

Kağıt Üretim Teknolojisini Değiştiren Mineral: Kalsiyum Karbonat (CaCO₃)

E. Sabah

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyon

Z.E. Erkan

Dokuz Eylül Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir

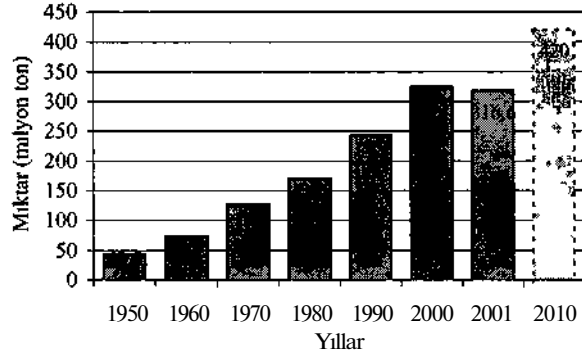
ÖZET: Özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren ofset baskı teknolojisinde meydana gelen gelişmeler, kağıdın kalitesinin geliştirilmesine yönelik talepleri hızla arttırmıştır. Dolgu ve kaplama pigmenti üreticileri sektörden gelen bu tür istekler karşısında, kağıdın optik ve baskı özelliklerini daha da arttıran kalsiyum karbonat (CaCO₃) kullanımına yönelmiştir. Batı Avrupa'da alkali kağıt üretimine geçişle birlikte kaolin yerine gittikçe artan miktarlarda kalsiyum karbonat tüketilmeye başlanmış, mikronize öğütme, talk yüzeyini CaCO₃ ile kaplama, kimyasal çöktürme ve partikül-selektif öğütme gibi proseslerle CaCO₃'ün sahip olduğu özellikler daha da geliştirilmiştir. Günümüz pigment pazarında değişik ürün gamlarında satışa sunulan öğütülmüş doğal kalsiyum karbonatlar (GCC) ve sentetik (çöktürülmüş) kalsiyum karbonatlar (PCC), çok renkli ofset baskı tekniği için gerekli olan yüksek beyazlık ve opaklığa sahip kağıt üretiminde, kağıdın kalitesini belirleyen önemli hammadde haline gelmiştir. 2002 yılı itibarıyla kağıt-karton üretimi için dünyada tüketilen dolgu ve kaplama pigmenti 25 milyon ton civarında olup, bunun %50'den fazlasını GCC ve PCC oluşturmaktadır.

ABSTRACT: Developments in the offset pres technology, especially in the second half of 20th century, rapidly increased the demand to develop paper quality. Due to such demands from the producers of filler and coating pigments had diverted the use of CaCO₃ to optical and press properties of paper. Due to the shift to alkali paper production in Western Europe, kaolin is increasingly replaced by CaCO₃, and the properties of CaCO₃ were more improved by such processes as micronized grinding, coating the talk surface with CaCO₃, chemical precipitation and particle-selective grinding. Synthetic calcium carbonates (PCC) and ground natural calcium carbonates (GCC) which are marketed in various product scales in the current market, in the production of paper with high enough whiteness and opacity for the multicolor offset pres technique, have become important raw materials for providing quality paper. By the year 2002, the filling and coating pigments used for hard paper production in the world is approximately 25 million tons where more than 50% of it is composed of GCC and PCC.

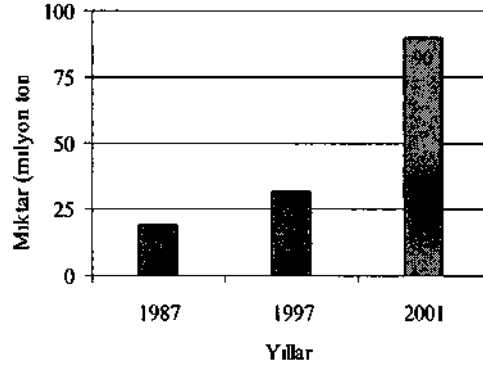
1. GİRİŞ

Dünyada en çok tüketilen maddelerden biri olan ve tüketim rakamları ile ülkelerin adeta kalkınmışlık düzeyinin bir göstergesi haline gelen kağıt; lifsel yapıllı hammaddelerin kesme, saçaklandırma, su emdirme, kurutma gibi işlemler sonucunda hidrojen bağları oluşumuyla düzgün bir tabaka haline dönüştürülmüş şeklidir. Dünyada üretilen kağıt ve karton miktarı 1950 yılında 42.5 milyon ton iken, bu rakam 1980 yılında 170 milyon ton'a ve 2000

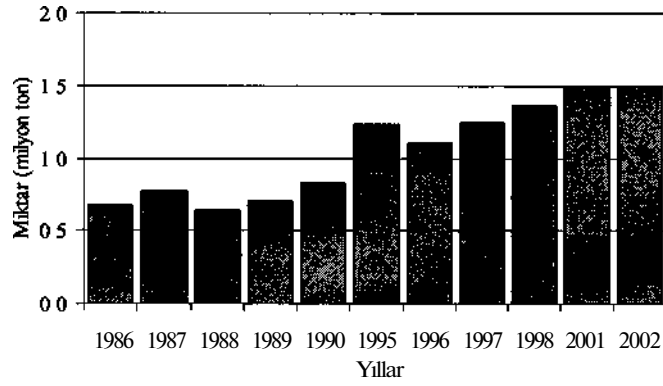
yılına gelindiğinde ise 324 Milyon ton'a ulaşmıştır; 2001 yılı sonu itibarıyla üretim miktarı 316.6 milyon ton olup, bir önceki yıla göre bir miktar düşme meydana gelmiştir. Bunda ABD'ye 11 Eylül'de yapılan saldırının önemli etkisinin olduğu sanılmaktadır (Jenekens vd., 2002). Tahminler, üretim miktarının 2010 yılında yaklaşık 420 milyon ton'a ulaşacağı yönündedir (Şekil 1). Günümüzde fert başına kağıt tüketimi 200 kg geçen Batı Avrupa'da, 1987-2001 yılları arasında üretilen kağıt ve karton miktarları ise Şekil 2'de ayrıca verilmiştir.



Şekil 1 Dünya kağıt ve karton üretiminin gelişim trendi (Auto vd , 1997, Kogler, 2000, Jahrestbencht, 2002)



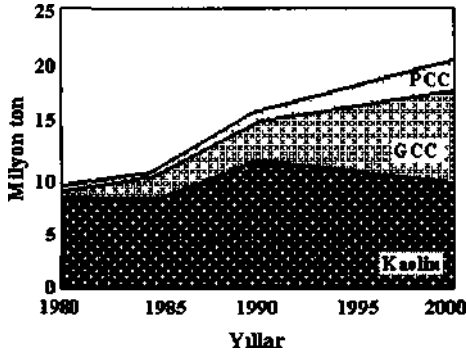
Şekil 2 1987-2001 Batı Avrupa kağıt ve karton üretimi (Arnold, 1998, Finnische Forstindustrie Statistik, 2002)



Şekil 3 Türkiye kağıt-karton üretimi (United Nations Statistic, 2003, DPT, 2000, FINPRO, 2003, Sarrafoğlu, 2003)

Avrupa Birliği'ne aday olan ve fert başına 32 kg kağıt tüketimiyle dünya sıralamasının sonlarında yer alan Türkiye'de, üretimin yıllara göre dağılımı Şekil 3'de gösterilmiştir.

Kağıt üretiminde ligno-selülozik lifsel maddelerin yanısıra çeşitli mineral maddelerin kullanımı asırlardır bilinen bir olgudur. Literatür bilgileri, Avrupa'da kağıt üretiminde dolgu maddesi kullanımının 1800'lü yılların ilk yarısında başladığını (Beuleke, 2001; Naydowski,), ancak Renkli Ofset Baskı tekniğinin 20. yüzyılın ortalarından itibaren siyah-beyaz baskı sisteminin önüne geçmesi ile kaliteli beyaz kağıda olan talebin artması ile, 80'lı yıllardan itibaren kullanımın hızla arttığını göstermektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Dünyada kağıt üretimi için tüketilen mineral madde miktarlarının yıllara göre dağılımı (Beuleke, 2001).

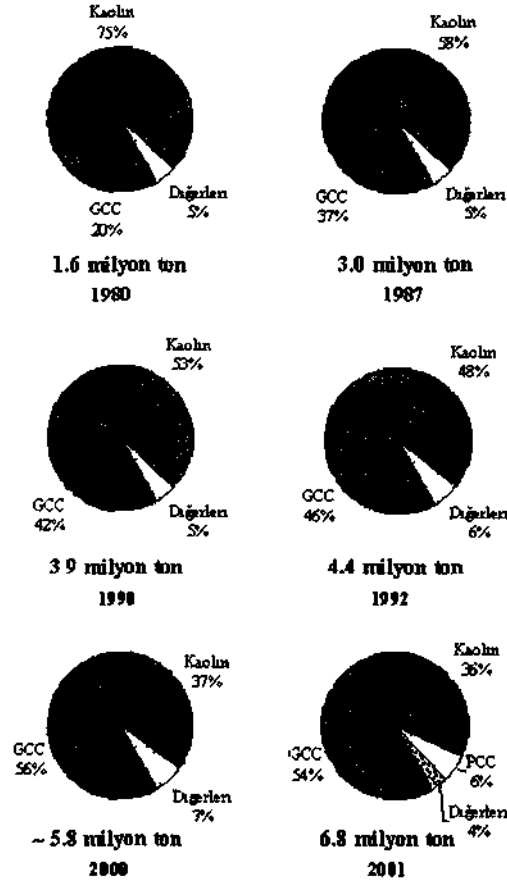
Dolgu ve kaplama amaçlı olarak kullanılan mineral maddeler, ucuz olmalarının yanısıra sahip oldukları fiziksel özellikler ile de kağıdın kalitesine önemli katkılar sağlamaktadır. Kağıt üretiminde mineral madde kullanımı ilk olarak jips, sentetik baryum sülfat ve talk ile başlamış, daha sonra bunların yerini kaolin almış ve dolgu maddesi olarak kaolin kullanımı 1980 yılına kadar yoğun bir şekilde devam etmiştir. Kaolinin bu denli yaygın bir şekilde kullanılmasında, jipsin suda hızla çözünmesinin verdiği olumsuzluk ve sentetik baryum sülfat fiyatlarının artması etkili olmuştur. Özellikle 1980'den itibaren çok renkli ofset baskı tekniğinin hızlı gelişmesiyle yüksek beyazlık ve opaklığa sahip kağıda olan talep artmış; bu durum, dolgu ve kaplama pigmenti olarak kağıda yüksek beyazlık sağlayan ve dolayısıyla renkli baskı kalitesini

yükselten kalsiyum karbonat kullanımını gündeme getirmiştir. Kağıt kalitesinin artırılmasına yönelik sektörden gelen talepler, dolgu ve kaplama pigmenti üreticilerini kaolin yerine gittikçe artan miktarlarda kalsiyum karbonat üretimine yöneltmiştir. Asit ortamda kağıt üretiminden alkali-bazik kağıt (Alkaline Paper) üretimine geçişle birlikte dolgu pigmentleri yaklaşık %50 katkı oranıyla tüm dünyada, özellikle Avrupa da, son 25 yılda kağıdın kalitesini belirleyen önemli bir hammadde konumuna gelmiştir.

Bu çalışmada, kağıt üretim teknolojisini (alkali-bazik) dünya ölçeğinde değiştiren öğütülmüş doğal kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) mineralinin dolgu ve kaplama pigmenti olarak kullanımı ele alınmış, bunun son 20 yıllık gelişim trendi üzerinde durulmuş, üretim teknolojisi ve ürün özellikleri hakkında detaylı bilgilere yer verilmiştir.

2. KAĞIT SEKTÖRÜNDE KALSİYUM KARBONAT KULLANIMI

Kağıt-karton üretiminde dolgu ve kaplama pigmenti olarak kalsiyum karbonat kullanımı, kağıt üretim teknolojisini (alkali kağıt üretimi) dünya ölçeğinde değiştirmiş, 70'li yıllarda araştırma amaçlı birkaç ton $CaCO_3$ tüketilirken (Naydowski,; Naydowski, 1999) günümüzde bu rakam milyonlarca tona (~10 milyon ton üzeri) ulaşmıştır (Mineset Partner Report, 2002). Kağıt sektöründe, alkali kağıt üretimine geçişle birlikte, yüksek beyazlık ve opaklık, kağıdın yüzey özelliklerini iyileştirme, üretimde kullanılan makinelerin hızlanmasını artırma, yüksek baskı kaliteli kağıt üretme vs. şeklinde özetlenen yeni görüş (konsept), özellikle Batı Avrupa'da mikronize kalsiyum karbonata olan talebi hızla arttırmış, 20 yıl önce, kaplama pigmentleri arasında, %20 oranında öğütülmüş doğal kalsiyum karbonat (GCC) tüketilirken 2002 yılında gelindiğinde bu oran sentetik (çöktürülmüş) kalsiyum karbonat (PCC) tüketimi ile birlikte %62'lere yükselmiştir. Şekil 5'den de görüldüğü gibi, 1980'li yıllarda tercih edilen kaolin 1992 yılından itibaren yerini $CaCO_3$ 'e terk etmeye başlamıştır. Ürettikleri kalite kağıt ile Batı Avrupa pazarının %85'ine hakim olan 10 firma, 1996 yılından bu yana dolgu ve kaplama pigmenti olarak %85-100 gibi değişen oranlarda $CaCO_3$ kullanmaktadır (Naydowski,....).



Şekil 5 Batı Avrupa'da kaplama pigmenti pazarının gelişim trendi (Arnold, 1998, Kogler, 2000, Kugge, 2003)

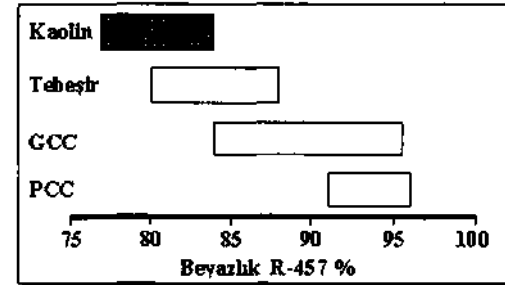
Gunumuz pigment pazarında kalsiyum karbonat ile birlikte azda olsa talep goren diğer mineraller kaolin, talk ve titanyum dioksittir Çizelge 1, sozkonusu pigmentlerin mineralojik ve fiziksel özelliklerini göstermektedir Bu mineraller, kimyasal yapıları, mekanik ve optik özellikleriyle birbirlerinden ayrılmaktadır Bilhassa yüksek beyazlık, kırılma indeksi ve ince tane boyutu gibi özellikler nedeniyle $CaCO_3$ kökenli kayaçlar, diğerlerine nazaran daha fazla tercih edilmektedir Alkali (bazik) özellik göstererek kağıdın dayanıklılığını arttıran kalsiyum karbonat kökenli kayaçlar, tebeşir, kireçtaşı ve mermerdir (Şekil 6) Kalsit olarak adlandırılan kristalin $CaCO_3$ minerali ise dünya pigment pazarında çok az miktarda

tüketilmekte olup, esas tüketim alanı bulan kalsiyum karbonatlar, %95 ve üzeri $CaCO_3$ oranına sahip in kristalli mermerler ve tebeşirdir

	<ul style="list-style-type: none"> Zayıf dayanımlı sedimanter kayaç Yaş: 80-110 milyon yıl 	Kristalin
	<ul style="list-style-type: none"> Güçlü dayanımlı sedimanter kayaç Yaş: 110-150 milyon yıl 	Kristalin
	<ul style="list-style-type: none"> Metamorfik kayaç Yaş: 300-500 milyon yıl 	Kristalin





Şekil 6 Doğal kalsiyum karbonatlar (Arnold, 1998, Kogler, 2000)

Tebeşir, zayıf dayanım ve düşük beyazlığa sahip bir sedimanter kayadır Kireçtaşı tebeşirden daha sert olup, beyazlığı daha yüksek bir kalsiyum karbonattır Tebeşir ve kireçtaşının yüksek basınç ve sıcaklıkta tekrar kristalize olmasıyla oluşan mermer ise kalsiyum karbonatlar arasında en yüksek beyazlığa sahip metamorfik bir kayadır Kağıt-karton üretiminde kullanılan öğütülmüş doğal kalsiyum karbonat (GCC), sentetik (çokturulmuş) kalsiyum karbonat (PCC), tebeşir ve kaolinin beyazlık yüzdeleri Şekil 7'de verilmiştir



Şekil 7 Dolgu ve kaplama pigmentlerinin beyazlık dereceleri (Laufmann, 1995)

Çizelge 1. Kağıt ve Karton Üretiminde Kullanılan Pigmentlerin Özellikleri (Kogler, 2000; Gruber, 2002).

	GCC	PCC	Kaolin	Talk
				
Mineralojik Yapı	Tebeşir, Kireçtaşı, Mermer	Tebeşir, Kireçtaşı, Mermer	Aluminyum Silikat	Magnezyum silikat
Kimyasal Bileşim	CaCO ₃	CaCO ₃	Al ₂ (OH) ₆ (Si ₄ O ₁₀)	Mg ₃ (OH) ₂ (Si ₄ O ₁₀)
Kristal Yapı	rombusal	Skalenodrik	Tabakalı	monoklinik
Sertlik (Mohs)	Tebeşir 1 Mermer 3	Tebeşir 1 Mermer 3	1-2.5	1
Yoğunluk (g/cm ³)	2.7	2.7	2.8	2.7
Yüzey Alanı (m ² /g)	3-4	3-10	4-7	5-20
Beyazlık (%)	82-92	95-98	70-90	70-88
Kırılma İndeksi	1.58	1.56	1.56	1.57
Boyut Aralığı (µm)	0.5-5	0.2-0.5	0.3-5	0.2-5

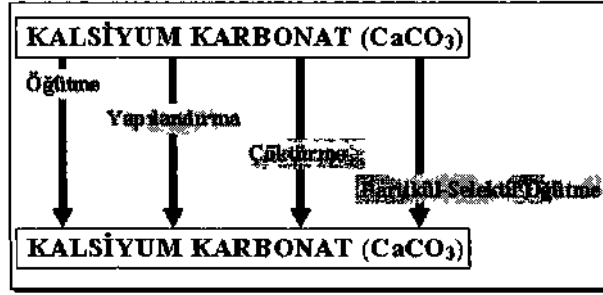
Özellikle Kuzey Amerika'da yaygın bir şekilde kullanılan PCC, kimyasal bir işlemle geçirildiği için kaolin, tebeşir ve GCC'ye nazaran daha yüksek saflığa sahip olup, beyazlık değeri çok daha yüksek bir pigmenttir. Kaolin, tebeşir ve mermerin beyazlık yüzdelerinin düşük olmasının nedeni değişen oranlarda renk verici safsızlıklar içermeleridir. PCC'nin beyazlık derecesine eşdeğer düzeyde beyazlık veren doğal kalsiyum karbonat ise mikronize boyutta öğütülmüş mermerdir. Kağıt ve kartonun kaplama işlemlerinde tane inceliğinin ve formunun önemi büyüktür. Öğütülmüş doğal CaCO₃'ün kaplama pigmenti olarak kağıda kazandırdığı özellikler;

- yüksek beyazlık,
- reolojik özelliklerin iyileşmesi,
- yüksek katı oranı sağlaması,
- kaplama makinelerinin hızını artırma,
- düşük enerji tüketimi,
- bağlayıcı tüketiminde azalma,
- yüksek baskı kalitesi.

Bunların yanında, CaCO₃'ün sertliği ve buna bağlı aşındırıcı özelliği kaolin ve talka nazaran daha fazla olduğu için üretim esnasında bıçaklarda ve elek aksamında aşınmalara neden olmakta ve üretilen kağıdın aşındırıcı özelliğini de arttırmaktadır. Baskı ve fotokopi makinelerinde bazı problemlere yol açan bu durum, CaCO₃'ün tane boyutu inceliğini arttırmakla bir ölçüde bertaraf edilebilmektedir (Erkan ve Malayoğlu, 2001).

3. CaCO₃-ÜRÜN GELİŞTİRME PROSELERİ

Kağıt endüstrisi için dolgu ve kaplama pigmenti üretiminde Batı Avrupa'da yeni konsept, ürün çeşitliliği ve yeni üretim teknolojileridir. Bu amaçla doğal kalsiyum karbonat, değişik proseslere tabi tutularak (Şekil 8) farklı formda yeni CaCO₃ ürünler elde edilmekte ve bu ürünler sayesinde kağıt hamurunda açığa çıkabilecek muhtemel olumsuzlukların bertarafı mümkün olabilmektedir.

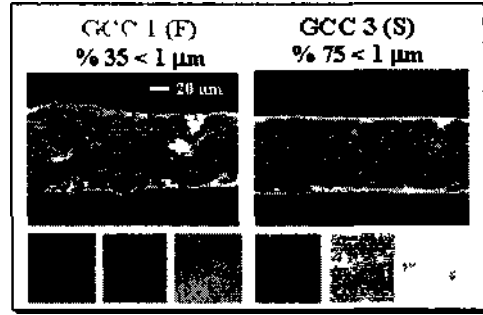
Şekil 8 CaCO₃ - Urun geliştirme proseslerinin şematik gösterimi

Şekil 8'den de görüldüğü gibi, hammadde olarak kullanılacak doğal kalsiyum karbonat öğütme, yeniden yapılandırma (Co-structuring), çöktürme (precipitation), partikül-selektif öğütme (particle-selective grinding) gibi proseslerden geçirilmek suretiyle yeni CaCO₃ ürünleri elde edilebilmektedir

3.1 Öğütme

Dolgu ve kaplama pigmenti olarak kullanılmak üzere ince ve çok ince boyutta CaCO₃ elde etmek için kuru ve yaş olmak üzere iki temel öğütme tekniği uygulanır (Şekil 9) Kuru sistemde, öğütme aparatları ve yine kuru olarak çalışan sınıflandırıcı ekipmanlar (elek veya havalı klasifikatörler) kullanılır Yaş sistemde ise öğütme ortamı sudur Öğütme işlemini müteakip mikronize taneler, ırı tanelerden hidrosiklonlarla ayrıldıktan sonra bekleme tanklarında çökertilir Pres veya vakumlu filtrelerde rutubeti düşürülerek kuru veya süspansiyon halinde kağıt sektörünün hizmetine sunulur Yaş sistem, kuru sistemlerin ekonomik olmadığı ve/veya yüzey alanı 5 m²/g'ın üzerinde olan çok ince boyutlarda uygulanır

Avrupa'da kağıt sektöründe genellikle %60'ı 2 μ m altına sulu öğütülmüş CaCO₃ dolgu pigmenti olarak kullanılırken, kapla pigmenti için en az %88-90'ı 2 μ m altına indirilmiş mikronize CaCO₃ tercih edilmektedir Mikronize boyuta öğütülmüş CaCO₃, selulozik liflen, ırı boyutlu CaCO₃'e nazaran, daha iyi kaplamakta (Şekil 10), böylelikle kağıdın opaklık ve beyazlık özelliği artmaktadır Bunun sağladığı avantajla, kağıdın baskı kalitesi yükselmektedir

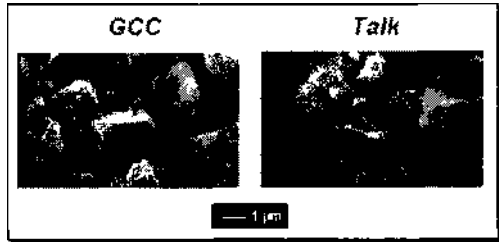
Şekil 9 Doğal CaCO₃ boyut küçültme genel akım şeması

Şekil 10 Tane boyutunun kaplama üzerindeki etkisinin REM görünümü (Beuleke ve Bum, 1999, Burn, 2000)

3.2 Yemden Yapılandırma

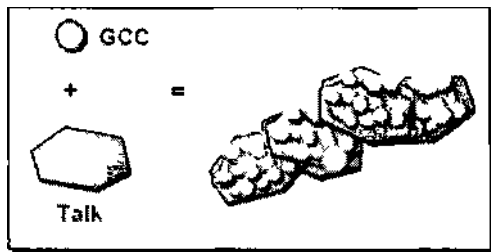
Bu yöntemde, öğütülmüş doğal kalsiyum karbonat ve talk kombinasyonu ile doğal CaCO₃'e yeni bir form kazandırılarak CaCO₃'ün pigment özelliği iyileştirilmektedir Şekil 11'de Raster elektron

mikroskop (REM) resminde görüldüğü gibi, farklı kristal yapılarına sahip kalsiyum karbonat ve talk birbirleriyle muameleye tabi tutulmak suretiyle, CaCO_3 'un yüksek beyazlık vasfı, talkın tabakalı yapısı ile birleştirilmiş ve bu kombinasyon sayesinde yeni özelliğe sahip bir CaCO_3 ürünü elde edilmiştir (Şekil 12)



Şekil 11 GCC ve Talk'ın REM görünümleri (Beuleke ve Bum, 1999)

Talk ile muamele sonucunda yeni bir yapı kazanan GCC, kaplama pigmenti olarak kullanıldığında, mat kağıtların yüzey özelliklerini iyileştirerek kağıda daha yüksek bir beyazlık sağlamakta, özellikle LCW (Light Weight Coated) kağıtlarında baskı kalitesini arttırmaktadır

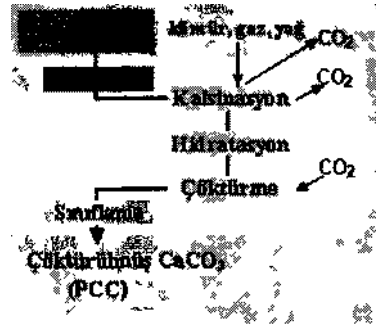


Şekil 12 GCC / Talk kombinasyonu (Beuleke ve Bum, 1999, Bum, 2000)

3 3 Çöktürme

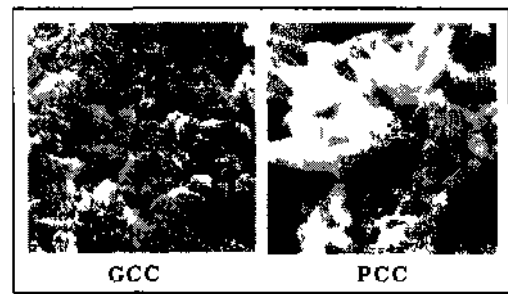
Sentetik (çöktürülmüş) kalsiyum karbonat (Precipitated Calcium Carbonate) üretiminin değişik yöntemleri olmasına rağmen en çok tercih edileni, saf kireç taşlarının kalsinasyonu ile üretilendir. 900°C'de gerçekleştirilen kalsinasyon sonucu açığa çıkan CaO , suda çözülerek kireç şütü, Ca(OH)_2 oluşturulur. İri tanelerin tasfiye edilmesinden sonra süspansiyona CO_2 şarjı yapılarak çöktürülmüş CaCO_3 (PCC) üretilir (Şekil

13) Malzeme, daha sonra filtre edilir, yıkanır ve kağıt sektörünün hizmetine genellikle süspansiyon halinde sunulur



Şekil 13 Sentetik (Çöktürülmüş) kalsiyum karbonat (PCC) üretim akım şeması

Bu yöntemde CaCO_3 aragonit formundadır ve GCC'ye nazaran saflığı daha yüksektir (Şekil 14) Doğal kalsiyum karbonatın kimyasal çöktürme işlemi sonucunda kazanmış olduğu bu yapı ve yüksek yüzey alanı sayesinde, kağıdın opaklığı ve parlaklığı, düşük hacimlerde PCC kullanımı ile bile artmakta, yine bununla kaplama makinelerinin sorunsuz bir şekilde çalışması sağlanmaktadır



Şekil 14 GCC ve PCC'nin elektron mikroskop görüntüleri (Laufmann,)

3 4 Partikül-Selektif Öğütme

Bu alandaki amaç, 1993 yılında uygulanan bir öğütme tekniğiyle, geniş bir boyut aralığından ziyade benzer tane boyutunda ancak dar bir boyut aralığında öğütme gerçekleştirmek ve ürün gamı açısından daha esnek çözümler üretmektir

Mie (1908), Holst (1957) ve Weber (1961)'in teorisine dayalı olarak geliştirilen bu öğütme tekniğiyle (Naydowski,) elde edilen boyut dağılımı sayesinde standart öğütülmüş GCC'ye nazaran daha yüksek kaplama sağlanmakta, böylelikle kağıdın opaklığı ve parlaklığı daha da artmaktadır (Şekil 15). Bu yöntemle GCC'ye kazandırılan bu özellik, CaCC>3 üreticilerini yıllardır hayalini kurdukları tabaka yapılı CaCCh üretim teknolojisine daha da yakınlaştırmıştır (Beuleke ve Bum, 1999).



Şekil 15. Partikül-selektif öğütmenin kağıdın kalitesine etkisi (Naydowski,).

4. SONUÇLAR

Gerek ülkemizde ve gerekse dünyada, özellikle Batı Avrupa'da, yıllar itibarıyla kağıda olan talep hızla artmış, günümüze gelindiğinde bu talep; dünyada 317 milyon, Batı Avrupa'da 90 milyon, ülkemizde ise 1.5 milyon tona ulaşmıştır.

20. yüzyılın ortalarından itibaren renkli ofset baskı tekniğinin siyah-beyaz baskı tekniğinin önüne geçmesiyle birlikte kaliteli beyaz kağıt-kartona olan talep hızla artmış, buna paralel olarak kağıt-karton üretiminde mineral madde kullanımı da hızla yükselmiştir. Özellikle 1980 yılından sonra çok renkli baskının hızla yaygınlaşması sonucunda yüksek beyazlık ve opaklığa sahip kağıda olan talep artmış, bu durum, dolgu ve kaplama pigmenti olarak öğütülmüş doğal kalsiyum karbonatın daha yaygın bir şekilde kullanımını gündeme getirmiştir. Asit ortamda kağıt üretiminden alkali (bazik) kağıt üretimine geçilmesi CaCCVe olan talebi daha da artırmış, 20 yıl önce kaplama pigmenti olarak %20 oranında GCC kullanılırken günümüze gelindiğinde bu oran, PCC ile birlikte %61'e ulaşmıştır.

Kağıt sektöründe yıllardır dolgu ve kaplama pigmenti olarak kullanılan kaolin, 1992 yılından itibaren yerini GCC ve PCC'ye terk etmiştir.

Kağıt sektörü için dolgu ve kaplama pigmenti üretiminde yeni konsept, ürün çeşitliliği ve buna uygun üretim teknolojilerinin geliştirilmesidir. Doğal kalsiyum karbonatlar, bu amaç doğrultusunda değişik proseslerden geçirilerek kağıdın kalitesini daha da arttıracak formda yeni CaCÜ3 ürünler elde edilmektedir. Mikronize öğütme, yeniden yapılandırma, kimyasal çöktürme ve partikül-selektif öğütme gibi proseslerle yeni özellikler kazanan doğal kalsiyum karbonatlar, kağıdın beyazlığını, opaklığını ve dolayısıyla kalitesini yükseltmekte, kaplama makinelerinin çalışma şartlarını daha da iyileştirmektedir.

KAYNAKLAR

- Arnold, M., 1998. *Natürliches Calciumcarbonat in gestrichenem Papier un Karton*, 12. Internationale Konerenz der Papierindustrie, Cesky Krumlar-Tschechien.
- Autio, E., Dietrichs, E., Führer, K. und Smith, K., 1997. *Innovation Activities in Pulp, Paper and Paper Products in Europa*, STEP Group, Report to European Commission, DG-XIII European Innovation Monitoring System EIMS Project 94/112, Oslo-Norway, 166 p.
- Beuleke, E., 2001. *Pigmente-die erfolgreiche Ergänzung zur Faser*, Zeitschrift ipw-Das Papier, Nr. 11,41-45.
- Beuleke, E. und Burri, P., 2001. *Streichpigmentkonzepte der Zukunft*, PTS Streicherei-Symposium, München.
- Burri, P., 2000. *Pigment Concept for Improved Paper and Print Properties*, ATIP Conference, Tour-France.
- DPT, 2000. *Kağıt Sanayi özel İhtisas Komisyonu Raporu*, 8. Beş yıllık Kalkınma Planı, DPT: 2525-ÖİK: 541, Ankara, 78 s.
- Erkan, Z.E. ve Malayoğlu, U., 2001. *Kağıt-Karton Sanayinde Kullanılan Endüstriyel Hammaddeler ve Özellikleri*, 4. Endüstriyel Hammaddeler

- Sempozyumu, Ed: H. Köse, V. Arslan ve M. Tanrıverdi, İzmir, 250-257.
- Finnische Forstindustrie Statistik, 2002. *Profuktion von Papier und Karton in Westeuropa 2002*, Verband der Finnischen Forstindustrie, Fakten und Zahlen 2003.
- FinNPRO, 2003. *Turkey: The Candidate Member of EU and The Land of Opportunities*, FINPRO-TURKEY, Newsletter-5, 1-8.
- Gruber, E., 2002. *Füllstoffe und Streichpigmente: Eigenschaften, Auswirkungen in Papieren*, Vorlesung Sommersemester 2002, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe der Technische Universität Darmstadt, Darmstadt Universität, 1-10.
- Jahresbericht, 2002. *Die Internationale Papier- und Kartonproduktion 2000/2001*, Verbandes der Schweizerischen Zellstoff-, Papier- und Kartonindustrie, Schweiz.
- Jenekens, M, Meck, D., Endler, H. und Judt, M., 2002. *Der weltweit rasant wachsende Markt für gestrichene Papiere und Kartons*, Zeitschrift ipw-Das Papier, Nr. 10, 37-54.
- Kogler, W., 2000. *Streichpigmente unter dem Aspect gegenwärtiger und zukünftiger Anwendungen*, Streichereifachtagung, Boppard-Deutschland.
- Kugge, C., 2003. *Consolidation and Structure of Paper Coating and Fibre Systems*, Ytkemiska Institutet, Institute for Surface Chemistry, Stockholm-Sweden, 74 p.
- Laufmann, M., *Natural Ground and Precipitated Calciumcarbonate in Woodfree Papermaking*, OMYA Technical Service, Oftringen-Switzerland.
- Laufmann, M., 1995. *Natural Ground CaCO₃ Filler in Alkaline Woodfree Paper*, Alkaline Papermaking Conference, Jakarta-Indonesia.
- Mineset Partner Report, 2002. *The Global Outlook for Extender and Filler Minerals in Paper*, Mineset Partners LLC, Rockaway.
- Naydowski, C., *Füllstoffe in der Papierindustrie*, Plüss-Stauffer AG/OMYA, Oftringen-Schweiz, 10 s.
- Naydowski, C, 1999. *The Contribution of Minerals in the Paper Value Creating Chain*, Plüss-Stauffer AG/OMYA, Oftringen-Schweiz, 7 s.
- Sarrafoğlu, F., 2003. Kağıt Sektörü Yaralarını Sardı, MÜSİAD Kağıt-Ambalaj ve Matbaacılık Meslek Komitesi Başkanı M. Tavaslı ile Görüşme, Yeni Şafak, 2 Haziran 2003 Ekonomi sayfası.
- United Nations Statistic, 2003. Statistic Division, Department of Economic and Social Affairs.