T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK KÂĞITLARIN LİF MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KÂĞITLARIN BAZI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Beyza KARABULUT

DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği Programı

Aralık, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Beyza KARABULUT tarafından, **Prof. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS** danışmanlığında hazırlanan **"ATIK KÂĞITLARIN LİF MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KÂĞITLARIN BAZI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ "** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **04/01/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Celil ATİK İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Dr. Öğr. Üyesi Merve ENGİN DEMİROK İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

Her zaman yanımda olan, beni yürekten destekleyen aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

ATIK KÂĞITLARIN LİF MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KÂĞITLARIN BAZI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FYL-2021-35869

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans süresince beni her zaman destekleyen, her zaman rehberlik eden, bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, tez sürecimin her aşamasında bana yardımcı olan, emeklerini esirgemeyen çok kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS'a en içten teşekkürlerimi sunarım.
Tezim süresince çok değerli görüş ve tecrübelerinden yararlandığım, tezimin birçok testinde desteğini aldığım hocam Sayın Prof. Dr. Celil ATİK'e çok teşekkür ederim.
Değerli görüş ve tecrübelerinden yararlandığım, desteğini hissettiğim, FTIR testlerinin yapılmasında ve yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Nural YILGÖR'e çok teşekkür ederim.
İstatistiki değerlendirmelerdeki bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, tezim süresince ilgi ve önerileri ile destek veren hocam Sayın Prof. Dr. Sultan BEKİROĞLU ÖZTÜRK'e, FTIR yorumlamalarında bana yardımcı olan, ilgisi ve görüşleri ile desteğini hissettiğim hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Merve ENGİN DEMİROK'a, ilgi ve önerileri ile destek veren hocam Sayın Prof. Dr. Sinan SÖNMEZ'e çok teşekkür ederim.
Tezin konusunun belirlenmesini sağlayan, bu çalışmaya olanak veren, Selüloz ve Kâğıt Sanayi Vakfı Başkanı Sayın Erdal SÜKAN'a teşekkürlerimi sunarım.
Tezde belirlenen kâğıt örneklerinin temininde desteklerini esirgemeyen, kâğıtların yapımının gerçekleşmesini sağlayan Sayın Mustafa GÜLÇEK'e ve Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş'ye çok teşekkür ederim.
Bu çalışma sürecinde; desteğini her zaman hissettiğim Nuray ACAR'a, laboratuvarda ya da herhangi bir konuda takıldığım zaman yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Alper ERTÜRK'e ve Arş. Gör. Kemal PARLAK'a çok teşekkür ederim.
Her zaman yanımda olan, hayallerimin gerçekleşmesi için çabaladığım bu zorlu süreçte beni yürekten destekleyen annem Hülya KARABULUT'a, babam Kamil KARABULUT'a, kardeşim Besim KARABULUT'a ve amcam Nail KARABULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2022 **Beyza KARABULUT**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
TABLO LİSTESİ ..... **xv**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
ABSTRACT ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **3**
2.1. GERİ DÖNÜŞÜM PROSESLERİ 4
2.1.1. Hamur Açma (Yeniden hamurlaştırma) 4
2.1.2. Eleme ve Temizleme 5
2.1.3. Dispersiyon (Dağıtma) 5
2.1.4. Mürekkep Giderme 6
2.1.5. Ağartma 7
2.2. LİF ÖZELLİKLERİ VE PROSES DEĞİŞKENLERİ ARASINDAKİ ETKİLEŞİMLER 7
2.3. LİF MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ 8
2.3.1. Lif Boyutları Arasındaki İlişkiler 9
2.4. İKİNCİL (SEKONDER) LİFLERİN ÖZELLİKLERİ 11
2.4.1. Kırıntı Lifler 12
2.4.2. Hornifikasyon Olayı 14
2.5. DÖVME VE KÂĞIT HAMURU ÖZELLİKLERİ 16
2.6. GERİ DÖNÜŞTÜRÜLEN KÂĞITLARIN ÖZELLİKLERİ 17
2.6.1. Direnç Özellikleri 17

2.6.2. Optik Özellikler 19
2.6.3. Kül içeriği 20
2.6.4. Kirlilikler 21
2.6.5. Dolgu Maddeleri 22
2.7. ATIK KÂĞITLARIN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMESİNDE KULLANILAN SINIFLANDIRMA SİSTEMLERİ 22
2.8. KÂĞIT TÜRLERİ 23
2.8.1. 1.Hamur Kâğıtlar 24
2.8.2. Yazı ve Baskı Kâğıtları 24
2.8.3. Kuşeli Kâğıt 24
2.8.4. Gazete Kâğıdı 25
2.8.5. Karton 25
2.8.6. Oluklu Mukavva ve Kâğıtları 25
3. YÖNTEM 27
3.1. MATERYAL 27
3.1.1. Atık Kâğıtlar (Hammaddeler) 28
3.2. METOT 29
3.2.1. Kâğıt Yapımı 29
3.2.2. Kül Tayini 30
3.2.3. Hızlı Kuru Madde Oranı 31
3.2.4. Kırıntı Tayini 31
3.2.5. Lif tanımlama 32
3.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu 33
3.2.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR Analizi) 34
3.2.8. Termogravimetrik Analiz (TGA) 35
3.2.9. Temel Özellikler 35
3.2.10. Direnç Özellikleri 36
3.2.11. Yüzey Özellikleri 37
3.2.12. Optik Özellikler 39
3.2.13. Kirlilik (leke) Tayini 40
3.2.14. İstatiksel Veri Analizi 40
4. BULGULAR 42
4.1. GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KÂĞITLAR 42
4.2. DRENAJ ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ 45
4.3. LİF MORFOLOJİSİ 45

4.4. LİF TANIMLAMA 48
4.5. SEM GÖRÜNTÜLERİ 49
4.6. FTIR ANALİZİ 55
4.7. TGA ANALİZİ 59
4.8. TEMEL ÖZELLİKLER 70
4.9. KÜL MİKTARI ve KIRINTI TAYİNİ 71
4.10. DİRENÇ ÖZELLİKLERİ 72
4.11. YÜZEY ÖZELLİKLERİ 73
4.12. OPTİK ÖZELLİKLERİ 74
4.12.1. Parlaklık 74
4.12.2. Floresans Parlaklık Değerleri 75
4.12.3. CIE Beyazlık (CIE W) 76
4.12.4. CIE Beyazlık Floresans Etkisi Değerleri 77
4.12.5. CIE Tint Değerleri 78
4.12.6. CIE L* a* b* Değerleri 79
4.12.7. Sarılık Değerleri 81
4.13. KİRLİLİK (LEKE) TAYİNİ 82
4.14. İSTATİKSEL VERİ ANALİZİ 84
5. TARTIŞMA 86
5.1. LİF MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ 86
5.1.1. Lif Boyutları Arasındaki İlişki 89
5.1.2. SEM Görüntüleri 96
5.2. FTIR ANALİZİ 97
5.3. TGA ANALİZİ 100
5.4. TEMEL ÖZELLİKLER 105
5.5. KÜL ve KIRINTI MİKTARI 105
5.6. DİRENÇ ÖZELLİKLERİ 107
5.7. YÜZEY ÖZELLİKLERİ 109
5.8. OPTİK ÖZELLİKLER 110
5.9. KİRLİLİK (LEKE) TAYİNİ 117
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 119
7. KAYNAKLAR 122
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 132
ETİK KURUL İZİN YAZISI 133

KURUM İZNİ YAZILARI 134
ÖZGEÇMİŞ 135

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: (a) A = İlkbahar odunu lifi (Çam) , B = Yaz odunu lifi (Çam); (b) C = Libriform lifleri, D = Lif traheidleri (Sisko ve Pfäffli, 1995). 8

Şekil 2.2: (a) Lif çeper yapısındaki değişiklikler, (b) Lif enine kesitinin daralması (Göttsching ve Pakarinen, 2000); (c) Hornifikasyon oluşumu (Uysal, 2017), (d) Hornifikasyona uğrayan liflerin esnekliğini yitirip sertleşmesi (Şimşir, 2017). 14

Şekil 2.3: (a) Primer lifler ve (b) geri dönüştürülmüş lifler (Minor, 1994). 16

Şekil 3.1: Temin edilen atık kağıt (hammaddeler) 28

Şekil 3.2: PFI kâğıt hamuru dövme makinesi (Sekka Laboratuvarı) 29

Şekil 3.3: Laboratuvar tipi Rapid Köthen kâğıt yapma cihazı (Halkalı Kağıt Karton San. Ve Tic. A.Ş. laboratuvarları) 30

Şekil 3.4: Eleğin üzerinde kalanlar 31

Şekil 3.5: Etüvde kurumaya bırakılan hammadde ve ürünler 32

Şekil 3.6: Örneklerin karıştırıcı yardımıyla liflendirilmesi (Sekka Laboratuvarı) 32

Şekil 3.7: Leica DM 2500 mikroskobu 33

Şekil 3.8: (a) Taramalı elektron mikroskobu, (b) örneklerin yerleştirilmesi 33

Şekil 3.9: FTIR-ATR cihazı (Sekka Laboratuvarı) 34

Şekil 3.10: Kalınlık mikrometresi (Sekka Laboratuvarı) 36

Şekil 3.11: Zwick Universal test cihazı (Sekka Laboratuvarı) 37

Şekil 3.12: Gurley test cihazı (Sekka Laboratuvarı) 38

Şekil 3.13: Klemm metodu düzeneği (Sekka Laboratuvarı) 38

Şekil 3.14: Cobb test düzeneği 39

Şekil 3.15: Elrepho 3300 spektrofotometresi (Sekka Laboratuvarı) 39

Şekil 4.1: U0 kağıdı 42

Şekil 4.2: (a) U1, (b) U2 42

Şekil 4.3: (a) U3, (b) U4 43

Şekil 4.4: (a) U5, (b) U6 43

Şekil 4.5: (a) U7, (b) U8 44

Şekil 4.6: (a) U9, (b) U10 44

Şekil 4.7: Okaliptüs Trahesi ve Lifleri ((a) H0, (b) U0) 48

Şekil 4.8: Okaliptüs trahesi ve liflerinin olduğu örnekler 49

Şekil 4.9: (a) H1, (b) U1 50

Şekil 4.10: (a) H2, (b) U2 50

Şekil 4.11: (a) H3, (b) U3 51

Şekil 4.12: (a) H4, (b) U4 51

Şekil 4.13: (a) H5, (b) U5 52

Şekil 4.14: (a) H6, (b) U6 52

Şekil 4.15: (a) H7, (b) U7 53

Şekil 4.16: (a) H8, (b) U8 53

Şekil 4.17: (a) H9, (b) U9, (c) U10 54

Şekil 4.18: Atık kâğıtların FTIR-ATR cihazından elde edilen spektrumları (1800 cm^{-1} -650 cm^{-1}) 56

Şekil 4.19: Geri dönüştürülmüş kâğıtların FTIR-ATR cihazından elde edilen spektrumları (1800 cm^{-1} -650 cm^{-1}) 59

Şekil 4.20: H0 ve U0'ın kütle kaybı grafiği 60

Şekil 4.21: H0 ve U0'ın DTG grafiği 60

Şekil 4.22: H1 ve U1'in kütle kaybı grafiği 61

Şekil 4.23: H1 ve U1'in DTG grafiği 61

Şekil 4.24: H2, H4 ve U2'nin kütle kaybı grafiği 62

Şekil 4.25: H2, H4 ve U2'nin DTG grafiği 62

Şekil 4.26: H3, H4 ve U3'ün kütle kaybı grafiği 63

Şekil 4.27: H3, H4 ve U3'ün DTG grafiği 63

Şekil 4.28: H4 ve U4'ün kütle kaybı grafiği 64
Şekil 4.29: H4 ve U4'ün DTG grafiği 64
Şekil 4.30: H5 ve U5'in kütle kaybı grafiği 65
Şekil 4.31: H5 ve U5'in DTG grafiği 65
Şekil 4.32: H6 ve U6'nın kütle kaybı grafiği 66
Şekil 4.33: H6 ve U6'nın DTG grafiği 66
Şekil 4.34: H7 ve U7'nin kütle kaybı grafiği 67
Şekil 4.35: H7 ve U7'nin DTG grafiği 67
Şekil 4.36: H8 ve U8'in kütle kaybı grafiği 68
Şekil 4.37: H8 ve U8'in DTG grafiği 68
Şekil 4.38: H9, U9 ve U10'un kütle kaybı grafiği 69
Şekil 4.39: H9, U9 ve U10'un DTG grafiği 69
Şekil 4.40: R0'ın kütle kaybı (%) ve DTG (%) grafiği 70
Şekil 4.41: Kılcal yükselme (Klemm metodu) gerçekleştirilen örnekler 73
Şekil 5.1: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif boyu 87
Şekil 5.2: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların lif genişliği 87
Şekil 5.3: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların lif çeper kalınlığı 88
Şekil 5.4: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda keçeleşme oranı 90
Şekil 5.5: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda esneklik katsayısı 92
Şekil 5.6: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda runkel oranı 93
Şekil 5.7: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda mühlstep oranı 94
Şekil 5.8: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda rijidite indisi 95
Şekil 5.9: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda F faktörü 95
Şekil 5.10: Kâğıt örneklerinde rastlanılan öğütülmüş $CaCO_3$ tanecikleri 97
Şekil 5.11: R0 ile U1-U4 kâğıtlarının karşılaştırılması 99
Şekil 5.12: TGA (3.faz) ile 900°C'de yanma karşılaştırması 107
Şekil 5.13: Geri dönüştürülmüş kâğıtların ISO Parlaklığı 111

Şekil 5.14: Geri dönüştürülmüş kâğıtların floresans parlaklık değerleri 112

Şekil 5.15: Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE beyazlık değerleri 112

Şekil 5.16: Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE Beyazlık Floresans değerleri 113

Şekil 5.17: Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE Tint değerleri 114

Şekil 5.18: Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE a* değerleri 115

Şekil 5.19: Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE b* değerleri 115

Şekil 5.20: Geri dönüştürülmüş kâğıtların sarılık değerleri 116

Şekil 5.21: Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda farklı kontrast oranlarına göre birim alanda leke adedi 117

Şekil 5.22: Geri dönüştürülmüş kâğıtların farklı kontrastlarda leke oranı 118

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1: Primer lifli ve geri dönüştürülmüş kâğıtların proses gereksinimleri (Kinsella, 2012; Bekiroğlu ve diğerleri, 2017). 1

Tablo 2.1: Bazı atık kâğıtlara uygulanan geri dönüşüm prosesleri sonucunda elde edilen kâğıt ve kartonlar (Kırcı 2003). 4

Tablo 2.2: Bazı kâğıt türlerinde kül miktarları (%), (Casey, 1980). 21

Tablo 3.1: Atık Kâğıtlar (Hammadde) ve Geri dönüştürülmüş kâğıtların (Ürünler) tanımlanması 27

Tablo 4.1: Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda Schopper Riegler derecesi (SR°) 45

Tablo 4.2: Atık kâğıtlarda lif ölçümleri 45

Tablo 4.3: Atık kâğıtların lif özelliklerinin betimleyici istatistik değerleri 46

Tablo 4.4: Atık kâğıtlarda lif boyutları arasındaki ilişki 46

Tablo 4.5: Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif ölçümleri 47

Tablo 4.6: Geri dönüştürülmüş kâğıtların lif özelliklerinin betimleyici istatistik değerleri 47

Tablo 4.7: Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif boyutları arasındaki ilişki 48

Tablo 4.8: Atık kâğıtların FTIR-ATR cihazından elde edilen spektrumlarına ait veriler (1800 cm^{-1} -650 cm^{-1}) 55

Tablo 4.9: Geri dönüştürülmüş kâğıtların FTIR-ATR Cihazından elde edilen spektrumlarına ait veriler (1800 cm^{-1} -650 cm^{-1}) 57

Tablo 4.10: Geri dönüştürülmüş kâğıtların temel özellikleri 70

Tablo 4.11: Atık kâğıtların kül miktarı ve kırıntı tayini 71

Tablo 4.12: Geri dönüştürülmüş kâğıtların kül miktarı ve kırıntı tayini 71

Tablo 4.13: Beyaz kâğıtların 900 °C'deki kül miktarı (%) 72

Tablo 4.14: Geri dönüştürülmüş kâğıtların direnç değerleri 72

Tablo 4.15: Geri dönüştürülmüş kâğıtların yüzey özellikleri 73

Tablo 4.16: ISO Parlaklık değerleri (D65/10°) 74

Tablo 4.17: ISO Parlaklık Değerleri (C/2°) 74

Tablo 4.18: Floresans parlaklık değerleri (D65/10°) 75

Tablo 4.19: Floresans parlaklık değerleri (C/2°) 75

Tablo 4.20: CIE Beyazlık Değerleri (D65/10°) 76

Tablo 4.21: CIE Beyazlık değerleri (C/2°) 76

Tablo 4.22: CIE Beyazlık Floresans Etkisi (D65/10°) 77

Tablo 4.23: CIE Beyazlık Floresans Etkisi (C/2°) 77

Tablo 4.24: CIE Tint değerleri (D65/10°) 78

Tablo 4.25: CIE Tint değerleri (C/2°) 78

Tablo 4.26: CIE L* değerleri (D65/10°) 79

Tablo 4.27: CIE a* değerleri (D65/10°) 79

Tablo 4.28: CIE b* değerleri (D65/10°) 79

Tablo 4.29: CIE L* değerleri (C/2°) 80

Tablo 4.30: CIE a* değerleri (C/2°) 80

Tablo 4.31: CIE b* değerleri (C/2°) 80

Tablo 4.32: Sarılık değerleri (D65/10°) 81

Tablo 4.33: Sarılık değerleri (C/2°) 81

Tablo 4.34: Geri dönüştürülmüş kâğıtların farklı kontrastlarda leke adedi 82

Tablo 4.35: Geri dönüştürülmüş kâğıtların kirlilik tayini betimleyici istatistik değerleri 83

Tablo 4.36: Lif ölçümleri ve direnç özellikleri arasındaki ilişki 84

Tablo 4.37: Direnç özellikleri ve lif boyutları arasındaki ilişki 84

Tablo 5.1: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların termal bozunma reaksiyonları için karakteristik sıcaklıklar ve kütle kayıpları 101

Tablo 5.2: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların 1.faz sonrası doğal makromoleküllü polimerlerinin miktarı (%) 103

Tablo 5.3: Beyaz kâğıtlarda kalsiyum karbonat miktarı (%) 106

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
g	: Gram
%	: Yüzde oran
ºC	: Santigrat Derece
µm	: Mikrometre
kwh	: kiloWatt.Saat
kPa	: Kilo Pascal
N	: Newton
mN	: Milinewton
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
cm	: Santimetre
m	: Metre
s	: Saniye
pH	: Potansiyel Hidrojen İyonu
ppm	: Milyonda bir birim (parts per million)

Kısaltmalar	Açıklama
SKSV	: Selüloz ve Kâğıt Sanayi Vakfı
CEPI	: Avrupa Kâğıt Sanayileri Konfederasyonu (Confederation of European Paper Industries
TAPPI	: ABD Kâğıt ve Kâğıt Hamuru Endüstrisi Teknik Birliği (Technical Association of the Pulp and Paper Industry)
ISO	: Uluslararası Standartlar Örgütü (International Organization for Standardization
EN	: Avrupa Satandartları (European Norm)
TS	: Türk Standardı
ACOR	: Avustralya Geri Dönüşüm Konseyi (Australian Council of Recycling)

ISRI	: Hurda Kâğıt Geri Dönüşüm Endüstrileri Kurumu (Institute of Scrap Recycling Industries-Kuzey Amerika)
PRPC	: Kâğıt Geri Dönüşüm Tesis Merkezi (Paper Recycling Promotion Center-Japonya)
Gost	: Bölgesel Standartlar Organizasyonu (Governmental Standart-State Standart in Russia)
PRASA	: Güney Afrika Kâğıt Geri Dönüşüm Derneği (Paper Recycling Association of South Africa)
AuRPS	: Avustralya Geri Kazanılmış Kâğıt Şartnamesi (Australian Recovered Paper Specifications)
DIN	: Alman Standartlar Enstitüsü (Deutsches Institut für Normung)
SCAN	: İskandinav Kâğıt Hamuru, Kâğıt ve Karton Test Komitesi (Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee)
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (American Society for Testing and Materials)
CIE	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (International Commission on Illumination)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (Fourier transform infrared spectroscopy)
TGA	: Termogravimetrik Analiz
SR°	: Schopper İndisi
IR	: Kızılötesi (Infrared)
ATR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuated Total Reflectance)
SPSS	: Sosyal Bilimler İçin İstatistik Paketi (Statistical Package for the Social Sciences)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK KÂĞITLARIN LİF MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KÂĞITLARIN BAZI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Beyza KARABULUT

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği Programı

Danışman : Prof. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS

Atık kâğıtların geri dönüşümde hammadde olarak kullanılması günden güne artmaktadır. Bu çalışma kapsamında SKSV ve Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş'nin, EN 643 standardı çerçevesinde Türkiye versiyonu olarak düzenlenen atık kağıt ve kartonun hammadde sınıflandırması esas alınarak atık kağıt sınıfları belirlenmiş ve bu örneklere mekanik geri dönüşüm prosesi uygulanmıştır.

Atık kağıtların, geri dönüştürülmüş kâğıtlar üzerindeki etkisini belirlemek için kullanılan kalite kontrol parametreleri; lif morfolojik özellikleri, lif boyutları arasındaki ilişkiler, SEM görüntüleri, FTIR analizi, TGA analizi, temel özellikler, direnç özellikleri, kül tayini, kırıntı lif tayini, yüzey özellikleri, optik özellikleri ve kirlilik tayinidir.

İncelemeler sonucunda; atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif boylarının, lif genişliğinin ve lif çeper kalınlığının geri dönüşümle azaldığı tespit edilmiştir. SEM görüntülerinde; geri dönüşümle çoğu örnekte boşlukların arttığı saptanmıştır. Geri dönüşüm gerçekleşmesine rağmen FTIR analizinde, selülozun kristal bölgelerinde değişim olmadığı, ancak içerisinde mürekkep ve kuşe barındıran örneklerin selüloz ile etkileşime girerek pikleri kaydırabileceği düşünülmüştür.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların kopma indisi 13,3-30,6 N.m/g, yırtılma indisi 3,6-9,0 $mN.m^2/g$, patlama indisi 0,3-1,9 $kPa.m^2/g$ ve Z yönde çekme direnci 41,5-115,6 kPa arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Geri dönüşüm prosesi ile kopma indisi, patlama indisi ve Z

yönde çekme direncinin azaldığı, yırtılma indisinin ise bazı örneklerde bireysel lif dirençlerinin artmasına bağlı olarak artış gösterdiği saptanmıştır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda kirliliği yüksek olan örneklerin ISO parlaklık, CIE beyazlık olmak üzere çoğu optik özelliğinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Sınıflandırılmış hammadde atık kâğıtların geri dönüştürme sirkülasyonunda lif boyutları arasındaki ilişkiden hareketle direnç özelliklerini tahmin etme simülasyonunun yapılabileceği ve kalite parametreleri üzerindeki olumlu etkisinin oldukça belirleyici olduğu tespit edilmiştir. Sınıflandırılmış oluklu mukavva atıklarının ise öngörü ile direnç özelliklerinin değerlendirilemeyeceği ancak geri dönüşüm sirkülasyonunu devam ettirilebileceği belirlenmiştir.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FYL-2021-35869.

Aralık 2022 , 157. sayfa.

Anahtar kelimeler: Atık kâğıtlar, Geri dönüştürülmüş kâğıtlar, Lif morfolojisi

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

THE EFFECT OF FIBER MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF WASTE PAPERS ON SOME PROPERTIES OF RECYCLED PAPERS

Beyza KARABULUT

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Forest Industry Engineering

Programme of Forest Industry Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Gülnur MERTOGLU ELMAS

The use of waste paper as a raw material in recycling is increasing day by day. Within the scope of this study, waste paper classes were determined based on the raw material classification of waste paper and cardboard, which was organized as the Turkish version of SKSV and Halkalı Paper Carton Industry And Trade Inc. within the framework of EN 643 standard, and mechanical recycling process was applied to these samples.

Quality control parameters used to determine the impact of waste paper on recycled papers; fiber morphological properties, relationship between fiber dimensions, SEM images, FTIR analysis, TGA analysis, basic properties, strength properties, ash determination, fine determination, surface properties, optical properties and dirt determination.

As a result of the investigations; it was determined that fiber length, fiber width and fiber wall thickness decreased with recycling in waste papers and recycled papers. In SEM images; it was found that voids increased in most samples with recycling. Although recycling occurred, it was thought that there was no change in the crystal regions of the cellulose in the FTIR analysis, but that the samples containing ink and coating material could interact with the cellulose and shift the peaks.

Recycled papers have been determined that a tensile index of 13.3-30.6 N.m/g, a tear index of 3.6-9.0 $mN.m^2/g$, burst index of 0.3-1.9 $kPa.m^2/g$ and tensile strength in the Z direction 41.5-115.6 kPa. It was determined that the tensile index, burst index and tensile strength in the

Z direction decreased with the recycling process, while the tear index increased in some samples due to the increase in individual fiber strengths.

It has been observed that most of the optical properties, including ISO brightness and CIE whiteness, of samples with high dirt in recycled papers have decreased.

It has been determined that in the recycling circulation of the classified raw material waste papers, it is possible to simulate the estimation of the strength properties based on the relationship between fiber dimensions and its positive effect on the quality parameters is quite decisive. It has been determined that the strength properties of classified waste corrugated cardboard cannot be evalueted with foresight, but the recycling circulation can be continued.

This study was funded by Scientific Research Projects Coordination Unit of Istanbul University-Cerrahpasa. Project number: FYL-2021-35869.

December 2022, 157. pages.

Keywords: Waste papers, Recycled papers, Fiber Morphology

1. GİRİŞ

Kâğıt, lignoselülozik hammaddenin mekanik ya da kimyasal yöntemlerle kâğıt hamuruna dönüştürülmesiyle elde edilen lif süspansiyonunun dövülerek keçeleşmesi sonucu meydana gelen düzgün safihaya (keçe levha) verilen isimdir. Ts'ai Lun tarafından M.S. 105 yılında Çin'de icat edilmiştir. Çok çeşitli kulanım alanlarına sahip olan kâğıt ve kartonlar; kültürel ve endüstriyel olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Kâğıt hamuru üretiminde iğne yapraklı (softwood-gymnosperm) ve geniş yapraklı (hardwood-angiosperm) ağaçların lifleri kullanılmakta, sağlamlık açısından en çok tercih edilen iğne yapraklı ağaç lifi (uzun lif) olmakta; sanayide de lifler, elyaf olarak isimlendirilmektedir. Kâğıt hamuru üretim yöntemleri; mekanik, kimyasal ve yarı kimyasal yöntem olarak üçe ayrılmaktadır (Casey, 1960; Kırcı, 2003; Atik, 2016; CEPI, 2021). Bu yöntemlerde hem kimyasal maddeler hem de enerji (mekanik yöntemde 1300-2200 kWh/t, kimyasal yöntemde 700-800 kWh/t) çok fazla tüketilmekte (Atik ve Ok, 2017), odundan elde edilen lifler (primer lif-birincil lif) kullanıldığı için ormanların sürdürülebilirliği tehlikeye atıldığından zamanla atık kâğıtların geri dönüşümü tercih edilmiştir. Atık kâğıtların hammadde olarak kullanılması ve geri dönüşümü, çevreye karşı oluşabilecek bu tür tehditleri en aza indirdiği için pek çok ülkede kullanılan bir yöntem olmaktadır (Atik ve Ok, 2017; Bekiroğlu ve diğerleri, 2017; Kinsella, 2012; Özdemir ve diğerleri, 2019). Tablo 1.1'de Primer lifli kâğıt ile geri dönüşümü gerçekleştirilen kağıdın karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 1.1: Primer lifli ve geri dönüştürülmüş kâğıtların proses gereksinimleri (Kinsella, 2012; Bekiroğlu ve diğerleri, 2017).

	1 ton primer lifli kâğıt	**1 ton %100 geri dönüşümlü kâğıt**	**Geri dönüşümün çevre korumasına katkısı**
Ağaçlar	17 ağaç*	24 ağaç**	%100
Enerji (kWh)	9617,35	6,448	%33
Sera gazı (t)	2,541	1,603	%37
Atık su (L)	86,508	44,043	%49
Katı atık (t)	0,872	0,5	%39

*1 ton primer lifli kâğıt için 17 ağaç kullanılmaktadır.

**1 ton %100 geri dönüşümlü kâğıt kullanıldığında 24 tane ağaç kesilmekten kurtarılmaktadır (Bekiroğlu ve diğerleri, 2017).

Kâğıt endüstrisi, geri dönüşüm prosesini yaygın olarak kullanan endüstrilerden biridir. CEPI verilerine göre Avrupa'da 2021 yılında geri dönüştürülen toplam atık kâğıt 55.404 t iken, geri dönüşüm oranı %71,4 olmaktadır. SKSV verilerine göre; 2021 yılı için sektör genelinde kâğıt-karton harmanının bileşiminde atık kâğıt (ikincil lif-sekonder lif) %74, selüloz (birincil lif-primer lif) %23 ve dolgu maddeleri %3 oranında kullanılmıştır. Türkiye'de 2020 yılında geri dönüştürülen atık kâğıt toplamı 4.669.326 t iken, 2021 yılında 4.931.275 t'a yükselmiş ve %5,6'lık bir artış göstermiştir. 2021 yılında Türkiye'deki geri dönüşüm oranı %54,5 olmuştur (CEPI, 2021; SKSV, 2021).

Geri dönüşüm gerçekleşirken liflerde çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimler olmaktadır. Kâğıdın direnç özellikleri, optik özellikleri, baskıya uygunluğu gibi çeşitli özelliklerin kontrol edilerek değişimlerin incelenmesi nihai ürün olan geri dönüşümlü kâğıt için önemli bir durumdur.

Geri dönüşüm prosesi uygulanan kâğıtların sınıflandırılması her ülkeye göre değişiklik göstermektedir. En yaygın kullanılan sınıflandırma sistemi EN 643 standardıdır. Bu çalışma kapsamında SKSV ve Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş'nin EN 643 standardını baz alarak Türkiye versiyonunu hazırladığı atık kağıt ve kartonun hammadde sınıflandırmasına göre, belirlenen belli başlı kâğıt sınıflarından alınan örnekler (hammadde) ve bu örneklerin geri dönüştürülmesi ile elde edilen kâğıtlarda (ürün) lif morfolojik özellikleri belirlenecektir. Geri dönüştürülmüş kâğıtların kalite özelliklerinin değerlenmesinde kullanılan kalite kontrol parametreleri olarak lif morfolojik özellikleri (lif boyu, lif genişliği, lif çeper kalınlığı), lif boyutları arasındaki ilişkiler (keçeleşme oranı, elastiklik katsayısı, runkel oranı, rijidite indisi, mühlstep oranı, F faktör) SEM görüntüleri, kül tayini, kırıntı lif tayini, direnç özellikleri (patlama, kopma, yırtılma, Z-yönde çekme direnci), temel özellikler (gramaj, kalınlık, yoğunluk, hacimlilik), yüzey özellikleri ($Cobb_{60}$, kılcal yükselme (Klemm metodu), hava geçirgenliği), optik özellikleri (parlaklık, beyazlık, floresans, renk, sarılık) ve kir (benek) tayini yapılmıştır. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif morfolojik özellikleri, kalite kontrol parametreleriyle ilgili sonuçları açıklamak amacıyla TGA ve FTIR analizi yapılarak değerlendirilmesi irdelenmiştir. Bu parametrelerin değerlendirilmesi ayrıca istatiksel olarak da SPSS programı ile test edilerek karşılaştırılmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

Atık kâğıt; üretici ve tüketici alanlarında kullanılmayacak hale gelen, işlevini yitiren ya da üretim, dönüştürme ve baskı aşamalarında ıskarta olarak ayrılan kâğıt ve karton ürünlerinin tümüne denmektedir (Kırcı, 2004; Özdemir ve diğerleri, 2019; Akyıl, 2018). Atık kâğıt kaynakları üretici ve tüketici atıkları olarak ikiye ayrılmaktadır. Üretici atıkları; kâğıt fabrikalarından ve matbaalardan çıkan fireler, kopuk, yırtık kâğıt parçaları, hatalı ve fazla baskılı gazete, dergi, kitap ve kâğıtlardan oluşmaktadır. Tüketici atıkları ise; ders kitapları, dergiler, defterler gibi üzerinde yazı ya da baskı olan, kullanım amacını sonlandırmış atık kâğıtlardır (Yilgor, 2010; Özdemir ve diğerleri, 2019; Akyıl, 2018). Geri dönüşümde kullanılmayan kâğıtlar; yağlı ve ıslanmış kâğıtlar, karbon ve faks kâğıtları, duvar kâğıtları, kaplama kâğıtları, yapıştırma kâğıtları, yapışkanlı, mumlu kâğıtlardır. Bunlara ek olarak, tek kullanımlık olan temizlik kâğıtlarının hijyen ve sağlık sebebi ile geri dönüştürülemediği için ekonomik bir değeri olmamaktadır (Göttsching ve Pakarinen, 2000; Sixta, 2006; Kırcı, 2004).

Kâğıt ve karton üretiminde hammadde olarak atık kâğıtların kullanılması gün geçtikçe artmaktadır. Atık kâğıtların toplanıp, sınıflandırılarak tekrar kâğıt hamuru haline getirilip yeni bir ürün olarak üretilen kâğıda geri dönüştürülmüş kâğıt denilmektedir (Kırcı, 2003; Atik ve Ok, 2017; Şahin, 2016). Çok çeşitli atık kâğıt kaynaklarından gelen, heterojen yapıya sahip olan hammaddenin kâğıt üretimine en uygun kâğıt hamurunu oluşturulması arzu edilmektedir. Bir başka deyişle, lif dışı malzemelerin mümkün olan en iyi şekilde uzaklaştırılması ile lifsel yapının temel alınması amaçlanmaktadır (Kırcı, 2003; Keranen ve Retulainen, 2016; Karahan ve Karademir, 2019).

En fazla kullanılan geri dönüşümlü kâğıt sınıfları; karışık atık kâğıtlar, eski oluklu mukavvalar, beyaz ofis kâğıtları, gazete ve dergi kâğıtlarıdır (Casey, 1960; Mulligan, 1993). Hijyen ve temizlik açısından geri dönüşümü yapılmayanlar da; tuvalet kâğıtları, kâğıt ve havlu mendiller vb. temizlik kâğıtlarıdır. Atık kâğıdın çeşidine bağlı olarak değişen lif dışı kaynaklarına; dolgu maddesi, nişasta, yapıştırıcılar, zımba, boya, kuşe maddeleri, mürekkep vb. rastlanmaktadır (Casey, 1960; Kırcı, 2003).

Atık kâğıtlara uygulanan geri dönüşüm prosesleriyle elde edilen kâğıt ve kartonlar Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Bazı atık kâğıtlara uygulanan geri dönüşüm prosesleri sonucunda elde edilen kâğıt ve kartonlar (Kırcı 2003).

Atık kâğıtlar	Geri Dönüşüm Prosesleri	Ürünler
Karışık atık kâğıtlar (KK)	Hamur açma ve kaba temizlik	Gri karton, kalıp kartonları ve viyol
Eski oluklu mukavva (EOM)	Hamur açma, temizleme, fraksiyonlama ve dispersiyon	Oluklu mukavva taşıyıcı kâğıdı (test liner) ve torba kâğıdı (ambalaj kâğıdı)
Ofis kâğıtları	Hamur açma, temizleme, mürekkep giderme, dispersiyon ve ağartma	Yazı ve baskı kâğıdı, temizlik kâğıdı ve beyaz karton
Eski dergi ve gazete kâğıtları	Hamur açma, temizleme, mürekkep giderme ve dispersiyon	Gazete kâğıdı ve dergi kâğıdı

Geri dönüşümde atık kâğıtların hammadde olarak kullanılması ile ağaçların kesilmesi önlenerek ormanların sürdürülebilirliği sağlanmakta, odun hammaddesine alternatif olmakta, birincil kâğıdın üretimine göre daha az enerji (150-450 kWh/t), su ve kimyasal madde kullanarak çevrenin kirlenmesini önlemekte, artan müşteri talebine cevap vermekte ve ekonomik bir katma değer kazandırmaktadır (Kırcı, 2004; Bajpai, 2014; Atik ve Ok, 2017; Bekiroğlu ve diğerleri, 2017; Iosip ve diğerleri, 2010; Kinsella, 2012).

Atık kâğıtların sınıflandırılması, geri dönüştürülmüş kâğıtların kalitesi üzerinde önemli bir parametredir. EN 643 (2014) standardına göre kullanılamayan malzeme; kâğıt dışı materyalleri içeren ve üretime zarar verebilecek kâğıt ve kartondan oluşmaktadır. Mürekkep giderme işlemi sırasında mürekkebin uzaklaştırılmasında da sorunlar yaşanabilmekte, her bir geri dönüşüm işlemi sonunda liflerde oluşan deformasyonlar sebebi ile kırıntılar fazlalaşmakta ve kâğıdın direnç özelliklerinde azalmalar meydana gelmektedir (Kırcı, 2004; Miranda ve diğerleri, 2013).

2.1. GERİ DÖNÜŞÜM PROSESLERİ

Geri dönüşüm prosesleri beş temel kısımdan oluşmaktadır. Ayrıca, mürekkep giderme ve ağartma işlemleri isteğe bağlı olarak yapılmaktadır.

2.1.1. Hamur Açma (Yeniden hamurlaştırma)

Hamur açma işlemi hamurlaştırıcıda gerçekleştirilmekte, atık kâğıt liflerinin su yardımıyla kâğıt hamuru haline gelmesini sağlamaktadır. Hamurlaştırılar, prosesin düşük (% 3-6) orta veya yüksek (% 8-18) kesafete göre dizayn edilmesine bağlı olarak kesikli ya da sürekli olarak çalışmaktadır (Cleveland, 1993; Göttsching ve Pakarinen, 2000; Kırcı, 2003; Yakut,

2012). Selüloz liflerinin deformasyonunu en aza indirmek için dikkate alınması gereken unsurlar; kâğıt hamurunun kesafeti, sıcaklık ve mürekkep giderme ile ağartma uygulanacaksa pH'tır. Lif açma işleminde sıcaklık arttırıldığında kâğıdın parlaklığının ve temizliğinin artmasına bağlı olarak kâğıtlardaki renk özelliklerinin bozulduğu öne sürülmektedir. Bu yüzden geri dönüşümle elde edilen kâğıtların yüzeyindeki lekelenmeler ve renk düzensizlikleri olmaması için geri dönüşüm prosesi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir (Kırcı, 2003; Şahin, 2011; Cleveland, 1993).

2.1.2. Eleme ve Temizleme

Kâğıt hamurundan lif dışı malzemeleri uzaklaştırılmasını sağlayan bölümlerdir. Eleme, kâğıt hamuru içerisindeki büyük boyutlu lif dışı malzemelerin, lif yumaklarının ve kırıntıların uzaklaştırılması işlemidir. Ayrıca liflerin uzunluğu ya da esnekliği gibi karakteristiklerine göre lif ayrımının fraksiyonlu ayırma ile yapılabilmektedir. Direkt olarak kısa lif ve uzun lif ayrımı yapılamamakta, sadece uzun lif yoğunluğu bakımından zengin olmasına bakılabilmektedir (Kırcı 2003, Göttsching ve Pakarinen, 2000). Hammaddenin türüne, kırıntı parçalarına, tanecik içeriğine ve lif yığınına göre değişik tiplerde elekler kullanılmaktadır. Elekten ayrılmayan yani geçmeyen maddeler; iyice açılmayan lif topakları, plastikler, yapıştırıcılar olarak sıralanabilmektedir (Göttsching ve Pakarinen, 2000; Kırcı, 2004; Yakut, 2012).

Temizleme, çok küçük olan katı malzemelerin kâğıt hamurundan ayrılmasını sağlayan bir bölümdür. Liften daha yoğun ya da daha hafif olan malzemelerin yoğunluk farklarından faydalanarak ayrılmasını sağlamaktadır (Kırcı, 2003; Scott, 2019). Delikli ya da yarıklı elekler kullanılırken yerçekimi ve santrifüj ile çalışan cihazlar da kullanılabilmektedir. Santrifüjlü temizleme (hidrosiklon), lifleri ve kirleticileri özgül ağırlık farklarına göre ayırmaktadır. Kâğıdın kalitesini negatif yönde etkileyecek, kâğıt hamuru süspansiyonunda askıda kalan malzemeler uzaklaştırılmaktadır. Santrifüj temizleme, diğer temizleme işlemlerinin tamamlayıcısı olduğu için önemlidir (Kırcı, 2003; Yakut, 2012; Merriman, 1993). Hidrosiklonlar, çok çeşitli kesafetteki lifler için kullanılmaktadır. Kirleticiler ve tanecik içerikleri çok çeşitli olduklarından zorlukla ayrılabilmektedir. Siklondaki merkezkaç (santrifüj) kuvveti temiz hamuru üstten, aksiyel (enine) kuvvet ise atıkları alta iterek uzaklaştırmaktadır (Kırcı, 2003; Göttsching ve Pakarinen, 2000; Merriman, 1993; Yakut, 2012).

2.1.3. Dispersiyon (Dağıtma)

Lifin yüzeyinde bulunan kirlerin ve mürekkep parçalarının nihai üründe yüzeyde görünmeyecek şekle gelmesi ve kâğıt hamuru süspansiyonunun içerisinde dağılmasının

mekanik olarak gerçekleştiği bölümdür (Kırcı, 2003; Scott, 2019; Şahin, 2011; Öktem, 2016). Dispersiyon işleminde, liflere ve dağılacak olan kırıntı parçalarına yüksek makaslama kuvveti uygulanmaktadır. Gerekli miktarda dispersiyon enerjisi transfer etmek için lif yığının kesafeti %22-30 arasında olmalıdır (Göttsching ve Pakarinen, 2000). Dispersiyonda önemli değişkenler; kâğıt hamurunun kesafeti, sıcaklık ve basınçtır. Kimyasal maddelerin kâğıt hamurunda homojen olarak dağılması kimyasal etkinin oluşumunda etkilidir (Şahin, 2011; Öktem, 2016). Uygun yoğurma gerçekleşmezse kimyasal maddelerin etkisi azalarak proses yavaşlamaktadır. Geri dönüşümü yapılan kâğıtlarda mürekkep, benekler halinde kaldığından kâğıt parlaklığı ile optik özellikleri düşme eğilimindedir. Sıcaklığın homojen bir şekilde yayılması ile yeknesak bir yoğurma işlemi gerçekleştirilmektedir. Yoğurma ile geri dönüşümü yapılan kâğıtların tekrar liflenmesi kolaylaşmaktadır (Horacek, 1993; Kırcı, 2003; Şahin, 2011).

2.1.4. Mürekkep Giderme

Atık kâğıt hamuru süspansiyonundan baskı mürekkeplerinin uzaklaştırıldığı bölümdür. Lif yüzeyinden kopan mürekkep parçaları; atık kâğıt hamuru süspansiyonunun elenmesi, temizlenmesi, yüzdürülmesi ve yıkanması esnasında uzaklaşmaktadır. Atık kâğıt hamuru süspansiyonunda bulunan mürekkep, en yoğun olarak yüzdürme ünitesinde ayrılmakta, mürekkebin uzaklaştırılma etkinliği mürekkep parçalarının boyutuna, şekline ve yoğunluğuna göre değişmektedir (Kırcı 2003, Peşman ve diğerleri, 2010; Öktem 2016).

Yüzdürme işleminde, hava kullanılmakta ve uygulanan hava ile mürekkep parçaları yukarı doğru yükselen havaya ya da gaz kabarcıklarına tutunmaktadırlar. Süspansiyon yüzeyinde toplanan mürekkepli köpük ile uzaklaşmaları sağlanmaktadır (Göttsching ve Pakarinen, 2000; McCool, 1993; Kırcı, 2004; Scott, 2019). Mürekkep parçaları ile kabarcık veya havanın birleşmesi, mürekkep parçalarının hidrofobik olmasına bağlı olmaktadır. Eğer yüzdürmenin verimi arttırılmak istenirse, hidrofobikliği arttıran kimyasallar ile yüzey aktif maddelerin kullanılması tercih edilmektedir (Kırcı, 2004). Yüzdürme işlemi parçacık boyutu 10-100 μm aralığında daha etkili olmaktadır (Levlin ve Söderhjelm, 1999). Yıkama işleminde ise, lifleri ince bir eleğin üzerinde tutarken sıvının geçmesine izin verilmektedir. Yıkama; kâğıt hamurundan dolgu ve kaplama parçacıkları, çok ince lifler (kırıntı lifler), mikro düzeydeki yapışkanlar, suda çözünen mürekkepler, kirli taneler ve külün uzaklaştırılması için yapılmaktadır. Yıkamanın etkili olması parçacık boyutuna bağlı olmaktadır (Horacek, 1993; Şahin, 2016). Çözünebilir mürekkepler veya önemli miktarda dolgu maddesinin uzaklaştırılmasında en uygun yöntem olarak kullanılabilmektedir (Scott, 2019). Yıkama işlemi

30 mikron çapın altındaki parçacıklar için etkinliği yüksek bir işlem olmakta, uzaklaşan kirin oranı; yıkama cinsine, kirliliklerin doğal yapısına ve makinenin tipine göre değişiklik göstermektedir (Levlin ve Söderhjelm, 1999; Göttsching ve Pakarinen, 2000; Kırcı, 2004; Şahin, 2016).

Mürekkebi uzaklaştırılmış ve yıkanmış atık kâğıt hamurunda 20 ppm'den fazla mürekkep olmamalıdır. Mineral ve kirler, ayrılması en kolay maddeler olmasına karşın 50 mikronun altındaki mürekkep parçalarının ölçülmesi ise zor olmaktadır (Levlin ve Söderhjelm, 1999; Kırcı, 2004). Mürekkep giderme işleminde %10-40 civarında lif kaybı olmaktadır. Bu yüzden mürekkep giderme işlemi yüksek kaliteli kâğıt ürününe ihtiyaç olduğunda yapılmaktadır (Şahin, 2016; Şahin, 2011).

2.1.5. Ağartma

Kâğıt hamurundaki boya ve mürekkep gibi renklenmeye neden olan maddelerin ve kalıntı ligninin ortamdan uzaklaştırılması ya da modifiye edilmesi için uygun kimyasal maddeler kullanılarak kâğıt hamurunun renginin açılması sağlanmaktadır (Kırcı, 2003; İmamoğlu, 2002; Atik, 2016; Öktem, 2016). Bu işlem, sınırlı ve yüksek kalitedeki kâğıt hamurlarının üretiminde tercih edilmektedir. Çünkü hamurun parlaklığını arttırmaktadır (Angulo, 1993; Öktem, 2016). Hem oksitleyici (H_2O_2, O_2, O_3 gibi) hem indirgeyici (sodyum hidrosülfit, ditiyonit ($Na_2S_2O_4$), formamidin sülfinik asit (FAS) gibi) hem de lignin uzaklaştırıcı (NaOCl (sodyum hipoklorit), ClO2 (klordioksit)) ya da lignin modifiye edici özellikteki ağartıcılar kullanılmaktadır (İmamoğlu, 2002; Kırcı, 2003; Şahin, 2011; Angulo, 1993; Scott, 2019).

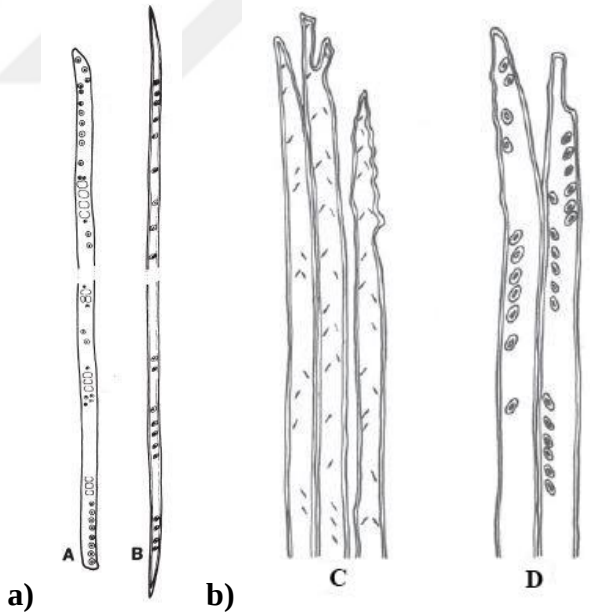
2.2. LİF ÖZELLİKLERİ VE PROSES DEĞİŞKENLERİ ARASINDAKİ ETKİLEŞİMLER

Geri dönüşüm prosesi boyunca atık kâğıt hamurunun lif boyutları (bireysel liflerin uzunluğu, genişliği, çeper kalınlığı) pulper (hamur açma), dispersiyon (yoğurma) bölümü ve dövme işlemlerinden etkilenebilmektedir. Geri dönüşüm işlemleri tekrarlandıkça liflerde mekanik parçalanmalar meydana gelmekte, hamur içindeki kırıntılar (ince lif) eleme ve temizleme işlemleri esnasında uzaklaşmaktadır. Kâğıt hamurunun direnci her bir geri dönüşüm işleminde gittikçe azalmaktadır (Ellis ve Sedlachek, 1993; Kırcı, 2003). Geri dönüşüm proseslerinde genellikle kimyasal maddeler kullanılmamakta, katkı maddeleri eklenmekte ve

lif kayıpları olduğu için verim % 80-90 arasında alınmakta ve enerji 150-450 kWh/t arasında olmaktadır (Atik ve Ok, 2017).

2.3. LİF MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ

Lif; her iki ucu da kapalı, ortasında lümeni (boşluk) bulunan, genellikle kalın çeperli, ince ve uzun bir hücredir. Geniş yapraklı ağaçlarda libriform lifleri ve lif traheidleri olarak ikiye ayrılırken, iğne yapraklı ağaçlardaki lifler de traheid olarak tanımlanmaktadır (Sisko ve Pfäffli, 1995; Fengel ve Wegener, 1989; Erdin ve Bozkurt, 2013). Kâğıt endüstrisinde hamur üretimi için kullanılan iğne yapraklı ağaçlar, uzun liflere sahip olmaktadır. Sanayide de uzun elyaf olarak isimlendirilmektedir (Kırcı, 2003; Atik, 2016; Casey, 1960). Liflerin uzunluğu 3-5 mm ve genişliği 30-50 μm'dir. Lif çeper kalınlığı ise 3-5 μm arasındadır. Lifler, hücre içerisinde sıvı iletimini (ilkbahar odununun lifi) gerçekleştirmekte ve desteklik (yaz odununun lifi) sağlamaktadır. İlkbahar odunu liflerinin uçları küt bir yapıya sahip iken, yaz odunu lifleri daralan sivri bir yapıdadır (Evin, 1948; Berkel, 1950; Casey, 1960; Erdin ve Bozkurt, 2013) ve Şekil 2.1'de (a)'da gösterilmiştir.



Şekil 2.1: (a) A = İlkbahar odunu lifi (Çam) , B = Yaz odunu lifi (Çam); **(b)** C = Libriform lifleri, D = Lif traheidleri (Sisko ve Pfäffli, 1995).

Geniş yapraklı ağaçlardaki liflerin boyları ortalama olarak 1-2 mm, genişlikleri 15-30 μm arasındadır ve lif çeper kalınlıkları 2-3 μm arasında değişim göstermektedir (Fengel ve Wegener, 1989; Levlin ve Söderhjelm, 1999; Sisko ve Pfäffli, 1995). Yapraklı ağaçlardan elde edilen kâğıt hamurlarında bulunan lifler kısa olmakta ve sanayide kısa elyaf olarak

adlandırılmaktadır (Atik, 2016; Kırcı, 2003; Casey, 1960). Geniş yapraklı ağaçlarda bulunan liflerin temel işlevi ağaca mekanik destek ile güç vermektedir. Aynı ağaç türünde hem lif traheidleri hem de libriform lifleri bulunabilmektedir (Erdin ve Bozkurt, 2013; Sisko ve Pfäffli, 1995; Evin, 1948; Berkel, 1950). Lif traheidleri; kenarlı geçitleri belirgin, porusları uzun ve yarık şeklinde olan traheidlere göre geçitlerinin çapı küçük ve daha az sayıdaki liflerdir. Libriform lifleri basit geçitli tipte olmaktadır. Lif traheidleri, libriform liflerine göre kısa, ince çeperli ve ucu yuvarlak olmaktadır (Evin, 1948; Berkel, 1950; Casey, 1960; Sisko ve Pfäffli, 1995; Erdin ve Bozkurt, 2013). Geniş yapraklı ağaç lifleri Şekil 2.1'de (b)'de verilmiştir.

Lif boyu; kâğıdın direnci üzerinde etkili olan lif özelliklerinden biri olmaktadır. Lif boyu; bir yıllık halkanın içerisindeki ilkbahar odunu ve yaz odunu liflerinin mevsimsel olarak değişimlerine, ağacın yaşına ve büyüme koşullarına bağlı olarak değişim göstermektedir (Isenberg, 1967; Levlin ve Söderhjelm, 1999). Lif boylarının görsel olarak belirlenmesi sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri olmaktadır. Lif boyu, lif genişliği ve lif çeper kalınlığı mikroskop altında slaytlar hazırlanarak ölçülebilmekte, mikroskoba bağlı olan kamera ile fotoğrafı çekilmekte ve bilgisayar programı yardımıyla bireysel uzunlukları her bir lif için ayrı ayrı analiz edilmektedir (Evin, 1948; Casey, 1980; Levlin ve Söderhjelm, 1999; Sixta, 2006; Atik, 2016).

Lif boyu, kâğıdın oluşumunu ve liflerin homojen olarak dağılmasını etkilemektedir. Lifler kısa olduğunda, yüzey düzgünlüğü çok iyi kâğıtlar elde edilebilmektedir. Lif boyu, kâğıdın direnci ve rijitliği gibi fiziksel özellikleri üzerinde de etkili olmaktadır (Kırcı, 2003). Kısa lifleri olan kâğıtların, direnç özellikleri uzun lifli olanlara göre daha düşüktür. Yırtılma direnci, lif boyunun azalmasına bağlı olarak azalmaktadır. Kâğıt normalde, değişen esnekliklere sahip birçok liften meydana gelmektedir. Lifler esnekse, safihanın kâğıt geçirgenliği azalacaktır. Lifler nispeten rijit bir yapıda ise, safiha gözenekli, açık ve lifler arası bağlar iyi bağlanmamış olacaktır. Esnek lifler düz bir kâğıt oluşturmakta, rijit lifler de kaba bir kâğıt vermektedir. Bu yüzden kâğıt yapımında hem uzun lifler hem de kısa lifler karıştırılarak kullanılmaktadır (Casey, 1980).

2.3.1. Lif Boyutları Arasındaki İlişkiler

Lif boyutları arasındaki ilişkiler, lifleri karakterize ederek, kâğıdın direnç özellikleri üzerindeki etkisini tahmin etmede kullanılmaktadır.

2.3.1.1. Runkel oranı

İnce çeperli liflerdeki oranı 1'den küçüktür ve kâğıt yapımı için uygundur, kalın çeperli liflerde ise oran 1'den büyüktür ve kâğıt yapımı için daha az uygundur. Runkel oranı 1'e eşit

olduğunda ise; çeperler orta kalınlıkta ve bu liflerden üretilen selülozun kâğıt yapımına uygun olduğunu göstermektedir. Runkel oranı 1'den küçük olan lifler esnek liflere girmektedir. Bu lifler, kâğıt yapımı sırasında preslemede kolayca yassılaşmakta ve lifler arası bağları daha kuvvetli olmaktadır. Runkel oranının kâğıt direnci üzerindeki etkisi olumludur. Bu oranın düşmesi, lif boyuna bağlı olan yırtılma direnci haricindeki kopma ve patlama dirençlerinde iyi yönde bir etki oluşturmaktadır (Saikia ve diğerleri, 1997; Bektaş ve diğerleri, 1999; Atik, 2016; Kırcı, 2003; Mertoğlu Elmas ve diğerleri, 2018).

$$\text{Runkel Oranı} = \text{Lif çeper kalınlığı} / \text{Lümen çapı} \quad (2.1)$$

2.3.1.2. Mühlstep oranı

Lif çeperinin hücrenin enine kesitinde kapladığı alanın % ifadesi olarak tanımlanan bir katsayı olmaktadır. Tank'ın (1971) atfettiği Mühlstep tarafından 1940 yılında araştırılmış ve dört gruba ayrılarak bulunmuş bir orandır. En ince çepere sahip liflerin avantajlı olduğunu tespit etmek ve liflerin düz yüzey haline gelmesini sağlayan keçeleşebilme özelliği sebebiyle kâğıdın yoğunluğuna etkisini belirtmektedir. Lif çeperinin kâğıdın direncine etkisini belirlemektedir (Atik, 2016; Mertoğlu Elmas ve diğerleri, 2018; Tank, 1971).

$$\text{Mühlstep Oranı} = \text{Lif çeperi alanı} / \text{Lif enine kesit alanı X } 100 \quad (2.2)$$

2.3.1.3. Keçeleşme oranı

Lif uzunluğunun, lif genişliğine olan oranı belirlenerek bulunmaktadır. Kâğıdın yırtılma direnci üzerindeki etkisi fazladır. Lif uzunluğunun artışı keçeleşme oranını olumlu yönde etkilemektedir. İğne yapraklı ağaç hamurunun birçoğunda keçeleşme oranı 100'ün üzerindedir. Bu oran yapraklı ağaç odunlarında 70'in altında olmaktadır. 70'in altına düşmesi, kâğıt direnç özelliklerinin azalmaya başladığını ifade etmektedir. Keçeleşme oranı özellikle yırtılma direnci ile doğru bir ilişkiye sahip iken; kopma uzunluğu, patlama ve çift katlanma direnci üzerinde de etkili olmaktadır (Bektaş ve diğerleri, 1999; Tank, 1971; Atik, 2016; Kırcı, 2003; Mertoğlu Elmas ve diğerleri, 2018).

$$\text{Keçeleşme Oranı} = \text{Lif uzunluğu} / \text{Lif genişliği} \quad (2.3)$$

2.3.1.4. Esneklik katsayısı

Esneklik katsayısı yüksek olduğu takdirde kâğıdın direnci üzerinde olumlu bir etki olmaktadır. Kâğıt hamuru açısından liflerin esnek olması istenmekte; rijit lifler, sert olacağı için esneklikleri düşük olmaktadır. Bu yüzden 1.grup (çok esnek lifler-esneklik katsayısı 75'ten büyüktür) ve 2.grup (esnek lifler-elastiklik oranı 50-75 arasındadır) lifler tercih edilmektedir (Atik, 2016; Kırcı, 2003; Mertoğlu Elmas ve diğerleri, 2018). Bu iki grup dışında 3.grup

(rijiditeye sahip lifler-elastiklik oranı 30-50) ve 4.grup (rijitliği çok yüksek olan lifler-elastiklik oranı 30'dan az) kâğıt yapımı için uygun olamamaktadır. Fakat 1.grupta bulunan lifler çok esnek olmasına rağmen çeperleri incedir. 2.grup liflerden yapılan kâğıtlara göre yırtılma dirençleri daha düşük olacaktır. Esneklik katsayısı yüksek olursa, lif esnek olduğu için kopma direnci de yükselecektir (Tank, 1971; Ajuziogu ve diğerleri, 2019; Anoop ve diğerleri, 2014; Kırcı, 2003).

$$\text{Esneklik Katsayısı} = (\text{Lümen çapı}/\text{Lif genişliği})\text{x}100 \quad (2.4)$$

2.3.1.5. F Faktörü

Lif boyunun lif çeper kalınlığına bölünmesi ile elde edilen F faktöründe; oranın yüksek olması lifin değerini arttırmakta ve bu liflerden elde edilecek kâğıtların esnekliklerinin iyi olacağını belirlemektedir (Bektaş ve diğerleri, 1999; Atik, 2012; Mertoğlu Elmas ve diğerleri, 2018).

$$\text{F Faktör} = (\text{Lif boyu}/\text{Lif çeper kalınlığı})\text{x}100 \quad (2.5)$$

2.3.1.6. Rijidite İndisi

Esneklik katsayısı ile ters orantılı olan rijidite indisi değeri yükseldikçe; kâğıdın kopma, yırtılma, patlama, çift katlanma dirençleri üzerinde olumsuz bir etkisi olmaktadır. Rijiditenin etkinin nedeni; lif çeperinin kalınlığının fazla olmasından dolayı rijidite indisi yüksek liflerin kâğıt yapısını oluşturmasında yassılaşıp birbirleriyle bağlanmaması ve mevcut durumlarını korumasından kaynaklanmaktadır (Bektaş ve diğerleri, 1999; Anoop ve diğerleri, 2014; Tank, 1971).

$$\text{Rijidite İndisi} = (\text{Lif çeper kalınlığı}/\text{Lif genişliği})\ \text{x}100 \quad \text{(Mertoğlu Elmas vd., 2018)} \quad (2.6)$$

2.4. İKİNCİL (SEKONDER) LİFLERİN ÖZELLİKLERİ

Atık kâğıt ve kartonların geri dönüşümünden elde edilen lif dışı malzemeler içeren selüloz liflerine ikincil (sekonder) lif denilmektedir. İkincil sekonder lifler, geri dönüşüm prosesi ve kurutma sırasında birincil (primer) liflere göre %20 daha kısa, sert (rijid) yapıda olup yüzey alanları dar, bağ yapma potansiyelleri daha düşük olmaktadır (Ellis ve Sedlachek, 1993; Bajpai, 2014; Şahin, 2013; Şahin, 2014). Aynı zamanda liflerin şişme veya plastikleşme özellikleri düşük, kırıntı lifleri fazla olup, bireysel lif direnci de düşük olmaktadır (Üner ve Şahin, 2004; Bajpai, 2014; Ellis ve Sedlachek, 1993; Keranen ve Retulainen, 2016; Guest, 1993). Liflerin yapı taşlarında hemiselülozların selüloz gibi hidrofilik özelliği olması liflerin

şişmesini sağlamaktadır. Hemiselülozların hücre çeperinden uzaklaşması durumunda liflerin şişme özelliği negatif yönde etkilenir (Üner ve Şahin, 2004; Nazhad ve Paszner, 1994).

Lif yüzeyleri, reçine ve yağ asitleri ile kirlenmiş olabilir. Bu malzemeler, liflerin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Düşük yüzey enerjisine sahip lifler, lif-lif bağlanması için daha az potansiyele sahip olacaktır, bu sebeple, bağlanma gücü de düşük olacaktır (Nazhad, 2005). Lifler arası bağ, esas olarak komşu liflerin yüzeyinde bulunan karbonhidrat makromolekülleri arasındaki hidrojen bağlarından oluşur. Lifler arası bağlanmanın kapsamı ve büyüklüğü, polisakkarit moleküllerinin ve hidroksil, karbonil ve karboksil gibi yüzey fonksiyonel gruplarına maruz kalmasına bağlıdır. Ayrıca lifler arasındaki yüzey temasına da bağlıdır. Fibrilasyon, hücre duvarı polisakkaritlerinin ipliklerini veya şeritlerini üreten lifin, yüzey yapısının bozulması olarak tanımlanır. Kâğıt keçesini oluşturan lif yapısı, bitişik liflerle üst üste gelerek lifler arası bağları güçlü bir şekilde oluşturur (Atalla ve Minor, 1992).

Geri dönüştürülmüş liflerin mukavemet özelliklerini geri kazanmak dövme işlemi ile sağlanmaktadır. Ancak bu, genellikle drenaj ve üretim kapasitesini azaltmaktadır. İleride gerçekleşecek döngülerde tekrar edilen dövme sebebiyle geri kazanılabilecek mukavemeti azalmaktadır. Dövmeye alternatif olarak kimyasal katkı maddelerinin kullanılması mukavemet özellikleri iyileştirilmesi sağlanmaktadır. Hidrojen bağlarını arttırmak için anyonik polimerler kullanılmakta, lifler ve kırıntı lifler arasındaki güçlü elektrostatik bağların oluşmasını sağlamak için de katyonik polimerler tercih edilmektedir. Bu polimerler, lifler arasındaki bağların hem mukavemetini hem de alanını arttırarak kâğıdın kuru haldeki direncini iyileştirmektedir (Bajpai, 2014; Wistara ve Young, 1999).

2.4.1. Kırıntı Lifler

Geri dönüşüm işlemi sırasında kırıntı liflerde artış gözlenmektedir. Kırıntı lifler; 200 mesh'lik elekten (eşdeğer delik çapı 76 μm) geçen mikrolifler olarak tanımlanmaktadır (SCAN-CM 66:05, 2005 (ISO 10376:2011 ve TAPPI T 261 cm-10); Bauer ve diğerleri, 2017; Odabas ve diğerleri, 2016). Kırıntı lifler, liflerin kesilmesinden ya da atık kâğıttan gelen lif artıklarından kaynaklanabilmektedir. İkincil lifler dövüldüğünde oluşan kırıntılar, kâğıt makinesinde kurutuldukları için birbirlerine güçlü bir şekilde bağlanan mikroliflerden oluşmaktadır (Atalla ve Minor, 1992; Bajpai, 2014). Kırıntı lifler, liflerin arasındaki bağların gelişmesinde rol oynamaktadır. Dövme sırasında serbest kalan kırıntı lifler, küçük parçacık boyutu ve geniş yüzey alanı ile daha fazla su bağlayarak liflerden daha fazla şişmektedir. Kırıntı lifler, yüzey

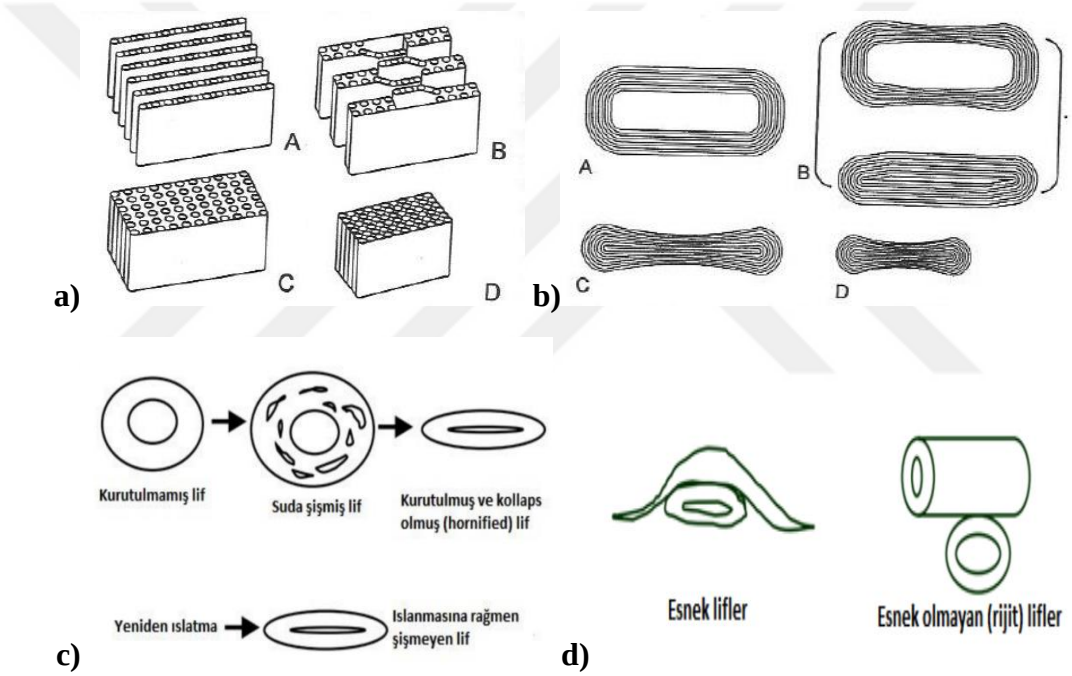
alanlarının artması sebebiyle lifler arasındaki bağları desteklemekte, dolgu maddesi gibi davranmaktadırlar (Keranen ve Retulainen, 2016; Wistara ve Young, 1999; Gülsoy ve Uysal, 2020; Atalla ve Minor, 1992; Bajpai, 2014).

Mekanik kâğıt hamuru ağırlığının %20-35 kadarını kırıntı lifler oluşturmaktadır. Baskı kâğıdına yüksek opaklık sağlamakta, lifler arasında bir köprü oluşturarak birbirleriyle etkileşime girmesinde yardımcı olmaktadır. Mekanik hamurlardaki kırıntı liflerin artışı, drenaj özelliklerini büyük ölçüde bozmakta, ancak ağ direncini arttırmaktadır (Niskanen, 1998; Retulainen ve diğerleri, 1993). Hava geçirgenliğini azaltırken; yoğunluk, kopma ve patlama direnci, yırtılma direnci (lif özelliklerine bağlı olarak), katlanma direnci, optik özelliklerini ve absorpsiyon katsayılarını arttırarak kâğıdın özelliklerini etkilemektedir. Mekanik hamurlardaki kırıntı liflerde, hidrofobik lignin ve ekstraktif madde içeriği, kimyasal hamurlardaki kırıntı liflere kıyasla yüksek olmakta, bu sebeple de suda şişme özellikleri azalmaktadır (Niskanen, 1998). Mekanik hamurlarda kırıntı lifler, Mehlstoff ve Schleimstoff olarak ikiye ayrılabilmektedir. Mehlstoff, toz halinde ve zayıf bağlanma kabiliyetine sahiptir. Schleimstoff ise, iyi bağlanmış lif parçacıklarından oluşmaktadır (Niskanen, 1998; Retulainen ve diğerleri, 1993; Luukko ve Paulapuro, 1999; Odabas ve diğerleri, 2016).

Kimyasal kâğıt hamuru (% 5-10), mekanik kâğıt hamurlarından daha az kırıntı lif içermektedir. Kimyasal kâğıt hamurunda kırıntı lifler oluşumlarına göre, primer ve sekonder kırıntı lifler olarak ayrılmaktadır. Primer kırıntı lifler, dövülmemiş kâğıt hamurunda ve ağartma prosesi sırasında sert kimyasal ve mekanik işlemlerle hücre duvarından ayrılan özışını, paranşim hücreleri ve orta lamel ligninden oluşmaktadır (Levlin ve Söderhjelm, 1999; Retulainen ve diğerleri, 1993; Bäckström ve diğerleri, 2008; Johansson, 2008; Mayr ve diğerleri, 2017; Gülsoy ve Uysal, 2020; Bauer ve diğerleri, 2017). Sekonder kırıntı lifler ise, dövme sırasında lifin yüzeyinde meydana gelen fibrillenme sonucunda hücre çeperi soyulur ve bu sırada ayrılan küçük parçalar olarak tanımlanmaktadır. Bu kırıntılar, mikroskobik boyutlardadır. Kimyasal kâğıt hamurlarında primer kırıntı lifler %2'den az iken, dövme işlemi gerçekleştiğinde kırıntı lif miktarı %15'e kadar çıkabilmektedir (Niskanen, 1998; Retulainen ve diğerleri, 1993; Mayr ve diğerleri, 2017; Bauer ve diğerleri, 2017). Sekonder kırıntı liflerin bağlanma özelliği primer kırıntı liflerinkinden daha iyidir. Sekonder kırıntı lifler, primer kırıntı liflerden daha yüksek şişme kapasitesine sahiptir (Johansson, 2008; Mayr ve diğerleri, 2017; Gülsoy ve Uysal, 2020; Bauer ve diğerleri, 2017).

2.4.2. Hornifikasyon Olayı

Selüloz lifleri su ile temas ettiğinde şişmekte, su uzaklaştırılırsa daralmaktadır. Bu durum kâğıt oluşumu için önemlidir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda selüloz hem fiziksel hem de kimyasal bir değişime uğramaktadır. Kurutulmuş lifler, tekrardan su ile bir araya geldiğinde suda şişme özelliklerini kaybetmekte, ortaya çıkan bu duruma da hornifikasyon adı verilmektedir (Minor, 1994; Şahin, 2013; Diniz ve diğerleri, 2004). Hornifikasyona uğramış lifler, iç çökme nedeniyle esnekliğini kaybetmiştir ve lif yüzeyinde veya yakınında polisakkaritlerin güçlü lif içi bağlanması nedeniyle liflenmeye karşı daha dirençlidir (Atalla ve Minor, 1992; Nazhad ve Paszner, 1994; Diniz ve diğerleri, 2004). Şekil 2.2'de hornifikasyon oluşumu ve liflerde meydana getirdiği değişiklikler gösterilmiştir.



Şekil 2.2: (a) Lif çeper yapısındaki değişiklikler, **(b)** Lif enine kesitinin daralması (Göttsching ve Pakarinen, 2000); **(c)** Hornifikasyon oluşumu (Uysal, 2017), **(d)** Hornifikasyona uğrayan liflerin esnekliğini yitirip sertleşmesi (Şimşir, 2017).

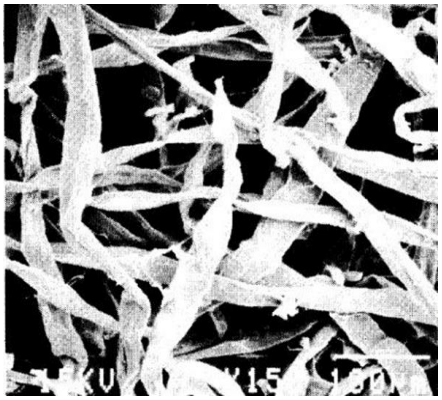
Geri dönüşümde hornifikasyon problemi, geri dönüşüm sayısına ve kâğıt hamuru verimine bağlıdır. Kimyasal hamurda daha fazla ve mekanik hamurda daha azdır. Bu gösteriyor ki, lif hücre duvarlarında yeterli lignin mevcutsa, polisakkaritler kendiliğinden kurumayacak ve hornifikasyon durumu oluşturmayacaktır. Lignini uzaklaştırılmış liflerde hidrojen bağları, kurutma üzerinde mikrofibriller arasında oluşmuş ve bu ilave hidrojen bağlarının bazıları tekrar ıslatıldıktan sonra aynı şekilde kaldığı ileri sürülmüştür (Minor, 1994).

Mekanik hamur, kimyasal hamurdan hem fiziksel hem de kimyasal yönden oldukça farklı olduğu için geri dönüşümün etkisi de farklı olmaktadır. Kimyasal hamurlar tekrar ıslanma ve kurumaya maruz kaldıkları için hornifikasyona uğrayarak başlangıçta sahip oldukları yüksek bağlanma potansiyellerini yitirmektedirler. Kimyasal hamurlarda yoğunluk, mukavemet, yırtılma direnci haricinde, azalma göstermektedir. Mekanik hamurda, kimyasal hamurdaki gibi ıslanan lifler geniş ölçüde bir tabakaya ayrılmamakta ve hornifikasyon da bu sebeple kurutma sırasında sınırlı olmaktadır. Bu yüzden liflerin arasındaki bağlanma potansiyellerindeki etkisi çok az olduğundan mukavemette çok küçük bir değişiklik gösterirken, liflerin tekrarlayan geri dönüşümler dolayısıyla düzleşmesi ve esnekleşmesi sebebiyle yüksek yoğunluğa sahip olmaktadır. Daha düz ve esnek olan lifler iyi bağlanmakta, daha ince ve yoğun bir tabaka vermektedir (Guest, 1993; Bajpai, 2014).

2.4.2.1. SEM Görüntüleri

Elektron mikroskobu, ışık yerine elektronları kullanan, ayrıntılı, yüksek çözünürlüklü görüntüler oluşturmaktadır. Çözünürlüğün arttırılması, ince yapı ve detayların gözlenmesi için 1000000x'e kadar büyütme sağlamaktadır. Elektron mikroskobunda üretilen görüntüler grinin tonlarında olmakta, bazı amaçlar için de bilgisayarla renk eklenebilmektedir (Mohammed ve Abdullah, 2018; Roane ve diğerleri, 2009). Elektron mikroskobun bir çeşidi olan taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunelerin mikro yapı morfolojisi ve kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi için kullanılan bir tekniktir (Zhou ve diğerleri, 2006). SEM, numunenin yüzeyinden yayılan elektronları incelemektedir. Numunenin yüzeyinde bulunan parçacıkların yüzey özellikleri ve dokusu, şekli, boyutu ve düzeni hakkında bilgi sağlamaktadır (Akhtar ve diğerleri, 2018; Casey, 1961).

Minor (1994) hornifikasyonun varlığını belirlemek amacıyla primer lifler (hiç kurutulmamış) ve üç kez ıslatılıp kurutulan geri dönüşümlü lifler arasındaki farkları tespit edebilmek için SEM görüntülerine bakmıştır. Şekil 2.3'te liflerde meydana gelen değişim gösterilmektedir.

a)  b) 

Şekil 2.3: (a) Primer lifler ve **(b)** geri dönüştürülmüş lifler (Minor, 1994).

Nanko ve diğerleri (1991), taramalı elektron mikroskobu ile geri dönüştürülmüş lifler ve primer lifler arasındaki değişimleri incelemişlerdir. Geri dönüştürülmüş liflerin daha ince ve daralmış olduğunu tespit etmişlerdir (Wistara ve Young, 1999).

2.5. DÖVME VE KÂĞIT HAMURU ÖZELLİKLERİ

Dövme işlemi; liflerin su yardımıyla saçaklanmasını, fibrillenmesini, yüzey alanlarının genişlemesini ve birbirleriyle temas halinde olup hidrojen bağları oluşturabilme şanslarının artmasını sağlamaktadır. Dövme sonucunda lifler esnek bir yapı kazanmakta, hamurun suyu bırakma miktarı dövülme derecesine bağlı olmaktadır. Serbestlik derecesi dövme ile belli bir dereceye kadar artmakta, daha sonra azalarak hamurun süzülmesini zorlaştırmaktadır. Bu yüzden serbestlik derecesi dövmeyi kontrol etmek için kullanılmaktadır (Eroğlu ve Usta Cilt-1, 2004). Atık kâğıt hamurunun serbestlik derecesi işlem hattında kullanılacak makinelerin seçilmesinde önemlidir (Kırcı, 2003).

İkincil lifler dövüldüğünde oluşan ince parçalar, kâğıt makinesinde kurutulma sürecinde birbirlerine güçlü bir şekilde bağlanan büyük ölçüdeki mikrofibrillerden oluşmaktadır. Dövme sırasında serbest bırakıldıklarında, süspansiyonun özgül yüzey alanını şişme potansiyelini nedeniyle daha fazla arttırmaktadırlar. Dövme işlemi gerçekleştirilmemiş hamur ile karşılaştırıldığında, geri dönüştürülmüş hamurun serbestliği genellikle daha düşük olmaktadır (Bajpai, 2014).

İkincil lifler dövüldüğünde daha kırılgan olmaktadırlar. Kimyasal hamurlaştırma, lif hasarı, morfoloji ve kimyasal bileşimde değişikliklere neden olmaktadır. Diğer yandan mekanik hamurlaştırma, genellikle liflerde ciddi mekanik hasara, lif kısalmasına ve ince tanelerin oluşmasına neden olan daha sert bir işlemdir (Nazhad ve Paszner, 1994; Keranen ve Retulainen,

2016; Göttsching ve Pakarinen, 2000). Kimyasal hamurda dövme işlemi yapıldığında hem hornifikasyon hem de hornifikasyonun etki alanı artmaktadır (Göttsching ve Pakarinen, 2000).

Hamurda bulunan lignin miktarı geri dönüşüm özelliklerini etkilemektedir. Çok düşük lignin içeriğine sahip olan kimyasal hamurlar, diğer hamur türlerine göre gerilme veya bağlanma mukavemeti kayıplarına karşı daha hassastır (Bajpai, 2014; Atalla ve Minor, 1992).

2.6. GERİ DÖNÜŞTÜRÜLEN KÂĞITLARIN ÖZELLİKLERİ

Nihai ürün olan kâğıtta direnç özellikleri, optik özellikleri, kirlilik gibi özellikler, kâğıdın kalitesi için kontrol edilen parametrelerdir.

2.6.1. Direnç Özellikleri

Direnç özelliklerini belirleyen parametreler kopma uzunluğu, yırtılma direnci, patlama direnci ve Z-yönde çekme direncidir. Bu parametreler; kâğıdın direncini ve dayanıklılığını belirleme, kâğıdın yapısal özellikleri ve kâğıt yapım işlemleri arasındaki ilişkilerin anlaşılması için belirlenmektedir (Tank, 1998). İkincil liflerden üretilen kâğıtların fiziksel direnç özellikleri, primer liflerden üretilmiş kâğıtlara göre daha düşüktür. Bunun sebebi ise, selülozun yapısında kuruma sonucunda meydana gelen değişimlerdir (Şahin, 2014).

2.6.1.1. Kopma direnci

Kopma direnci; bir kâğıt şeridinin, uzunluğuna paralel yönde yük uygulandığında kopmadan önce dayanabileceği birim genişlik başına düşen maksimum kuvvet olarak ifade edilmektedir (Levlin ve Söderhjelm, 1999). Bir başka deyişle, kâğıdın kendi ağırlığı (gramajı) etkisiyle kopması olarak da tanımlanabilmektedir (Tank, 1998). Kopma indisi ise gramajın kopma direncine bölünmesi ile elde edilmektedir. Bir kâğıdın kopma direnci; lif direncine, liflerin arasındaki bağın kapasitesine, kâğıdın yönüne ve nemine bağlı olarak değişim göstermektedir (Eroğlu ve Usta Cilt-2, 2004; Holik, 2006).

2.6.1.2. Patlama direnci

Patlama direnci; dairesel bir çerçevenin içerisinde gerilmiş olan kâğıt numunesinin bulunduğu alanın giderek artan basınçlara maruz kalması sonunda patlaması olarak ifade edilmektedir. Patlama direnci; liflerin arasındaki bağların yapısından kaynaklanan direncine bağlı olmaktadır. Patlama indisi, farklı gramajlara sahip kâğıtları karşılaştırmak için patlama direncinin kâğıdın gramajına bölünmesiyle elde edilmektedir (Tank, 1998; Holik, 2006; Eroğlu ve Usta Cilt-2, 2004).

2.6.1.3. Yırtılma direnci

Kâğıdın bir noktasından başlatılan yırtılmanın belli bir mesafede kâğıdın yüzeyine uygulanan dik bir kuvvetle yırtılmasının ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Yırtılma direnci değeri, kâğıdın yapısal özellikleri ve kâğıt ağının içerisindeki liflerin aralarındaki enerji dağılımına ilişkin bir özellik olmaktadır (Levlin ve Söderhjelm, 1999; Tank, 1998; Atik, 1999). Yırtılma direnci, lif uzunluğu ile liflerin arasındaki bağlar için önemli olmaktadır. Lif uzunluğu arttıkça yırtılma direnci de artmaktadır. Uzun liflere uygulanan gerilme ve enerji geniş bir alana yayılırken, kısa liflerde küçük alanlara yayılmaktadır. Liflerin arasındaki bağlar arttıkça yırtılma artmakta ve sonra giderek azalmaktadır. Yırtılma indisi, çeşitli gramajlardaki kâğıtların yırtılma direncini karşılaştırmak için kâğıdın gramajına bölünmesiyle elde edilen bir değerdir (Eroğlu ve Usta Cilt-2, 2004; Engin ve diğerleri, (2021)).

2.6.1.4. Z-yönde çekme direnci

Kâğıt üç boyutlu bir yapıya sahip olduğundan Z-yönde çekme direnci, kâğıt düzlemine dik yöndeki (Z yönü) gerilme yüklemesine karşı direnme kabiliyetinin bir ölçümü olarak ifade edilmektedir. Z-yönde çekme direnci, kâğıdın iç bağlanma gücünü ölçen bir parametredir (Casey, 1961; Levlin ve Söderhjelm, 1999). Lif bağları, kağıdın son kullanımı da dahil birçok yönden etkileyen bir faktördür. Özellikle pigment kaplı kâğıtlar ile baskı kâğıtlarında önemli olmaktadır. Z-yönde çekme direnci, lif direncinden ve lif uzunluğundan etkilenmesine rağmen, çok az bir katkı ile neredeyse tamamen lifin bağlanma gücüne bağlıdır. Safihadaki kırıntı liflerin varlığından da büyük ölçüde etkilenmektedir (Casey, 1961). Z-yönünde mukavemet aşıldıktan sonra, kâğıdın yapısında bir kırılma meydana gelir ancak bu kırılma yüzeyinde olmaz. Bu nedenle Z-yönde çekme direnci, kâğıdın yüzey mukavemetine veya tüylenme eğilimine eşdeğer değildir. Kâğıt ve karton; ofset baskı, oluklama, katlama ve plastik kaplama gibi dönüştürme işlemleriyle Z yönde yüklenmektedir (Casey, 1961; Levlin ve Söderhjelm, 1999; Holik, 2006).

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda liflerin bağlanması ile yakından ilişkili olan patlama ve kopma dirençleri düşüş göstermektedir. Hornifikasyon olayı gerçekleşmişse; kopma, patlama, katlanma dirençleri ile yoğunluğu primer liften yapılan kâğıtlara göre oldukça düşük olmaktadır. Bu güç kayıpları, ya ara lif bağlarının mukavemetinde ya da sayılarında bağlanma potansiyelindeki bir kaybın sonucu olabilmektedir (Wistara ve Young, 1999; Bajpai, 2014; Üner ve Şahin, 2004; Nazhad, 2005).

2.6.2. Optik Özellikler

Optik özellikler, kâğıdın kullanım alanına göre bazen diğer fiziksel özelliklerinden daha önemli olarak ön plana çıkabilmektedir. Kâğıdın görünümü, üzerine gelen ışığın algılanması ile ilgili olmaktadır (Atik, 2005; Karahan, 2017). Kâğıdın üzerine düşürülen ışık doğrudan yansıyabilmekte, direkt kâğıdın arkasına geçmekte, dağılarak yansımakta (dağınık yansıma) ya da bir kısmı absorbe edilerek ısı enerjisine dönüştürülmektedir (Levlin ve Söderhjelm, 1999; Atik, 2005; Karahan, 2017).

2.6.2.1. Parlaklık

Parlaklık; kâğıtlardan gelen ışığın spektrumdaki etkin olan 457 nm dalga boyunda (görünür ışık) ve yaklaşık 44 nm bant genişliğinde mavi reflektans ile yansıtılmasının bir ölçümü olarak tanımlanmaktadır (Casey 1961; Atik, 2005). İki ana ölçüm türü yaygındır. TAPPI parlaklığı (T 452), kâğıdın gözlem açısına göre 45°lik sabit bir açıyla aydınlatılmasıdır. ISO Parlaklık (R457), yüzeye normal olarak yansıyan ışığı algılayan dağınık aydınlatma yoluyla tespit edilmektedir (Casey, 1961; Levlin ve Söderhjelm, 1999; Atik, 2005; Hubbe ve diğerleri, 2008). Parlaklık, kâğıt hamurlarının sarılığının giderilmesinde ağartmanın etkinliğini ölçmek için tasarlanmıştır (Casey 1961; Levlin ve Söderhjelm, 1999; Atik, 2005).

2.6.2.2. Beyazlık

Beyazlık, beyaz ışığın tüm dalga boylarında (380-780 nm) ve tam yansımasını ifade eden görsel bir algılamadır (Casey 1961; Atik, 2005). Beyazlık izlenimi, algılanan açıklık ve renk tonundan oluşmaktadır. Parlaklık, bazen beyazlık ölçüsü olarak kullanılmakta çünkü göz genellikle yüksek parlaklığa sahip kâğıdı sarı olmadığı için beyaz olarak algılamaktadır (Casey 1961). Kâğıdın rengini tamamlayıcı bir boya ilave edilerek beyazlığın arttırılması mümkündür; kâğıdın grileşerek daha beyaz görünmesi sağlamaktadır. Hamurun her zaman sarı bir tonu (tint) olduğundan, kâğıda eklenecek tamamlayıcı renkler mavi ve kırmızıdır (Casey 1961; Clark, 1985; Levlin ve Söderhjelm, 1999).

2.6.2.3. Floresans

Floresans, bir madde belirli bir dalga boyundaki veya dalga boyları grubundaki radyasyonu emdiğinde ve ardından farklı dalga boylarında fotonlar yaydığında meydana gelmektedir (Levlin ve Söderhjelm, 1999). Floresans; beyaz kâğıdın üretiminde optik beyazlatıcılar ya da floresans beyazlatıcı ajanları, beyazlığın arttırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Optik parlatıcı maddeler (OBA) olarak da bilinen floresans beyazlatıcı maddeler (FWA), UV (ultraviyole) bölgesindeki yüksek enerjiyi emen ve yüksek dalga boyunda fotonlar yayan bileşiklerdir (Levlin ve Söderhjelm, 1999; Atik, 2005). Bu bileşikler,

UV aralığın içindeki enerjiyi emmekte ve 430–470 nm'de mavi spektrumun içinde yeniden yayılmaktadır (Casey, 1961; Levlin ve Söderhjelm, 1999; Hubbe ve diğerleri, 2008; Ek ve diğerleri, 2009). Mavi spektrumdaki yansıma faktörünün (parlaklık faktörü) bu artışı, malzemenin beyazlığında da bir artış olarak gözlemlenmektedir (Casey, 1961).

2.6.2.4. CIE L a* b* Değerleri*

Renk ve renk farklılıklarının algısal deneyimini daha iyi yansıtan ve kâğıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılan renk sistemi, CIELab'dır (Levlin ve Söderhjelm, 1999; Hubbe ve diğerleri, 2008; Ek ve diğerleri, 2009). L* parametresi "aydınlık, parlaklık" olarak adlandırılmakta, değeri 0 olduğunda siyah rengi, 100 olduğunda da beyaz rengi tanımlamaktadır. Kırmızı/yeşil eksenindeki renk tonunun ölçüsü a* değeri ile ifade edilmektedir. Negatif olması yeşil rengi, pozitif olması ise kırmızı rengi vermektedir. Sarı/mavi eksenindeki tonun ölçüsüne karşılık gelen b* değeridir. Negatif olduğunda mavi rengi, pozitif olduğunda sarı rengi ifade etmektedir. Rengin doygunluğunu a* ve b* nin mutlak değerleri temsil etmektedir (Levlin ve Söderhjelm, 1999; Hubbe ve diğerleri, 2008). Güçlü doygunluğa sahip spektral renklerin, a ve b için mutlak değerleri 80-90'dır. Büyük bir değer, daha güçlü ve doygun bir renk anlamına gelmektedir (Levlin ve Söderhjelm, 1999).

Geri dönüştürülen kâğıtlarda kırıntı lifler fazla olduğundan parlaklık ve beyazlık azalmakta, opaklık artmaktadır. Parlaklık değeri, atık kâğıt lif içeriği, mürekkep bileşimi ya da mürekkep giderme etkinliği gibi fabrika içindeki işlemlerin kontrolü ve makinelerin performansının belirlenmesi için kullanılan bir parametredir (Kırcı, 2003; Şahin, 2014). Kâğıt hamurunun içerisindeki küçük mürekkep parçacıkları parlaklığı azaltmakta ve birincil kâğıtlara göre kalite farklılıkları düşük olmaktadır. 50 μm'den küçük mürekkep parçacıkları insan gözü tarafından tek tek çözülememekte, ancak bunların varlığı parlaklığı düşürmektedir. 50 μm'nin üzerinde mürekkep parçacıkları benek olarak görünmektedir (Bajpai, 2014). Ağartma, parlaklık düşüşünü telafi edebilir, ancak yüksek parlaklık seviyelerinin elde edilmesi zor olmaktadır (Göttsching ve Pakarinen, 2000; Üner ve Şahin, 2004).

2.6.3. Kül içeriği

Kâğıt ve kartonların karakterizasyonunu belirleyen bir parametre olan kül; liften, dolguda kullanılan pigmentlerden, sizing ajanlarından, yüzey işleminde (kaplama) kullanılan pigmentlerden ve kâğıt harmanında kullanılmışsa atık kâğıttan elde edilmektedir (Casey, 1980). Atık kâğıtta lifin dışında dolgu maddeleri ve diğer katkı maddeleri de bulunmaktadır. Kül miktarı, atık kâğıtların kalitesine göre değişiklik göstermektedir (Kırcı, 2003).

Bazı kâğıtların kül miktarları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Bazı kâğıt türlerinde kül miktarları (%), (Casey, 1980).

Kâğıt Türleri	Kül Miktarı (%)
Yüzey işlemi uygulanmamış kâğıt	2-5
Dolgulu ya da pigment kaplı kâğıt	5
Baskı kâğıdı	15-25
Kitap kâğıdı (ofset)	8-15
Pigment kaplı kâğıt	20-45
Yazı kâğıdı	2-6

2.6.4. Kirlilikler

Özgül ağırlığı düşük ve 0,04 mm^2 alandan büyük olan parçacıklar kir olarak tanımlanmaktadır (Levlin ve Söderhjelm, 1999; Şahin, 2014). Geri dönüştürülmüş kâğıtların farklı sınıflarda ayırt edilmesini sağlayan özelliklerden biri, katkı maddelerinin ve bunların üretiminde kullanılan lif dışı malzemelerin doğasıdır. Bu katkı maddeleri, üretim sırasında kâğıdın içine veya üzerine yerleştirilmekte ya da kullanıcı için tasarlanmış diğer işlemler sırasında kâğıt ürünlerine uygulanmaktadır. Bu malzemeler geri dönüşüm sırasında kirlilik olarak muamele görmektedir, çünkü geri dönüşüm sürecine müdahale etmekte ve genellikle çıkarılmaları zor olmaktadır. En inatçı kirliliklerden bazıları, son birkaç yılda geliştirilen organik bileşiklerdir. Genel olarak, selülozik olmayan malzemeler, geri kazanılan kâğıdın toplam ağırlığının %1-50'sini oluşturmaktadır (Balos ve Patterson, 1993). Başlıca selülozik olmayan lif dışı kirlilikler şunları içerir:

- Dolgu Maddeleri: Kil, titanyum dioksit, kalsiyum karbonat ve talk
- Reçine, doğal reçineler ve mum boyutu
- Nişasta ve sakız
- Boyalar ve pigmentler
- Mürekkepler
- Sıcakta eriyenler, plastik kaplamalar ve bitüm
- Strafor (katı köpük) ve işlenmiş bantlar
- Ağır malzemeler

Kirlilikler, ikincil liften elde edilen kâğıtlar ve birincil lif kaynakları arasındaki ilişkinin incelenmesi ile değerlendirilmektedir. Genellikle, geri dönüştürülmüş kâğıt, birincil kâğıtlara

benzer veya daha düşük kalitede bir alt sınıfla tanımlanmaktadır. İkincil lif seçimi, kısmen geri dönüştürülmüş kâğıtlarda bulunan kirlilik maddeleriyle katkı maddelerinin türüne ve miktarına bağlı olarak ayarlanmaktadır (Balos ve Patterson, 1993).

2.6.5. Dolgu Maddeleri

Dolgu maddeleri; çok ince tane yapısına sahip, beyazlığı % 75-98 arasında, kâğıdın yüzey düzgünlüğü, opaklığı, yumuşaklığı, mürekkep emilimi gibi özelliklerini iyileştiren maddelerdir (Eroğlu ve Usta-Cilt 1, 2004; Eroğlu, 1985; Erkan ve Malayoğlu, 2001). Kâğıdın cinsine göre değişiklik gösteren dolgu maddesi yaklaşık olarak % 25 oranına kadar katılmaktadır (Erkan ve Malayoğlu, 2001). Kâğıt endüstrisinde kullanılan başlıca dolgu maddeleri; kaolin, kalsiyum karbonat, titanyum dioksit, baryum sülfat ve talktır (Gullichsen ve Paulapuro, 2000; Eroğlu ve Usta-Cilt 1, 2004; Eroğlu, 1985; Laufmann, 2006; Erkan ve Malayoğlu, 2001).

Dolgu maddeleri; çaplarına ve şekillerine göre değişiklik gösterebilen, genellikle kristal yapılı malzemelerdir. Hegzagonal, romboedrik, monoklinik, iğne vb. şekillere sahiptirler. Tanelerin büyüklükleri; kâğıdın opaklığı, beyazlığı ve parlaklığı üzerinde etkili olmaktadır. Tane büyüklüğü azalırsa opaklık, parlaklık ve beyazlık artmakta, pigmentler arasındaki boşluklar da küçülmektedir. Bu durum mürekkep emilimi azalmasına ve mürekkebin yüzeyde kalmasına ve baskının daha parlak olmasını sağlayacaktır (Eroğlu ve Usta Cilt-1, 2004; Eroğlu, 1985).

Kâğıt ağının optik özelliklerini geliştirmek için kâğıt üretim sürecinde hem beyaz hem de renkli pigmentler eklenebilir. En yaygın renkli pigmentler inorganik metalik oksitler ile renkli organik bileşiklerdir. Pigmentlerin çoğu, yıkama veya yüzdürme olan mürekkep giderme işlemleriyle uzaklaştırılabilmektedir (Balos ve Patterson, 1993).

2.7. ATIK KÂĞITLARIN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMESİNDE KULLANILAN SINIFLANDIRMA SİSTEMLERİ

Geri dönüştürülmüş ürünlerin ulusal standartlara uygun olarak pazarlanmasına ve dağıtılmasına, alıcılar ve satıcılar açısından ihtiyaç duyulmaktadır. Ulusal standartların olumlu ya da olumsuz yönleri konusunda çeşitli görüşler mevcuttur. Geri dönüştürülmüş kâğıtların üreticileri ve alıcıları, çoğu zaman birbirleriyle çelişen pek çok gereksinim yerine tek bir standardın karşılanması konusunda da endişeli olmaktadırlar. Bazıları, ulusal standartların atık

kâğıt toplama ve işleme ekonomisinin iyileştirilmesine yardımcı olabileceğine inanmaktadır (Usherson, 1992).

Atık kâğıt sınıflandırılmasında evrensel terminolojik bir sistem bulunmadığı için geri dönüştürülmüş kâğıtların sınıflarını karşılaştırmak neredeyse imkansız olmaktadır. Aynı terimin bölgelere göre farklı anlamları vardır ya da farklı terimler aynı anlama gelmektedir. Atık kâğıt alıcıları ve tedarikçilerinin aynı tanımları kullanarak anlaşabilmeleri önem taşımaktadır. ISRI, CEPI ve ACOR olmak üzere ülkelerin ve şirketlerin geri dönüştürülmüş kâğıtları farklı şekilde sınıflandırdıkları yönergeler mevcuttur (URL 1). Amerika'da PS-2009 standardında 48+35 özellikli grup bulunmaktadır. Japonya'da PRPC, 20 sınıf ve 7 istatistik gruba sahip olan standart kullanılmaktadır. Rusya'da Gost, Avustralya'da AuRPS (ACOR), Güney Afrika'da PRASA ve bireysel şirketlerin oluşturdukları standartlar kullanılmaktadır. EN 643 (CEPI) ise Avrupa'da yaygın olarak kullanılan bir sınıflandırma sistemidir. EN 643 (2014) standardında atık kâğıtların tanımlanması, sınıflandırılması adına kullanılmayan materyaller ve lif dışı bileşenlerin belirlenmesini sağlayan bir sistem vardır. Bu tanımlamanın ardından atık kâğıtlar 5 temel gruba ayrılmaktadır (Göttsching ve Pakarinen, 2000; EN 643, 2014; Ervasti ve Kauranen, 2014).

1.Grup Düşük kaliteliler

2.Grup Orta kaliteliler

3.Grup Yüksek kaliteliler

4.Grup Kraft kaliteliler

5.Grup Özel kaliteliler

CEPI'nin oluşturduğu bu liste diğer standartlara göre daha kolay bir kullanım sağlamaktadır. Daha fazla kâğıdın geri dönüştürülmesini mümkün kılmakta, geri dönüştürülmüş kâğıdın kalitesini arttırmaktadır (URL 2).

2.8. KÂĞIT TÜRLERİ

Tez kapsamında, SKSV ve Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş.'nin EN 643 standardı çerçevesinde Türkiye versiyonu olarak düzenlenen atık kağıt ve kartonun hammadde sınıflandırmasına göre belirlenen atık kâğıt türleri; 1.hamur kâğıtlar (yüzey işlemi görmemiş kâğıtları içeren), yazı ve baskı kâğıtları, kuşeli kâğıtları (yüzey işlemi görmüş kâğıtları içeren),

gazete kâğıdı, gri kroma karton, oluklu mukavva ve kâğıtları olmak üzere belli başlı grupları içermektedir.

2.8.1. 1.Hamur Kâğıtlar

Tutkalsız, baskısız, kaplanmamış (yüzey işlemi görmemiş) kâğıtları içeren ve çoğunluğu kimyasal hamurdan meydana gelen kâğıtlardır. İçerisindeki mekanik hamur lifleri %5'i geçmemelidir. Mekanik hamur olmadığı veya çok az olduğu için sararma olmamakta (lignin uzaklaştırılmış) ve yüksek mukavemete sahip olmaktadırlar (EN 643, 2014; Tillman, 2006). 1.hamur kâğıtlar, yazı kâğıtları olarak da adlandırılabilmekte ve yüzey işlemi görmemişlerdir (Paulapuro, 2000; Ülgen ve diğerleri, 2008). Çeşitli seviyelerde mineral dolgu ve bitirme işlemlerinden kalenderleme, sizing gibi bir dizi işlem uygulanabilmektedir. Baskı işlemleri yapılmak istenirse, kâğıt makinesi üzerinde doğrudan gerçekleştirilen sizing ya da süper kalenderleme işlemi uygulanabilmektedir (Tillman, 2006; Ülgen ve diğerleri, 2008). Ofis kâğıtları, mektup kâğıtları, fotokopi, formlar gibi çeşitli dokümanlardan oluşan kâğıtları içermektedir (Ülgen ve diğerleri, 2008; Paulapuro, 2000; CEPI, 2021).

2.8.2. Yazı ve Baskı Kâğıtları

Yazı kâğıtları parlak, doğal beyaz renkte, bazıları filigranlı, farklı doku ve yüzeyleri olan kâğıtlardır. Süper kalenderleme işlemi uygulanmaktadır. Beyaz renk dışında çeşitli renkleri de olabilen bu kâğıt grubunun mürekkeple yazılması adına yüzey tutkallamasının iyi olması gerekmektedir (Ülgen ve diğerleri, 2008; Tank, 1998; Tillman, 2006; Paulapuro, 2000). Grafik tasarım için görsel olarak dikkat çeken bir yüzeye sahip olabilmektedirler (Ülgen ve diğerleri, 2008). İçerisinde 1.hamur kâğıtlar gibi yüzey işlemi görmemiş kâğıtlar da bulunmaktadır. Kitaplar, dergiler, menüler, bildiriler, bono ve posta kâğıtları, zarflar, reklam broşürleri, yazım kâğıtları, çizim kâğıtları, dokümanlar, harita kâğıtları vb. çok çeşitli kâğıtları içerisinde barındıran bir gruptur (Ülgen ve diğerleri, 2008; Tank, 1998; Tillman, 2006; Paulapuro, 2000).

2.8.3. Kuşeli Kâğıt

Kimyasal hamur liflerinden (% 90) üretilmiş olan baz kağıdın bir ya da her iki tarafına uygulanan yüzey işlemi sonucunda elde edilen kâğıtları içermektedir. Yüzey işlemi kaolin, kalsiyum karbonat gibi mineraller ile gerçekleştirilmektedir. Kâğıtlar, süper kalenderleme işlemine tabi tutulmaktadır (CEPI, 2021; Schaffrath ve Tillman, 2013; Paulapuro, 2000). Mat ya da parlak yüzeylere sahip olabilmektedir. En iyi sınıfı temsil eden kâğıtlar diğerlerinden daha

parlak olarak üretilmektedir. Mat yüzeye sahip kuşe kâğıtları, mürekkebin iyi tutulması, mürekkebin yayılmasının iyi bir şekilde olmasının istendiği yerlerde kullanılabilmektedir (Ülgen ve diğerleri, 2008). Dergiler, kataloglar, dergi kapakları, kitaplar, sanat kâğıtları gibi çeşitli alandaki kâğıtları içermektedir (Ülgen ve diğerleri, 2008; Schaffrath ve Tillman, 2013).

2.8.4. Gazete Kâğıdı

Büyük bir kısmı mekanik kâğıt hamuru iken bir kısmı da kimyasal kâğıt hamurundan oluşmaktadır (% 20-30). İçerisinde geri dönüşümlü lifleri de bulundurabilmektedir. Dolgu maddesi ya vardır ya da çok az bir miktarda konulmaktadır. Gramajları çeşitlilik göstermekte ve çoğunlukla 40-55 g/m^2 aralığında olmaktadır. Ancak 65 g/m^2 gibi yüksek gramajlara çıkanlar da bulunmaktadır (Tank, 1998; Paulapuro, 2000; Tillman, 2006) . Mürekkebin nüfuzunun hızlı olabilmesini ve emiciliği sağlamak için gazete kâğıdının yüzeyine işlem yapılmamaktadır. Renkli gazetelerde kullanılacak olan kaliteli gazete kâğıdının üretiminde daha sağlam bir doku elde etmek için yüzey işlemi uygulanabilmektedir (Ülgen ve diğerleri, 2008).

2.8.5. Karton

Yüksek gramajlı, kalın, kâğıda göre daha sert olan ve çoğunlukla ambalaj sektöründe kullanılan kâğıt ürünlerini içeren bir sınıftır. Gramajları 150-400 g/m^2 arasında değişim göstermektedir (Eroğlu ve Usta-Cilt 1, 2004; Ülgen ve diğerleri, 2008; Gül, 2001; Schaffrath ve Tillman, 2013). Bir karton; tek ya da çoklu lif tabakasından oluşabilmekte, yüzey işlemli (kaplama) veya yüzey işlemsiz (kaplamasız) olabilmektedir. Optimum bir baskı elde etmek için kartonda genellikle pigment kaplama bulunmaktadır. Birincil veya ikincil lifler kullanılarak yapılmakta ve katlanma özellikleri iyi olmaktadır. Ağartılmamış karton, ağartılmış karton, katlanır karton olarak ayrılan türleri vardır (Paulapuro, 2000; Savolainen, 1998; Casey, 1960; CEPI, 2021). İkincil liflerden elde edilen gri renkte olan kartona gri karton denilmekte; tahıl, kraker ve sabun kutularında kullanılmaktadır. Geri dönüştürmede kullanılan atık karton ambalajlar; karton kutulara ve oluklu mukavvaya dönüştürülmektedir (Ülgen ve diğerleri, 2008; Gül, 2001).

2.8.6. Oluklu Mukavva ve Kâğıtları

Kâğıt endüstrisinin sürekli gelişmekte olan bir kısmını temsil etmekte, çevre için ekolojik olarak istenen cevapları verebilen bir malzeme olduğundan kullanımı gün geçtikçe artmakta ve genellikle ambalaj sektöründe kullanım bulmaktadır (Savolainen, 1998; Eroğlu ve Usta-Cilt 2, 2004). Pandemi döneminde insanların e-ticarete yönelmesi ve alışverişlerde oluklu

mukavvanın sağlam, dayanıklı ve ezilmelere karşı dirençli olması sebebiyle kullanımının daha da arttığı söylenebilmektedir (AGED, 2022). Oluklu mukavva, bir ya da daha fazla oluklu tabakanın bir araya gelerek taşıyıcı yüzeyler (Kraft liner, test liner) ile kaplanması sonucunda meydana gelen bir üründür. Oluklu mukavvanın oluklu kâğıdının gramajı 127-176 g/m^2 iken, kalınlığı 2,29-3,05 mm arasında değişim göstermektedir. Taşıyıcı yüzeylerin (test liner, Kraft liner) gramajı ise 127-439 g/m^2 olurken, kalınlığı 2,03-7,11 mm arasında değişmektedir (Tank, 1998; Eroğlu ve Usta-Cilt 2, 2004).

Oluklu mukavvalar yapılarına göre; tek yüzlü taşıyıcı yüzey (bir oluklu, bir taşıyıcı yüzey), tek katlı oluklu (bir oluklu, iki taşıyıcı yüzey), çift katlı oluklu (iki oluklu, üç taşıyıcı yüzey) ve üç katlı oluklu (üç oluklu, dört taşıyıcı yüzey) olarak ayrılmaktadır (Savolainen, 1998; Eroğlu ve Usta-Cilt 2, 2004; Kaushal ve diğerleri, 2015). Dalga tiplerine (oluk profilleri) göre de sınıflandırılmaktadır. Dalga tiplerinin özelliği, oluklu mukavvadaki oluğun çekme oranını belirlemektedir. En yaygın dalga tipleri; A, B, C, E olmakta; ayrıca K, F gibi dalga tipleri de bulunmaktadır. A, E ve K özel amaçlar için kullanılmaktadır (Savolainen, 1998; Kaushal ve diğerleri, 2015). Oluklu mukavvanın taşıyıcı yüzeyleri Kraft liner ve test liner olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kraft liner, en az %80'i iğne yapraklı ağaç liflerinden oluşan ve sülfat yöntemiyle üretilen bir levhadır (Savolainen, 1998; Paulapuro, 2000; Tillman, 2006). Test liner ise, geri dönüştürülmüş lif içeriği fazla olan kâğıttır (Savolainen, 1998; Paulapuro, 2000). Oluklu mukavvanın ara katlarını oluşturan kâğıtlar da yarı kimyasal oluk ve Şirenz (Wellenstoff) olarak sınıflandırılmaktadır. Yarı kimyasal oluk, %65'i yarı kimyasal hamurdan oluşan ve yapraklı ağaç hamurunu içeren oluklu kattır. Şirenz (Wellenstoff) ise tümü geri dönüştürülmüş liflerden oluşan oluklu kattır (Savolainen, 1998; Eroğlu ve Usta-Cilt 2, 2004).

Oluklu mukavvanın koruma, depolama, saklama gibi görevleri olduğu için basınca, darbelere ve rutubete karşı dayanıklı olmalıdır (Eroğlu ve Usta-Cilt 2, 2004; Tank, 1998).

3. YÖNTEM

3.1. MATERYAL

Bu çalışma kapsamında; SKSV ve Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş.'nin EN 643 standardı çerçevesinde Türkiye versiyonu olarak düzenlenmiş atık kağıt ve kartonun hammadde sınıflandırması esas alınmıştır. Bu çerçevede yaygın olarak kullanılan bazı hammaddeler Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Bu hammaddelerin geri dönüştürülmüş kâğıtları da Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş.'nin laboratuvarları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hammaddelerden 9 örnek, referans olarak da okaliptüs selülozu belirlenmiştir. Ürünlerden 10 adet elde edilmiş, referans olarak okaliptüs kâğıdı yapılmıştır. Beyaz kâğıtların kendi aralarında değerlendirilebilmesi için piyasadan bir A4 kâğıt referans olarak seçilmiştir. Tablo 3.1'de hammadde ve ürünlerin tanımlanması yapılmıştır.

Tablo 3.1: Atık Kâğıtlar (Hammadde) ve Geri dönüştürülmüş kâğıtların (Ürünler) tanımlanması

Atık kâğıtlar (Hammadde)		**Geri dönüştürülmüş kâğıtlar (Ürünler)**	
H0	Okaliptüs selülozu	**U0**	Okaliptüs selülozundan elde edilen saf okaliptüs kâğıdı
H1	1.hamur extra (%100)	**U1**	H1'in geri dönüşümünden elde edilen kâğıttır.
H2	1.hamur 3.kalite (20/100)-Yayın ve yazım kâğıdı kırpıntısı	**U2**	H2 (%80) ve H4'ün (%20) bir arada kullanılarak geri dönüşümüyle elde edilen kâğıttır.
H3	1.hamur 1.kalite (10/100)- Kuşesiz, tutkallı, 1.hamur yazı baskı kâğıdı	**U3**	H3 (%90) ve H4'ün (%10) beraber kullanılarak geri dönüşümü yapılan kâğıttır.
H4	Kuşeli yazı baskı kâğıdı (100/100)	**U4**	H4'ün geri dönüşümü yapılarak elde edilen kâğıttır.
H5	İade gazeteler	**U5**	H5'in geri dönüşümünden elde edilen kâğıttır.
H6	Gri kroma karton (0/100)	**U6**	H6'nın geri dönüşümünden elde edilmiş kâğıttır.
H7	Oluklu fabrika kırpıntısı (100/100)	**U7**	H7'nin geri dönüşümüyle elde edilen kâğıttır.
H8	Sanayi oluklusu (100/100)	**U8**	H8'in geri dönüşümünden elde edilen kâğıttır.
H9	Toplama oluklu	**U9**	H9'un (%70) ve H5, H3 ile H1'den oluşan diğer kâğıtların (%30) bir araya gelerek geri dönüşümü yapılmış kâğıttır.
		U10	H9'un (%90); H5, H3 ve H1'den oluşan hammaddelerin (%10) bir araya gelerek geri dönüştürülmesiyle elde edilmiş kâğıttır.
Referans A4 Kâğıdı		**R0**	Piyasada kullanılan ve iyi özelliklere sahip A4 kâğıdı

3.1.1. Atık Kâğıtlar (Hammaddeler)

Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilen atık kağıtlar (hammaddeler) Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Temin edilen atık kağıt (hammaddeler)

(**(a)**-H1, **(b)**-H2, **(c)**-H3, **(d)**-H4, **(e)**-H5, **(f)**-H6, **(g)**-H7, **(h)**-H8, **(i)**-H9)

3.2. METOT

3.2.1. Kâğıt Yapımı

Temin edilen atık kâğıtların geri dönüşümü Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş.'de gerçekleştirilmiştir. Referans olarak belirlenen hammadde okaliptüs selülozunun geri dönüşümüyle elde edilen okaliptüs kâğıdı ise İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa, Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi, Sekka Laboratuvarında yapılmıştır.

Disintegratörde kâğıt hamurunun parçalanması, liflerin yapısına mümkün olduğu kadar az zarar vererek lifleri mekanik bir işlemle lif yığınından tek tek ayırmayı ve homojen bir süspansiyon elde etmeyi sağlamaktadır (Levlin ve Söderhjelm, 1999). Atık kâğıtlar, laboratuvar tipi disintegratörde ISO 5263-1 (kimyasal kâğıt hamuru) ve ISO 5263-2 (mekanik kâğıt hamuru) standardına göre 2 L su ile parçalanmıştır.

Laboratuvarda en çok kullanılan dövme yöntemlerinden biri olan PFI, her ikisi de aynı yönde fakat farklı hızlarda dönen bir silindir çubuk ile düz bir dövme yuvası arasında gerçekleşmektedir. Dövme enerjisinin ana kısmı kâğıt hamuruna kenarlardan değil, çubuğun yüzeylerinden geçmektedir. PFI ile dövme işleminin bir avantajı, tek bir vuruşta az miktarda hamuru kullanmasıdır (Levlin ve Söderhjelm, 1999; Kerekes, 2005). Okaliptüs selülozuna uygulanan dövme işlemi ISO 5264-2 standardına göre PFI ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2:PFI kâğıt hamuru dövme makinesi (Sekka Laboratuvarı)

Dövme işleminin kontrolü için yaygın olarak Schopper Riegler derecesi kullanılmaktadır. ISO 5267-1 standardına göre tespit edilmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların yapımı Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş. laboratuvarlarında Rapid Köthen kâğıt yapma cihazında ISO 5269-2 standardına göre gerçekleştirilmiş ve cihaz Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3: Laboratuvar tipi Rapid Köthen kâğıt yapma cihazı (Halkalı Kağıt Karton San. Ve Tic. A.Ş. laboratuvarları)

Kâğıtların direnç ve optik testlerine hazırlamak amacıyla TS 636 EN 20187 (ISO 187) standardına göre, 23 °C (±1) ve % 50 (±2) bağıl nem koşullarında 24 saat süreyle şartlandırma odalarında bekletilmiştir.

3.2.2. Kül Tayini

Atık kâğıtlar ile geri dönüştürülmüş kâğıtlarda, kül ve elek üstü kül tayini, Muffle fırında TAPPI T 211 standardına göre tespit edilmiş ve 3.1'deki formüle göre belirlenmiştir.

$$\text{Kül Miktarı } (\%) = \frac{\text{Örneğin kül miktarı (g)}}{\text{Başlangıçtaki örneğin tam kuru ağırlığı}} \text{x}100 \qquad (3.1)$$

3.2.2.1. 900 °C'de Yakma

Geri dönüştürülmüş kâğıtlardan beyaz renkli olanlar TAPPI T 413 standardına göre 900°C'de Muffle fırında yakılarak kalsiyum karbonat miktarı tespit edilmiştir.

3.2.3. Hızlı Kuru Madde Oranı

Örneklerde kuru madde miktarının kontrolü, hızlı kuru madde ölçüm cihazı olan Precisa XM 50 nem tayin cihazı ile yapılmıştır. Örneklerden 0,1 g alınmış, işlem başlatılmış ve durduğu noktada kuru madde miktarı tespit edilmiştir.

3.2.4. Kırıntı Tayini

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda kırıntı tayini SCAN-CM 66:05 (ISO 10376:2011 ve TAPPI T 261 cm-10) standardına göre belirlenmiş olup 3.2'deki formül ile dolgu miktarı (uzaklaşan), 3.3'deki formül ile de lif kırıntısı (uzaklaşan) hesaplanmıştır. Kırıntı tayini; 200 meshlik geçemeyenler (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5) ve 200 meshlik elekten geçenler olmak üzere iki temel kısımdan oluşmaktadır.

Kül miktarı (genel) (%) = (1)

Kırıntı Miktarı (lif ve dolgu) (%) = (a)

Elek üstü kül miktarı (%) = (2)

Dolgu miktarı (uzaklaşan) (%) = (b)

$$(1) - (2) = (b) \tag{3.2}$$

$$(a) - (b) = \text{Lif kırıntısı (uzaklaşan) (\%)} \tag{3.3}$$



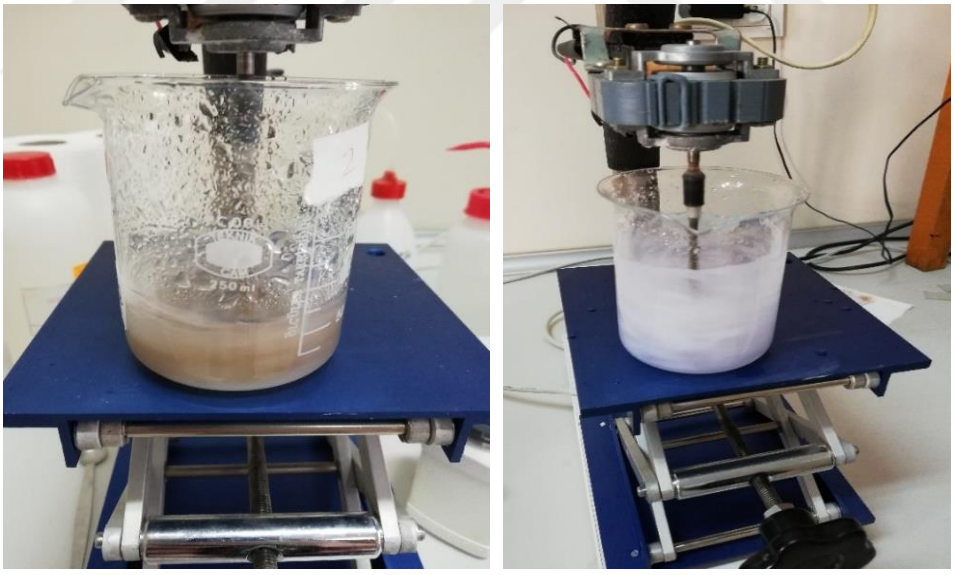
Şekil 3.4: Eleğin üzerinde kalanlar



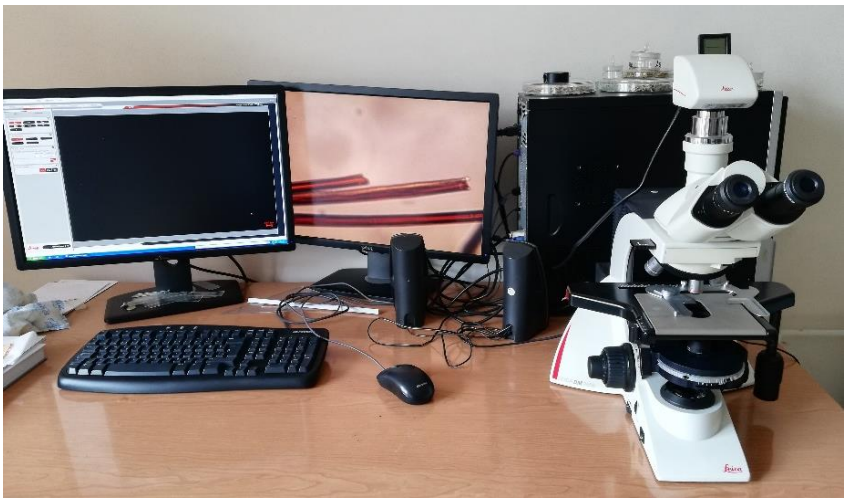
Şekil 3.5: Etüvde kurumaya bırakılan hammadde ve ürünler

3.2.5. Lif tanımlama

Hammadde ve ürünlerde TAPPI T 232 cm-01 standardına göre lif süspansiyonu hazırlanmıştır. 0,1 g kâğıt örneği, 50 ml deiyonize su ile karıştırıcı yardımıyla liflendirilmiş ve 100 ml'ye seyreltilmiştir (Şekil 3.6). Bu süspansiyondan alınan bir miktar ile slaytlar hazırlanmıştır. Leica DM 2500 mikroskobunda 4x, 10x ve 20x objektifleri kullanılarak liflerin morfolojik özelliklerinden; lif uzunluğu, lif genişliği ve çeper kalınlığı ölçülmüştür (Şekil 3.7).



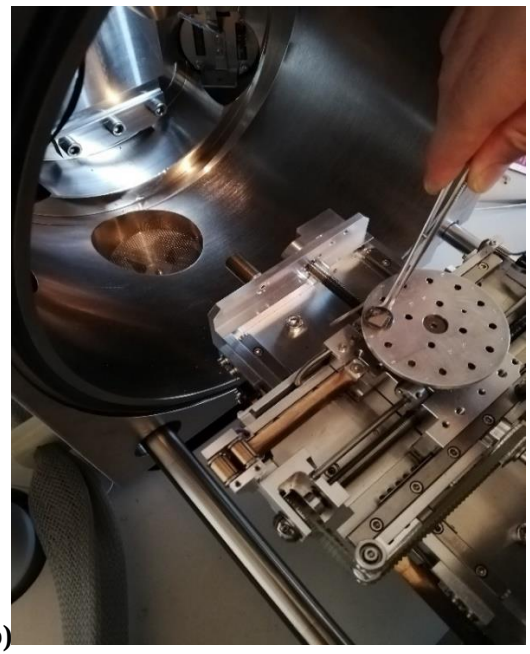
Şekil 3.6: Örneklerin karıştırıcı yardımıyla liflendirilmesi (Sekka Laboratuvarı)



Şekil 3.7: Leica DM 2500 mikroskobu

3.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda SEM görüntüleri, taramalı elektron mikroskobunda (FEI markalı QUANTA FEG 450 model) altın kaplamalı olarak İ.Ü-Cerrahpaşa Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında hizmet alımı ile çekimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.8'de SEM (a) ve örneklerin yerleştirilmesi (b) gösterilmiştir.

a)  **b)** 

Şekil 3.8: (a) Taramalı elektron mikroskobu, **(b)** örneklerin yerleştirilmesi

3.2.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR Analizi)

FTIR, numunelerin inorganik ve organik bileşiklerini tanımlamak için kullanılan analitik bir yöntemdir. Kızılötesi spektrum (IR); bir molekülün içindeki belirli kimyasal bağ kümelerinin titreşim frekanslarını ölçmekte, molekülün atom gruplarının veya fonksiyonel gruplarının kızılötesi ışığı emdiği dalga boylarını mikron (μm) veya dalga sayısı (cm^{-1}) cinsinden kaydetmektedir (Leclerc, 2000; Coates, 2000; Ebnesajjad, 2011). FTIR spektrum bantları, grup frekansları ve parmak izi frekansları olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Grup frekansları 1800 cm^{-1} in üzerinde görülmekte, küçük atom grupları ya da fonsiyonel grupların karakteristiğini ifade etmektedir. Grup frekansları, bir numunedeki fonsiyonel grupların belirlenmesinde yardımcı olmaktadır. Parmak izi frekansları ise, 1800 cm^{-1}in altında görülmekte ve numunedeki kimyasal bileşenlerin anlaşılmasında yardımcı olmaktadır (Engin ve diğerleri 2021).

İ.Ü-Cerrahpaşa Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Sekka laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 100 FTIR-ATR spektrofotometresi kullanılarak incelemeler gerçekleştirilmiştir. Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda gerçekleştirilen FTIR analizi 650-4000 cm^{-1} dalga boyları arasında ve 4 cm^{-1} çözünürlüğünde ölçülmüş, FTIR-ATR cihazı Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9: FTIR-ATR cihazı (Sekka Laboratuvarı)

3.2.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz veya termal gravimetrik analiz (TGA), sıcaklık artışı sonucunda malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin gözlemlendiği bir termal analiz yöntemidir (Sarfraz ve diğerleri, 2020). Malzemelerin termal stabilitesinin ölçümü için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemde, kontrollü bir dinamik atmosferde numunenin sıcaklık, zaman ve kütlesinin aynı anda ölçülmesine izin vermektedir (Ebnesajjad, 2011). TGA'da dW/dT olarak ifade edilen ağırlık kaybının hızı, sıcaklık veya sürenin fonksiyonunun kaydedilmesini sağlayan analiz DTG (diferansiyel termal gravimetre) olarak tanımlanmaktadır (De Blasio, 2019). DTG'nin kullanılmasındaki temel amaç, ağırlık kaybının en fazla hangi sıcaklıkta olduğunun görsel bir şekilde gözlemlenebilmesidir (Düz, 2022). TGA analizi hizmet alımı olarak İ.Ü-Cerrahpaşa Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde gerçekleştirildi. TGA'da hesaplamalar için kullanılan formül 3.4'te verilmiştir.

$$G\ (\%) = \frac{\Delta m}{mox100} \qquad \text{(Karakeçili, 2017)} \quad (3.4)$$

G (%) = İçerik yüzdesi

Δm = Kütle Kaybı

mo = ilk örneğin ağırlığı

3.2.9. Temel Özellikler

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda gramaj, kalınlık, yoğunluk ve hacimlilik olmak üzere temel özellikler belirlenmiştir.

3.2.9.1. Gramaj

Kâğıdın önemli özelliklerinden biri olan ve birim alandaki ağırlık olarak ifade edilen gramaj (birimi g/m^2), TS EN ISO 536 (2019) standardına göre gerçekleştirilmiştir.

3.2.9.2. Kalınlık

Kalınlık, TS EN ISO 534 (2011) Kâğıt ve karton Kalınlık, yoğunluk ve özgül hacim tayini standardına göre yapılmış olup Şekil 3.10'da gösterilen H.E, Messmer kâğıt mikrometresi kullanılmıştır.



Şekil 3.10: Kalınlık mikrometresi (Sekka Laboratuvarı)

3.2.9.3. Yoğunluk

Kâğıdın gramajının, kalınlığına bölünmesi ile elde edilen yoğunluk, TS EN ISO 534 (2011) Kâğıt ve karton kalınlık, yoğunluk ve özgül hacim tayini standardına göre gerçekleştirilmiştir. Birimi g/cm^3 olmaktadır.

3.2.9.4. Hacimlilik

Hacimlilik değeri, kâğıdın birim ağırlıktaki hacim miktarı olarak tanımlanmaktadır (Eroğlu ve Usta Cilt-2, 2004). Bu değer, liflerin ıslakken sıkıştırılabilmesi, bağlı olan liflerin yüzey alanı, ışığı dağıtma katsayısı ve kâğıt makinesindeki drenaj kabiliyeti hakkında fikir vermektedir. Hacimlilik; çok dövülmüş selülozda 1 cm^3/g, dövülmemiş selülozda 1,8 cm^3/g, orta derecede dövülmüş mekanik hamurda 2,5 cm^3/g ve mekanik hamurda 3,5 cm^3/g gibi değerler almaktadır. Hacimlilik; patlama ve kopma dirençleriyle ters orantılı, yırtılma direnci ile de doğru orantılıdır (Atik, 1999).

3.2.10. Direnç Özellikleri

Geri dönüştürülmüş kâğıtlara uygulanan direnç özellikleri; kopma, yırtılma, patlama ve Z yönde çekme direnci olarak tespit edilmiştir.

3.2.10.1. Kopma uzunluğu

Kopma uzunluğu Pendulum cihazında her bir örnekten en az 5 tane olmak üzere TAPPI T 404 standardına göre ölçülmüştür.

3.2.10.2. Yırtılma direnci

Yırtılma direnci için Elmendorf cihazı kullanılmış, her örnekten 2 ya da 3 adet kâğıt alınmış ve TAPPI T 414 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

3.2.10.3. Patlama direnci

Patlama direnci TAPPI T 403 standardına göre yapılmış ve Mullen cihazı kullanılmıştır.

3.2.10.4. Z yönde çekme direnci

Z yönde çekme direnci TAPPI T 541 standardına göre gerçekleştirilmiş ve kullanılan Zwick Universal test cihazı Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11: Zwick Universal test cihazı (Sekka Laboratuvarı)

3.2.11. Yüzey Özellikleri

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda hava geçirgenliği ve su tutma kapasitelerini tespit eden Klemm metodu ile Cobb testi belirlenmiştir.

3.2.11.1. Hava geçirgenliği

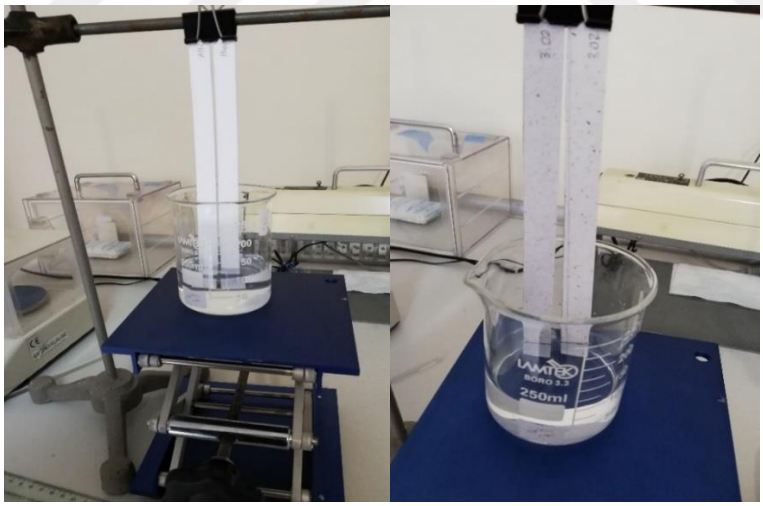
Hava geçirgenliği; belirli şartlar altında, birim zamandan birim alanda geçen havanın akışı olarak tanımlanmaktadır. Hava geçirgenliği Gurley cihazında (Şekil 3.12), TS ISO 5636-5 standardına göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12: Gurley test cihazı (Sekka Laboratuvarı)

3.2.11.2. Klemm Metodu

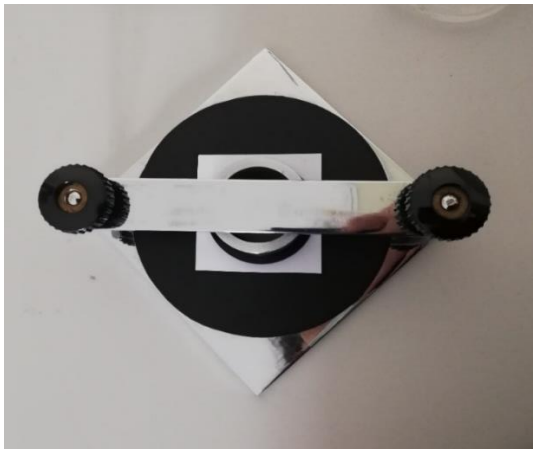
Kâğıt ve kartonlarda, su tutma kapasitesi kapilar-kılcal su yükselmesi esasına dayanan Klemm metodu ISO 8787 (1986) standardına göre yapılmıştır. Şekil 3.13'teki deney düzeneği kurularak paralel örneklerle çalışılmıştır.



Şekil 3.13: Klemm metodu düzeneği (Sekka Laboratuvarı)

3.2.11.3. Cobb$_{60}$ testi

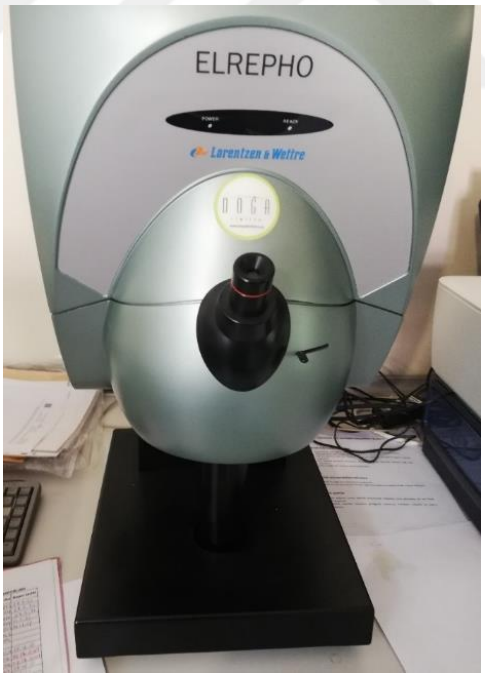
Cobb$_{60}$ değeri; ISO 535 standardına göre 1 m^{2}lik alanda belirtilen koşullar altında 60 saniyedeki su tutma kapasitesini ifade etmektedir. Deneyin düzeneği Şekil 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.14: Cobb test düzeneği

3.2.12. Optik Özellikler

Optik özellikler; iki farklı ışık kaynağına göre D65/10° dış mekan (gün ışığı) ve C/2° iç mekan (ofis ışıkları) olarak belirlenmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda hem D65/10° (sıcaklığı 6500°K) hem de C/2° (sıcaklığı 6770 ºK)'ye göre ayrı ayrı tespit edilen Parlaklık, floresans, beyazlık, tint, renk (CIE L*a*b*) ve sarılık değerleri Elrepho 3300 spektrofotometresinde ölçülmüştür. Cihaz Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



Şekil 3.15: Elrepho 3300 spektrofotometresi (Sekka Laboratuvarı)

3.2.12.1. Parlaklık

Parlaklık, C/2° için ISO 2470-1 ve D65/10° için ISO 2470-2 standardı uygulanmıştır.

3.2.12.2. CIE Beyazlık ve Tint

CIE beyazlık ve gölgesi olarak ifade edilen Tint değerleri için ayrı ayrı ölçümler alınmış, ISO 11475 (C/2°) ve ISO 11476 (D65/10°) standartlarına göre belirlenmiştir. Pozitif T değeri yeşil rengi, negatif T değeri ise kırmızı rengi tanımlamaktadır.

*3.2.12.3. CIE L*a*b**

CIE L*a*b* renk değerleri ISO 5631-1 (C/2°) ve ISO 5631-2 (D65/10°) standardına göre iki farklı ışık kaynağı dikkate alınarak ölçülmüştür.

3.2.12.4. Sarılık

Sarılık değeri, kâğıttan yansıyan sarı ışığın yüzdesini ifade etmektedir. ASTM E-313 (DIN 6167) standart yöntemine göre belirlenmiştir.

3.2.13. Kirlilik (leke) Tayini

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda kirlilik tayini dijital ortamda, ImageJ (Image Processing and Analysis in Java) programı ile gerçekleştirilmiştir. Kirlilikler; koyu renkli (siyah) bölge %80-100 (0-52), gri bölge %80-50 (52-128) ve %50-30 (128-180); açık renkli (beyaz) bölge %30-0 (180-255) olmak üzere 4 farklı kontrastta, ISO 15755 (Kâğıt ve kartonda kontrastların tahmini) standardına göre belirlenmiştir. TAPPI T 437 (Kâğıt ve kartonda kirlilik) standartlarına göre 0,04 mm^2 alanın üstündeki lekelerin hesaplanması ile kirlilikler tespit edilmiştir.

3.2.14. İstatiksel Veri Analizi

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlara ait değişkenlerin tanımlanması için betimleyici istatistiklerden (ortalama, maksimum ve minimum değerler, standart sapma) yararlanılmıştır. Standart sapma değerinin 1'den büyük olması, grubun heterojen bir yapıda olduğunu, 1'de küçük olduğunda ise homojen bir yapıya sahip olduğunu ve yapılacak tahminlerin doğruluğunun artacağını ifade etmektedir (Turan, 2011).

Yapılan çalışmada atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlara ait bağımlı ve bağımsız değişkenler belirlenmiştir. Aralarındaki ilişkilerin yönünü, gücünü ve değişkenler arasında anlamlı bir ilişki olup olmadığını incelemek için korelasyon analizi uygulanmış ve kurulan ilişkide tahmin yapmak amacıyla doğrusal regresyon analizi gerçekleştirilmiştir. Korelasyon analizinde r ile ifade edilen Pearson katsayısı, -1 ile +1 arasında değer almaktadır. Pearson

katsayısının işareti ve büyüklüğü dikkate alınarak değişkenler arasındaki ilişkinin gücü ve yönü tahmin edilmiştir. Hesaplanan Pearson katsayısına göre; değişkenler arasındaki ilişkinin gücü: $r<0,2$ ise sıfıra yakın değerlerde ilişki olmadığı ya da çok zayıf bir ilişki olduğunu işaret etmekte; $0,2<r<0,4$ ise zayıf; $0,4<r<0,6$ ise orta düzeyde; $0,6<r<0,8$ ise güçlü; $r>0,8$ ise çok güçlü bir ilişkinin var olduğu kabul edilmektedir. Pearson katsayısının pozitif (+) yönde olması iki değişkenin aynı yönde bir ilişkisi olduğunu, negatif (-) yönde olması ise iki değişken arasında zıt bir ilişki olduğunu göstermektedir. Eğer Pearson katsayısı sıfır olursa iki değişken arasında herhangi bir ilişki olmadığı anlamına gelmektedir.

Korelasyon analizlerinde sıfır ve alternatif hipotezler test edilmiştir.

H_0 : İki değişken arasında istatistiki olarak anlamlı bir ilişki yoktur.

H_1 : İki değişken arasında istatistiki olarak anlamlı bir ilişki vardır.

Hipotezlerin hangisinin kabul edileceği p (anlamlılık düzeyi) değerine bakılarak karar verilmektedir. p değeri % 95 güven düzeyinde $p<0,05$ olduğunda H_0 hipotezi reddedilmekte ve H_1 hipotezi kabul edilmektedir. İki değişken arasında istatistik açıdan anlamlı bir ilişki olduğunu ifade etmektedir.

İstatiksel analizler için SPSS 22.0 paket programı kullanılmıştır.

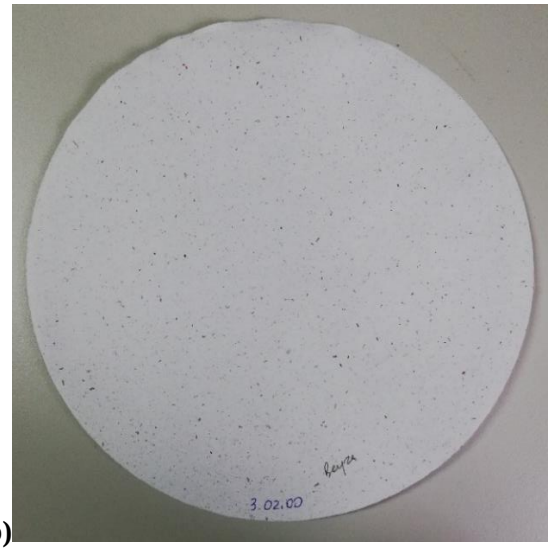
4. BULGULAR

4.1. GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KÂĞITLAR

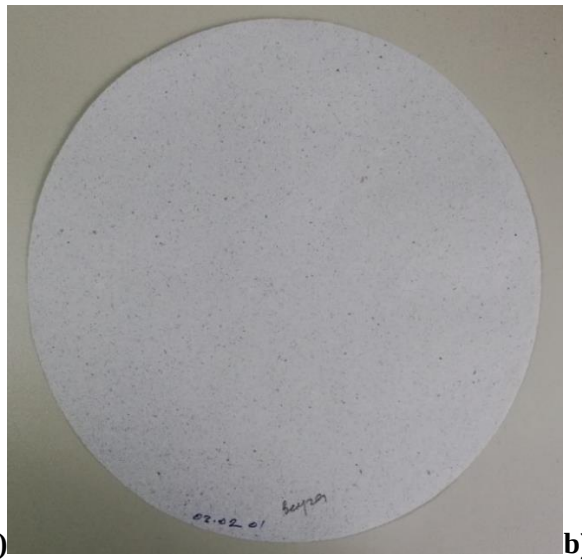
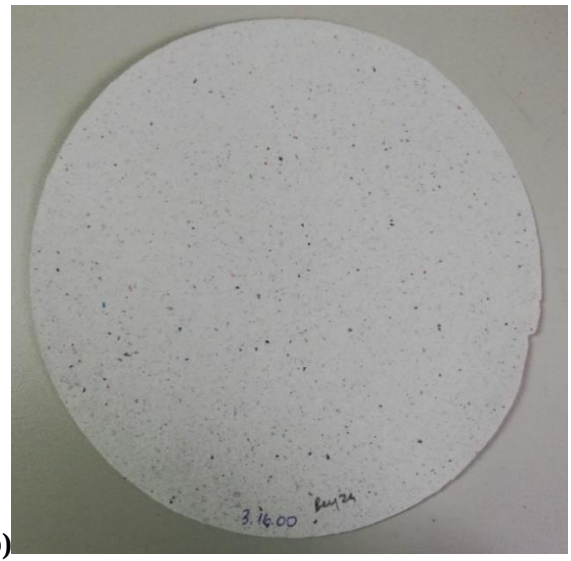
Geri dönüştürülmüş kâğıtların görselleri Şekil 4.1‘den Şekil 4.6‘ya kadar gösterilmiştir.



Şekil 4.1: U0 kağıdı

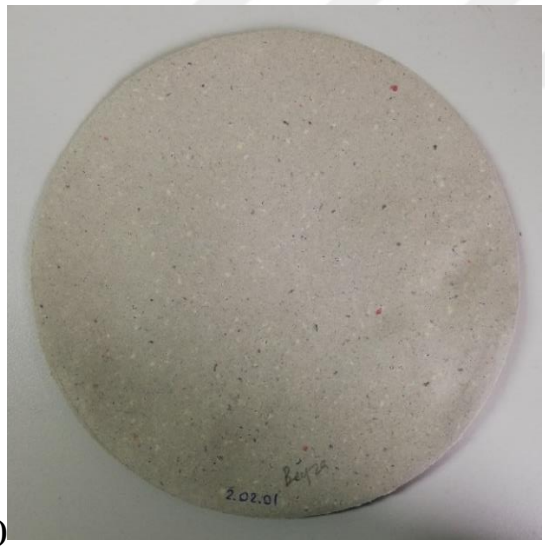
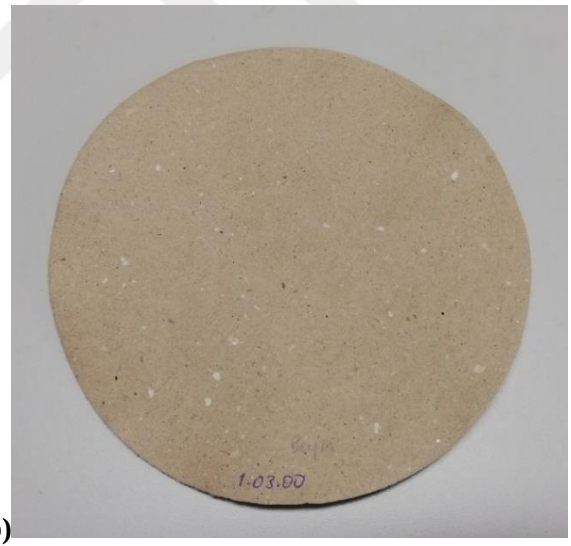
a)  **b)** 

Şekil 4.2: (a) U1, **(b)** U2

a)  b) 

Şekil 4.3: (a) U3, **(b)** U4

U0 referans örneği olup, beyaz renklidir (Şekil 4.1). Şekil 4.2'de (a)'da görüldüğü üzere U1 örneğinde birkaç kirliliğe rastlanmıştır. U2, U3 ve U4 örneklerinde hammaddeleri sebebiyle kâğıtlarda mürekkep kalıntıları tespit edilmiştir (Şekil 4.2- (b) ve Şekil 4.3).

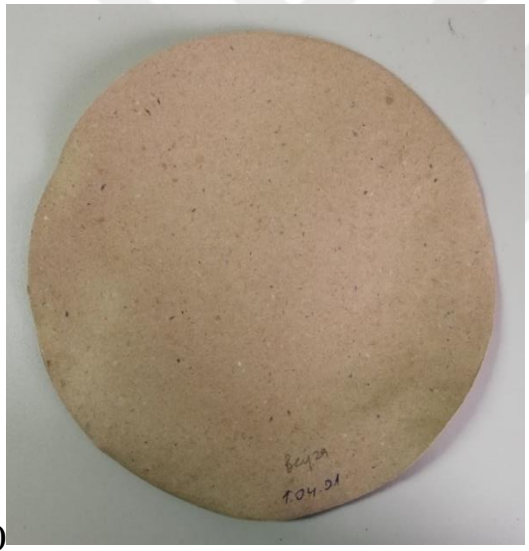
a)  b) 

Şekil 4.4: (a) U5, **(b)** U6

Şekil 4.4'e göre; U5 ve U6 örneklerinde mürekkep kalıntılarına ve kirliliklere rastlanmıştır.

a)  b) 

Şekil 4.5: (a) U7, **(b)** U8

a)  b) 

Şekil 4.6: (a) U9, **(b)** U10

Şekil 4.5 ile Şekil 4.6'da örneklerden U8'in diğer örneklere göre daha temiz bir yüzeye sahip olduğu ama içerisinde kirliliklerin de olduğu görülmüştür. U7, U9 ve U10 örneklerinde mürekkep kalıntıları ve kirliliklerin gözle görülecek kadar çok olduğu tespit edilmiştir.

4.2. DRENAJ ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda drenaj özellikleri Schopper İndisiyle belirlenmiş ve Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda Schopper Riegler derecesi (SR°)

Örnekler	Schopper Riegler derecesi (SR°)
U0	29,0
U1	46,5
U2	80,5
U3	80
U4	83,5
U5	35
U6	35
U7	32,5
U8	35
U9	52,5
U10	52

Tablo 4.1'e göre; Schopper Riegler derecesi en yüksek olan U4 örneği iken, en düşük U7 örneği olarak belirlenmiştir.

4.3. LİF MORFOLOJİSİ

Hammadde olarak kullanılan atık kâğıtlarda gerçekleştirilen lif boyu, lif genişliği ve lif çeper kalınlığı ölçümleri Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Atık kâğıtlarda lif ölçümleri

Örnekler	Lif boyu (mm)	Lif genişliği (µm)	Lif çeper kalınlığı (µm)
H0	1,09	17,97	4,00
H1	1,09	16,05	3,79
H2	1,12	18,73	3,88
H3	1,29	20,44	4,51
H4	1,18	17,25	3,84
H5	1,24	17,20	3,74
H6	1,19	17,55	3,88
H7	1,12	17,45	4,20
H8	1,21	16,71	3,91
H9	1,20	19,88	4,09

Tablo 4.2'de lif boyu en yüksek olan H3 örneği, en düşük H1 örneği olarak tespit edilmiştir. Lif genişliği en fazla H3 örneğinde, en az H1 örneğinde bulunmuştur. Lif çeper kalınlığı en yüksek H3 örneğinde iken, en düşük H5 örneğinde olduğu belirlenmiştir.

Atık kâğıtlarda lif özelliklerinin betimleyici istatistik değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Atık kâğıtların lif özelliklerinin betimleyici istatistik değerleri

		H0	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
Lif Boyu (mm)	**Ortalama**	1,09	1,09	1,12	1,29	1,18	1,24	1,19	1,12	1,21	1,20
	Max.değer	1,38	1,48	1,66	1,64	1,51	1,73	1,73	1,61	1,86	1,82
	Min.değer	0,83	0,83	0,84	1,00	0,92	0,87	0,82	0,81	0,88	0,91
	S. Sapma	0,14	0,15	0,18	0,19	0,16	0,19	0,22	0,20	0,17	0,20
	Varyans	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04
Lif Genişliği (µm)	**Ortalama**	17,97	16,05	18,73	20,44	17,25	17,20	17,55	17,45	16,71	19,88
	Max.değer	24,46	25,30	34,52	28,32	25,90	27,32	29,90	27,52	28,38	28,58
	Min.değer	14,23	12,58	13,98	11,16	13,27	11,06	11,54	11,19	9,69	12,56
	S. Sapma	2,27	2,53	4,03	3,90	2,80	3,36	3,60	3,94	3,44	4,08
	Varyans	5,13	6,38	16,20	15,19	7,85	11,29	12,98	15,49	11,82	16,68
Lif Çeper Kalınlığı (µm)	**Ortalama**	4,00	3,79	3,88	4,51	3,84	3,74	3,88	4,20	3,91	4,09
	Max.değer	6,08	5,37	6,12	6,46	5,13	5,04	5,20	5,81	5,34	6,15
	Min.değer	2,65	2,16	2,61	3,22	2,36	2,11	2,34	2,77	2,68	2,76
	S. Sapma	0,72	0,65	0,64	0,69	0,56	0,70	0,63	0,63	0,57	0,76
	Varyans	0,52	0,43	0,42	0,48	0,31	0,49	0,39	0,40	0,33	0,58
Lümen genişliği (µm)	**Ortalama**	9,97	8,47	10,97	11,42	9,58	9,73	9,79	9,05	9,04	11,69
	Max.değer	17,99	17,17	26,33	19,51	18,04	20,46	23,73	18,74	22,05	21,39
	Min.değer	2,66	3,92	4,90	1,56	3,99	3,17	1,44	0,45	-0,76	0,70
	S. Sapma	2,82	3,04	4,02	4,32	3,06	3,68	3,98	4,21	3,88	4,44
	Varyans	7,94	9,24	16,16	18,66	9,35	13,55	15,81	17,74	15,04	19,75

Tablo 4.3'e göre; lif boyu ve lif çeper kalınlığının standart sapması 1'in altında olması liflerin homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Lif genişliği ve lümen genişliği 1'in üzerinde olduğu için heterojen bir yapıya sahiptir.

Atık kâğıtlarda lif boyutları arasındaki ilişki Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Atık kâğıtlarda lif boyutları arasındaki ilişki

Örnekler	Keçeleşme Oranı	Esneklik Katsayısı	Runkel oranı	Mühlstep Oranı	Rijidite (Katılık) İndisi	F Faktörü
H0	60,65	55,46	0,80	69,24	22,27	27,23
H1	68,11	52,80	0,89	72,12	23,60	28,86
H2	59,65	58,57	0,71	65,69	20,71	28,80
H3	63,09	55,85	0,79	68,80	22,07	28,58
H4	68,43	55,54	0,80	69,15	22,23	30,78
H5	71,86	56,56	0,77	68,01	21,72	33,08
H6	68,08	55,80	0,79	68,87	22,10	30,81
H7	64,42	51,85	0,93	73,12	24,08	26,75
H8	72,21	54,12	0,86	70,71	23,39	30,87
H9	60,42	58,82	0,70	65,41	20,59	29,34

Tablo 4.4'te; keçeleşme oranı en yüksek H8, en düşük H2 örneğindedir. Esneklik katsayısında; en fazla H9 örneğinde iken, en az H7 örneğinde bulunmuştur. Runkel oranı; en düşük H9 örneği, en yüksek H7 örneği olarak tespit edilmiştir. Mühlstep oranı; en fazla H7 örneğinde, en az H9 örneğinde belirlenmiştir. Rijidite indisi; en yüksek H7 örneğinde, en düşük H9 örneğinde bulunmuştur. F faktörü; en fazla H5 örneğinde iken, en az H7 örneğindedir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda; lif boyu, lif genişliği ve lif çeper kalınlığı ölçüm sonuçları Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif ölçümleri

Örnekler	Lif boyu (mm)	Lif genişliği (μm)	Lif çeper kalınlığı (μm)
U0	1,09	17,92	3,25
U1	1,06	16,00	3,54
U2	1,12	18,74	3,53
U3	1,09	19,18	3,78
U4	1,16	19,07	3,83

Tablo 4.5'te görüldüğü üzere; lif boyu en yüksek U4 örneği, en düşük U1 örneği olarak bulunmuştur. Lif genişliği en fazla U3 örneğinde, en az ise U1 örneğinde tespit edilmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif çeper kalınlığı en yüksek U4 örneğinde, en düşük U2 örneğinde olduğu belirlenmiştir. Tabloda geri dönüştürülmüş kâğıtların lif çeper kalınlıklarının birbirine yakın olduğu görülmüştür.

U5'ten U10'a kadar olan geri dönüştürülmüş kâğıtların, liflerinde meydana gelen kırılmalar, kesikler sebebiyle tam bir lif bulunamadığı için ölçümleri alınamamıştır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif boyu, lif genişliği, lif çeper kalınlığı ve lümen çapının betimleyici istatistik değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Geri dönüştürülmüş kâğıtların lif özelliklerinin betimleyici istatistik değerleri

		U0	U1	U2	U3	U4
Lif Boyu (mm)	**Ortalama**	1,09	1,06	1,12	1,09	1,16
	Max.değer	1,35	1,30	1,35	1,28	1,39
	Min.değer	0,92	0,83	0,88	0,83	0,84
	S. Sapma	0,11	0,13	0,11	0,12	0,15
	Varyans	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
Lif Genişliği (μm)	**Ortalama**	17,92	16,00	18,74	19,18	19,07
	Max.değer	22,92	19,84	26,58	29,13	26,33
	Min.değer	14,39	11,88	13,41	14,08	14,36
	S. Sapma	2,02	2,01	2,49	3,41	2,77
	Varyans	4,06	4,05	6,18	11,65	7,68
Lif Çeper Kalınlığı (μm)	**Ortalama**	3,25	3,54	3,53	3,78	3,83
	Max.değer	4,23	5,18	4,75	5,37	5,53
	Min.değer	1,86	1,72	2,25	2,57	2,37
	S. Sapma	0,54	0,84	0,56	0,66	0,61
	Varyans	0,29	0,70	0,31	0,44	0,37
Lümen Genişliği (μm)	**Ortalama**	11,43	8,93	11,68	11,63	11,41
	Max.değer	17,20	13,60	18,78	22,18	18,92
	Min.değer	7,38	2,55	5,78	4,35	5,86
	S. Sapma	2,46	2,64	2,61	3,69	3,10
	Varyans	6,07	6,99	6,80	13,62	9,60

Tablo 4.6'ya göre; standart sapması 1'in altında olan lif boyu ve lif çeper kalınlığı, liflerde homojen bir dağılımı ifade ederken, lif genişliği ve lümen genişliği heterojen bir dağılım göstermektedir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif boyutları arasındaki ilişkiyi ifade eden keçeleşme oranı, esneklik katsayısı, runkel oranı, mühlstep oranı, rijidite indisi ve F faktörü değerleri Tablo 4.7'de gösterilmiştir.

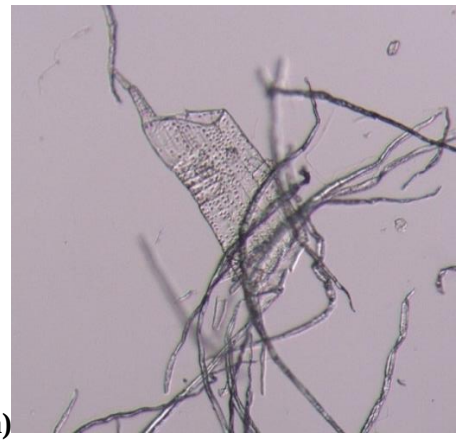
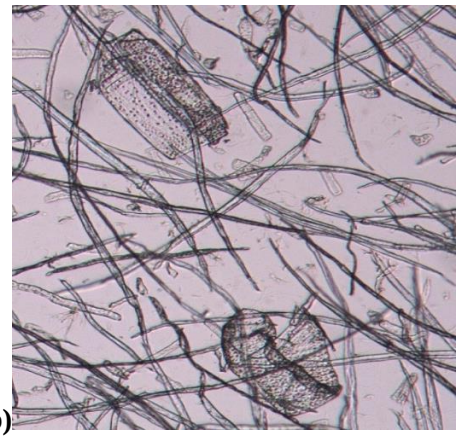
Tablo 4.7: Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif boyutları arasındaki ilişki

Örnekler	Keçeleşme Oranı	Esneklik Katsayısı	Runkel oranı	Mühlstep Oranı	Rijidite (Katılık) İndisi	F Faktörü
U0	61,02	63,76	0,57	59,35	18,12	33,68
U1	66,51	55,80	0,79	68,86	22,10	30,10
U2	59,83	62,31	0,60	61,18	18,85	31,75
U3	56,87	60,62	0,65	63,25	19,69	28,88
U4	60,87	59,83	0,67	64,21	20,09	30,31

Tablo 4.7'ye göre; keçeleşme oranı en yüksek U1 örneğinde, en düşük U3 örneğinde tespit edilmiştir. Esneklik katsayısı; en az U1 örneğinde, en fazla U2 örneğinde bulunmuştur. Runkel oranı; en düşük olan örnek U2 iken, en yüksek olan örnek U1'dir. Mühlstep oranı, en az U2 örneğinde, en fazla ise U1 örneğindedir. Rijidite indisi; en az U2 örneğinde, en yüksek U1 örneğinde olmaktadır. F faktörü; en düşük U3 örneği iken, en yüksek U2 örneği olarak belirlenmiştir.

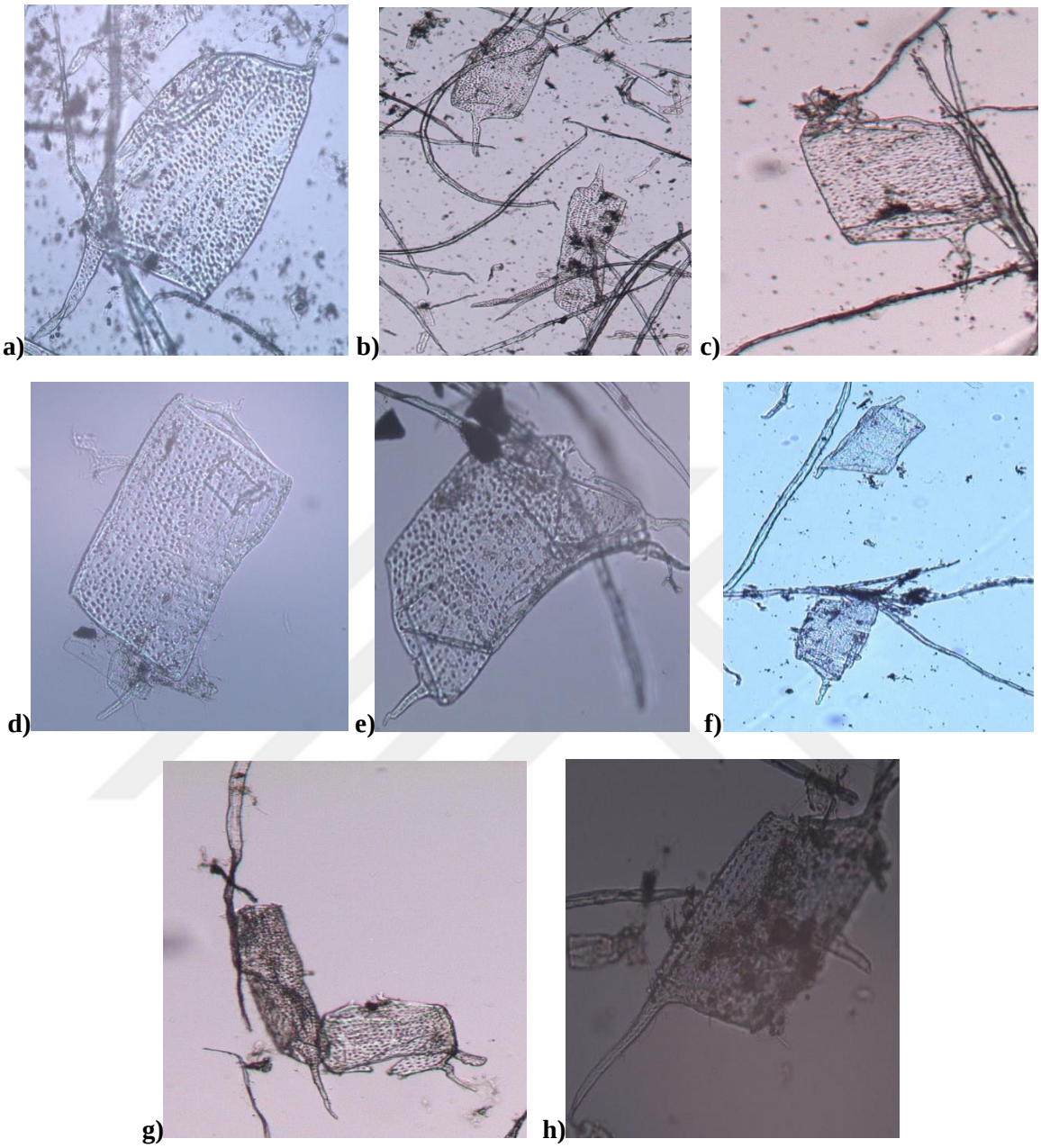
4.4. LİF TANIMLAMA

Okaliptüs selülozu (H0) ve geri dönüştürülmüş okaliptüs kâğıdı (U0) referans olarak seçilmiş ve mikroskop ile ölçümleri alınan atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda çoğunlukla okaliptüs liflerine ve trahesine rastlanmıştır. Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

a)  **b)** 

Şekil 4.7: Okaliptüs Trahesi ve Lifleri (**(a)** H0, **(b)** U0)

Okaliptüs trahesi ve liflerinin bulunduğu örnekler Şekil 4.8'de verilmiştir.

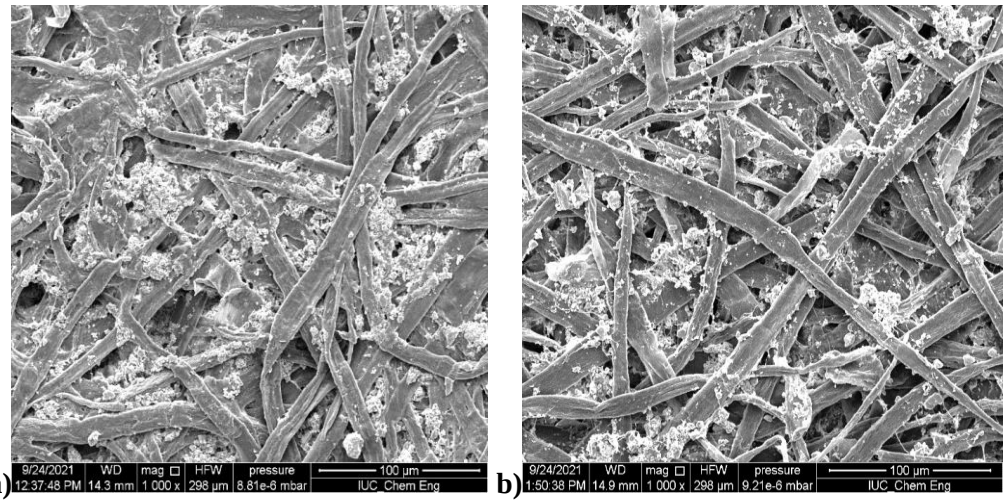


Şekil 4.8: Okaliptüs trahesi ve liflerinin olduğu örnekler

(a) H1, **(b)** U1, **(c)** H2, **(d)** U2, **(e)** U4, **(f)** R0, **(g)** H8, **(h)** H6

4.5. SEM GÖRÜNTÜLERİ

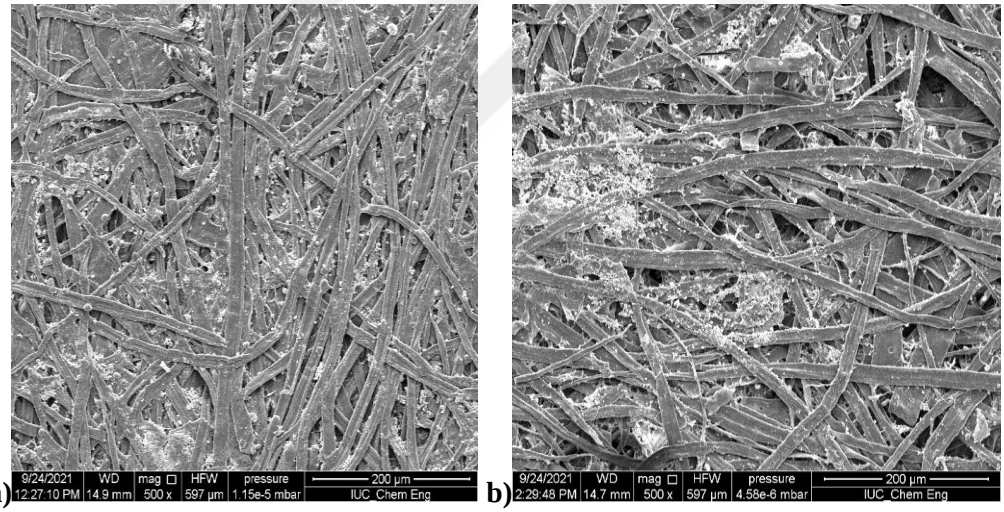
Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların liflerinde meydana gelen deformasyon, kırılma ve kıvrılma, hornifikasyonun varlığı, dolgu maddelerinin miktarı ve kırıntı liflerin tespit edilmesi amacıyla SEM görüntüleri incelenerek Şekil 4.9'dan Şekil 4.17'ye kadar gösterilmiştir.



a) **b)**

Şekil 4.9: (a) H1, **(b)** U1

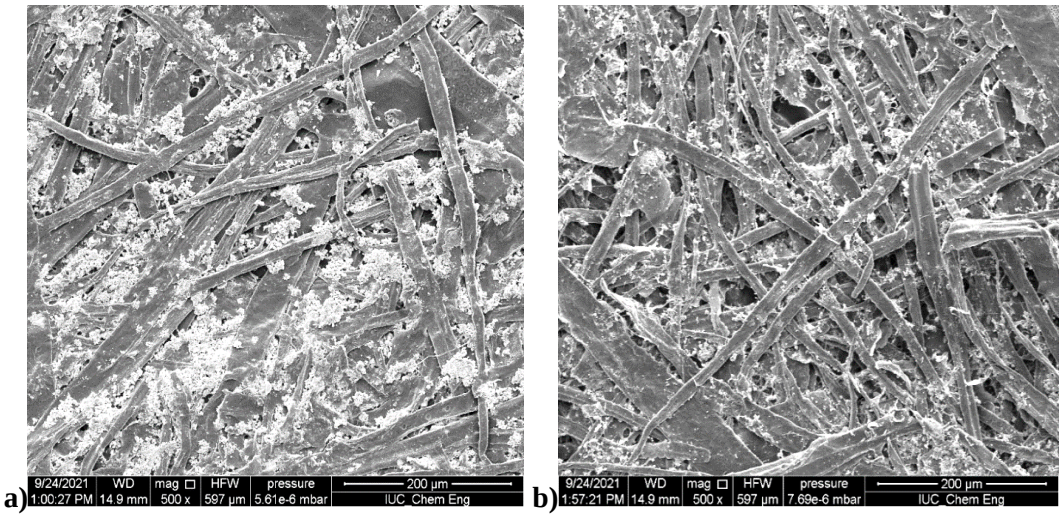
Şekil 4.9'a göre; H1'de lifler arası boşluklar çoğunlukla dolgular tarafından dolmuştur. Boşluklarının az da olsa var olduğu tespit edilmiştir. U1'de ise lifler arası boşlukların arttığı görülmüş ve içerisinde dolguların olduğu saptanmıştır.



a) **b)**

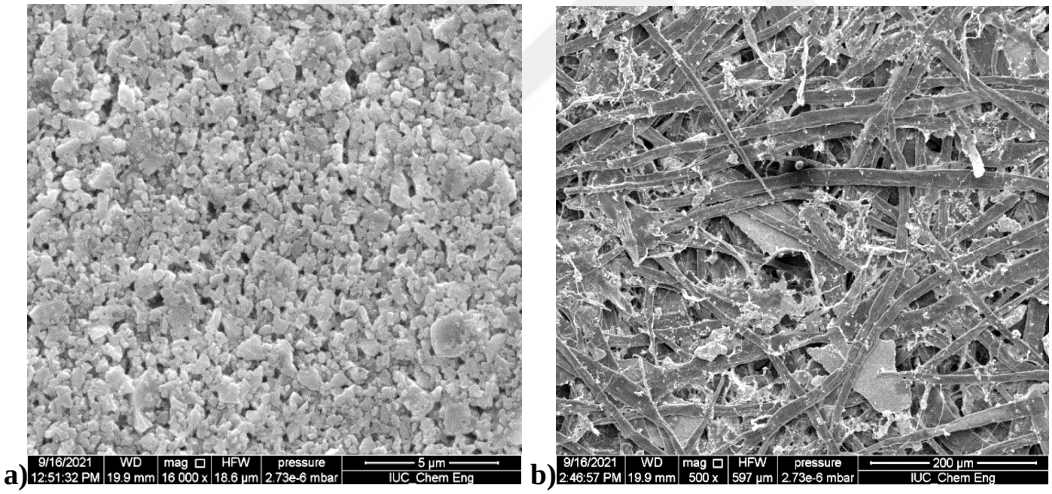
Şekil 4.10: (a) H2, **(b)** U2

Şekil 4.10'da, H2 örneğinde az miktarda dolgu maddesi olduğu görülmüştür. U2 örneğinde ise dolgu miktarı fazladır ki bunun sebebi içerisinde hammadde olarak H4 (kuşe kâğıt) örneğinin de bulunmasıdır. H2 ve U2 örneklerinin liflerinde belirgin bir deformasyona rastlanmamıştır.



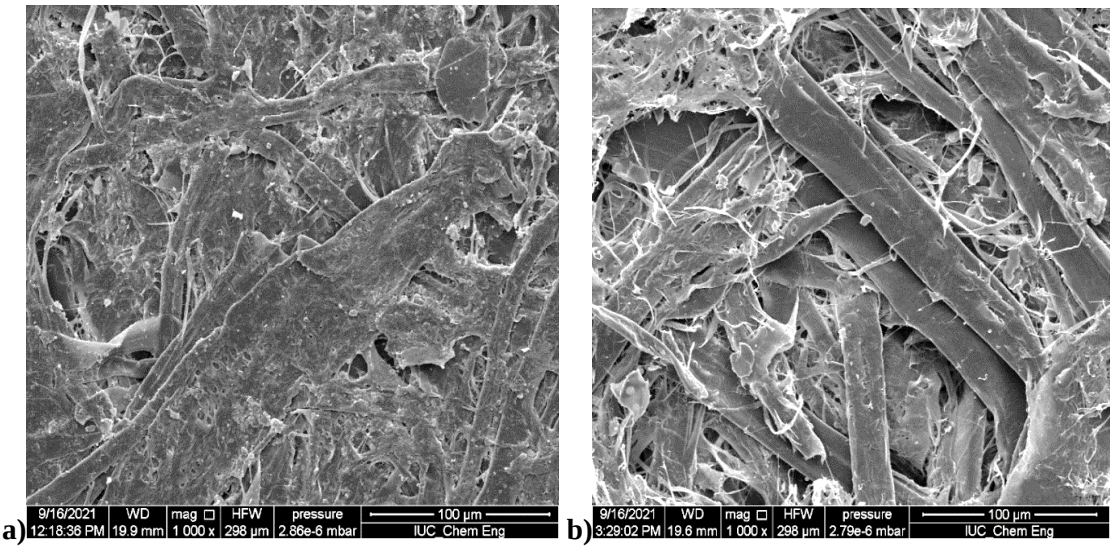
Şekil 4.11: (a) H3, **(b)** U3

Şekil 4.11'de görüldüğü üzere, H3 örneğinde dolgu maddeleri çok fazladır. İnce liflerin yanında yer yer kalın liflerin de olduğu görülmüştür. U3 örneğinin içerisinde H4 örneği de bulunduğundan lifler arası boşluklar dolgu maddeleri ile dolmuştur.



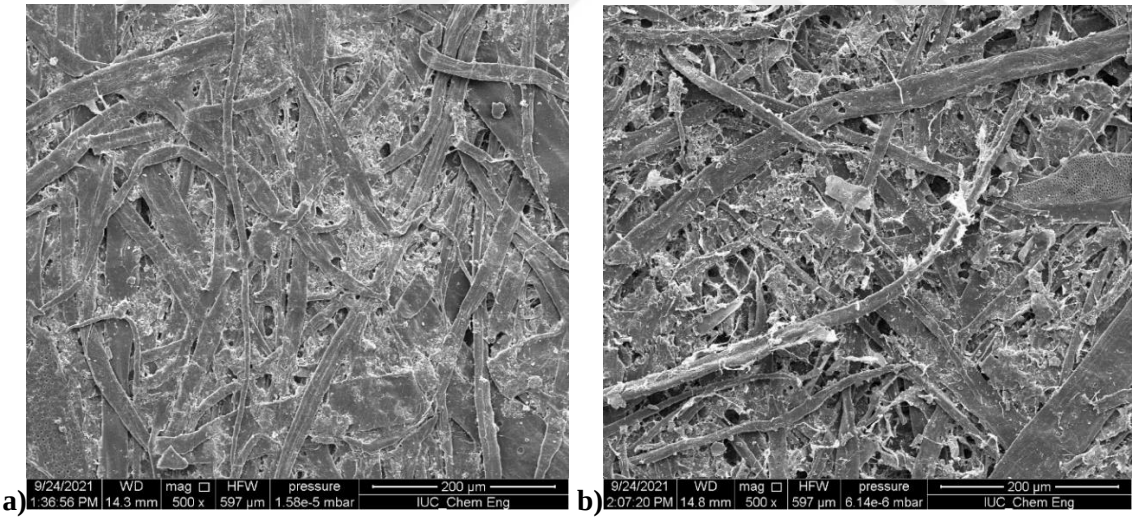
Şekil 4.12: (a) H4, **(b)** U4

Şekil 4.12'ye göre; H4 örneğinin yüzeyinde dolgu tabakası olduğu görülmüştür. U4 örneğinde ise, liflerin deformasyona uğradığı tespit edilmiştir. İçerisindeki dolgu maddelerinin de fazla olduğu görülmüştür.



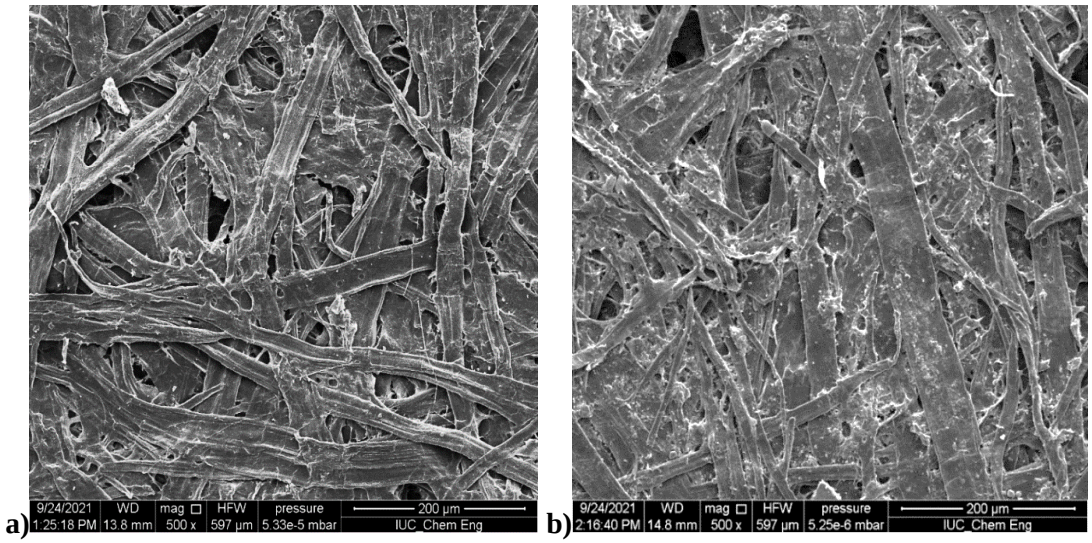
Şekil 4.13: (a) H5, **(b)** U5

Şekil 4.13'e göre, H5 örneğinin liflerinde saçaklanma ve deformasyonlara rastlanmıştır. U5 örneğinde ise bu saçaklanma ve deformasyonun daha çok olduğu tespit edilmiştir. Bazı liflerin de kırık ve kesik olduğu görülmüştür. Ayrıca U5 örneğindeki kırıntı liflerin, H5 örneğine göre fazla olabileceği saptanmıştır.



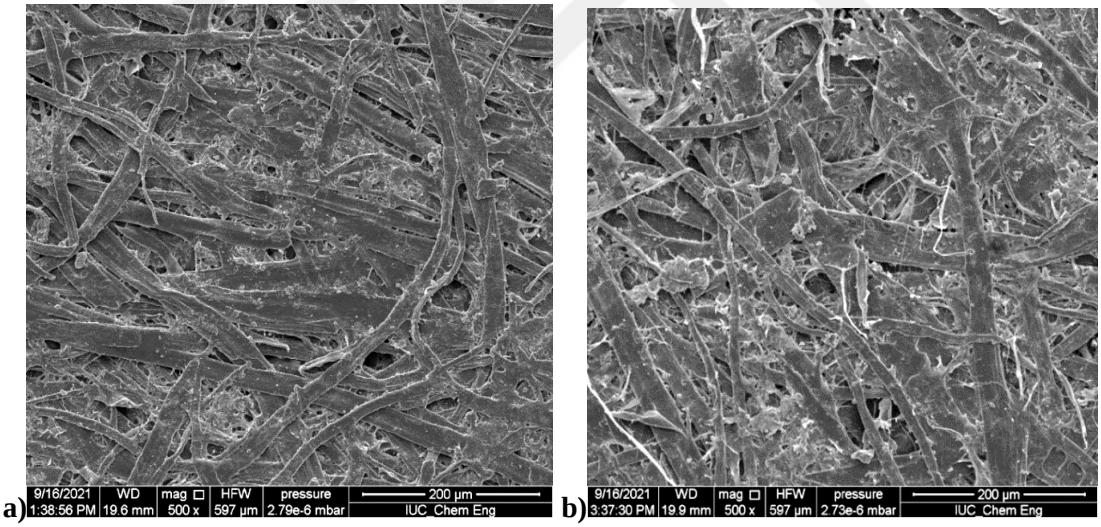
Şekil 4.14: (a) H6, **(b)** U6

Şekil 4.14'te, H6 örneğinde liflerin arasındaki boşlukların yok denecek kadar az olduğu görülmüştür. Liflerin bazılarında da çökmelere rastlanılmıştır. U6 örneğinde ise liflerin deformasyona uğradığı tespit edilmiştir. U6 örneğindeki kırıntı liflerin H6 örneğine göre fazla miktarda olduğu saptanmıştır.



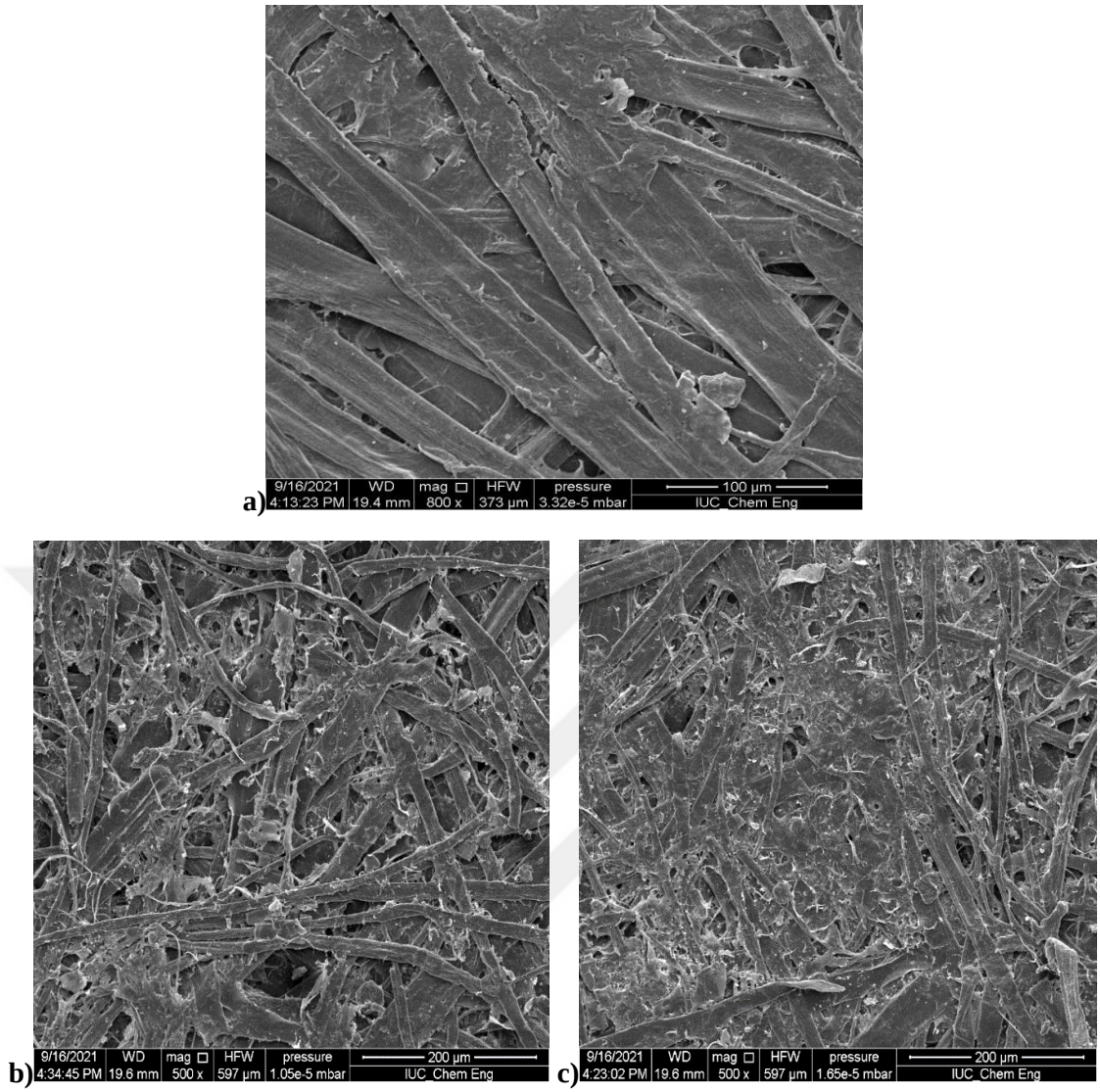
Şekil 4.15: (a) H7, **(b)** U7

Şekil 4.15'e, H7 örneğinin liflerinde çökmeler olduğu görülmüş, boşlukların da çok az olduğu tespit edilirken, U7 örneğinde boşlukların azaldığı belirlenmiştir. H7 örneğine göre; dolgu maddelerinin arttığı saptanmıştır.



Şekil 4.16: (a) H8, **(b)** U8

Şekil 4.16'da, H8 örneğinde liflerin arasındaki boşlukların neredeyse dolu olduğu görülmüştür. Bazı liflerde çökmelere rastlanmıştır. U8 örneğinde ise liflerdeki saçaklanma ve deformasyonlar çok fazladır. Lifler arası boşlukların tamamen kapandığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.17: (a) H9, **(b)** U9, **(c)** U10

H9 örneğinde liflerin bazılarında çökmelere rastlanmıştır. U9 ve U10 örneklerinde liflerdeki saçaklanma ve deformasyonun çok fazla olduğu görülmüştür. U9 örneğinde, U10 örneğine göre boşlukların bir miktar fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.17).

4.6. FTIR ANALİZİ

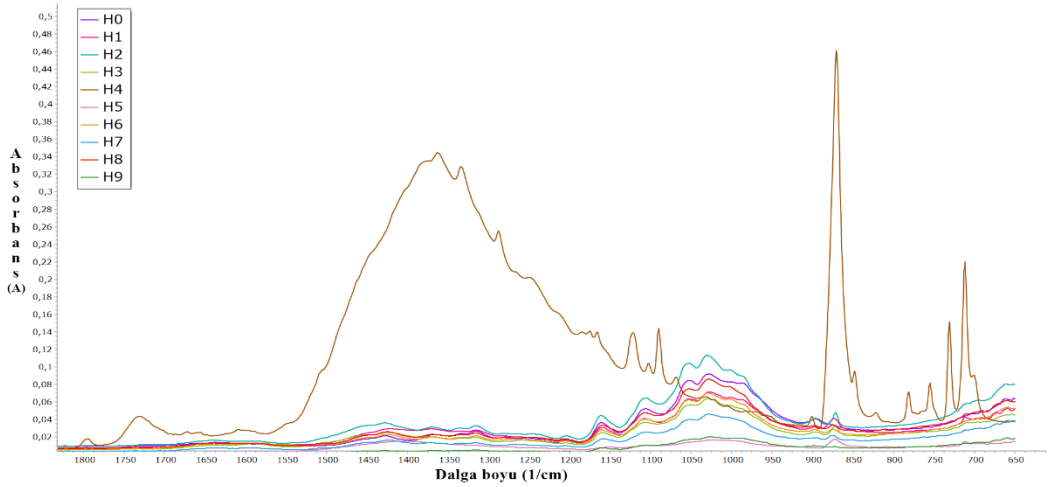
Atık kâğıtların FTIR-ATR cihazından elde edilen spektrumlarına ait veriler Tablo 4.8'de verilmiştir. Parmak izi bölgesindeki frekanslar (1800 cm^{-1} altında kalan dalga boyları) dikkate alınmıştır. Hem atık kâğıtların hem de geri dönüştürülmüş kâğıtların fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde Faix (1991), Pandey ve Pitman (2003), Schwanninger ve diğerleri (2004), Bezazi ve diğerleri (2014), Mertoğlu Elmas ve Yilgor (2020), Engin ve diğerleri (2021) ilgili literatürlerden yararlanılmıştır ancak bu çalışmada, söz konusu literatürlerden farklı dalga boylarında spektrumlar da gözlenmiştir.

Tablo 4.8: Atık kâğıtların FTIR-ATR cihazından elde edilen spektrumlarına ait veriler (1800 cm^{-1} -650 cm^{-1})

Dalga boyu (cm^{-1})	Fonsiyonel Grup	Bulunduğu Örnekler
1753	Ksilanlarda C=O gerilmesi	H0
1744		H1
1737		H2, H7
1736		H6, H8, H9
1731		H4
1730		H3, H5
1640	Bağlı suyun H-O-H deformasyon titreşimi ve ligninde C=O gerilmesi	H7, H8
1639		H1, H9
1638		H6
1637		H5, H0
1636		H2, H4
1635		H3
1599	Aromatik halka titreşimleri + C=O gerilmesi S≥G	H2
1596		H7
1595		H1
1592		H0, H8
1591		H3
1588		H5
1587		H6, H9
1507	Ligninde aromatik halka titreşimi	H6, H8
1505		H5, H9
1504		H7
1503		H0
1453	Lignin ve hemiselülozda CH_2 deformasyon titreşimi	H9
1447		H6
1446		H8
1428	Düzlem deformasyonda C-H ile birlikte aromatik halka titreşimleri + lignin ve karbonhidratlarda C-H deformasyonu	H0
1427		H2
1425		H9
1424		H8
1423		H3, H6, H7
1422		H1
1409		H5
1375	Selüloz ve hemiselülozda C-H deformasyonu	H4
1373		H3
1370		H1, H6, H7, H9
1369		H2, H8
1368		H0

1318 1316 1315	Selülozda C-H titreşimi + siringil türevlerinde C_1-O titreşimi	H5 H7 H0, H1, H2, H3, H6, H8, H9
1288 1287 1285 1281 1280 1278 1275	Ksilanda asetil ve karboksil titreşimi, ligninde C=O gerilme titreşimi	H7 H9, H4 H5 H0, H2 H1 H6, H8 H3
1165 1160 1159 1158 1157 1149	Selüloz ve hemiselülozda bağların C-O-C birleşmesi	H4 H0, H2, H6 H1, H3, H8 H7 H9 H5
1108 1107 1106 1105 1102	Selüloz ve hemiselülozda C=O gerilme titreşimi	H8, H9 H1, H6 H0, H2, H3, H7 H5 H4
1068 1053 1052 1051 1050 1045	Selülozdaki OH ve eter gruplarının C-O gerilme titreşimleri	H4 H0, H2, H6, H7 H1, H8 H3 H5 H9
1031 1030 1029 1028 1021	Selüloz, lignin ve hemiselülozlarda C=O titreşimi	H4 H2, H6 H7, H8, H9 H0, H1, H3, H8 H5
901 899 898 897	Selülozda C-H deformasyonu	H4 H3, H5 H6, H7, H8, H9 H0, H1, H2

Atık kâğıtların FTIR-ATR cihazından elde edilen spektrumlarıyla oluşturulan grafik Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18: Atık kâğıtların FTIR-ATR cihazından elde edilen spektrumları (1800 cm^{-1} -650 cm^{-1})

1700-1740 cm^{-1} arasındaki dalga boyunda hemiselülozu oluşturan bazı fonsiyonel grupların varlığı (Trache, 2016), geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 1745-1735 cm^{-1} arasında iken, atık kâğıtlarda 1753-1730 cm^{-1} dalga boylarında olduğu tespit edilmiştir.

Örnekteki mevcut bağlı suyun neden olduğu H-O-H deformasyon titreşimi ve ligninde bulunan C=O gerilmesini gösteren pikler (De Rosa ve diğerleri, 2010), atık kâğıtlarda 1640 cm^{-1} ile 1635 cm^{-1} arasında iken, geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 1645 cm^{-1} ile 1637 cm^{-1} arasında saptanmıştır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların FTIR-ATR cihazından elde edilen spektrumlarına ait veriler Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9: Geri dönüştürülmüş kâğıtların FTIR-ATR Cihazından elde edilen spektrumlarına ait veriler (1800 cm^{-1} -650 cm^{-1})

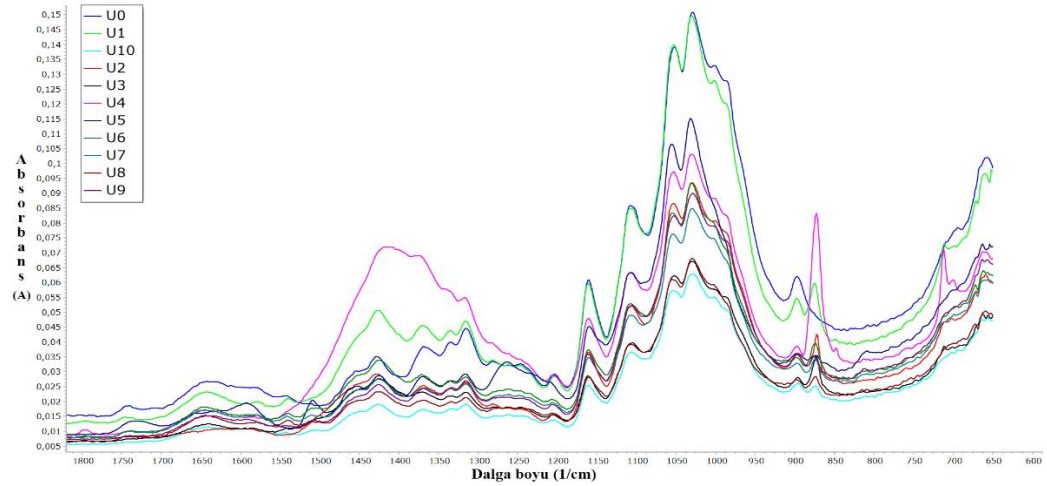
Dalga boyu (cm^{-1})	**Fonsiyonel Grup**	**Bulunduğu Örnekler**
1745	Ksilanlarda C=O gerilmesi	U1
1743		R0
1742		U3
1741		U0, U7
1740		U2, U4, U8
1738		U6
1735		U5
1645	Bağlı suyun H-O-H deformasyon titreşimi ve ligninde C=O gerilmesi	U6, U7, U8
1644		U10
1643		U4, U1
1642		U0, R0
1641		U9
1639		U2, U3
1637		U5
1597	Aromatik halka titreşimleri + C=O gerilmesi S≥G	U8
1594		U9
1592		U5
1591		U1, U7
1589		U2, U4
1588		U10
1586		U3
1585		U6
1583		U0
1581		R0
1509	Ligninde aromatik halka titreşimi	U7, U8, U10
1508		U5
1506		U9
1504		U4
1503		U0
1453	Lignin ve hemiselülozda CH_2 deformasyon titreşimi	U0
1452		U5
1448		U8
1428	Düzlem deformasyonda C-H ile birlikte aromatik halka titreşimleri + lignin ve karbonhidratlarda C-H deformasyonu	U0, U2
1427		U1
1426		U7, U8, U9, U10, R0

1425 1412		U3, U5, U6 U4
1375 1372 1371 1370 1369 1368	Selüloz ve hemiselülozda C-H deformasyonu	U4 R0 U6 U1, U5 U2, U3, U8, U9, U10 U0, U7
1316 1315	Selülozda C-H titreşimi + siringil türevlerinde C_1-O titreşimi	U2, U4, U5, U6, U10 U0, U1, U3, U7, U8, U9, R0
1264 1263 1262 1261 1260 1248 1246 1244	Ksilanda asetil ve karboksil titreşimi, ligninde C=O gerilme titreşimi	U2 U5 U10 U1, U7, U8 U3, U6, U9 U4 U0 R0
1161 1160	Selüloz ve hemiselülozda bağların C-O-C birleşmesi	U1, U2, U3, U4 U0, U5, U6, U7, U8, U9, U10, R0
1109 1108 1107 1106 1105	Selüloz ve hemiselülozda C=O gerilme titreşimi	U5, U6 U0, U1, U7, U8, U10, R0 U2, U9 U4 U3
1055 1054 1053 1052 1051	Selülozdaki OH ve eter gruplarının C-O gerilme titreşimleri	U2, U5, U7, U10 U1, U3, U6, U8 U0, U4 U9 R0
1031 1030 1029 1028	Selüloz, lignin ve hemiselülozlarda C=O titreşimi	U5 U1, U2, U3, U4, U6, U7, U8 U0, U9, U10 R0
899 898 897 896	Selülozda C-H deformasyonu	U2, U6 U1, U4, U7, R0 U0, U5, U9 U3, U8, U10

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda aromatik yapıyı temsil eden spektrum 1597 cm^{-1} ile 1581 cm^{-1} arasında değişkenlik gösterirken, atık kâğıtlarda aynı yapıyı temsil eden spektrum 1599 cm^{-1} ile 1587 cm^{-1} dalga boylarında yer almaktadır. Yine ligninin yapısından kaynaklı spektrumlar, geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 1509 cm^{-1} ile 1503 cm^{-1} bandında gözlenirken, atık kâğıtlarda bu spektrum 1507 cm^{-1} ile 1503 cm^{-1} bandında izlenmiştir. Öte yandan; U1, U2, U3, U6, H1, H2, H3 ve H4 örneklerinde aromatik yapıyı temsil eden bu spektruma rastlanmamıştır.

Selüloz ve hemiselülozdaki C-H deformasyonu gösteren spektrum (Bezazi ve diğerleri, 2014) hem atık kâğıtlarda hem de geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 1375-1368 cm^{-1} arasında değişiklik gösterirken, H5 örneğinde bu pik gözlenmemiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların FTIR-ATR cihazından elde edilen spektrumlarla oluşturulan grafik Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19: Geri dönüştürülmüş kâğıtların FTIR-ATR cihazından elde edilen spektrumları (1800 cm^{-1} - 650 cm^{-1})

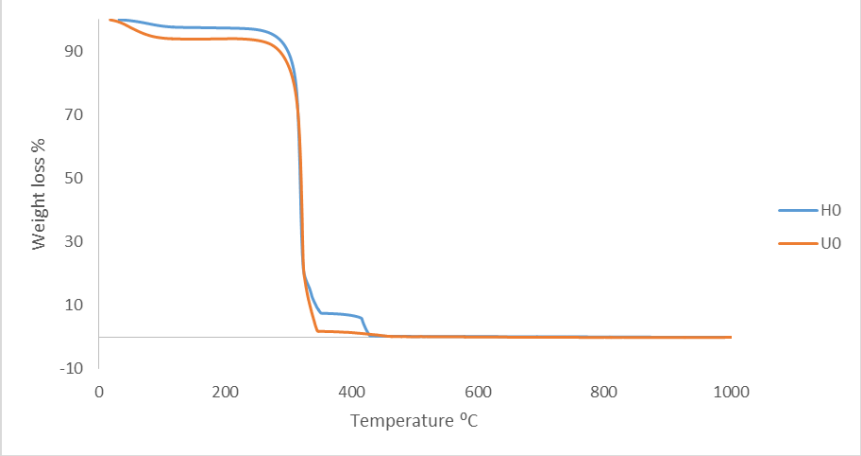
1055 cm^{-1} deki pik selülozdaki OH ve eter gruplarının C-O germe titreşimleri (Fiore ve diğerleri, 2011) atık kâğıtlarda 1068 cm^{-1} ile 1045 cm^{-1} arasında gözlemlenmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda bu pik dar bir dalga boyu olan 1055 cm^{-1} ile 1051 cm^{-1} arasında gözlemlenmiştir.

1030 cm^{-1} de selüloz, lignin ve hemiselülozlarda C=O titreşimleri ile 1100 cm^{-1} deki selüloz ve hemiselülozda C=O gerilme titreşimleri; geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 1031-1028 cm^{-1} ve 1109-1105 cm^{-1} piklerini vermiştir. Atık kâğıtlarda aynı yapıları temsil eden spektrumlar 1031-1021 cm^{-1} ile 1108-1102 cm^{-1} bandında izlenmiştir.

Selülozda C-H deformasyonunu temsil eden spektrum atık kâğıtlarda 901-897 cm^{-1} dalga boyları arasında izlenirken, geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 899-896 cm^{-1} arasında gözlemlenmiştir.

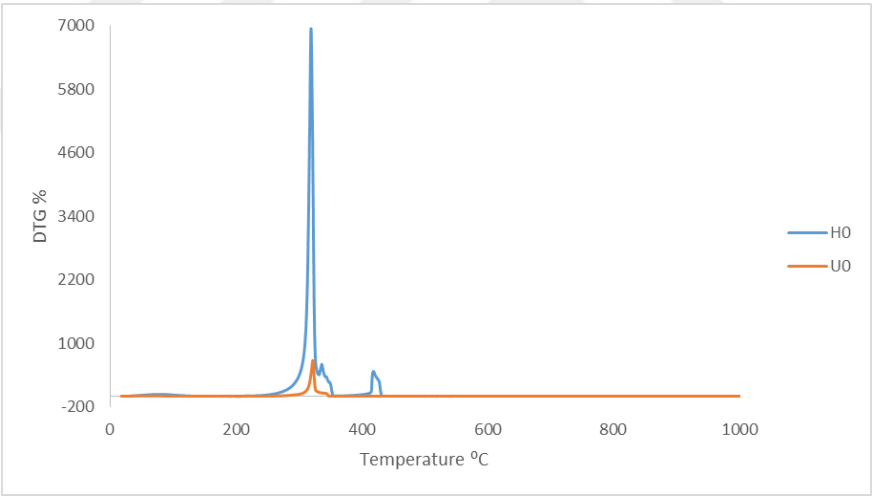
4.7. TGA ANALİZİ

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda gerçekleştirilen TGA analizi karşılaştırmalı olarak kütle kaybı ve DTG grafikleri Şekil 4.20'den Şekil 4.40'a kadar verilmiştir.



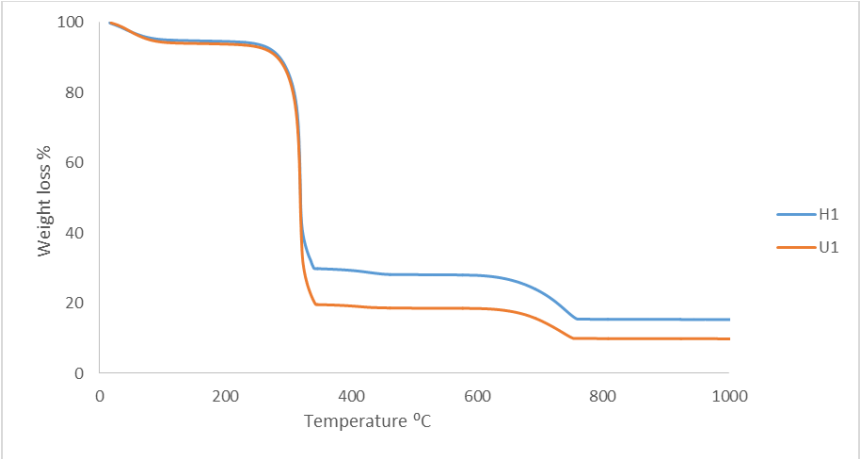
Şekil 4.20: H0 ve U0'ın kütle kaybı grafiği

Şekil 4.20'ye göre; H0'ın birinci fazda 35,39-120,76°C arasındaki su kaybı % 2,29, ikinci fazda 244,75-356,58°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %89,5'tir. H0'ın birinci fazdaki pik sıcaklığı 77,69°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 319,42°C'dir (Şekil 4.21).



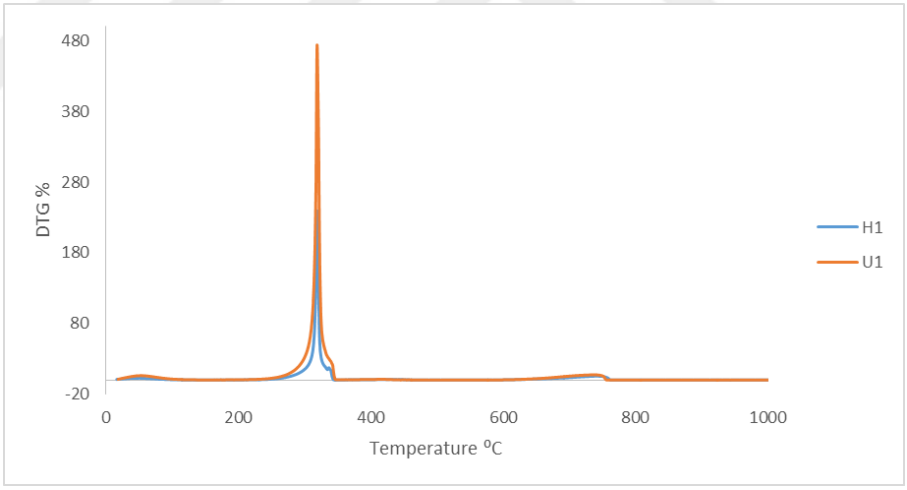
Şekil 4.21: H0 ve U0'ın DTG grafiği

U0'ın birinci fazda 20,41-105,08°C arasındaki su kaybı % 5,73, ikinci fazda 245,63-349,87°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %91,79 olmuştur (Şekil 4.20). Şekil 4.21'e göre; U0'ın birinci fazdaki pik sıcaklığı 50,78°C, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık ise 322,28°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.22: H1 ve U1'in kütle kaybı grafiği

H1'in birinci fazda 20,00-101,61°C'ler arasındaki su kaybı %4,51, ikinci fazda 239,86-347,72°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %64,34'tür (Şekil 4.22). Şekil 4.23'e göre; H1'in birinci fazdaki pik sıcaklığı 47,07°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 319,06°C'dir.

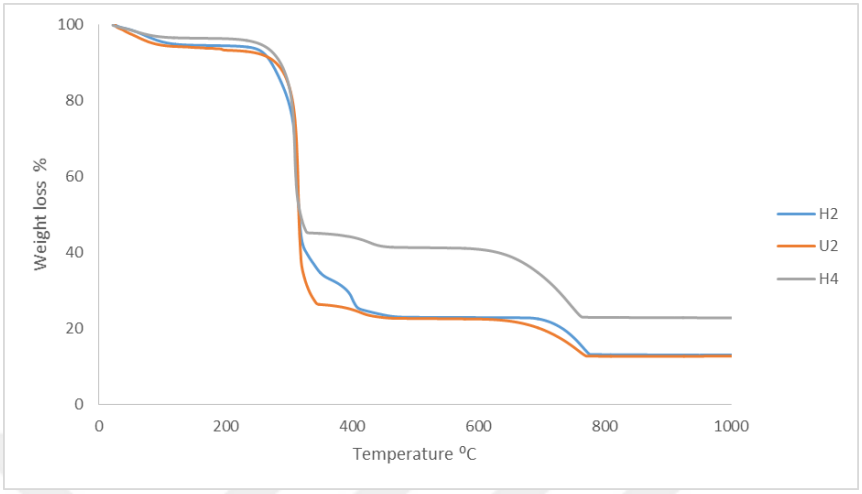


Şekil 4.23: H1 ve U1'in DTG grafiği

Şekil 4.22'ye göre; U1'in birinci fazda 22,59-104,89°C'ler arasındaki su kaybı %5,34, ikinci fazda 243,35-351,89°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı ise %73,74 olarak tespit edilmiştir. U1'in birinci fazdaki pik sıcaklığı 48,23°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 318,94°C'dir (Şekil 4.23).

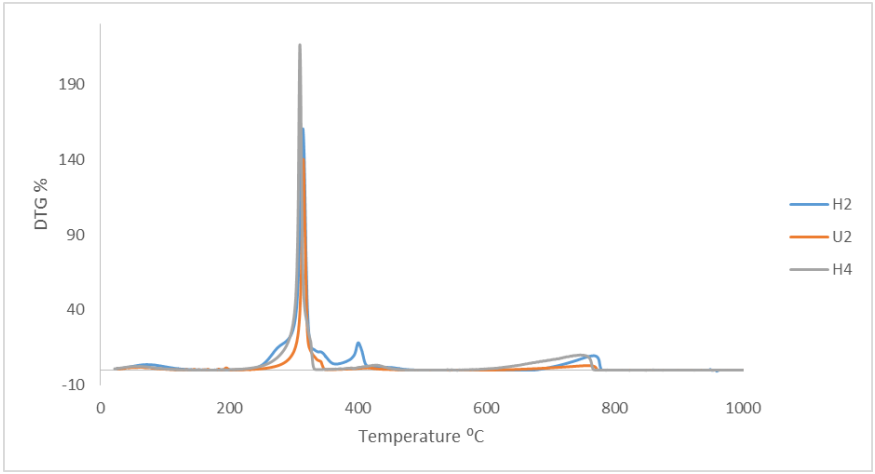
Şekil 4.24'te, H2'nin birinci fazda 29,43-134,58°C'ler arasındaki su kaybı %4,93, ikinci fazda 231,71-366,85°C'lerdeki degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %61,40 olarak

bulunmuştur. H2'nin birinci fazdaki pik sıcaklığı 77,38°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 315,52°C'dir (Şekil 4.25).



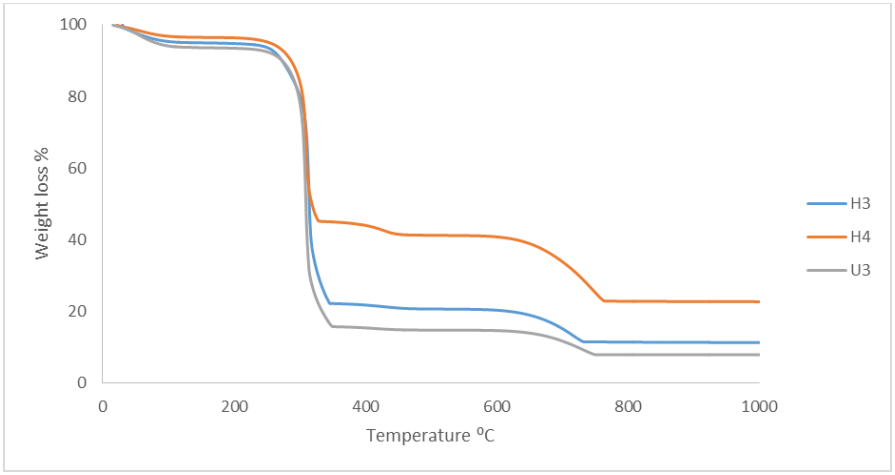
Şekil 4.24: H2, H4 ve U2'nin kütle kaybı grafiği

U2'nin birinci fazda 31,86-121,18°C'ler arasındaki su kaybı %4,80, ikinci fazda 240,47-354,20°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %66,63 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.24). Şekil 4.25'e göre; U2'nin birinci fazdaki pik sıcaklığı 58,23°C, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık ise 315,59°C olarak belirlenmiştir.



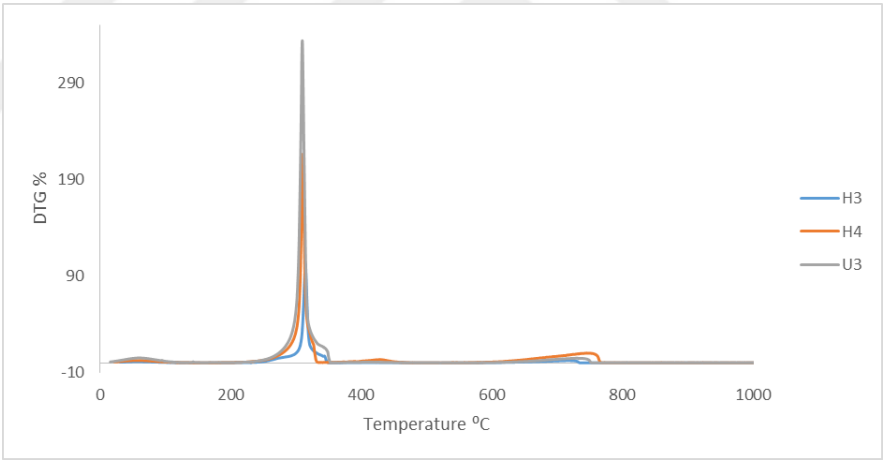
Şekil 4.25: H2, H4 ve U2'nin DTG grafiği

Şekil 4.26'ya göre, H3'ün birinci fazda 31,81-103,58°C'ler arasındaki su kaybı %3,92, ikinci fazda 233,20-347,88°C'lerdeki degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %72,16 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.37'ye göre; H3'ün birinci fazdaki pik sıcaklığı 61,02°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 314,69°C'dir.



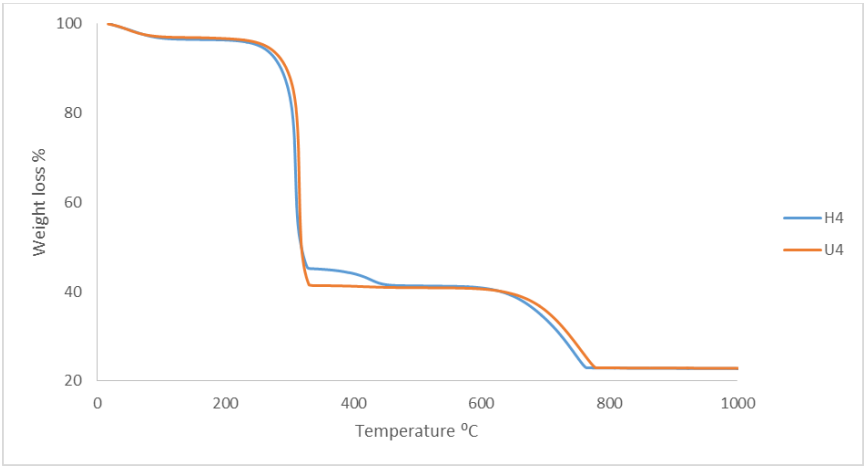
Şekil 4.26: H3, H4 ve U3'ün kütle kaybı grafiği

Şekil 4.26'ya göre; U3'ün birinci fazda 30,11-113,74°C'ler arasındaki su kaybı %5,41, ikinci fazda 232,91-351,04°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %77,30 olarak belirlenmiştir. U3'ün birinci fazdaki pik sıcaklığı 54,81°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 310,32°C'dir (Şekil 4.27).



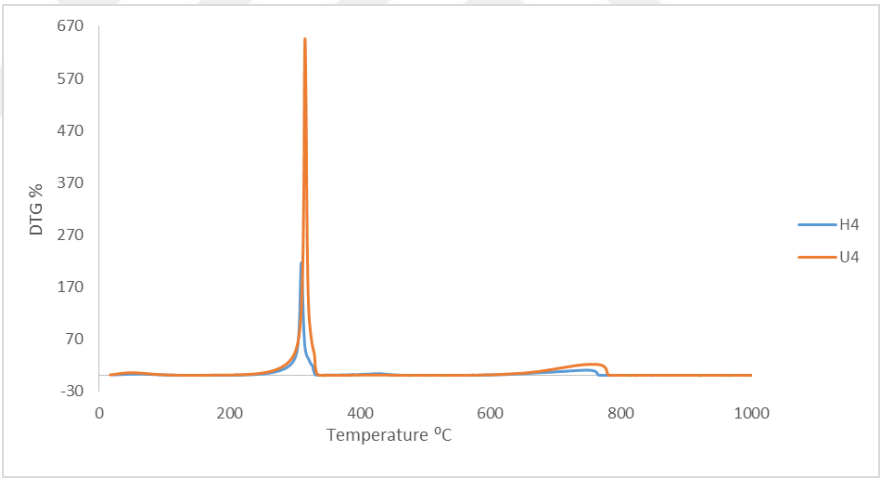
Şekil 4.27: H3, H4 ve U3'ün DTG grafiği

H4'ün birinci fazda 26,09-112,21°C'ler arasındaki su kaybı %3,01, ikinci fazda 222,19-334,08°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %51,00 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.28). Şekil 4.29'a göre; H4'ün birinci fazdaki pik sıcaklığı 61,81°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 310,00°C'dir.



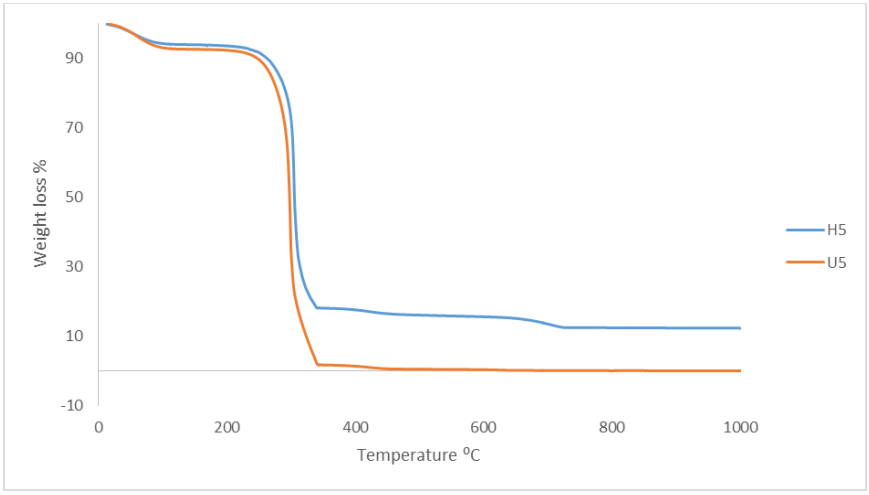
Şekil 4.28: H4 ve U4'ün kütle kaybı grafiği

U4'ün birinci fazda 21,09-94,75°C'ler arasındaki su kaybı %2,68, ikinci fazda 242,18-332,75°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı ise %54,62 olarak bulunmuştur (Şekil 4.28). U4'ün birinci fazdaki pik sıcaklığı 46,24°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 315,72°C'dir (Şekil 4.29).



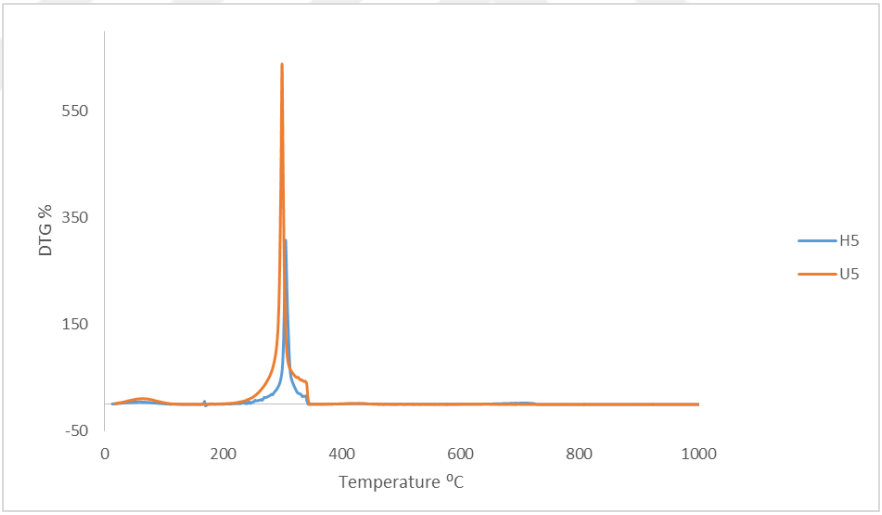
Şekil 4.29 : H4 ve U4'ün DTG grafiği

H5'in birinci fazda 17,33-111,83°C'ler arasındaki su kaybı %5,59, ikinci fazda 90-345,61°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %75,32 olarak bulunmuştur (Şekil 4.30). Şekil 4.31'e bakıldığında; H5'in birinci fazdaki pik sıcaklığı 52,08°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 304,98°C'dir.



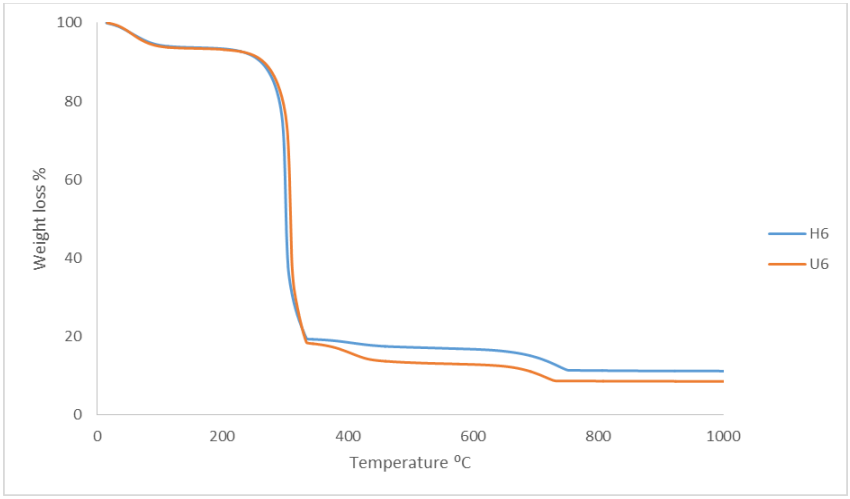
Şekil 4.30: H5 ve U5'in kütle kaybı grafiği

U5'in birinci fazda 21,58-115,34°C'ler arasındaki su kaybı %6,94, ikinci fazda 214,21-347,95°C'ler arasında degredasyona uğrayan kütlenin kaybı ise %90,49 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.30). U5'in birinci fazdaki pik sıcaklığı 55,22°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 299,48°C'dir (Şekil 4.31).



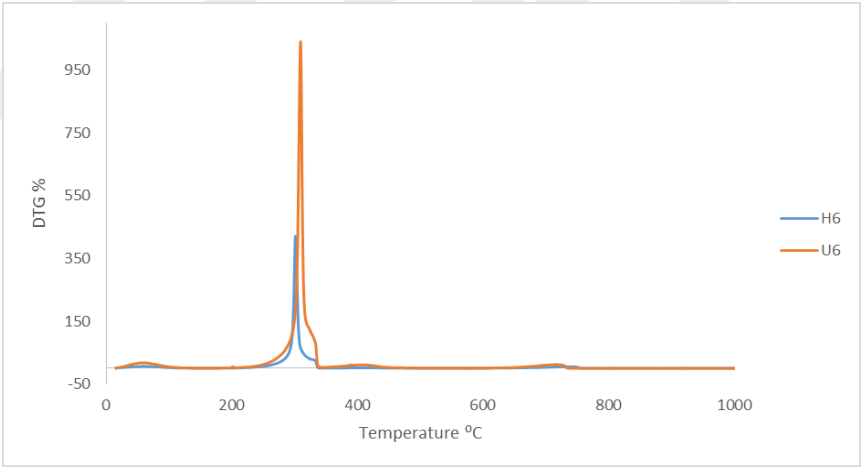
Şekil 4.31: H5 ve U5'in DTG grafiği

H6'nın birinci fazda 18,77-120,87°C'ler arasındaki su kaybı %5,87, ikinci fazda 212,52-340,23°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %73,87 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.32). Şekil 4.33'e göre; H6'nın birinci fazdaki pik sıcaklığı 55,89°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 301,20°C'dir.



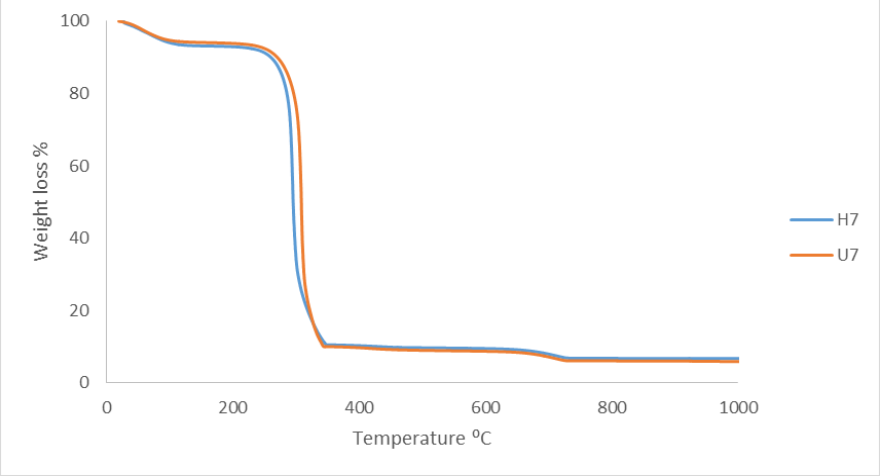
Şekil 4.32: H6 ve U6'nın kütle kaybı grafiği

U6'nın birinci fazda 21,46-97,83°C'ler arasındaki su kaybı %5,75, ikinci fazda 239,74-346,22°C'ler arasında degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %74,14 olarak bulunmuştur (Şekil 4.32). U6'nın birinci fazdaki pik sıcaklığı 55,63°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 309,21°C'dir (Şekil 4.33).



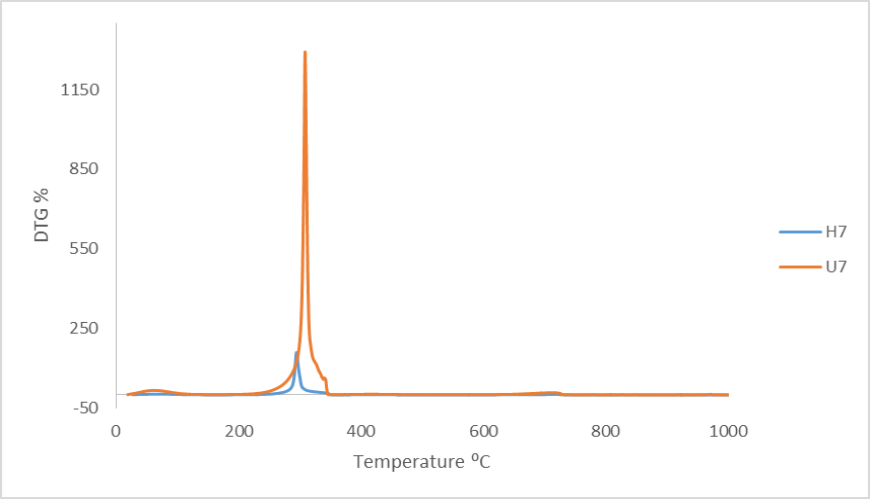
Şekil 4.33: H6 ve U6'nın DTG grafiği

Şekil 4.34'e göre; H7'nin birinci fazda 30,90-113,42°C'ler arasındaki su kaybı %5,71, ikinci fazda 218,90-348,42°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %82,11 olarak bulunmuştur. Şekil 4.35'e bakıldığında; H7'nin birinci fazdaki pik sıcaklığı 62,06°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 294,63°C'dir.



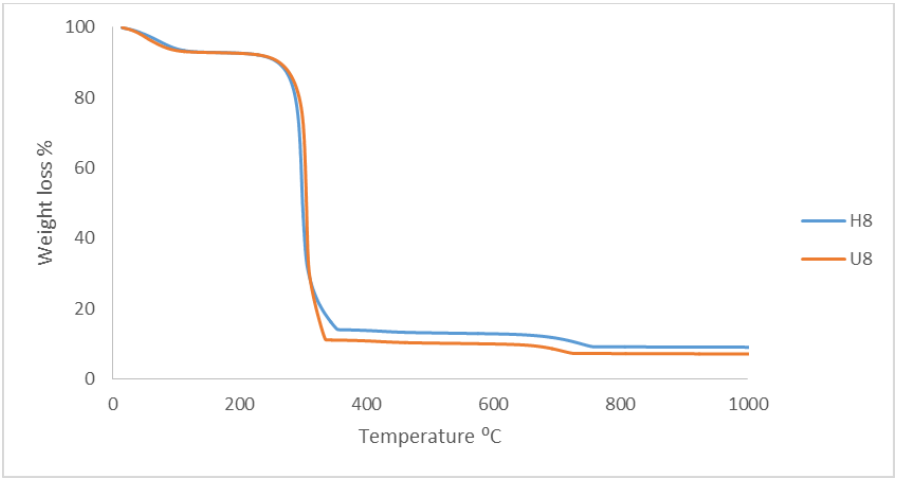
Şekil 4.34: H7 ve U7'nin kütle kaybı grafiği

U7'nin birinci fazda 23,97-106,44°C'ler arasındaki su kaybı %5,30, ikinci fazda 234,34-350,74°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı ise %83,21 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.34). U7'nin birinci fazdaki pik sıcaklığı 54,86°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 308,75°C'dir (Şekil 4.35).



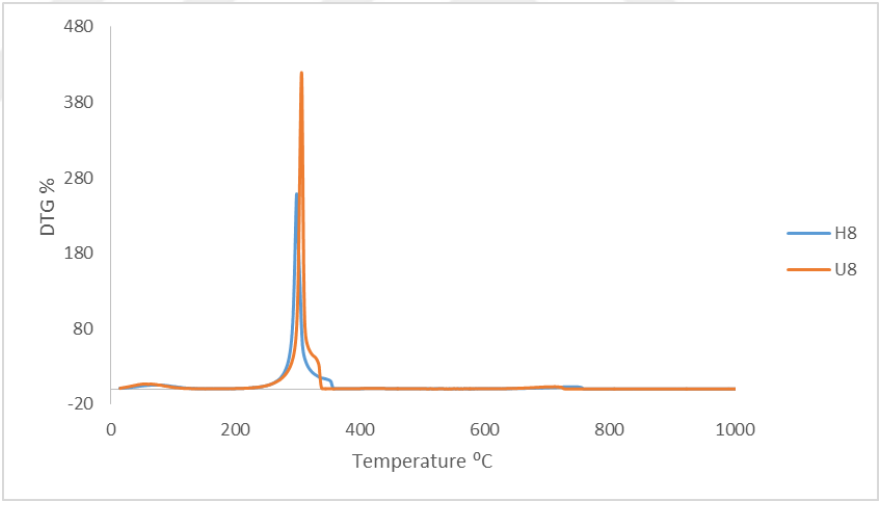
Şekil 4.35: H7 ve U7'nin DTG grafiği

Şekil 4.36'da, H8'in birinci fazda 19,32-128,76°C'ler arasındaki su kaybı %6,65, ikinci fazda 218,37-355,57°C'ler arasında degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %78,44 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.37'ye göre; H8'in birinci fazdaki pik sıcaklığı 65,48°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 298,04°C'dir.



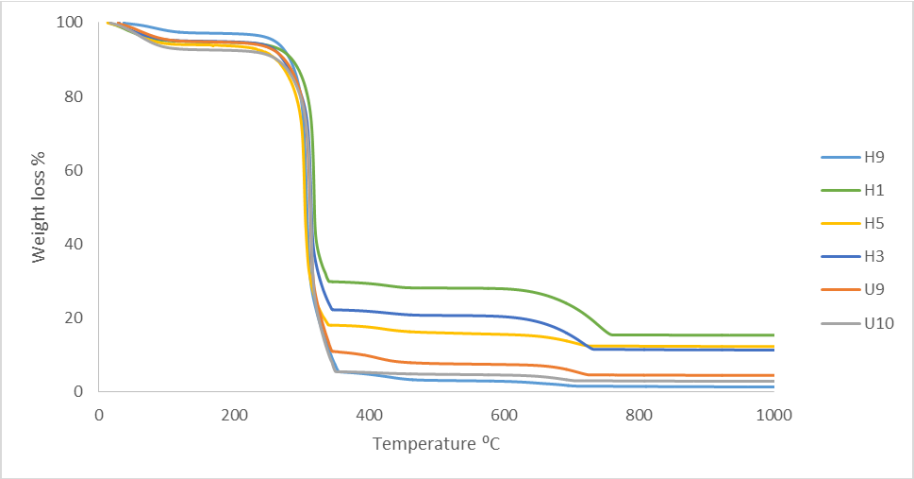
Şekil 4.36: H8 ve U8'in kütle kaybı grafiği

U8'in birinci fazda 20,99-108,90°C'ler arasındaki su kaybı %6,47, ikinci fazda 235,70-337,21°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %80,92 olarak bulunmuştur (Şekil 4.36). U8'in birinci fazdaki pik sıcaklığı 51,09°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 305,64°C'dir (Şekil 4.37).



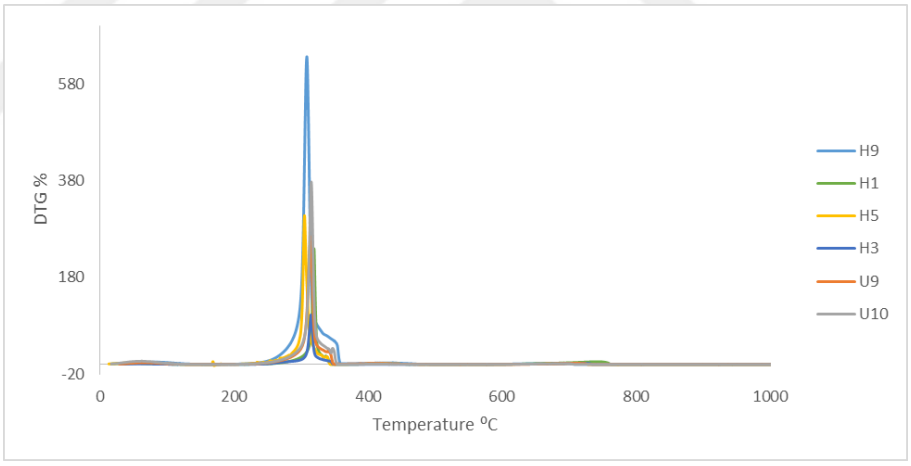
Şekil 4.37: H8 ve U8'in DTG grafiği

Şekil 4.38'e göre, H9'un birinci fazda 40,82-119,38°C'ler arasındaki su kaybı %2,34, ikinci fazda 225,29-361,75°C'lerde degrasyona uğrayan kütlenin kaybı %91,38'dir. Şekil 4.39'e göre; H8'in birinci fazdaki pik sıcaklığı 74,07°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 309,14°C'dir.



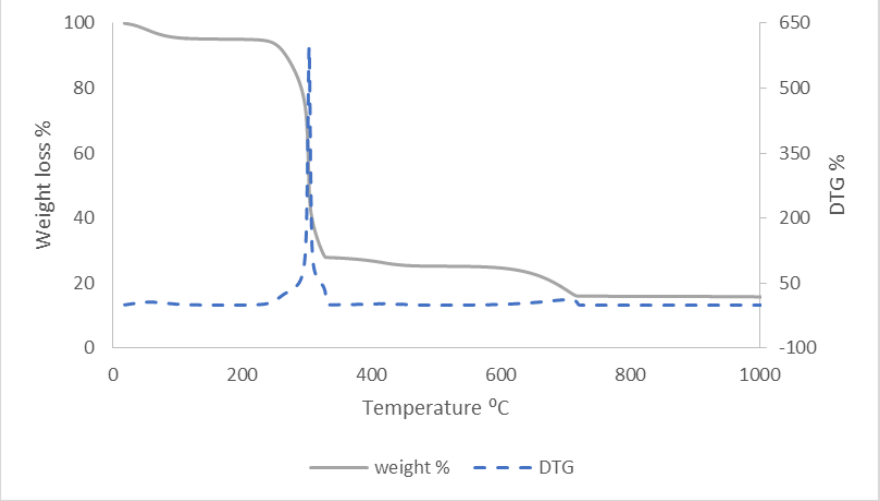
Şekil 4.38: H9, U9 ve U10'un kütle kaybı grafiği

Şekil 4.38'e göre; U9'un birinci fazda 32,78-119,57°C'ler arasındaki su kaybı %4,52, ikinci fazda 234,94-352,04°C'lerde degresyona uğrayan kütlenin kaybı %83,17 olarak belirlenmiştir. U9'un birinci fazdaki pik sıcaklığı 62,76°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 313,99°C'dir (Şekil 4.39).



Şekil 4.39: H9, U9 ve U10'un DTG grafiği

U10'un birinci fazda 21,74-113,83°C'ler arasındaki su kaybı %6,75, ikinci fazda 227,12-353,63°C'ler arasında degresyona uğrayan kütlenin kaybı %86,67 olarak bulunmuştur (Şekil 4.38). U10'un birinci fazdaki pik sıcaklığı 55,18°C iken, ikinci fazda pik yaptığı sıcaklık 315,52°C'dir (Şekil 4.39).



Şekil 4.40: R0'ın kütle kaybı (%) ve DTG (%) grafiği

Şekil 4.40'a göre, R0'ın birinci fazda 21,72-100,91°C'ler arasındaki su kaybı %4,34, ikinci fazda 221,45-329,43°C'lerde degredasyona uğrayan kütlenin kaybı %66,97'dir. R0'ın birinci fazdaki pik sıcaklığı 49,23 °C'tür. İkinci fazda pik yaptığı sıcaklık 302,57 °C olarak bulunmuştur.

4.8. TEMEL ÖZELLİKLER

Geri dönüştürülmüş kâğıtların temel özellikleri gramaj, kalınlık ve yoğunluk olarak Tablo 4.10'da verilerek karakterize edilmiştir.

Tablo 4.10: Geri dönüştürülmüş kâğıtların temel özellikleri

Örnekler	Gramaj (g/m^2)	Kalınlık (µm)	Yoğunluk (g/cm^3)	Hacimlilik (cm^3/g)
U0	78,3	114	0,684	1,460
U1	88,2	177	0,496	2,012
U2	87,7	148	0,593	1,686
U3	94,6	157	0,601	1,661
U4	108,9	185	0,589	1,697
U5	194,5	376	0,517	1,932
U6	193,6	332	0,583	1,714
U7	179,5	297	0,603	1,657
U8	179,5	316	0,568	1,760
U9	202,1	337	0,598	1,669
U10	212,6	338	0,628	1,591
R0	82,1	107	0,766	1,305

Tablo 4.10'a göre; gramaj en düşük U2 örneğinde, en yüksek U10 örneğinde tespit edilmiştir. Kalınlık, en fazla U5 örneğinde, en az U2 örneğinde görülmüştür. Yoğunluk, en düşük U1 örneğinde, en yüksek U10 örneğinde bulunmuştur. Hacimlilik değeri örneklerde

çoğunlukla birbirine yakın değerlerdedir. En fazla U1 örneğinde, en az ise U10 örneğinde olduğu belirlenmiştir.

4.9. KÜL MİKTARI ve KIRINTI TAYİNİ

Atık kâğıtlarda ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda kül miktarı (%), kırıntı miktarı (%), elek üstü külü (%), dolgu miktarı (uzaklaşan) ve lif kırıntısı (uzaklaşan) olmak üzere sırasıyla Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'de gösterilmiştir.

Tablo 4.11: Atık kâğıtların kül miktarı ve kırıntı tayini

Atık kâğıtlar	Kül miktarı (%) (525°C) (1)	Kırıntı miktarı (%) (lif ve dolgu) (a)	Elek üstü külü (%) (2)	Dolgu miktarı (%) (Uzaklaşan) (1)-(2) (b)	Lif kırıntısı (%) (Uzaklaşan) (a)-(b)
H0	0,055	0,327	0,027	0,028	0,299
H1	28,394	13,614	15,874	12,520	1,094
H2	17,483	16,215	15,004	2,479	13,735
H3	15,418	21,258	8,753	6,664	14,594
H4	38,431	13,354	31,179	7,252	6,102
H5	15,731	3,339	13,541	2,190	1,149
H6	16,680	13,003	12,167	4,513	8,490
H7	12,281	7,684	10,645	1,635	6,048
H8	12,323	9,430	10,594	1,729	7,701
H9	12,291	8,879	9,779	2,512	6,367

Tablo 4.11'e göre; kül miktarı en yüksek H4 örneği, en düşük H7 örneği olarak belirlenmiştir. Kırıntı miktarı en az H5 örneği iken, en fazla H3 örneğidir. Elek üstü kül miktarı en yüksek H4 örneğinde, en düşük H3 örneğinde olduğu tespit edilmiştir. Dolgu miktarı en fazla H1 örneğinde, en az H7 örneğinde saptanmıştır. Lif kırıntısı en fazla H3 örneğinde en az ise H1 örneğinde bulunmuştur.

Tablo 4.12: Geri dönüştürülmüş kâğıtların kül miktarı ve kırıntı tayini

Geri dönüştürülmüş kâğıtlar	Kül miktarı (%) (525°C) (1)	Kırıntı miktarı (%) (lif ve dolgu) (a)	Elek üstü külü (%) (2)	Dolgu miktarı (%) (Uzaklaşan) (1)-(2) (b)	Lif kırıntısı (%) (Uzaklaşan) (a)-(b)
U0	0,350	3,668	0,338	0,012	3,657
U1	19,924	11,732	14,264	5,660	6,072
U2	16,137	7,635	8,980	7,156	0,479
U3	12,339	6,138	10,224	2,114	4,023
U4	46,108	7,118	40,050	6,058	1,060
U5	0,876	5,327	0,820	0,055	5,271
U6	13,837	6,662	9,474	4,363	2,299
U7	8,748	8,197	7,300	1,448	6,750
U8	9,227	8,141	7,626	1,601	6,540
U9	6,451	8,092	5,136	1,315	6,777
U10	5,182	9,528	3,875	1,306	8,221
R0	16,326	12,955	13,712	2,614	10,341

Tablo 4.12'ye göre; kül miktarı en fazla U4 örneğinde, en az U5 örneğinde olduğu tespit edilmiştir. Kırıntı miktarı en yüksek U1 örneği iken, en düşük U5 örneği olmaktadır. Elek üstü kül miktarı en az U5 örneğinde, en fazla U4 örneğinde bulunmuştur. Dolgu miktarı en yüksek U2 örneğinde, en düşük U5 örneğinde saptanmıştır. Lif kırıntısı en yüksek U10 örneğinde, en düşük U2 örneğinde olduğu belirlenmiştir.

Beyaz renkli kâğıt örneklerinde 900 °C'de yakma işlemi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.13'te gösterilmiştir.

Tablo 4.13: Beyaz kâğıtların 900 °C'deki kül miktarı (%)

Örnekler	Kül Miktarı (%) (900 °C'de yakma)
U1	13,54
U3	11,60
U4	26,58
R0	14,39

Tablo 4.13'e göre en düşük kül U3 örneğinde, en yüksek ise U4 örneğinde tespit edilmiştir.

4.10. DİRENÇ ÖZELLİKLERİ

Geri dönüştürülmüş kâğıtların direnç özellikleri; kopma indisi, yırtılma indisi, patlama indisi ve Z yönde çekme direnci olarak Tablo 4.14'te verilmiştir.

Tablo 4.14: Geri dönüştürülmüş kâğıtların direnç değerleri

Geri dönüştürülmüş kâğıtlar	Kopma İndisi (N.m/g)	Yırtılma İndisi ($mN.m^2/g$)	Patlama İndisi ($kPa.m^2/g$)	Z Yönde Çekme Direnci F_{max} (kPa)
U0	40,6	5,6	3,7	121,0
U1	21,4	3,6	0,6	72,4
U2	23,6	5,0	1,1	64,9
U3	25,2	4,6	0,8	68,9
U4	13,3	4,8	0,3	60,5
U5	15,0	4,6	0,6	41,5
U6	18,2	4,7	1,1	56,0
U7	27,6	6,8	0,8	66,6
U8	30,6	8,3	1,9	86,5
U9	26,6	8,2	1,6	82,2
U10	27,6	9,0	1,2	115,6
R0	22,0	5,9	2,1	90,4

Tablo 4.14'e göre kopma indisi en yüksek olan örnek U8, en düşük örnek U4'tür. Yırtılma indisi en az U1 örneğinde, en fazla U10 örneğinde tespit edilmiştir. Patlama indisi en

yüksek U8 örneğinde, en düşük U4 örneğinde bulunmuştur. Z-yönde çekme direnci en fazla U10 örneğinde, en az ise U5 örneğinde saptanmıştır.

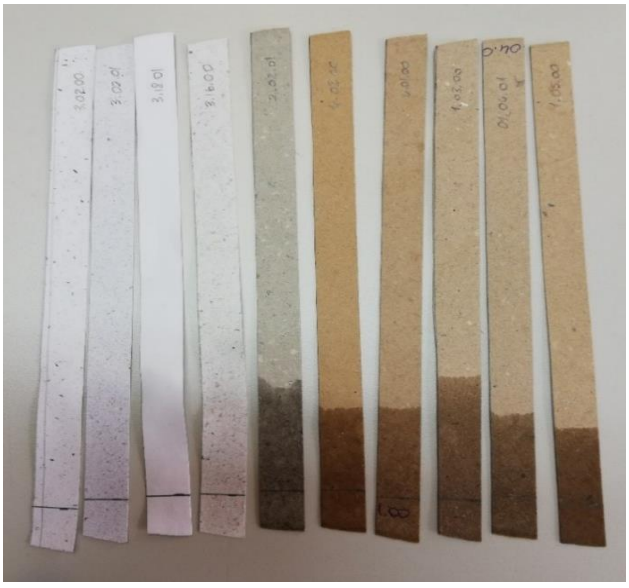
4.11. YÜZEY ÖZELLİKLERİ

Geri dönüştürülmüş kâğıtların yüzey özellikleri; $Cobb_{60}$, kılcal yükselme (Klemm metodu) ve hava geçirgenliği değerleri Tablo 4.15'te belirtilmiştir.

Tablo 4.15: Geri dönüştürülmüş kâğıtların yüzey özellikleri

Örnekler	$Cobb_{60}$ (g/m^2)	Kılcal yükselme (Klemm metodu) (mm)	Hava Geçirgenliği (s/100ml)
U0	304,7	52	9,5
U1	275,2	50	2,1
U2	427,5	54	3,3
U3	339,1	50	4,2
U4	250,6	60	1,4
U5	624,1	35	32,6
U6	589,7	42	16,7
U7	520,9	32	15,5
U8	427,5	29	25,5
U9	604,5	24	22,9
U10	565,1	28	31,2
R0	29,4	16	12,3

Tablo 4.15'te $Cobb_{60}$ da en yüksek U5 örneği iken, en düşük U4 örneğidir. Kılcal yükselmede en düşük U9 örneğinde, en yüksek U4 örneğinde bulunmuş ve geri dönüştürülmüş kâğıtların görseli Şekil 4.41'de verilmiştir. Hava geçirgenliği en az U4 örneğinde, en yüksek U5 örneğinde tespit edilmiştir.



Şekil 4.41: Kılcal yükselme (Klemm metodu) gerçekleştirilen örnekler

4.12. OPTİK ÖZELLİKLERİ

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda gerçekleştirilen parlaklık, floresans, beyazlık, tint, renk ve sarılık değerleri Tablo 4.16'dan Tablo 4.34'e kadar gösterilmiştir.

4.12.1. Parlaklık

Geri dönüştürülmüş kâğıtların ISO Parlaklık değeri D65/10° olan değerleri Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16: ISO Parlaklık değerleri (D65/10°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	81,53	81,27	81,76	0,23
U1	96,38	94,77	97,14	1,01
U2	90,45	89,71	91,49	0,92
U3	80,32	77,25	83,11	2,66
U4	72,28	70,25	73,69	1,63
U5	34,85	33,26	36,7	1,34
U6	30,57	28,26	31,62	1,36
U7	23,94	23,24	24,84	0,58
U8	21,7	21,08	23,22	0,86
U9	28,92	27,42	31,11	1,83
U10	25,82	25,05	26,55	0,54
R0	110,62	110,29	111,18	0,34

Tablo 4.16'ya göre, D65/10°'daki parlaklık değerlerinin standart sapması; U1, U3, U4, U5, U6 ve U9 örneklerinde heterojen dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'ye göre belirlenen ISO Parlaklık değerleri Tablo 4.17'de gösterilmiştir.

Tablo 4.17: ISO Parlaklık Değerleri (C/2°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	81,34	81,09	81,6	0,23
U1	89,86	88,39	90,49	0,85
U2	83,54	82,48	84,83	1,08
U3	74,51	71,42	77,13	2,54
U4	70,71	68,68	72,09	1,57
U5	34,82	33,23	36,64	1,33
U6	30,19	27,85	31,24	1,37
U7	23,71	22,99	24,59	0,57
U8	21,48	20,87	22,95	0,84
U9	28,6	27,15	30,72	1,77
U10	25,65	24,88	26,35	0,53
R0	99,07	98,94	99,28	0,13

Tablo 4.17'ye göre, C/2°de; U2, U3, U4, U5, U6 ve U9 örneklerinin heterojen dağılıma sahip olduğu görülmüştür.

4.12.2. Floresans Parlaklık Değerleri

Geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10°'daki floresans parlaklık değerleri Tablo 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.18: Floresans parlaklık değerleri (D65/10°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	0,26	0,24	0,29	0,02
U1	12,2	11,51	12,88	0,57
U2	12,93	11,85	13,63	0,79
U3	10,9	10,49	11,3	0,3
U4	2,79	2,56	2,9	0,13
U5	-0,03	-0,04	0	0,02
U6	0,66	0,62	0,71	0,03
U7	0,39	0,34	0,43	0,04
U8	0,36	0,34	0,43	0,04
U9	0,54	0,45	0,65	0,09
U10	0,28	0,25	0,32	0,03
R0	22,05	21,7	22,66	0,36

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'deki floresans parlaklık değerleri Tablo 4.19'da gösterilmiştir.

Tablo 4.19: Floresans parlaklık değerleri (C/2°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	0,08	0,06	0,09	0,01
U1	5,68	5,38	5,99	0,26
U2	6,03	5,55	6,34	0,35
U3	5,09	4,96	5,32	0,14
U4	1,21	1,13	1,27	0,05
U5	-0,06	-0,09	-0,04	0,02
U6	0,28	0,26	0,3	0,02
U7	0,16	0,14	0,18	0,02
U8	0,14	0,13	0,16	0,01
U9	0,22	0,17	0,26	0,04
U10	0,1	0,08	0,12	0,02
R0	10,5	10,35	10,76	0,15

Geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10° (Tablo 4.18) ile C/2°'deki (Tablo 4.19) floresans parlaklık değerlerinin standart sapması homojen bir dağılıma sahiptir.

4.12.3. CIE Beyazlık (CIE W)

Geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10°'a göre belirlenen CIE Beyazlık değerleri Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.20: CIE Beyazlık Değerleri (D65/10°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	64	63,32	64,81	0,62
U1	128,9	125,24	131,94	2,87
U2	124,34	120,15	127,18	2,81
U3	115,28	111,93	118,53	2,73
U4	76,7	74,68	78,02	1,79
U5	2,71	0,44	5,18	2,38
U6	0	0	0	0
U7	0	0	0	0
U8	0	0	0	0
U9	0	0	0	0
U10	0	0	0	0
R0	167,01	166,18	169,17	1,23

Tablo 4.20'ye göre, geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10°'daki CIE W değerlerinin standart sapması U0 örneği dışında heterojen dağılıma sahip olduğu ve beyazlığın ölçülmediği örneklerde de sıfır olduğu belirlenmiştir (U6-U7-U8-U9 ve U10).

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'ye göre belirlenen CIE Beyazlık değerleri Tablo 4.21'de belirtilmiştir.

Tablo 4.21: CIE Beyazlık değerleri (C/2°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	63,16	62,48	64,04	0,64
U1	110,88	107,26	112,86	2,32
U2	103,23	100,73	104,66	1,61
U3	95,81	92,91	98,99	2,72
U4	70,91	68,88	72,08	1,56
U5	3,41	1,13	5,8	2,34
U6	0	0	0	0
U7	0	0	0	0
U8	0	0	0	0
U9	0	0	0	0
U10	0	0	0	0
R0	139,05	138,34	140,58	0,89

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'deki CIE W değerlerinin standart sapmasına bakıldığında; U0 ve R0 referans örnekleri dışında heterojen bir dağılım olduğu saptanmıştır.

D65/10°'daki gibi U6-U7-U8-U9 ve U10 örneklerinin standart sapması sıfır olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.21).

4.12.4. CIE Beyazlık Floresans Etkisi Değerleri

Geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10°'daki CIE Beyazlık floresans etkisi değerleri Tablo 4.22'de belirtilmiştir.

Tablo 4.22: CIE Beyazlık Floresans Etkisi (D65/10°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	0,64	0,56	0,75	0,07
U1	39,43	37,09	41,54	1,79
U2	44,96	41,29	47,91	3,07
U3	42,36	41,32	44,19	1,1
U4	11,38	10,6	11,75	0,46
U5	-1,32	-1,36	-1,25	0,05
U6	5,3	4,9	6,27	0,57
U7	3,65	3,04	4,1	0,45
U8	3,69	3,42	4,26	0,34
U9	4,32	3,6	4,93	0,59
U10	2,15	1,86	2,62	0,33
R0	64,5	63,64	66	0,89

Geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10°'daki standart sapmalarına bakıldığında (Tablo 4.22) U1, U2 ve U3 örnekleri dışında homojen bir dağılıma sahip olduğu tespit edilmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'deki CIE Beyazlık floresans etkisi değerleri Tablo 4.23'te gösterilmiştir.

Tablo 4.23: CIE Beyazlık Floresans Etkisi (C/2°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	0,22	0,18	0,28	0,04
U1	19,66	18,58	20,69	0,86
U2	22,48	20,61	23,99	1,56
U3	21,22	20,59	22,14	0,6
U4	5,08	4,79	5,3	0,2
U5	-0,91	-1,02	-0,84	0,07
U6	2,27	2,02	2,7	0,28
U7	1,54	1,31	1,78	0,21
U8	1,52	1,35	1,76	0,17
U9	1,83	1,51	2,11	0,25
U10	0,82	0,63	1,05	0,19
R0	33,84	33,39	34,6	0,46

C/2°'deki CIE beyazlık floresans değerlerinin standart sapması U2 örneği dışında homojen bir dağılım göstermektedir (Tablo 4.23).

4.12.5. CIE Tint Değerleri

Geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10°'daki CIE Tint değerleri Tablo 4.24'te verilmiştir.

Tablo 4.24: CIE Tint değerleri (D65/10°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	-1,99	-2,08	-1,8	0,11
U1	0,28	0,15	0,45	0,14
U2	-0,42	-0,53	-0,09	0,19
U3	1,04	0,56	1,7	0,59
U4	-0,08	-0,4	0,4	0,37
U5	-2,24	-2,88	-1,81	0,42
U6	0	0	0	0
U7	0	0	0	0
U8	0	0	0	0
U9	0	0	0	0
U10	0	0	0	0
R0	-0,44	-0,47	-0,38	0,04

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'de bakılan CIE Tint değerleri Tablo 4.25'te gösterilmiştir.

Tablo 4.25: CIE Tint değerleri (C/2°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	-2,26	-2,36	-2,08	0,11
U1	-0,08	-0,22	0,15	0,18
U2	-0,55	-0,66	-0,19	0,2
U3	1,04	0,54	1,78	0,62
U4	-0,32	-0,61	0,11	0,35
U5	0	0	0	0
U6	0	0	0	0
U7	0	0	0	0
U8	0	0	0	0
U9	0	0	0	0
U10	0	0	0	0
R0	-0,79	-0,81	-0,77	0,01

Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE Tint değerleri D65/10°'da ve C/2°'deki standart sapmalarının homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür (Tablo 4.24 ve Tablo 4.25).

4.12.6. CIE L* a* b* Değerleri

Geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10°'da bakılan CIE L*, a* ve b* değerleri Tablo 4.26, Tablo 4.27 ve Tablo 4.28'de gösterilmiştir.

Tablo 4.26: CIE L* değerleri (D65/10°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	95,19	95,14	95,29	0,06
U1	92,92	92,68	93,1	0,17
U2	90,72	89,98	91,42	0,61
U3	86,62	85,23	87,7	1,11
U4	87,4	86,41	88,09	0,77
U5	68,95	68,05	70,1	0,83
U6	68,36	66,62	69,16	1,02
U7	64,17	63,59	64,79	0,43
U8	63,41	62,97	64,21	0,51
U9	67,3	65,91	69,15	1,65
U10	65,8	64,99	66,54	0,55
R0	93,67	93,57	93,74	0,07

Tablo 4.27: CIE a* değerleri (D65/10°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	0,00	-0,12	0,05	0,07
U1	2,23	2,13	2,49	0,15
U2	2,64	2,43	2,78	0,14
U3	1,65	1,18	2,01	0,39
U4	0,32	0,05	0,52	0,23
U5	-0,45	-0,54	-0,32	0,08
U6	3,45	3,3	3,68	0,16
U7	5,19	5,1	5,35	0,09
U8	6,38	6,15	6,6	0,17
U9	3,85	3,25	4,66	0,68
U10	4,5	4,09	5,03	0,42
R0	4,86	4,81	4,96	0,06

Tablo 4.28: CIE b* değerleri (D65/10°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	5,31	5,15	5,44	0,13
U1	-10,07	-10,78	-9,37	0,62
U2	-9,95	-10,84	-8,94	0,77
U3	-9,47	-9,79	-9,09	0,26
U4	-1,21	-1,29	-1,09	0,08
U5	6,62	6,09	7,28	0,51
U6	11,14	10,91	11,62	0,28
U7	14,51	14	14,75	0,29
U8	16,98	15,66	17,94	0,95
U9	12,01	11,81	12,23	0,15
U10	14,35	14,15	14,51	0,15
R0	-18,35	-18,88	-18,16	0,3

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'de ölçülen CIE L*, a* ve b* değerleri Tablo 4.29, Tablo 4.30 ve Tablo 4.31'de verilmiştir.

Tablo 4.29: CIE L* değerleri (C/2°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	95,33	95,28	95,42	0,06
U1	92,35	92,14	92,53	0,17
U2	90,14	89,35	90,88	0,65
U3	86,05	84,64	87,13	1,11
U4	87,27	86,27	87,98	0,78
U5	69,06	68,19	70,18	0,81
U6	68,72	66,99	69,51	1,01
U7	64,65	64,08	65,26	0,42
U8	63,99	63,55	64,74	0,49
U9	67,67	66,26	69,54	1,67
U10	66,26	65,44	67,02	0,56
R0	92,63	92,49	92,7	0,08

Tablo 4.30: CIE a* değerleri (C/2°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	-0,61	-0,72	-0,55	0,07
U1	2,33	2,15	2,59	0,16
U2	2,33	2,13	2,44	0,13
U3	1,46	1,02	1,82	0,39
U4	0,2	-0,04	0,35	0,18
U5	-0,64	-0,69	-0,59	0,04
U6	2,12	2	2,26	0,11
U7	3,59	3,49	3,72	0,08
U8	4,33	4,27	4,41	0,06
U9	2,62	2,1	3,35	0,61
U10	3,02	2,63	3,52	0,39
R0	5,08	5,02	5,23	0,08

Tablo 4.31: CIE b* değerleri (C/2°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	5,48	5,30	5,61	0,13
U1	-6,3	-6,79	-5,62	0,48
U2	-5,59	-6,21	-4,92	0,5
U3	-5,59	-5,86	-5,37	0,19
U4	-0,07	-0,13	-0,02	0,04
U5	6,44	5,91	7,11	0,52
U6	12,07	11,79	12,64	0,34
U7	15,44	14,95	15,71	0,29
U8	18,13	16,78	19,15	0,99
U9	12,81	12,62	13,16	0,21
U10	15,04	14,82	15,25	0,18
R0	-12,38	-12,78	-12,19	0,23

D65/10° ve C/2°'deki CIE L* değerlerinin standart sapmasında (Tablo 4.26 ve Tablo 4.29) U3, U6 ve U9 örnekleri dışında homojen bir dağılımın olduğu tespit edilmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE a* değerleri (Tablo 4.27 ve Tablo 4.30) ve CIE b* değerlerinin (Tablo 4.28 ve Tablo 4.31) hem D65/10° hem de C/2°'deki standart sapmaları homojen bir dağılıma sahiptir.

4.12.7. Sarılık Değerleri

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda D65/10°'daki sarılık değerleri Tablo 4.32'de belirtilmiştir.

Tablo 4.32: Sarılık değerleri (D65/10°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	9,99	9,71	10,25	0,23
U1	-19,14	-20,52	-17,72	1,25
U2	-18,96	-21,09	-16,83	1,72
U3	-19,47	-20,07	-18,99	0,43
U4	-2,23	-2,46	-2,07	0,15
U5	15,56	14,13	17,35	1,35
U6	29,79	28,95	31,67	1,11
U7	40,58	39,2	41,53	0,85
U8	47,48	44,06	49,76	2,27
U9	32,47	32,06	33,15	0,42
U10	38,75	38,08	39,47	0,55
R0	-35,65	-36,85	-35,2	0,69

Tablo 4.32'ye göre, sarılık değerlerinin standart sapması; U1, U2, U5, U6 ve U8 örnekleri dışında homojen bir dağılıma sahiptir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'de bakılan sarılık değerleri Tablo 4.33'te gösterilmiştir.

Tablo 4.33: Sarılık değerleri (C/2°)

Örnekler	Ortalama	Minimum değer	Maksimum değer	Standart Sapma
U0	9,94	9,66	10,19	0,22
U1	-11,23	-12,08	-9,92	0,92
U2	-9,92	-11,33	-8,6	1,05
U3	-11,06	-11,35	-10,75	0,24
U4	0,01	-0,18	0,23	0,18
U5	15,12	13,74	16,92	1,33
U6	30,74	29,82	32,73	1,17
U7	41,16	39,87	42,16	0,82
U8	47,94	44,72	50,15	2,16
U9	33,22	32,79	34,1	0,51
U10	39	38,31	39,77	0,62
R0	-22,4	-23,21	-22	0,47

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'deki standart sapması; U2, U5, U6, U8 örnekleri dışında homojen bir dağılım göstermiştir (Tablo 4.33).

4.13. KİRLİLİK (LEKE) TAYİNİ

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda ImageJ programı ile gerçekleştirilen kirlilik (leke) tayini sonuçları Tablo 4.34'te gösterilmiştir.

Tablo 4.34: Geri dönüştürülmüş kâğıtların farklı kontrastlarda leke adedi

Örnekler	Kontrast				Toplam Leke Adedi
	%80-100	%80-50	%50-30	%30-0	
U0	0	2	14	1	17
U1	0	5	36	1	42
U2	26	179	895	4	1104
U3	314	1397	7213	6	8930
U4	1407	3842	12022	29	17300
U5	1	5309	388	16587	22285
U6	177	25357	85	1744	27363
U7	454	3475	56812	122	60863
U8	323	362	51618	52	52355
U9	101	26665	8058	137	34961
U10	113	34621	12160	75	46969

Tablo 4.34'e göre; kontrastı % 80-100 arasında en fazla leke U4 örneğinde, en az U1 örneğinde olduğu tespit edilmiştir. Kontrast % 80-50 arasında en yüksek U10 örneği, en düşük U1 örneği olduğu belirlenmiştir. Kontrastın % 50-30 olduğu aralıkta en az U1 örneği, en fazla U7 örneği olduğu saptanmıştır. Kontrastın %30-0 olduğu bölgede en düşük leke U1 örneğinde iken, en fazla U5 örneğinde olduğu bulunmuştur. Geri dönüştürülmüş kâğıtların toplam leke adedinin en yüksek U7 örneğinde, en az ise U1 örneğinde olduğu tespit edilmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların betimleyici istatistik değerleri Tablo 4.35'te gösterilmiştir.

Tablo 4.35: Geri dönüştürülmüş kâğıtların kirlilik tayini betimleyici istatistik değerleri

Örnekler		Kontrast			
		%80-100	%80-50	%50-30	%30-0
U0	Leke Alanı (mm^2)	0	0,004	0,003	4743,580
	Minimum leke alanı (mm^2)	0	0,004	0,002	4743,580
	Maksimum leke alanı (mm^2)	0	0,005	0,011	4743,580
	Standart Sapma	0	0,001	0,003	0
U1	Leke Alanı (mm^2)	0	0,007	0,006	4814,903
	Minimum leke alanı (mm^2)	0	0,002	0,002	4814,903
	Maksimum leke alanı (mm^2)	0	0,023	0,068	4814,903
	Standart Sapma	0	0,009	0,011	0
U2	Leke Alanı (mm^2)	0,008	0,015	0,011	578,030
	Minimum leke alanı (mm^2)	0,002	0,002	0,002	0,002
	Maksimum leke alanı (mm^2)	0,034	0,185	0,236	2312,113
	Standart Sapma	0,010	0,024	0,021	1156,055
U3	Leke Alanı (mm^2)	0,003	0,003	0,003	356,488
	Minimum leke alanı (mm^2)	0,002	0,002	0,002	0,002
	Maksimum leke alanı (mm^2)	0,050	0,038	0,052	2138,920
	Standart Sapma	0,004	0,002	0,003	873,210
U4	Leke Alanı (mm^2)	0,004	0,003	0,003	71,118
	Minimum leke alanı (mm^2)	0,002	0,002	0,002	0,002
	Maksimum leke alanı (mm^2)	0,372	0,130	0,149	2062,320
	Standart Sapma	0,014	0,004	0,004	382,963
U5	Leke Alanı (mm^2)	0,002	0,021	11,296	0,007
	Minimum leke alanı (mm^2)	0,002	0,002	0,002	0,002
	Maksimum leke alanı (mm^2)	0,002	28,314	4378,482	3,065
	Standart Sapma	0	0,440	222,283	0,038
U6	Leke Alanı (mm^2)	0,019	0,006	43,871	0,008
	Minimum leke alanı (mm^2)	0,002	0,002	0,002	0,002
	Maksimum leke alanı (mm^2)	1,481	0,830	3728,695	2,057
	Standart Sapma	0,113	0,016	404,433	0,052
U7	Leke Alanı (mm^2)	0,007	1,117	0,019	0,004
	Minimum leke alanı (mm^2)	0,002	0,002	0,002	0,002
	Maksimum leke alanı (mm^2)	0,094	3853,071	53,600	0,032
	Standart Sapma	0,010	65,363	0,410	0,004
U8	Leke Alanı (mm^2)	0,007	11,659	0,008	0,003
	Minimum leke alanı (mm^2)	0,002	0,002	0,002	0,002
	Maksimum leke alanı (mm^2)	0,085	4219,283	4,195	0,022
	Standart Sapma	0,011	221,760	0,032	0,004
U9	Leke Alanı (mm^2)	0,007	0,068	0,379	0,004
	Minimum leke alanı (mm^2)	0,002	0,002	0,002	0,002
	Maksimum leke alanı (mm^2)	0,038	362,699	2866,025	0,025
	Standart Sapma	0,008	3,635	31,928	0,004
U10	Leke Alanı (mm^2)	0,006	0,060	0,237	0,006
	Minimum leke alanı (mm^2)	0,002	0,002	0,002	0,002
	Maksimum leke alanı (mm^2)	0,023	720,288	2600,692	0,083
	Standart Sapma	0,006	4,722	23,585	0,011

4.14. İSTATİKSEL VERİ ANALİZİ

Atık kağıtlar ve geri dönüştürülmüş kağıtların lif morfolojik özelliklerinin direnç üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan korelasyon analizi sonuçları Tablo 4.36 ve Tablo 4.37'de gösterilmiştir.

Tablo 4.36: Lif ölçümleri ve direnç özellikleri arasındaki ilişki

		X_1	X_2	X_3	X_4
Y_1	Pearson Correlation (r)	-,538	-,362	-,290	-,387
	Sig. (1-tailed)	,175	,275	,318	,260
Y_2	Pearson Correlation (r)	-,139	,610	-,092	-,238
	Sig. (1-tailed)	,412	,137	,441	,350
Y_3	Pearson Correlation (r)	-,863*	-,365	-,863*	-,846*
	Sig. (1-tailed)	,030	,273	,030	,035

Korelasyon istatistiksel olarak anlamlıydı ($p<0,05$); **Not: 1:** X_1 = Kopma indisi, X_2 = Yırtılma indisi, X_3 = Patlama indisi, X_4 = Z yönde çekme direnci; **Not: 2:** Y_1 = Lif boyu, Y_2 = Lif genişliği, Y_3 = Lif çeper kalınlığı

Tablo 4.36'ya göre; lif çeper kalınlığının (Y_3) kopma indisi (X_1), patlama indisi (X_3) ve Z yönde çekme indisi (X_4) ile negatif yönlü kuvvetli bir ilişkisi olduğu saptanmıştır.

Tablo 4.37: Direnç özellikleri ve lif boyutları arasındaki ilişki

		X_1	X_2	X_3
Y_1	Spearman's rho	-,600	,500	,800
	Sig. (2-tailed)	,285	,391	,104
Y_2	Spearman's rho	,800	-,900*	-,600
	Sig. (2-tailed)	,104	,037	,285
Y_3	Spearman's rho	-,800	,900*	,600
	Sig. (2-tailed)	,104	,037	,285
Y_4	Spearman's rho	-,800	,900*	,600
	Sig. (2-tailed)	,104	,037	,285
Y_5	Spearman's rho	-,800	,900*	,600
	Sig. (2-tailed)	,104	,037	,285
Y_6	Spearman's rho	,300	-,600	,100
	Sig. (2-tailed)	,624	,285	,873

Korelasyon istatistiksel olarak anlamlıydı ($p<0,05$); **Not: 1:** X_1 = Kopma indisi, X_2 = Yırtılma indisi, X_3 = Patlama indisi; **Not: 2:** Y_1 = Keçeleşme Oranı, Y_2 = Elastiklik Katsayısı, Y_3 = Runkel Oranı, Y_4 = Mühlstep Oranı, Y_5 = Rijidite İndisi, Y_6 = F Faktör

Tablo 4.37'ye göre; lif boyutları arasındaki ilişkilerden elastiklik katsayısının (Y_2), yırtılma indisi (X_2) ile negatif yönlü kuvvetli bir ilişkisi olduğu tespit edilmiştir. Yırtılma direnci üzerinde (X_2); runkel oranının (Y_3), mühlstep oranının (Y_4) ve rijidite indisinin (Y_5) pozitif yönlü kuvvetli bir ilişkisi olduğu belirlenmiştir. Ancak Spearman's rho yöntemi ile belirlenen korelasyonun, Pearson korelasyonuna göre daha zayıf bir yöntem olduğu da bilinmektedir.

Geri dönüştürülmüş kağıtların lif ölçümleri ve lif boyutları arasındaki ilişkinin direnç üzerindeki etkisinde regresyon analizleri de uygulanmış, herhangi bir ilişkiye rastlanmamıştır.

İstatiksel sonuçların güvenilirlik açısından istenilen sonuçları vermemesi, amaçlanan örnek sayısının gerçekleşen örnek sayısından çok daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

5. TARTIŞMA

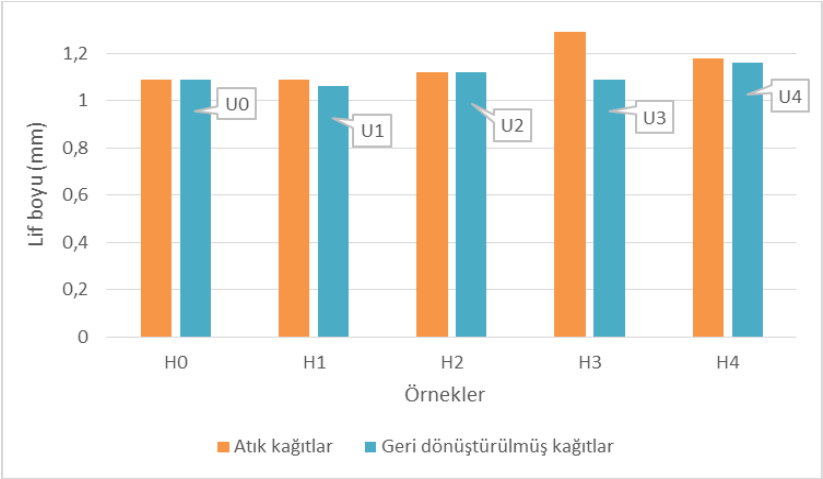
Tez kapsamında SKSV ve Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş.'nin EN 643 (2014) standardı çerçevesinde Türkiye versiyonu olarak düzenlenen atık kağıt ve kartonun hammadde sınıflandırma sistemine göre belirlenen hammaddelerin (atık kağıtlar) ve atık kâğıtların geri dönüşümü ile elde edilen geri dönüştürülmüş kâğıtların lif morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtların lif morfolojik özelliklerinin kalite parametreleri üzerindeki etkisi için değerlendirmeler yapılmış ve tartışılmıştır.

5.1. LİF MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ

Atık kâğıt (hammadde) ve geri dönüştürülmüş kâğıtların (ürün) lif morfolojik özellikleri ve SEM görüntülerine bakılmıştır. Lif boyu, lif genişliği ve lif çeper kalınlığının ölçümleri alınmış, atık kâğıt ve geri dönüştürülmüş kâğıtlar arasındaki ilişki belirlenmiştir.

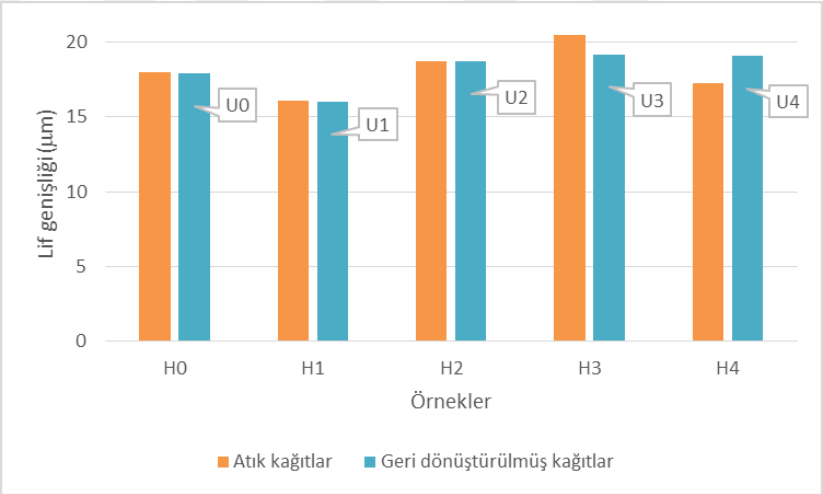
Atık kâğıtların lif boyu Tablo 4.2'ye göre; 1,09-1,29 mm arasında değişim göstermektedir. Referans olan okaliptüs selülozunun (H0) lif boyu, H1'e eşit iken, H2 ve H7'ye yakın bir değerdedir, H5 ve H3'ün değerleri ise yüksek çıkmıştır.

Şekil 5.1'e göre; atık kağıtlar ile geri dönüştürülmüş kâğıtlarda referans olan okaliptüs selülozu (H0-1,09 mm) ve okaliptüs kağıdının (U0-1,09 mm) lif boyunun birbirine eşit olduğu tespit edilmiştir. U2 örneği; H2 (%80) ve H4 (%20) hammaddelerinden oluşmaktadır, ancak Şekil 5.1'de ağırlıklı olan H2 örneği ile karşılaştırılmıştır. H2 (1,12 mm) ve U2 (1,12 mm) örneklerinin birbirlerine yakın olduğu saptanmıştır. Bu yakınlığın oluşmasında hammadde H4 (1,18 mm) örneğinin varlığı etkili olmuştur. Diğer örneklerde ise geri dönüşüm ile lif boyunun azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 5.1: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif boyu

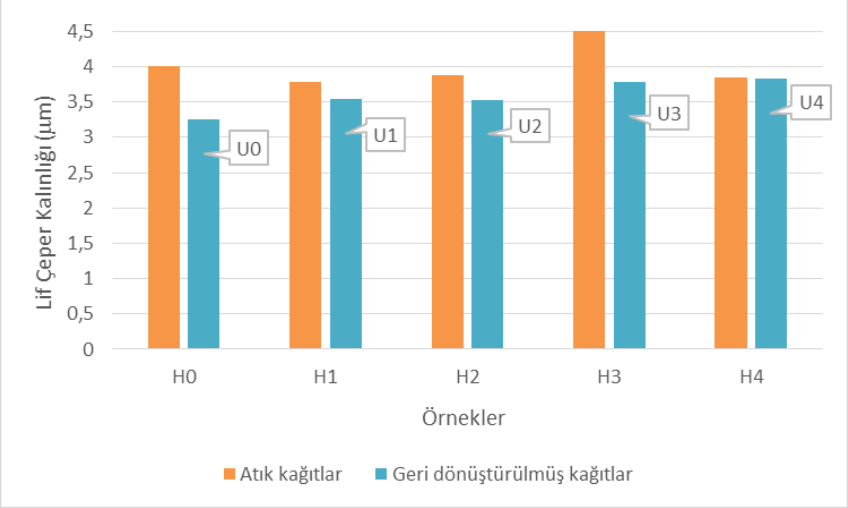
Atık kâğıtlarda H0'ın lif genişliği; H2, H6, H7'ye yakın değerdedir. H1 ve H8'den bir miktar yüksektir. H3, H2 ve H9 ise, H0'dan yüksek bir değerdedir.



Şekil 5.2: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların lif genişliği

Şekil 5.2'ye göre; atık kağıtlardan H0, H1 ve H2 örneklerin lif genişliğinin, geri dönüştürülmüş kâğıtlarına (U0-U1 ve U2 (H2 %80 ve H4 %20)) yakın bir değerde olduğu saptanmıştır. H3 ve U3 (H3 %90 ve H4 %10) örneğinin lif genişliği geri dönüşümle azalırken, H4 ve U4 örneğinin arttığı görülmüştür.

Referans olan okaliptüs selülozunun (H0) lif çeper kalınlığı; atık kâğıt (hammadde) örnekleri olan H1, H2, H4, H5, H6 ve H8'den yüksektir. H3 örneğinin lif çeper kalınlığı H0'dan yüksek çıkmıştır. H8 ve H9 örnekleri, H0'a yakın değerlerdedir.



Şekil 5.3: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların lif çeper kalınlığı

Tüm geri dönüştürülmüş kâğıtların lif çeper kalınlıklarının birbirine yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.3'e göre; lif çeper kalınlığının geri dönüşümle azaldığı tespit edilmiştir.

U5 ve U10 arasındaki örneklerin lif ölçümleri; parçalanmamış, tam bir lif bulunamadığı için alınamamıştır. Bu durumda, bu örneklerin geri dönüşüm sirkülasyonlarının fazla olduğu ve lif morfolojisi açısından değerlendirmeye alınamayacağı belirlenmiştir. Ancak, örneklerin mekanik geri dönüşüm sonrası artan saçaklanma ve kırıntı sebebiyle direnç değerleri de artmış, içerisine eklenecek güçlendirici ajanlar ile tekrar geri dönüşüm sirkülasyonunu gerçekleştirilebileceği saptanmıştır.

H0'a eşit ve yakın değerlerde çıkan lif boyu, lif genişliği ve lif çeper kalınlığına sahip olan örneklerin; mikroskopta yapılan lif tanımlama işlemlerinde Şekil 4.8'de de görüldüğü üzere okaliptüs trahesi ve liflerine rastlanmıştır (H1, H2 ve H7).

Atık kâğıt liflerinin ölçümleri; Şimşir'in (2017) yaptığı çalışmadaki atık kâğıtların lif boyu, lif genişliği ve lif çeper kalınlığı ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek çıkmıştır. Uysal'ın (2017) yaptığı titrek kavak örneklerinde ise lif boyu; H4, H6, H9 hammadde örneklerine oldukça yakın bir değerde olmasına karşın, lif genişliği ve lif çeper kalınlıklarının oldukça yüksek bir değerde olduğu belirlenmiştir. Lif boyunun yakın bir değerde çıkması, hammadde örneklerinin içerisinde çok çeşitli ağaç türlerinin varlığı ve titrek kavağın da bu türlerden biri olabileceğini düşündürmüştür.

Alkan ve diğerlerinin (2003) yaptıkları çalışmadaki bazı yapraklı ağaçların lif boyları hammaddeler ile karşılaştırıldığında; titrek kavak, kayın, saplı meşe, kestane ve dişbudak

ağaçlarının lif boylarının H1 örneğine yakın bir değerde çıkması bu türlerin en azından birinin bu hammadde içerisinde olabileceğini düşündürmüştür. Aynı çalışmada söğütteki lif boyunun, hammaddeler ile karşılaştırılması sonucunda H4, H6, H8 ve H9 örneklerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Karakavağın lif boyuna yakın olan örneklerin H3 ve H5 olduğu belirlenmiştir. Titrek kavak, söğüt örneklerinin lif genişliği, hammadde örneklerinin lif genişliğinden yüksek çıkmasına karşın; kayının lif genişliği H9 örneğine yakın bir değerde çıktığı görülmüştür. Sapsız meşeye yakın bir değerde olan örneğin H3 olduğu belirlenmiştir. Aynı çalışmadaki yapraklı ağaç türlerinin lif çeper kalınlığı, çoğunlukla hammaddelerin lif çeper kalınlıklarından yüksek bir değerde olduğu; H8 ve H9 örneklerinin söğüt örneğine, H2, H4 ve H6 örneklerinin lif çeper kalınlığının akçaağaç örneğine yakın bir değerde olduğu izlenmiştir.

Fioritti ve diğerlerinin (2021) yaptıkları çalışmada okaliptüs lifli geri dönüştürülmüş imitasyon test liner kâğıdının lif genişliği U0 referans örneği ile karşılaştırıldığında, yakın bir değerde olduğu tespit edilmiştir.

5.1.1. Lif Boyutları Arasındaki İlişki

Lif boyutları arasındaki ilişki, hammaddenin kâğıt hamuru üretimine uygunluğunun belirlenmesinde ve kâğıdın direncini tahmin etmede kullanılmaktadır. Lif boyutları arasındaki bazı ilişkiler, kâğıt hamurunun yapısını etkileyerek üretilen kâğıdın direnç özellikleri üzerindeki etkisi oldukça önemlidir. Lif boyutları arasındaki ilişkiyi tanımlayan kriterler; keçeleşme oranı, esneklik katsayısı, runkel oranı, mühlstep oranı, rijidite (katılık) indisi ve f faktörüdür (Tank, 1971; İstek ve diğerleri, 2009; Mertoğlu Elmas ve diğerleri, 2018).

5.1.1.1. Keçeleşme Oranı

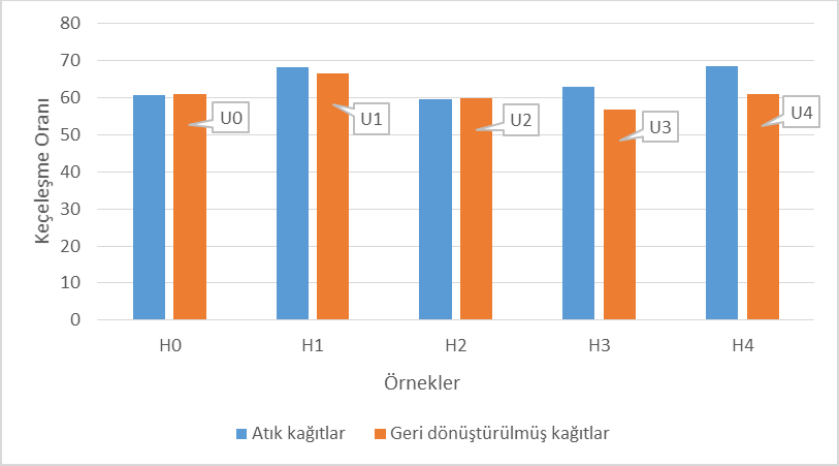
Keçeleşme oranı, lifin kâğıt yapımına uygunluğunu ifade eden kriterlerden biridir. Keçeleşme oranını iğne yapraklı ağaçlar için 70 iken, geniş yapraklı ağaçlarda bu değer düşük olmaktadır. Keçeleşme oranı; kâğıdın kopma uzunluğu, yırtılma, patlama ve çift katlama direnci üzerinde etkilidir. Özellikle de kâğıdın yırtılma direnci ile doğru orantılı bir ilişkisi olduğu bilinmektedir (Tank, 1971). 70'in altında olan keçeleşme oranında yırtılma direnci düşük iken, 70 ve üzerindeki keçeleşme oranında yırtılma direnci yüksek olmaktadır (Tank, 1971; Kırcı, 2003; Alkan ve diğerleri, 2003; Mertoğlu Elmas ve diğerleri, 2018).

Atık kâğıtların keçeleşme oranı 59,61-72,21 arasında değişim göstermektedir. Keçeleşme oranı 70'in üstünde olan H5 ve H8 örneklerinin iğne yapraklı olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.4). Lif boyu arttıkça keçeleşme oranı olumlu yönde etkilenmektedir (Tank,

1971; Kırcı, 2003; Atik, 2016). Lif boyu (Tablo 4.2) düşük olan H0, H2 ve H7 örneklerinin keçeleşme oranı düşüktür. Lif boyu yüksek olan örnekler de H5 ve H8'in keçeleşme oranı yüksektir.

Atık kâğıtlar, referans olan H0 (60,65) örneği ile karşılaştırıldığında; keçeleşme oranı H0'a yakın olan örnekler H2 ve H9 olmaktadır. H9'dan elde edilen U9 ve U10 örneklerinde tam bir lif bulunamaması, H9'un H0'a yakın olmasına rağmen lif boyut ilişkileri ile direnç özelliklerini tahmin etme simülasyonunun yapılamayacağı ancak kuvvetlendirici ajan ile geri dönüştürme sirkülasyonunu devam ettirebileceğini göstermektedir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda keçeleşme oranı 56,87-66,51 arasında değişim göstermektedir (Tablo 4.7; Şekil 5.4). Geri dönüştürülmüş kâğıtlar referans olan U0 (61,02) örneği ile karşılaştırıldığında; U2 ve U4 örneğinin U0'a yakın olduğu tespit edilmiştir. U0'a yakın olan U2 ve U4 örneklerinin kâğıt yapımına uygun olduğu söylenebilir. Geri dönüştürülmüş liflerin keçeleşme oranı 70'in altında olduğu için geniş yapraklı ağaç liflerini içerdiği düşünülmektedir. Bu oranların geri dönüştürülmüş kâğıtların ikincil hamurlarında, birincil hamura göre karşılaştırılacak olursa keçeleşme oranı 70'in üzerinde ya da yakın olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.4: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda keçeleşme oranı

Atık kağılar ile geri dönüştürülmüş kâğıtlar karşılaştırıldığında; referans olan H0 ve U0 örneklerinin birincil lif olması nedeniyle birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. U1 ve U2'nin hammaddeleri ile aradaki farkın birbirine yakın olduğu, U3 (%11) ile U4 (%9,8) örneklerinde ise hammaddeleri ile aralarındaki farkın yükseldiği saptanmış olduğu Şekil 5.4'te görülmüştür. Bunun sebebi olarak geri dönüşümle lif boylarının kısalması ve lif genişliğinin U4 örneği dışında azalması ile gösterilebilir (Şekil 5.4).

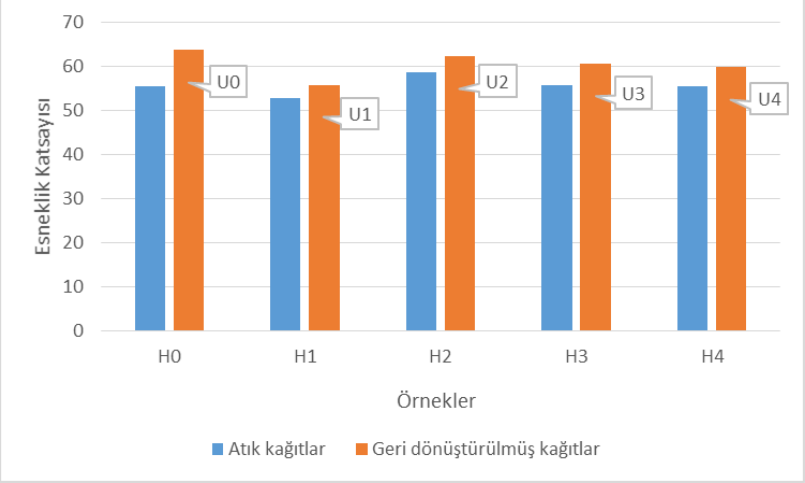
5.1.1.2. Esneklik Katsayısı

Yapraklı ağaçlarda yoğunluk olarak tanımlanmaktadır. Kâğıt yapımı için esnek lifler istenir, rijit liflerin esneklikleri düşüktür. Esneklik ve rijitlik arasında ters bir ilişki olduğundan, esneklik katsayısı ile kâğıdın direnci arasında doğrusal bir ilişki olurken, rijidite indisi ile arasında ters bir ilişki vardır (Tank, 1971; Kırcı, 2003; Atik, 2016; Mertoğlu Elmas ve diğerleri, 2018).

Atık kâğıtlarda esneklik katsayısı 51,85-58,82 arasında değişim göstermektedir. Liflerin esneklik katsayısı 50-70 arasında olduğu için hem esnek lifler çok hem de orta yoğunluğa sahip kâğıtlar elde edilebilmektedir. Atık kâğıtlar referans olan H0 (55,46) örneği ile karşılaştırıldığında; H3, H4 ve H6 örnekleri, H0 örneğine yakın çıkmıştır. H0'a yakın olan H3 ve H4 örneklerinin lifleri esnek olduğundan kâğıt yapımında kullanılabileceği tespit edilmiştir. Ancak, U6 örneğinde tam bir lif bulunamadığı için hammaddesi olan H6'nın lif boyut ilişkileri ile direnç özelliklerini tahmin etme simülasyonunun yapılamayacağı ancak kuvvetlendirici ajanlar kullanılarak geri dönüştürme sirkülasyonuna devam edebileceği belirlenmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların esneklik katsayısı 55,80-62,31 arasındadır. Elde edilen kâğıtların esneklik katsayıları 50-70 arasındaki gruba giren lifler olması, lif çeperleri ve lümenleri orta değerlere sahip olduğu tanımlanarak bu lifler "esnek ya da elastik lifler" olarak nitelendirilir. Referans olan U0 (63,76) örneğine; U2 örneğinin yakın olması kâğıt yapımına en uygun olduğu söylenebilir ancak diğer geri dönüştürülmüş kâğıtların liflerinin esnek grup içinde olduğu da bilinmektedir. Bu yüzden geri dönüştürülmüş kâğıtların tümünün tekrar geri dönüşüme tabi tutulabilen esnek lifler olduğu söylenebilir. Bu gruba giren liflerin yırtılma dirençleri yüksek değerler vermektedir (3,6-9,0 $mN.m^2/g$). Geri dönüştürülmüş kâğıtların çoğunun yoğunluğu 0,55-0,7 g/cm^3 arasında değişim göstermiştir (Tablo 4.10). Bu durum, esnek lif niteliğini desteklemektedir. Sonuç olarak geri dönüştürülmüş kâğıtların liflerinin esnek ve yoğunluğunun orta düzeyde olduğu söylenebilir.

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda esneklik katsayısının karşılaştırmalı grafiği Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



Şekil 5.5: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda esneklik katsayısı

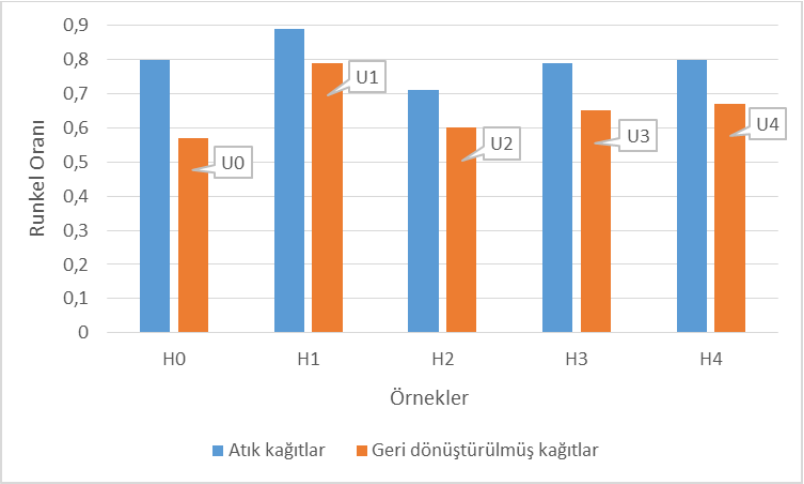
Şekil 5.5'e göre; geri dönüştürülmüş kâğıtların esneklik katsayısı, atık kâğıtlardan yüksek çıkmıştır. Bu durumda atık kâğıtlar ile geri dönüştürülmüş kâğıtlar arasındaki esnekliğin artmasının geri dönüşümle hammaddeden dolgu ve pigmentlerin uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenebilir.

5.1.1.3. Runkel Oranı

Runkel oranı 1'den küçük olduğunda hammadde geniş lümenli ve ince çeperli liflere sahip olmakta ve kâğıt yapımında istenen özellikleri olduğunu göstermektedir. Runkel oranı kâğıdın direnç özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir (Kırcı, 2003; Mertoğlu Elmas, 2019).

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlar ince çeperli olup, runkel oranı 1'den düşüktür ve kâğıt yapımı için uygun oldukları tespit edilmiştir. Ancak geri dönüştürülmüş kâğıtlarda, U5 ve sonrasındaki örneklerde tam bir lif bulunmadığı için hammaddelerinin de H1 ve H3 dışında (U9 ve U10'un hammaddelerinden) lif boyut ilişkileri ile direnç özelliklerini tahmin etme öngörüsünün yapılamayacağı ancak kuvvetlendirici ajanlar ile geri dönüştürme sirkülasyonuna devam edilebileceği tespit edilmiştir.

H0 (0,80) referans örneğine yakın olan H3 ve H4 örnekleriyken; U0 (0,57) referans örneğine yakın olan U2 örneği olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.6: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda runkel oranı

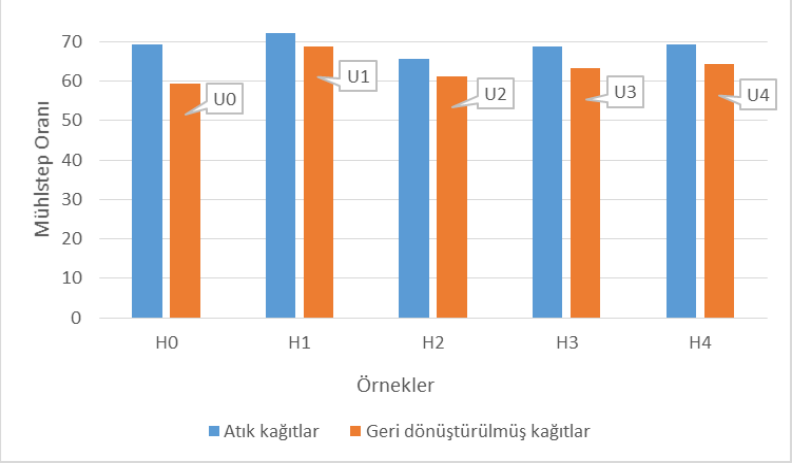
Şekil 5.6'ya göre; atık kâğıtların runkel oranı yüksek iken, geri dönüştürülmüş kâğıtlarda düşük çıktığı belirlenmiştir. Bu durum, ikincil liflerde lif çeper kalınlığı azalırken, lümen genişliğinin arttığı ve genellikle lif genişliğinin azalma etkisinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bu nedenle geri dönüştürülmüş kâğıtların, atık kâğıtların liflerine göre kalın ve rijit bir çepere sahip olduğu söylenebilir.

5.1.1.4. Mühlstep Oranı

Lifin çeper kalınlığı ile ilgili olmaktadır. Mühlstep oranı kâğıdın yırtılma ve kopma direnci üzerinde etkili olmaktadır (Mertoğlu Elmas, 2019).

Atık kâğıtların mühlstep oranı 65,41-73,12 arasında değişmektedir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda bu oran 61,18-68,86 arasındadır. Mühlstep oranı H0 (69,24) referans örneğine yakın olan atık kâğıt örnekleri, H3 ve H4 iken; geri dönüştürülmüş kâğıtlarda U0 (59,35) referans örneğine yakın olan U2 örneği olmaktadır. Tam bir lif bulunamayan U5 ve sonrasındaki örneklerin hammaddelerinin lif boyut ilişkileri ile direnç özelliklerinin tahmin edilme öngörüsünün yapılamayacağı ancak kuvvetlendirici ajanlar ile geri dönüştürme sirkülasyonunu devam ettirebileceği belirlenmiştir.

Lif boyutları ilişkisi ile yapılan karşılaştırmada mühlstep oranı yüksek, esneklik katsayısı düşük ve aynı zamanda runkel oranı yüksek olan örnek U1, diğer geri dönüştürülmüş kâğıt örnekleri arasında direnç özellikleri yönünden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yapılan lif boyut ilişkisi simülasyonunu desteklemektedir.



Şekil 5.7: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda mühlstep oranı

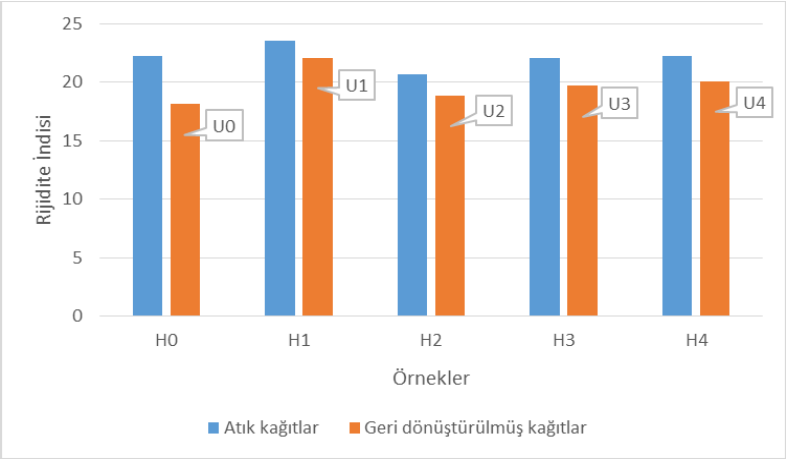
Şekil 5.7'ye göre karşılaştırılma yapıldığında; atık kâğıtların mühlstep oranının, geri dönüştürülmüş kâğıtlarınkinden yüksek olduğu görülmüştür. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda mühlstep oranının düşük çıkması lif çeper kalınlığının azalmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Yırtılma dirençlerinde yükselme olması mühlstep oranı ilişkisini doğrulamıştır.

5.1.1.5. .Rijidite (katılık) İndisi

Rijidite (katılık) indisi, lifin uygunluğunun bir ölçümü olarak hücre duvar materyalinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Kâğıdın direnç özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Rijidite indisi ile esneklik katsayısı arasında ters bir ilişki olmaktadır (Tank, 1971; Mertoğlu ve diğerleri, 2018).

Atık kâğıtlarda rijidite indisi 20,59-24,08 arasında değişmektedir. Değerler birbirine yakındır. H0 (22,27) referans örneğine yakın rijidite indisine sahip olan örnekler H3 ve H4 olmaktadır. Esneklik katsayıları da rijidite indisine paralel olarak yüksek değerlerdedir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda rijidite indisi 18,85-22,10 arasındadır. Rijidite indisi en düşük U2 örneği iken, en yüksek U1 örneğidir. Rijidite indisi düşük olan U2 örneğinin, esneklik katsayısı yüksektir. Rijidite indisi yüksek olan U1 örneğinin liflerindeki katılık, U2 örneğine göre fazladır. Rijidite indisi yüksek olan U1 örneğinin, esneklik katsayısı düşük olmaktadır.



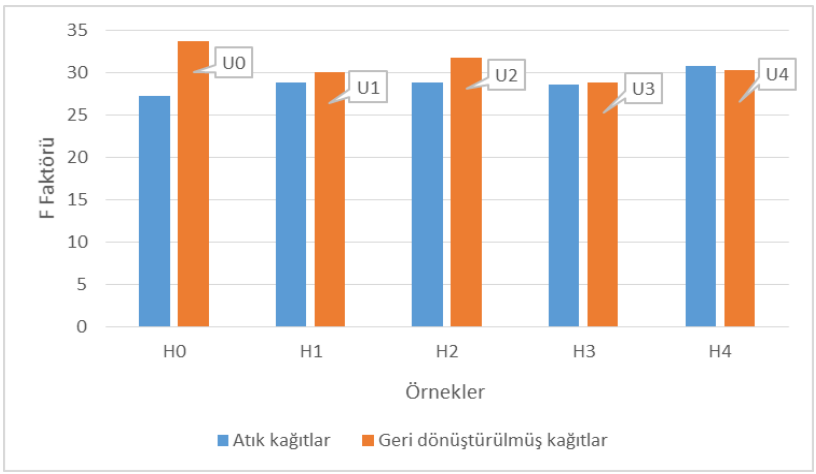
Şekil 5.8: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda rijidite indisi

Şekil 5.8'de görüldüğü üzere; geri dönüştürülmüş kâğıtlar U0 (18,12) referans örneği ile karşılaştırıldığında U2 örneğinin yakın olduğu görülmüştür. Aynı şekilde esneklik katsayısının da yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum direnç özelliklerinin olumlu yönde yüksek olduğunu açıklamaktadır.

5.1.1.6. F Faktörü

F Faktörü, elde edilen kâğıdın esnekliğini ifade etmektedir. Lif boyunun artması ile artış göstermektedir (Mertoğlu Elmas, 2019; İstek ve diğerleri, 2009).

Atık kâğıtlarda F faktörü 26,75-33,08 arasında değişmektedir. H0 (27,23) referans örneğine yakın olan H3 örneği olarak belirlenmiştir. Atık kâğıtların lif boyu ile artış gösteren örneğin H4 olduğu saptanmıştır. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda F faktörü 28,88-31,75 arasındadır. Lif boyu ile artış gösteren örnek U2 iken, azalış gösteren U3 örneğidir. F faktörü, geri dönüştürülmüş kâğıtlarda, atık kâğıtların değerlerine göre; birbirlerine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. U0 (33,68) örneğine yakın olan U2 örneğidir.



Şekil 5.9: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda F faktörü

Şekil 5.9'a göre; geri dönüştürülmüş kâğıtların F faktörü, U0 referans örneğinde yüksek iken, U3 örneğinde düşük olduğu görülmüştür. H4 örneği dışındaki atık kâğıtların, geri dönüştürülmüş kâğıtlardan düşük olduğu saptanmıştır. U1 ve U4 örnekleri dışında esneklik katsayısının, F faktörü ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtların direnç özellikleri üzerinde olumlu bir etkisi olan esneklik katsayısı sonuçlarını desteklediği açıklanmıştır.

5.1.2. SEM Görüntüleri

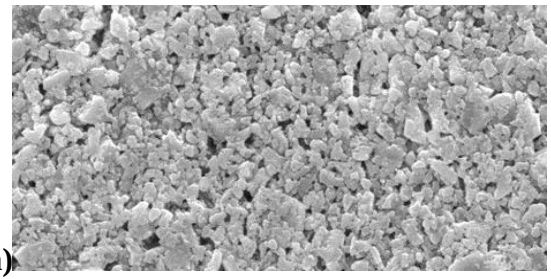
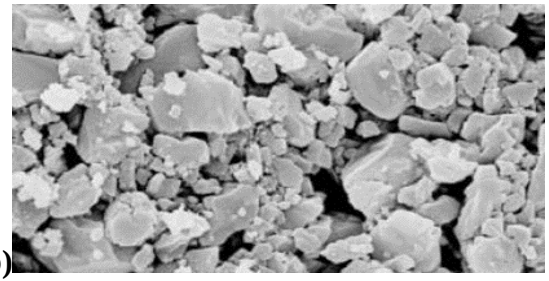
Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda meydana gelen hornifikasyonun varlığını tespit etmek amacıyla SEM görüntülerine bakılmıştır. Atık kâğıtlarla geri dönüştürülmüş kâğıtların SEM görüntüleri karşılaştırıldığında; liflerde deformasyonlara rastlanılmıştır. Çoğu örnekte lifler arası boşlukların geri dönüşümle arttığı gözlenmiştir. U5 ve sonrasındaki örneklerde tam lif bulunamadığı belirtmişti, bu örneklerin liflerinde meydana gelen deformasyonların tekrarlayan geri dönüşümler dolayısıyla olduğu düşünülmüştür.

Minor (1994) hornifikasyonu belirlemek için yaptığı çalışmada primer lif ile geri dönüştürülmüş liflerin (3 kez ıslatılmış) arasındaki farkı net olarak görebilmek için SEM görüntülerini kullanmış ve liflerde geri dönüşüm sonrası meydana gelen daralma ve incelmeler sonucunda boşlukların arttığını, daralma ve incelmelere bağlı olarak liflerde çökmeler gerçekleştiğini belirlemiştir. Atık kâğıtlar ile geri dönüştürülmüş kâğıtlar Minor (1994)'ün SEM görüntüleri ile kıyaslandığında; boşlukların artması neredeyse tüm geri dönüştürülmüş kâğıt örneklerinde rastlanmıştır. Liflerde meydana gelen incelme, daralma veya çökme H6-U6, H7-U7, H8-U8 ve H9-U9-U10 örneklerinde görülmüştür.

Viana ve diğerlerinin (2018) yaptıkları çalışmada, geri dönüştürülmüş gazete kâğıdının SEM görüntülerinden hareketle liflerinde meydana gelen kesiklik ve kırıklıklar, kırıntı lif fazlalığı ve geri dönüşüme bağlı fiziksel ve mekaniksel deformasyonun; geri dönüşümü gerçekleştirilen U5 örneğinin liflerinde meydana gelen deformasyonlarla benzer olduğu tespit edilmiştir. Aynı çalışmada geri dönüştürülmüş kartonun SEM görüntülerindeki liflerde oluşan fiziksel deformasyonların, kırıntı liflerin varlığının ve liflerde meydana gelen çökmelerin; U6, U7, U8, U9 ve U10 örneklerinin SEM görüntülerindeki lif deformasyonlarına benzer olduğu görülmüştür.

Hornifikasyon dışında dolgu maddelerine de bakılmıştır. Atık kâğıt liflerinin arasındaki boşluklar çok az iken, geri dönüştürülmüş kâğıtların çoğunun lifler arası boşlukları artmıştır. Bu durumun oluşmasında liflerde meydana gelen çökmeler, daralmalar ve buna bağlı olarak

liflerin yüzeyi dolduramaması, dolgular ve kırıntı liflerin uzaklaşması etkili olmuştur. Çoğu boşluğun dolgu maddeleri ile dolması da SEM görüntülerinde görülen sizing işlemi görmüş kâğıtların içerisindeki mevcut dolguların o boşlukları doldurması ile açıklanabilmektedir.

a)  **b)** 

Şekil 5.10: Kâğıt örneklerinde rastlanılan öğütülmüş $CaCO_3$ tanecikleri

(**(a)** H4, **(b)** Laufmann, 2006)

H4'ün yüzeyinin öğütülmüş $CaCO_3$ dolgusuyla kaplanma olasılığı, Laufmann'ın yaptığı çalışma (Şekil 5.10) ile karşılaştırılmış, gerek hammaddede gerekse üründe yapılan kül tayini ile de öğütülmüş $CaCO_3$ varlığı desteklenmiştir.

5.2. FTIR ANALİZİ

Karakteristik selüloz piki olan 1160 cm^{-1} dalga boyu (Schwanninger ve diğerleri, 2004) hem atık kâğıtlarda hem geri dönüştürülmüş kâğıtlarda hem de R0 örneğinde görülmüştür. Atık kâğıtlardan, H4 (1165 cm^{-1}) ve H5 (1149 cm^{-1}) örneklerinde pikin diğer örneklere göre daha fazla kaymış olması, bu örneklerde bulunan kuşe kimyasalları (H4) ve mürekkebin (H5) selüloz piki ile bir etkileşim içerisine girmiş olabileceği ihtimalini düşündürmektedir.

Monosakkaritler ve glikozidik bağların varlığını gösteren pikler 898 cm^{-1} ile 986 cm^{-1} arasındadır ve selülozun amorf bölgesini de temsil etmektedir (Fan ve diğerleri 2012, Engin ve diğerleri 2021, Hospodarova ve diğerleri 2018). Atık kâğıtlarda bu pik 901 cm^{-1} ile 897 cm^{-1} aralığında iken, geri dönüşümlü kâğıtlarda 899 cm^{-1} ile 896 cm^{-1} dalga boyları arasında gözlemlenmiştir. R0 örneğinin ise 898 cm^{-1} dalga boyunda olduğu tespit edilmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlar ve atık kâğıtların çoğunun bu bantta yoğunlaştığı görülmüştür.

1030 cm^{-1} de selüloz, lignin ve hemiselülozlarda C=O titreşimleri ile 1100 cm^{-1} deki selüloz ve hemiselülozda C=O gerilme titreşimlerini temsil eden pikler (Schwanninger ve diğerleri, 2004; Causin ve diğerleri, 2010; Aboul-Enein ve diğerleri, 2012; Engin ve diğerleri, 2021; Hospodarova ve diğerleri, 2018) R0'da 1028 cm^{-1} ile 1108 cm^{-1}, H0'da 1028 cm^{-1} ile 1106 cm^{-1} ve U0'da ise 1029 cm^{-1} ile 1108 cm^{-1} de gözlemlenmiş ve bu sayede atık kâğıtlar ile

geri dönüştürülmüş kâğıtlarda selülozun varlığı tespit edilmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlar; 1031-1028 cm^{-1} ve 1109-1104 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenirken, atık kâğıtlar 1031-1021 cm^{-1} ve 1108-1102 cm^{-1} dalga boyları arasında izlenmiştir.

1055 cm^{-1} deki pik selülozdaki OH ve eter gruplarının C-O gerilme titreşimleri ile ilgilidir (Garside ve Wyeth, 2003; Fiore ve diğerleri, 2011; Engin ve diğerleri, 2021). Atık kâğıtlarda bu pik 1068 cm^{-1} ile 1045 cm^{-1} arasında gözlemlenmiştir. H0 örneğinde 1053 cm^{-1} bulunan pik, diğer örneklerle karşılaştırıldığında H4 örneğinin sola kaydığı; H1, H3, H5, H8 ve H9 örneklerinin sağa kaymış olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca H4 (1068 cm^{-1}) örneği ile H9 (1045 cm^{-1}) örneğinin piklerinin bu şekilde olmasında kâğıtların içerisinde bulunan mürekkep, pigment, yüzey işlem (sizing) elemanları gibi malzemelerin varlığı olduğu düşünülmüştür.

1315 cm^{-1} piki aromatik halkanın C-O gruplarının ve selülozdaki C-H titreşiminin bulunduğu banttır (Liu ve diğerleri, 2009; Engin ve diğerleri, 2021). H0, U0 ve R0 dahil olmak üzere örneklerin çoğu 1315 cm^{-1} pikini vermiştir. H5 (1318 cm^{-1}) örneğinin içerisindeki mürekkeplerin bu piki kaydırdığı düşünülmüştür.

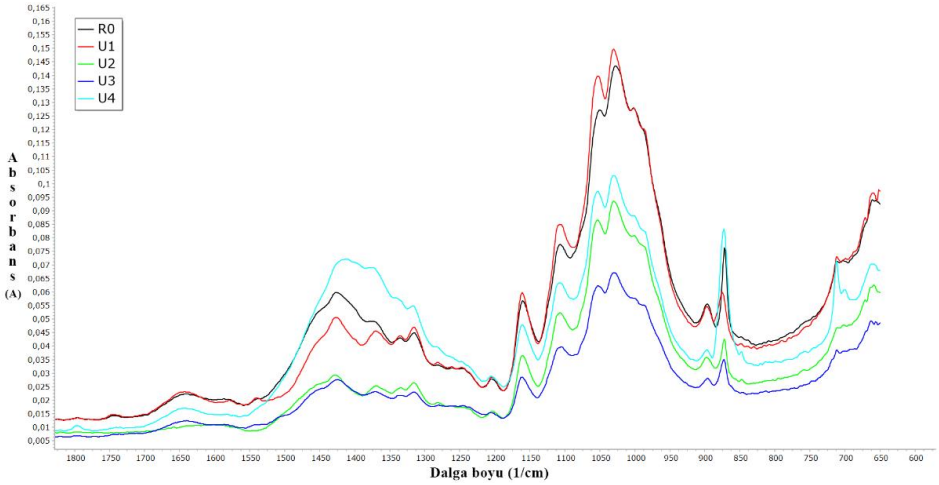
1370 cm^{-1} piki selüloz ve hemiselülozda C-H deformasyonunu ifade etmektedir (Bezazi ve diğerleri, 2014; Engin ve diğerleri 2021). Atık kâğıtlarda ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 1375-1368 cm^{-1} dalga boyu aralığında izlenmiştir. H5 örneğinde bu pike rastlanmamıştır. Atık kâğıtlar; H0 (1368 cm^{-1}) örneğinin soluna kaymış; geri dönüştürülmüş kâğıtlar da U0 (1368 cm^{-1}) örneğinin soluna kaymış (U7 hariç) oldukları tespit edilmiştir. R0 (1372 cm^{-1}) örneğinin sağına doğru kaymış olan örnekler U1, U2 ve U3'tür.

Selülozun kristal ve amorf olmak üzere iki bölgesi vardır. 899 cm^{-1} ile 986 cm^{-1} arasındaki bölge amorf olarak nitelendirilirken 1420 cm^{-1} ile 1430 cm^{-1} arasındaki bölge kristal bölgeyi ifade etmektedir (Engin ve diğerleri, 2021; Hospodarova ve diğerleri, 2018; Ali ve diğerleri, 2001). Atık kâğıtlarda kristal alanı gösteren bölge 1428 cm^{-1} ile 1422 cm^{-1} arasında değişim gösterirken, geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 1428 cm^{-1} ile 1425 cm^{-1} arasında gözlemlenmiştir. Geri dönüşüm, selülozun kristal bölgelerinde herhangi bir değişiklik yapmamıştır. Ancak atık kâğıt örneği olan H5 (1409 cm^{-1}) ve geri dönüştürülmüş kâğıt olan U4 (1412 cm^{-1}) örneğinde selülozdaki ciddi kaymalara sebep olması bu örneklerdeki mürekkep (H5) ve kuşe kimyasallarının (U4) selüloz ile kimyasal bağlar yaptığını düşündürmektedir.

Atık kâğıtlarda kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) nedeniyle 1430 cm^{-1} civarında ortaya çıkan kalsit izleri gözlemlenmiştir (Åkerholm ve diğerleri, 2004; Engin ve diğerleri, 2021). Dolgu maddesinin 870 cm^{-1} dalga boyunda omuz şeklinde simetrik C-O gerilme titreşimine rastlanmıştır. H4, H5, H7 örneklerinde 870 cm^{-1} gözlenen piklerin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda da bu pike rastlanmıştır. Bu dalga boyunda en yüksek pik veren örnek U4'tür. Diğer örneklerin bazılarında bu pik yoktur, bazısında da normal bir pik olarak görülmüştür. Bunun sebebinin yukarıda bahsedilen örneklerde dolgu maddesi olarak kalsiyum karbonatın kullanılması ve fazla miktarlarda bulunması olarak açıklanabilir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 1597 cm^{-1} ile 1581 cm^{-1} arasında gözlenen aromatik yapıya ait pik, atık kâğıtlarda 1599 cm^{-1} ile 1587 cm^{-1} dalga boyları arasında gözlenmiştir. Bu pikin odundaki lignini temsil eden bir pik olduğu bilinmektedir (Pandey ve Pitman, 2003; Mertoğlu Elmas ve Yilgor, 2020). Tüm geri dönüştürülmüş kâğıtlarda bu pike rastlanmıştır. Atık kâğıtlarda H4 örneğinin kimyasal hamur olması nedeniyle bu pik gözlenmemiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 1509 cm-1 ile 1503 cm-1 bandında ligninde aromatik halka titreşimine bakılmıştır. U1, U2, U3 ve U6 örneklerinde bu pik görülmemiştir. U1, U2 ve U3 hammaddeleri sebebiyle beyaz kâğıt olduğu, ağartma ve delignifikasyon ile içerisindeki lignin uzaklaştırıldığı için bulunmamıştır. Aynı pik aralığına atık kâğıtlarda 1507 cm-1 ile 1503 cm-1 bandında rastlanmıştır. H1, H2, H3 ve H4 örneklerinde lignin varlığını gösteren bu pikler beyaz kâğıt oldukları ve bu sebeple delignifikasyon ile lignin uzaklaştırıldığı için gözlenmemiştir. R0 örneğinin piki 1581 cm-1 olarak tespit edilmiştir. U1 örneği bu pikten yüksek bir dalga boyunda iken diğer beyaz kâğıtlar yakın bir değerlerdedir (Şekil 5.11).



Şekil 5.11: R0 ile U1-U4 kâğıtlarının karşılaştırılması

Atık kâğıtların içerisinde reçineler, yapıştırıcılar, pigmentler, mürekkepler gibi çok çeşitli maddeler vardır. Kalsiyum yağ asidi sabunları 1590-1540 cm^{-1} dalga boylarında karakteristik pikler vermektedir (Leclerc, 2000). Atık kâğıtlarda 1590-1540 cm^{-1} bandındaki H3, H5, H6, H9 örneklerinde kalsiyum yağ asidi sabunlarına rastlanmıştır. Bu piklerin omuz şeklinde ya da kendini belli eden bir durumda olmadıkları da bu sabunların varlığının çok az miktarlarda olduğunu göstermiştir. 1550 cm^{-1} pikleri de bulunan örnekler de sabun kalıntılarının olduğu saptanmıştır.

5.3. TGA ANALİZİ

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda yüksek sıcaklıklarda termal bozunma davranışı ve örneklerin kütle değişimleri incelenmiştir. Örnekler, 1020±3°C'ye kadar ısıtılmış ve gözlemlenen ilk kütle kayıpları Tablo 5.1'de birinci faz kısmında gösterilmiştir. İlk kütle kaybı, düşük sıcaklıkta absorbe edilen suyun (nem) fiziksel olarak kaybıdır ve 220°C'nin altında gerçekleşmektedir. Suyun fiziksel desorpsiyonu 25°C ile 150°C arasında meydana gelmektedir. Termal bozunma 150°C ile 240°C sıcaklıklar arasında oluşmaktadır (Scheirs ve diğerleri, 2001).

Termogramlarda (termal bozunma eğrisi) kütle kaybının en yüksek olduğu faz, degredasyon fazıdır (2.faz). Bu fazda makromoleküllü bileşikler, mikromoleküllü bileşiklere dönüşmektedir. Kütle kaybının yaşandığı son bölüm olan 3.degredasyon fazı, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların 3.degredasyon fazında kütle kaybının sabitleşmesinin ardından örneklerden geriye sadece kül kalmıştır. Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların sıcaklık ve kütle kayıpları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların termal bozunma reaksiyonları için karakteristik sıcaklıklar ve kütle kayıpları

Örnekler	Birinci Faz (Su kaybı) (T_i-T_s; %m; pik T (°C))	İkinci Faz (2.degredasyon fazı) (Ti-Ts; %m; pik T (°C))	Üçüncü Faz (3.degredasyon fazı) (Ti-Ts; %m)
H0	35,39-120,76; 2,29; 77,69	244,75-356,58; 89,50; 319,42	356,58-920,96; 7,52
H1	20,00-101,61; 4,51; 47,07	239,86-347,72; 64,34; 319,06	347,72-1022,56; 14,50
H2	29,43-134,58; 4,93; 77,38	231,71-366,85; 61,40; 315,52	366,85-1019,51; 19,89
H3	31,81-103,58; 3,92; 61,02	233,20-347,88; 72,16; 314,69	347,88-1021,77; 10,92
H4	26,09-112,21; 3,01; 61,81	222,19-334,08; 51,00; 310,00	334,08-1020,95; 22,41
H5	17,33-111,83; 5,59; 52,08	216,90-345,61; 75,32; 304,98	345,61-1020,44; 5,82
H6	18,77-120,87; 5,87; 55,89	212,52-340,23; 73,87; 301,2	340,23-1019,83; 8,13
H7	30,90-113,42; 5,71; 62,06	218,90-348,42; 82,11; 294,63	348,42-1021,45; 3,86
H8	19,32-128,76; 6,65; 65,48	218,37-355,57; 78,44; 298,04	355,57-1020,36; 4,99
H9	40,82-119,38; 2,34; 74,07	225,29-361,75; 91,38; 309,14	361,75-1023,02; 4,05
U0	20,41-105,08; 5,73; 50,78	245,63-349,87; 91,79; 322,28	349,87-685,44; 1,85
U1	22,59-104,89; 5,34; 48,23	243,35-351,89; 73,74; 318,94	351,89-1021,59; 9,73
U2	31,86-121,18; 4,80; 58,23	240,47-354,20; 66,63; 315,59	354,20-1022,70; 13,57
U3	30,11-113,74; 5,41; 54,81	232,91-351,04; 77,30; 310,32	351,04-1020,95; 7,87
U4	21,09-94,75; 2,68; 46,24	242,18-332,75; 54,62; 315,72	332,75-1020,62; 18,62
U5	21,58-115,34; 6,94; 55,22	214,21-347,95; 90,49; 299,48	347,95-903,15; 1,68
U6	21,46-97,83; 5,75; 55,63	239,74-346,22; 74,14; 309,21	346,22-1021,42; 9,61
U7	23,97-106,44; 5,30; 54,86	234,34-350,74; 83,21; 308,75	350,74-1022,07; 4,11
U8	20,99-108,90; 6,47; 51,09	235,70-337,21; 80,92; 305,64	337,21-1020,74; 4,00
U9	32,78-119,57; 4,52; 62,76	234,94-352,04; 83,17; 313,99	352,04-1020,94; 6,43
U10	21,74-113,83; 6,75; 55,18	227,12-353,63; 86,67; 315,52	353,63-1022,15; 2,60
R0	21,72-100,91; 4,34; 49,23	221,45-329,43; 66,97; 302,57	329,43-998,13; 12,14

Atık kâğıtlarda birinci fazdaki su kaybının başlangıcı en düşük 17,33°C (H5) ile bitişi de en yüksek 134,58°C (H2) sıcaklıklarda meydana gelmiştir. Birinci fazdaki su kaybının en fazla olduğu % 6,65 (H8) iken, en az olduğu % 2,34 (H9)'dur. Birinci fazda suyun desorpsiyonunun başlangıcı 25°C'nin altında olan atık kâğıt örnekleri; H1, H5, H6, H8'dir. Tablo 5.1'de; birinci fazdaki pik sıcaklığı en yüksek 77,38°C (H2) iken, en düşük 47,07°C'dir (H1).

Atık kâğıtlar, H0 örneği ile karşılaştırıldığında; H9, H3 ve H7'nin başlangıç sıcaklığı H0'a yakın iken diğer örnekler düşüktür. Su kaybı H0'a yakın olan örnek H9'dur, diğer örnekler

ise oldukça yüksektir. Pik sıcaklığı H0'a yakın olan örnek H2'dir. Diğer örnekler ise düşük sıcaklıklardadır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda birinci fazdaki su kaybının başlangıcı en düşük 20,99°C (U8) ile bitişi ise en yüksek 121,18°C (U2) sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Birinci fazdaki su kaybının en fazla olduğu % 6,94 (U5) örnek iken, en az olduğu % 2,68 (U4) örneğidir. Birinci fazda suyun desorpsiyon başlangıcının 25°C'nin altında olduğu geri dönüştürülmüş kâğıt örnekleri; U1, U4, U5, U6, U7, U8 ve U10'dur. Bu durum hem atık kâğıtlar hem de geri dönüştürülmüş kâğıtlar için, su kaybının (nem) erken başladığını göstermektedir. Tablo 5.1'e göre; birinci fazdaki pik sıcaklığı en yüksek 62,76°C (U9) iken, en düşük 46,24°C'dir (U4).

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda U2, U3 ve U9 örneklerinin dışında kalan örneklerde başlangıç sıcaklıkları U0'a yakın olmaktadır. Su kaybı U0'a yakın olan örnekler U1, U3, U6 ve U7 iken, diğer örnekler ise yüksek bir değerde olmaktadır. Pik sıcaklığı U0'a yakın olan örnekler U1, U3, U4 ve U8'dir. Diğer örnekler de bir miktar yüksek sıcaklıklara sahiptir.

Beyaz kâğıtlar (U1, U2, U3 ve U4), R0 ile karşılaştırıldığında; R0'ın başlangıç sıcaklığına yakın olan U1 ve U4 örnekleridir. Su kaybı R0 örneğine yakın olan U2 iken, U4 örneği oldukça düşüktür. R0'ın pik sıcaklığı U1 ve U4 örneklerine yakın iken, U2 ve U3 örneklerinden düşük olmaktadır.

Odun kimyasal olarak makromoleküller ve mikromoleküller olarak ikiye ayrılmaktadır. Makromoleküller; selüloz ve hemiselüloz (polisakkarit) ile lignin iken mikromoleküller, ekstraktif (organik) ve küldür (inorganik). Odununun %99-97'sini makromoleküller oluşturmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989). Odunun kimyasal bileşimi iğne yapraklı ve geniş yapraklı ağaçlara göre farklılık göstermektedir. Selüloz iğne yapraklı ağaçlar ve geniş yapraklı ağaçlarda %40-45 oranında bulunmaktadır. Hemiselüloz iğne yapraklı ağaçlarda %20, geniş yapraklı ağaçlarda %15-35 arasındadır. Lignin miktarı ise iğne yapraklı ağaçlarda %25-35, geniş yapraklı ağaçlarda da %18-25 arasında değişmektedir (Roberts, 1996; Hon ve Shiraishi, 2001).

Kâğıdın kimyasal bileşimi, büyük ölçüde odunun kâğıt hamuruna dönüşürken maruz kaldığı kimyasal işlemlere (ağartma, delignifikasyon vb.) bağlı olmaktadır. Genel olarak, bu kimyasal işlemler sonucunda lignin, hemiselüloz ve ekstraktiflerin yüzdesi azalmakta, selülozun yüzdesi ise artmaktadır. Kraft yöntemine göre; içerisinde huş bulunan kâğıt hamuru örneğinde selüloz miktarı % 63,6; hemiselüloz miktarı % 31,8; lignin oranı %3,7 olarak belirlenmiştir (Roberts, 1996).

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda su kaybı ve 525°C'deki kül çıkarılarak elde edilen selüloz ağırlıklı olmak üzere hemiselüloz ve lignin miktarlarını içeren doğal makromoleküllü polimerler Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2'ye göre; atık kağıtlarda doğal makromoleküllü polimerleri en fazla olan H9 örneği iken, en az H4 örneğindedir. H0 örneğine yakın olan örneğin H9 olduğu görülmüştür. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda en yüksek U5 örneği olurken, en düşük U4 örneği olarak saptanmıştır. U5 örneği mekanik yöntemle elde edilmiş bir malzeme olduğu için içerisindeki polisakkarit ve lignin diğer örneklere göre uzaklaşmadığından yüksek olurken, U0 örneğine de oldukça yakın çıkmıştır. Beyaz kâğıtlar, R0 ile karşılaştırıldığında; U1, U2 ve U3 örneklerinin R0'a yakın olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.2: Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların 1.faz sonrası doğal makromoleküllü polimerlerinin miktarı (%)

Örnekler	Su kaybı (%)	525°C'de kül (%)	Doğal makromoleküllü polimerler (%) (selüloz (ağırlıklı), hemiselüloz ve lignin)
H0	2,29	0,05	97,60
H1	4,51	28,39	66,73
H2	4,93	17,48	77,27
H3	3,92	15,41	79,89
H4	3,01	38,43	58,25
H5	5,59	15,73	78,43
H6	5,87	16,68	77,25
H7	5,71	12,28	81,31
H8	6,65	12,32	80,76
H9	2,34	12,29	85,14
U0	5,73	0,35	93,79
U1	5,34	19,92	74,43
U2	4,80	16,13	78,19
U3	5,41	12,33	81,52
U4	2,68	46,10	51,07
U5	6,94	0,87	91,96
U6	5,75	13,83	80,24
U7	5,30	8,74	85,81
U8	6,47	9,22	83,99
U9	4,52	6,45	88,60
U10	6,75	5,18	87,78
R0	4,34	16,32	79,18

TGA'nın ikinci fazında, birinci faz sonrasında kalan polisakkaritler ve lignin (makromolekül) degredasyona uğrayarak mikromoleküllere dönüşmektedir. 2.fazda kütle kaybının yüksek çıkmasının sebebi olarak bu durum söylenebilir.

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtların ikinci fazında kütle kayıplarının çok fazla olduğu Tablo 5.1'de gösterilmiştir. Atık kâğıtlarda en fazla kütle kaybı % 91,38 (H9), en az ise

% 51,00 (H4) örneğinde tespit edilmiştir. İkinci fazın başlangıç sıcaklığı en yüksek 239,86°C (H1), en düşük 212,52°C (H6)'dir. Pik sıcaklığı en yüksek olan 319,06°C (H1) iken, en düşük 298,04°C (H8) örneği olmaktadır.

Atık kâğıtlar, H0 ile karşılaştırıldığında; H0'ın ikinci fazdaki termal bozunmasının başlangıç sıcaklığına H1 yakın iken, diğer örnekler düşük sıcaklıklardadır. İkinci fazdaki kütle kaybı H0'a yakın olan örnekler H7 ve H9'dur. Diğer örneklerin kütle kaybı H0'a göre daha düşüktür. Pik sıcaklığı H0 ile kıyaslandığında, H1 örneği yakın olurken, H7 ve H8 örnekleri, diğer örneklere göre de oldukça düşüktür.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 2.fazda en yüksek kütle kaybı veren örnek %90,49 (U5) ve en düşük olanı ise %54,62 (U4) olmuştur. İkinci fazın başlangıç sıcaklığı en yüksek 243,35°C (U1) iken, en az 214,21°C'dir (U5). Pik sıcaklığına bakıldığında en yüksek 318,94°C (U1), en düşük ise 299,48°C'dir (U5).

Geri dönüştürülmüş kâğıtlar U0 örneği ile kıyaslandığında; ikinci fazın başlangıç sıcaklığı U0'a yakın olan U1, U2 ve U4 örnekleridir. Kütle kaybı U0'a yakın örnek U5 olurken, diğer örnekler düşük değerlerdedir. Pik sıcaklığı U0 ile kıyaslandığında, U1 örneği oldukça yakındır.

Beyaz kâğıtlar, R0 ile karşılaştırıldığında; R0'ın termal bozunmasının başlangıç sıcaklığı beyaz kâğıtlardan düşük çıkmıştır. Kütle kaybı R0'a yakın olan örnek U2'dir. Beyaz kâğıtların pik sıcaklığının, R0'dan yüksek olduğu belirlenmiştir.

Atık kâğıtların üçüncü fazdaki kütle kaybı en fazla %22,41 (H4), en az %3,86 (H7)'dir. Üçüncü fazın başlangıç sıcaklığı en yüksek 366,85°C (H2), en düşük 334,08°C (H4)'dir.

Atık kâğıtlar, H0 ile kıyaslandığında; üçüncü fazın başlangıç sıcaklığı H0'a yakın örnekler H8 ve H9'dur. Kütle kaybı H0 ile kıyaslandığında; H0'a yakın olan H6 iken, H4 örneği oldukça yüksek olmaktadır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda üçüncü fazda kütle kaybı en fazla % 18,62 (U4) iken, en az % 1,68 (U5)'dir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda üçüncü fazın başlangıcı en yüksek 354,20°C (U2) iken, en düşük 332,75°C (U4)'dir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlar, U0 ile kıyaslandığında; U4 ve U8 dışındaki örnekler, U0'ın üçüncü faz başlangıç sıcaklığına, yakın olmaktadır. U5 örneğinin kütle kaybı U0'a yakın olmaktadır.

Beyaz kâğıtlar, R0 ile kıyaslandığında; üçüncü fazın başlangıç sıcaklığı R0'ya yakın olan U4 örneğidir. Kütle kaybı R0'a yakın olan örnekler U1 ve U2'dir.

Scheirs ve diğerlerinin (2001) yaptıkları çalışmada Kraft kâğıdının birinci fazındaki su kaybı, U6, U7, U8, U9 ve U10 örnekleri ile karşılaştırıldığında; U9 örneğine yakın bir değerde çıkarken, U10 örneğinden yüksek olduğu görülmüştür.

5.4. TEMEL ÖZELLİKLER

Kâğıt ve kartonun temel özelliklerinden biri olan gramaj; 10-150 g/m^2 ise kâğıt, 150-400 g/m^2 ise karton ve 400-1200 g/m^2 ise mukavva olarak üç farklı ürün için farklı aralıklarda olmaktadır (Eroğlu ve Usta Cilt-1, 2004). Geri dönüştürülmüş kâğıtların gramajı 78,3-212,6 g/m^2 arasında değişmektedir (Tablo 4.10). U5, U6, U7, U8, U9 ve U10 örnekleri karton sınıfına girerken; U0, U1, U2, U3, U4 ve R0 örnekleri kâğıt sınıfındadır.

Bir diğer temel özellik olan kalınlık, geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 148-376 µm arasında değişim göstermektedir. Referans olarak belirlenen ticari A4 kâğıt (R0), diğer beyaz kâğıtlardan oldukça incedir. Geri dönüştürülmüş kâğıtların kalınlık değeri, referans olan okaliptüs (U0) örneğinden oldukça fazladır. Kalınlığı en fazla olan U5 örneğidir. U6, U9 ve U10 örneklerinin kalınlıkları birbirine yakındır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların yoğunlukları 0,496-0,628 g/cm^3 arasında değişim göstermektedir. En düşük yoğunluk U1 örneğinde iken, en yüksek yoğunluk U10 örneğindedir. Yoğunluğun yüksek çıkması, içerisindeki dolgu maddelerinin diğer örneklerden fazla olabileceğini düşündürmüştür. Geri dönüştürülmüş kâğıtlar U0 ile karşılaştırıldığında; U10 örneğinin yakın bir değerde olduğu görülmüştür. Beyaz kâğıtların yoğunluk değerleri, R0 örneğinden oldukça düşüktür. Bunun sebebi olarak geri dönüşüm prosesinde beyaz kâğıtlarda sizing işlemi yapılmaması, ticari A4 kâğıdına göre düşük olmasını açıklayabilmektedir.

Hacimlilik ise, 1,591-2,012 cm^3/g arasında değişmektedir. En yüksek U1 örneği, en düşük U10 örneğidir. Geri dönüştürülmüş kâğıtları, U0 örneği ile karşılaştırıldığında; U10 örneğinin yakın bir değerde olduğu görülmüştür. Beyaz kâğıtların hacimlilik değeri, R0'dan yüksek çıkmıştır. U2, U3 ve U4 örneklerinin hacimlilik değerleri birbirine oldukça yakındır ve Tablo 4.10'da görülmüştür.

5.5. KÜL ve KIRINTI MİKTARI

Atık kâğıtlarda kül miktarı en düşük olan örnek H7'dir ve H9 ile H8 örnekleri takip etmektedir. Kül miktarı, elek üstü külü en yüksek olan örnek H4'tür. İçerisinde kuşe maddeleri, dolgu ve katkı maddeleri barındırdığı için kül miktarları yüksek olmaktadır. Kırıntı miktarı ve

lif kırıntısı yüksek olan örnek H3'tür. İçerisinde dolgu barındırmasına rağmen uzaklaşan liflerin kırıntısının fazla olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin, kırıntı lif miktarının fazla olmasına ve bunun yanında kısa liflerinin fazla olmasına bağlanabilmektedir. Dolgu miktarı yüksek olan H1 örneğinde uzaklaşan lif kırıntısı miktarı düşük olmaktadır. Kırıntı miktarı yüksek olan örnekler H3, H2'dir. H4 ve H6 birbirine yakın değerlerdedir. Elek üstü kül miktarı H1 ve H2 ile H7 ve H8 örneklerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür (Tablo 4.11).

Geri dönüştürülmüş kâğıtların kül miktarı, elek üstü külü en yüksek olan örnek U4'tür. İçerisinde hammaddesinden dolayı kuşe barındırdığı için kül miktarları yüksek çıkmıştır. Kırıntı miktarı yüksek olan U1 örneğidir. Kül miktarı, elek üstü külü, dolgu miktarı düşük iken; kırıntı miktarı ve lif kırıntısı yüksek olan örnek U5'tir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlar U0 ile karşılaştırıldığında; U5'in kül miktarının, elek üstü külünün ve dolgu miktarının U0'a yakın olduğu görülmüştür. U0 örneği; U4 örneğinin kül miktarı, elek üstü külü ve dolgu miktarından oldukça düşük olduğu saptanmıştır.

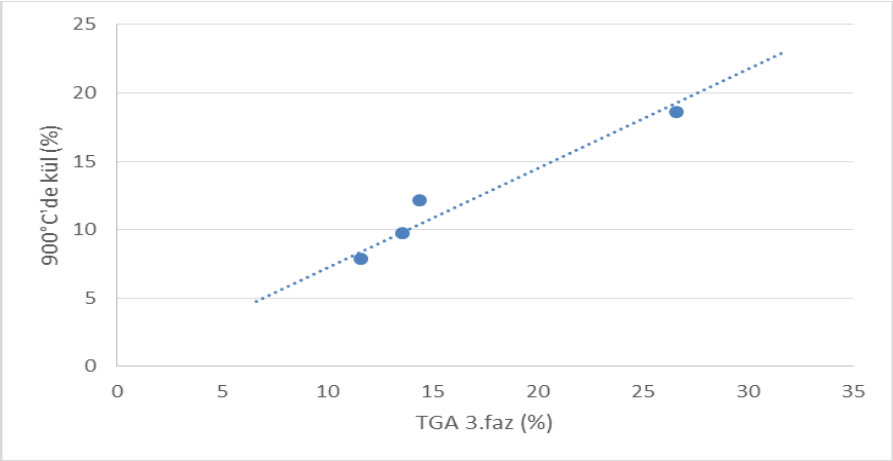
R0 örneğinin kırıntı miktarı ve lif kırıntısının en yüksek olduğu Tablo 4.12'de görülmüştür. Beyaz kâğıtlar, R0 ile karşılaştırıldığında; U4 örneğinin kül miktarı, elek üstü külü ve dolgu miktarı, R0 örneğinden oldukça yüksek çıkmıştır. U4 örneğinin içersinde kuşe ve dolgu maddelerinin olması külü yükseltmiştir. U2'nin kül miktarı, R0 örneğine yakındır. U1 örneğinin kırıntı miktarı ve elek üstü külünün, R0 örneğine yakın olduğu belirlenmiştir. U3 örneğinin dolgu miktarının, R0 örneğine yakın olduğu tespit edilmiştir.

Beyaz kâğıtlarda 900°C'de yakma işlemiyle kâğıtların içerisindeki kalsiyum karbonat miktarı belirlenmiştir. Tablo 5.3'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3: Beyaz kâğıtlarda kalsiyum karbonat miktarı (%)

Örnekler	Kalsiyum Karbonat miktarı (%)
U1	14,48
U3	1,65
U4	44,31
R0	4,38

Tablo 5.3'e göre kalsiyum karbonat miktarı en fazla olan örnek U4 iken, en düşük örnek U3'tür. Beyaz kâğıtların dolgu maddesi olarak sıklıkla kullanılan kalsiyum karbonat, R0 örneğinde az bir miktardadır. U4 örneğinde yüksek çıkmasının sebebi kuşe, dolgu maddesi olarak kullanılması olarak düşünülmüştür.



Şekil 5.12: TGA (3.faz) ile 900°C'de yanma karşılaştırması

Şekil 5.12'de TGA'nın 3.fazındaki kütle kaybının, 900°C'deki kül ile kıyaslandığında; birbirlerini desteklediği görülmüştür.

5.6. DİRENÇ ÖZELLİKLERİ

Geri dönüştürülmüş kâğıtların direnç özelliklerinden kopma, yırtılma, patlama ve Z yönde çekme dirençlerine bakılmıştır. En yüksek kopma indisi U8 örneğinde tespit edilmiştir. İçerisinde kuşe, mürekkep, pigmentler gibi birçok dolgu ve katkı maddesi barındıran U4 örneği en düşük kopma indisine sahiptir. Liflerinde meydana gelen deformasyonların direncinin düşük olması üzerinde etkisi olduğu söylenebilir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların kopma indisi, U0 örneğinden oldukça düşük çıkmıştır. R0 örneği, beyaz kâğıtların kopma indisi ile karşılaştırıldığında; R0'ın kopma indisinin U1, U2, U3 örneklerine yakın değerlerde iken, U4 örneğinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kopma indisinin primer okaliptüs kâğıdında (U0) yüksek değerde olmasına karşın geri dönüştürülmüş kâğıtların (beyaz kâğıtların) çoğunluğunun ticari A4 beyaz kâğıdına (R0) yakın çıkması kopma indisinin olumlu bir durum gösterdiği ile açıklanabilir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların yırtılma indisi 3,6-9,0 $mN.m^2/g$ arasında değişim göstermektedir. En yüksek U10 örneği, en düşük U1 örneği olarak tespit edilmiştir. U10 örneğine yakın olan U8 ve U9 örneğidir. Yırtılma indisinin yüksek olması bireysel lif dirençlerinin arttığını göstermektedir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlardan U2, U4, U6 örnekleri, U0 örneğine yakın değerde çıkmıştır. U2 ve U4 örneklerinin, R0 örneğine yakın olması geri dönüştürme prosesine rağmen, bu kâğıtların iyi bir yırtılma direncine sahip olduğunu göstermiştir.

Keçeleşme oranı yüksek olan U1 örneğinin yırtılma indisi düşüktür. U1 örneğinin içerisindeki dolgu ve katkı maddelerinin direnci düşürdüğü ve liflerinde kısalmalar meydana geldiğini düşündürmüştür. Yırtılma direnci ile keçeleşme arasındaki doğrusal ilişkiye uyan örnekler sırasıyla; U2, U4 ve U3'tür. Mühlstep oranı düşük olan U1 örneğinin, yırtılma ve çekme indisi ise düşük çıkmıştır. Bu durum, hammadde olarak kullanılan atık kâğıtların lif morfolojisi tahminlerinin geri dönüştürülmüş kâğıtların test edilen direnç özellikleri sonuçlarını desteklemesi ile açıklanabilir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların patlama indisi 0,3-1,9 kPa.m²/g arasında değişmektedir. U1 ve U5, U2 ve U6 ile U3 ve U7 örnekleri birbirine eşit patlama indisine sahiptir. Geri dönüştürülmüş kâğıtların patlama indisinin, referans olan U0 örneğinin patlama indisinden düşük olmasının, geri dönüşümün patlama direnci üzerinde düşürücü bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Lif boyu yüksek olan U4 örneğinin patlama indisi düşüktür. U4 örneğinin lifleri arasındaki bağların yapısının zayıf olduğu ve lif boyunun yüksek olmasına karşın, patlama indisinin düşük çıkmasını açıklamaktadır. Bu örnekler için; lif boyu ve patlama indisi arasında ters orantılı bir ilişki olduğu belirlenmiştir.

U1 örneğinin esneklik katsayısı düşük iken; kopma, yırtılma ve patlama indisleri de düşüktür. Buna karşın rijidite indisi yüksek çıkmıştır. U4 örneğinin esneklik katsayısı düşük, rijiditesi ise yüksektir. Patlama ve kopma indisi düşük bir değerde iken, yırtılma indisi yüksektir. Burada U4 örneğinde liflerin esnekliğini yitirmeye başladığı düşünülmüştür.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların Z yönde çekme direncine bakıldığında; en yüksek U10 örneği olduğu görülmektedir. Direncin yüksek olması, liflerin iç bağlanma direncinin yüksek olmasını ifade etmektedir. U10 örneğinin içerisinde farklı türden kâğıtlar bulunması ve özellikle H1 ile H3 örneklerinin olmasının, liflerin arasındaki direnci arttırdığı söylenebilir. Ancak lif boyut ölçümlerinde tam ve parçalanmamış liflere rastlanamadığından lif boyut ilişkileri ile direnç özelliklerini tahmin etme öngörüsünün yapılamayacağı saptanmıştır. Kuvvetlendirici ajanlar ile geri dönüştürme sirkülasyonuna devam edilebileceği öngörülmüştür.

Z yönde çekme direnci, en düşük U5 örneğinde tespit edilmiştir. Mekanik hamur ile yapılan örneğin, liflerinin bağlanma gücünün oldukça zayıf olduğu gözlemlenmiştir. Beyaz kâğıtların Z yönde çekme direncinin, R0 örneğinin Z yönde çekme direncinden düşük olduğu belirlenmiştir. Düşük çıkmasının; hem geri dönüşümle azalan lif bağlanma gücüne hem de içerisinde bulunan pigment, mürekkep ve katkı maddeleri gibi lif dışı malzemelerin uzaklaştırılmamasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Atık kâğıtların keçeleşme oranı 70 ve üzeri olan H5 ve H8 örneklerinin yırtılma direnci yüksek kâğıtlar verdiği, 70'ten küçük olan keçeleşme oranına sahip diğer örneklerde de yırtılma direnci düşük kâğıtlar verdiği söylenebilir. Esneklik katsayısı yüksek olan H9 ve H2 örneklerinin kopma direncinin yüksek olabileceği düşünülmüştür. Rijidite indisi yüksek olan H7 örneğinin dirençlerinin düşük olabileceği; rijiditesi düşük olan H9 örneğinin direnç özelliklerinin yüksek olabileceği ve geri dönüştürme sirkülasyonuna devam edebileceği söylenebilir.

Sönmez ve diğerlerinin (2022) yaptıkları çalışmada mürekkep giderme işlemi uygulanmış ve 3 kez geri dönüşüme tabi tutulmuş ofis kâğıdının kopma indisi değeri, U0'a yakın olması dışında geri dönüştürülmüş kâğıtlardan oldukça yüksek çıkmıştır. Bu durumda geri dönüştürülmüş kâğıtların 3'ten fazla dönüşüme uğradığı ve liflerinin daha kısa olduğu ifade edilebilir. Özellikle geri dönüştürülmüş beyaz kâğıtlarla kıyaslandığında kopma indisinin oldukça düşük olduğu izlenmiştir. Geri dönüştürülmüş beyaz kâğıtların yırtılma indisi, yüksek olmasına rağmen patlama indisinin U4 örneği dışında düşük olduğu tespit edilmiştir (Sönmez ve diğerleri, 2022).

Yılmaz ve diğerlerinin (2021), mürekkep giderme işlemi uygulanmış, 3 kez geri dönüşüm gerçekleştirmiş oldukları kâğıdın yırtılma indisi, geri dönüştürülmüş kâğıtlarla kıyaslandığında, R0 ve U0 örneğine yakın olurken; U1, U3, U4, U5 ve U6 örneklerinden yüksek bir değerde olduğu tespit edilmiştir. Bu farkın, mürekkep giderme işlemi uygulanmamış ve geri dönüşüm sayısının üçten fazla olması ihtimalinden kaynaklandığı söylenebilir. Patlama indisi; R0'a yakın bir değerde iken, diğer örneklerden oldukça yüksektir. U0 örneğinin patlama indisi ise tümünden yüksek bir değerdedir.

5.7. YÜZEY ÖZELLİKLERİ

Geri dönüştürülmüş kâğıtların yüzey özellikleri; $Cobb_{60}$ değeri, kılcal yükselme ve hava geçirgenliği olarak üç başlık altında incelenmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtların $Cobb_{60}$ değeri 250,6-624,1 g/m^2 arasında değişim göstermektedir. U4 örneğinin $Cobb_{60}$ değeri en düşük, U5 örneğinin ise en yüksektir. U4 örneğinin içerisinde dolgu, pigment, kuşeleme maddeleri gibi lif dışı materyalin; U5 örneğine göre fazla olması sebebiyle su tutma kapasitesi düşüktür. U5 örneğinde yüksek olmasının sebebi de, lifler arası boşlukların fazla ve kâğıdın içerisinde dolgu maddelerinin az miktarda olması su tutma kapasitesinin yüksek çıkmasını sağlamıştır. Kâğıt örnekleri U0 ile karşılaştırıldığında; U1 ve U4 örnekleri U0'dan düşük olurken diğer örneklerin $Cobb_{60}$ değerleri yüksek çıkmıştır. U1 ve U4 örneklerinde dolgu ve katkı maddelerinin yüksek

miktarda olduğu diğer örneklerde ise lifler arasındaki boşlukların fazla olduğu düşünülmektedir. Beyaz kâğıtlar, R0 ile karşılaştırıldığında; R0'ın $Cobb_{60}$ değerinin oldukça düşük olduğu görülmüştür (Tablo 4.15).

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda, Klemm metoduna (kılcal yükselme) göre su tutma kapasitesine bakılmıştır. En düşük U9 örneğinde, en yüksek ise U4 örneğinde tespit edilmiştir. Örnekler, U0 örneği ile karşılaştırıldığında; U2 ve U4 örneklerinin dışındaki örneklerin U0'dan daha düşük bir değere sahip olduğu saptanmıştır. Beyaz kâğıtlar, R0 ile karşılaştırıldığında; R0'ın kılcal yükselmesi düşük çıkmıştır.

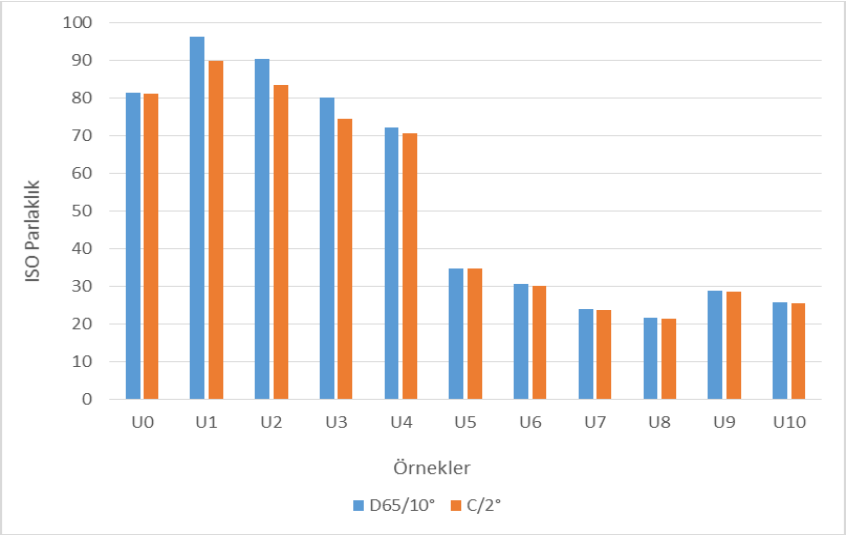
Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda hava geçirgenliği en düşük U4 örneğinde belirlenmiştir. U4 örneğinin poröz bir yapıya sahip olduğunu, havanın geçebileceği boşlukların olduğunu göstermiştir. U5 örneğinin yüksek çıkması, kâğıdın boşluklarının kapandığını, havanın geçebileceği boşlukların azaldığını ifade etmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlar, U0 ile karşılaştırıldığında; U1, U2, U3 ve U4 örneklerinin, U0'dan düşük bir değerde olduğu görülmüştür. R0 örneği, beyaz kâğıtlar ile karşılaştırıldığında; R0 örneğinin oldukça yüksek bir değere sahip olduğu saptanmıştır.

5.8. OPTİK ÖZELLİKLER

Optik özellikler, geri dönüştürülmüş kâğıtların görsel olarak karakterizasyonunu tanımlamak amacıyla D65/10° (gün ışığı) ve C/2° (ofis içi) olarak iki farklı ışık kaynağına göre belirlenmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların ISO parlaklık değeri D65/10°'da ve C/2°'de U1 örneğinde en yüksek iken, U8 örneğinde en düşüktür. Geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10°'da, U0 örneğine en yakın olan U3 örneğidir. U1 ve U2 örneklerinin parlaklık değeri ise geri dönüştürülmüş kâğıtlardan yüksek olmaktadır. Referans olarak seçilen ticari A4 kâğıdı R0'ın parlaklık değerinin beyaz kâğıtlardan yüksek olduğu görülmüştür (Tablo 4.16).

Geri dönüştürülmüş kâğıtlardan U2 örneğinin C/2°'deki ISO parlaklık değerinin U0 örneğine yakın bir değerde olduğu görülmüştür. R0 örneğinin ISO parlaklık değerinin beyaz kâğıtlardan yüksek olduğu saptanmıştır (Tablo 4.17).

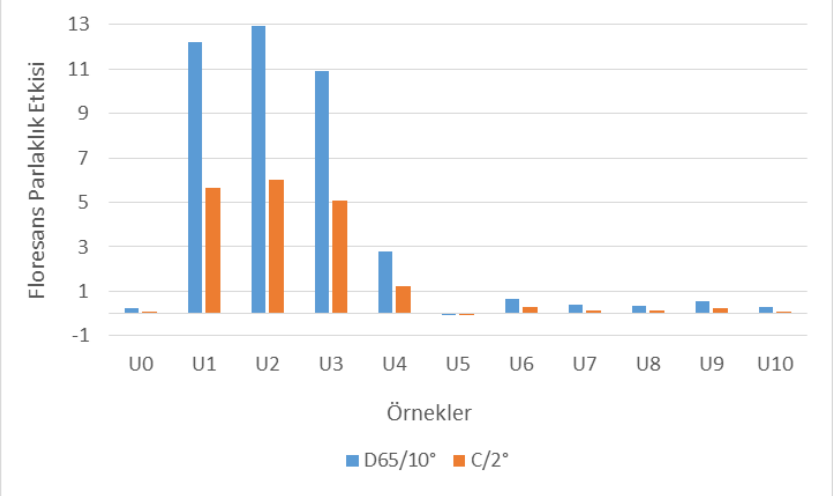


Şekil 5.13: Geri dönüştürülmüş kâğıtların ISO Parlaklığı

Şekil 5.13'e bakıldığında U1, U2, U3 ve U4 örneklerinin D65/10°'daki ISO parlaklık değerinin C/2°'deki parlaklık değerinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Diğer örneklerde ise değerlerin birbirine yakın olduğu saptanmıştır. Beyaz kâğıtların parlaklık değerlerinin yüksek çıkması, içerisindeki floresans maddelerinin etkisine bağlı olmaktadır. U2, U3 ve U4 örneklerinde; yapılan kirlilik tayinine göre mürekkep kalıntıları, pigment, kuşe gibi lif dışı malzemelerin fazla olması sebebiyle parlaklıklarının düştüğü tespit edilmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda floresans parlaklık değeri D65/10°'da en yüksek U2 örneğinde iken, en düşük U5 örneğinde olduğu saptanmıştır. Geri dönüştürülmüş kâğıtlardan U7, U8 ve U10 örneklerinin; U0 örneğine yakın bir değerde olduğu görülmüştür. R0'ın floresans parlaklık değerinin, beyaz kâğıtlardan yüksek olduğu tespit edilmiştir.

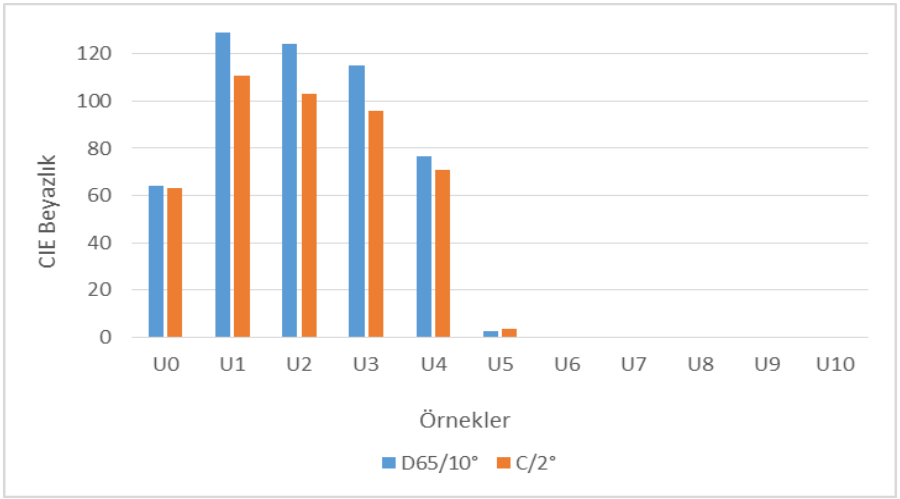
Geri dönüştürülmüş kâğıtların floresans parlaklık değeri C/2°'de, en yüksek U2 örneğinde, en düşük U5 örneğinde olduğu bulunmuştur. Geri dönüştürülmüş kâğıtlardan U7, U8, U10 örnekleri U0'a yakın bir değerde iken; U5 örneğinden yüksek bir değerdedir. R0 örneği, beyaz kâğıtlardan yüksek çıkmıştır.



Şekil 5.14: Geri dönüştürülmüş kâğıtların floresans parlaklık değerleri

Şekil 5.14'e göre, floresans parlaklık değerlerinin D65/10°'da U5 örneği dışında C/2°'den yüksek olduğu görülmüştür. Şekle göre; geri dönüştürülmüş beyaz kâğıtların içerisindeki floresans maddelerinin diğer örneklere kıyasla fazla olduğu tespit edilmiştir. Beyaz kâğıtların parlaklığının yüksekliği floresans maddelerin varlığı ile açıklanabilmektedir. Ancak beyaz kâğıtların içerisinde bulunan kirliliklerin (leke), floresans maddelerin varlığına rağmen, parlaklığı düşürdüğü tespit edilmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10°'da ve C/2°'deki CIE beyazlık değerleri en düşük U6, U7, U8, U9 ve U10 örneklerinde iken, en yüksek U1 örneğindedir. Düşük olan örneklerin koyu renge (kahverengi) sahip olması sebebiyle tespit edilememiştir. D65/10°'da ve C/2°'de U0 örneğine yakın bir değerde olan örnek U4 olurken, U5 örneğinin değeri oldukça düşük çıkmıştır. R0 örneğinin CIE beyazlık değeri, beyaz kâğıtlardan oldukça yüksek değerde çıkmıştır. C/2° 'de R0'ın CIE beyazlık değerinin beyaz kâğıtlardan yüksek olduğu görülmüştür.

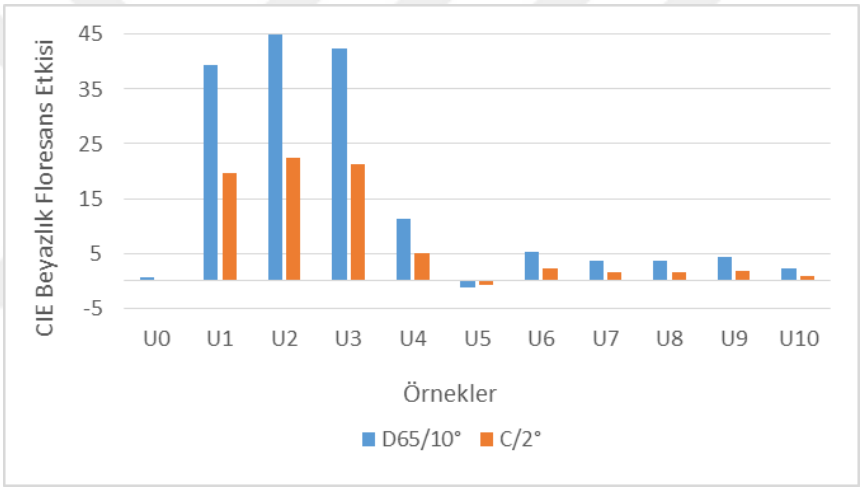


Şekil 5.15: Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE beyazlık değerleri

Şekil 5.15'e göre; beyaz kâğıtların D65/10°'daki CIE beyazlık değerlerinin, C/2°'deki CIE beyazlık değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. U1, U2 ve U3 örneklerindeki fark, U4 örneğinden fazladır. U5 örneği için bu durum tam tersidir.

CIE beyazlıkta, optik beyazlatıcıların varlığı CIE beyazlık floresans etkisi ile açıklanmıştır. CIE beyazlık floresansı D65/10°'da ve C/2°'deki en yükseği U2 örneğinde, en düşüğü ise U5 örneğinde tespit edilmiştir. U5 örneğinin, U0 örneğinden düşük bir değerde olduğu, diğer örneklerin ise oldukça yüksek bir değerde olduğu görülmüştür. Beyaz kâğıtların CIE beyazlık floresans değerlerinin, R0'dan oldukça düşük olduğu saptanmıştır.

C/2°'de geri dönüştürülmüş kâğıtlardan U5 ve U10 örnekleri, U0'a yakın değerde çıkmıştır. Beyaz kâğıtlar, R0 ile karşılaştırıldığında; R0'ın CIE beyazlık floresans değerinin yüksek olduğu görülmüştür.



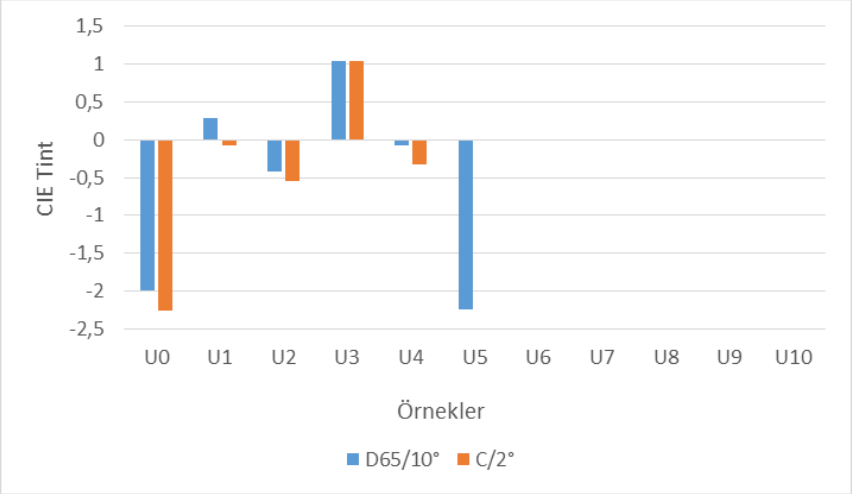
Şekil 5.16: Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE Beyazlık Floresans değerleri

Şekil 5.16'ya göre; D65/10°'daki CIE beyazlık floresans değerleri, C/2°'deki CIE beyazlık floresans değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. Beyazlığın arttırılması için optik beyazlatıcıların varlığı U1, U2, U3 ve U4 örneklerinde fazla olduğu tespit edilmiştir. Beyazlığı arttıran, özellikle de 100'ün üzerine çıkmasını sağlayan beyazlatıcıların varlığıdır (U1, U2).

CIE beyazlığının gölgesi olarak tanımlanan CIE Tint (Çınar, 2018), geri dönüştürülmüş kâğıtlarda D65/10°'da U1 ve U3 değerleri dışında (-) kırmızı rengi göstermiştir. U6, U7, U8, U9 ve U10 örneklerinde beyazlığın ölçümü alınmadığı için CIE Tint değerleri de sıfır olarak çıkmıştır. U0 örneğine göre; U2, U4 ve U5 örnekleri kırmızı rengi verirken, U1 ile U3 örnekleri yeşil rengi vermiştir. R0'da kırmızı rengi tanımlamıştır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'deki CIE Tint değerleri, U3 örneği dışında kırmızı rengi vermektedir. U1 örneği, C/2°'de yeşil renkten kırmızı renge dönmüştür. U0 örneği, tüm

geri dönüştürülmüş kâğıtlardan yüksek bir değerdedir. R0 örneği ise; U2 örneğine yakın bir değerdedir.



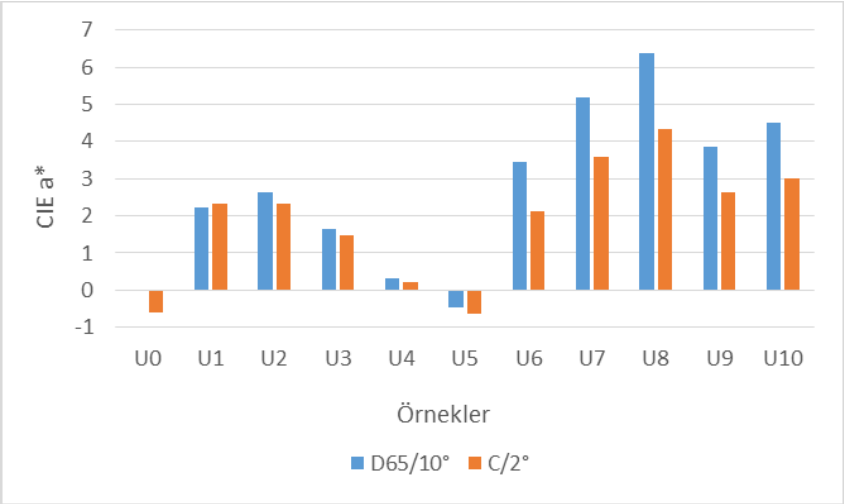
Şekil 5.17: Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE Tint değerleri

Şekil 5.17'ye bakıldığında; U1 ve U5 örneklerinde D65/10°'daki CIE Tint değerleri, C/2°'deki CIE Tint değerlerinden yüksek çıkmıştır. U0, U2 ve U4 örneklerinin C/2°'deki CIE Tint değerleri, D65/10°'daki CIE Tint değerlerinden yüksek çıkmıştır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda CIE L* değeri D65/10° ve C/2°'de birbirine oldukça yakın değerler vermiştir. D65/10° ve C/2°'de geri dönüştürülmüş kâğıtlardan en yükseği U1 iken, en düşüğü U8 örneği olmaktadır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların D65/10°'daki CIE a* değerleri; U5 örneğinin yeşil rengi (-) vermesi dışında, kırmızı renk (+) olarak tespit edilmiştir. CIE a* değeri, U0 örneğinde sıfır olarak çıkmıştır. U8 örneğinde de değeri oldukça yüksektir.

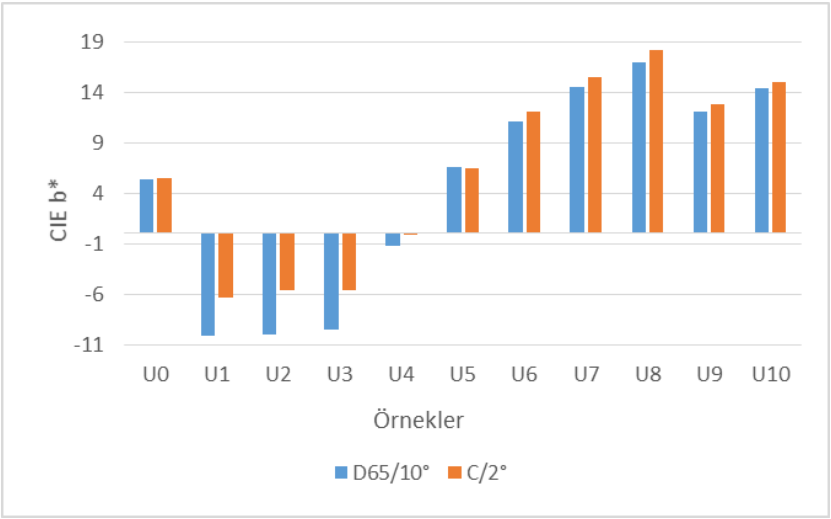
C/2°'deki CIE a* değerlerinden U5 ve U0 örneklerinin (-) yeşil rengi vermesi dışında, diğer örneklerde kırmızı rengi (+) olarak saptanmıştır.



Şekil 5.18: Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE a* değerleri

Şekil 5.18'de; U6, U7, U8, U9 ve U10 örneklerinin D65/10°'daki değerlerinin, C/2°'deki değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. U0, U5, U1 örneklerinin C/2°'deki değerlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE b* değerleri D65/10°'da ve C/2°'de U1, U2, U3, U4 ve R0 olmak üzere mavi rengi (-) gösterirken, diğer örnekler de sarı rengi (+) vermiştir. Hem D65/10°'da hem de C/2°'de sarı rengi yüksek değerlerde veren örnekler; U6, U7, U8, U9 ve U10'dur. Bu örneklerin koyu renkli (kahverengi tonları) olmasının bir etkisidir.

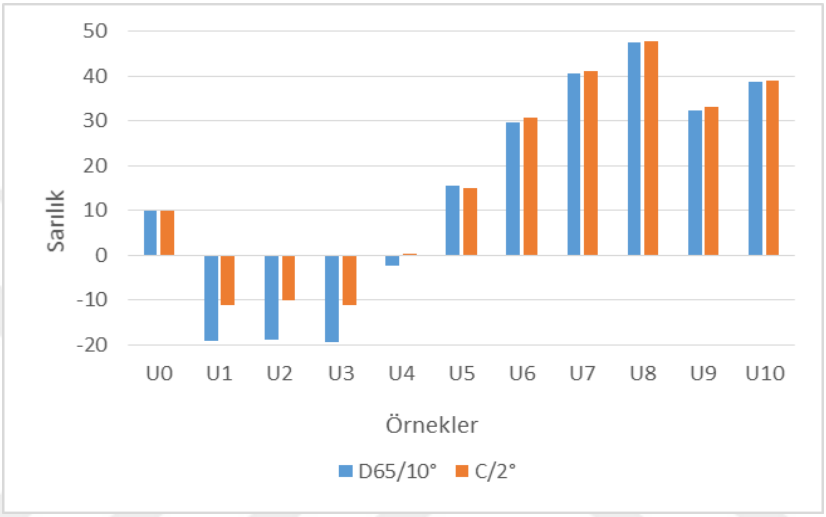


Şekil 5.19: Geri dönüştürülmüş kâğıtların CIE b* değerleri

Şekil 5.19'a göre; U6, U7, U8, U9 ve U10 örneklerinin C/2°'deki değerlerinin D65/10°'daki değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. Beyaz kâğıtlarda (U1, U2, U3 ve U4) ise; D65/10°'daki değerlerin, C/2°'deki değerlerinden yüksek olduğu saptanmıştır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların sarılık değerleri D65/10°'da; U1, U2, U3, U4 ve R0 olmak üzere (-) değerlerde çıkmıştır. Diğer örneklerde ise hammaddenin renginden kaynaklı sarılık değerleri yüksek olarak belirlenmiştir. En yüksek olan örnek ise U8'dir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların C/2°'deki sarılık değerleri U1, U2, U3 ve R0 örnekleri dışında pozitif değerlere sahip olduğu görülmüştür. U4 örneğinin sarı rengi vermesi; mürekkep giderme işleminin uygulanmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. D65/10°'da olduğu gibi C/2°'de de en yüksek sarılık değerini U8 örneği vermiştir.



Şekil 5.20: Geri dönüştürülmüş kâğıtların sarılık değerleri

Şekil 5.20'ye göre; U1, U2, U3 ve U4 örneklerinin D65/10°'daki değerleri, C/2°'deki değerlerinden yüksek çıkmıştır. Diğer örneklerde ise, birbirine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

Sönmez ve diğerlerinin (2022) yaptıkları çalışmada 3 kez geri dönüşüme uğrayan ve mürekkep giderme işlemi uygulanan ofis kâğıdının parlaklık değeri, geri dönüştürülmüş beyaz kâğıtlar ile karşılaştırıldığında; D65/10°'da, U4 örneği yakın bir değerde iken, C/2°'de U3 ve U4 örnekleri yakın değerde çıkmıştır. Aynı çalışmada CIE W değerlerine de bakılmıştır. Mürekkep giderme işlemi uygulanan ve 3 kez geri dönüşüme uğrayan ofis kâğıdının CIE W değeri; D65/10°'da ve C/2°'deki U4 örneğine yakın bir değerde olduğu görülmüştür. Mürekkep giderme işlemi uygulanan ofis kâğıdının, U4 örneğindeki kirlilikler dolaysısıyla yüksek bir CIE W'a sahip olmaktadır.

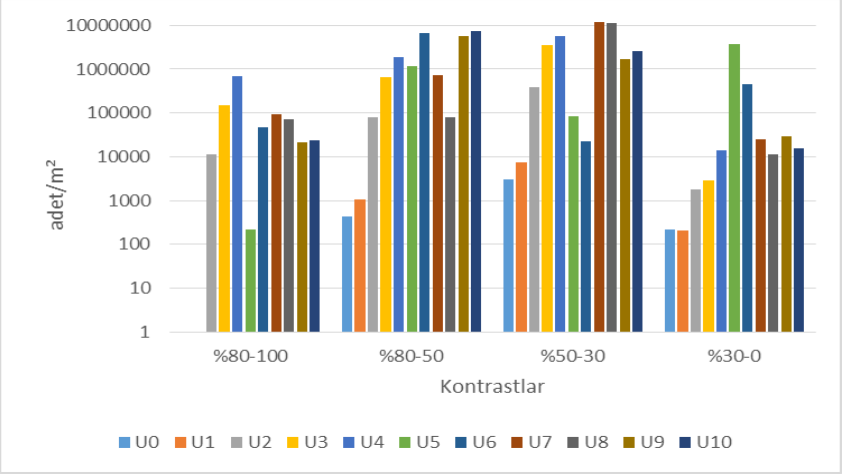
Yılmaz ve diğerlerinin (2021) yaptıkları çalışmada 3 kez geri dönüşüme uğrayan ve mürekkep giderme işlemi uyguladıkları kâğıtta CIE L*, a*, b* değerlerinden CIE L* değeri, beyaz kâğıtlarla ile karşılaştırıldığında; hem D65/10°'da hem de C/2°'de U1 ve U2 örnekleri

yakın bir değerde çıkmıştır. D65/10° ve C/2°'deki U3'ün a* değeri yakın bir değerde iken, b* değeri U4 örneğinden yüksek bir değerdedir. Aynı çalışmada sarılık değerine bakılmış ve beyaz kâğıtların sarılık değeri ile karşılaştırıldığında; D65/10°'da U4 örneğinden yüksek ve C/2°'de U2 örneğine yakın bir değerde olduğu saptanmıştır.

5.9. KİRLİLİK (LEKE) TAYİNİ

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda kirlilik (leke) tayini açık ve koyu alanlardaki dağılımın belirlenmesi adına farklı kontrastlarda bakılmıştır. Standarda göre 0,04 mm^2nin üzerindeki lekeler kabul edilmiştir. En fazla kirliliğe sahip olan U7 örneği; %50-30 kontrastlarda en yüksek leke görülürken, açık renkli (%30-0) alanda ise en az leke görülmüştür. U5 örneği %30-0 kontrastında (açık renk) en fazla lekeyi, %80-100 kontrastında (koyu renk) en az lekeyi vermiştir. Beyaz kâğıtlar arasında; kuşeleri ve mürekkepleri çok olan U4 örneği en yüksek lekeye sahip iken, en az leke U1 örneğindedir.

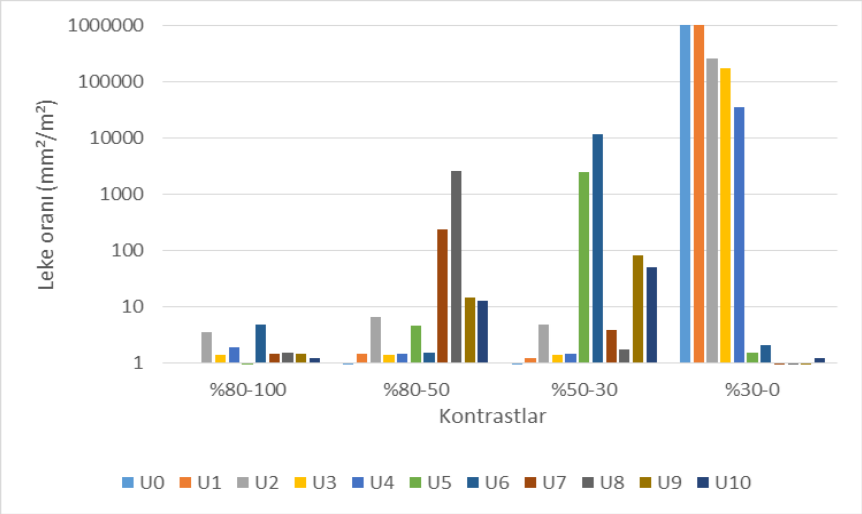
Geri dönüştürülmüş kâğıtların kirlilik tayininde betimleyici istatistik değerlerine bakıldığında (Tablo 4.35); lekelerin alanlarının standart sapmalarında U2, U3, U4 örneklerinin %30-0 (açık renkli bölge- beyaz) kontrastında; U5, U6, U9 ve U10 örnekleri %50-30 kontrastında; U7, U8, U9 ve U10 örneklerinin %80-50 kontrastında standart sapma değerleri heterojen bir dağılım vermiştir. %80-100 kontrastında (koyu renkli) örneklerin tümü homojen bir dağılım sergilemiştir.



Şekil 5.21: Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda farklı kontrast oranlarına göre birim alanda leke adedi

Şekil 5.21'e göre, numune alanına düşen leke adedinin farklı kontrastlara göre değişimi verilmiştir. %80-100 kontrastında U4 örneğinin numune alanına düşen leke adedi fazladır. %80-50 ve %50-30 kontrastlarında (gri bölge) birçok örnekte ciddi bir artış olduğu

görülmüştür. Özellikle %80-50 kontrastında U6 ve U10 örnekleri iken, %50-30 kontrastında U7 ve U8 örneklerinin numune alanına düşen leke adedi çok fazladır. %30-0 kontrastında da U5 örneğinde fazla olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.22: Geri dönüştürülmüş kâğıtların farklı kontrastlarda leke oranı

Geri dönüştürülmüş kâğıtların leke oranı (mm^2/m^2) Şekil 5.22'de gösterilmiştir. Şekil 5.22'ye göre; %80-100 kontrastında U6 örneğinin, %80-50 kontrastında U8 örneğinin, %50-30 kontrastında U5 ve U6 örneklerinin, %30-0 kontrastında ise U0 ve U1 örneklerinin leke oranı yüksek çıkmıştır. Beyaz kâğıtların, %30-0 (açık renkli) kontrastında yoğunlaştığı; U5, U6 ve U8 örneklerinin ise, orta bölge (%80-50 ve %50-30 (gri bölge)) olarak nitelendirilen kısımda yoğunlaştığı Şekil 5.22'de görülmüştür.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, SKSV ve Halkalı Kâğıt Karton San. Ve Tic. A.Ş.'nin EN 643 standardı baz alınarak Türkiye versiyonu olarak düzenlenen atık kağıt ve kartonun hammadde sınıflandırma sistemine göre atık kâğıtların (hammadde) belli gruplarını kapsayan 9 adet örnek belirlenmiştir. Bu örneklerden geri dönüşüm ile ürünler elde edilmiştir. Hem hammaddelerde hem de ürünlerde lif morfolojisine bakılmış, hammaddelerin geri dönüşüm sonrasındaki değişimleri değerlendirilmiş ve ürünlerin kalite parametreleri üzerinde lif morfolojisinin etkisi incelenmiştir. Referans olarak belirlenen H0 (okaliptüs selülozu), U0 (okaliptüs kâğıdı) ve R0 (ticari A4 kâğıdı) ile hammadde ve ürünler karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara aşağıda değinilmiştir.

Atık kâğıtlarda lif boyu 1,09-1,29 mm arasında iken, geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 1,06-1,16 mm arasında değişim göstermektedir. Atık kâğıtlarda lif genişliği 16,05-20,44 μm arasında iken, geri dönüştürülmüş kâğıtlarda 16,00-19,18 μm arasında değiştiği saptanmıştır. Atık kâğıtlarda lif çeper kalınlığı 3,74-4,51 μm arasındayken, geri dönüşümlü kâğıtlarda değerlerin birbirine yakın olduğu ve 3,25-3,83 μm arasında olduğu tespit edilmiştir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda lif boyu, lif genişliği ve lif çeper kalınlığını azaldığı belirlenmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda U5 ve U10 arası kâğıtlarda hammadde kaynaklarının geri dönüştürülmüş kâğıtlardan (gazete kâğıdı, oluklu fabrika kırpıntısı, sanayi oluklusu ve toplama oluklu) oluşması ve geri dönüşümle mekanik deformasyon sonucunda kırıntı miktarının artması sebebiyle lif ölçümlerinde parçalanmamış, bütün olan tam bir liflere rastlanılmamıştır. Bu örneklerin geri dönüşüm sirkülasyonunun fazla olduğu ve lif boyutları ilişkisinden hareketle geri dönüştürülecek kâğıtlarda direnç özelliklerini tahmin etme simülasyonunda değerlendirilemeyeceği saptanmıştır. Ancak, mekanik dönüşüm prosesinde saçaklanmanın ve lif kırıntıların artması nedeniyle geri dönüştürülmüş kâğıtlarda direnç değerlerinin arttığı izlendiğinden geri dönüşüm sirkülasyonunda ilave katkı yapılacak güçlendirici ajanlarla kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlarda geri dönüşüm prosesi ile uzaklaşan dolgular nedeniyle esneklik katsayısı ve buna bağlı olarak F Faktörü değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Keçeleşme oranı, runkel oranı, rijidite indisi ve mühlstep oranı da geri dönüşüm ile azalış gösteren parametreler olduğu saptanmıştır.

SEM görüntülerinde örneklerin çoğunda geri dönüşüm prosesiyle boşlukların ve liflerdeki deformasyonların arttığı tespit edilmiştir.

FTIR analizinde hem atık kâğıtlar hem de geri dönüştürülmüş kâğıtlar belirlenen referans örneklerin (H0, U0 ve R0) verdiği piklere yakın bantta pikler vermiştir. Ayrıca, geri dönüşüm yapılmasına karşın, selülozun kristal bölgelerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Ancak H4, H5 ve U4 örneklerinin diğer kâğıtlara nazaran fazla miktarda mürekkep, pigment, kuşe maddeleri gibi lif dışı materyalleri bulundurmasının selüloz ile etkileşime girerek pikleri kaydırabileceğini düşündürmüştür.

TGA analizinde atık kâğıtların bir kısmı referans (H0) örneğine yakın sıcaklıklarda termal bozunmaya uğrarken, geri dönüştürülmüş kâğıtlarda bu örneklerin sayısı artmış ve birçoğu referans örneklerine (U0 ve R0) yakın sıcaklıklarda termal bozunmaya uğramıştır. Buradan geri dönüştürülmüş kâğıtların termal davranışlarının birbirine benzer olduğu çıkarılabilmektedir. Ayrıca, birinci faz sonunda elde edilen doğal makromoleküllü polimerler de hem atık kâğıtlarda hem de geri dönüştürülmüş kâğıtlarda bazı örnekler dışında yakın değerlerde tespit edilmiştir. 900°C'deki kül miktarı, TGA'nın 3.fazındaki kütle kaybı miktarını desteklemektedir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların gramajları 87,7-212,6 g/m^2 arasında değişim gösterirken, kalınlıkları 148-376 μm arasındadır. Yoğunlukları 0,496-0,628 g/cm^3 arasında iken, hacimlilik değerleri 1,591-2,012 cm^3/g arasında değişmektedir.

Atık kâğıtlar ve geri dönüştürülmüş kâğıtlarda kül miktarı, mekanik geri dönüşüm prosesinde uzaklaşan dolgu benzeri lif dışı materyaller dolayısıyla çoğunlukla azalma göstermiştir. Atık kâğıtların geri dönüşümü ile kırıntı miktarının bazı örneklerde arttığı tespit edilmiştir.

Geri dönüştürülmüş kâğıtların kopma indisi 13,3-30,6 N.m/g arasında değişmektedir. Geri dönüştürülmüş kâğıtların kopma indisinin tekrarlayan geri dönüştürmeler ve liflerde meydana gelen deformasyonlar sebebiyle azaldığı saptanmıştır. Geri dönüştürülmüş kâğıtların yırtılma indisi 3,6-9,0 mN.m^2/g arasında değişim göstermektedir. Geri dönüştürülmüş kâğıtlardan bazılarının yüksek yırtılma indislerine sahip olması bireysel lif dirençlerinin yüksek olduğunu göstermiştir. Geri dönüştürülmüş beyaz kâğıtların ticari A4 kâğıdının (R0) kopma ve yırtılma indisine yakın çıkmasının olumlu olduğu söylenebilir. Bu durumda, çok fazla katkıya ve güçlendiriciye ihtiyaçları olmayacağı düşünülmüştür. Diğer yandan, tam bir lif bulunmayan U5 ve sonrasındaki örneklerde lif boyutları ilişkisinden hareketle direnç özelliklerini tahmin etme simülasyonunun gerçekleştirilemeyeceği ancak katkı ve güçlendiriciler kullanılarak direnç özelliklerinin arttırılarak geri dönüşüm sirkülasyonuna devam edilebileceği söylenebilir. Geri dönüştürülmüş kâğıtların patlama indisi 0,3-1,9 kPa.m²/g arasında değişmektedir. Geri

dönüşüm prosesinin patlama direnci üzerinde azaltıcı bir etkisi olduğu söylenebilir. Geri dönüştürülmüş kâğıtların Z yönde çekme direnci 41,5-115,6 kPa arasında değişim göstermektedir. Örneklerin çoğunda tekrarlayan geri dönüşümler dolayısıyla iç bağlanma dirençlerinin düşmüş olduğu belirlenmiştir.

Yüksek dolgu maddesi içeren hammaddelere sahip olan geri dönüştürülmüş kâğıtların, $Cobb_{60}$ değerinin düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Hava geçirgenliği kâğıt sınıfına giren örneklerde yüzeydeki boşlukların fazla olması sebebiyle düşük olurken, karton sınıfına giren örneklerde ise yüksek değerlerde olduğu ve havanın geçebileceği boşlukların azaldığı saptanmıştır.

Geri dönüştürülmüş kâğıtlar içerisinde en fazla kirliliğe sahip olan örneklerin başta ISO Parlaklık ve CIE beyazlık olmak üzere birçok optik özelliğinin azaldığı tespit edilmiştir.

Atık kâğıt ve kartonun hammadde sınıflandırması, atık kâğıtlar için hem hammadde olarak hem de geri dönüştürülmüş kâğıtlar açısından önemli bir kriter olmaktadır. Sınıflandırılmış hammadde atık kâğıtların geri dönüştürme sirkülasyonunda lif boyutları arasındaki ilişkiden hareketle direnç özelliklerini tahmin etme simülasyonunun yapılabileceği ve kalite parametreleri üzerindeki olumlu etkisinin oldukça belirleyici olduğu tespit edilmiştir. Sınıflandırılmış oluklu mukavva atıklarının ise öngörü ile direnç özelliklerinin değerlendirilemeyeceği ancak geri dönüşüm sirkülasyonuna devam edebileceği belirlenmiştir.

7. KAYNAKLAR

Aboul-Enein, Y., Tanase, I.G., Bunaciu, A.A., Udrıştıoıu, F.M. 2012. Application of micro-Raman and FT-IR spectroscopy in forensic analysis of questioned documents. Gazi University Journal. Science. 25(2):371–375.

AGED, Geri Dönüşüm Ekonomisi Dergisi. 2022. Atık Kâğıt Ve Geri dönüşümcüler Derneği İkt. İşlt. Sayı 17. Ocak-Şubat.

Ajuziogu G. C., Ojua E. O., Aina D. O. 2019. Comparative Paper-making Potentials of Three Species from the Verbenaceae and Lamiaceae Family. Asian Journal of Research in Botany. 2(4): 1-5.

Åkerholm, M., Hinterstoisser, B., Salmén, L. 2004. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. Carbohydr. Res. 339(3):569–578.

Akhtar, K., Khan, S.A., Khan, S.B., and Asiri, A.M., 2018. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, In: Sharma, S.K. (Ed.) Handbook of Materials Characterization, Springer International Publishing, Cham, pp. 113-145.

Akyıl, L., 2018. Avrupa Birliği'nde Atık Kâğıtların Geri Dönüşüm Politikası, 6.Uluslararası Matbaa Teknolojileri Sempozyumu, İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa, 01-03 Kasım, 643-654.

Ali, M., Emsley, A.M., Herman, H., Heywood, R.J. 2001. Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper. Polymer 42(7):2893–2900.

Alkan Ç., Eroğlu H., Yaman B. 2003. Türkiye'deki Bazı Odunsu Angiospermae Taksonlarının Lif Morfolojileri. ZKÜ Bartın Orman Fakültesi Dergisi. Cilt:5 Sayı:5. Sayfa sayısı 102-108.

Angulo J. E. 1993. Bleaching of Secondary Fiber, Secondary Fiber Recycling, Chapter 20, TAPPI Pres, ISBN:0898522676.

Anoop E. V., Ajayghosh V., Nijil J. M., Jijeesh C. M. 2014. Evaluation of pulp wood quality of selected tropical pines raised in the high ranges of Idukki District, Kerala. Journal of Tropical Agriculture 52 (1) : 59-66.

Atalla R. H., Minor J. L. 1992. Strength Loss in Recycled Fibers and Methods of Restoration, Material Research Society Symp. Proc. Vol. 266.

Atik C. 1999. Geri Dönüşümün Selüloz Lifleri Üzerindeki Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 83148, İstanbul.

Atik C. 2005. Kâğıt Hamuru ve Kâğıtta Parlaklık, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, Seri B, Cilt 55, Sayı 2.

Atik C. 2016. Lif Teknolojisi Ders Notları, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, İstanbul.

Atik C., Ok K. 2017. Türkiye'de Kâğıt Üretimi ve Sürdürülebilir Kalkınma, Çalışma Makalesi.

Bäckström, M., Kolar, M.-C., & Htun, M. (2008). Characterisation of fines from unbleached kraft pulps and their impact on sheet properties. Holzforschung, 62(5), 546–552.

Balos B. M, and Patterson J. V., 1993, Recovered Paper Contaminants, Secondary Fiber Recycling, Chapter 9, TAPPI Pres, ISBN:0898522676.

Bajpai P. 2014. Chapter 6-Effect of Recycling on Pulp Quality, Recycling and Deinking of Recovery Paper, Elsevier Inc, 978-0-12-416998-2, Pages 101-120.

Bauer W., Colson J., Fischer W. J., Jagiello L.A., Mayr M., Schmiedt R., Spirk S., Reishofer D., Zankel A., Pulp Fines—Characterization, Sheet Formation, and Comparison to Microfibrillated Cellulose, MDPI, Article, Polymers, 9, 366, 2017.

BS EN 643 Standard, 2014, Paper and board — European list of standard grades of paper and board for recycling.

Bekiroğlu S., Mertoğlu Elmas G., Yagshiyev Y. 2017. Contribution to Sustainability and the National Economy Through Recycling Waste Paper from Istanbul's Hotels in Turkey, BioResources, 12(4), 6924-6955.

Bektaş İ., Tutuş A., Eroğlu H. 1999. A Study of The Suitability of Calabrian Pine (Pinus brutia Ten.) For Pulp and Paper Manufacture. Turkish Journal of Agriculture and Forestry: Vol. 23: No. 9, Article 7. Available at: https://journals.tubitak.gov.tr/agriculture/vol23/iss9/7

Berkel A. 1950. Orman Ağaç Ve Ağaççıkları Odunların Teşhis Kılavuzu. İstanbul Üniversitesi Yayınlarından No. 451. Orman Fakültesi No. 14. Kader Basımevi. İstanbul.

Bezazi, A., Belaadi, A., Bourchak, M., Scarpa, F., Boba, K. 2014. Novel extraction techniques, chemical and mechanical characterisation of Agave Americana L. Natural fibres. Composites, Part B, Eng. 66:194–203.

Casey J. P. 1960. Pulping and Bleaching. Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology Volume 1. Second Edition. Interscience Publishers Inc. New York.

Casey J. P. 1961. Paper Testing and Converting. Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology Volume 3. Second Edition. Interscience Publishers Inc. New York.

Casey J. P. 1980. Papermaking. Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology Volume 2. Third Edition. A Wiley Interscience Publication. New York.

Causin, V., Marega, C., Marigo, A., Casamassima, R., Peluso, G., Ripani, L. 2010. Forensic differentiation of paper by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. Forensic Sci. Int. 197(1-3):70–74.

CEPI, 2021, Pulp and Paper Industry-Definitions and Concepts, January.

Clark J. d'A. 1985. Pulp Technology and Treatment for Paper. Second Edition. Revised and Enlarged. Miller Freeman Inc. ISBN 0-87930-164-3.

Cleveland F. C, 1993. Pulping of Secondary Fiber, Secondary Fiber Recycling, Chapter 12, TAPPI Pres, ISBN:0898522676.

Coates J. 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. Meyers (Ed.). pp. 10815–10837. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Çınar G. 2018. Kâğıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Ağır Metal İçeriklerinin İncelenmesi, Yüksek lisans tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.

De Blasio, C. 2019. Thermogravimetric Analysis (TGA). In: Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology. Green Energy and Technology. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11599-9_7

De Rosa, I.M., Kenny, J.M., Puglia, D., Santulli, C., Sarasini, F. 2010. Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (Abelmoschus esculentus) fibres as potential reinforcement in polymer composites. Composites Science and Technology. 70(1):116‑122.

Diniz J.M.B.F., Gil M.H., Castro J.A.A.M. 2004. Hornification—its origin and interpretation in wood pulps, Wood Sci Technol 37, p.489–494.

Düz M. 2022. Termal Analiz Metotları. Aletli Analiz Laboratuvar II - 1.Hafta, Ders sunumu. https://kimya.aku.edu.tr/wp-content/uploads/sites/125/2017/02/termal-analiz.ppt

Ebnesajjad, S. (2011). Surface and Material Characterization Techniques. Handbook of Adhesives and Surface Preparation, 31–48. doi:10.1016/b978-1-4377-4461-3.10004-5

Ek M., Gellerstedt G., Henrikson G. 2009. Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 4. Paper Products Physics and Technology. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 10785 Berlin. ISBN 978-3-11-021345-4.

Ellis R. L., Sedlachek K. 1993. Recycled vs. virgin fiber characteristics: a comparison, Recycled Fiber Strength, Vol. 76, No. 2, Tappi Journal.

Engin M., Yılgör N., Atik C. 2021. Ageing mechanisms of the papers with zeolite and PCC fillers. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 36(2): 284–296.

Engin M., Sönmez S., Özden Ö. (2021). The effects of coating colours on base papers, Pigment & Resin Technology, Emerald Publishing Limited, ISSN 0369-9420, DOI 10.1108/PRT-06-2021-0064.

Erdin N., Bozkurt A.Y. 2013. Odun Anatomisi Ders Kitabı, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

Erkan Z. E., Malayoğlu U. 2001. Kâğıt ve Karton sanayinde kullanılan endüstriyel hammaddeler ve özellikleri. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 18-19 Ekim, İzmir, Türkiye.

Eroğlu H. 1985. Kâğıt ve Karton Üretim Teknolojisi, Ders Kitabı, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon.

Eroğlu H., Usta M. 2004. Kâğıt ve Karton üretim teknolojisi-Cilt 1, ISBN:975-98513-1-8.

Eroğlu H., Usta M. 2004. Kâğıt ve Karton üretim teknolojisi-Cilt 2, ISBN:975-98513-2-6.

Ervasti I. Kauranen I. 2014. Statistics on paper collection - Chaos in terminology related to recycling in the paper industry, EcoPaperLoop, Ljubljana, Slovenia.

Evin C. 1948. Mikroskopik Analizler. Selüloz Sanayii Laboratuvar Tahlil Usulleri-Üçüncü Bölüm.

Faix, O. 1991. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. Holzforschung, 45(s1), 21–28. doi:10.1515/hfsg.1991.45.s1.21

Fan M., Dai D., Huang B. 2012. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. Fourier Transform- Material Analysis- Chapter 3. Salih S (Ed.). DOI: 10.5772/35482

Fengel D. and Wegener G., 1989, Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter Berlin, New York, pp. 268-295.

Fiore, V., Valenza, A., Di Bella, G. 2011. Artichoke (Cynara cardunculus L.) fibres as potential reinforcement of composite structures. Composites Science and Technology. 71(8):1138‑1144.

Fioritti R. R., Revilla E., Villar J. C., D'Almeida M. L. O., Gomez N. 2021. Improving the Strength of Recycled Liner for Corrugated Packaging by Adding Virgin Fibres: Effect of Refrigerated Storage on Paper Properties. Packaging Technology and Science, 34:263-272.

Garside P., Wyeth P. 2003. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy-Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance. Studies in Conservation 48(4). DOI:10.2307/1506916

Göttsching L., Pakarinen H. (Eds.) 2000. Recycled Fiber and Deinking. Papermaking Science and Technology Book 7. Finland. ISBN 952-5216-07-1.

Guest D. A., 1993. Recycled, Reuse and Disposal of Paper and Board, In Products of Papermaking, Trans. of the Xth Fund. Res. Symp. Oxford. (C.F. Baker, ed.), 1141–1233, FRC, Manchester.

Gullichsen J., Paulapuro H. (Eds.). 2000. Pigment Coating and Surface Sizing of Paper. Papermaking Science and Technology Book 11. ISBN 952-5216-11-X. Finland.

Gülsoy S. K., Uysal S. 2020. Effects of Recycled Fiber Fines on Hand Sheet Properties of Different Unbeaten and Beaten Pulp. DRVNA INDUSTRIJA. 71 (4) 327-337. https://doi.org/10.5552/drvind.2020.1904

Gül E. (2001). Karton-Baskı-Kutu Etkileşimleri ve Karton Ambalaj, Kartonsan, Mayıs.

Holik H. (Ed.). 2006. Handbook of Paper and Board. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. ISBN: 3-527-30997-7.

Hon D. N- S., Shiraishi N. 2001. Wood and Cellulosic Chemistry, Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker. New York and Basel. ISBN 0-8247-0024-4.

Horacek R.G., (geliştiren William Forester). 1993, Washing, Secondary Fiber Recycling, Chapter 16, TAPPI Pres, ISBN:0898522676.

Hospodarova V., Singovszka E., Stevulova N. 2018. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. Scientific Research Publishing. American Journal of Analytical Chemistry. 9, 303-310.

Hubbe M. A., Pawlak J. J., Koukoulas A. A. 2008. Paper's Appearance: A Review. BioResources 3(2), 627-665.

Iosip A., Nicu R., Ciolacu F., Bobu E. 2010. Influence of Recovered Paper Quality on Recycled Pulp Properties. Cellulose Chemistry and Technology, 44(10), 513-519.

Isenberg I. H. 1967. Pulp and Paper Microscopy. Third Edition. The Institute of Paper Chemistry Appleton, Wisconsin.

ISO standard 2011. 10376. Pulps-Determination of mass fraction of fines.

İmamoğlu S. 2002. Atık Kâğıt Hamurlarının Formamidin Sülfinik Asit (FAS) ile Ağartılması. Doktora Tezi. İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.

İstek A., Tutuş A., Gülsoy S. K. 2009. Sahil Çamı Odununun Lif Morfolojisi ve Kâğıt Özellikleri Üzerine Ağaç Yaşının Etkisi. KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 12 (1).

Johansson, A. 2008. Correlations Between Fibre Properties and Paper Properties. Master's Thesis, Helsinki University of Technology.

Karakeçili A. 2017. Enstrümental Analiz- Termal Analizler-I- Ders sunumu. Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=45849

Karahan S. 2017. Kâğıdın Optik Özellikler Üzerine Mürekkep Giderme İşlemi ile Farklı Uygulamaların Etkileri, Araştırma Makalesi, Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5, 146-160.

Karahan S., Karademir A. 2019. Mürekkep Giderme İşleminin Farklı Atık Kâğıtlar Üzerindeki Etkisi. Araştırma Makalesi. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7, 15-24.

Kaushal M. C. Sirohiya V. K. Rathore R. K. 2015. Corrugated Board Structure : A Review. IJAET, Vol. 2. No. 3. 228-234.

Keranen J. T., Retulainen E. 2016. Changing Quality of Recycled Fiber Material. Part 1. Factors Affecting the Quality and an Approach for Characterisation of the Strength Potential, Recycling Pt. 1, BioResources, 11(4), 10404-10418.

Kerekes R. 2005. Characterizing refining action in PFI mills. TAPPI Journal. Vol. 4. No. 3. Pp. 9-13.

Kırcı H., 2003, Kâğıt hamuru endüstrisi ders notları, geliştirilmiş 2.baskı, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Yayın No:72, Trabzon.

Kırcı H. 2004. Atık Kâğıt Geri Kazanma Teknolojisi, Ders Notları, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon.

Kinsella S. 2012. Paperwork: Comparing Recycled to Virgin Paper, Why Recycled Content is Crucial for Printing & Writing Paper, RePaperProject.

Laufmann M. 2006. Chapter 2 - Non-fiber Raw Material. Handbook of Paper and Board. Holik, H. (Ed.). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30997-7, pp. 332–383.

Leclerc D. F. 2000. Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Pulp and Paper Industry. Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. Meyers (Ed.). pp. 8361–8388. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Levlin, J.E., Söderhjelm, L. 1999. Pulp and Paper Testing, Papermaking Science and Technology, Book 17, ISBN 952-5216-17-9.

Liu, D., Han, G., Huang, J., Zhang, Y. 2009. Composition and structure study of natural Nelumbo nucifera fiber. Carbohydrate Polymers. 75:39‑43.

Luukko, K. Paulapuro, H. 1999. Mechanical pulp fines: Effect of particle size and shape. Tappi Journal, 82: 96-101.

Mayr M., Eckhart A., Thaller A., Bauer W. 2017. Characterization of fi nes quality and their independent effect on sheet properties. In Advances in Pulp and Paper Research, 16th Fundamental Research Symposium, Oxford. pp 299–322. DOI: 10.15376/frc.2017.1.299.

McCool M. A. 1993. Flotation Deinking, Secondary Fiber Recycling, Chapter 15, TAPPI Pres, ISBN:0898522676.

Merriman K., 1993, Cleaning for Contaminant Removal in Recycled-Fiber Systems, Secondary Fiber Recycling, Chapter 13, TAPPI Pres, ISBN:0898522676.

Mertoğlu Elmas G. 2019. Examining the Suitability of the Heartwood and Sapwood in the White Poplar to Pulp Making in Term of Fiber Morphology. Applied Ecology and Environmental Research 17 (1) 173-188. Budapest, Hungary.

Mertoğlu Elmas G., Gürboy B., Eray İ. E. 2018. Examining the Pulp Production Compatibility of Earlywood and Latewood in Willow (Salix excelsa) Clones in Terms of Fiber Morphology. BioResources 13 (4), 8555-8568.

Mertoğlu Elmas G., Yilgor N. 2020. Chemical and Thermal Characterizations of Pinus sylvestris and Pinus pinaster. BioResources 15(2), 3604-3620.

Minor J. L. 1994. Hornification-Its Origin and Meaning, Progress in Paper Recycling, Vol:3, No:2, February.

Miranda R., Monte M. C., Blanco A. 2013. Analysis of the Quality of the Recovered Paper from Commingled Collection Systems. Resources, Conservation and Recycling, 72, 60-66.

Mohammed A., Abdullah A. 2018. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX. ISSN 1454 - 8003. Romania.

Muhlstep W. 1940. Holz Roh-u Werkstoff, 3(2): 45.

Mulligan D. B., 1993, Sourcing and Grading of Secondary Fiber, Secondary Fiber Recycling, Chapter 8, TAPPI Pres, ISBN:0898522676.

Nanko H., Asano S., Ohsawa J. 1991. Shrinking Behavior of Pulp Fibers During Drying. In: Tappi proc, international paper physic conference.

Nazhad M. M. 2005. Recycled Fiber Quality-A Review, J. Ind. Eng. Chem., Vol.11, No.3, 314-329.

Nazhad M. M., Paszner L. 1994. Fundamentals of strength loss in recycled paper. Tappi Journal. Vol. 77, No. 9, pp 171-179.

Niskanen K. (Ed.). 1998. Paper Physics. Papermaking Science and Technology, Book 16, ISBN 952-5216-16-0.

Odabas N., Henniges U., Potthast A., Rosenau T. 2016. Cellulosic Fines: Properties and Effects. Progress in Materials Science. Vol. 83. DOI:10.1016/j.pmatsci.2016.07.006

Öktem B. 2016. Geri dönüşümün üretim maliyetlerine etkisi ve kâğıt karton sektöründe bir uygulama, Çankırı Karatekin Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, Cilt 6, Sayı 1, ss:359-381.

Özdemir A., Tutuş A., Çiçekler M., 2019, Türkiye'de atık kâğıt sektörlerine ve üürünlerine genel bir bakış, 2.Uluslararası Akdeniz sempozyumu, 23-25 Mayıs, Mersin.

Pandey K. K., Pitman A. 2003. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. International Biodeterioration & Biodegradation. 52(3):151-160. DOI:10.1016/S0964-8305(03)00052-0

Paulapuro H. (Ed.) 2000. Paper and Board Grades. Papermaking Science and Technology Book 18. ISBN 952-5216-18-7. Finland.

Peşman E., İmamoğlu S., Kırcı H. 2010. Atık Kâğıtların Yeniden Değerlendirilmesinde Mürekkep Giderme Etkinliğini Ölçmek İçin Kullanılan Yöntemler Ve Bu Yöntemlerin Karşılaştırılması. III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi. Cilt: V Sayfa: 1934-1942.

Retulainen, E., Moss, P. ve Nieminen, K. 1993. Effect of fines on the properties of fibre networks. Transactions of the 10th Fundamental Research Symposium – Products of Papermaking. Oxford, pp. 727-769.

Roane T. M. Pepper I. L. Maier R. M. 2009. Microscopic Techniques. Environmental Microbiology, Chapter 9. Academic Press. Inc. pp.157-172.

Roberts, J. C. (Ed.). 1996. Chapter 2-The material of paper. The Chemistry of Paper, 11–25, The Royal Society of Chemistry. ISBN 0-85404-518-X.

Saikia C. N., Goswami T., Ali F. 1997. Evaluation of Pulp and Paper making characteristics of certain fast growing plants. Wood Science and Technology Vol 31, pp 467-475. Springer-Verlag.

Sarfraz, A., Raza, A. H., Mirzaeian, M., Abbas, Q., & Raza, R. (2020). Electrode Materials for Fuel Cells. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.11742-4

Savolainen A. (Ed.) 1998. Paper and Paperboard Converting. Papermaking Science and Technology Book 12. ISBN 952-5216-12-8. Finland.

SCAN-CM 66:05. 2005. Fines content, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee.

Schaffrath, H.-J., & Tillmann, O. 2013. Paper and Board Grades and Their Properties. Handbook of Paper and Board, 1035–1058. doi:10.1002/9783527652495.ch28

Scheirs J., Camino G., Tumiatti W. 2001. Overview of Water Evolution During The Thermal Degradation of Cellulose. European Polymer Journal 37, 933-942.

Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H., Hinterstoisser, B. 2004. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. Vibrational Spectroscopy. 36(1):23–40.

Scott G. M. 2019.Chapter 14-Recovered Paper, Waste (Second Edition)-A Handbook for Management, Academic Press, Pages 291-305.

Sisko M. Pfäffli I. 1995. Fiber Atlas: Identification of Papermaking Fibers. Springer Series in Wood Science. ISBN 978-3-642-08138-5.

Sixta H. (Ed.). 2006. Handbook of Pulp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. ISBN: 3-527-30999-3.

SKSV(Selüloz Kâğıt ve Sanayi Vakfı) Yıllık Rapor, 2021.

Sönmez S., Wu Q., Gong R., Fleming III. P. D., Pekarovicova A. 2022. The recyclability and printability of electrophotographic printed paper. Nordic Pulp & Paper Research Journal. https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0036

Şahin H. T. 2011. Proses Değişkenlerinin kâğıt geri dönüşümde verim ve kaliteye etkisi, Bartın Orman Fakültesi Dergisi, Cilt 13, Sayı:20, 10-109, ISSN: 1302-0943.

Şahin H. T. 2013. Kâğıt geri dönüşüm işlemlerinin selülozun yapısında meydana getirdiği değişimler üzerine bir inceleme, SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, Derleme makalesi, 14: 74-80.

Şahin H. T. 2014. Geri kazanılmış sekonder liflerin yeniden kullanılması üzerine bir inceleme, SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, Derleme makalesi, 15: 183-188.

Şahin H. T. 2016. Atık Kâğıt Geri Dönüşüm İşlemlerinde Genel Esaslar ve Mürekkep Uzaklaştırma İşlemi. Derleme Makalesi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, Cilt 4, No. 7, 31-37, Haziran.

Şimşir S. 2017. Test Liner Kâğıtlarının Gramajı İle Kuru Sağlamlık Maddesi İlavesi Arasındaki İlişki. Yüksek Lisans Tezi. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı. Bartın.

Tank T. 1971. Doğu Kayını Odununun Lif ve Selüloz Yapısı. İstanbul Üniversitesi. Orman Fakültesi Dergisi. Cilt 0. Sayı 0. https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/174608

Tank T. 1998. Kâğıt Fabrikasyonu ders kitabı, İstanbul Üniversitesi, Üniversite yayın no: 4028, Fakülte yayın no: 446, ISBN 975-404-457-0, İstanbul.

TAPPI standard. 2010. T 261 cm-10. Fines fraction by weight of paper stock by wet screening.

Tillman O. 2006. Paper and Board Grades and Their Properties- Chapter 11. 446-466. Handbook of Paper and Board. H. Holik (Ed.). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 3-527-30997-7.

Trache, D. 2016. Microcrystalline cellulose and related polymer composites: synthesis, characterization and properties. In: Handbook of composites from renewable materials, structure and chemistry. Wiley, Hoboken.

Turan İ. 2011. Temel İstatistik-Tanımlayıcı İstatistik-Dağılımları Tanımlayıcı Ölçüler-Dağılış Ölçüleri. https://temelistatistik.files.wordpress.com/2011/11/3-dac49fc4b1lc4b1m-c3b6lc3a7c3bcleri.pdf

URL 1 https://www.paperindex.com/academy/waste-paper/comparison-of-waste-paper-grades Ziyaret zamanı: 02.02.2022

URL 2 https://paperwise.eu/en/recycled-paper/ Ziyaret zamanı: 13.12.2022

Usherson J. 1992. National Standarts for Recycled Paper: A Progress Report. Paper Contd. Waste Age, September.

Uysal S. 2017. Atık Kâğıt Kırıntı Liflerinin Farklı Hamurlardan Elde Edilen Kâğıtların Özelliklerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı. Bartın.

Ülgen M. Oktav M. Gencoglu E N. (Çevirmenler). 2008. Matbaacının Kâğıt Hakkında Bilmesi Gerekenler. Orijinal adı: What the Printer Should Know About Paper. Basev Yayınları, ISBN 978-9944-0636-0-9. Istanbul.

Üner B., Şahin H. T. 2004. Geri Dönüşümde Yaş Pres Ve Kurutmanın Lif Özelliklerine Etkisi, SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, Seri: A, Sayı: 1, ISSN: 1302-7085, Sayfa:145-158.

Viana, L. C., Potulski, D. C., Muniz, G. I. B. de, Andrade, A. S. de., Silva, E. L. da. 2018. Nanofibrillated Cellulose as an Additive For Recycled Paper. CERNE, 24(2), 140–148. doi:10.1590/01047760201824022518

10.1590/01047760201824022518

Wistara N., Young R. A. 1999. Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part I. Physical and chemical properties of pulps, Cellulose 6: p.291–324.

Yakut A. 2012. Geri dönüştürülebilir kullanılmış kâğıttan yeni kâğıt üretiminin irdelenmesi, Makale, Tesisat Mühendisliği, Sayı 127, Ocak/Şubat.

Yılmaz U., Tutuş A., Sönmez S. 2021. Fiber Classification, Physical and Optical Properties of Recycled Paper. Cellulose Chemistry and Technology. 55 (5-6), 689-696.

Yilgor N. 2010. Mürekkep Giderme Sürecinde Enzimlerin Kullanılması, Journal of the Faculty of Forestry, Istanbul University, 60 (1) 50-58.

Zhou W., Aprikan R. P., Wang Z. L., Joy D. 2006. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). Scanning Microscopy for Nanotechnology. 1-40. DOI:10.1007/978-0-387-39620-0_1

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

ATIK KÂĞITLARIN LİF MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KÂĞITLARIN BAZI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

ORİJİNALLİK RAPORU

%7	%6	%1	%2
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%3
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
3	www.statmodel.com İnternet Kaynağı	%1
4	libratez.cu.edu.tr İnternet Kaynağı	%1
5	www.degruyter.com İnternet Kaynağı	<%1
6	acikerisim.munzur.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1
7	hdl.handle.net İnternet Kaynağı	<%1
8	nek.istanbul.edu.tr:4444 İnternet Kaynağı	<%1