

GERİ DÖNÜŞÜMDE YAŞ PRES VE KURUTMANIN LİF ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Birol Üner¹, H.Turgut Şahin

SDÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta
¹ buner@orman.sdu.edu.tr

ÖZET

Kağıt selüloz lifleri arasında hidrojen bağlarının oluşması ile üretilir. Geri dönüşüm sırasında yaş pres ve kurutma hücre duvarlarının çökmesine ve açıklıklarının kapanmasına neden olup, hidrojen bağlarını etkilemektedir. Bu olay “Hornifikasyon” olarak adlandırılmaktadır ve selülozun kristal yapısı artmaktadır. Lifler tekrar ıslatıldığında hücre duvarlarının çökmesi ve açıklıklarının kapanmasıyla oluşan artan sayıdaki hidrojen bağları nedeniyle boşlukların tekrar açılmasını önleyerek selüloz liflerinin şişmesini engellemektedir. Bu olay lifler arasında oluşacak bağları ve dolayısıyla kağıt direnç özelliklerini etkilemektedir. Hornifikasyon bağ yapmak için elverişli yüzey alanını azaltmakta ve kağıdın çekme, kopma, patlama, katlama dirençlerini ve yoğunluğunu düşürmektedir.

Anahtar Kelimeler: Geri dönüşüm, Fiziksel ve direnç özellikleri

WET PRESS AND DRYING EFFECTS ON FIBER PROPERTIES DURING RECYCLING

ABSTRACT

Paper is made with hydrogen bonding among cellulose fibers. Wet pressing and drying affect hydrogen bond formation during recycling and cause cell wall collapse and pore closure. This phenomena is called “Hornification” and increasing the crystal structure of cellulose. When fiber is rewetted, increased number of hydrogen bonds prevents swelling ability of the fiber. This affects the fiber-to-fiber bond formation and sheet strength. Hornification reduces the surface area of fiber for bonding and tensile, breaking, bursting, folding strength and density of the paper.

Key Words: Recycling, Physical and strength properties

1. GİRİŞ

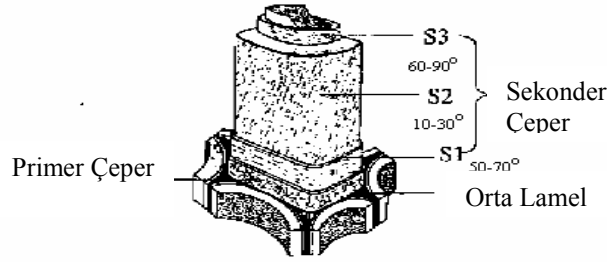
Kağıt karton üretiminde hammadde temininin zorlaşması ve çevre koruma bilincinin artması, atık kağıtların geri kazanılarak bunlardan elde edilen liflerin tekrar kullanılmasına neden olmuştur. Ülkemizde 2000 yılı rakamlarına göre kamu sektöründeki toplam hammadde ihtiyacının % 75'i orman kaynaklarından, % 12'si atık kağıtlardan % 7'si yıllık bitkilerden ve % 6'sı ise ithal selülozdan karşılanmıştır (Metin, 2002). Özel sektörde ise hammadde ihtiyacının büyük çoğunluğu atık kağıtlardan temin edilmiştir (toplam hammadde ihtiyacının % 70'i) (Metin, 2002). Bu oranların kamu ve özel sektörde tamamen farklı olması kağıt hamuru üreten fabrikaların SEKA'ya ait fabrikalar olması ve bu fabrikaların çoğunlukla orman kaynaklarından temin edilen odun hammaddesini kullanarak üretim yapması neden olarak gösterilebilir. Hammadde olarak atık kağıt kullanımı diğer ülkelerle karşılaştırıldığında, bu oranın Amerika Birleşik Devletleri'nde % 42, Japonya'da % 57, Almanya'da % 60 olduğu görülür (Gürkan, 2001). Ülkemizde yaklaşık 1 milyon ton atık kağıt tekrar üretime girmiş ve ürün olarak karşımıza çıkmıştır. Bu miktarın 987518 tonu yurt içinden toplanmıştır. Bu da yaklaşık % 36'lık bir geri dönüşüm oranına karşılık gelmektedir. Ülkemizde kağıt-karton üretiminde atık kağıtların tekrar kullanılmasının memnuniyet verici olduğu, fakat geri dönüşümün yeterli olmadığı söylenebilir.

Genel olarak hiç kurumamış selüloz liflerinden elde edilmiş kağıtlara göre, atık kağıtlardan yeniden imal edilmiş kağıtlarda, karakteristik olarak kalite düşmektedir. Özellikle direnç özelliklerinde 4. dönüşüme kadar yüksek oranda azalmalar olmaktadır. Bu durumun oluşmasındaki sebepler ise bireysel lif direncinin, uzunluğunun, çözelti içindeki şişme özelliğinin değişmesi sonucu selüloz liflerinin aralarındaki hidrojen bağ yapabile kabiliyetlerinin azalması olarak verilebilir. Bu makalede kimyasal kağıt hamurunda fiziksel özelliklerin değişmesine neden olan etkenleri ve bunları kontrol eden faktörleri açıklamaya çalışacağız.

2. LİFLERDE MEYDANA GELEN DEĞİŞMELER VE ETKİLERİ

Hücre çeperinin iskeletini selüloz mikrofibrilleri meydana getirmektedir. Birbirleri ile zayıf hidrojen bağları ile bağlı ve farklı yönlerde dizilmiş durumdaki mikrofibriller hücre çeperinin temel yapısını oluşturur (Şekil 1). Farklı yönlerde ve hücre eksenine ile değişik açılarda dizilmiş durumdaki fibrillerin oluşturduğu geçiş bölgeleri kağıt hamuru üretimi sırasında potansiyel ayrılma noktalarını oluşturur. Bu katmanlara ek olarak, hücre çeperinde bazı açıklıklar bulunmaktadır. Bunlar hücre çeperinin oluşumu sırasında mikrofibrillerin lateral dizilişinde meydana gelen düzensizlikler nedeniyle doğal olarak ya da kimyasal işlemler

sırasında lignin, hemiselüloz gibi maddelerin uzaklaştırılması ile meydana gelmektedir (Scallan, 1974; Allan and Ko, 1995; Berthold and Salmen, 1997). Kimyasal işlemlerle, lignin ve hemiselülozların daha da uzaklaştırılması hücre çeperi üzerinde bulunan bu açıklıkların büyümesine neden olmaktadır.

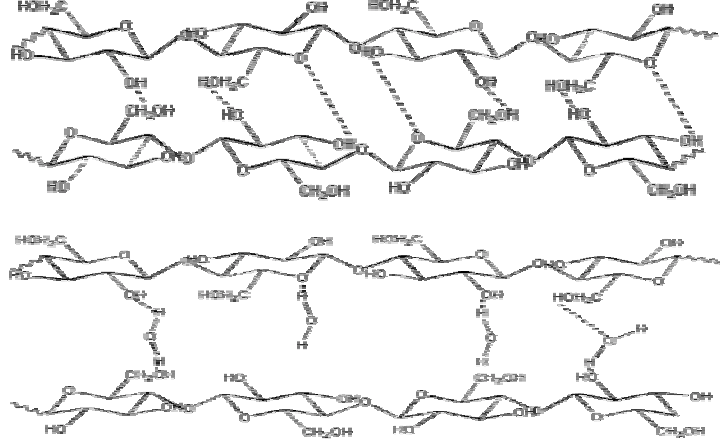


Şekil 1. Hücre çeperinin yapısı (Sjöstrom, 1993).

Bu boşluklar, liflerin su ile işleme girmesi sırasında suyun depolandığı potansiyel noktaları oluşturmaktadır. Mekanik işlemler de örneğin liflerin dövülmesi, liflerde bulunan bu açıklıkların büyümesine dolayısıyla lif yüzey alanının artırarak daha fazla bağ yapmasına olanak sağlayacak yüzey alanı artışına neden olmaktadır. Dövme işlemi, lifler arası bağları kopararak suyun hücre çeperine dolayısıyla lifler arasına girmesini sağlar ve bunun sonucu olarak da lifler esnek bir yapı kazanır. Esnek liflerin oluşması, liflerin bağ yapma yüzeyini dolayısıyla bağ yapabilme kapasitesini etkilediğinden bu durumdaki liflerden üretilen kağıtların optik ve mekanik özelliklerini direkt etkilemektedir (Cao et al., 1999).

Su alımı ve liflerin şişmesi kağıt yapımı açısından oldukça önemlidir. Zira selüloz higroskopik bir maddedir ve selüloz zincirleri üzerindeki hidroksil grupları su ile hidrojen bağları oluşturacak şekilde dizilmişlerdir (Şekil 2). Ancak bu hidroksil gruplarının hepsi bağ yapmak için elverişli değildir. Selüloz üzerinde kristal ve amorf yapı olmak üzere iki farklı bölge bulunmaktadır. Kristal bölgelerin çapı yaklaşık 60 Å kadardır ve yaklaşık 60 birim hücre bulunduğu ve bu hücrelerin yarısının yüzeyde olduğu belirtilmektedir (Stamm, 1950).

Eğer birim hücre üzerinde bulunan hidroksil gruplarının yarısı bağ yapmak için gerekli olduğu düşünülürse, kristal yüzeydeki hidroksil gruplarının sadece % 25'inin bu durumda elverişli olduğu anlaşılır. Buna karşılık amorf bölgedeki hemen hemen tüm hidroksil grupları bağ yapabilme özelliğindedir.



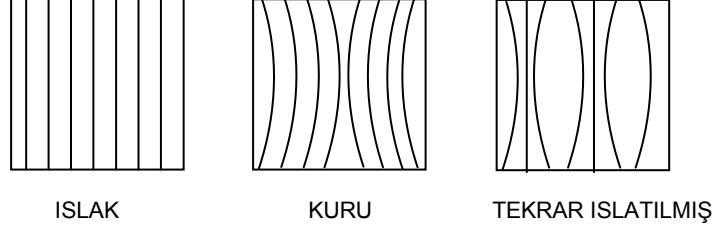
Şekil 2. Selüloz zincirleri üzerinde bulunan hidrojen bağları.

Kağıt makinesinde selüloz liflerinin serilmesinden sonra, yaş pres ve kurutma işlemi sonrasında selüloz zincirleri biraraya gelerek büyük paketler oluşturmaktadır (Şekil 3). Su, amorf yapıdaki selüloz zincirlerinin arasına girmek suretiyle su ile zincirler arasında yeni hidrojen bağları oluşturarak liflerin şişmesini sağlamaktadır. Kağıt yapımı sırasında ıslak selüloz liflerinin biraraya gelmesiyle aralarında bağ oluşumu, su moleküllerinin birbirleri arasındaki ve selüloz zincirleri üzerinde bulunan hidroksil guruplarıyla olan polar etkileşim (çekim) ile meydana gelmektedir. Bu kuvvetlere ek olarak dışarıdan uygulanan mekanik kuvvetler de liflerin biraraya gelmesini sağlamaktadır.

Geri dönüşüm sırasında kağıt tekrar su ile muamele edilir. Su polar bir madde olduğundan hidrojen bağlarını koparıp tekrar oluşturabilen bir yapıya sahiptir. Presleme ve kurutma işlemi sırasında lifler biraraya gelmekte ve birbirleri arasında güçlü hidrojen bağları oluşturmaktadır. Oluşan bağlar ve kapanan lümenler nedeniyle suyun hücre lümenlerine ve diğer açıklıklara girmesini önlenmektedir.

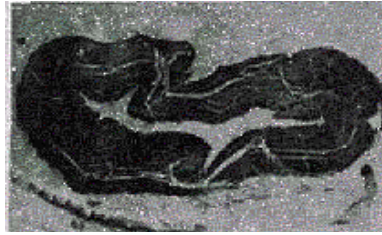
Liflerin birbirine bağlanarak daha büyük bir ünite oluşturmasıyla suyun ulaşabileceği yüzey alanı daralmaktadır. Bu durum kağıt hamurunun tekrar su ile muamele edilmesi sırasında açılmayan bağlar oluşturmaktadır (Klungness and Caulfield, 1982; Laivins and Scallan, 1993; Hult et al., 2001). Lifler üzerinde meydana gelen bu olay kısaca “Hornifikasyon” olarak belirtilmektedir.

GERİ DÖNÜŞÜMDE YAŞ PRES VE KURUTMANIN LİF ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ



Şekil 3. Geri dönüşümün liflere etkisi.

Hornifikasyon selüloz liflerinde fiziksel ve kimyasal bir değişim olarak tanımlanır (Weise, 1998). Kurutma işlemi sırasında kağıdın genellikle çekmesi ve lifler arası bağ oluşturması veya hücre lümeni ve çeperleri arasında bulunan açıklıkların kapanması ve daha sonra tekrar su ile muamele edildiğinde oluşan bu bağların açılmamasına *Hornifikasyon* denir. Minor'a (1999) göre, Hornifikasyon mekanizması suyun uzaklaştırılması sonucu selüloz liflerinin birbiri ile daha sıkı bir yapı oluşturmasıdır. Selüloz liflerinin kuruması ve tekrar su ile muamelesi sonucu mikrofibrillerin yeniden oryantasyonu ve karbonhidrat zincirlerinin birbirlerine karşılık gelecek şekilde düzenlenmesi sonucu daha yoğun hidrojen bağları oluşmakta ve selülozun kristal yapısı artmaktadır. Yüzey gerilmeleri ile oluşan kuvvetlerde karşı yüzeylerin birbirini çekmesi sonucu boşlukların kapanmasına neden olmaktadır. Kurutma ve ıslatma işleminin tekrar edilmesi ile hücre çeperi üzerinde bulunan açıklıkların kapanmasıyla daha yoğun bir çeper yapısı ortaya çıkmakta aynı zamanda liflerin bağlanması ile çeper üzerinde radyal yönde çatlaklar oluşmaktadır (Şekil 4) (Oye et al., 1991).

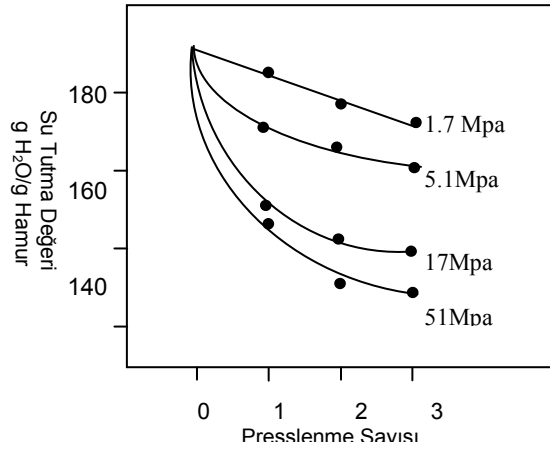


Şekil 4. Geri dönüşüm sırasında lifler üzerinde oluşan çatlaklar (Oye et al., 1991).

Hemiselülozlar da selüloz gibi hidrofilik maddelerdir ve liflerin şişmesine yardım etmektedir. Ancak hemiselülozların hücre çeperinden

uzaklaştırılması liflerin şişme özelliğini negatif yönde etkileyebileceği belirtilmiştir (Berthold and Salmen, 1997; Oksanen et al., 1997). Diğer bir etkide, hemiselülozlar üzerindeki aynı yüklü iyonik grupların azalması olarak gösterilebilir. Zira birbirini itici grupların azalması hücre çeperi üzerinde bulunan açıklıkların kapanmasına ve liflerin birbiri ile bağ yapmasına neden olmaktadır. Bu durumun sonucu olarak da lifler esnek ve plastik özelliklerini kaybetmektedir.

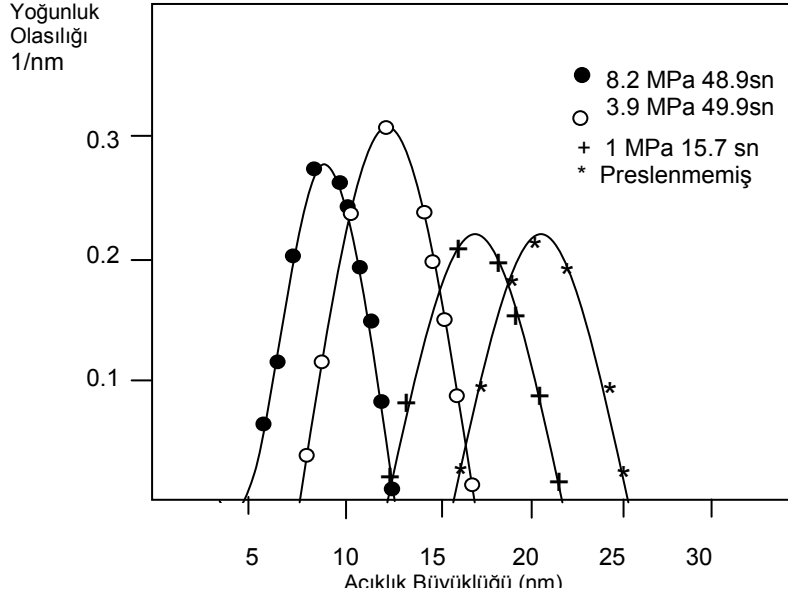
Yaş pres sırasında liflerde hornifikasyon olayı gözlemlenmektedir. Çünkü yaş pressde ıslak safihadan, dolayısıyla su alarak şişmiş haldeki hücrelerden su sürekli olarak uzaklaştırılmaktadır. Islanarak şişmiş lifler ve su almış lumen yaş press basıncıyla suyun uzaklaştırılması sırasında çöker (Carlsson and Lindström, 1984). Yüzey gerilmeleri sonucu karşılıklı yüzeyler biraraya gelir ve açıklıklar kapanır. Kapanan boşluklar liflerin su tutma değerini etkilemektedir. Liflerin su tutabilme değeri hamur içinde bulunan tüm su yada hücre çeperi ve lümeninde tutulan tüm su olarak anlaşılmaktadır. Dövme işleminden sonra oluşan mikrofibriller üzerinde tutulan su da buna dahildir. Kraft hamurundan elde edilen liflerin su tutma değeri tekrar edilen yaş pres sırasında değişimi Şekil 5’de verilmiştir. En yüksek su tutma değeri ilk presleme sırasında elde edildiği ve tekrar edilen presleme işlemi ile bu değer düşüğü görülmektedir.



Şekil 5. Ağartılmış kraft hamurundan elde edilen liflerin su tutma değerine tekrar edilerek yapılan yaş pres etkisi.

GERİ DÖNÜŞÜMDE YAŞ PRES VE KURUTMANIN LİF ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Pres de kalma süresi ve pres basıncı hornifikasyonun artmasına neden olmaktadır. Hücre çeperlerinde ve lifler arasında bulunan açıklıkların pres basıncı ve kalma süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6'da verilmiştir (Maloney et al., 1997).

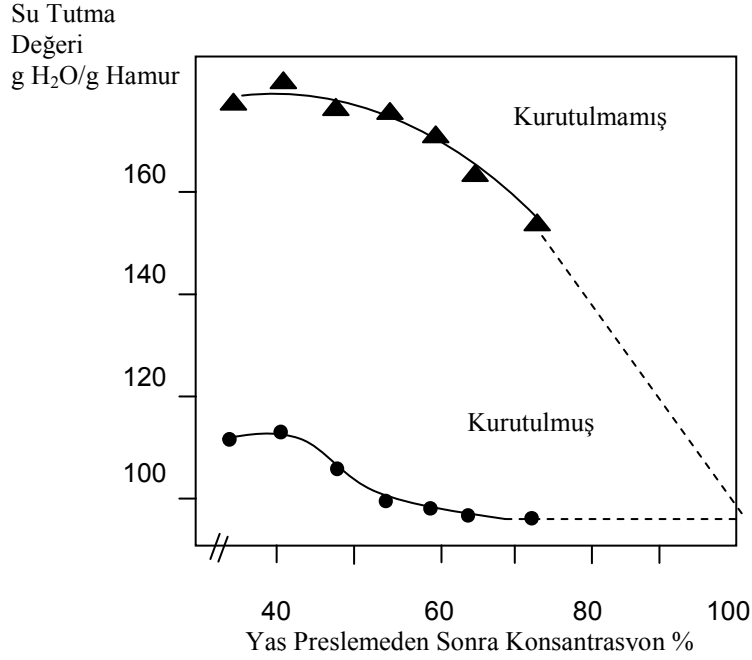


Şekil 6. Preste kalma süresi ve pres basıncı etkisi.

Artan pres basıncı ve presleme süresi ile lifler yassılaşmakta, lümenler kapanmakta, hücre çeperleri üzerinde bulunan açıklıkların karşılıklı yüzeyleri biraraya gelerek daha sıkı bir yapı oluşturmaktadır. Su liflerde şişmeyi amorf bölgelere girerek sağlamaktadır. Bunun tersi durumunda yani suyun uzaklaştırılması ile lifler birbirlerine yaklaşmaktadır. Suyun uzaklaştırılması kurutma işlemi ile devam etmektedir. Kurutma liflerdeki şişmeyi azaltmakta, daha rijid bir yapı kazandırarak elastikiyeti düşürmektedir (Lyne and Gallay, 1950; Higgins and McKenzie, 1963; Laivins and Scallan, 1993; Minor, 1994). Liflerin sertleşmesine mikrofibriller ve lifler üzerinde oluşan hidrojen bağları neden olmaktadır. Geri dönüşüm sırasında oluşan bu hidrojen bağlarından bazıları açılmayarak liflerin birbirleri ile olan temas yüzey alanını düşürmekte ve elde edilen kağıdın mekanik özelliklerini etkilemektedir.

Lifler üzerinde yaş pres ve kurutmanın etkisi Şekil 7'de görülmektedir. Yaş presde hiç işlem görmemiş sadece kurutma işlemine tabii tutulmuş liflerin su tutma kapasitesi 161g H₂O/100g hamur'dan 109

g H₂O/100g hamura düşmüştür. Islak safiha yaş pres ile % 60 konsantrasyona getirildikten sonra su tutma değeri 95g H₂O/100g hamura düşmüştür. Açık şekilde görüldüğü üzere ıslak safihadan suyun uzaklaştırılması ve kurutmadan önce yüksek konsantrasyona ulaşmak için yapılan yaş presleme işlemi liflerde hornifikasyona neden olmuştur. Islak safihadan ilk uzaklaştırılan su şişmiş hücre çeperleri arasındaki serbest sudur. Bu suyun uzaklaştırılmasından sonra hornifikasyon işlemi başlamaktadır. Yaş presleme işlemi ile hücre lümenleri ve çeperleri basınç altında kalmakta birbirleri arasında kohezyon kuvvetleri oluşmakta ve yapışmalarını sağlamaktadır. Tekrar su ile temasa geçtiğinde ise bazıları hücre çeperindeki kalıcı deformasyondan dolayı açılmamaktadır.



Şekil 7. Kurutulmuş ve kurutma işlemi görmemiş lifler üzerinde yaş pres etkisi.

Selüloz liflerinin hornifikasyonu büyük ölçüde kurutma işleminden etkilenmektedir. Pamuk saplarından elde edilen lifler üzerinde yapılan kurutma ve ıslatma işleminin etkileri Çizelge 1'de verilmiştir. Kurutma işlemi 70 °C'de vakum altında yapılmıştır (Fahmy and Mobarek, 1971).

GERİ DÖNÜŞÜMDE YAŞ PRES VE KURUTMANIN LİF ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

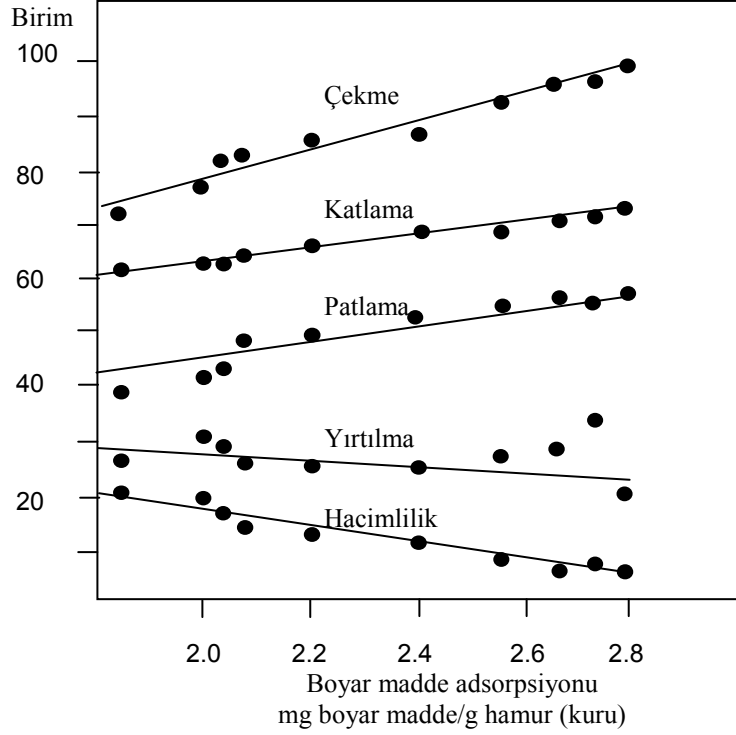
Çizelge 1. Islatma ve kurutma işleminin yoğunluk ve lif doygunluk noktasına etkisi (Fahmy and Mobarek, 1971).

	Yoğunluk	Su tutma değeri (%)
Hava Kuruşu Lifler	1.6156	40.5
1. Geri Dönüşüm	1.6110	39.6
2. Geri Dönüşüm	1.6106	37.8
3. Geri Dönüşüm	1.6065	35.5
4. Geri Dönüşüm	1.6010	33.7
5. Geri Dönüşüm	1.5985	32.4

Pamuk liflerinin su ile işleme girmesi ve daha sonra kurutulması sonucu yoğunluk değerleri azalmış ve su tutma kapasitesi düşmüştür. Liflerin orijinal durumuna dönmeleri kurutma işlemiyle engellenmiş ve birleşmiş mikrofibriller oluşturmuştur. Bir başka araştırmada kurutma işleminin liflerin su tutma değerini % 20-30 oranında etkilediği tespit edilmiştir (Carlsson and Lindstrom, 1984).

Ağartılmış kraft hamurunun geri dönüşümü sırasında meydana gelen değişiklikler boyar madde adsorpsiyonu ve gümüşlendirme tekniği ile tespit edilebilmiştir (Thode et al., 1953). Bu işlem sırasında yüzey alanı tayini yapılmıştır. Ağartılmış kraft kağıt hamuru buhar kurutma ve hava kuruşu olmak üzere iki yöntemle % 5 rutubete kadar kurutulmuş, kurutulan hamur distile edilmiş su içinde 24 saat bekletilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda boyar madde adsorpsiyonun % 35'e düştüğü tespit edilmiş, yüzey alanının ise % 15-18 oranında azaldığı gözlenmiştir. Bu verilere bağlı olarak kağıtta meydana gelen fiziksel özelliklerdeki değişim de Şekil 8'de verilmiştir.

Şekilden de anlaşılacağı üzere yüzey alanının değişmesi mikrofibriller arasında meydana gelecek bağların azalmasına neden olmaktadır. Azalan yüzey alanı lifler arasındaki bağ sayısını azalttığından dolayı kağıdın fiziksel özelliklerinde değişime neden olmaktadır.

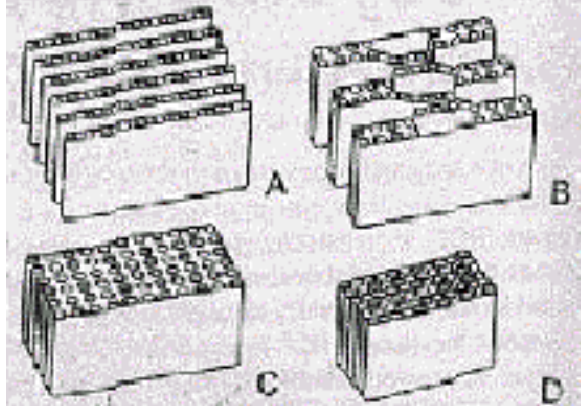


Şekil 8. Kağıdın fiziksel özelliklerinin boyar madde adsorpsiyonu ile ilişkisi (Thode et al., 1953).

3. HORNİFİKASYON MEKANİZMASI

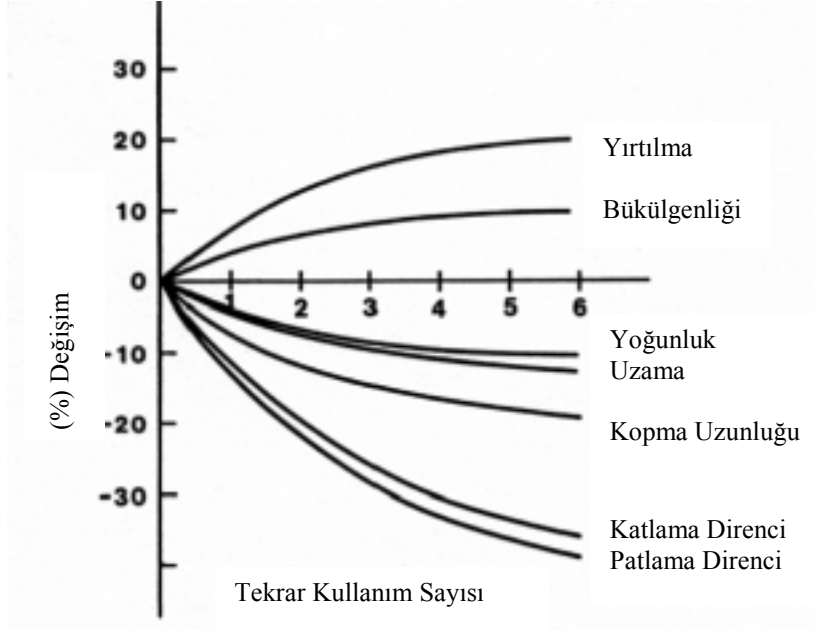
Islak selüloz lifleri, kağıt oluşturmak için biraraya getirildiğinde bağ oluşumu su moleküllerinin ve yüzeydeki hidroksil gruplarının polar çekimi ile meydana gelmektedir. Yaş presleme ve kurutma ile su uzaklaştırılmaktadır. Yaş presleme sırasında lifler yassılaştırmış lumen ise çökmüş durumdadır. Suyun büyük bir çoğunluğu kurutma işlemi sırasında uzaklaştırılmaktadır. Buharlaştıran suyun uzaklaşması ile karşılıklı yüzeylerdeki hidroksil gurupları hidrojen bağı ile birbirine bağlanmaktadır. Mikrofibriller yassı bir şerit şeklinde biraraya gelmekte, selüloz zincirleri sıkı bir yapı oluşturmaktadır. Daha sonra su ile işlem gördüğünde suyun girmesi önlenmekte liflerin esnekliği kaybolmakta ve büyük gruplar oluşturmaktadır. İlk kurutma işleminden sonra büyük açıklıkların çoğunluğu kapanabilmektedir. Fakat tekrarlanan kurutma ve ıslatma işlemi hücre çeperi yoğunluğunu artırmakta ve bazı çatlaklar oluşmaktadır (Şekil 9 A-C; Scallan, 1974). Çatlaklar liflerin radyal yönünde meydana gelmektedir. Selülozun kristal yapısı artmakta ve bağ

yapmak için elverişli yüzey alanı azalmaktadır (Şekil 9 A-C). Kristal yapının düşük olması suyun girebileceği yüzey alanını dolayısıyla bağ yapabilecek yüzey alanını artırmaktadır. Azalan yüzey alanı kağıdın çekme, katlama, patlama ve yoğunluğunu etkileyecektir.



Şekil 9. Kurutma ve ıslatma işlemi sırasında liflerde meydana gelen değişiklikler (Scallan, 1974).

Kağıtların geri kazanılması sonucu selüloz liflerinde meydana gelen değişimler üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu yoğun araştırmalar sonucu oluşan ortak kaniya göre, liflerin bağlanma potansiyeli geri dönüşümsüz olarak değişmekte ve bunun sonucu olarak geri kazanılmış selüloz liflerinden üretilen kağıtların kopma uzunluğu, patlama ve katlama direnci, yoğunluğu ve uzamasının azaldığı buna karşılık yırtılma direncinin, opaklığın, bükülgenliğin ve yansıtma yeteneğinin iyileştiği gözlenmiştir (Şekil 10) (McKee, 1971, Çıldır and Howarth, 1972; Horn, 1975; Vanwyk and Gerischer, 1982, Howard, 1990; Oye et al., 1991). Şekilden de görüldüğü gibi ilk geri kazanımdan sonra direnç özelliklerinde değişme en fazla olmakta ve geri kazanım dört ve yukarısına ulaştıktan sonra ise bu değişiklik fiziksel özelliklerin yoğunluğunda sabit bir düzeyde seyir etmektedir.



Şekil 10. Atık kağıtların kağıt imalinde kullanımında fiziksel özelliklerine genel etkisi (McKee, 1971; Howard, 1990).

4. SONUÇ

Atık kağıtların toplanarak yeniden kağıt imalinde kullanılması gün geçtikçe ilgi duyulan çalışma konularının başında gelmektedir. Kimyasal kağıt hamurlarının tekrar kullanılması ile üretilen kağıtlarda lif çökmesi önemli bir yer tutmaktadır. Zira kurumanın etkisi sonucunda, hücrelerdeki boşluklar (lümenler), daralarak selüloz zincirleri arasında oluşan hidrojen ve diğer bağ yapabilme kabiliyetlerinin azalmaktadır. Liflerin çökmesi ile şişme özelliği kaybolmakta, lifler sert bir yapı kazanmaktadır. Hornifikasyon olarak adlandırılan bu olay lif kalitesini etkilemektedir. Bu durumun bazı mekaniksel (dövme) ve kimyasal işlemler ile bir miktar düzenlenmesi mümkün olsa da genel olarak Hornifikasyona uğrayan liflerden elde edilen kağıt özellikleri düşük olmaktadır. Genel olarak atık kağıtlardan yeniden üretilen kağıtlar daha düşük kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmaktadır. Özellikle çekme, katlama, patlama dirençleri ile yoğunlukları düşmektedir.

KAYNAKLAR

- Allan, G.G. and Ko, Y.C., 1995. The microporosity of pulp. The forces influencing the intra and inter-fiber pore structure and pore size distribution in pulp and paper. *Cellulose Chem Techol.*, 29: 479-485.
- Berthold, J. and Salmen, L., 1997. Effects of mechanical and chemical treatments on pulp pore-size distribution in wood pulps examined by inverse size exclusion chromatography. *J. Pulp Paper Science*, 23 (6): J245-J253.
- Cao, B., Tschirner, U., and Ramaswamy, S., 1999. A study of changes in wet fiber flexibility and surface condition of recycled fibers. *Paperi Ja Puu*, 81(2): 117-122.
- Carlsson, G. and Lindström, T., 1984. Hornification of cellulosic fibers during wet pressing. *Svensk Papperstidning*, 15: R115-R125.
- Çıldır, H., and Howarth, P., 1972. The effect of reuse on paper strength. *Paper Technology*, (October): T149-T151.
- Ellis, R. L. and Sedlachek, K. M., 1993. Recycled Versus Virgin Fiber Characteristic: A Comparison. In: *Secondary Fiber Recycling*. (Spangenberg, R.J., ed.), Tappi Press. Atlanta, Georgia.
- Fahmy, Y. And Mobarek, F., 1971. On fine structure of cellulose fibers. *Svensk Papperstidning*, (Jan 15) No. 1: 2-9.
- Gürkan, K., 2001. Atık kağıdın önemi ve geri kazanılması. *SEKA Kağıtçılık Dergisi*, (Kasım) 70:10-11.
- Higgins H.G. and Mc Kenzie, A.W., 1963. The structure and properties of paper. XIV. Effects of drying on cellulose fibers and the problem of maintaining pulp strength. *Appita*, 16(6): 145-161.
- Horn, R.A., 1975. What are the effects of recycling on fiber and paper properties? *Paper Trade J.*, (Feb 17-24): 78-82.
- Howard, R.C., 1990. The effects of recycling on paper quality. *J. Pulp Paper Science*, 16(9): J143-J149.
- Hult, E.-L., Larsson, P.T., and Iversen, T., 2001. Cellulose fibril aggregation-an inherent property of kraft pulps. *Polymer*, 42: 3309-3314.
- Klungness, J.H. and Caulfield, D.F., 1982. Mechanism effecting fiber bonding during drying and aging of pulps. *Tappi J.*, 65(12): 94-97.
- Laivins, G.V. and Scallan, A.M., 1993. The mechanism of hornification of wood pulps. In: *Products of Papermaking*, C.F. Baker (Ed.), Tenth Fundamental Research Symposium, Pira International, Oxford. (Sep.): 1235-1260.
- Lyne, L.M. and Gallay, W., 1950. The effect of drying and heating on the swelling of cellulose fibers and paper strength. *Tappi J.*, 33(9): 429-435.

- Maloney T.C., Li, T.Q., Weise, U., and Paulopuro, H., 1997. Intra and inter-fibre pore closure in wet pressing. *Appita*, 50(4): 301-306.
- McKee, R., 1971. Effect of repulping on sheet properties and fiber characteristics. *Paper Trade J.*, (May 24): 34-40.
- Metin, A., 2002. Türkiye selüloz ve kağıt endüstrisinin 2000 yılı genel durumu. *SEKA Kağıtçılık Dergisi*, (Ocak) 71:14-17.
- Minor, J.L., 1994. Hornification- its origin and meaning. *Progress in Paper Recycling*, (February): 93-95.
- Oksanen, T., Buchert, J., and Viikari, L., 1997. The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps. *Holzforschung*, 51(4): 355-360.
- Oye, R., Okayama, T., Yamazaki, Y., and Yoshinaga, N., 1991. Changes of pulp fiber cell wall by recycling. 1st Research Forum on Recycling the Wasting, Harbor Castle Hotel, Toronto, Ontario, (Oct): 191-195.
- Scallan, A.M., 1974. The structure of the cell wall of wood- a consequence of anisotropic inter-microfibrillar bonding? *Wood Science*, 6(3): 266-271.
- Sjöström, E., 1993. *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. 2nd Edition, Academic Press, San Diego, CA.
- Stamm, A.J., 1950. Bound water and hydration. *Tappi J.*, 33(9): 435-439.
- Thode, E.F., Chase, A.J., Majmudar, S.S., and Mackinnon, D.R., 1953. Dye adsorption on wood Pulp III. effect of pulp processing on specific adsorption. *Tappi J.*, 36(11): 498-504.
- Van Wyk, W. and Gerischer, G., 1982. The influence of recycling on the strength properties of machine made paper. *Paperi Ja Puu*, 9:526-533.
- Weise, U., 1998. Hornification-mechanisms and terminology. *Paperi Ja Puu*, 80(2): 110-115.