

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF ve KÂĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**ATIK OLUKLU MUKAVVADAN ELDE EDİLEN KÂĞIT HAMURUNDAN
OKSİJENLE LİGNİN UZAKLAŞTIRILMASI VE MODİFİKASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orm. End. Müh. Basri Oktay KOÇ

**HAZİRAN 2012
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF ve KÂĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**ATIK OLUKLU MUKAVVADAN ELDE EDİLEN KÂĞIT HAMURUNDAN
OKSİJENLE LİGNİN UZAKLAŞTIRILMASI VE MODİFİKASYONU**

Orm. End. Müh. Basri Oktay KOÇ

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“YÜKSEK LİSANS (LİF ve KÂĞIT TEKNOLOJİSİ)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.05.2012
Tezin Savunma Tarihi : 13.06.2012**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Lif ve Kâğıt Teknolojisi Anabilim Dalında

Basri Oktay KOÇ tarafından hazırlanan

**ATIK OLUKLU MUKAVVADAN ELDE EDİLEN KÂĞIT HAMURUNDAN
OKSİJENLE LİGNİN UZAKLAŞTIRILMASI VE MODİFİKASYONU**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 29 / 05 / 2012 gün ve 1458 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI

Üye : Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA

Üye : Prof. Dr. İsmail AYDIN

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma kapsamında atık oluklu mukavva kâğıtlarından elde edilen kağıt hamuruna oksijenle lignin uzaklaştırma, hidrojen peroksit ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma ve sodyum perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma uygulanmış ve elde edilen hamurların kimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışma KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne “Atık Oluklu Mukavvadan Elde Edilen Kâğıt Hamurundan Oksijenle Lignin Uzaklaştırılması ve Modifikasyonu” adı altında Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek Lisans tez danışmanlığımı üstlenerek çalışma konusunu belirleyen, çalışmanın her aşamasında görüş ve desteğini aldığım sayın hocam Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA’ya en içten dileklerle teşekkür etmeyi bir görev bilirim. Tez çalışmam süresince bilgi ve tavsiyelerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Hüseyin KIRCI’ya da teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarında ve tez yazım aşamasında yardımını esirgemeyen arkadaşım Arş. Gör. Emir ERİŞİR’e, Arş. Gör. Yasin BALABAN’a, Orman Endüstri Mühendisi arkadaşım Orçun Çağlar KURTULUŞ’a, arkadaşım Tasarımcı Ramazan ARSLAN’a, arkadaşım Orman Endüstri Yüksek Mühendisi Emrah AKPINAR’a ve manevi desteklerinden dolayı arkadaşım Burcu ALTIN’a, teşekkür ederim.

Ayrıca tüm yaşamımda olduğu gibi tez çalışmamın her aşamasında da beni destekleyen ve beni bu günlere getiren sevgili anne ve babama, kardeşim Orman Endüstri Mühendisi Yasin KOÇ’ a içtenlikle teşekkür ederim.

Basri Oktay KOÇ

Trabzon, 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Atık Oluklu Mukavvadan Elde Edilen Kâğıt Hamurundan, Oksijenle Lignin Uzaklaştırılması ve Modifikasyonu” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA'nın sorumluluğunda tamamladığımı, veri ve örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 25/05/2012

Basri Oktay KOÇ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	X
SUMMARY.....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLolar(ÇİZELGELER) DİZİNİ	XV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Oluklu Mukavva ile İlgili Tanımlamalar	2
1.3. Oluklu Mukavva Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	4
1.3.1. Oluklu Mukavva Üretiminde Kullanılan Kâğıt Çeşitleri	4
1.3.1.1. Liner (Örtü) Kâğıtları	6
1.3.1.1.1. Kraft Liner	6
1.3.1.1.2. Test Liner	8
1.3.1.2. Ondüle Kâğıtları	11
1.3.1.2.1. NSSC	11
1.3.1.2.2. Saman Fluting	11
1.3.1.3. Diğer Kâğıt Türleri	12
1.3.1.3.1. Schrenz	12
1.3.1.3.2. Geri Kazanılmış Kâğıt (Recycled).....	12
1.3.2. Oluklu Mukavva Üretiminde Kullanılan Tutkallar	12
1.3.2.1. Sodyum Silikat	12
1.3.2.2. Nişasta	13
1.3.2.2.1. Nişastanın Kimyasal Yapısı	13
1.3.2.2.2. Nişastanın Hazırlanması	15

1.3.2.2.2.1. Kesintili Pişirme (Batch Cooking)	16
1.3.2.2.2.2. Sürekli Pişirme	16
1.3.2.2.3. Nişastanın Modifikasyonu	17
1.3.2.3. Hazır Tutkalların Kullanımı	17
1.3.2.4. Taşıyıcısız Tutkal (No Carrier)	18
1.3.2.5. Stein Hall Yöntemi	18
1.4. Oluklu Mukavva Üretimi	19
1.4.1. Oluk Makinası	20
1.4.1.1. Oluk Makinesinin Temel Parçaları	21
1.5. Oluklu Mukavvada Dalga Cinsleri	22
1.5.1. İri Dalga (A)	24
1.5.2. İnce Dalga (B).....	25
1.5.3. Orta Dalga (C)	25
1.5.4. Mikro Dalga (E).....	25
1.5.5. Süper Mikro Dalga (F).....	25
1.5.6. Mikro Dalga Doppel EE	26
1.5.7. Mikro Dalga Doppel EB	26
1.5.8. İri Dalga Doppel BC	26
1.6. Oluklu Mukavva Tabaka Tipleri	26
1.6.1. Tek Yüzlü Oluklu Mukavva	26
1.6.2. Tek Dalgalı Oluklu Mukavva	26
1.6.3. Çift Dalgalı Oluklu Mukavva	27
1.6.4. Üç Dalga Oluklu Mukavva	27
1.7. Oluklu Mukavva Standartları	27
1.8. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırma	28
1.8.1. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırmanın Gelişim Süreci	29
1.8.2. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırmanın Kimyası	29
1.8.2.1 Lignin Reaksiyonları	30
1.8.2.2. Karbohidrat Reaksiyonları	34
1.8.3. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırmada Seçicilik	36
1.8.4. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırmada Proses Değişkenleri	37

1.8.4.1.	Süre ve Sıcaklık	37
1.8.4.2.	Alkali Oranı	38
1.8.5.	Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırılmasında Kalite	38
1.8.6.	Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırma Sistem ve Donanımları	39
1.8.6.1.	Yüksek Kesafette Çalıştırılan Sistemler	40
1.8.6.2.	Orta Kesafette Çalıştırılan Sistemler	42
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	44
2.1.	Materyal ve Araştırma Örneklerinin Temini	44
2.2.	Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri	44
2.2.1.	Holoselüloz Tayini (Klorit yöntemi)	44
2.1.	Materyal ve Araştırma Örneklerinin Temini	44
2.2.2.	Alfa Selüloz Tayini	45
2.2.3.	Alkol-Benzen Çözünürlüğü	45
2.2.4.	Lignin Tayini	46
2.2.5.	Selüloz Tayini(Kürschner-Hoffner Yöntemi)	46
2.2.6.	%1'lik NaOH Çözünürlüğü	47
2.2.7.	Soğuk Su Çözünürlüğü Deneyi	47
2.2.8.	Sıcak Su Çözünürlüğü	47
2.3.	Atık Oluklu Mukavva Kağıdından Elde Edilen Kâğıt Hamuruna Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Uygulanmasının Deney Planı	47
2.4.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmanın Uygulanmasına Ait Yöntemler	48
2.5.	Kâğıt Hamurlarının Karakterizasyonu	49
2.5.1.	Verim Tayini	49
2.5.2..	Kappa Numarası Tayini	49
2.5.3.	Viskozite Tayini	49
2.5.4.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Derecesi ve Bağlı Bozunmanın Hesaplanması	50
2.6.	Optik Özelliklerin Belirlenmesi	51
2.7.	Kristal Özelliklerin Belirlenmesi	53
3.	BULGULAR	54
3.1.	Atık Oluklu Mukavva Kağıdından Elde Edilen Kâğıt Hamuruna Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Uygulanmasına Ait Bulgular	54

3.2.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Edilen Hamurların ve Kontrol Hamurunun Optik Özelliklerine Ait Bulgular	55
3.3.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Edilen Hamurların Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular	56
3.4.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmaya Uğratılmamış Kontrol Hamuruna Ait Kimyasal Bulgular	57
3.5.	Kristal Özelliklerine Ait Bulgular	58
4.	TARTIŞMA	60
4.1.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Alkali Oranının (NaOH) Hamur Verimi Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi	61
4.2.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Alkali Oranındaki Değişimin Viskozite- Kappa Numarası Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi.....	61
4.3.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Alkali Oranındaki Değişimin Lignin Uzaklaştırma Oranı - Bağlı Bozunma Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi	62
4.4.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Yöntemini Modifiye Etmek İçin Kullanılan Uygulamalara Ait Bulguların İrdelenmesi	64
4.4.1.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hidrojen Peroksit Takviyesine Ait Bulguların İrdelenmesi	64
4.4.2.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hidrojen Peroksit Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Hamur Verimi Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi	64
4.4.3.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hidrojen Peroksit Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Kappa Numarası-Viskozite Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi	65
4.4.4.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hidrojen Peroksit Takviyesi Yapıldığında Lignin Uzaklaştırma Derecesi ve Bağlı Bozunma Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi	66
4.5.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesine Ait Bulguların İrdelenmesi	67
4.5.1.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Hamur Verimi Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi	67
4.5.2.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Kappa Numarası-Viskozite Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi	68
4.5.3.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesi Yapıldığında Delignifikasyon Derecesi- Bağlı Bozunma Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi.....	69

4.6.	Kâğıt Hamurlarının Holoselüloz ve Alfa Selüloz Değerlerinin İrdelenmesi	70
4.7.	Kâğıt hamurlarlarının Renk Değerlerinin İrdelenmesi	71
4.8.	Kâğıt Hamurlarının ISO Parlaklıklarının Değerlerinin İrdelenmesi	73
4.9.	Kâğıt Hamurlarının Kristallik Özelliklerinin İrdelenmesi	74
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	75
6.	KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

ATIK OLUKLU MUKAVVADAN ELDE EDİLEN KÂĞIT HAMURUNDAN OKSİJENLE LİGNİN UZAKLAŞTIRILMASI VE MODİFİKASYONU

Basri Oktay KOÇ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lif ve Kâğıt Teknolojisi Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA
2012, 81 Sayfa

Bu çalışmada atık oluklu mukavva kağıtlarına oksijenle lignin uzaklaştırma işlemi uygulanmış ve ayrıca lignin uzaklaştırma etkinliğinin artırılması için ortama peroksit ve sodyum perkarbonat ilave edilerek kağıt hamurlarının özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Oksijenle lignin uzaklaştırma uygulamalarında ortama ilave edilen peroksit ve sodyum perkarbonat ile verim % 2 - 4,31 civarında azalmıştır. Kağıt hamurlarının viskozite değerleri kullanılan alkali oranlarının artırılmasıyla birlikte azaldığı tespit edilmiştir. Bağlı bozunma oranlarına bakıldığında en yüksek oranlar sodyum perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma işlemlerinde, en düşük oranlar ise peroksit ilaveli işlemlerinde hesaplanmıştır. Kristallik dereceleri incelendiğinde en yüksek kristallik boyutu 9,3 nm ile %2 alkali ortamda yapılan oksijenle lignin uzaklaştırma işleminde bulunurken en düşük değer olan 7,9 nm ise % 6 alkali ortamda yapılan peroksit ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde elde edilmiştir.

Ayrıca elde edilen kağıt safihalarının renk ölçümlerinde en yüksek L* değeri sodyum perkarbonat ilaveli işlemlerde elde edilirken, a* değeri kontrol hamuruna göre azalmış ve b* değeri ise en yüksek %2 alkali ortamda gerçekleştirilen oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde elde edilmiştir. ISO parlaklık değerleri, alkali miktarı arttıkça artmış ve en yüksek değer %10 alkali ortamda peroksit ilaveli yöntemle elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Takviye Edilmiş Oksijen Delignifikasyonu, Hidrojen peroksit, Sodyum Perkarbonat, Geri Kazanılmış Oluklu Mukavva.

Master Thesis

SUMMARY

OXYGEN DELIGNIFICATION AND IT'S MODIFICATION OF PULPS PRODUCED FROM WASTE CORRUGATED CARDBORD

Basri Oktay KOÇ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Fiber and Paper Technology
Supervisor: Prof. Esat GÜMÜŞKAYA
2012, 81 Pages

In this study, oxygen delignification was applied to waste corrugated cardboards (WCB) and also to increase efficiency of oxygen delignification by the addition of hydrogen peroxide and sodium percarbonate, changes in properties of WCB pulp were investigated.

By the addition of peroxide and carbonate to oxygen delignification, delignification yield was decreased by between 2 – 4,31 %. Decreasing of the viscosity values of trials by increasing of alkaline ratio was determined. When the analyzing of relative degradation ratio, the highest relative degradation ratios were obtained by oxygen delignification reinforced with percarbonate but the lowest values with hydrogen reinforcement.

When the degree of cristallite size were analyzed, the highest value was 9,3 nm achieved by oxygen delignification used 2 % alkaline, but lowest was 7,9 with oxygen delignification reinforced peroxide included about 6 % alkaline. In addition, when the color measurements of paper hand sheets were analyzed cautiously, the highest L* values were achieved by percarbonate reinforcement but a* values were decreased relatively control pulps, and also highest b* values were achieved by oxygen delignification with 2 % alkalinity. ISO brightness values were increased with increasing of alkalinity ratios and the highest value was achieved by oxygen delignification with 10 % alkalinity.

Key Words: Reinforced oxygen delignification, Hydrogen peroxide, Sodium percarbonate, recycled corrugated fiberboard.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Tek Dalgalı Oluklu Mukavva	2
Şekil 2. Farklı Oluklu Mukavva Tipleri	3
Şekil 3. Kraft Kağıdı Türleri	7
Şekil 4. Kraft Liner ve Test Liner 2 ve 3'ün Patlama Dirençlerinin Karşılaştırılması	10
Şekil 5. TL-1 ve TL-2 Nin Patlama Dirençlerinin Karşılaştırılması	10
Şekil 6. Amiloz Molekülü	13
Şekil 7. Amilopektin Molekülü	14
Şekil 8. Nişastanın Jelleşmesi	14
Şekil 9. 0, 30 ve 60 Dakika İçin Kağıt Safihası Formasyonu Boyunca Doğal ve Katyonik Nişastaların Dövülmüş Liflere Tutunumu	15
Şekil 10. Tek Dalga Üreten Oluklu Mukavva Makinesi	20
Şekil 11. Oluklu Mukavva Dalga Cinsleri	23
Şekil 12. Ondüle Cinslerinin Sınıflandırma Ölçüleri	24
Şekil 13. Oksijenle lignin uzaklaştırmada Karbohidrat Degradasyon Mekanizması	30
Şekil 14. Lignin Reaksiyonları	32
Şekil 15. Hidroperoksit Ara Ürünlerinin Reaksiyonları	33
Şekil 16. Selüloz zincirin oksidasyonu ve ayrılması	34
Şekil 17. Zincirin Kopmasına Yol Açmayan Karbohidrat Reaksiyonları	35
Şekil 18. Magnezyum İyonunun Seçiciliğe Olan Etkisi	36
Şekil 19. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırmada Sıcaklığın Etkisi	37
Şekil 20. Alkali Oranı Konsantrasyonunun Viskozite Üzerine Etkisi	38
Şekil 21. Kappa numarası, Verim ve Hamur kalitesi İlişkisi	39

Şekil 22.	Yüksek Kesafette Çalıştırılan Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Reaktörü	41
Şekil 23.	Yüksek Kesafette Çalıştırılan Reaktörün Alt Kısmı	41
Şekil 24.	Orta Kesafette Çalıştırılan Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sistemi	42
Şekil 25.	CIE L*a*b* renk düzlemi	51
Şekil 26.	Alkali Oranının Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hamur Verimi Üzerine Etkisi	60
Şekil 27.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Alkali Oranındaki Değişimin Viskozite- Kappa Numarası Üzerindeki Etkisi	61
Şekil 28.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Alkali Oranındaki Değişimin Lignin Uzaklaştırma Oranı - Bağlı Bozunma Üzerindeki Etkisi	63
Şekil 29.	Hidrojen Peroksit Takviyesinin Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Verim Değerleri Üzerine Etkisi	64
Şekil 30.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hidrojen Peroksit Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Kappa Numarası- Viskozite Üzerindeki Etkisi	65
Şekil 31.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hidrojen Peroksit Takviyesi Yapıldığında Delignifikasyon Derecesi- Bağlı Bozunma Üzerindeki Etkisi	66
Şekil 32.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Hamur Verimi Üzerindeki Etkisi	67
Şekil 33.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Kappa Numarası-Viskozite Üzerindeki Etkisi	68
Şekil 34.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesi Yapıldığında Delignifikasyon Derecesi ve Bağlı Bozunma Üzerindeki Etkisi	69
Şekil 35.	Kontrol Hamuru ve Oksijenle Lignin Uzaklaştırmasına Uğramış Hamurların Holoselüloz ve Alfa Selüloz Oranları	70
Şekil 36.	Kontrol Hamuru ve Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Kağıt Safihalarının L* Değerlerindeki Değişme	71
Şekil 37.	Kontrol hamuru ve Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Kağıt Safihalarının a* Değerlerindeki Değişme	72

Şekil 38.	Kontrol Hamuru ve Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Kağıt Safihalarının b* Değerlerindeki Değişme	73
Şekil 39.	Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Kağıt Safihalarının ISO (%) Parlaklık Değerlerindeki Değişme	74

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Türkiye'nin Alt Gruplara Göre Oluklu Mukavva Kağıdı Üretimi	6
Tablo 2. Farklı gramajdaki Kraft kağıtlarının özellikleri	7
Tablo 3. Farklı gramajdaki Test liner kağıtlarının özellikleri	9
Tablo 4. Ondüle Kağıtların Özellikleri	11
Tablo 5. Nişasta modifikasyon yöntemleri	17
Tablo 6. Stein Hall hazırlama formülasyonu	18
Tablo 7. Oluklu mukavva özellikleri ve Dalga (Flute) cinsleri	24
Tablo 8. Oluklu Mukavva Standartları	28
Tablo 9. İğne yapraklı ağaçtan elde edilmiş kraf hamurunun oksijenle lignin uzaklaştırma işlem verileri	40
Tablo 10. Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Yöntemine Ait Deney Planı	48
Tablo 11. Atık Oluklu Mukavva Kağıdından Elde Edilen Kağıt Hamuruna Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Uygulanmasına Ait Bulgular	55
Tablo 12. Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Edilen Hamurların ve Kontrol hamurunun Optik Özelliklerine Ait Bulgular	56
Tablo 13. Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Edilen Hamurların Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular	57
Tablo 14. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmaya Uğratılmamış Kontrol Hamuruna Ait Kimyasal Bulgular	58
Tablo 15. Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Kristalit Dereceleri ve Kristalit Boyutlarına Ait Bulgular	58

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Yaklaşık 130 yıllık bir geçmişi olan oluklu mukavva, sanayinin gelişmesi ve nüfusun artmasıyla birlikte gıdadan cam eşyaya, mobilya sektöründen tekstil sektörü gibi birçok sanayi kuruluşunda üretilen ürünlerin dış etkenlerden korunarak ve kalitesi bozulmadan son tüketiciye ulaştırılmasında diğer ambalaj malzemelerine göre sahip olduğu üstünlükler nedeniyle kullanımı giderek artmaktadır. Bu durum oluklu mukavva sektörüne yapılan yatırımları artırmakta ve sektörün büyümesine katkı sağlamaktadır.

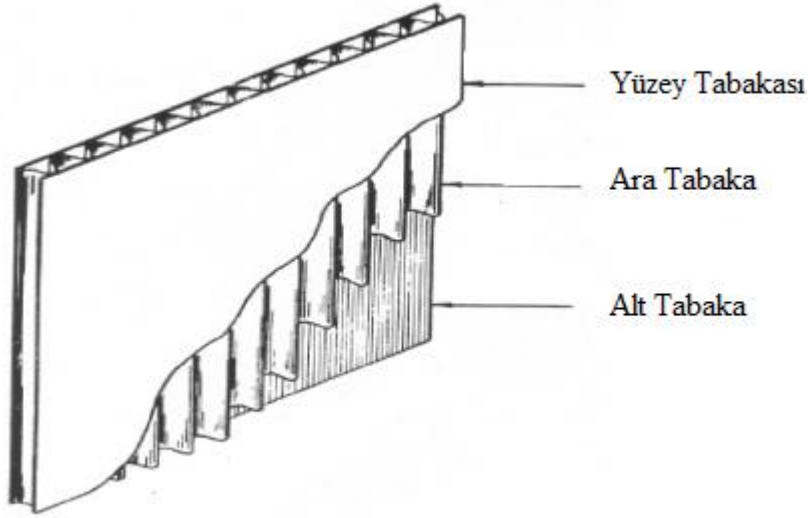
Ülkemizde yükselen yaşam standardı ve artan nüfusla doğru orantılı olarak kişi başına tüketilen kâğıt ve karton miktarı 2009 yılında 59,6 kg iken 2010 yılında % 15,1 artarak 68,6 kg'a yükselmiştir. 2010 yılında kâğıt ve karton sektörü % 17 büyümüştür. Oluklu mukavva için 2010 yılı yurt içi satışları 2009 yılına kıyasla % 17'lik artışla 5.060.129 tona yükselmiştir. Ayrıca 2010 yılı kâğıt ve karton ithalatı toplamı 2.888.356 olurken toplam ihracat da 661.976 ton olarak gerçekleşmiştir. Türkiye'de kâğıt-karton üretim kapasitesi makinelerde yapılan modernizasyonlar ve işletmeye yeni alınan makinelerle 2010 yılında 2009 yılına göre % 4,7'lik artışla 3.687.500 tona yükselmiştir. Ülkemizde kâğıt ve karton sektöründe en çok üretilen ve tüketilen ürün oluklu mukavvadır. 2009 yılında üretilen toplam oluklu mukavva 1.125.833 ton iken 2010 yılında 1.229.596 ton olarak gerçekleşmiş ve toplam üretilen kâğıt ve karton miktarındaki payını % 48'e yükseltmiştir (SKSV, 2010).

Büyümeyle birlikte oluklu mukavva sektöründe hammaddeye olan ihtiyaçta artmaktadır. Ülkemizde orman kaynaklarının sınırlı olması, maliyetlerin yüksek olması ve çevre bilincinin artması gibi nedenlerle birlikte sektör, üretimde büyük oranda atık kâğıt kullanımına yönelmiştir. Türkiye'de geri kazanılan atık kâğıt miktarı 2009 yılında 1.823.614 ton iken 2010 yılında % 22,4 artarak 2.231.400 tona yükselmiştir. 2010 yılında kâğıt- karton geri kazanma oranı % 48,1 oranında gerçekleşmiştir. Selüloz ve kâğıt sanayi vakfi (SKSV) raporuna göre kâğıt ve karton sektöründe atık kâğıt kullanım oranı 2010 yılında % 71 olarak gerçekleşmiştir. Oluklu mukavva sektöründe geri kazanılan atık kâğıtların büyük bir kısmı yine oluklu mukavva üretiminde değerlendirilmektedir (SKSV, 2010).

Bu çalışmada oluklu mukavva atıklarından elde edilen hamurlara oksijenle lignin uzaklaştırmanın etkisi (alkali, hidrojen peroksit ve sodyum perkarbonat ilavesi ile) incelenerek tartışılmıştır. Burada ülkemizde en fazla atık olarak toplanan oluklu mukavva kâğıtlarının, katma değeri yüksek kâğıt üretimine farklı şekillerdeki katkısı tartışılmıştır.

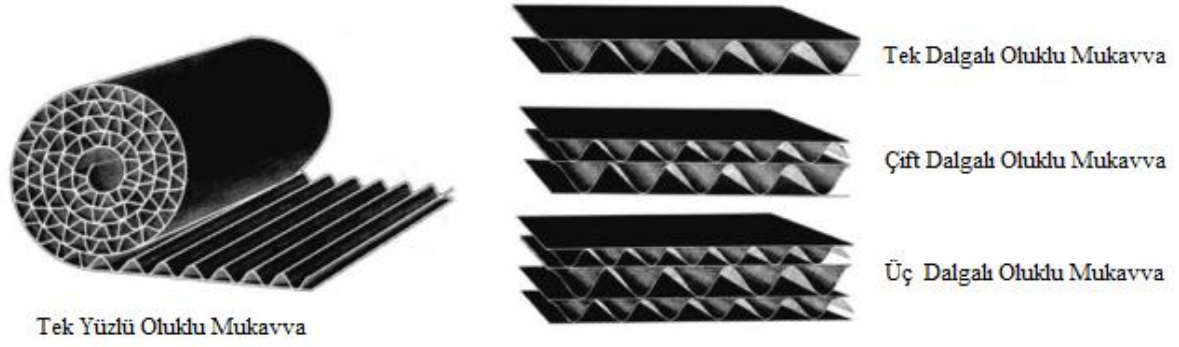
1.2. Oluklu Mukavva ile İlgili Tanımlamalar

İki düz kâğıt kökenli plaka arasına yivle dalga verilmiş kâğıt kökenli malzeme konulmasıyla oluşturulan malzemeye verilen isimdir (Şekil 1). Bir diğer tanımda; hammaddesi olan kâğıdın yeniden üretilebilen, yeniden kullanılabilen yani geri dönüştürülebilir bir madde olması dolayısıyla çevre uyumu en yüksek olan ambalaj türüdür (URL-1,2012).



Şekil 1. Tek dalgalı oluklu mukavva (Schueneman, 2007; Bildik, 2010)

Oluklu mukavva bir veya daha fazla kâğıt ile yine bir veya daha fazla örtü kâğıdından oluşan çok katlı kartondur. Oluklu mukavva makinesi bu parçaları yapıştırma yoluyla birleştirerek oluklu mukavvayı oluşturur. Şekil 2’ de çeşitli oluklu mukavva tipleri şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2. Farklı oluklu mukavva tipleri (Söremark ve Tryding, 2009).

Oluklu mukavva dünyada 130 yıldır kullanılmaktadır. Türkiye’ de de en çok üretilip tüketilen ambalaj çeşidi oluklu mukavvadır. En fazla işlenmiş gıda ve yaş meyve sebze ambalajında kullanılan oluklu mukavva; içecek, kimya, tekstil, beyaz eşya, tütün ürünleri, inşaat sektörü aralarında olmak üzere yaklaşık 25 sektörün ambalaj ihtiyacını karşılamaktadır. Ambalaj olarak kullanıldığı ürünlerin maliyetlerine bakıldığında oluklu mukavvanın kullanımının artması beklenmektedir. Oluklu mukavva ambalajı bir maliyet unsuru değil, tam tersine maliyet düşürücü bir ambalaj ürünüdür. Büyük emeklerle ortaya çıkan ürünün değerini kaybetmemesi ancak iyi bir ambalajla mümkündür (Bayraktar, 2004). Oluklu mukavva dağıtım harcamalarını azaltarak üretim ile tüketim arasındaki yolda paketlenen ürün ya da ürünleri en iyi biçimde bir arada tutma, koruma, taşıma ve tanıtma görevini yerine getirir.

Oluklu mukavva;

- Her ürün ve üreticisi için ayrı ayrı tasarlanabilen,
- Çevreyi kirletmeden, ürünün doğal yapısını bozmadan, hasara uğratmadan taşıyan, dağıtan ve depolayan,
- Hijyenik koşullarda üretildiği için, insan sağlığına zararlı bir madde içermeyen, yıkama, temizleme ve iade işlemi olmayan,
- Çok temiz olduğu için, işyerini kirletmeyen, kokmayan, koku yapmayan ve ürünü kokutmayan
- Doldurmada, boşaltmada ve depolamada zaman ve emek tasarrufu sağlayan,
- Albenisi olan ve çok renkli mükemmel baskısı ile ürünü ve üreticisini tanıtan bir satış elemanı gibi hizmet veren,

- İstenildiği zaman, istenildiği kadar ve istenilen yere teslim edebildiği için, stok maliyeti olmayan,
- Hafif olduğu için, aynı nakliye ücreti karşılığında daha çok ürünün taşınmasına imkân tanıyan, tahta ve plastik kasa gibi ağırlıkları kadar nakliye ücreti ödetmeyen,
- Depozit ve iadeden dolayı ambalajlanan ürüne ek maliyet getirmeyen,
- Ambalaj kullanıcılarını kabzımallara ve komisyonculara bağımlı kılmayan,
- Tüketici ambalajına da ambalajlayan bir sanayi ürünü olan,
- Kullanıldıktan sonra geri kazanılarak %100 hammaddeye dönüşen, çağdaş ve güvenilir bir ambalajdır (URL-2, 2012).

Oluklu mukavvanın özellikleri cinslerine, üretiminde kullanılan kâğıt türüne ve yardımcı malzemeye göre değişir. Kullanılan hammadde ve üretim yöntemleri, kâğıtlara birbirinden farklı özellikler kazandırmaktadır. Oluklu mukavva kutular üretim şekline göre; kesikli tip kutular, teleskopik tip kutular, katlamalı tip kutular, sürgülü tip kutular, sağlam tip kutular, kendinden kurulu tip kutular olarak adlandırılır (URL-3, 2012).

Oluklu mukavvayı oluşturan strüktürel elemanlar, yüzlerde kullanılan “Liner”, ondülede kullanılan “Fluting” cinsi kâğıtlardır. Liner olarak adlandırılan kâğıtlar, istenildiğinde esmer, beyaz veya renklendirilmiş olabilen ‘Kraft liner’ , ‘Test liner’ , ondüle de kullanılanlar ise ‘NSSC Fluting’ , ‘Saman fluting’ ve ‘Schrenz’ dir. Oluklu mukavvayı oluşturacak dış, iç, ara kâğıtların gramaj, cins ve özellikleri, kutu performansı ile doğrudan ilişkili olmaları nedeniyle, büyük önem taşırlar. Oluklu mukavva üretiminde kullanılan kâğıtlar; odundan, saman ve benzeri bitkilerden, atık kâğıttan elde edilmektedir (Önen, 2002).

1.3. Oluklu Mukavva Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

1.3.1. Oluklu Mukavva Üretiminde Kullanılan Kâğıt Çeşitleri

Kâğıt, kültürel ve sanayi alanındaki yeri ile insanlığın en önemli ihtiyaç maddelerinden biri olup, kâğıt sanayinin gelişmesi bir ülkenin sanayi ve kültürel gelişmişlik düzeylerinin belirleyici unsurlarından biri olarak kabul edilmektedir. Kâğıt sektörü; odun, yıllık bitkiler ve atık kâğıt hammaddelerinden selüloz, odun hamuru, eski

kâğıt hamuru üretilmesi ve bu ara ürünlerin değişik mekanik, kimyasal işlemlerle kağıda dönüştürülmesine kadar geçen aşamaları içeren sanayi koludur.

Günümüzde modern anlamda kâğıt ve karton üretiminde hammadde olarak kullanılan malzemeleri;

- 1- Ağaç (çam, göknar, ladin gibi iğne yapraklı ve uzun lifli, kayın, kavak, okalipütüs gibi geniş yapraklı ve kısa lifli ağaçlar),
- 2- Keten, kendir, jüt ve pamuktan yapılmış eski ve artık paçavralar,
- 3- Sentetik lifler,
- 4- Yıllık bitkiler (keten, kendir, jüt, pamuk gibi uzun lifli ve saman, kamış, çeltik gibi kısa lifli yıllık bitkiler),
- 5- Atık kâğıtlar - kartonlar olmak üzere beş grupta toplayabiliriz (Hodul, 2010).

Dünyada ve ülkemizde hammadde kaynaklarının sınırlı oluşu, maliyetlerin yüksekliği, çevre korunmasının kazandığı önem, (uygun toplama-geri kazanma organizasyonlarının kurulmasıyla) temini en kolay ve ucuz olan, büyük ölçüde de enerji tasarrufu imkânı sağlayan iade edilmiş gazete ve dergi, kullanılmış ambalaj kâğıdı ve kartonlar, matbaa artığı kâğıt ve kartonlar gibi eski kâğıtların (yakılmadan, başka yabancı maddelerle karıştırılmadan) toplanarak daha yüksek oranlarda geri kazanılmasını ve kâğıt-karton üretiminde esas hammadde olarak değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Asıl hammaddelerden elde edilen kâğıtların üstün niteliklere sahip olmasına rağmen bu kaynakların özellikle ülkemizde sınırlı olması, orman yetiştirilmesinin uzun süre alması, tabii kaynakları koruma ihtiyacı, enerji maliyetlerinin artması atık kâğıt veya ikincil lif kullanımını cazip hale getirmiştir. Atık kâğıt toplanması, kâğıt ve karton ürünlerinin kullanıldıktan sonra tekrar geri dönüştürülüp hammadde olarak yararlanılması günümüz kâğıt üretim teknolojilerinde mümkün olduğundan, kullanılmış kâğıtların çöpe atılmasının yarattığı çevre kirliliği ve kâğıttan kâğıt üretilmesi sonucu daha fazla ağaç kesilmesi önlenmektedir. Sektörün geneli açısından yerli atık kâğıt kullanımının, dolayısıyla geri kazanım oranının artması önemli bir gelişme olarak kabul edilebilir. Atık kâğıt, üretimde diğer hammaddelerle karıştırılarak kullanılabilirdiği gibi gelişen teknoloji sonucu %100 atık kâğıt kullanılarak elde edilen ürün sayısı artmaktadır. Özellikle ambalaj kağıdı ve karton türlerinde atık kâğıt kullanımı daha yaygındır (Hodul, 2010).

Oluklu mukavva üretiminde kullanılan kâğıt; ağırlığına, kullanılan hamurun cinsine, yırtılma ve patlama mukavemetine ve buna benzer diğer özelliklerine göre de; kraft liner,

test liner, NSSC, schrenz, saman fluting ve geri kazanılmış kâğıt gibi çeşitli sınıflara ayrılabilir. Oluklu mukavva üretiminde kullanılan ondüle ve yüzey kâğıtlarından bir kısmı ülkemizde üretilmektedir. Üretim miktarları Tablo 1’de verilmiştir. Test liner ve Kraft liner üst ve alt tabakaların üretiminde, NSSC ve saman fluting kâğıtları oluk üretiminde, schrenz ve geri kazanılmış kâğıtlar ise hem örtü kâğıtların üretiminde hem de oluk kâğıdının üretiminde kullanılabilir (Tuncer, 2010).

Tablo 1. Türkiye’nin alt gruplara göre oluklu mukavva kâğıdı üretimi (SKSV, 2010).

	Vakıf Üyeleri Toplamı (ton)			Vakıf Üyesi Olmayanların Toplamı (Tahmini) (ton)			GENEL TOPLAM (ton)		
	2009	2010	(%)	2009	2010	(%)	2009	2010	(%)
Test Liner	315,72	374,21	18,5	10,00	15.000	50,0	325,71	389,21	19,5
Beyaz Test Liner	52,38	40,181	-23,3	-	-	-	52,38	40,18	-23,3
Kraft Liner	13,48	2,512	-81,4	-	-	-	13,48	2,51	-81,4
LİNER TOPLAM	381,58	416,91	9,3	10,00	15.000	50,0	391,58	431,91	10,3
Saman Fluting	20,07	27,134	35,2	-	-	-	20,07	27,13	35,2
Fluting	666,67	725,55	8,8	47,50	45.000	-5,3	714,17	770,55	7,9
FLUTİNG TOPLAM	686,74	752,68	9,6	47,50	45.000	-5,3	734,24	797,68	8,6
TOPLAM	1.068,3	1.169,5	9,5	57,50	60.000	4,3	1.125,83	1.229,59	9,2

1.3.1.1. Liner (Örtü) Kâğıtları

1.3.1.1.1. Kraft Liner

Uzun lifli olan, çam, göknar, ladin gibi yumuşak odunlu ağaçlardan, sülfat yöntemi ile üretilen yüksek mukavemetli bir kâğıt türüdür. Sert odunlu ağaçlardan da elde edilebilir. En çok kullanılan kısa lifli tür huştur. Oluklu mukavva üretiminde iç ve dış örtü olarak kullanılır (URL-4,2012).

Kraft kâğıtlar, genellikle esmer yani doğal renkte üretilirler, ancak istenirse tamamen beyaz veya sadece üst yüzeylerinde beyaz selüloz kullanılabilir ancak herhangi bir ağartma yöntemi astarın dayanıklılığını % 5 - % 10 arasında azaltır. Dayanıklılık göstergesi olan

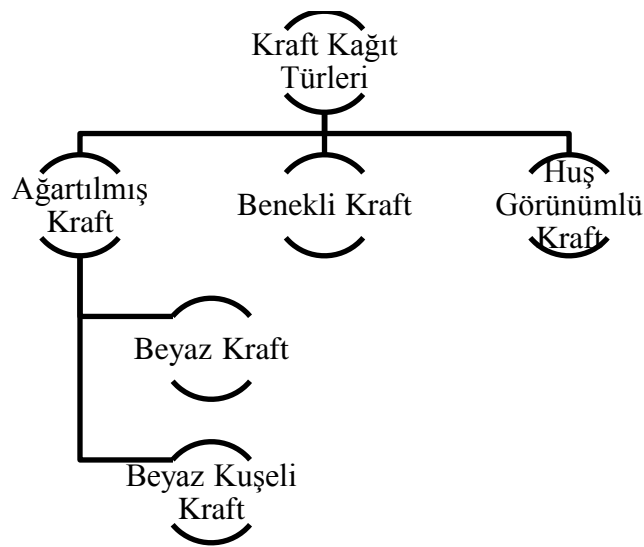
patlama değerleri 3,5 - 5 kPa, ağırlıkları ise 125 - 450 gr/m² arasında değişebilir (Önen, 2002).

Tablo 2' de çeşitli gramajlardaki Kraft liner kâğıtlarının özellikleri verilmiştir.

Tablo 2. Farklı gramajdaki kraft kâğıtlarının özellikleri (Tuncer, 2010).

Özellik Türü	İlgili Değeri			
Gramaj (gr/m ²)	125	150	175	200
Rutubet (%)	7	7	7	7
Min. Patlama Dayanımı (kPa)	500	550	600	650
Cobb 60(Suyu Karşı Mukavemet) (gr/m ²) Dış Yüz	20-30	20-30	20-30	20-30
Cobb 60 (Suyu Karşı Mukavemet) (gr/m ²) İç Yüz	30-40	30-40	30-40	30-40
Min. RCT (Halka Ezilme Mukavemeti) (kN/m)	1.1	1.5	1.8	2.2
Min. Kopma Dayanımı (kN/m) Makine Yönü	11.5	13.0	14.5	15.5
Min. Kopma Dayanımı (kN/m) Dik Doğrultuda	4.3	4.8	5.5	5.8
Bond Test (Kat Ayrılma Testi) (J/m ²)	150	150	150	150

Oluklu mukavva üretiminde kullanılan kraft kâğıt türü aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır;



Şekil 3. Kraft kâğıt türleri (URL-4, 2012).

Beyaz Kraft: Ağartılmış kraft iyi bir görünüm için geliştirilmiş, dayanım özelliklerine göre geleneksel yöntemle göre daha ucuz olan kâğıt türüdür.

Beyaz Kuşeli Kraft: Beyaz kaplama genellikle Çin hamuru kaynaklıdır ve white top kraft ve ağartılmış kraft liflerinden üretilen kâğıt çeşididir. Dış görünümü, kullanılacağı kalınlık ve profile bağlıdır. Dış tabakada yüksek kalite baskısı sağlar ve kullanıcının isteklerini karşılar.

Benekli Kraft (White mottled kraft): White mottled kraftın üretim işlemi white top kraftla aynıdır. Kraft hamuru ve ağartılmamış liflerin harmanından oluşur ve bu yüzden görünümünde renk farklılığı bulunan kâğıt türüdür (URL-4, 2012).

Huş Görünümlü Kraft: Üretimi white top kraftla aynıdır. Huş liflerinin oksijenle ağartılmasıyla üretilir ve çevreye olan olumsuz etkisi çok azdır. Ancak elde edilen beyazlık white top kraft kadar iyi değildir (URL-4, 2012).

Kraft ve Sülfite İmitasyon Kağıdı: Kraft ve Sülfite İmitasyon Kağıdı, 60-70 gr /m² ağırlığında, takriben % 60-70'i selülozdan, geri kalan kısmı temiz döküntü veya eski kâğıttan mamül, vasat mukavemet isteyen ambalaj işlerinde, özellikle kese kağıdı olarak kullanılabilen kâğıtlardır (URL-4, 2012).

1.3.1.1.2. Test Liner

Geri kazanılmış lif üzerine esmer veya beyaz birincil; ya da ikincil lif eklenerek üretilen iki veya üç katlı liner kâğıtlarıdır. Oluklu mukavva üretiminde iç ve dış tabaka olarak kullanılır. Geri kazanmanın büyük önem taşıdığı günümüzde yaygın kullanım alanı bulunmaktadır. Patlama değerleri 3 - 4.60 kPa ağırlıkları ise 125 - 350 gr/m² arasında değişebilir. Katkı maddeleri kullanılarak neme karşı mukavemetleri artırılabilir. Tablo 3' te Test liner kâğıdının özellikleri verilmiştir.

Tablo 3. Farklı gramajdaki test liner kâğıtlarının özellikleri (Hodul, 2010).

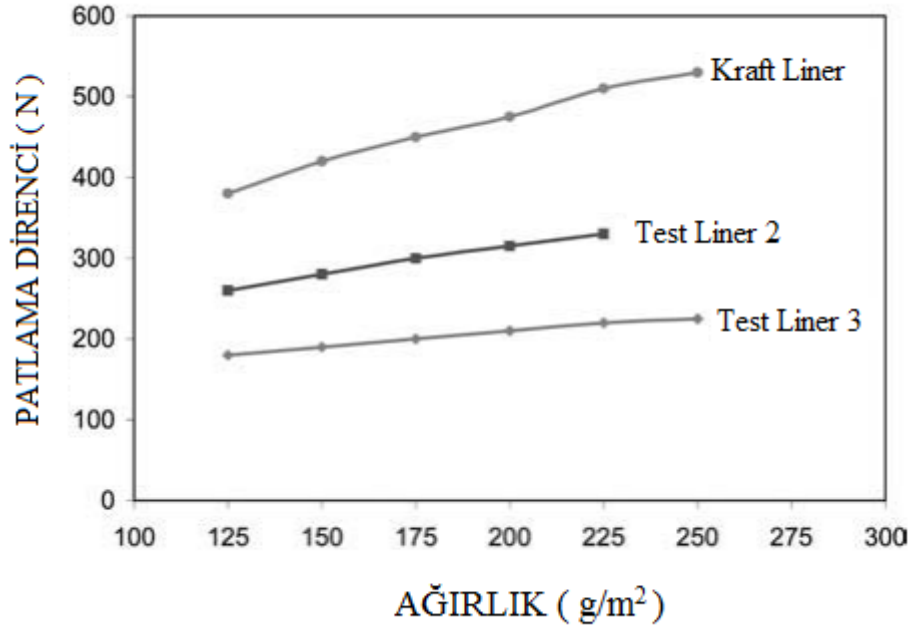
Testliner Kâğıtlar (120 - 250 gr/m² Üretim Aralığındaki Standard)			
Özellikler	Birim	125gr/m²	225 gr/m²
Nem	% ± 2	7	7
Halka Ezilme Mukavemeti (RCT)	kN/m	1,40	3,20
Patlama Değeri (Burst)	kg/cm ²	3,0	4,60
Suya Karşı Mukavemet (COBB)	gr/m ²	40-60	40-60
İmitasyon Kraft Kâğıtlar (125 - 250 gr/m² Üretim Aralığındaki Standard)			
Özellikler	Birim	127 gr/m²	175 gr/m²
Nem	% ± 2	7	7
Halka Ezilme Mukavemeti (RCT)	kN/m	2,80	1,30
Patlama Değeri (Burst)	kg/cm ²	4,60	3,00
Suya Karşı Mukavemet (COBB)	gr/m ²	40-60	40-60

Test liner kâğıtları üç gruba ayrılır (URL-3, 2012);

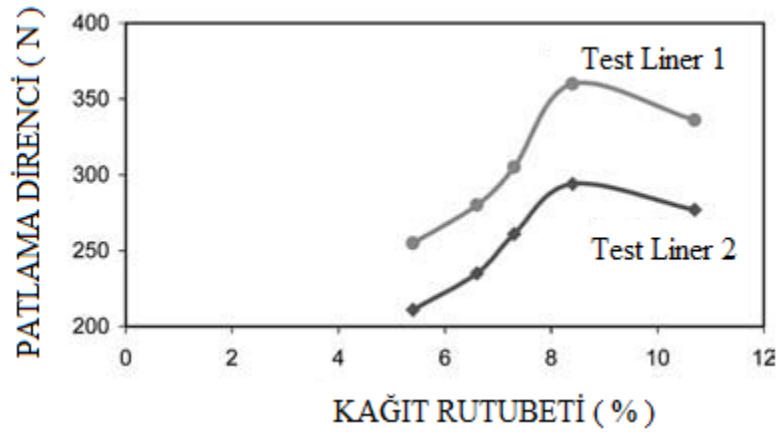
- 1- TL -1: Test liner 1
- 2- TL -2: Test liner 2
- 3- TL -3: Test liner 3

Test liner 1 formu diğerlerine göre daha nadir üretilir. Halka ezilme test değerleri kraftla benzerdir fakat gramajı kraftla aynıdır (Patlama direnci 3.0 kPa g/m², Kraft ise 3.5 kPa g/m²) TL-1 görünüş olarak kraft linerden ayırt edilemez ve uzun lif içerir. Kraft liner kullanılan üretimler için uygundur.

Test liner 2 formu, kraft linerın halka ezilme testi değerlerinin %90 ı kadardır. Kraftla aynı gramajdadır ve patlama direnci 2,0 kPa g/m² dir. Test liner 2 ve 3 ün kraft liner ile patlama dirençlerinin karşılaştırılması Şekil 4'te gösterilmiştir. TL-2 nin yüzey görünümü kraft liner ile hemen hemen aynıdır ve uzun lif içerir. Şekil 5'te ise TL-1 ve TL-2' nin patlama dirençleri karşılaştırılmıştır (Poustis, 2005).



Şekil 4. Kraft liner ve test liner 2 ve 3' ün patlama dirençlerinin karşılaştırılması (Poustis, 2005).



Şekil 5. TL-1 ve TL-2' nin patlama dirençlerinin karşılaştırılması (Poustis, 2005).

Test liner 3 formu, kraft linerın halka ezilme test değerlerinin %75 i kadardır. Kraftla aynı gramajdır ve patlama direnci 2.0 kPa g/m² dir. TL-3, TL-1 ve TL-2 ye görünüm ve renk olarak daha az homojendir. Genellikle iç tabakada ve görünümün çok önemli olmadığı dış tabaka üretiminde de kullanılabilir.

1.3.1.2. Ondüle Kâğıtları

1.3.1.2.1. NSSC

Odunu kısa lifli olan akçaağaç, huş, okaliptüs gibi sert ağaçlardan, yarı kimyasal yöntemle üretilen bu kâğıt türü; oluklu mukavvaların ondüle tabakasının üretiminde kullanılır. Bu tür kâğıtlar lif yapıları nedeniyle nem ve ısı ile aldıkları şekli korurlar. En yaygın kullanılan gramajları 127- 250 gr/m²'dir. Üretildikleri ülkelere göre içlerindeki ikincil lif katkısı % 10 - 50 arasında değişir (Önen, 2002).

1.3.1.2.2. Saman Fluting

Genellikle yuvarlak elekli makinelerde eski kâğıt harmanı ile üretilir. Diğer kâğıtlar kadar dayanıklı olmasa da diğer tabakalarla lamine edilerek üretimde kullanılır. Samanın yarı kimyasal olarak işlenmesi ile elde edilen birincil life, yaklaşık % 60 oranında ikincil lif katılarak, genellikle 140 - 160 gr/m² olarak üretilen fluting kâğıtlarıdır. Yüzey ezilme değerleri yüksek olmasına karşın, nemden kolay etkilenirler (Önen, 2002).

Tablo 4. Ondüle kâğıtların özellikleri (Hodul, 2010)

Fluting Kâğıtlar (95 - 200 gr/m² Üretim Aralığındaki Standard)			
Özellikler	Birim	100 gr/m²	175 gr/m²
Nem	% ± 2	7	7
CMT (Yüzey Ezilme Mukavemeti)	N	170	260
CMT (Yüzey Ezilme Mukavemeti)	kN/m	1	1,80
Burst (Patlama Değeri)	kg/cm ²	1,6	2,8
NSSC Kâğıtlar (127 - 250 gr/m² Aralığındaki Standard)			
Özellikler	Birim	127 gr/m²	175 gr/m²
Nem	% ± 2	7	
CMT (Yüzey Ezilme Mukavemeti)	N	230	300
CCT(Dikey Ezilme Mukavemeti)	kN/m	1,50	2,10
Burst (Patlama Değeri)	kg/cm ²	2,8	3,5
COBB (Suya Karşı Mukavemet)	gr/m ²	100-200	100-200

1.3.1.3. Diğer Kâğıt Türleri

1.3.1.3.1. Schrenz

Her çeşit eski kâğıt lifinden yararlanılarak üretilen, genellikle gri görünümlü, istenirse renklendirilerek liner ve fluting olarak kullanılabilen düşük mukavemetli kâğıtlardır. Patlama değerleri 2 kPa altında olup, ağırlıkları 100 - 350 gr/m² arasında değişir (Önen, 2002).

1.3.1.3.2. Geri Kazanılmış Kâğıt (Recycled)

Tamamı ikincil liften üretilen kâğıtlardır, mukavemetleri düşüktür, ancak çeşitli katkı maddeleri kullanılarak artırılabilir. Ağırlıkları 85 - 220 gr/m² arasında değişebilir. Geri kazanılmış kâğıtların hammaddesi olan ikincil lif; eski oluklu mukavva kutular, oluklu fabrikalarının ürettiği ıskarta, kullanılmış karft torba gibi kâğıt kaynaklarından sağlanır. Bu kâğıtlar, farklı katkı maddeleri ve farklı lif kullanılarak üretildiklerinde, liner kâğıdı olarak da artan oranlarda kullanılmaktadırlar. İkincil lif kullanmanın çevre faktörü dışında kâğıt fiyatlarına ekonomik olarak yansıyan pozitif taraflarının yanı sıra; yüzey ezilme, kopma, patlama gibi mekanik özelliklerinin zayıflaması, kullanılan hammaddeye bağlı olarak kalite farklılıkları göstermesi gibi negatif tarafları da vardır (Önen, 2002).

1.3.2. Oluklu Mukavva Üretiminde Kullanılan Tutkallar

1.3.2.1. Sodyum Silikat

Sodyum silikata su camı da denir. Su vererek kurur; oluklu kâğıt ve örtü kağıdı sodyum silikatın suyunu emince tabakalar arsında camsı bir bağ oluşturur. Tek başına ya da kaolin ve proteinle karışım halinde kullanılabilir. Geçmişte A.B.D. de, geniş ölçüde kullanılan bir tutkal olmasına rağmen aşağıda açıklanan bazı sakıncaları nedeniyle kullanımından zaman içerisinde vazgeçilmiştir;

- Rutubetli koşullarda silikat yeniden çözünür, tabakaları geçerek yüzeyde kötü bir görünüm yaratır.

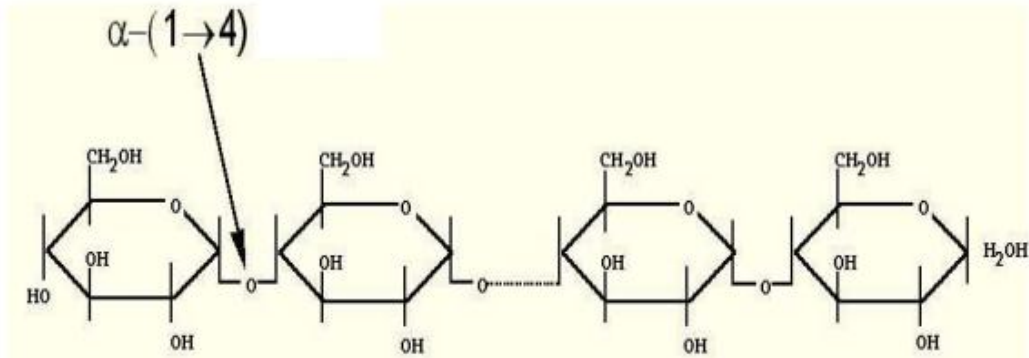
- Birikmiş silikat çok sert olduğundan, ondülözde makine kısımlarının temizlenmesi çok zordur.
- Silikat ile su geçirmez tutkal hazırlamak zordur.
- Silikat tozları kullanıcı ve yapımcı için gözlere zararlıdır (Eroğlu ve Usta, 2004).

1.3.2.2. Nişasta

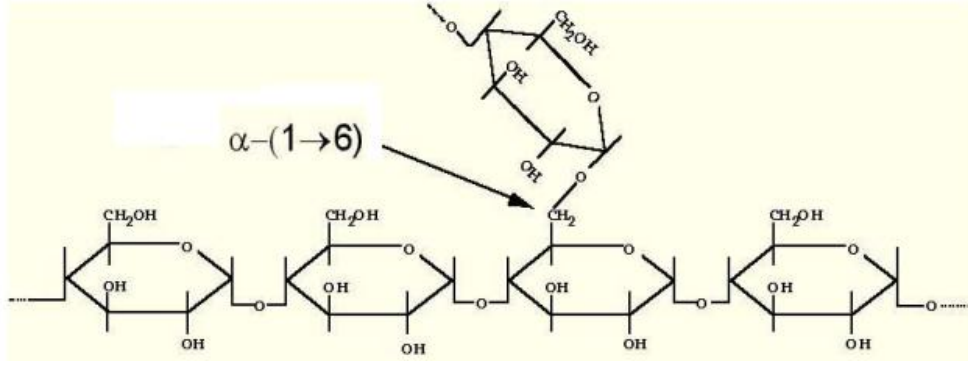
Oluklu mukavva üretiminde en çok kullanılan tutkal mısır nişastasıdır. Isı etkisi ile jel halinde kurur. Nişasta suda çözünmeyen granüller halinde plastidlerde bulunur. Bu granüllerin büyüklüğü, şekli ve kompozisyonu bitkinin cinsine, bulunduğu kısma veya bitkinin içinde bulunduğu büyüme evresine göre değişir (Ölçer ve Akın, 2008).

1.3.2.2.1. Nişastanın Kimyasal Yapısı

Nişasta granülleri temel olarak glikoz polimeri olan amiloz ve amilopektinden meydana gelir (Şekil 6 ve 7) fakat yapısında az miktarda fosfat ve lipid de içerir. Amiloz genellikle 600- 3000 sayıda 1-4 α -glikozil grubuna sahip lineer formda olup, her 1000 glikozilde bir 1-6 α -glikozil yan gruplarına sahiptir. Amilopektin ise daha büyük bir molekül olup amilozla göre daha fazla dallanma gösterir. Yaklaşık 6000 - 60000 glikozil gruba sahip ve her 20 - 26 ünite de bir 1-6 α -glikozil yan grubu taşır (Ölçer ve Akın, 2008).

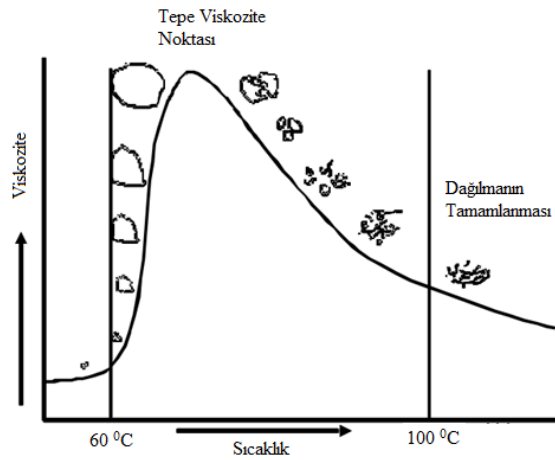


Şekil 6. Amiloz molekülü



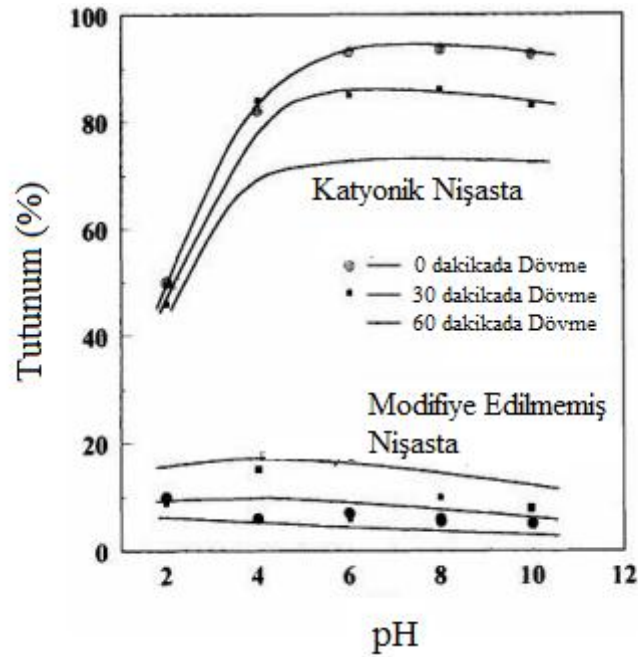
Şekil 7. Amilopektin molekülü

Niştanın fonksiyonel özellikleri endüstriyel kullanım alanın belirlenmesinde önem taşır. Fonksiyonel özellikler arasında spesifik viskozite, jel yapısı, donma-çözünme kararlılığı, berraklık, kristallik, renk, şişme ve şişmeye dayanıklılık sayılabilir. Nişasta granülleri su ve sıcaklığın etkisiyle yapısal değişime uğrar. Su ile karıştırıldığı zaman, nişasta granülleri bir süspansiyon oluşturur. Isıtmayla birlikte granüller su absorbladığı için şişerek süspansiyonu koyulaştırır. Sıcaklığın artmasıyla amiloz amilopektinden ayrılır ve amiloz granülden solüsyon içine geçer. Bunu takip eden soğutmayla da amiloz molekülleri diğer amiloz ve amilopektin ile H^+ bağları kurar. Dolayısıyla suyun, amiloz ve amilopektinden oluşan bu ağ arasında hapsedilmesi sonucu jelatinimsi bir yapı oluşur yani jelleşme meydana gelir (Şekil 8) (Ölçer ve Akın, 2008).



Şekil 8. Niştanın jelleşmesi (Clerk, 2009).

Kuru sağlamlık maddesi olarak da genellikle nişasta kullanılır ve normal olarak molekül içine reaktif bir monomerik ya da polimerik üçüncül amin yada dördüncül amonyum türevi katılması ile katyonik biçimi yapılır. Katyonik nişastalar dövülmemiş lifler tarafından dövülmüş liflere oranla daha etkili olarak tutunurlar (şekil 9) ,çünkü nişasta büyük yüzey alanı için yüksek bağ yapma özelliğine sahiptir ve bu kâğıt formasyonu boyunca tercihli olarak kaybolma eğilimindedir (Roberts, 1996; Ondaral, 2009).



şekil 9. 0, 30 ve 60 dakika için kâğıt safıhası formasyonu boyunca doğal ve katyonik nişastaların dövülmüş liflere tutunumu (Roberts, 1996).

1.3.2.2.2. Nişastanın Hazırlanması

Nişastanın hazırlama sisteminin seçilmesi, nişastanın kullanılacağı sistemin otomasyonuna ve tüketim miktarına bağlı olarak değişir. Nişasta çözeltisinin hazırlanması iki adımda gerçekleşir;

- Sulu karışımın oluşturulması,
- Nişastanın pişirilmesi

Sulu karışım hazırlanırken kesikli üretim sistemi yerine sürekli üretim sistemi tercih edilir. Sürekli üretim sisteminde bekleme süresi olmadığı için çözeltide meydana gelebilecek mikrobiyal bozunma riski en aza indirgenmiş olur (Clerk, 2009).

1.3.2.2.2.1. Kesintili Pişirme (Batch Cooking)

Kesikli sistem bir tank, karıştırıcı, pompa ve buhar dağılımını sağlayacak borular sisteminden oluşur. Isıtmanın etkisiyle su, nişasta granülleri tarafından emilir. Emilen su granüllerde şişmeye neden olur ve bu sayede nişasta molekülleri arasındaki bağ kırılır. Şişmeyle birlikte jelleşme başlar ve bu sıcaklığa “Kritik Sıcaklık” denir ve 55 - 80 °C de (nişasta türüne göre değişir) meydana gelir. Isınma devam ettikçe amiloz dışarı sızar ve nişasta yapışkan hale gelir, çözeltinin viskozitesi yükselir (Clerk, 2009).

Bundan sonra şişmiş nişasta granülleri dereceli olarak parçalanır ve neticede şişmiş nişasta molekülleri ayrılır ve molekül ayrılması tamamlanır. Jelleşme sürecinin tam olarak hangi sıcaklıkta olduğu bilinmemektedir, fakat bu sıcaklık sürecinin granül boyutuna bağlı olduğu bilinmektedir. Pişirme süreci tamamlandıktan sonra nişasta çözeltisi istenilen depolama konsantrasyonuna seyreltilebilir. Depolama sürecinden önce çözeltiye biyosit eklenerek mikrobiyolojik bozunmaya karşı önlem alınabilir ayrıca depolama için önerilen sıcaklık aralığı 60 – 70°C’dir (Clerk, 2009).

1.3.2.2.2.2. Sürekli Pişirme

Jet pişirme, sürekli pişirme metodudur ve nişasta çözeltisi buhar basıncı altında karıştırılır ve bu yöntem geniş sıcaklık aralığına sahiptir. Nişasta çözeltisi bir kaç saniye içinde istenilen sıcaklığa getirilir. Jet pişirmede doğrudan buhar enjeksiyonu kullanılır ve tankta meydana gelen pişme otomatik olarak kontrol edilebilir. Jet pişirme daha düzenli bir üretim sunar.

Pişirmenin gerçekleştiği yüksek sıcaklıkta (>100°C) ve yüksek basınçta, nişasta granülleri daha parçalanmış ve dağılmış yapı gösterir. Sürekli pişirme otomasyonu daha kolay ve ekonomiktir (Clerk, 2009).

1.3.2.2.3. Nişastanın Modifikasyonu

Genel olarak nişasta granüllerinin su ve sıcaklık etkisiyle geçirdiği yapısal değişimlerin kontrolü nişastanın fonksiyonelliğinde anahtar faktördür. Doğal nişasta fiziksel, enzimatik veya kimyasal olarak modifiye edilerek spesifik bir kullanım için gerekli olan özellikler kazandırılabilir (Tablo 5). Fiziksel olarak öğütmeyle veya enzimatik olarak nişastanın daha küçük polimerlere (dekstrin, maltoz vs.) hidrolizi sonucu nişasta modifiye edilebilir (Ölçer ve Akın, 2008).

Tablo 5. Nişasta modifikasyon yöntemleri verilmiştir (Shuren,2000).

DOĞAL NİŞASTA					
Fiziksel Modifikasyon		Kimyasal Modifikasyon		Enzimatik Modifikasyon	
Dekstrinle Modifiye Edilmiş	- Beyaz Dekstrin - Sarı Dekstrin - Çözünür Dekstrin	1	Oksidasyona Uğramış	1	Maltodekstrin
Jelleşmiş Nişasta	α – Nişasta	2	Esterleşme Uygulanmış		
Bileşenlerine Ayrılmış Nişasta	- Amiloz - Amilopektin	3	Esterleşme Uygulanmış	2	Siklodekstrin
		4	Graftlama Uygulanmış		

Oluklu mukavva üretiminde kullanılan nişasta modifikasyon yönteminin en yaygın tipi ise doğal nişastanın kimyasal maddelerle (genellikle oksidasyon yöntemi uygulanan) muamelesi yani kimyasal modifikasyondur (Ayata, 2006). Modifiye edilmiş nişasta çözeltisi yüksek sıcaklıklara getirildiğinde normal haline nispeten viskozitesi daha düşük kalır (Shuren,2000).

1.3.2.3. Hazır Tutkalların Kullanımı

Tutkal karışımı gerekli malzemeyi içinde barındırır. Tutkal karışımı su katılarak belli bir süre karıştırılır ve kullanıma hazır hale getirilir. Bu uygulama büyük ölçekli fabrikalar için ekonomik değildir (Eroğlu ve Usta, 2004).

1.3.2.4. Taşıyıcısız Tutkal (No Carrier)

Doğal nişasta sütü içerisine NaOH katılarak belirli sıcaklıkta 20 - 30 dakika tutulur. Sıcaklığın ve NaOH'ın etkisiyle nişasta taneleri jelleşir ve belirli bir kıvamlilik oluştururlar. Reaksiyon alüminyum sülfat veya borik asit kullanılarak durdurulur (Eroğlu ve Usta, 2004).

1.3.2.5. Stein Hall Yöntemi

Büyük işletmelerde en çok kullanılan ekonomik bir yöntemdir. Kısmen jelleşmiş nişasta ile doğal nişastanın karıştırıcılarla karıştırılarak ve daha sonra bu karışıma NaOH ve boraks ilave edilerek hazırlanır (Tablo 6).

Tablo 6. Stein Hall hazırlama formülasyonu (BeMiller ve Whistler, 2009).

1.KARIŞTIRICI (CARRIER NİŞASTA)		
İşlem Sırası	Yapılan İşlem	Eklenen madde miktarı veya işlemin yükseltildiği sıcaklık
1.Adım	Su Eklenmesi	378,5 L
2.Adım	Mısır Nişastasının Eklenmesi	90.9 kg
3.Adım	Kostik Sodanın Eklenmesi (37,9 L Suda Çözülmüş)	
4.Adım	Isıtma İşlemi Uygulanması	66- 71 °C
5.Adım	15 Dakika Reaksiyon Süresi Uygulanması	-
6.Adım	Soğutma Suyu Eklenmesi	227,1 L
2.KARIŞTIRICI (HAM NİŞASTA)		
7.Adım	Su Eklenmesi	1514 L
8.Adım	Isıtma İşlemi Uygulanması	27- 32 °C
9.Adım	Mısır Nişastasının Eklenmesi	454,5 kg
10.Adım	Boraks Eklenmesi (10 Mol)	13,6 kg
11.Adım	1. Karıştırıcının 2.Karıştırıcıya Eklenmesi ve Birlikte 30 Dakika Karıştırılması	

1.4. Oluklu Mukavva Üretimi

Yaklaşık 100 metre boyunda olan oluklu makinesi, çeşitli işlemlerin yapıldığı ünitelerden meydana gelmiştir. Çok dar ölçülerden 2,5 metreye kadar çeşitli genişliklerde olabilir, gelişmiş ülkelerde 2 metreden geniş makine sayısı çoktur (Uysal, 1997).

Oluklu makinesi, yapılan işlemler nedeniyle, yaş kısım (wet end) ve kuru kısım (dry end) diye adlandırılan iki bölümden oluşur (Uysal, 1997).

Oluklu mukavva üretim işlemi, üretimi yapılacak mukavvaya uygun cins ve miktarda liner ve fluting kâğıdın, kâğıt ambarından alınarak oluklu makinesine takılması ile başlar. Tek dalga oluklu mukavva yaş kısmındaki en önemli birim olan single facer grubu (ondüle makinesi) birçok üniteden oluşur. İki oluklu silindir arasından 180 °C'lik su buharı ve 10-40 kg/cm² basınç altından geçen oluklu şeklini alır ve ondüle haline getirilir. Bu şekillendirmenin hemen ardından oluk tepelerine genellikle nişasta bazlı olan tutkal sürülür ve ön ısıtıcılarda ısıtılıp hazırlanmış liner kâğıdına preslenerek yapışması sağlanır. Elde edilen tek yüzlü, köprü üzerinde birikir. Çift dalga oluklu mukavva üreten makinelerde iki tane, üç dalga üretenlerde ise üç tane single facer grubu bulunur. Oluklu makinesinin yaş kısmındaki ikinci önemli birimi olan “duble facer” (kurutma) grubunda, ısıtılmış ve bu kez diğer yüzündeki oluk tepeleri tutkallanmış olan tek yüzlü tabakasına, ön ısıtıcılarda ısıtılan liner yapıştırılarak tek dalga oluklu mukavva elde edilir. Çift dalga istenmesi halinde, ikinci tek yüzlü de eklenerek beş kat kâğıt ile çift dalga oluklu mukavva üretilir. Oluklu makinesinde kullanılan tutkal hızlı kurumasına rağmen, oluklu mukavva, önce ısıtma tavaları üzerinde kurutulur, sonra keçelerin arasından geçerek nemini atar ve soğur. Bu noktadan sonra oluklu makinesinin kuru kısmında, oluklu mukavvanın kenar ıskartası (trim) kesilir ve planlandığı şekildeki hat sayısında boyuna kesimi yapılır ve istenirse oluklara dik gelen rilleri (pilyaj) atılır. Bu işlemin ardından enine kesimi yapılarak, bazen aynı, bazen farklı boyutlarda oluklu mukavva levhalar elde edilir ve tablalı istif arabası (stacker)'ında istiflenerek palete alınır ve ara stok alanına götürülür (Uysal, 1997).

Oluklu makinesinde, bu işlemlerin dışında, isteğe bağlı olarak eklenecek ünitelerle: kaplama (coating), yüzey boyama, yırtık bantlama (tear tape) ve takviye edici (reinforcing tape) uygulamaları; önceden baskı yapılmış liner bobinleri ile preprinting yapılabilir (Uysal, 1997).

Kaplama (Coating); Oluklu mukavvanın neme veya suya dayanıklı olması isteniyorsa, iç liner'a, flutinge veya dış liner'a geçirgenliği önleyen maddeler

uygulanabilir. Böyle durumlarda kutuların baskısına ve olukluda kullanılacak tutkal cinsine dikkat edilmesi gerekir (Uysal, 1997).

Yüzey Boyama; Zemin rengi istenen kutularda, üretimi kolaylaştırmak amacıyla bu işlem oluklu makinesinin ilgili ek ünitesinde yapılabilir (Uysal, 1997).

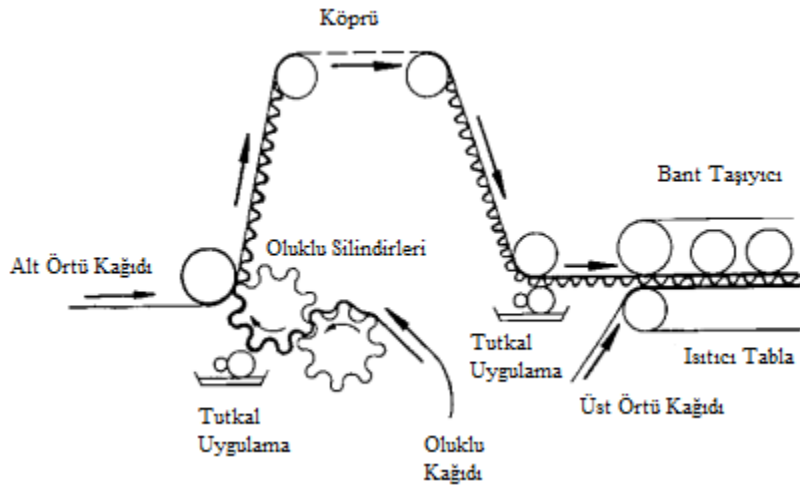
Yırtık Bantlama (Tear Tape); Taşıma ambalajının teşhir ambalajına dönüştürülmesi amacıyla kullanılan yırtma bantları, istenilen hat sayısında oluklu makinesindeki ilgili ek üniteye yapıştırılırlar (Uysal, 1997).

Takviye Edici Bantlama (Reinforcing Tape); Özellikle büyük yüklerin taşındığı “bulk bin” olarak isimlendirilen ve yüzlerce kilo dökme yükü taşıyabilen ambalajların levhalarında, ara katlarda, sık aralıklarla bant yapıştırılarak ambalaja patlama mukavemeti kazandırılır (Uysal, 1997).

Bunların dışında, kutu halinde gelmeden önce, bazen geldikten sonra oluklu mukavva levhalara; Perde Kaplama (Curtain Coating), Cila (Wax) banyosu, polietilen film kaplama gibi işlemler uygulanarak, su geçirgenlikleri önlenir (Uysal, 1997).

1.4.1. Oluk Makinası

Oluk makinesi, bir, iki veya üç tabakadan üç, beş veya yedi tabaka kağıdı üretilip bir araya getirebilen bir dizi makinedir. Tek dalgalı oluklu mukavva üretilen oluklu mukavva makinesi gösterilmiştir (Şekil 10). Çalışması kesintisiz bir işlemdir.



Şekil 10. Tek dalga üreten oluklu mukavva makinesi (Söremark ve Tryding, 2009).

Kâğıt bobinleri oluk makinesine sürülür, ısı ve buharla islenen kâğıt, oluklu büyük rulolar arasından geçirilerek tek yüzeyi oluklu kâğıt elde edilecek şekilde yivlendirilir. Yivlerin tepe noktalarına nişasta sürülerek iç astar tabakası oluklu kısma yapıştırılır. Tek yüzeyi oluklu kâğıt, islenmeye devam ederek dış astar tabakası ile birleştirilir ve oluklu mukavva elde edilir. Oluklu mukavva daha sonra kesilir ve istiflenir.

1.4.1.1. Oluk Makinesinin Temel Parçaları

Ekleyici ve Bobin Ayağı, kâğıt rulolarını oluk makinesine süren ve oluklu mukavva imalatını kesintiye uğratmadan ruloların değiştirilmesine olanak veren parçalardır.

Tek Yüzeyli Oluk Parçası, bu parça, yüzeyi oluklu büyük silindirlerden oluşur ve kâğıdı peş peşe yivler oluşturacak şekilde bükür. Yivlerin profillerinin değiştirilmesi istenildiğinde ruloların değiştirilmesi gerekir.

Çift Yüzeyli Oluk Parçası, önceden ısıtılmış oluklu kâğıt, yivlerin tepe noktalarına nişasta sürüldükten sonra bu parçadan geçirilerek astar tabakası yapıştırılır ve oluklu mukavva haline gelir. Bu aşama ön ısıtma ve nem kontrolünde uzmanlık gerektiren karmaşık bir işlemdir.

Köprü, bu parça bobin ya da sipariş değişikliği yapılması gerektiği zaman, çift yüzey parçasının tek yüzey parçasından farklı hızla çalışmasına olanak sağlar.

Tutkal Ünitesi ve Çift Yüzey Parçası, tek yüzeyi astarla kaplanmış kağıdın diğer tarafına da astar yüzey yapıştıran parçadır. Ön ısıtma ve yapıştırma işlemindeki bazı farklılara rağmen ilk astar yapıştırma işlemine benzer bir işlemdir.

Sıcak Levha Bölümü, oluklu levha ile astarın birleştirildiği bölümdür. Isı ile nem giderilerek tutkal jele dönüştürülür ve sağlamlık sağlanır.

Döner Bıçak, iki tarafı da astar tabakası ile kaplanmış oluklu mukavvanın, döner bıçak bölümünde kusurlu kenar kısımları kesilir.

Kesici/Skorlayıcı, bu bölümde oluklu mukavva, ambalaj kutularının tür ve dizaynına uygun olarak kesilir ve skorlanır.

Kesme Bıçakları, oluklu mukavvanın, ambalaj olabilecek şekilde hassas ölçülerle kesildiği bölümdür (Uysal, 1997).

İstifleyici, son olarak kesilmiş oluklu mukavva parçalar otomatik olarak istiflenir ve dönüştürülme bölümüne yollanır.

Dönüştürme İşlemi; baskı, delme, katlama ve yapıştırırmadan oluşarak oluklu mukavva ambalaj elde edilen son işlemdir.

Müşterinin isteklerine ve paketleme tipine uygun olarak farklı işlemler yapılabilir. “normal yarıklı ambalaj” ve “delikli kesim” iki temel kategoridir. Delikli kesim hassas kesme işlemi gerektiren daha karmaşık bir tasarımdır. Dönüştürme işlemi ambalajın tipine göre değişiklik gösterir (Uysal, 1997).

Ambalajın türü ne olursa olsun üzerine baskı yapmak mümkündür. Oluklu mukavva ambalajın üzerine genellikle kabartmalı baskı (tipo) tekniği ile baskı yapılır. Bu teknik, yüksek hız, yüksek kalite ve mükemmel kalite/fiyat oranına sahiptir.

Baskı, islenme zincirinde veya sonrasında yapılabilir.

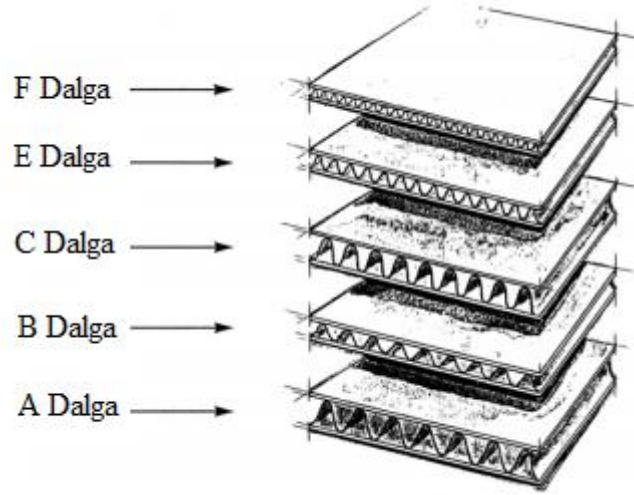
Normal Yarıklı Ambalaj, genellikle tek bir hat üzerinde baskı, yarık açma, kesme, katlama ve yapıştırma yapılarak müşteriye nakledilmek üzere son şeklini alır.

Delikli Kesim Ambalaj, daha değişik ambalaj çeşitleri için delik açıcı ile kesilerek üretilir. Bir silindire monte edilmiş kalıptan olsun kesiciye döner delik açıcı, düz bir zemine monte edilen kalıplı seklene ise düz delik açıcı denir.

Ambalaja dönüştürme işlemi tamamlandığında müşteriye sevk edilecek hale gelir (Önen, 2002; Bildik, 2010).

1.5. Oluklu Mukavva’ da Dalga Cinsleri

Oluklu mukavva, ondüle edilmiş kâğıdın, iki düz tabaka arasına yapıştırılması ile oluşur. Oluklu mukavvanın omurgasını meydana getiren oluklar; düşeyde bakıldığında kolonlara; yatayda ise bir açıklığı geçmenin en basit ve güvenli yolu olan kemerlere benzerler (Şekil 11). Bu güçlü strüktüre karşın oluklu mukavvalar, her yönde kolayca kesilip katlanabilir.



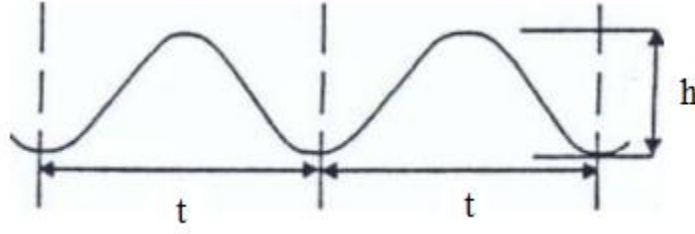
Şekil 11. Oluklu mukavva dalga cinsleri

Bir adet ondüle tabakasına ve bir adet liner katına sahip oluklu mukavvaya tek yüzlü oluklu mukavva, bir ondüle tabakaya ve iki adet liner tabakasına sahip oluklu mukavvaya tek dalga oluklu mukavva, iki adet ondüle tabakasına ve üç adet liner'e sahip oluklu mukavvaya çift dalga oluklu mukavva (dopel), üç adet ondüle tabakasına ve dört adet liner tabakasına sahip oluklu mukavvaya ise üç dalga oluklu mukavva (triple) denilmektedir.

Oluklara dik olan kesitte görülen ondüle, şekli nedeniyle dalga adıyla tanımlanır ve yüksekliğine, boyuna, metredeki sayısına göre sınıflandırılır (Tablo 7). Dalga şekli, oluklu mukavvanın fluting tabakasında liner'e oranla daha fazla kâğıt kullanılmasına neden olur. Ondüle genişliği t , ondüle yüksekliği h ile gösterilir (Şekil 12) (Tuncer, 2010).

Tablo 7. Oluklu mukavva özellikleri ve dalga (Flute) cinsleri (Tuncer,2010).

Ondüle Cinsi	Kısa Gösterilişi	Ondüle Genişliği (t)	Ondüle Yüksekliği (h)	Metredeki Oluk Sayısı
İri Dalga	A (Flute)	8.5-8.9 mm	4.5 - 4.8 mm	104 - 125
İnce Dalga	B (Flute)	5.7 - 6.3 mm	2.1 - 3.2 mm	150-185
Orta Dalga	C (Flute)	7.2 - 7.4 mm	3.5 - 3.7 mm	120-145
İri Dalganın Üstü	D (Flute)	12.1 -21.6 mm	6.0 -10.0 mm	90-103
Mikro Dalga	E (Flute)	3.2 - 4.0 mm	1.1 -1.8 mm	275- 320
Süper Mikro Dalga	F (Flute)	2.38 mm	0.75 mm	420
Süper İri Dalga	K (Flute)	12.40 mm	5.6 - 8.5 mm	81



Şekil 12. Ondüle cinslerinin sınıflandırma ölçüleri (Tuncer,2010).

1.5.1. İri Dalga (A)

Oluk yüksekliğine bağlı olarak kalın duvarlı olması, düşeydeki yükleri çok iyi taşımasını yatayda ise kolay ezilebildiği için çok iyi yastıklama yapmasını sağlar. Yüzey ezilmeye zayıf olan bu cins, dalga aralığının fazla olması nedeniyle düzgün baskı yüzeyi vermez. A dalga çift dalga kombinasyonlarında iç yüzde kullanılır. Bu şekilde içerideki ürüne gelen darbeler absorbe edilir. Başlangıçta ülkemizde çok yaygın kullanımı olan A dalga, yerini kâğıt kullanımı açısından daha ekonomik olan daha iyi baskı yüzeyi veren C dalga'ya bırakmaktadır (Uysal,1997).

1.5.2. İnce Dalga (B)

Oluk yüksekliklerinin ve dalga aralıklarının az olması nedeni ile yüzey ezilmesine karşın diğerlerinden daha dayanıklı olan B dalga diğerlerine göre baskıya daha uygun bir yüzeye sahiptir. Her çeşit ürünün özellikle kendisi de taşıyıcı olan ürünlerin ambalajında kalıplı kutuların üretiminde yaygın olarak kullanılır. İnce dalgada bir metredeki oluk sayısı 153- 181, oluk yüksekliği ise 2,2mm – 3,0 mm arasında değişmektedir (Uysal,1997).

1.5.3. Orta Dalga (C)

A ve B dalgadan sonra ortaya çıkan ve her ikisinin de iyi özelliklerini taşıyan bu dalga cinsi iyi taşıyıcıdır ve baskıda iyi sonuç verir. Bu cins, zamanla A dalganın yerini almaya başlamıştır. Bir metredeki oluk sayısı 125- 147, oluk yüksekliği ise 3,2 mm - 4,0 mm arasında değişir (Uysal,1997).

1.5.4. Mikro Dalga (E)

Metredeki oluk sayısının fazla olması nedeniyle, mükemmel yüzey ezilme dayanımı olan E Dalga, baskıda, tüm diğer dalga cinslerine göre en iyi sonucu verir. Bu özellikleri ve hafifliği nedeniyle, karton ambalajların yerine başarılı bir şekilde kullanılabilir. Dayanaksız tüketim malları ve hediye ambalajlarda kullanılır. Kutu yapımına uygun değildir. E dalga, bir diğer dalga ile birleştiğinde, kusursuz ambalajlar oluştururlar, kendi başına taşıma ambalajı olarak kullanılmaz. E dalga aynı zamanda, ofset baskılı kartona lamine edilerek, tüketici ambalajı olarak kullanılır (Uysal,1997).

1.5.5. Süper Mikro Dalga (F)

Kullanıldığı yerler genellikle ince kâğıt (çikolata ve bisküvi kutuları içerisinde) kullanılmaktadır. Ayrıca özel tasarım kutularda da çeşitli kullanımı sayesinde mükemmel sonuçlar vermektedir (Uysal,1997).

1.5.6. Mikro Dalga Doppel EE

Oluklu hattında iki adet mikro dalga makinesinin çalışmasıyla üretilir. Bir metredeki oluk sayısı 275- 310 arasında değişir. Dalga yüksekliği ise yaklaşık 2,3 mm ile 3,3 mm arasında değişir (URL-2, 2012).

1.5.7. Mikro Dalga Doppel EB

Oluklu hattında bir adet mikro ve bir adet ince dalga makinenin çalışmasından meydana gelen dubleks (çift)dalga olarak üretilir. Bir metredeki oluk sayısı 150- 184 arasında değişir. Dalga yüksekliği ise 4,2mm ile 5,8 mm olarak değişir (URL-2, 2012).

1.5.8. İri Dalga Doppel BC

Oluklu hattında bir adet ince ve bir adet iri dalga makinenin çalışmasından meydana gelen dubleks (çift) dalga olarak üretilir Bir metredeki oluk sayısı 120- 145 arasında değişir. Dalga yüksekliği ise yaklaşık 7 mm ile 7,4 mm arasında değişir (URL-5, 2012).

1.6. Oluklu Mukavva Tabaka Tipleri

Oluklu tabakası, oluklu mukavvanın dış tabakaları arasında kalan ve bu tabakalara bir yapıştırıcı ile bağlanan oluklandırılmış tabakadır. Oluklu mukavva kutu üretiminde dört tip oluklu mukavva tabaka kullanılıyor (URL-5, 2012).

1.6.1. Tek Yüzlü Oluklu Mukavva

Tek yüzlü oluklu mukavva, bir oluklu tabakanın yalnız bir yüzünün düz tabaka ile kaplanmasıyla meydana gelen tabakadır. Bu malzeme, sargılama, sıkıştırma, ya da yastıklama amacıyla kullanılır, kutu yapımında kullanılmaz (URL-6, 2012).

1.6.2. Tek Dalgalı Oluklu Mukavva

Tek dalgalı oluklu mukavva, bir oluklu tabakanın her iki yüzünün düz tabaka ile kaplanmasıyla meydana gelen oluklu mukavvadır. İç, dış ve oluklu tabakası olmak üzere üç kat kâğıttan oluşur. Hafif ürünler için uygundur (URL-6, 2012).

1.6.3. Çift Dalgalı Oluklu Mukavva

Çift dalgalı oluklu mukavva, düz bir tabakanın alt ve üst yüzeylerine yapıştırılmış oluklu tabakaların alt ve üst yüzeylerinin düz tabaka ile kaplanmasıyla meydana gelen oluklu mukavvadır. A+B, A+C, B+E, B+C, gibi ikili kombinasyonla üretilir. Güçlü olmaları nedeniyle büyük yük taşıyabilir, üst üste istiflenmeye çok uygundur, teleskopik kutu yapımında ya da dökme ambalajı olarak kullanılır. Özellikle ihracat kutularında ve ağır yük taşıyan kutularda kullanılır (URL-6, 2012).

1.6.4. Üç Dalga Oluklu Mukavva

Üç dalgalı oluklu mukavva aralarındaki iki düz tabakaya yapıştırılmış üç oluklu tabakanın altının ve üstünün düz tabaka ile kaplanmasıyla meydana gelen oluklu mukavva'dır. A+B+E, B+A+C gibi kombinasyonlarla üretilir. Hacimli ve çok ağır ürünlerin taşınmasında kullanılıyor (URL-6, 2012).

1.7. Oluklu Mukavva Standartları

Oluklu mukavvalara uygulanan testlerin standartları da kâğıtlarda olduğu gibi ISO, Amerika Birleşik Devletlerinde TAPPI, Avrupa'da FEFCO, ülkemizde ise TSE tarafından hazırlanmış ve yürürlüğe konulmuştur (Tablo 8). TS 1119 nolu oluklu mukavva standardı ise 1972 yılında hazırlanmış, 1989 yılında revize edilerek tekrar yayınlanmıştır (Uysal, 1997). Oluklu mukavvaya uygulanan bazı test metodları Tablo 8'de sunulmuştur.

Tablo 8. Oluklu mukavva standartları (Önen, 2002).

Test Türü	ISO-TAPPI No	FEFCO No	TSE No
Gramaj	ISO 536	FEFCO No 2	TS 8310
Kalınlık	ISO 3034	FEFCO No 3	
ECT (Kenar Ezilme Testi)	ISO 3037 TAPPI T 811/T 823	FEFCO No 8	TS 6010
FCT (Yüzey Ezilme Testi)	ISO 3035 TAPPI T 808/T 825	FEFCO No 6	TS 6009
BST (Patlama Dayanımı Testi)	ISO 2759 TAPPI T 810	FEFCO No 4	TS 3123
PET (Delinme Dayanımı Testi)	ISO 3036 TAPPI T 803	FEFCO No 5	TS 6719
COBB (Suya Karşı Mukavemet)	ISO 535 TAPPI T 492/T 819	FEFCO No 7	TS 609
PAT (Yapışma Dayanımı)	TAPPI T 821	FEFCO No 11	
Bending Stiffness (Bükülme Direnci)	ISO 2493 TAPPI T 820		TS 3428

1.8. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırma

Oksijenle lignin uzaklaştırma işlemi, ağartılmamış hamurdaki lignin fraksiyonlarının alkali ortamda oksijen ile %35-50 oranında uzaklaştırılmasıdır (Dence and Reeve, 1996). Bu işlemde teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, ilk denendiği 1867 yılından bu zamana çok fazla ilerleme kaydedilmiştir. Çevreye verdiği zarar diğer yöntemlere göre daha azdır ve verimi yüksektir. Prosesinde fazla donanım içerdiği için kurulum maliyeti yüksektir (Gullichsen ve Paulapuro,1999).

Lignin, yüksek ışık emme özelliğine sahip olması nedeniyle kâğıt hamuru rengine etki eden ana faktördür. Ağartma sırasında, hamurdan lignin uzaklaştırılarak ya da miktarı azaltılarak hamur ağartılır. Ağartma işlemi sırasında kullanılan kimyasal maddelerin çevreye verdiği zarar kâğıt endüstrisi için önemli bir sorundur. Ağartmada ki asıl amaç; ligninin en az kimyasal kullanılarak uzaklaştırılması ve bu işlem sırasında doğaya en az zararın verilmesidir. Oksijenle yapılan ağartma, kullanılan kimyasal madde yükünün az olması ve geri dönüşüm sisteminin iyi olması nedeniyle diğer yöntemlere göre çevreye daha az zararlıdır (Gullichsen ve Paulapuro,1999).

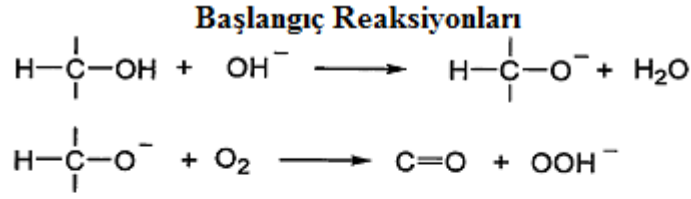
1.8.1. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırmanın Gelişim Süreci

Alkali ortamda oksijenle lignin uzaklaştırma fikri çok eskilere dayanmaktadır. İlk olarak 1867 yılında Joy ve Campbell tarafından, karıştırılan hamur içerisine ısıtılan hava akımı verilerek denenmiş ve patenti alınmıştır. Daha sonra 1915 yılında Mueller, basınçlı işlem ve alkali eklenmesini önererek oksijenle lignin uzaklaştırmanın gelişimine önemli katkıda bulunmuştur. Nikitin ve Akim 1950 li yıllarda oksijenle lignin uzaklaştırma ve viskozite kontrolü ile ilgili makaleler yayınlamışlardır. Yapılan çalışmalara rağmen selülozun oksidasyona uğraması, hamur viskozite ve dirençlerinin düşmesi nedeniyle oksijenle lignin uzaklaştırma endüstriyel olarak 1970 yılına kadar kullanılmamıştır. Bu yılda Robert ve arkadaşlarının oksijenle lignin uzaklaştırma sistemine az miktarda magnezyum tuzları ekleyerek polisakkaritlerin bozunmasını önlemeleriyle ve kuvvetli karıştırıcıların kullanılarak oksijenin sudaki düşük çözünürlüğünün giderilmesiyle oksijenle lignin uzaklaştırma ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. (Gullichsen ve Paulapuro, 1999).

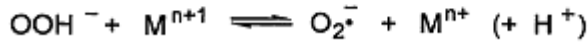
1.8.2. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırmanın Kimyası

Oksijenle lignin uzaklaştırma sırasında lignin ve karbohidratlardan ortaya çıkan ve organik bileşikleri içeren radikal zincir reaksiyonları oluşur. Bu reaksiyonlar; başlangıç, yayılma ve sonlanma reaksiyonları biçiminde üç adımda tanımlanır (Şekil 13).

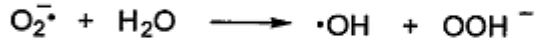
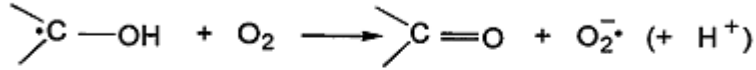
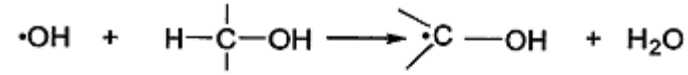
Oksijen zayıf bir oksidasyon ajanıdır ve tek başına ligninin uzaklaştırılması sırasında etkisizdir. Bu yüzden sıcaklık veya reaktif bir madde kullanılarak yükseltgenmesi gerekir. Oksijen ağartmasında artakalan lignindeki serbest fenolik hidroksil gruplarını iyonize etmek için gerekli alkali şartlar sağlanarak, madde harekete geçirilmelidir. Bununla birlikte ortaya çıkan anyonik yan gruplar elektronca zenginleşir ve oksijen tarafından etkilenir. Böylece bir elektron, süperoksit anyonu ve bir fenoksi radikalini oluşturmak üzere açığa çıkarılır ve böylece başlangıç reaksiyonu gerçekleşir. Ayrıca iyonize olmamış bir fenolik grup veya aynı organik radikal veren diğer fonksiyonel gruptan bir hidrojen atomu çıkarmaktır. Ana zincir reaksiyonu bir peroksi radikali oluşturmak için oksijen ve bir organik radikal oluşturmak üzere bir hidrojen atomu açığa çıkabilir. Zincir reaksiyon ortamında oluşan ürünlerin birleşmesiyle sonlanmaktadır. (Dence and Reeve, 1996; Peşman, 2005).



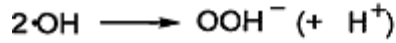
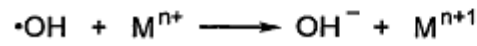
Yayıma Reaksiyonları



Degradasyon



Sonlanma Reaksiyonları



Şekil 13. Oksijenle lignin uzaklaştırmada karbohidrat degradasyon mekanizması (Humprey,1997).

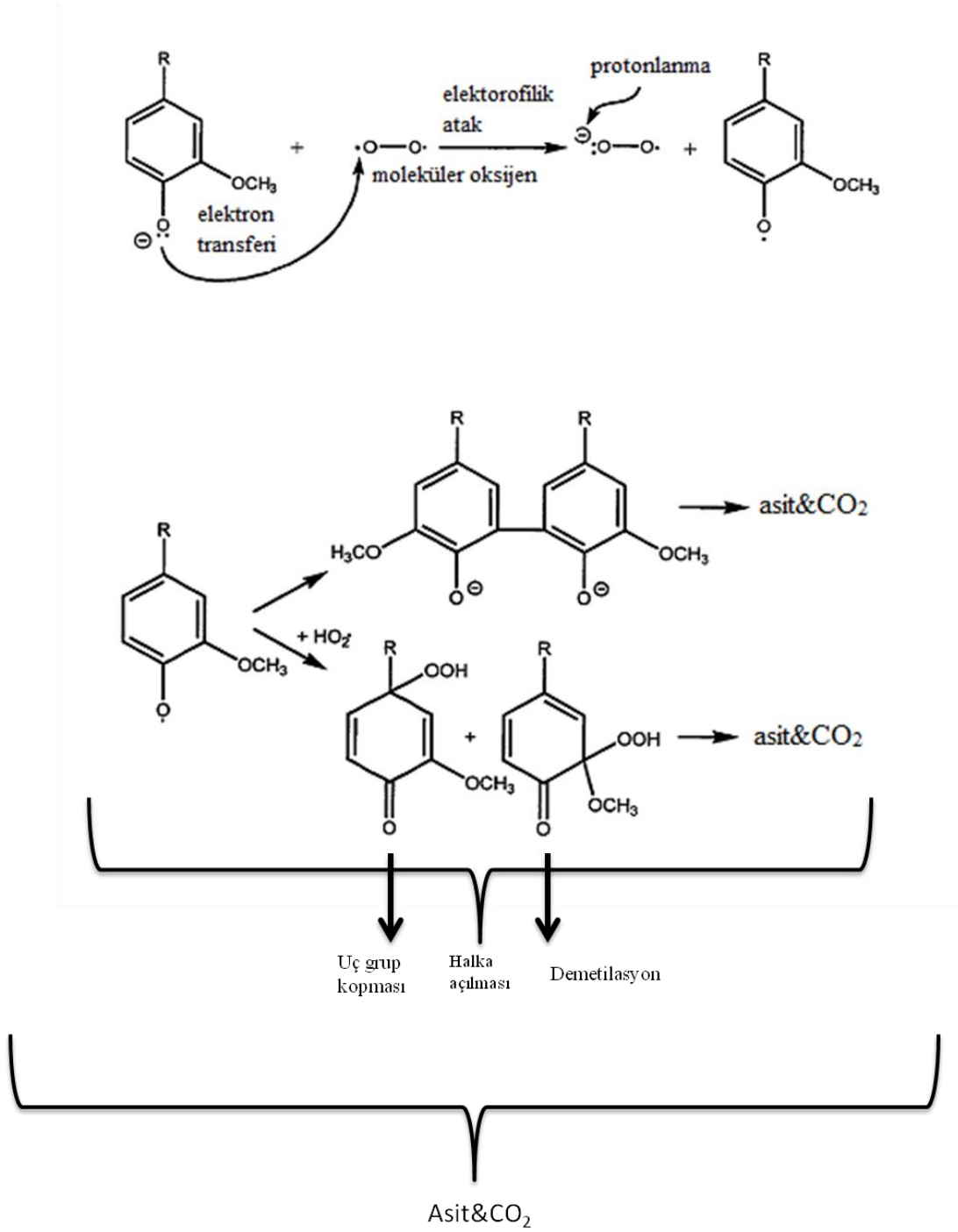
Manganez, demir ve bakır gibi geçiş metalleri peroksit ayrışması için katalizör olarak rol oynar. Bu katalitik bozulma, hidroksil radikallerinin selüloza zarar vermesiyle sonuçlanır. Sonuçta geçiş metallerinin kontrolü, oksijenle lignin uzaklaştırılmasında seçicilik için önem teşkil eder (Dence and Reeve, 1996).

1.8.2.1. Lignin Reaksiyonları

Lignin reaksiyonları daha çok serbest fenolik hidroksil grupları aracılığıyla gerçekleşir. Alkali ilave edilerek iyonlaşma gerçekleştirildiğinde, fenolik hidroksil grupları oransal olarak zayıf şekilde oksitlenmiş moleküler oksijenle başlangıç reaksiyonları için ihtiyaç duyulan yüksek elektron yoğunluğu sağlanır. Bu durum iyi bir kalıntı lignin

uzaklaştırma yapmak için güçlü bir alkali ortama ihtiyaç duyulduğunu gösterir (Gullichsen ve Paulapuro,1999).

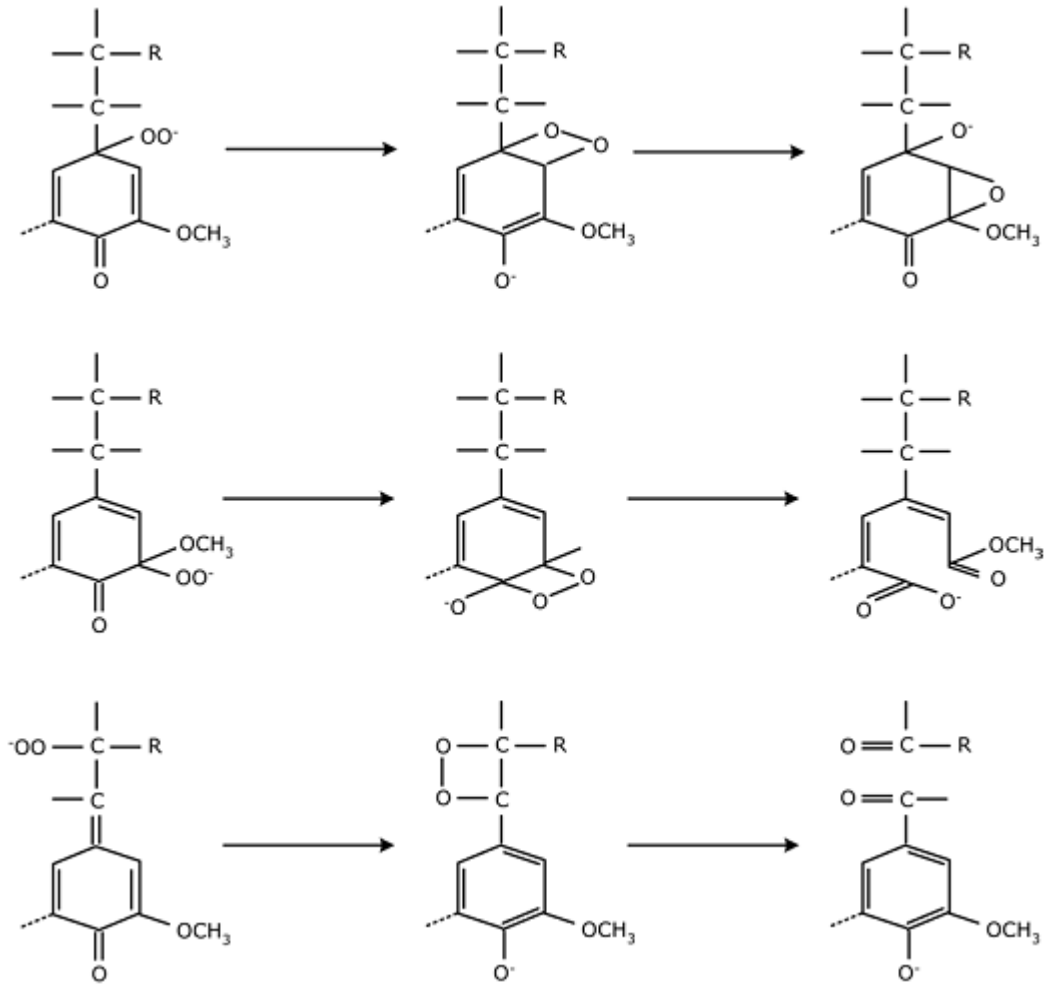
İlk kademe, bir elektron kaybederek uygun bir alıcıya iyonlanmış fenil grubunu bir fenoksi radikaline dönüştürmekle başlar (Şekil 14). Bu dönüşümdeki alıcı moleküler oksijen olabildiği gibi mevcut olan diğer radikaller de olabilir. Sonuçta elde edilen fenoksi radikalleri; fenolik oksijende, aromatik halkadaki birçok karbon atomundan birinde ya da yan zincirde ki β -karbon atomunda şekil olarak tek bir elektronun var olduğu hibrit yapılarıdır. Bu pozisyonların hepsi reaksiyonun ileriki aşaması için potansiyel bir reaksiyon alanı oluşumunu sağlar. Bununla birlikte bu gelecek aşama hidroperoksida dönüşümü ifade eder. Moleküler oksijen, süperoksit veya hidroperoksi diğer radikallerdir. (Dence and Reeve, 1996)



Şekil 14. Lignin reaksiyonları (Turoski,1995).

Alkali ortamdaki oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırma sürecinde, hidroperoksit ara ürün oluşumu bir anyon olarak ortaya çıkar. Oluşan bu anyon, lignin molekülünün herhangi bir noktasında nükleofilik reaksiyona neden olabilir. Hidroperoksi grubunun gelişimine bağlı olarak bu bölgelerde kinonmetidin karbonil grubu, bununla bağlanmış

olan bir halka karbonu veya komşu yan zincir karbonu oluşabilir. Şekil 15’te gösterilmiş olan bu reaksiyonlarda oksiran, mekanik asit ve karbonil yapıları oluşumu gözlenebilir. Son oluşumda iki lignin monomerik bağını birleştiren bir bağın kopmasıyla lignin parçalanır. Diğer oluşumlar polar karakter kazandıran hidrofilik grupların girişine karşılık gelir. Reaksiyon türlerinin ikisi birden alkali ortamda beklenen lignin çözünürlüğünün artışı açıklar (Dence and Reeve, 1996;Doğan,2004).

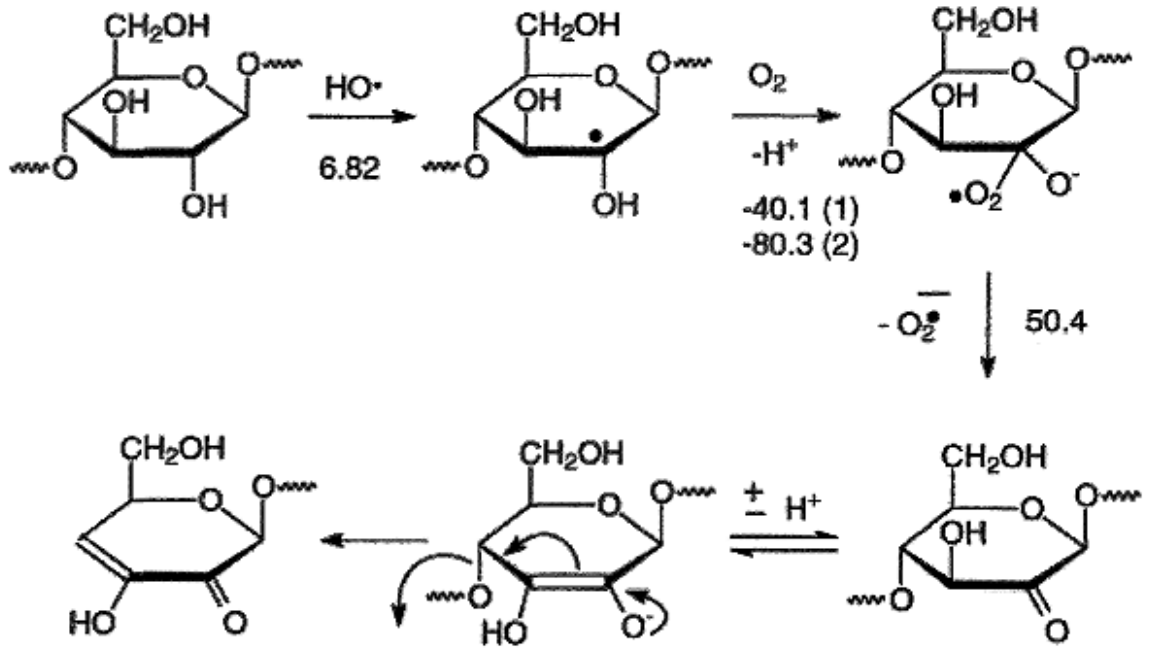


Şekil 15. Hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları

1.8.2.2. Karbohidrat Reaksiyonları

Karbohidrat yapıları alkalele oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırma sırasında ağartma kimyasallarından daha çok zarar görür. Oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırma sırasında kalıntı lignin çözünene kadar karbohidrat yapılarına verilen hasar artış gösterir ve reaksiyon sonlanana kadar devam eder. Selülozun degrade olduğu reaksiyonlar; halka açılma reaksiyonları ve soyulma reaksiyonlarıdır. Halka açılma reaksiyonları soyulma reaksiyonlarına nazaran daha baskındır (Gullichsen ve Paulapuro,1999).

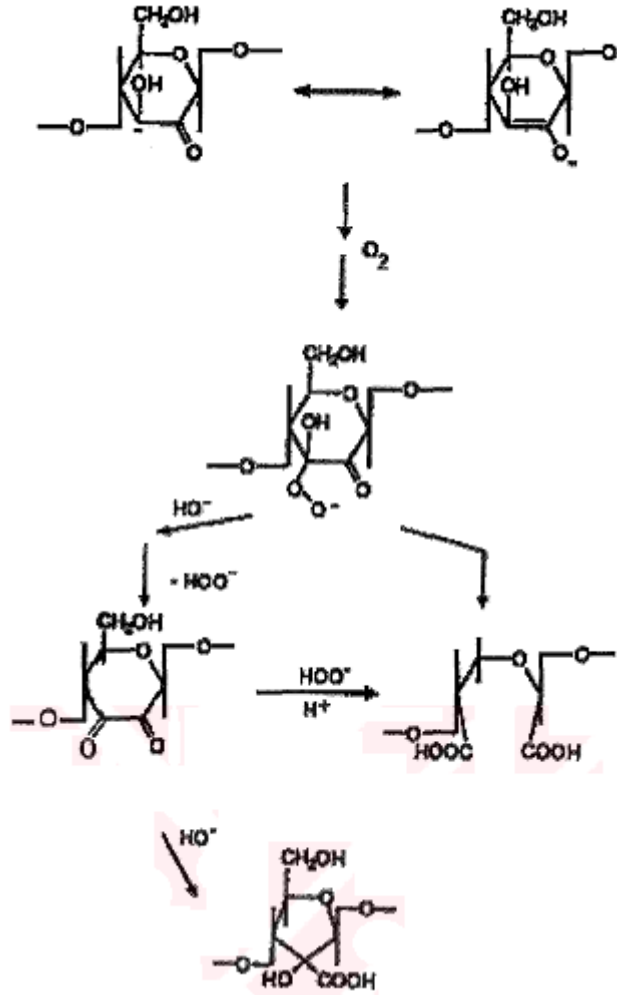
Ağartılmamış hamurlarda bulunan demir, manganez ve bakır gibi geçiş metalleri selüloz zincirinde parçalanmalara neden olur. Bunlar hidroksil radikalleri gibi oksijen esaslı radikallerin ve reaktiflerin oluşumunu katalize eder ve selüloz zincirinde kopmalara neden olur(Şekil 16). Selüloz zincirinde ki bu kopmalar hamur viskozitesinin düşmesine neden olur ve bununla birlikte hamurun direnç özellikleri azalır.



Şekil 16. Selüloz zincirin oksidasyonu ve ayrılması

Şekil 16'da gösterildiği gibi zincir parçalanma reaksiyonunda başlangıç evresi bir hidroksil grubuna bir karbonil grubunun oksitlenmesini göstermektedir (Dence and Reeve, 1996).

Bu şekilde elde edilen karbonili içeren birimin iyonize olmuş enol formu, bir β eliminasyon reaksiyonu oluşturur ve böylece glikozidik bağlar kopar. Başlangıçta oluşan bu karbonil yapılar bazen selüloz zincirin kopmasıyla sonuçlanmayabilir. Bunu yerine oksijenin, iyonize olmuş keto formlarına hücum etmesi ile siklik karboksilik asit ya da iki karboksilik asit grubu içeren açık bir zincir yapısı oluşur. Bu tip reaksiyonlarda zincir kopması gözlenmesi Şekil 17'de reaksiyon gösterilmiştir. Geçiş metalleri ayrılma reaksiyonlarını artırır ve polimerleşmenin düşmesine neden olur (Dence and Reeve, 1996).

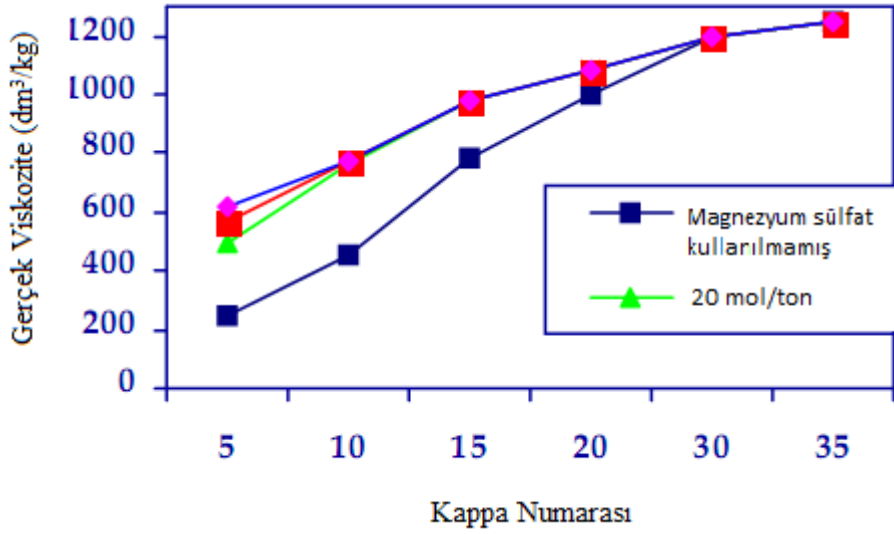


Şekil 17. Zincirin kopmasına yol açmayan karbohidrat reaksiyonları

1.8.3. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırmada Seçicilik

Oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırmada seçicilik; lignin üzerine olan etkinin karbohidrat üzerine olan etkiye oranı olarak açıklanabilir. Seçicilik, lignin uzaklaştırmasına uğrayan hamur türü (dolayısıyla odun türü) ne bağlıdır.

Geçiş metalleri organik bileşiklerden kâğıt hamuruna geçer ve karbohidrat bozulmasını başlatır. Geçiş metallerinin kötü etkileri, asit ön işlem uygulanarak hamurdan uzaklaştırılmalarıyla azaltılır. Geçiş metallerinin olumsuz etkilerini önlemek ve karbohidrat bozulmasını önlemek için kullanılan ikinci bir yol ise; koruyucu bazı bileşikler eklemektir. Robert ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar sonucunda magnezyum iyonu en uygun ve ekonomik koruyucudur (Şekil 18). Magnezyum sülfat(heptahidrat); oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırma sırasında az miktarda (% 0,05 - 0,1) hamura katılır. (Gullichsen ve Paulapuro,1999).



Şekil 18. Magnezyum iyonunun seçiciliğe olan etkisi.

Şekilde görüldüğü üzere hamurun kappa numarası çok düşük seviyelere düşürülmedikçe seçicilik sabit kalmaktadır. Seçicilik genellikle ligninin %50 si bozulana kadar hemen hemen sabit kalmaktadır (Ragauskas, 2012).

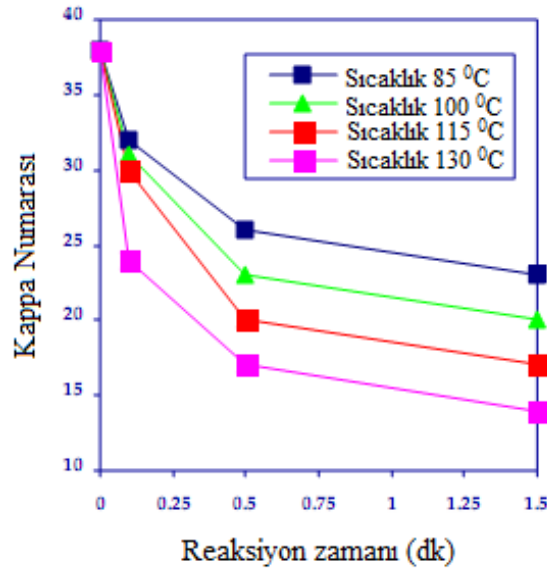
Oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırılmasında, seçicilik ile ilgili yapılan çalışmalarda ligninde meydana gelen reaksiyon hızlarının karbohidratta meydana gelen reaksiyon hızlarının 5-6 katı kadardır (Peşman,2005). Hidrojen peroksit oksijenle lignin uzaklaştırma

işlemine ilave edildiği zaman seçiciliği olumlu yönde etkilemektedir. Oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırmada hamur, siyah çözeltiden yeterince arındırılmazsa seçicilik olumsuz etkilenir. (Dence and Reeve, 1996; Ragauskas, 2012).

1.8.4. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırmada Proses Değişkenleri

1.8.4.1. Süre ve Sıcaklık

Oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırma işleminde sabit alkali konsantrasyonunda kappa numarasındaki düşüş iki aşamalı olarak gerçekleşir. Reaksiyonun başında hızlı bir düşme gerçekleşir daha sonra ki safhada ise yavaş bir azalma gösterir. Şekil 19' da gösterilmiştir (Ragauskas, 2012).

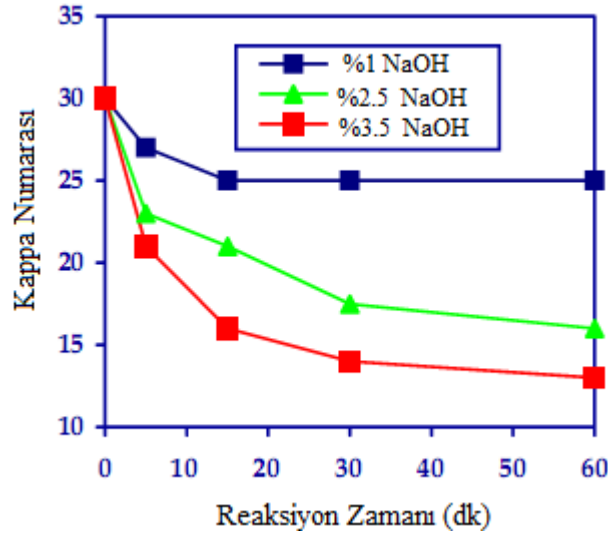


Şekil 19. Oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırmada sıcaklığın etkisi.

Şekilde gösterildiği gibi sıcaklık arttırıldığında kalıntı ligninin uzaklaştırılmasının hızlandığı gözlenmektedir, alkalinin tükendiği noktaya 130 °C de, 85 °C den çok daha hızlı bir şekilde ulaşılmaktadır (Ragauskas, 2012).

1.8.4.2. Alkali Oranı

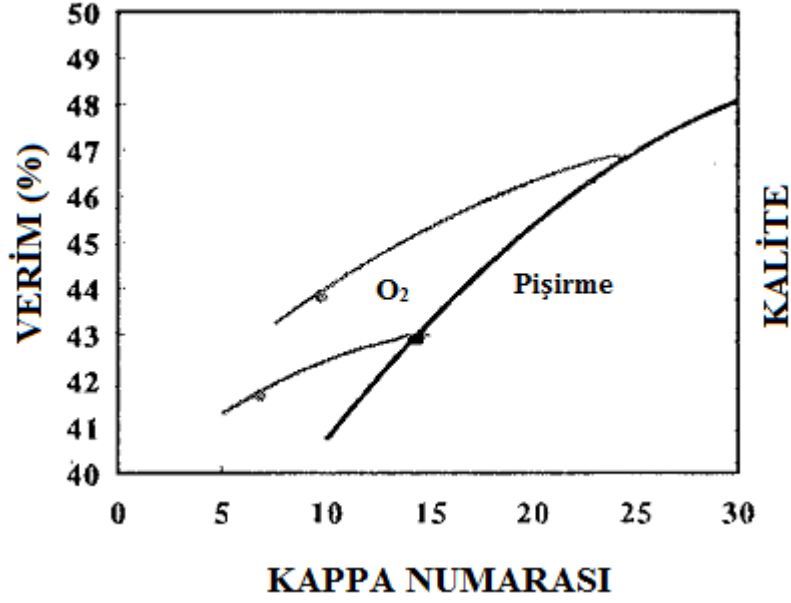
Oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırma işleminde alkali konsantrasyonunun artırılması, kapa numarasında düşüş ve hem kalıntı lignin uzaklaştırılması hem de selüloz bozunmasında hızlı bir artış ile sonuçlanır. Şekil 20' de %7 oksijen, 110 °C ,%25 konsantrasyon ve sabit basınç altında süre, alkali oranı ve konsantrasyonun kapa numarasına olan etkisi ve Şekil 27'de aynı sabit şartlarda süre, alkali oranı ve konsantrasyonun kapa numarası üzerine etkisi gösterilmiştir (Gullichsen ve Paulapuro,1999; Dence and Reeve, 1996).



Şekil 20. Alkali oranı konsantrasyonunun viskozite üzerine etkisi.

1.8.5. Oksijenle Kalıntı Lignin Uzaklaştırılmasında Kalite

Oksijenle lignin uzaklaştırılmasında, kalıntı lignin uzaklaştırma oranı %50 nin altında kalırsa hamur kalitesinde olumsuzluklar ciddi şekilde gözlemlenir (Şekil 21). Oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırılmasında düşük kapa numaralarına ulaşılır. Sağlık özellikleri düşünüldüğünde oksijenle lignin uzaklaştırılmasına uğratılmış hamurlar oksijenle lignin uzaklaştırılmasına uğratılmamış diğer bir ifadeyle ağartılmamış hamurların sahip olduğu eşdeğer özelliklere sahiptirler. Oksijenle kalıntı lignin uzaklaştırma işleminde hamurun temizliği, reçine içeriği, parlaklık stabilitesi ve ağartılabilirlik gibi özellikler açısından nötr ya da biraz pozitif olarak gösterilebilir (Gullichsen ve Paulapuro,1999).



Şekil 21. Kappa numarası, verim ve hamur kalitesi ilişkisi

1.8.6. Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sistem ve Donanımları

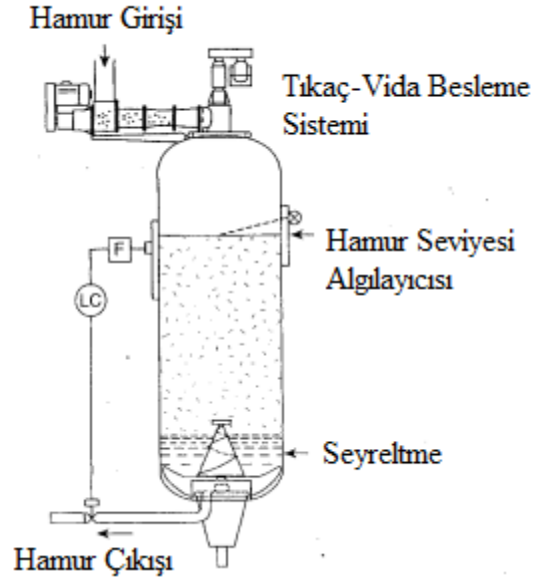
Oksijenle lignin uzaklaştırma sistemleri; yüksek kesafetle çalıştırılan sistemler ve orta kesafetle çalıştırılan sistemler olmak üzere iki çeşittir. Yüksek kesafetle çalıştırılan sistemler, oksijenle lignin uzaklaştırma sisteminin ticarileştiği ilk 15 yıl orta kesafetteki sistemlere göre daha çok kullanılmıştır. Şu anda kurulmuş bulunan sistemlerin çoğu orta kesafetteki sistemlerdir. İki sisteminde işlem verileri Tablo 9' da verilmiştir (Gullichsen ve Paulapuro 1999).

Tablo 9. İğne yapraklı ağaçtan elde edilmiş kraft hamurunun oksijenle lignin uzaklaştırma işlem verileri

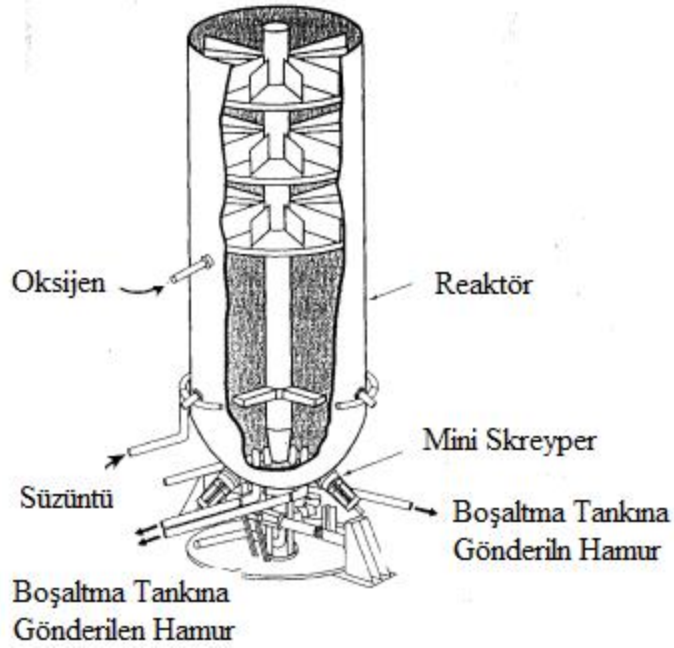
	Orta kesafet	Yüksek kesafet
Kesafet, %	10-14	25-30
Reaksiyon süresi, dakika	50-60	30
İlk Sıcaklık, °C	85-105	100-115
Giriş Basıncı, kPa	700-800	400-600
Çıkış Basıncı, kPa	450-550	400-600
Lignin Uzaklaştırma, %	40-50	45-55
Düşük Basıncılı Buhar Konsantrasyonu, kg/t	40-100	30-50
Orta Basıncılı Buhar Konsantrasyonu, kg/t	40-150	70-150
Güç Tüketimi, kwh/t	35-45	40-50
Alkali Tüketimi, kg/t	18-28	18-25
Oksijen Tüketimi, kg/t	20-24	15-24

1.8.6.1. Yüksek Kesafette Çalıştırılan Sistemler

Üç fazda gerçekleşen ve seçiciliğin kaybına da neden olan kütle transferi problemini çözenin bir yolu; serbest sıvı fazının çoğunun ortadan kaldırılmasıdır. Bu faz büyük bir gaz-sıvı ara yüzey bölgesi sağlayan iki aşamalı etkiye sahiptir ve oksijenin liflere ulaşmak için difüze olması gereken sıvı tabakanın kalınlığı azaltmaktadır. Ayrıca hem reaktördeki potansiyel olarak okside edilebilir çözülmüş organik materyalin geri dönüş miktarının azaltmakta hem de ortamın reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmasını kolaylaştırmaktadır. Yüksek yoğunluklu sistem reaktörü ve reaktör alt kısmı Şekil 22 ve Şekil 23’de verilmiştir (Gullichsen ve Paulapuro,1999).



Şekil 22. Yüksek kesafette çalıştırılan oksijenle lignin uzaklaştırma reaktörü

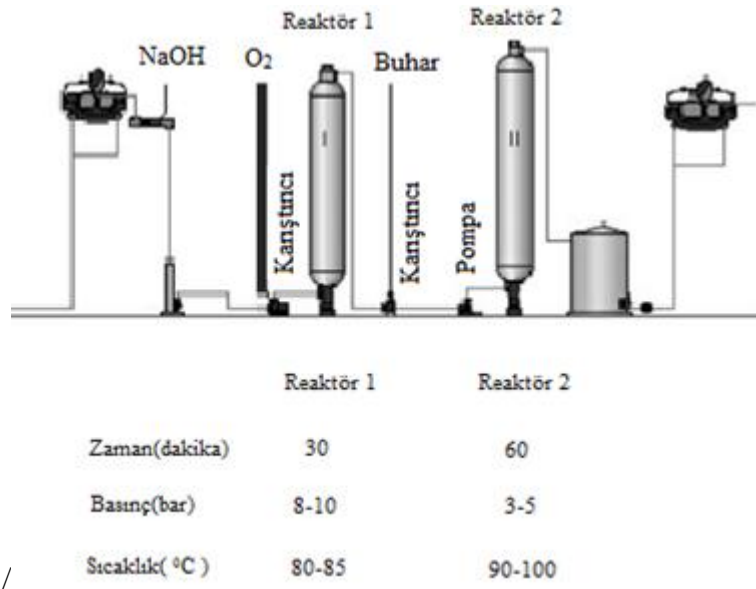


Şekil 23. Yüksek kesafette çalıştırılan reaktörün alt kısmı

1.8.6.2. Orta Kesafette Çalıştırılan Sistemler

Orta kesafette çalıştırılan sistemler ilk kullanılmaya başlandığında hamur kesafeti ve oksijen uygun bir şekilde karıştırılmıyorken daha sonra yüksek makaslama kuvvetine sahip karıştırıcıların sisteme eklenmesiyle, oksijenin etkili biçimde hamura karıştırılması sağlanmıştır. Bu iyileştirmelerle birlikte orta yoğunluklu sistemlerin kullanımı artmıştır.

Sistemin üstün yanı oksijen aşamasında özel bir su giderme donanımına ihtiyaç duyulmamasıdır. Orta kesafette oksijenle lignin uzaklaştırma sistemi ve yıkama sistemi Şekil 24’te verilmiştir.



Şekil 24. Orta kesafette çalıştırılan oksijenle lignin uzaklaştırma sistemi

Sisteminde yıkanan esmer hamur, NaOH, oksitlenmiş beyaz çözelti ile birlikte reaktöre gönderilir. Daha sonra düşük basınçla bir buhar karıştırıcısında ön ısıtmaya tabi tutulur ve bu işlemin ardından bir pompa yardımıyla karıştırıcıya gönderilir. Belli bir reaksiyon süresinin ardından hamur seyreltilir, yıkanır ve elenir daha sonra hamura ikinci bir yıkama işlemi uygulanır (Dence and Reeve, 1996).

Orta kesafette çalıştırılan sistemlerdeki eksikliklerin giderilmesiyle bu sistemler yüksek kesafette çalıştırılan sistemlerin kullanımı azalmıştır. Orta kesafette çalıştırılan sistemlerin avantajları; düşük kurulum maliyeti, orta konsantrasyonlu karıştırma ve pompalama teknolojisi stok akışının kolaylığının daha fazla olması ve daha seçici bir lignin

uzaklaştırma uygulanabilmesidir. Ayrıca yüksek kesafette çalıştırılan sistemlerin kimyasal madde tüketimi daha fazladır (Peşman, 2005).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Araştırma Örneklerinin Temini

Araştırmada kullanılan atık oluklu mukavvalar, Trabzon Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren Çağlar Gıda ve Ambalaj Sanayi Ltd Şti'den temin edilmiştir. Temin edilen oluklu mukavva BE (mikro dopel) dalga cinsine sahiptir. Çalışmaya konu olan atık oluklu mukavva kâğıtlarının alt ve üst tabakası Kraft linerden, ondüle kısmı ise schrenz kâğıdından üretilmiştir.

Atık oluklu mukavvalar öncelikle el yordamıyla parçalara ayrılmış ve iki gün süreyle oda sıcaklığında suda bekletilmiştir. Suda bekletilen örnekler kabaca süzölmüş ve daha sonra yaklaşık 80- 90 °C sıcaklık aralığındaki suda iki saat süre bekletilmiştir. Nişasta uzaklaştırılması amacıyla son işlem olarak tekrar sıcak su ile yıkandıktan sonra örnekler hamur haline getirilmiştir.

Hazırlanan örnekler laboratuvar tipi disintegratörde 10 dakika süre ile açılmış ve 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile yıkanmış ve polietilen poşete konmuştur. Poşette rutubetin dengelenmesi için 24 saatten fazla bekletilmiş ve poşetin ortasından alınan örneklerle son rutubet değeri belirlenmiştir. Son rutubet değerine göre kuru ağırlığı 300 gr olacak şekilde küçük polietilen poşetlere konmuş ve oksijenle lignin uzaklaştırma işlemine hazır hale getirilmiştir.

2.2. Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri

2.2.1. Holoselüloz Tayini (Klorit yöntemi)

5 gr hava kurusu örnek, 160 ml destile su 1,5 gr NaClO₂ ve 10 damla (yaklaşık 0,5ml) buzlu asetik asit ile 250 ml'lik bir erlenmayere konmuş ve 1 saat süre ile 78- 80 °C deki su banyosuna konmuştur. İçine örnek koyulan erlen mayerin ağzı ters çevrilmiş 50 ml'lik bir erlenmayerle kapatılmıştır. Reaksiyon süresince zaman zaman erlen mayer çalkalanarak karıştırılmış ve 1 saat sonra karışıma tekrar 1,5 gr NaClO₂ buzlu asetik asit ilave edilmiştir. Daha sonra bir saat süre ile ısıtılmaya devam edilmiştir. Bu işlem dört defa tekrarlanmıştır.

Klorlama tamamlandıktan sonra süspansiyon bir buz banyosunda derhal soğutulmuş ve bir cam krozeden (orta dereceli) süzölmüştür. Kalıntı önce asetonla daha sonra destile su ile tekrara yıkanıp 103 ± 2 °C ' de kurutulup tartılmıştır. Bu ağırlık başlangıç kuru ağırlığına oranlanarak % holoselüloz miktarı bulunmuştur. Bu işlem her örnek için ayrı ayrı tekrarlanarak yapılmıştır.

2.2.2. Alfa Selüloz Tayini

Önceden holoselüloz tayinine uğratılan örnekten 2 gr alınarak, alfa-selüloz tayininde kullanılmıştır. Örnek behere konduktan sonra üzerine 10 ml %17.5'luk NaOH çözeltisinden tekrar ilave edilip karıştırılmış ve bu işlem 5 dakika arayla iki kez tekrar edilmiştir. Karışım 20 °C deki su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karışıma 33ml destile su ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. 1saat süreyle bekletildikten sonra krozeden su ile süzölmüştür.

Her bir örnek sırayla % 8.3'lük NaOH çözeltisi ve saf suyla yıkandıktan sonra üzerine %10'luk asetik asit dökülerek 3 dakika bekletilmiştir (TAPPI T 203 OS-71). Tekrar saf suyla yıkanıp, etüvde kurutulmuştur. Daha sonra kuru ağırlığın yaş ağırlığına oranı yüzde olarak hesaplanmıştır. Bu işlem her örnek için ayrı ayrı tekrarlanarak yapılmıştır.

2.2.3. Alkol-Benzen Çözünürlüğü

10 gr hava kurusu iki örnek ekstraksiyon balonlarına konmuş, üzerlerine bir hacim %95'lik etil alkol ve 2 hacim benzen eklenerek 150 ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 4 saat süre ile kaynatılmıştır. Isıtıcı, çözücünün saatte 6 devir yapacağı şekilde ayarlanmış ve toplamda 24 devirden fazla olacak şekilde ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir (T 204 Om-88).

Ekstraksiyon balonundan, alkol-benzen veya alkol-toluen çözeltisi buharlaştırıcıda buharlaştırıldıktan sonra, balon ve içindekiler değişmez ağırlığına ulaşınca kadar etüvde tutulmuştur. Daha sonra etüvden alınan örneklerin darası düşüldükten sonra ekstrakte ağırlıkları bulunmuştur.

2.2.4. Lignin Tayini

2 gr alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış hamur ve 40 ml, 10- 15 °C 'deki %72'lik H₂SO₄ 100 ml'lik bir beher içerisinde 2±1 °C'lik su banyosunda iyice ezilerek karıştırılmış ve bu işlem örnekler tamamen çözündürülene kadar devam ettirilmiştir. Tam çözünmenin ardından örnek 20±1°C'deki su banyosuna alınmış ve işlem iki saat süreyle devam ettirilmiştir. Bu iki saat içerisinde örnekler sıkça karıştırılmıştır.

Bu işlemden ayrı bir yerde 2 litrelik erlen mayerin içerisine 1540 ml su ile doldurulmuş ve 1540 ml seviyesi asetatlı kalemle işaretlenmiştir. Daha sonra su boşaltılmıştır.

Beherdeki örnek saf su ile iyice yıkanarak 2 litrelik işaretli erlen içerisine alınmış ve beherler içerisinde hiç örnek kalmayınca kadar yıkama işlemi yapılmıştır. Daha sonra 2 litrelik kap içerisindeki 1540 ml seviyesine tamamlanmış ve 4 saat süreyle kaynatılmıştır. Daha sonra krozeden süzülen örnekler 500 ml sıcak saf su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Daha sonra kuru ağırlığın yaş ağırlığa oranı hesaplanmıştır (Tappi T 222 Om-8). Bu işlem iki örnek için ayrı ayrı tekrarlanarak yapılmıştır.

2.2.5. Selüloz Tayini (Kürschner – Hoffner Yöntemi)

2 gr ekstrakte edilmiş örnek ile 10 ml HNO₃ ve 40 ml C₂H₅OH karışımı 50 ml'lik mezür içerisinde karıştırılmıştır. Elde edilen karışım ve örnek 250 ml'lik balon içerisine dökülmüş ve soğuk su banyosunda soğutucu ile irtibatlandırılarak kaynamaya bırakılmıştır (80 °C'ye kadar ısıtılmıştır). 80 °C'ye ulaşıldıktan sonra 1 saatlik süre başlatılmış ve 1 saatin sonunda örnek 2 nolu krozeden süzülerek sadece çözelti alınmıştır. Daha sonra 50 ml'lik HNO₃ ve C₂H₅OH çözeltisinden tekrar hazırlanarak balona boşaltılmış ve örnek kaymaya bırakılmıştır. Kaynama ile birlikte tekrar 1 saatlik süre başlatılmış ve süre sonunda süzme işlemi tekrarlanmıştır. Bu işlem 3 defa yapıldıktan sonra her örnek en sonunda kendi krozesinden süzülerek sıcak su ile yıkanmıştır. Bu işlem iki örnek için ayrı ayrı tekrarlanarak yapılmıştır.

2.2.6. %1'lik NaOH Çözünürlüğü

200 ml'lik bir erlen içerisine 75 ml %1'lik NaOH ve 10 gr hava kurusu hamur konmuş ve tam bir çözünme sağlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Tam çözünme olduktan sonra behere tekrar 25 ml %1 NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Kabın ağzı cam bir aparatla kapatılmış ve buharlaşan kısmın geri kazanılması sağlanmıştır. Ağzı kapatılan kap 97- 100 °C'deki su banyosunda 1 saat süreyle kaynamaya bırakılmıştır. Hamur bir karıştırıcı yardımıyla 5, 10, 15 ve 25. dakikalarda karıştırılmıştır. 1 saatin sonunda hamur darası alınmış krozeden süzülerek sıcak su ile yıkanmıştır. Daha sonra %10'luk asetik asitten 25 ml ilave edilmiş ve 1dk beklenmiştir. Sonrasında vakum çalıştırılarak ikinci defa 25 ml asetik asit eklenmiş ve sonunda sıcak su ile yıkanmıştır. Bu işlem iki örnek için ayrı ayrı tekrarlanarak yapılmıştır.

2.2.7. Soğuk Su Çözünürlüğü Deneyi

Kontrol hamurundan alınan 2 gr örnek bir behere konularak, üzerine 300 ml saf su ilave edilmiştir. Bu karışım $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ' de 48 saat süreyle sık sık karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda sap örneği krozeden süzülerek, saf suyla yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Daha sonra kuru ağırlığın yaş ağırlığa oranı yüzde olarak hesaplanmıştır. Bu işlem iki örnek için ayrı ayrı tekrarlanarak yapılmıştır.

2.2.8. Sıcak Su Çözünürlüğü

100 ml saf su ile 2 gr örnek, geri soğutucu altında 200 ml'lik bir erlen mayere yerleştirilmiştir. Erlen mayer kaynayan su banyosuna konulup, 3 saat bekletildikten sonra krozeden süzülüş ve sıcak suyla yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur. Daha sonra kuru ağırlığın yaş ağırlığa oranı yüzde olarak hesaplanmıştır. Bu işlem iki örnek için ayrı ayrı tekrarlanarak yapılmıştır.

2.3. Atık Oluklu Mukavva Kağıdından Elde Edilen Kâğıt Hamuruna Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Uygulanmasının Deney Planı

Atık oluklu mukavvadan elde edilen hamura; oksijenle lignin uzaklaştırma, hidrojen peroksit takviyeli lignin uzaklaştırma ve sodyum perkarbonat takviyeli lignin uzaklaştırma uygulanmış ve bu çalışmalardaki deney koşulları Tablo 10'da verilmiştir.

Yapılan bu lignin uzaklaştırma deneylerinin her birinde; tam kuru hamur 300gr, oksijen basıncı 7 bar, sıcaklık 100 °C, süre 60 dakika, Na₂SiO₃ oranı %3, hamur kesafeti %12 ve MgSO₄ oranı %0,5 olarak sabit tutulmuş ve alkali oranları; %2, %4, %6, %8 ve %10 olacak şekilde değiştirilmiştir.

Tablo 10. Oksijenle lignin uzaklaştırma yöntemine ait deney planı

Deney Kodu	Alkali Oranı (%)	Hidrojen Peroksit Oranı (%)	Sodyum Perkarbonat Oranı (%)
O₁	2	-	-
O₂	4	-	-
O₃	6	-	-
O₄	8	-	-
O₅	10	-	-
OP₁	2	3	-
OP₂	4	3	-
OP₃	6	3	-
OP₄	8	3	-
OP₅	10	3	-
OC₁	2	-	3
OC₂	4	-	3
OC₃	6	-	3
OC₄	8	-	3
OC₅	10	-	3
OK₁	-	-	3
OK₂	-	-	5

2.4. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmanın Uygulanmasına Ait Yöntemler

Oksijenle lignin uzaklaştırma, 15 litre kapasiteli 25 kg/cm² basınca dayanıklı, otomatik ısı kontrollü, elektrik ile ısıtılan ve dakikada 2 devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda yapılmıştır. Kazanı doldurma ve boşaltma işlemi el yordamıyla yapılmış ve her bir deney için 300 gr tam kuru hamur örneği kullanılmıştır. Oksijen kazana basınç tahliye vanasından verilmiştir.

Oksijenle lignin uzaklaştırma deneyinden önce ve sonra çözelti pH'ları tek tek ölçülmüş kazandan çıkarılan hamur 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile yıkanarak çözeltinin iyice uzaklaşması sağlanmıştır. Her deney sonrası yıkanan hamurlar rutubet dağılımı eşit olacak şekilde sıkılmış ve ayrı ayrı polietilen poşetlere deney numarası yazılarak konulmuştur. Hamurların rutubeti TAPPI T 264 cm- 97 standardına göre belirlenmiştir.

2.5. Kâğıt Hamurlarının Karakterizasyonu

2.5.1. Verim Tayini

İşlem verimi, oksijenle lignin uzaklaştırmadan sonra kazandan boşaltılan hamurun yıkanmasının ardından elde edilen hamurun tam kuru ağırlığının, kazana giren hamurun tam kuru ağırlığına oranı olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama her deney için ayrı ayrı yapılmıştır.

2.5.2. Kappa Numarası Tayini

Kappa numarası özel şartlar altında, 1 gram tam kuru kâğıt hamuru tarafından tüketilen 0,1N $KMnO_4$ çözeltisinin ml olarak miktarıdır. Çam odununun sülfat yöntemi ile elde edilmiş kâğıt hamurundan belirlenen kappa numarası ile 0,147 faktörünün çarpılmasıyla elde edilen değer % olarak hamurda kalan klason lignin miktarını verir. Bu nedenle kappa numarası ağartma derecesinin belirlenmesinde, ligninden arındırılmış hamur veriminin bulunmasında ve ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının belirlenmesinde önemli bir faktördür (Bostancı, 1987). Kappa numarası tayini TAPPI T 236 om- 99 standardına göre her hamur için iki defa yapılmıştır.

2.5.3. Viskozite Tayini

Selülozu meydana getiren glikoz birimlerinin sayısına polimerizasyon derecesi denir ve DP ile gösterilir. Hamurun direnç özellikleri ile ilgili bilgi verir. Özellikle kağıdın yırtılması ve kopması ile ilgili direnç değerleri viskozite artışıyla paralel olarak artmaktadır.

Viskozite tayini SCAN-CM 15:88 standardına uygun olarak yapılmış olup Sigma Aldrich marka 0,5 M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra pipet tipi viskoz metre kullanılarak bağıl viskozite bulunmuş ve bulunan bu değer Martin'in formülüne göre düzenlenen tablodan cm^3/gr olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite ile hamurdaki selülozun ortalama DP'si arasında aşağıdaki ilişki vardır;

$$\text{DP}^{0,0905} = 0,75 \times \text{Viskozite}$$

Viskozite tayini her hamur örneği için iki kere tekrarlanmış ve sonuçların ortalaması verilmiştir.

2.5.4. Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Derecesi ve Bağıl Bozunmanın Hesaplanması

Oksijenle lignin uzaklaştırma derecesi; uygulanan işlemler sonrası hamurdan, ligninin ne kadarlık kısmının uzaklaştırıldığı hakkında bilgi veren bir parametredir. Oksijenle lignin uzaklaştırma derecesi aşağıda belirtilen formül yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Oksijenle lignin uzaklaştırma Derecesi} = [(K_a - K_b) / K_a] \times 100$$

Burada;

K_a : Oksijenle lignin uzaklaştırma öncesi kapa numarası

K_b : Oksijenle lignin uzaklaştırma sonrası kapa numarası

Bağıl bozunma; Oksijenle lignin uzaklaştırma sırasında birim kapa numarası azalmasına karşılık gelen viskozite kaybı olup, bir ölçüde Oksijenle lignin uzaklaştırma işleminin seçiciliği hakkında bilgi verir.

Bağıl bozunma formülü;

$$\Delta\eta / \Delta K = (\eta_a - \eta_b) / (K_A - K_b)$$

Burada:

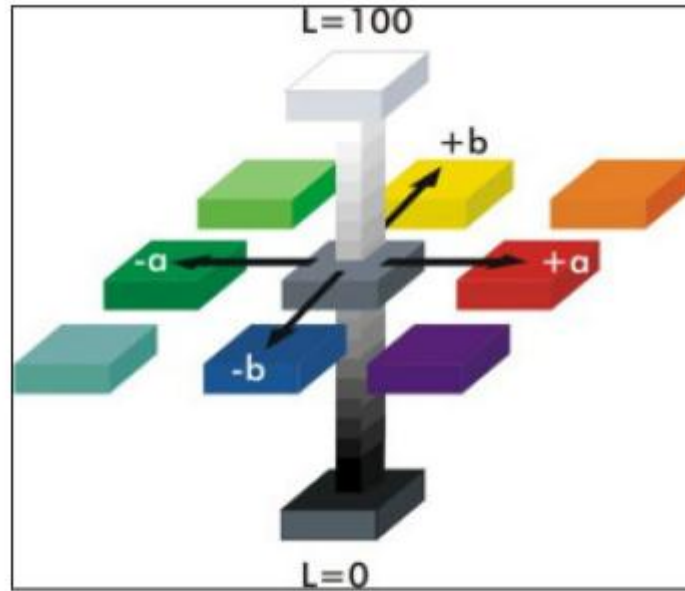
$\Delta\eta$: Oksijenle lignin uzaklaştırma öncesi ve sonrasında belirtilen hamur viskozite farkı ($\eta_a - \eta_b$)

ΔK : Oksijenle lignin uzaklaştırma öncesi ve sonrasındaki belirtilen kappanın farkıdır ($K_A - K_b$) (Gullichsen ve Paulapuro 1999).

2.6. Optik Özelliklerin Belirlenmesi

Renk ölçümleri ISO/CD 5631 standardına uygun olarak yapılmıştır. Renk değerlendirmeleri CIE (Commission International de l'Eclairage) tarafından 1971 yılında kâğıt endüstrisi için önerilen sistemle L^* , a^* ve b^* CIELAB koordinatlarının hesaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

L^* , a^* ve b^* renk modeli dikey sarı-mavi ve yeşil-kırmızı eksenlerine dayanan dörtgensel koordinatlar kullanır. L^* , a^* ve b^* renk uzayının iyi dengelenmiş yapısı, bir rengin aynı zamanda hem yeşil hem kırmızı veya hem mavi hem de sarı olamayacağı teorisi üzerine kurulmuştur. Bunun sonucunda kırmızı/yeşil ve sarı/mavi sıfatlarını tarif etmek için basit değerler kullanılabilir. CIE $L^*a^*b^*$ 'da bir rengi gösterirken, L^* beyazlık, a^* kırmızı/yeşil değerini ve b^* sarı/mavi değerini gösterir.



Şekil 25. CIE $L^*a^*b^*$ renk düzlemi (Özcan, 2008).

L*a*b* sistemine göre, iki renk arasındaki renk farkı veya uzaklık;

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \text{ formülüne göre hesaplanır.}$$

Formülün açılımı;

Kontrol hamurunun renk değeri= L_1, a_1, b_1

Oksijenle ağartma sonrası elde edilen hamurun renk değeri= L_2, a_2, b_2

$$\text{Renk farkı } (\Delta E)^2 = (L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 \text{ 'dir}$$

ISO (%) parlaklığı ise, yapılan her bir ağartma işleminin etkinliğini ve kontrolünü yapmak amacıyla gerek ağartmadan önce gerekse ağartma işleminin her bir kademesinden sonra hamurların parlaklık değerleri tespit edilmiştir.

Bu amaçla örnek olarak alınan 2 gr tam kuru hamur, dövülmeden sadece lifleri serbest hale getirmek için disintigre edildikten sonra Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deneme kâğıdı makinesinde deneme kâğıtları yapılmış, Minolta CM-2600d marka, Spektrofotometre Parlaklık Ölçeri ile ISO 2470 standardına uygun kalacak şekilde parlaklık ölçümü gerçekleştirilmiştir (Scan Test Methods, 1486)

Parlaklık ölçümleri, deneme kâğıtları ışığı geçirmeyecek şekilde dörde katlanarak aşağıdaki koşulları sağlayacak şekilde 8 ayrı ölçüm ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın parametreleri aşağıdaki gibi ayarlanmıştır.

MASK/GLOSG	:M/I+E
UV Ayarları	:UV%0
Aydınlatıcı 1	:D65
Aydınlatıcı 2	:C
Observer(Gözlemleyici)	:10 °
Ekran	:Diff&ABS
Renk Genişliği	:B ISO 2470
Auto Avg	:1
Gecikme Zamanı	:0,05

2.7. Kristal Özelliklerin Belirlenmesi

X-ray analizi için her bir hamurdan örnekler alınmış ve tüm örnekler Wiley değirmeninde öğütülmüş ve daha sonra 60 mesh' lik elekte elenmiştir. Örnek tozları 13mm boyutundaki silindirik bir hazneyi doldurması için 30 saniye süre ile 7,5 tonluk bir dikey yüke maruz bırakılmıştır.

X-ray görüntüsü Rigaku 3D/Max serisi ile ölçülmüştür. Kullanılan radyasyon 0,1542 nm dalga boyundaki Ni filtreli CuK_{α} 'dır. X ışınları hücresi 40 kV ve 30 mA 'da çalıştırılmıştır. Açısal tarama dakikada 3-45⁰ aralığında yapılmış ve bilgiler 0,05⁰ açısal kesinti ile iki kademeli tarama kullanılarak elde edilmiştir. Tüm deneyler iki defa tekrar edilmiştir.

Doğal selüloz için Segal vd. tarafından uygulanan deneysel metot şu şekildedir:

$$CrI \text{ Tayini} = 100 \times \frac{I_{002} - I_{Amorf}}{I_{002}}$$

CrI: Kristallenlik derecesi

I_{002} : 002 kristalen düzleminden alınan ışın şiddeti

I_{18} : Amorf düzlemden alınan ışın şiddeti değeri

Kristalitin ortalama büyüklüğü Scherrer eşitliğinden hesaplanmıştır. Bu metot kristalen bölgelerin yansıttığı kırınım modellerinin genişliğini esas alır. Bu çalışmada kristalitlerin büyüklükleri hamur örneklerinin 101, 10-1, 002 ve 040 kafes düzlemlerinden elde edilen kırınım modelleri kullanılarak belirlenmiştir.

$$D_{(hkl)} = \frac{k \lambda}{B_{(hkl)} \cos \theta}$$

Burada;

$D_{(hkl)}$: Kristalit genişliği (002 düzlemi)

k: Scherrer sabiti

λ : x ışını dalga boyu

$B_{(hkl)}$: 2 θ 'da ölçülen hkl yansımasının FWHM'i (full width half maximum) Bragg açısıyla ilgilidir.

3. BULGULAR

3.1. Atık Oluklu Mukavva Kağıdından Elde Edilen Kâğıt Hamuruna Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Uygulanmasına Ait Bulgular

Atık oluklu mukavvadan elde edilen hamura 17 adet oksijenle lignin uzaklaştırma uygulanmış ve bu uygulamalarda; tam kuru hamur 300gr, oksijen basıncı 7 bar, sıcaklık 100 °C, süre 60 dakika, Na₂SiO₃ oranı %3, hamur konsantrasyonu %12 ve MgSO₄ oranı %0,5 olarak sabit tutulmuş ve alkali oranları; O₁ deney kodu için %2, O₂ deney kodu için %4, O₃ deney kodu için %6, O₄ deney kodu için %8, O₅ deney kodu için %10 alınarak deneyler yapılmıştır.

Daha önce gerçekleştirilen O₁, O₂, O₃, O₄, O₅ kodlu oksijenle lignin uzaklaştırma deney koşullarına %3 H₂O₂ (hidrojen peroksit) eklenerek 5 adet daha oksijenle lignin uzaklaştırma gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu deneyler OP₁, OP₂, OP₃, OP₄, OP₅ olarak adlandırılmıştır. Daha sonra oksijenle lignin uzaklaştırma deney koşullarına %3 sodyum perkarbonat eklenerek OC₁, OC₂, OC₃, OC₄, OC₅ kodlu deneyler yapılmıştır.

Ayrıca bu deneylere ek olarak alkali kullanılmadan oksijen basıncı 7 bar, sıcaklık 100 °C, süre 60 dakika, Na₂SiO₂ oranı %3, hamur konsantrasyonu %12 ve MgSO₄ oranı %0,5 olarak sabit tutulmuş ve sadece %3 ve %5 sodyum perkarbonat eklenerek OK₁ ve OK₂ deneyleri yapılmıştır.

Bu çalışma kapsamında yapılan oksijenle lignin uzaklaştırma deneylerinden elde edilen bulgular Tablo 11’de verilmiştir.

Tablo 11. Atık oluklu mukavva kâğıdından elde edilen kâğıt hamuruna oksijenle lignin uzaklaştırma uygulanmasına ait bulgular

Deney Kodu	Beyaz çözelti pH	Siyah çözelti pH	Verim (%)	Viskozite (cm ³ /gr)	Kappa No	Lignin Uzaklaştırma (%)	Bağlı Bozunma
Kontrol hamuru	-	-	-	676,46	89,22	-	-
O ₁	13,14	9,53	92,90	641,74	27,32	69,38	0,56
O ₂	13,26	10,14	89,50	540,21	33,23	62,75	2,2
O ₃	13,38	10,89	86,30	476,96	32,96	63,06	3,55
O ₄	13,31	12,13	85,90	435,99	26,56	70,23	3,84
O ₅	13,36	12,72	84,90	348,78	25,81	71,07	5,17
OP ₁	11,22	9,29	90,90	638,30	27,37	69,33	0,62
OP ₂	11,88	9,73	90,20	583,28	27,20	69,51	1,50
OP ₃	12,49	10,51	84,90	508,33	26,35	70,47	2,67
OP ₄	12,94	11,81	82,90	447,34	26,18	70,65	3,64
OP ₅	13,02	12,32	81,30	345,94	26,08	70,77	5,24
OC ₁	11,61	9,74	88,59	495,88	44,287	50,36	4,02
OC ₂	12,10	10,25	80,49	377,42	38,88	56,43	5,94
OC ₃	12,68	10,53	81,01	302,45	38,09	57,31	7,32
OC ₄	13,10	10,79	82,57	268,37	35,88	59,79	7,65
OC ₅	13,07	11,24	77,39	243,12	36,23	59,39	8,18
OK ₁	10,48	9,70	94,00	623,17	46,24	48,17	1,24
OK ₂	10,62	9,88	92,00	620,06	47,68	46,56	1,36

3.2. Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Edilen Hamurların ve Kontrol Hamurunun Optik Özelliklerine Ait Bulgular

Yapılan 17 deneyden elde edilen hamurlara ve kontrol hamuruna ait L*, a*, b* değerleri aşağıdaki Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12. Oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında elde edilen hamurların ve kontrol hamurunun optik özelliklerine ait bulgular

Deney Kodu	Alkali Oranı	ISO Parlaklığı (%)	L*	a*	b*	ΔE
Kontrol Hamuru	-	27,70	62	4,47	14,66	-
O₁	2	30,84	67,37	4,54	18,05	6,36
O₂	4	34,89	71,33	3,58	17,87	9,91
O₃	6	37,61	74,41	2,79	17,59	12,87
O₄	8	39,05	75,05	2,30	17,36	13,50
O₅	10	39,75	75,76	1,93	17,28	14,24
OP₁	2	34,81	70,60	3,85	17,01	8,94
OP₂	4	39,12	74,91	2,92	16,11	13,08
OP₃	6	44,29	76,41	2,47	15,86	14,60
OP₄	8	44,77	78	1,93	14,70	16,20
OP₅	10	45,64	75,43	2,84	16,96	13,72
OC₁	2	37,77	76,39	1,71	15,15	14,67
OC₂	4	41,96	79,23	2,80	15,93	17,36
OC₃	6	42,41	76,61	2,90	16,48	14,81
OC₄	8	44,35	75,66	2,23	15,79	13,89
OC₅	10	44,32	77,17	2,30	15,77	15,37
OK₁	-	34,39	72,13	3,04	17,56	10,63
OK₂	-	35,91	72,22	3,18	17,44	10,67

3.3. Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Sonrasında Elde Edilen Hamurların Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular

Yapılan 17 deneyden elde edilen hamurlara ait holoselüloz ve α –selüloz oranları Tablo 13’de verilmiştir.

Tablo 13. Oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında elde edilen hamurların kimyasal özelliklerine ait bulgular

	Alkali (NaOH) Oranı (%)	Holoseülüz Oranı (%)	α – Selüloz Oranı (%)
Kontrol Hamuru	-	83,87	67,50
O₁	2	94,00	78,12
O₂	4	94,59	78,16
O₃	6	93,47	78,50
O₄	8	94,78	86,42
O₅	10	92,98	81,50
OP₁	2	92,03	82,50
OP₂	4	91,11	83,00
OP₃	6	87,95	85,13
OP₄	8	93,76	83,02
OP₅	10	95,64	88,01
OC₁	2	89,66	73,08
OC₂	4	89,85	72,50
OC₃	6	89,88	77,10
OC₄	8	89,29	85,50
OC₅	10	92,97	78,50
OK₁	-	87,65	80,50
OK₂	-	86,56	78,50

3.4. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmaya Uğratılmamış Kontrol Hamuruna Ait Kimyasal Bulgular

Atık oluklu mukavvalardan elde edilen ve oksijenle lignin uzaklaştırma işlemine uğratılmamış hamurun holoseülüz, α –selüloz, ekstraktif madde miktarı, lignin miktarı, selüloz miktarı, %1 NaOH çözünürlüğü, soğuk ve sıcak su çözünürlüklerine ait bulgular Tablo 14’de verilmiştir.

Tablo 14. Oksijenle lignin uzaklaştırmaya uğratılmamış kontrol hamuruna ait kimyasal bulgular

	Kontrol Hamuru
Holoseüloz Miktarı (%)	83,87
α- selüloz Miktarı (%)	67,50
Ekstraktif Miktarı (%)	1,32
Lignin Miktarı (%)	18,40
Selüloz Miktarı (%)	74,62
%1 NaOH Çözünürlüğü	24,86
Soğuk Su Çözünürlüğü (%)	1,10
Sıcak Su Çözünürlüğü (%)	2,30

3.5. Kristal Özelliklere Ait Bulgular

Kontrol hamuruna ve oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında elde edilen hamurların tamamına 2 kere uygulanan duplicate x-ray analizlerine ait elde edilen bulgular Tablo 15'te verilmiştir.

Tablo 15. Oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında elde edilen kâğıt hamurlarının kristallik dereceleri ve kristallik boyutlarına ait bulgular

Deney Kodu	CrI (%)	C size (nm)
Kontrol Hamuru	80,70	8,2
O₁	81,33	9,3
O₂	78,88	8,1
O₃	80,98	8,5
O₄	80,34	8,0
O₅	80,48	8,4
OP₁	78,23	8,3
OP₂	81,39	8,9
OP₃	79,74	8,1
OP₄	80,44	8,8
OP₅	82,10	8,3
OC₁	80,49	8,4
OC₂	81,17	8,4

Tablo 15'in devamı

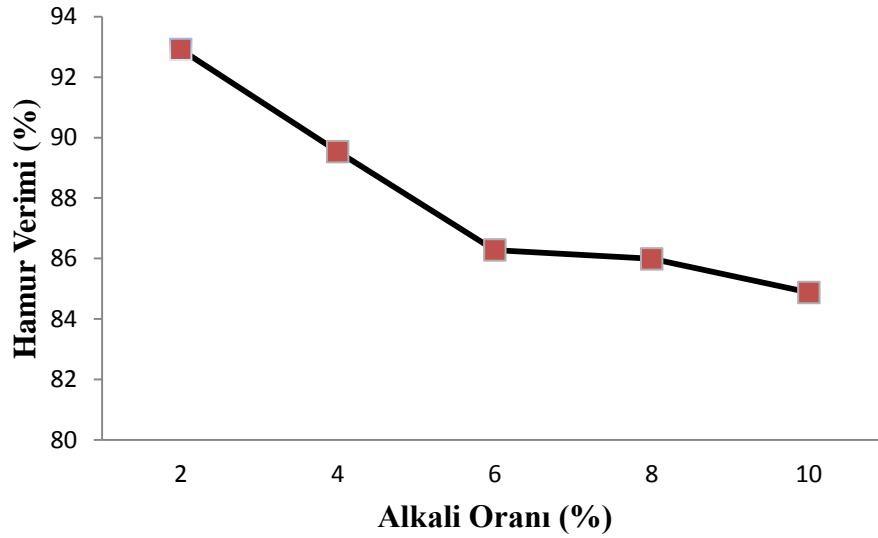
OC₃	81,35	7,9
OC₄	83,89	8,4
OC₅	82,73	8,7
OK₁	78,91	8,1
OK₂	80,14	8,9

4. TARTIŞMA

Alkali oranları; %2, %4, %6, %8, %10 NaOH olarak değiştirilerek, 100 °C sıcaklık, 7 kg/cm² oksijen basıncı, %0,5 MgSO₄, %3 Na₂SiO₃ ilavesi ve 60 dakika işlem süresi ile gerçekleştirilen oksijenle lignin uzaklaştırma kademesine ait sonuçlar bulgular başlığı altında Tablo 11’de verilmiştir. Aşağıda alkali oranının, toplam verim, kapa numarası, viskozite, oksijenle lignin uzaklaştırma derecesi ve bağıl bozunma derecesi üzerine etkileri irdelenmiştir.

4.1. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Alkali Oranının (NaOH) Hamur Verimi Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi

Şekil 26’da alkali oranının oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında ölçülen hamur verimi üzerine etkisi görülmektedir. Alkali oranının artması ile birlikte hamur veriminin azaldığı görülmektedir. Ortamdaki alkali miktarının artması ile birlikte karbohidratlarda bozunma başlamış ve buna paralel olarak da hamur veriminde azalma meydana gelmiştir.



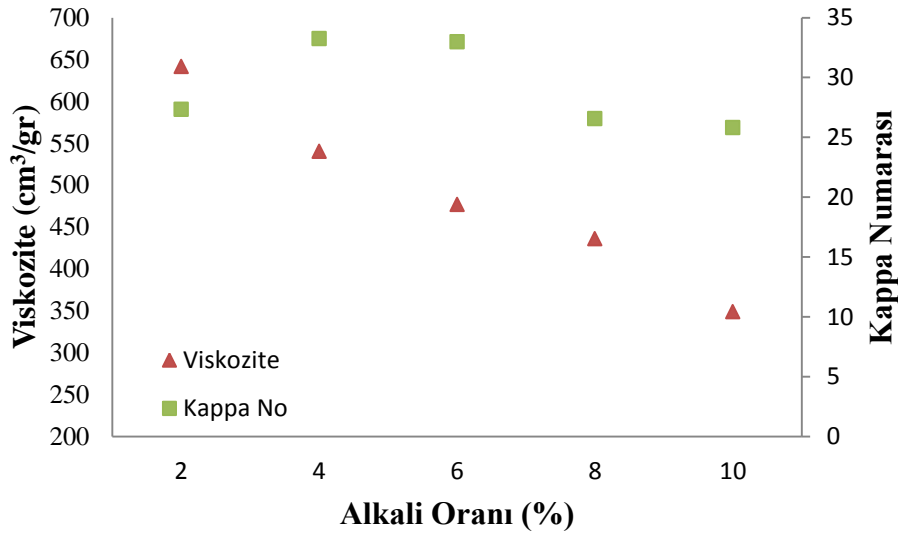
Şekil 26. Alkali oranının oksijenle lignin uzaklaştırmada hamur verimi üzerine etkisi

4.2. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Alkali Oranındaki Değişimin Viskozite-Kappa Numarası Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi

Kâğıt hamurlarında alkali oranı artırıldığında viskozite değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Yapılan çalışmalardaki sonuçlardan da anlaşılacağı gibi alkali oranının artırılmasıyla karbohidrat yapılarına yönelik ataklarla birlikte hamur verimi ve viskozite de önemli azalmalar gözlenmiştir.

Şekil 27’de görüldüğü gibi kontrol hamurunun $676,46 \text{ cm}^3/\text{gr}$ olan viskozitesi %2 alkali ortamda $641,74 \text{ cm}^3/\text{gr}$ ’a gerilemiş, ortamdaki alkali miktarı arttıkça viskozite düşmüş ve %10 alkali ortamda $348,78 \text{ cm}^3/\text{gr}$ olarak ölçülmüştür.

Kontrol hamurunun 89,22 olan kappa numarası %2 alkali ortamda hızlı bir azalma göstererek 27,2’ye kadar düşmüş, %10 alkali kullanıldığında 25,81 olarak ölçülmüştür.



Şekil 27. Oksijenle lignin uzaklaştırmada alkali oranındaki değişimin viskozite-kappa numarası üzerindeki etkisi

Haywood (1994) tarafından yapılan çalışmada; ABD ve Kanada’nın farklı bölgelerindeki kâğıt fabrikalarından elde edilen atık oluklu mukavva kâğıtları hamur haline getirilmiştir. Viskozitesi 25,1 mPa.s ($900 \text{ cm}^3/\text{gr}$) ve kappa numarası 84,9 olan hamur örneği; %4,5 NaOH ve 100 °C; %6 oranında NaOH ve 110 °C sıcaklık değişkenlerinde (%0,25 MgSO₄, ve 60 dakika süre sabitleri altında) oksijenle lignin uzaklaştırmaya uğratılmış ve %4,5 NaOH kullanılan deneyde; kappa numarası 52,6 ve viskozite 14,1

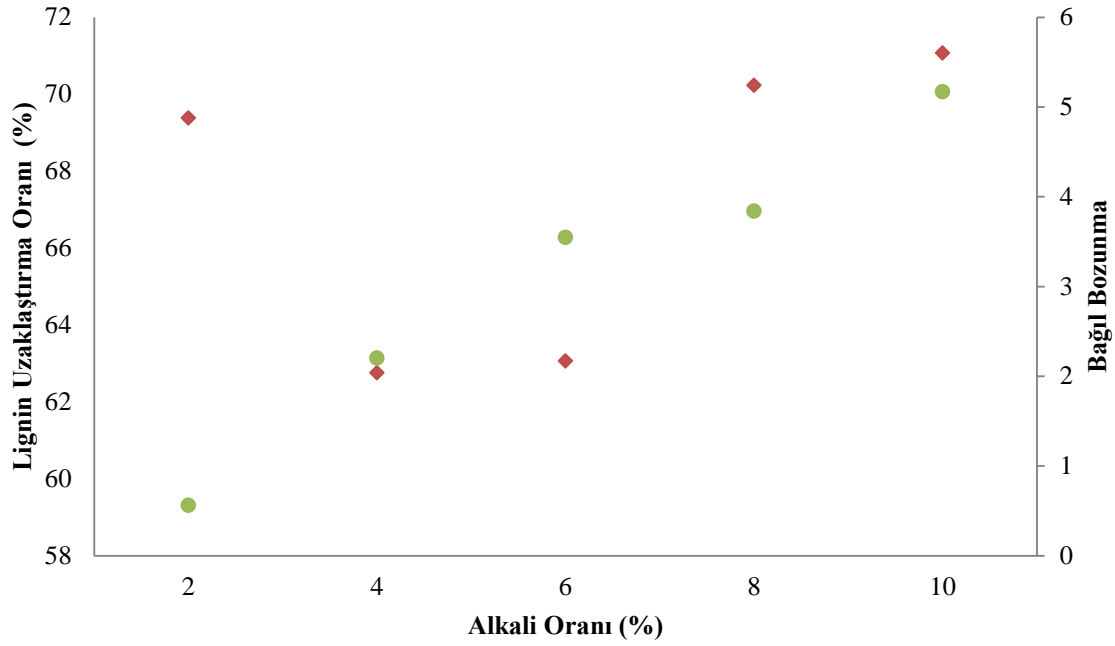
mPa.s (720 cm³/gr), %6 NaOH kullanılan deneyde; kappanınumarası 41,9 ve viskozite 14,0 mPa.s (710 cm³/gr) olarak bulunmuştur.

Yang ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan diğerk bir çalışmada çam ağacından elde edilen Kraft hamuru (kappanınumarası:48, viskozite:32,8 cP (1080 cm³/gr) %1,6-4,4 NaOH ve 104 °C sıcaklık değışkenlerinde; %10 hamur konsantrasyonu, %0,5 MgSO₄, 276 kPa O₂ basıncı sabit koşulları altında oksijenle lignin uzaklaştırma yapılmış ve deney sonucunda %1,6 NaOH ve 104 °C sıcaklıkta kappanınumarası 14,3 ve viskozite 20,6 cP (880 cm³/gr) bulunmuş; %4,4 NaOH ve 104 °C sıcaklıkta kappanınumarası 12,4 ve viskozite 15,6 cP (780 cm³/gr) bulunmuştur.

4.3. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Alkali Oranındaki Değişimin Lignin Uzaklaştırma Oranı - Bağlı Bozunma Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi

Şekil 28'de alkali oranının bağlı bozunma ve lignin uzaklaştırma oranına etkisi görölmektedir. Viskozite ve kappanınumarasıyla ilişkili olan bağlı bozunma değeri oksijenle lignin uzaklaştırma artışına karşılık gelen bozunma (depolimerizasyon) hızını vermektedir (Peşman, 2005). Grafikte göröldüğü gibi bağlı bozunma değeri %2 alkali oranında 0,56 değeriinde, alkali artışı ile sürekli artarak %10 alkalide 5,17 olarak belirlenmiştir.

Ayrıca Şekil 28'deki grafik incelendiğinde en yüksek lignin uzaklaştırma oranı %10 alkali kullanıldığında %71,07 olarak belirlenmiştir.



Şekil 28. Oksijenle lignin uzaklaştırmada alkali oranındaki değişimin lignin uzaklaştırma oranı - bağlı bozunma üzerindeki etkisi

Danielewicz ve Slusarska (2006) tarafından yapılan çalışmada çamdan elde edilen Kraft hamuruna oksijenle lignin uzaklaştırma uygulanmış ve alkali oranı %3 ile %10 arasında kullanılmış ve bu çalışmada %6 alkalide lignin uzaklaştırma oranı %80'nin üzerinde gerçekleşmiştir. Ayrıca yapılan diğer bir çalışmada atık oluklu mukavva kâğıtlarına oksijenle ve ozonla lignin uzaklaştırma uygulanmış ve lignin uzaklaştırma oranı %38 ile %89 arasında gerçekleşmiştir (Haywood,1994).

Elde edilen tüm bu veriler incelendiğinde oksijenle lignin uzaklaştırma için en uygun alkali oranının %2'lik NaOH ilavesi ile gerçekleştiği belirlenmiştir. %2 NaOH kullanıldığında viskozite $641,74 \text{ cm}^3/\text{gr}$, kappa numarası 27,32 ve lignin uzaklaştırma oranı %69,38 olarak belirlenmiştir.

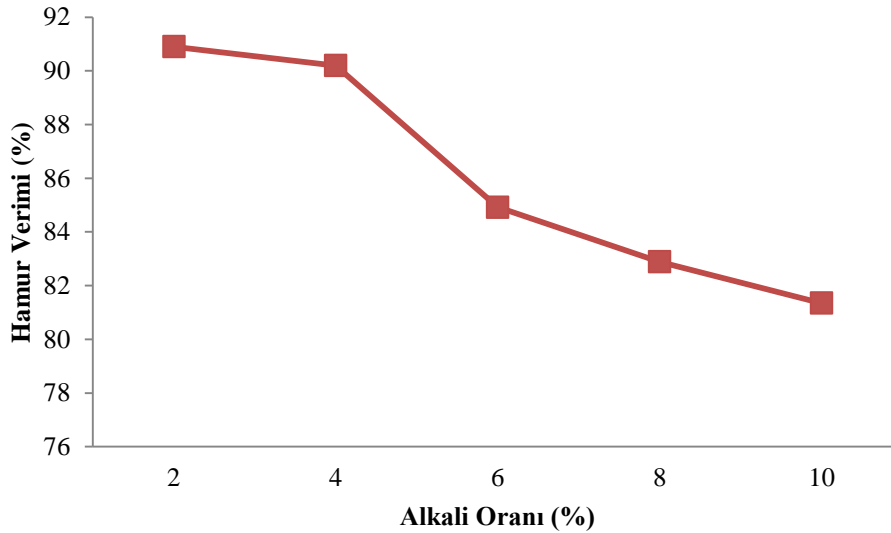
4.4. Oksijenle Lignin Uzaklaştırma Yöntemini Modifiye Etmek İçin Kullanılan Uygulamalara Ait Bulguların İrdelenmesi

4.4.1. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hidrojen Peroksit Takviyesine Ait Bulguların İrdelenmesi

Bu çalışmada; %2, %4, %6, %8 ve %10 NaOH oranlarının her birine %3 hidrojen peroksit uygulanmış ve diğer değerler değiştirilmemiştir.

4.4.2. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hidrojen Peroksit Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Hamur Verimi Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi

Şekil 29 incelendiğinde, verim değeri %2 ve %4 alkali kullanıldığında çok fazla değişmediği görülmekte fakat alkali oranının artmasıyla düşmeye başlamış ve %10 alkali kullanıldığında verim %81,30'a kadar düşmüştür. Bu sonuca bakılarak %3 peroksit kullanımıyla alkali miktarı artırıldıkça yalnızca lignin değil hemiselüloz ve selüloz yapıları önemli derecede degrade olmuşlardır.

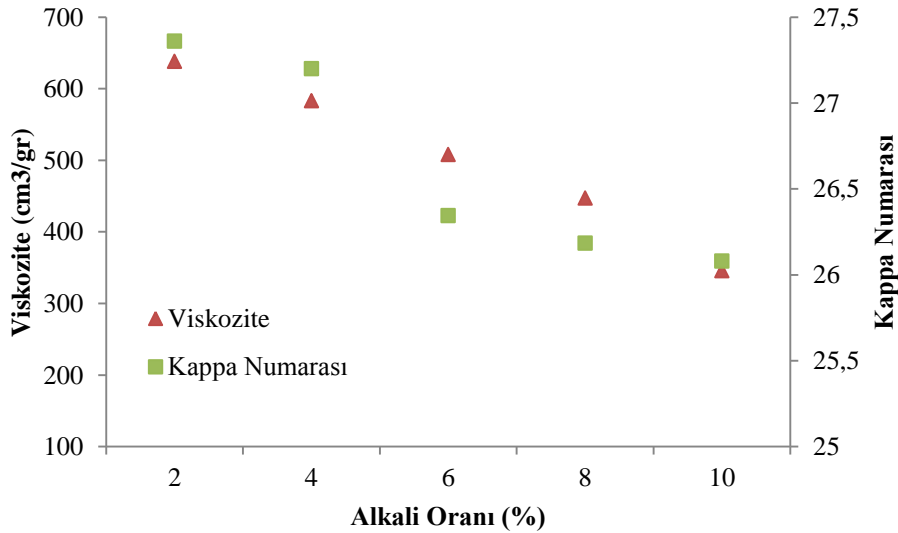


Şekil 29. Hidrojen peroksit takviyesinin oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında verim değerleri üzerine etkisi

4.4.3. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hidrojen Peroksit Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Kappa Numarası-Viskozite Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi

Şekil 30'da alkali değişkenlerine ilave edilen % 3 peroksit oranının kappa numarası ve viskozite üzerine etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde % 2 alkali ve % 3 peroksit kullanıldığında kappa numarası 89,22'den 27,37'ye gerilemiş ve alkali miktarı artırıldıkça kappa numarasında 1 puanlık artış ve azalışlar gözlenmiştir.

Viskozite değerleri ise % 2 alkali kullanıldığında 676,46 cm³/gr'dan 638,30 cm³/gr değerine düşmüş ve alkali oranı artırıldıkça bu düşüş devam etmiştir ve % 10 alkali ortamda 345,94 cm³/gr'a kadar gerilemiştir.



Şekil 30. Oksijenle lignin uzaklaştırmada hidrojen peroksit takviyesi yapıldığında alkali oranındaki değişimin kappa numarası-viskozite üzerindeki etkisi

Nguyen (1996) tarafından yapılan çalışmada atık oluklu mukavvalardan elde edilen hamura geçiş metallerinin etkisini azaltmak için asitle ön yıkama işlemi yapılmış ve hamurun kappa numarası 85 ve viskozitesi 22cP (910 cm³/gr) olarak belirlenmiştir. Bu hamura %0,25 DTPA, %0,25 MgSO₄, %10 H₂O₂; 110 °C ve 60 dakika süre ile uygulanmış ve kappa numarası 20 ve viskozitesi 12 cP (650 cm³/gr) olarak ölçülmüştür.

Lierop ve arkadaşları (1994) tarafından yapılan çalışmada kappa numarası 14,8 olan iğne yapraklı ağaçlardan elde edilmiş Kraft hamuruna oksijen ve oksijen peroksit kullanılarak, % 2,5 NaOH, %2,5 Peroksit, % 0,05 MgSO₄, % 0,2DTPA; 90 °C'de 240

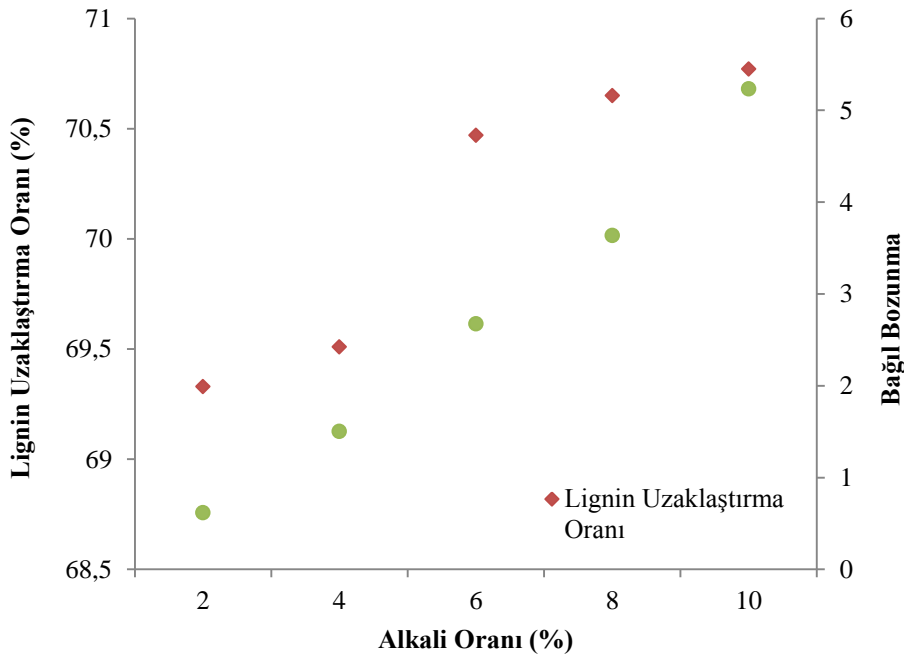
dakika süre ile uygulanmış ve kapa numarası 8,9 viskozite ise 23,2 mPa.s (940 cm³/gr) ‘den 17,4 mPa.s(805 cm³/gr)’ye düştüğü belirlenmiştir.

Süss ve arkadaşları (1995) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, kapa numarası 39 ve ISO (%) değeri 40,3 olan ve atık oluklu mukavvadan elde edilen hamura üç aşamalı; peroksit (% 3 peroksit, % 2 Na silikat, 70 °C), oksijen (%3 NaOH, 0,5 MPa O₂ ve % 2 O₂, 110 °C) ve son olarak peroksit(% 3 peroksit, % 2 Na silikat, 70 °C) ağartması uygulanmış ve 1.kademe peroksit ağartmasından sonra kapa numarası 32, ISO (%) 54,6; 2. Kademe oksijen ağartmasında kapa numarası 24, ISO (%) 45,6; ve 3.peroksit ağartmasında kapa numarası 22 ve ISO (%) 63,5 olarak ölçülmüştür.

4.4.4. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Hidrojen Peroksit Takviyesi Yapıldığında Lignin Uzaklaştırma Derecesi ve Bağlı Bozunma Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi

Şekil 31 incelendiğinde, lignin uzaklaştırma oranı viskozite ve kapa numarasında değişimlerle 1 puanlık artış ve azalış göstermiştir.

Bağlı bozunma % 2 alkali ortamda 0,62 olarak belirlenmiş ve alkali oranı arttıkça artmış ve % 10 alkali oranında 5,24 olarak belirlenmiştir.



Şekil 31. Oksijenle lignin uzaklaştırmada hidrojen peroksit takviyesi yapıldığında lignin uzaklaştırma derecesi- bağlı bozunma üzerindeki etkisi

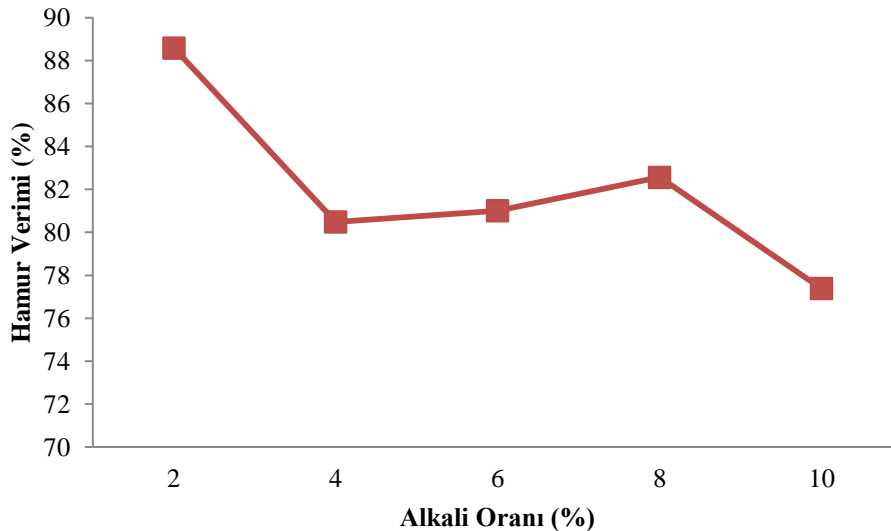
Elde edilen tüm bu veriler incelendiğinde oksijenle lignin uzaklaştırmada %3 peroksit takviyesi yapıldığında en uygun alkali oranının %2 NaOH ilavesinde gerçekleştiği belirlenmiştir. %2 NaOH ve %3 peroksit ilavesinde viskozite 638,30; kapa numarası 27,37; lignin uzaklaştırma oranı %69,33 ve bağıl bozunma 0,62 olarak bulunmuştur.

4.5. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesine Ait Bulguların İrdelenmesi

Bu çalışmada; %2, %4, %6, %8 ve %10 NaOH oranlarının her birine %3 Sodyum Perkarbonat uygulanmış ve diğer değerler değiştirilmemiştir (100 °C sıcaklık, 7 kg/cm² oksijen basıncı, %0,5 MgSO₄, %3 Na₂SiO₃ ilavesi ve 60 dakika işlem süresi).

4.5.1. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Hamur Verimi Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi

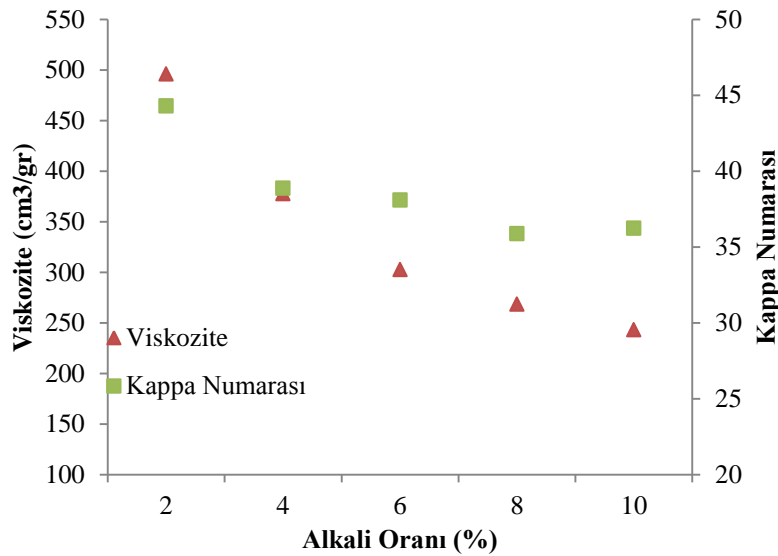
Verim; % 2 alkali ve % 3 Sodyum Perkarbonat kullanıldığında % 88,59 olarak bulunmuş, alkali miktarın artışıyla genel olarak azalmış ve en yüksek verim % 2 alkali kullanıldığında belirlenmiştir. Ortamdaki alkali miktarı arttıkça verim değerinde düşme olduğu Şekil 32’de görülmektedir.



Şekil 32. Oksijenle lignin uzaklaştırmada sodyum perkarbonat takviyesi yapıldığında alkali oranındaki değişimin hamur verimi üzerindeki etkisi

4.5.2. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesi Yapıldığında Alkali Oranındaki Değişimin Kappa Numarası-Viskozite Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi

Grafik incelendiğinde, oksijenle lignin uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat takviyesi yapıldığında % 2 alkali oranında viskozite $495,88 \text{ cm}^3/\text{gr}$ olarak bulunmuş ve ortamdaki alkali miktarı artıkça viskozite değerleri düşerek en son % 10 alkali oranında $243,12 \text{ cm}^3/\text{gr}$ olarak bulunmuştur. Kappa numarası 89,22 olan kontrol hamurunun Perkarbonat takviyesinde gerçekleştirilen oksijenle lignin uzaklaştırmada; %2 alkali oranında 44,29'a düşmüş, artan alkali miktarıyla azalarak en son % 10 alkali oranında 36,23 olarak bulunmuştur.

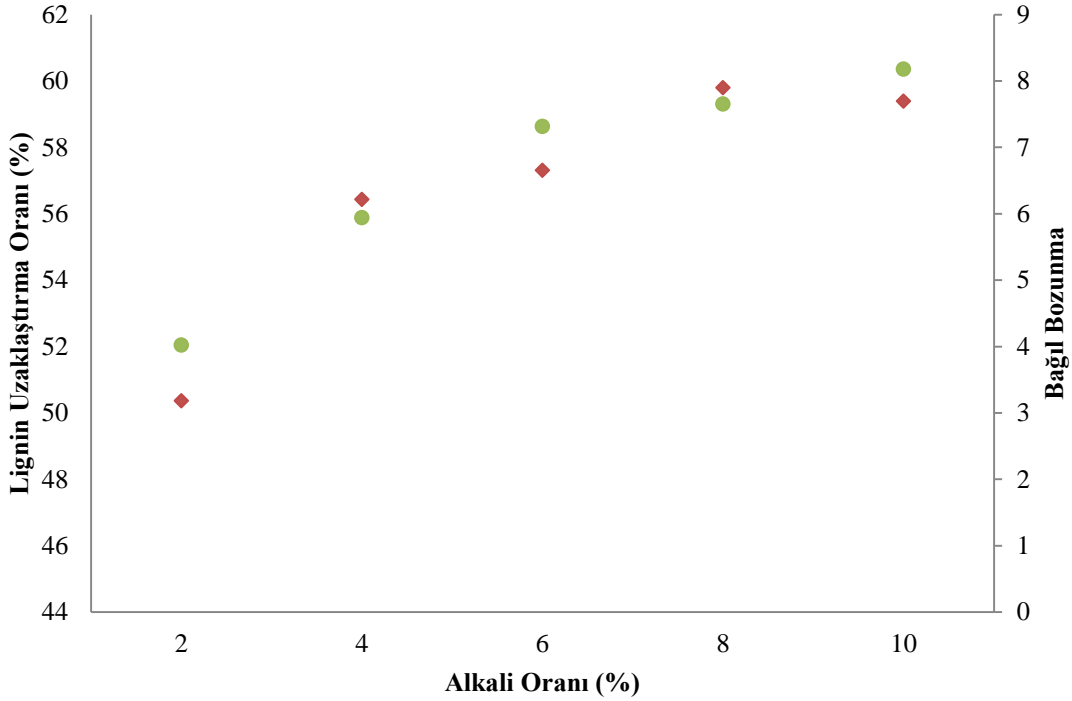


Şekil 33. Oksijenle lignin uzaklaştırmada sodyum perkarbonat takviyesi yapıldığında alkali oranındaki değişimin kappa numarası-viskozite üzerindeki etkisi

Peşman (2005) tarafından yapılan çalışmada; % 2 alkali, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık, 60 dakika işlem süresi ve % 0,2 MgSO_4 sabit parametrelerinde % 0,25; % 0,50; % 1; % 1,50 ve % 2 Sodyum Perborat kullanarak oksijenle lignin uzaklaştırmada gerçekleştirilmiş ve ilave edilen Perborat miktarının artırılması ile kappa numarasının düştüğü, % 1 perborat ilavesine kadar hamur viskozitesindeki kaybın ılımlı olduğu fakat bu değer üzerindeki sodyum perborat ilavesi ile viskozitede önemli kayıplar meydana geldiği bulunmuştur.

4.5.3. Oksijenle Lignin Uzaklaştırmada Sodyum Perkarbonat Takviyesi Yapıldığında Lignin Uzaklaştırma Derecesi- Bağlı Bozunma Üzerindeki Etkisinin İrdelenmesi

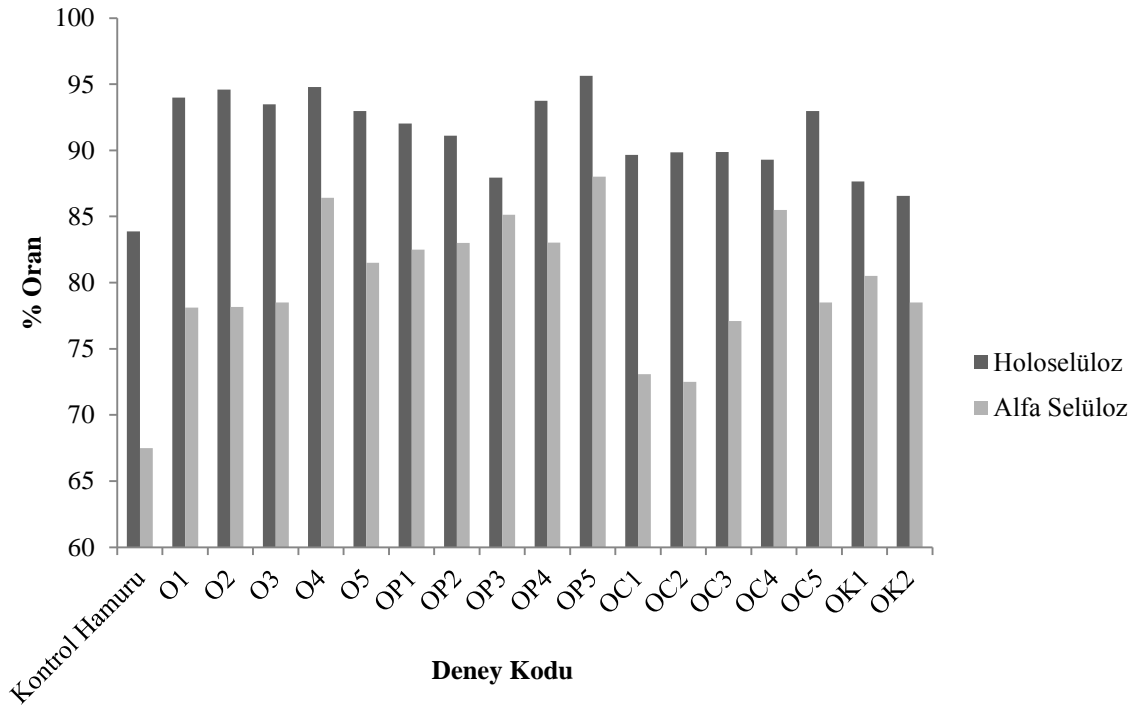
Oksijenle lignin uzaklaştırma oranı, ortamdaki alkali miktarı artırıldıkça artmıştır. %2 alkali miktarında %50,36 olan lignin uzaklaştırma oranı %10 alkali kullanıldığında %59,39 olarak bulunmuştur. Viskozite ve kappa numarasındaki değişimlere bağlı olarak bağlı bozunma %2 alkali kullanıldığında 4,02; alkali miktarının artmasıyla birlikte artarak %10 alkali kullanıldığında 8,18 olarak bulunmuştur.



Şekil 34. Oksijenle lignin uzaklaştırmada sodyum perkarbonat takviyesi yapıldığında lignin uzaklaştırma derecesi ve bağlı bozunma üzerindeki etkisi

4.6. Kâğıt Hamurlarının Holoselüloz ve Alfa Selüloz Değerlerinin İrdelenmesi

Tablo 13 incelendiğinde % 83,87 olan kontrol hamurunun holoselüloz oranı genel olarak oksijenle lignin uzaklaştırma işlemleri sonucunda artış göstermiştir. Oksijenle lignin uzaklaştırmada en yüksek değer %8 alkali kullanıldığında % 94,78 olarak bulunmuştur. Hidrojen peroksit takviyeli oksijenle lignin uzaklaştırmada en yüksek değer % 10 alkali kullanıldığında % 95,64 olarak bulunmuştur. Sodyum perkarbonat takviyeli oksijenle lignin uzaklaştırma deneylerinde ise en yüksek holoselüloz oranı % 10 alkali kullanıldığında % 92,97 olarak bulunmuştur.



Şekil 35. Kontrol hamuru ve oksijenle lignin uzaklaştırmasına uğramış hamurların holoselüloz ve alfa selüloz oranları

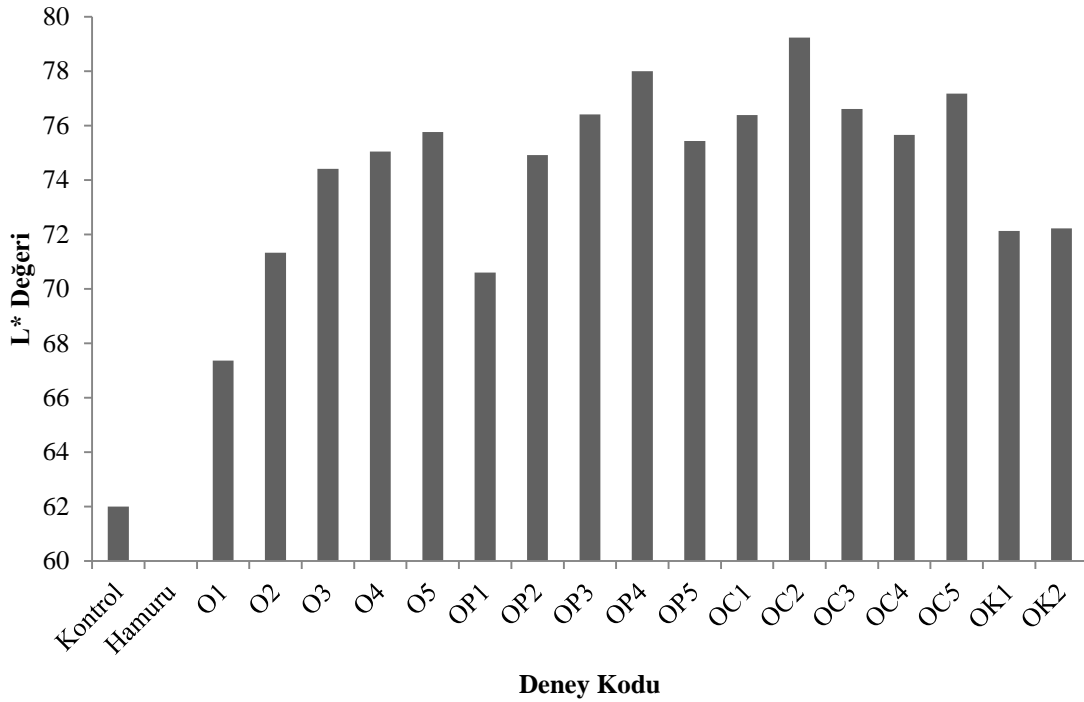
Tablo 13 incelenmeye devam edildiğinde kontrol hamurunun % 67,50 olan alfa selüloz oranı oksijenle lignin uzaklaştırma işlemleri sonrasında artış göstermiştir. Oksijenle lignin uzaklaştırmada en yüksek alfa selüloz oranı % 8 alkali kullanıldığında % 86,42 olarak bulunmuştur. Peroksit takviyeli oksijenle lignin uzaklaştırma deneylerinde en yüksek alfa selüloz oranı %10 alkali kullanıldığında % 88,01 olarak bulunmuştur. Sodyum

perkarbonat takviyeli oksijenle lignin uzaklaştırma deneyleri sonrasında en yüksek alfa selüloz oranı % 8 alkali kullanıldığında % 85,50 olarak bulunmuştur.

4.7. Kâğıt Hamurlarının Renk Değerlerinin İrdelenmesi

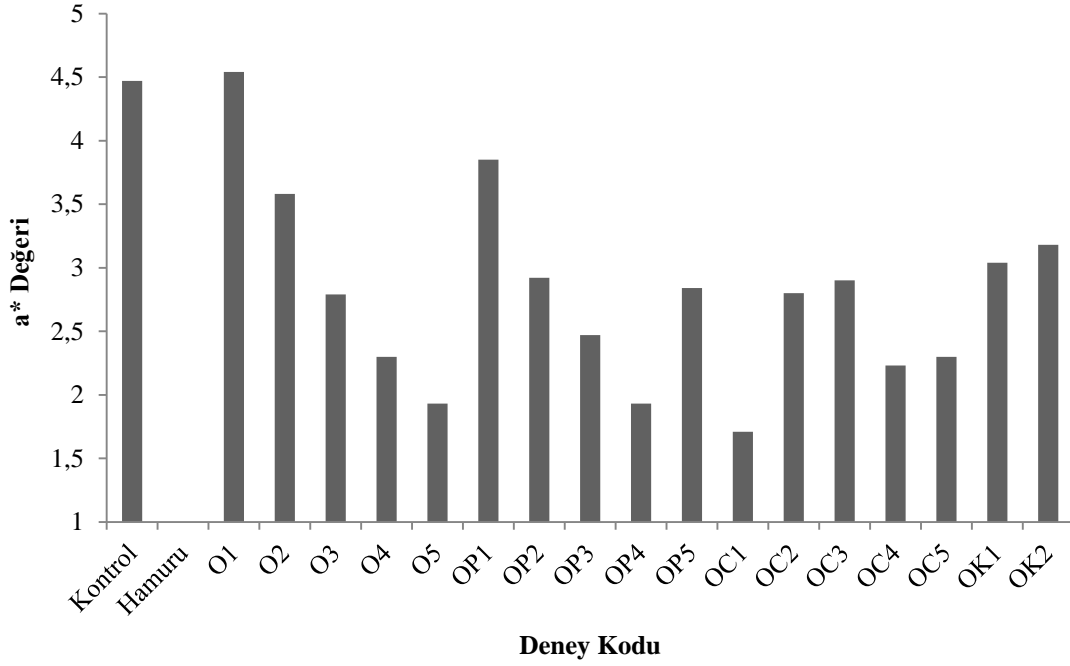
Yapılan deneylerden elde edilen hamurlardan üretilen kâğıt sayfalarının renk özellikleri önceki bölümlerde belirtilen standart yöntemler temel alınarak Şekil 25’de belirtilen renk koordinat sistemine göre belirlenmiştir.

L* değerleri oksijenle lignin uzaklaştırma deneyleri sonrasında artış göstermiştir. En yüksek artış %4 alkali kullanılarak yapılan perkarbonat takviyeli oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında bulunmuştur.



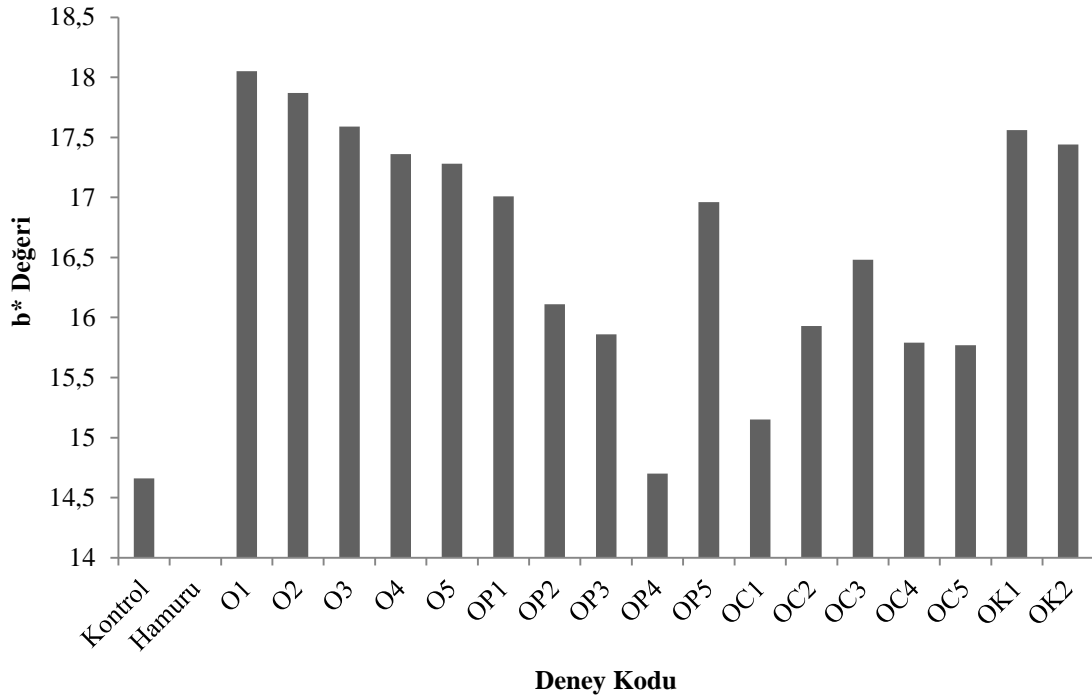
Şekil 36. Kontrol hamuru ve oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında elde kâğıt sayfalarının L* değerlerindeki değişme

Tablo 12 incelendiğinde kontrol hamurunun 4,47 olan a* değeri, oksijenle lignin uzaklaştırma işlemleri sonrasında azalmıştır. En düşük değer %2 alkali kullanılarak yapılan sodyum perkarbonat takviyeli oksijenle lignin uzaklaştırma deneyi sonucunda bulunmuştur.



Şekil 37. Kontrol hamuru ve oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında elde kâğıt safihalarının a* değerlerindeki değişme

Kontrol hamurunun 14,66 olan b* değeri oksijenle lignin uzaklaştırma deneylerinden sonra artış göstermiş ve en yüksek değer % 2 alkali kullanılarak gerçekleştirilen oksijenle lignin uzaklaştırmada 18,05 olarak bulunmuştur.



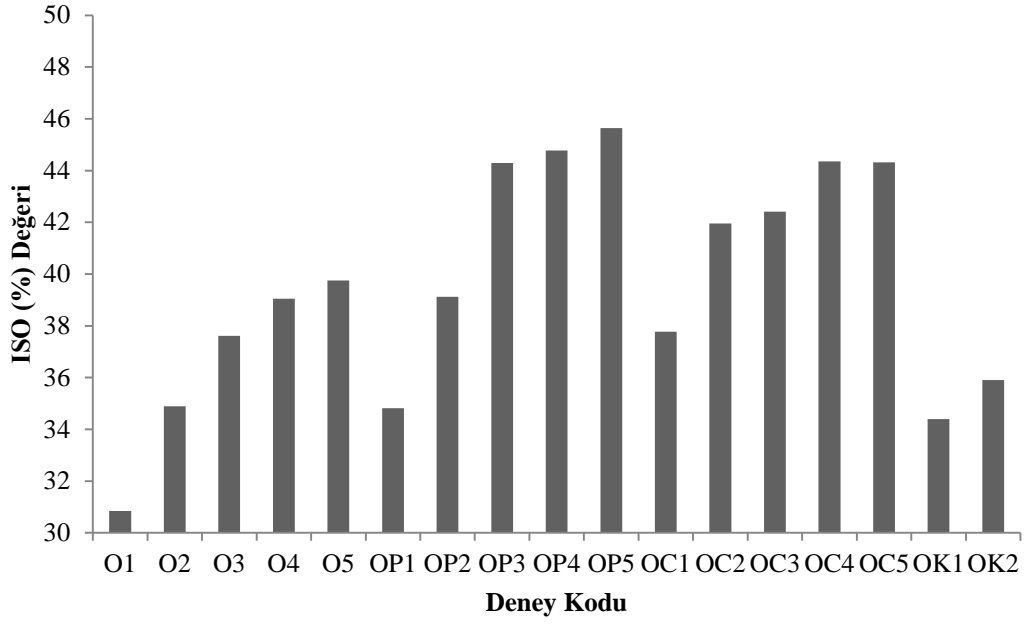
Şekil 38. Kontrol hamuru ve oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında elde kâğıt safihalarının b* değerlerindeki değişme

PATT ve arkadaşları (1996) tarafından; atık gazete ve magazin dergilerinden elde edilen hamura yapılan peroksit takviyeli oksijenle lignin uzaklaştırma deneyinde, L* değeri 86,9; a* değeri 0,1; b* değeri 6,9 ve ISO (%) değeri 63,8 olarak bulunmuştur (%2 NaOH, %3 H₂O₂, %40 atık gazete hamuru- %60 atık magazin dergilerinden elde edilen hamur, 90 °C, 120 dakika işlem süresi parametrelerinde deney gerçekleştirilmiştir).

4.8. Kâğıt Hamurlarının ISO (%) Parlaklığının İrdelenmesi

Tablo 12 incelendiğinde genel olarak alkali miktarı artırıldığında ISO (%) parlaklık değerlerinin yükseldiği tespit edilmiştir (Şekil 39). En yüksek parlaklık değeri yüzdesi, % 10 alkali ortamda gerçekleştirilen peroksit ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma da % 45,64 olarak elde edilmiştir.

En düşük parlaklık değeri ise, % 30,84 ile % 2 alkali ortamda gerçekleştirilen oksijenle lignin uzaklaştırma deneyinde bulunmuştur.



Şekil 39. Oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında elde kâğıt safihalarının ISO (%) parlaklık değerlerindeki değişme

4.9. Kristal Değerlerinin İrdelenmesi

Tablo 15 incelendiğinde oksijenle lignin uzaklaştırma işleminde kristallik oranlarının % 78,88 - 81,33 arasında değiştiği görülmüştür. Peroksit ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde kristallik dereceleri % 78,23 - 82,1; perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde ise % 80,49 - 83,89 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

En yüksek kristalit boyutu değeri 9,3 nm değeri ile % 2 alkali ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde elde edilirken; en düşük değer 7,9 nm ile % 6 alkali kullanılarak yapılan sodyum perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde hesaplanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kraft liner, schrenz ondüle kağıdı ve kraft test liner kısımlarından oluşan atık oluklu mukavva kâğıtlarına karışık halde oksijenle lignin uzaklaştırma işlemi uygulanmıştır. Bu uygulamalar sırasında oksijenle lignin uzaklaştırma ortamına hidrojen peroksit ve sodyum perkarbonat ilavesi yapılmıştır. Oksijenle lignin uzaklaştırma işlemi sırasında alkali konsantrasyonu % 2'den % 10'a kadar değiştirilerek uygulanmıştır. Bu uygulamalar sırasında kâğıt hamuru özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Oksijenle lignin uzaklaştırma uygulamalarında ortama ilave edilen hidrojen peroksit ve sodyum perkarbonat ilavesi ile verim; % 2- 4,31 civarında azalmıştır. Kâğıt hamurlarının viskozitelerinin de aynı şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Kâğıt hamurlarının verim ve viskozite değerleri oksijenle lignin uzaklaştırma sırasında kullanılan alkali oranlarının artmasıyla birlikte azaldığı yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Lignin uzaklaştırma oranları ise oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde % 2 alkali oranı için % 69,38, oksijenle lignin uzaklaştırma ortamına hidrojen peroksit ilave edilmesiyle bu oran % 69,33 ve sodyum perkarbonat ilave edilmesiyle ise % 50.36 olarak bulunmuştur. Sodyum perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma işleminde alkali oranının %2'den %10'a yükselirken lignin uzaklaştırma oranının arttığı belirlenmiş ancak oksijenle lignin uzaklaştırma ve peroksit ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde alkali oranlarının değişmesiyle bu oranının artan veya azalan yönde değişimler gösterdiği tespit edilmiştir. Bağıl bozunma oranlarına bakıldığında en yüksek oranlar sodyum perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde belirlenirken; en düşük oranlar oksijenle lignin uzaklaştırma ve peroksit ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde hesaplanmıştır. Ayrıca alkali ilavesi yapılmaksızın oksijenle lignin uzaklaştırma ortamına %3 ve %5 oranlarında sodyum perkarbonat ilavesiyle elde edilen sonuçlarda diğer yöntemlere göre verimin arttığı ve viskozitede ise diğer yöntemlere göre daha az bir azalmanın meydana geldiği görülmüştür. Ancak lignin uzaklaştırma etkinliği yine diğer yöntemlerden daha az olduğu ve bağıl bozunma oranının 1,24 ve 1,36 olduğu tespit edilmiştir.

Holoseülüz oranı kontrol hamuruna göre oksijenle lignin uzaklaştırma yöntemi için ile artarak peroksit ve perkarbonat ilaveli yöntemlere göre daha yüksek bulunmuştur. Alkali oranlarının artmasıyla birlikte holoseülüz oranlarında azalmalar olduğu

görülmüştür. Alfa selüloz oranı en yüksek kâğıt hamuru ise %10 alkali içeriğinde gerçekleştirilen peroksit ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma işleminde belirlenmiştir.

Kristallik dereceleri incelendiğinde ise oksijenle lignin uzaklaştırma işleminde bu oranın % 78,88 - 81,33 arasında değiştiği görülmüştür. Peroksit ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde kristallik dereceleri % 78,23 - 82,1; perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde ise % 80,49 - 83,89 arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek kristalit boyutu değeri 9,3 nm değeri ile % 2 alkali ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde elde edilirken; en düşük değer 7,9 nm ile % 6 alkali kullanılarak yapılan sodyum perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde hesaplanmıştır.

Atık oluklu mukavva kâğıtlarına uygulanan oksijenle lignin uzaklaştırma yöntemleri sonucunda üretilen kâğıt safihalarının renk ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen renk ölçümü sonuçlarına göre en yüksek beyazlık (L^*) değeri sodyum perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yöntemiyle elde edilmiştir. Renk ölçümleri sırasında kırmızılık değeri (a^*) ise oksijen ve hidrojen peroksit ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma yönteminde alkali oranının artmasıyla birlikte azalmış olduğu; ancak sodyum perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma işleminde bunun tam tersi yönde gerçekleştiği belirlenmiştir. Sarı değeri (b^*) ise kontrol hamuruna göre arttığı belirlenmiştir. En yüksek b^* değerleri oksijenle lignin uzaklaştırma işleminde elde edilmişken, en düşük değerler hidrojen peroksit ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma işleminde tespit edilmiştir.

Oksijenle lignin uzaklaştırma yöntemleri sonucunda üretilen kâğıt safihalarının ISO (%) parlaklık değerleri incelendiğinde ortamdaki alkali miktarı arttığında parlaklık değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. En yüksek ISO değeri %10 alkali ortamda gerçekleştirilen perkarbonat ilaveli oksijenle lignin uzaklaştırma sonrasında elde edilmiştir. En düşük değer ise %2 alkali ortamda gerçekleştirilen oksijenle lignin uzaklaştırma işleminde bulunmuştur.

Ülkemizde atık olarak en fazla toplanan kâğıt türü oluklu mukavvadır. Toplanan atık oluklu mukavvalar yine aynı tür ürünün eldesi için kullanılmaktadır. Bu çalışmada oldukça yüksek oranda geri dönüşümü sağlanan oluklu mukavva kâğıtlarından elde edilen kâğıt hamurunun, oksijenle lignin uzaklaştırma işlemine tabi tutularak beyazlatılması çalışılmış; sonuçta elde edilen kâğıt hamurunun katma değeri daha yüksek ürünlerin eldesinde kullanılması amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmada düşük alkali değerlerinde oksijenle lignin uzaklaştırma işleminin kappa ve viskozite açısından daha uygun olacağı görülmüştür. Ayrıca yapılan bu çalışmada kullanılan hidrojen peroksit ve sodyum perkarbonatın, kâğıt hamurunun beyazlık değeri üzerinde olumlu etkileri olduğu tespit edilmiştir. Yapılan işlemler sırasında kullanılan oluklu mukavvanın özellikleri de büyük önem taşımaktadır. Bu açıdan sonraki çalışmalarda farklı kâğıtlardan üretilen oluklu mukavvaların kullanılması, düşük alkali değerlerinin seçilmesi ve farklı oksitleyicilerin uygulanması faydalı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Akim, L. G., Colodette, J. L. ve Argyropolous, D. S., 2001. Factors Limiting Oxygen Delignification Of Kraft Pulps, Can.J. Chem. , 79.
- Anonymous, Scan Test Methods, 1979. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden.
- Bayraktar, F., 2004. Kağıda Dayalı Ambalaj Malzemeleri Sektör Araştırması, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, Ankara,.
- BeMiller, J. ve Whistler, R., 2009. Starch in The Paper Industry in Starch Chemistry and Technology Third Edition, 657-702, Elsevier INC, USA.
- Bildik A. E., 2010. Oluklu Mukavva Üretiminde Proses Koşullarının Hammadde Ürün Direnç İlişkisi Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Clerk, P.T., 2009. Starch in Wet End in Application of Wet End Paper Chemistry, Editör: Thorn, I. ve Au, C. O., 171-195, Springer Dordrecht Heidelberg, London, UK.
- Danielewicz, D., Surma-Slusarska, B., 2006. Oxygen Delignification of High- Kappa Number Pine Kraft Pulp, Fibre&Textiles in Eastern Europe , 14, 2.
- Doğan, İ., 2004. Oksijenle Beyazlatma Kinetiği ve Kütle Transferi, Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara.
- Eroğlu, H., 1980. O₂- NaOH Yöntemiyle Buğday (Triticum aestivum L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Trabzon.
- Gullichsen, J. ve Fogelholm C.J., 1999. Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology Series 6-A, Tappi Press, Atlanta.
- Haywood, S.T., 1994. Upgrading of Old Corrugated Cartons to Bleached Pulp Using TCF and ECF Delignification and Bleaching Sequences, Pulping Conference/251, USA.
- Hodul , Y., 2010. Atık Kağıttan Kağıt Üretimi Sanayi Profili, TC Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Sanayi Araştırma ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Humphrey, A.J., 1997. Reducing Agent Assisted Oxygen Delignification of Sulfite Pulps, Master Degree Thesis, The University of New Brunswick, Canada.
- Ji, Y., 2007. Kinetics and Mechanism of Oxygen Delignification, Degree of Doctoral Philosophy, University of Maine, USA.
- Lierop, B. V., 1994. Liebergott, N. ve Faubert, M. G., Using Oxygen and Peroxide to Bleach Kraft Pulp, Journal of Pulp and Paper Science, 20, 7.

- Lucia, L.A. and Smereck, R.S., 2001. Effect of Lignin Content and Magnesium-Manganese ratio on the Selectivity of Delignification in Softwood Kraft Pulp, Pure Appl. Chem., 73, 12, 2059–2065.
- Mc Donough, T.J., 1996. Oxygen Delignification, in Pulp Bleaching Principles and Practice, Ed. By Dence C.W. ve Reeve D.W., Tappi Press, Atlanta.
- Mueller, R., Liebergott, N., 1985. NTRI (Pretoria) Symp. Foredt Prods. Res. Int., Proc. 2, 7-1.
- Negrutu,C., Gayrilercu, D., Maluten, T., Oxygen Delignification of Softwood Kraft Pulp. Some Characteristics of Dissolved Lignin, Technical University of Iassy, http://omicron.ch.tuiasi.ro/~thmalu/Symp99_1.pdf 24 Mayıs 2012.
- Ngyuen,X.T., 1996. On The Deliginification of OCC With Hydrogen Peroxide, International Pulp Bleaching Conference/569, Domtar INC.,Canada.
- Ondaral M., 2009. Silika/Vaks Karışımları ile Farklı Kağıtların Sağlımlıkları ve Sıvılara Karşı Direnç Özelliklerinin İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü Trabzon.
- Ölçer, H. ve Akın, B., 2008. Nişasta: Biyosentezi, Granül Yapısı ve Genetik Modifikasyonları, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16, 3 – 5.
- Önen, O., 2002. Oluklu Mukavva Ambalaj Ürünleri, Türkiye Kalkınma Bankası AŞ Sektörel Araştırmalar Müdürlüğü, Ankara.
- Özcan, A., 2008. Kağıt Yüzey Pürüzlülüğünün $L^*a^*b^*$ Değerleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi, İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi , 7, 14, 53-61.
- Parthasarathy, V. R., Klein, R., Sundaram V. S. M., Jameel, H.ve Gratzl, S., 1990. Hydrogen Peroxide Reinforced Oxygen Delignification of Souththern Pine Kraft Pulp and Short Sequence Bleaching, Tappi Journal.
- Patt, R., Gehr, V., Matzke, W., ve Kordsachhia, O., 1996. New Approaches in Bleaching of Recycled Fibers, Tappi Journal 79, 12.
- Peşman, E., 2005. Doğu Ladini Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Etkinliğinin Artırılması Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Poustis, J., 2005. Corrugated Fibreboard Packaging in Paper and Paperboard Packaging Technology, Editör: Kirwan, M. J., Blackwell Publishing Ltd, Oxford.
- Ragauskas, A. J.ve Mc Donough, T. J., Extended Oxygen Delignification Of High- Yield Kraft Pulp. Correlation Between Residual Lignin Structures And Bleachability By Oxygen And Chlorine Dioxide, http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/High%20Selectivity%20Oxygen%20Delignification%20Final%20Report%20DOE.pdf 24 Mayıs 2012.

- Roberts, J.C., 1996. The Chemistry of Paper, First Edition, The Royal Society of Chemistry, Manchester.
- Sakarya, S., 2002. Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri Kağıt- Karton ve Ahşap Ambalaj Sanayi Değerlendirme Raporu, Ankara.
- Saldivia, M.A.G., 2003. Two- Stage O₂ Delignification System, Paper Age, Chile.
- Schueneman, H. H., 2007. Paper and Corrugated Paperboard, Westpak INC. Canada.
- Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı, 2011. 2010 Yılı Yıllık Raporu, İstanbul.
- Sixta,H., 2006. Handbook of Pulp, 1, WIREY-VCH Verlag GmbH&Co., Weinheim.
- Söremark, C. ve Tryding, J., 2009. Packaging in Pulp and Paper Chemistry and Technology, Editörler: Ek, M., Gellerstedt, G. ve Henriksson, G., 4, 257-282, Walter de GmbH&Co., Berlin.
- Springer,E.L., 1997. Delignification on Wood and Kraft Pulp with Peroxymonophosphoric Acid, Journal of Pulp and Paper Science , 23, 12.
- Süss, H. U., Nimmerfroh, N., ve Degussa, B. H., 1995. Bleaching fo Waste Paper Pulp Chances and Limitations, 4th. Pira Wastepaper Conf., Germany.
- Tappi Standarts, 1992. Official Test Methods Association of The Pulp and Paper Industry, USA.
- Tuncer, T., 2010. Karton Ambalaj ve Oluklu Mukavva Üretiminde Kullanılan Kraft Liner ve Saman Fluting Malzemelerinin Seçim Kriterlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Usta, H., 2003. Kağıt Sektörü Profil Araştırması, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul.
- Uysal, C., 1997. Oluklu Mukavva El Kitabı, Oluklu Mukavva Sanayicileri Derneği, İstanbul.
- Violette, M.S., 2003. Oxygen Delignification Kinetics and Selectivity Improvement, Degree of Doctoral Philosophy, University of Maine, USA.
- Wise, E.L., Karl, H.L., 1962. Cellulose and Hemiselulose in Pulp and Paper Science and Technology, Editör: Liby, C.K., Vol:1, MC Graw Book Co.,New York.
- Yang, R., Lucia, L. A., Ragauskas, A. J. ve Jameel, H., 2003. Oxygen Delignification Chemistry and Impact on Pulp Fibers, Journal of Wood and Technology, 23, 1, 13-29.
- Zou, H.A. Liukonen, B.Cole, J.Gence ve W. Miller., 2000. Influence of Kraft Pulping Kinetics of Oxygen Delignification, Tappi Journal, 83, 2.
- URL-1, http://www.omud.org.tr/?page_id=55 Oluklu Mukavva Sanayicileri Derneği. 24 Mayıs 2012.

URL-2, <http://www.senolambalaj.com/htmls/oluklu%20mukavva.html> Kayabaşı Şenol Ambalaj 24 Mayıs 2012.

URL-3,<http://koli-kutu.blogspot.com/2011/12/oluklu-mukavva-kutu-tipleri.html> 24 Mayıs 2012.

URL-4, www.paper.org.uk/information/tecnnical/5_fibrousmaterials.pdf 24 Mayıs 2012.

URL-5, <http://www.isinambalaj.com/?isinambalaj=teknik> 24 Mayıs 2012.

URL-6, <http://www.vatanambalaj.com.tr/teknikbilgiler.htm> 24 Mayıs 2012.

ÖZGEÇMİŞ

Basri Oktay KOÇ, 13.12.1984 tarihinde Ankara'da doğdu. İlk öğrenimini Refet Bele İlkokulu'nda, orta öğrenimini Kurtuluş İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini ise Abidinpaşa Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında KTÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümüne kayıt yaptırdı ve lisans öğrenimini 2009 yılında tamamladı. Aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

Halen yüksek lisans öğrenimine devam etmekte ve iyi derecede İngilizce bilmektedir.