73.31	8.20	19.28	-14.71	7.85	18.37	24.81
14	50	150	81.82	4.37	13.20	-6.20	4.02	12.29	14.26
15	100	150	79.28	5.27	14.86	-8.74	4.92	13.95	17.18
16	150	150	78.12	5.44	18.30	-9.90	5.09	17.39	20.27
17	200	150	72.84	9.99	18.87	-15.18	9.64	17.96	25.42
18	50	200	78.56	6.47	20.29	-9.46	6.12	19.38	22.42
19	100	200	71.75	10.03	20.63	-16.27	9.68	19.72	27.34
20	150	200	69.42	10.74	20.73	-18.60	10.39	19.82	29.10
21	200	200	68.12	10.87	23.99	-19.90	10.52	23.08	32.24
Referans olarak 1 No’lu örnek alınmıştır.									

Tablo 3.1 incelendiğinde en yüksek L^* değerinin 1 No’lu referans kağıdından sonra 2 No’lu 50 ml kızılçam kabuğu boyalı ve mordansız kağıtta (86.25) tespit edilmiştir. En düşük L^* değeri ise; 21 No’lu 200 mL kızılçam kabuğu boyalı ve 200 mL üzüm suyu mordanlı kağıttan (68.12) elde edilmiştir. Kızılçam kabuğu boyalı kağıtlar arasında en yüksek boya verim (boyanın tutunma oranı) 21 No’lu kağıtta tespit edilmiştir. En düşük boya verimi de 2 No’lu kağıttan elde edilmiştir. Mordansız boyalı kağıtlarda en düşük L^* değeri (en yüksek boya tutunması) ise; 80.34 değer ile 200 mL boyalı (5 No’lu) kağıttan elde edilmiştir. Mordansız kızılçam kabuğu boyalı kağıtlarda en iyi doğal boya tutunması 5 No’lu kağıtta tespit edilmiştir.

ΔE değeri boyanın tutunma derecesini ifade eder. Yüksek ΔE değeri, düşük ΔE değerine nazaran daha iyi bir tutunma anlamına gelmektedir. Tablo 3.1 incelendiğinde mordansız boyalı kağıtlarda en düşük ΔE değeri 9.52 ile 50 mL boyalı (2 No’lu) kağıda ait iken, en yüksek değer ise 17.39 ile 200

mL boyalı (5 No'lu) kağıda aittir. Bu da mordansız kağıtlarda tutunmanın 200 mL boyalı kağıtta daha iyi olduğunu göstermektedir. Mordanlı kağıtlarda ise en düşük ΔE değeri 7.14 ile 50 mL boyalı ve 50mL mordanlı (6 No'lu) kağıda aittir ve dolayısıyla en az tutunma bu kağıtta gerçekleşmiştir. Üzüm sirkesi mordanlı en yüksek ΔE değeri ise 32.24 ile 200 mL boyalı (21 No'lu) kağıtta tespit edilmiştir; bu da en iyi boya tutunmasının gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 3.1 incelendiğinde boyalı mordanlı kağıtlarda en yüksek L^* değerinin 1 No'lu referans kağıdından sonra 6 No'lu 50 mL Kızılçam kabuğu boyalı ve 50 mL mordanlı kağıtta (85.41) tespit edilmiştir. En düşük L^* değeri ise 21 No'lu 200 mL kızılçam kabuğu boyalı ve 200 mL üzüm suyu mordanlı kağıttan (68.12) elde edilmiştir. Bu durum; en yüksek boya veriminin (boyanın tutunma oranı) 21 No'lu kağıtta tespit edildiğini ifade etmektedir. En düşük boya verimi ise 6 No'lu kağıttan elde edilmiştir. Mordansız boyalı kağıtlarda en düşük L^* değeri ve en yüksek boya tutunması ise; 80.34 değer ile 200 mL boyalı (5 No'lu) kağıttan elde edilmiştir.

Mordansız boyalı kağıtlarda en düşük ΔE değeri 9.52 ile 50 mL boyalı (2 No'lu) kağıda ait iken, en yüksek değer ise 17.39 ile 200 mL boyalı (5 No'lu) kağıda aittir. Bu da mordansız kağıtlarda tutunmanın 200 mL boyalı kağıtta daha iyi olduğunu göstermektedir. Mordanlı kağıtlarda ise en düşük ΔE değeri 7.14 ile 50 mL boyalı (6 No'lu) kağıda aittir ve dolayısıyla en az tutunma bu kağıtta gerçekleşmiştir. En yüksek ΔE değeri ise 32.24 ile 200 mL boyalı (21 No'lu) kağıtta tespit edilmiştir; en iyi boya tutunması bu kağıtta gerçekleşmiştir.

3.2 K/S Değerleri

Kızılçam kabuğundan elde edilen boyar madde ile elde edilen boyalı kağıtların K/S değerleri aşağıda Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Tablo 3.2. incelendiğinde kızılçam kabuğunda en düşük K/S değerinin 0.26 ile 50 mL boyalı (2 No'lu) kağıtta ve en yüksek K/S tutunmasının ise 1.61 değer ile 200 mL boya ve 200 mL mordan ilaveli (21 No'lu) kağıtta gerçekleşmiş olduğu gözükmemektedir. Bu değerler kızılçam kabuğu boyalı kağıtlarda en iyi boya tutunmasının 200 mL boya ve 200 mL mordan ilavesinde gerçekleştiğini göstermektedir. Mordan ve boyarmadde boyarmaddenin oranı arttıkça kullanılmamış örneklerde K/S en düşük değeri almıştır.

Tablo 3.2 Kızılçam kabuğu ile boyalı kağıtların K/S değerleri

Boyalı Kağıtların K/S Değerleri			
No	Boya(mL)	Mordan (mL)	K/S
1	-	-	0.07
2	50	-	0.26
3	100	-	0.38
4	150	-	0.48
5	200	-	0.65
6	50	50	0.22
7	50	100	0,41
8	50	150	0.58
9	50	200	0.63
10	100	50	0.90
11	100	100	0.97
12	100	150	0.99
33	100	200	1.00
14	150	50	0.42
15	150	100	0.59

16	150	150	1.08
17	150	200	1.17
18	200	50	1.12
19	200	100	1.49
20	200	150	1.58
21	200	200	1.61

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doğada atık olarak bırakılan kızılçam kabuğunun değerlendirilme olanağı üzerine çalışılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Değerlere baktığımızda kızılçam kabuğundan elde edilen boyalar odun hamurunu sabitlemiştir. Yakacak olarak değerlendirilen kızılçam kabuğundan elde edilen doğal boyarmaddenin kağıt boyamada kullanıldıktan sonra geriye kalan kabuk yakacak olarak değerlendirilir durumdadır. Ancak, kabuğun su ile muamelesinden sonra süzdürülerek alınan boyarmaddeden sonra, kabuğun yakılabilmesi için belirli bir kuruluğa gelmesi gerekmektedir. Yapılacak yakma işleminde bu durumun göz önüne alınması kullanıcılar için faydalı olacaktır. Ayrıca, kabuğun enerji değerlerinde bir düşüş olup, olmadığı hakkında bir çalışma yapılmamıştır. Yapılacak yeni çalışmalarda bu iki durumun dikkate alınmasının doğru olacağı kanaatindeyiz.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bartın Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından "2018-FEN-A-002" kodlu "Lignoselülozik Hammaddelerden Elde Edilen Doğal Boyarmaddelerin Kağıda Tutundurulmasında Nişastanın Kullanımı" adlı projeden yapılmıştır. Katkılarından Dolayı Bartın Üniversitesine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Adeel, S., Ali, S., Bhatti, I. A. and Zsila, F. (2009). Dyeing Of Cotton Fabric Using Pomegranate (*Punica granatum*) Aqueous Extract. Asian J. Chem., 21(5): 3493-3499.
- Eroğlu, H., (1990). Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, s.1, 593.
- Gençer A, Can A, Mustak A, Gitti ÜB (2019a). The Effect of Using Alum Mordant in Wild Cherry Bark Dyestuff for the Production of UV Resistant Colored Paper, DRVNA INDUSTRIJA 70 (4) 383-390
- Gençer A, Can A, Gitti ÜB, Mustak A (2019b) Determination of the Effect on the Color Homogeneity of the Use of Natural Dye Stuff in Paper Obtained from Recycled Paper by Accelerated Weathering, Sigma J Eng&NatSci 10 (1), 69-80
- Goktas O, Ozen E, Baysal E, Mammadov R, M. Alma MH (2009). Color Stability of Wood Treated with Madder Root (*Rubia Atinctorium*L.) Extract After Light fastness Test, Wood Research 54 (1): 37-44
- OGM, (2016). Oduna Dayalı Orman Ürünlerinin Üretim ve Pazarlama Faaliyetleri, Orman Genel Müdürlüğü İşletme Ve Pazarlama Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Ozen E, Yeniocak M, Goktas O, Koca I (2014). Colorability of Wood Material with *Punica granatum* and *Morus nigra* Extracts, Bio Resources, 9(2), 2707-2807
- Önal, A. (1996). Extraction of Dye stuff from Madder Plant (*Rubia tinctorum* L.) and Dyeing of Wool, Feathered-Leather and Cotton. Tr. J. Chem., 20, 204-214.
- Selik, M. (1963) Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)'in Botanik Özellikleri Üzerinde Araştırmalar ve Bunların Halep çamı (*Pinus halepensis* Mill.) Vasıfları ile Mukayesesi. Ankara:
- Uygur A., (2017). Günümüzdeki Tekstil Üretiminde Doğal Boyarmaddelerin Sürdürülebilirliği. II. Uluslararası Akdeniz Sanat Sempozyumu.