



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KAĞITLARA ANTİBAKTERİYEL BİYOPOLİMER BARİYER LAK UYGULAMASI

SERAT KOTAN

DOKTORA TEZİ

Basım Teknolojileri Anabilim Dalı
Basım Teknolojileri Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Doğan TUTAK

İSTANBUL, 2025



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



**ANTIBACTERIAL BIOPOLYMER BARRIER
LACQUER APPLICATION ON
RECYCLED PAPER**

SERAT KOTAN

Ph.D. THESIS
Department of Printing Technologies

Thesis Supervisor
Assoc. Prof. Dr. Doğan TUTAK

ISTANBUL, 2025

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Öğrencisi Serat KOTAN'ın “**GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KAĞITLARA ANTİBAKTERİYEL BİYOPOLİMER BARIYER LAK UYGULAMASI**” başlıklı tez çalışması, 07/11/2025 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Doğan TUTAK (Danışman)
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Türkün ŞAHİNBAŞKAN (Üye)
Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Emine ARMAN KANDIRMAZ (Üye)
Marmara Üniversitesi

Dr. Öğretim Üyesi Özgül YAMAN (Üye)
İstanbul Aydın Üniversitesi

Dr. Öğretim Üyesi Cem AKPOLAT (Üye)
Kayseri Üniversitesi

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun , tarih ve , sayılı kararı ile Serat Kotan'ın Basım Teknolojileri Anabilim Dalı Programında Doktora derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Bülent MERTOĞLU

**MARMARA UNIVERSITY INSTITUTE
FOR GRADUATE STUDIES IN PURE
AND APPLIED SCIENCES**

Serat KOTAN, a Doctor of Philosophy student of Marmara University Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences, defended his thesis entitled **“ANTIBACTERIAL BIOPOLYMER BARRIER LACQUER APPLICATION ON RECYCLED PAPER”**, on 07/11/2025 and has been found to be satisfactory by the jury members.

Jury Members

Assoc. Prof. Dr. Doğan TUTAK (Advisor)

Marmara University

Prof. Dr. Türkün ŞAHİNBAŞKAN (Jury Member)

Marmara University

Assoc. Prof. Dr. Emine ARMAN KANDIRMAZ (Jury Member)

Marmara University

Assist. Prof. Dr. Özgül YAMAN (Jury Member)

İstanbul Aydın University

Assist. Prof. Dr. Cem AKPOLAT (Jury Member)

Kayseri University

APPROVAL

Marmara University Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences Executive Committee approves that Serat KOTAN be granted the degree of Doctor of Philosophy in Department of Printing Technologies, Printing Technologies Program on, ... (Resolution no: 12345).

Director of the Institute

Prof. Dr. Bülent MERTOĞLU

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübesini hiç esirgmeden paylaşan, tezimin her aşamasında desteği olan tez danışmanım Doç. Dr. Doğan TUTAK'a

Her zaman desteklerini gördüğüm ve bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, tez izleme komitemde yer alan hocalarım Prof. Dr. Cem AYDEMİR ve Dr. Öğr. Üyesi Özgül YAMAN'a,

Doktora çalışmalarım süresince yardımlarıyla destek olan Prof. Dr. Arif ÖZCAN'a ve Doç. Dr. Emine ARMAN KANDIRMAZ'a,

Gerek ders döneminde gerekse doktora tez çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen Marmara Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Fakültesi Basım Teknolojileri Bölümü tüm akademik personeline,

Her zaman yanımda olan, bilgi ve birikimiyle beni destekleyen tez çalışmalarım boyunca beni motive eden sevgili eşim Semra KAYIKCI KOTAN'a,

Teşekkürü borç bilirim.

Serat KOTAN

...../...../2025

İÇİNDEKİLER/

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
YENİLİK BEYANI	ix
SEMBOLLER/SYMBOLS	x
KISALTMALAR/ABBREVIATIONS	xi
ŞEKİL	xii
TABLO LİSTESİ/LIST OF TABLES	xv
1. GİRİŞ/INTRODUCTION	1
1.1. Gıda Ambalajı ve Çevresel Etkileşimler	2
1.1.1. Plastik Ambalajlar ve Mikroplastik Sorunu	2
1.1.2. Karton bardaklar ve çevresel etkileri	3
1.2. Kâğıt	4
1.3. Geri Dönüştürülmüş Kâğıt	4
1.4. Kâğıdın Kimyasal Yapısı	5
1.5. Kâğıdın Fiziksel, Mekanik ve Optik Özellikleri	8
1.6. Gıda Ambalajında Bariyer Kavramı	19

1.6.1. Su ve Nem Bariyeri	19
1.6.2. Yağ ve Gres Bariyeri	20
1.6.3. Oksijen ve Gaz Bariyeri	21
1.7. Kâğıt ve Karton Yüzeyler için Bariyer Kaplamalar	21
1.7.1. Biyopolimer Esaslı Bariyer Kaplamalar.....	22
1.7.2. Protein bazlı kaplamalar	24
1.7.3. Polisakkarit bazlı kaplamalar.....	26
1.8. Konvansiyonel Laminasyon ve Kaplama Yöntemleri	28
1.8.1. Antimikrobiyal kaplamalı filmler için laboratuvar kaplama yöntemleri	28
1.8.2. Antimikrobiyal kaplamalı filmler için ölçeklenebilir kaplama yöntemleri .	33
1.9. Antimikrobiyal Ambalajlama Sistemleri.....	36
1.9.1. Doğal Antimikrobiyal Ajanlar.....	37
1.9.2. İnorganik Antimikrobiyal Ajanlar	37
2. MATERYAL VE METOD	39
2.1. Materyal	39
2.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar.....	39
2.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	42
2.2. Metot	46
2.2.1. Çalışmada Kullanılacak Polilaktik Asit Kaplamanın Sentezi.....	46
2.2.2. Antibakteriyel Özellikli Kâğıt Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması	47

2.2.3. Kaplaması Yapılmış kağıtların antimikrobiyal testlerin yapılması.....	49
2.2.4. Kaplaması yapılmış kağıtların FTIR-ATR analizleri.....	49
2.2.5. Kaplaması yapılmış kağıtların SEM analizleri.....	50
2.2.6. Kaplaması yapılmış kağıtların optik özelliklerinin belirlenmesi	50
2.2.7. Kaplaması yapılmış kağıtların yüzey özelliklerinin incelenmesi	51
2.2.8. Kaplaması yapılmış kağıtların su bariyer özelliklerinin incelenmesi	51
2.2.12 Kaplanmış kağıtların fizikokimyasal testlerinin yapılması.....	53
2.2.13 Kaplanmış kağıtlara su buharı geçirgenliği testlerinin yapılması.....	54
3.BULGULAR VE TARTIŞMA	55
3.1. Yüzey pürüzlülüğü ve hava geçirgenliği.....	55
3.2. Kaplanmış kağıtların SEM analizi.....	56
3.4. Kaplanmış kâğıt numunelerinin serigrafi baskı uygulaması sonuçları	59
3.5. Kaplanmış kağıtların antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi	60
3.6. Kaplanmış kâğıdın yüzey özelliklerinin belirlenmesi.....	63
3.7. Kaplanmış kağıtların ATR/FTIR ölçümlerinin incelenmesi.....	65
3.8. Geri Dönüştürülebilirlik (Deinkability) Testi: INGEDE Metot 11 sonuçlarının incelenmesi.....	67
3.9. Kaplaması yapılmış kağıtların su emiciliğinin incelenmesi.....	69
3.10. Kaplanmış kağıtlara gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) incelenmesi.....	70
3.11. Kaplanmış kağıtların fizikokimyasal incelemesi	72

3.12. Kaplanmış kağıtların su buharı geçirgenliğinin incelenmesi	73
4. SONUÇLAR.....	76
KAYNAKLAR/REFERENCES	82
ÖZGEÇMİŞ	104



ÖZET

GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ KAĞITLARA ANTİBAKTERİYEL BİYOPOLİMER BARIYER LAK UYGULAMASI

Bu çalışmada, gıda ambalajlamada kullanılan fosil bazlı plastiklerin çevresel sorunlarına çözüm bulmak amacıyla, geri dönüştürülmüş kâğıt yüzeyler için biyolojik olarak parçalanabilen ve fonksiyonel özelliklere sahip bir bariyer lak geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında, polilaktik asit (PLA), kitosan (CS) ve titanyum dioksit (TiO_2) gibi biyopolimerler ve antibakteriyel ajanlar kullanılarak çeşitli kaplama formülasyonları hazırlanmıştır. Bu formülasyonlar, geri dönüştürülmüş kâğıt yüzeylere uygulanarak suya, yağa dayanıklılık ve antibakteriyel özellikler kazandırılmıştır.

Geliştirilen kaplamaların fiziksel ve kimyasal özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Kaplamaların, kâğıt yüzeyindeki gözenekleri doldurarak yüzey pürüzlülüğünü ve hava geçirgenliğini azalttığı, bu sayede baskı yapılabilirliğini önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. Özellikle PLA ve TiO_2 içeren formülasyonların, baskı parlaklığını artırdığı ve renk değişimlerini basım endüstrisi için kabul edilebilir seviyelerde tuttuğu görülmüştür. Temas açısı ölçümleri, kaplamalı kâğıtların suya karşı daha dayanıklı olduğunu doğrulamıştır.

Antimikrobiyal aktivite testleri, geliştirilen kaplamaların hem Gram pozitif hem de Gram negatif bakterilere karşı etkili olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle PLA/ TiO_2 ve PLA/ TiO_2 /CS içeren numunelerin *Y. enterocolitica* ve *S. aureus* gibi mikroorganizmalara karşı güçlü bir aktivite sergilediği belirlenmiştir. FTIR analizleri, kaplama malzemelerinin kâğıt yüzeyine başarılı bir şekilde entegre olduğunu göstermiştir. Son olarak, kaplamaların geri dönüşüm uyumluluğu INGEDE Yöntemi 11 ile test edilmiş ve mürekkep giderme işleminin parlaklık değerlerini önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür.

Bu çalışma, sentetik kaplamalara sürdürülebilir bir alternatif sunarak, tek kullanımlık ambalaj atıklarının çevresel etkisini azaltma ve gıda güvenliğine katkı sağlama potansiyeli taşımaktadır. Geliştirilen bu biyolojik olarak parçalanabilen, suya dayanıklı

ve antibakteriyel kaplamalar, kâğıt ambalaj sektöründe gelecekteki uygulamalar için umut verici bir çözüm sunmaktadır.



ABSTRACT

ANTIBACTERIAL BIOPOLYMER BARRIER LACQUER APPLICATION ON RECYCLED PAPER

This study aimed to find a solution to the environmental problems caused by fossil-based plastics used in food packaging by developing a biodegradable and functional barrier coating for recycled paper surfaces. The research involved preparing various coating formulations using biopolymers and antibacterial agents, such as polylactic acid (PLA), chitosan (CS), and titanium dioxide (TiO₂). These formulations were applied to recycled paper surfaces to impart water, oil resistance, and antibacterial properties.

The physical and chemical properties of the developed coatings were analyzed in detail. The coatings were found to fill the pores on the paper surface, which significantly reduced surface roughness and air permeability, thereby enhancing printability. Formulations containing PLA and TiO₂, in particular, were shown to increase print gloss and keep color differences within acceptable limits for the printing industry. Contact angle measurements confirmed that the coated papers were more resistant to water.

Antimicrobial activity tests revealed that the developed coatings were effective against both Gram-positive and Gram-negative bacteria. Specifically, samples containing PLA/TiO₂ and PLA/TiO₂/CS exhibited strong activity against microorganisms such as *Y. enterocolitica* and *S. aureus*. FTIR analysis indicated that the coating materials were successfully integrated onto the paper surface. Finally, the recyclability of the coatings was tested using INGEDE Method 11, which showed that the de-inking process significantly improved brightness values.

This work offers a sustainable alternative to synthetic coatings, with the potential to reduce the environmental impact of single-use packaging waste and contribute to food safety. The developed biodegradable, water-resistant, and antibacterial coatings present a promising solution for future applications in the paper packaging industry.

YENİLİK BEYANI/

Bu tez çalışması, geri dönüştürülmüş kâğıt yüzeyler için, çevre dostu ve fonksiyonel özelliklere sahip, biyopolimer bazlı bir bariyer lak geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır. Bu bağlamda, PLA ve antibakteriyel ajanlar olan TiO_2 ve kitosan kullanılarak, daha önce literatürde bulunmayan özgün kaplama formülasyonları oluşturulmuştur. Bu formülasyonların kâğıt yüzeyine uygulanmasıyla suya dayanıklılık hem de antibakteriyel özellikler kazandırılmıştır. Çalışma, özellikle geri dönüştürülmüş kâğıt hammaddesi kullanılarak tek kullanımlık ambalaj atıklarının çevresel etkisini azaltma potansiyeli sunması açısından önemlidir.

Çalışmanın bir diğer yenilikçi yönü, geliştirilen kaplamaların geri dönüştürülmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıtlara serigrafi baskı yöntemiyle uygulanması ve bu kâğıtların basım endüstrisindeki kullanılabilirliğinin kapsamlı bir şekilde incelenmesidir. Uygulanan kaplamaların baskı parlaklığını ve renk farklılıklarını optimize ettiği, ancak basım endüstrisi için kabul edilebilir sınırlar içinde kaldığı gösterilmiştir. Bu bulgular, biyolojik olarak parçalanabilen kaplamaların ambalaj sektöründe petrol bazlı kaplamaların yerine geçebileceğini ve sürdürülebilir bir alternatif sunduğunu göstermektedir.

Ayrıca, çalışmada geliştirilen kaplamaların antimikrobiyal aktiviteleri, çeşitli gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı etkinliği test edilerek detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Özellikle *Y. enterocolitica*, *S. aureus* ve *C. albicans*'a karşı yüksek etkinlik sergileyen kaplama formülasyonlarının belirlenmesi, ambalaj malzemelerinde gıda güvenliğine katkı sağlama potansiyelini ortaya koymaktadır. Bu kapsamlı analizler, çalışmanın literatürdeki boşlukları doldurmasına ve sürdürülebilir ambalaj çözümleri alanına önemli katkılarda bulunmasına olanak tanımıştır.

Bu tez çalışmasının sonuçları, bir adet SCI-Expanded indeksinde taranan dergide makale olarak basılmıştır.

Kotan, S., & Tutak, D. (2025). Production of a Polylactic Acid-Based, Chitosan-and TiO_2 -Modified Biodegradable Antimicrobial Coating Material and Investigation of Its Physical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, e57168.

SEMBOLLER/SYMBOLS

Nm : Metrenin milyarda biridir. Nanometre olarak ifade edilir.

μm : Metrenin milyonda birine eşi uzunluk birimidir.

g/m^2 : Birim alandaki maddenin kütlesini (gramaj) ifade eder.

Ph : Potansiyel hidrojen. Bir çözeltinin asitlik bazlık derecesini ifade eder.

g/mol : Moleküler kütleyi ifade eder.

g : Gram olarak ağırlığı ifade eder.

$^{\circ}\text{C}$: Sıcaklığı ifade eder.

rpm : Dakikadaki devir sayısıdır.

g/m^2 : Metre kareye düşen ağırlık

ΔE : Renk farkını ifade eder.

mL : Mililitre cinsinden hacmi ifade eder.

T : Geçirgenlik

$^{\circ}\text{C}$: Sıcaklığı ifade eder.

g/cm^3 : Özkütle birim hacimdeki madde miktarını ifade eder.

h : Saat cinsinden zamanı ifade eder

KISALTMALAR/ABBREVIATIONS

ATR-FTIR : Maddelerin spektrum analizlerini yapan cihaz

BS 4321 : Işık haslığı standardı

CIE : Uluslararası aydınlatma komisyonu

L*a*b* : Uluslararası aydınlatma komisyonu tarafından belirlenen renk evreni

ISO 12647 : Grafik Teknolojisi- Prova ve üretim baskıları, tramlı renk ayrımları üretimi için süreç kontrolü

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

TAPPI T480 : Parlaklık ölçüm standardı

COBB : Sıvı emilimini ölçen test cihazı

TAPPI T : Kağıt Hamuru ve Kağıt Sanayii Teknik Derneği

PLA : Polilaktik Asit

CS : Kitosan

TiO₂ : Titanyum dioksit

ŞEKİL

Şekil 1.1. CIE renk koordinatları	8
Şekil 1.2. Yüzey pürüzlülüğü	10
Şekil 1.3. Bıçak kaplama	28
Şekil 1.4. Çubuk kaplama	29
Şekil 1.5. Sprey kaplama	29
Şekil 1.6. Sol Jel kaplama	31
Şekil 1.7. Daldırma kaplama	31
Şekil 1.8. Döndürerek kaplama	32
Şekil 1.9. a)Elektroçğirme kaplama b) Elektrospreyleme kaplama	33
Şekil 1.10. Gravür rulo kaplama	34
Şekil 1.11. Fleksografi kaplama	35
Şekil 2.1. Karton bardak	41
Şekil 2.2. Glossmetre	42
Şekil 2.3. Spektrofotometre	42
Şekil 2.4. Kâğıt kaplama cihazı	43
Şekil 2.5. Bendtsen Test cihazı	43
Şekil 2.6. Hava geçirgenliği test cihazı	44
Şekil 2.7. Thwing-Albert, 68-3000 Vapometer EZ-Cups	45
Şekil 2.8. Caron 6010 çevresel test odası	45

Şekil.2.9. Polilaktik Asit Çözeltisi.....	46
Şekil 2.10. TS EN ISO 20743 uyarlama “in house metodu	49
Şekil 3.1. Kaplamalı kağıt örneklerinin yüzey pürüzlülüğü sonuçları.....	56
Şekil 3.2. Kaplamalı kâğıt örneklerinin hava geçirgenliği sonuçları	56
Şekil 3.3. (a) Temel kâğıdın, (b) P10, (c) P10/T1, (d) P10/T2, (e) P10/C10, (f) P10/T1/C10 kaplamalı kâğıdın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	57
Şekil 3.4. Bakterilerinin numuneler ile muamele edildikten sonraki üremelerinin logaritmik durumu	60
Şekil 3.5. a) <i>E. coli</i> bakterisinin örnekleri b) <i>C. Albians</i> bakterisinin örnekleri c) <i>Y. Enterocolitica</i> bakterisinin örnekleri d) <i>S. Aureus</i> bakterisinin örnekleri	61
Şekil 3.6. Kaplanmış kağıtların yüzey enerjisi değerleri.....	63
Şekil 3.7. Kaplanmış kağıtların temas açısı değerleri	64
Şekil 3.8. Farklı kâğıt kaplamalarının yüzey gerilimi görselleri.....	64
Şekil 3.9. (a) Temel kâğıdın, (b) P10, (c) P10/T1, (d) P10/T2, (e) P10/C10, (f) P10/T1/C10 kaplamalı kağıdın ATR-FTIR spektrumları	66
Şekil 3.10. Mürekkep uzaklaştırma testinden sonra elde edilen pulp görüntüleri	67
Şekil 3.12. CIE L^* değerlerinin karşılaştırılması	68
Şekil 3.13. CIE a^* değerlerinin karşılaştırılması.....	68
Şekil 3.14. CIE b^* değerlerinin karşılaştırılması.....	69
Şekil 3.15. Sıcak.....	71
Şekil 3.16. Soğuk sudan alınan numunenin kromatogram gösterimi.....	71
Şekil 3.17. (a) P10/T1/C10, (b) P10/C10, (c) P10, (d) P10/T1, (e) P10/T2 kaplamalı	

kağıdın sıvı bariyer özelliklerinin test edilmesi.....	72
Şekil 3.18. Karton bardakların içinden örnek görseller.....	72
Şekil 3.19. Numunelerin 7 gün boyunca aldığı su buharı miktarı.....	73
Şekil 3.20. Numunelerin 7 gün de aldıkları toplam nem kazançları	74
Şekil 3.21. 7 gün sonunda numunelerin yüzey görüntüleri.....	74



TABLO LİSTESİ/LIST OF TABLES

Tablo.1.1. Opaklık ve parlaklık için test yöntemleri.....	12
Tablo 2.1. Polilaktik asit'e ait teknik özellikler	39
Tablo 2.2. Bağlayıcı ve katkı maddelerinin miktarları	47
Tablo 3.1. CIE $L^* a^* b^*$ ve ΔE^*_{ab} ISO 8254-1'e göre yüzey işlemlerinin renk ve parlaklık değerleri.....	59
Tablo 3.2. CIE $L^* a^* b^*$ ve ΔE^*_{ab} ISO 8254-1'e göre yüzey işlemlerinin renk ve parlaklık değerleri.....	59
Tablo 3.3. Farklı kaplamalı kağıtların <i>E. Coli</i> ve <i>S. Aureus</i> , <i>Y. Enterocolitica</i> , <i>C. albicans</i> 'a karşı antimikrobiyal aktivitesi (TS EN ISO 20743 adaptasyonlu ev tipi yöntem).....	62
Tablo 3.4. Kaplaması yapılmış numunelerin Cobb 60 değerleri.....	70
Tablo 3.5. Karton bardakların suya dayanım değerleri.....	73
Tablo 3.6. Numunelerin su buharı iletim hızı	75

1. GİRİŞ/INTRODUCTION

Gündelik yaşamın içerisinde çokça kullandığımız kâğıt ürünleri hayatımızda önemli bir rol oynamaktadır. Kâğıt, genellikle selüloz liflerinden yapılmış ince bir tabaka halinde bulunan biyo-bazlı, geri dönüştürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir bir malzemedir [1]. Kâğıt, üzerinde bir kaplama malzemesi yoksa zayıf bariyer özellikleri, düşük ısı yapışma özelliği ve dayanıklılığı nedeniyle gıda ürünleri için yetersizdir. Bu nedenle fonksiyonel özelliklerini iyileştirmek amacıyla bazı katkı maddeleri takviye edilir veya alüminyum ve plastik gibi maddeler ile kaplanır [2].

Gıda ambalajlamada yaygın olarak kullanılan fosil bazlı plastikler, gıda kalitesini ve raf ömrünü korumada önemli bir işleve sahip olsa da neden oldukları mikro plastik kirliliği okyanuslar ve diğer su kütleleri için endişe verici boyutlara ulaşmıştır. Mikro plastikler çapı 5 mm'den küçük olan ve çevrede bulunabilen plastik parçacıklarıdır. Ancak, 150 mikrometreden (μm) büyük mikro plastiklerin vücut tarafından emilmesi mümkün değilken, daha küçük parçacıkların bile vücuda geçişinin sınırlı olduğu düşünülmektedir [3]. Mikro plastiklerin hem doğaya hem de insana zarar verebilecek boyuttaki sorunlarını çözmek için biyolojik olarak parçalanamayan bu plastiklerin biyolojik olarak parçalanabilen alternatiflerle değiştirilmesi gerekmektedir.

Doğal polimerler, kâğıt ambalaj malzemelerinde bariyer kaplama olarak kullanılabilir[4]. Bu tür biyolojik olarak parçalanabilen kaplamalar, gıda ambalaj uygulamalarında polietilen, polivinil alkol, kauçuk lateks ve florokarbon gibi mevcut sentetik kâğıt kaplamalarının yerini alma potansiyeline sahiptir [5].

Literatür incelendiğinde, plastik kaplanmış kahve fincanlarının kolayca biyolojik olarak parçalanmadığını göstermiştir. Tek kullanımlık karton bardaklar, iç yüzeylerindeki polietilen (PE) gibi plastik filmler nedeniyle lamine edildikten sonra geri dönüştürülebilirliğini kaybetmektedir. Bu durum, kullanılmış bardakların genellikle geri dönüştürülmek yerine çöp sahalarına veya doğaya karışmasına yol açmaktadır. Bir diğer sorunda karton bardakların geri dönüşümünün gerçeğe dönüşmesi için sistematik olarak toplanmaları gerekir. Tüketiciler genellikle kahve dükkânından veya fastfood zincirinden

ayrıldıklarında içeceklerini yanlarında götürdüklerinden, karton bardaklar uygun toplama sistemleri dışında her yerde bulunur. Bu nedenle, karton bardakların geri dönüşümü için belediyeler, ev sahipleri, üreticiler, satıcılar, müşteriler ve hatta komşu işletmeler arasında toplu bir iş birliği gereklidir. Bu iş birliği sağlanarak karton bardakların yeniden kâğıt hammaddesine dönüştürülme sürecinin başlatılması gerekmektedir.

Bu soruna bir çözüm olarak, doğal ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerler, kâğıt ambalaj malzemeleri için sentetik kaplamalara umut vadeden bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Biyopolimer kaplamalar; gıdalardaki nem transferini geciktirebilme, iyi oksijen ve yağ bariyeri sağlama, biyolojik olarak parçalanabilme gibi avantajlar sunar. Bu çalışma kapsamında, kitosan ve polilaktik asit (PLA) gibi biyopolimerler ile titanyum dioksit (TiO₂) gibi antibakteriyel ajanlar kullanılarak geri dönüştürülmüş kâğıt yüzeyler için suya, yağa dayanıklı ve aynı zamanda antibakteriyel özelliklere sahip bir bariyer lak geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu sayede, hem tek kullanımlık ambalaj atıklarının çevresel etkisinin azaltılması hem de gıda güvenliğine katkı sağlanması amaçlanmaktadır.

1.1. Gıda Ambalajı ve Çevresel Etkileşimler

Fosil polimerlerin (plastiklerin) artan çevresel etkileri, sürdürülebilir ambalaj malzemeleri üretme ihtiyacını artırmaktadır. Son yıllarda, biyopolimerler gıda endüstrisinde alternatif olarak kullanılmaktadır. Biyopolimerler veya polimerik biyomoleküller çoğunlukla nişasta, proteinler, doğal yağ, bitkisel yağ ve şeker gibi yenilenebilir malzemelerden sentezlenir [6]. Bu malzemeler, bileşimlerine bağlı olarak biyoyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir, toksik olmayan, kimyasal olarak inert ve ucuzdur [7]. Ayrıca, doğal bazlı polimer atıklarının kullanılabilir biyolojik olarak parçalanabilir malzemelere dönüştürülmesi daha ekonomiktir [8].

1.1.1. Plastik Ambalajlar ve Mikroplastik Sorunu

Mikroplastikler, çevrede (örneğin su kütleleri, toprak ve hava) bulunabilen, çapı <5 mm olan plastik parçacıklardır ve çoğalmaları önemli bir çevre sorunu haline gelmektedir [9].

Bu mikroplastikler, çöplüklerde ve okyanuslarda plastiklerin mekanik olarak parçalanması sonucu oluşmaktadır. Günümüzde kullanılan plastikler çoğunlukla biyolojik olarak parçalanmayan plastiklerdir ve sonuç olarak mikroplastikler çevrede birikmektedir ve daha önce düşünülenlerden milyonlarca kat daha fazladır. Mikroplastiklerle ilişkili bu sorunları çözmek için, biyolojik olarak parçalanmayan plastiklerin biyolojik olarak parçalanabilir alternatiflerle değiştirilmesi ve kullanılmış plastiklerin geri dönüşümünün teşvik edilmesi gerekecektir. Gıda ve ambalaj kaplarının, çöplüklere gönderilen atıkların yaklaşık %45'ini oluşturduğu ve bunların en büyük payını kağıt ve mukavvanın oluşturduğu göz önüne alındığında, bu kimyasallar aynı zamanda mikroplastik kirliliği konusunda endişelere yol açmaktadır [10].

1.1.2. Karton bardaklar ve çevresel etkileri

Kağıt ve mukavvalar, en yaygın veya tercih edilen gıda ambalaj malzemeleri arasındadır. Kolayca bulunabilmeleri, uygun fiyatlı olmaları, hafif olmaları ve nem, oksijen ve mikrobiyal varlıklara karşı başarılı bir bariyer görevi görmeleri nedeniyle gıda ambalajlama sürecinde popülerlik kazanmışlardır. Yaygın olarak kullanılan gıda kaplarından biri de tek kullanımlık kağıt bardaklardır. Tek kullanımlık kağıt bardaklar, dünya çapında çoğu kahve ve çay satış noktasında kullanılmaktadır [11]. Tek kullanımlık kağıt bardaklar ağırlıkça %90-95 oranında kağıttan, kalan %5-10 oranında ise hidrofobik plastik filminden yapılmıştır [12]. İç katman çoğunlukla Polietilen (PE)'den yapılır ve bazen kopolimer alternatifleri de kullanılır [13].

Kağıt bardak kullanımına ilişkin yakın zamanda herhangi bir araştırma yapılmamış olsa da, dünya çapında her yıl 500 milyar kağıt bardağın çöplüklere atıldığı tahmin edilmektedir. ABD her yıl >50 milyar tek kullanımlık kağıt bardak kullanıyor. Çin'de yılda yaklaşık 10 milyar tek kullanımlık kağıt bardak satılmaktadır. Birleşik Krallık'ta her yıl tahminen 2,5 milyar tek kullanımlık kağıt bardak kullanılmaktadır [14]. Avustralya'da 7000 ton geri dönüştürülemeyen atık kahve fincanlarından oluşuyor. Tayvan'da zincir içecek mağazaları, marketler ve fast food mağazaları yılda yaklaşık 1,5 milyar tek kullanımlık kağıt bardak kullanmaktadır [15]. Türkiye'de ise bu rakam yılda 2 milyar kağıt bardak adedini bulmaktadır [16]. Karton bardakların büyük çoğunluğu geri dönüştürülmek

yerine çöplüklere veya yakma yoluyla bertaraf edilmektedir [17]. Ancak, bu iki işlem de toksik gazlar ve kirletici sızıntı suyu oluşumu nedeniyle çevre dostu olarak kabul edilmemektedir [18]. Karton bardakların bertarafı konusundaki en büyük yenilik kompostlama alanında gerçekleşmiştir ve bu da en iyi ihtimalle sınırlıdır. Karton bardakların etkili kullanımı, yalnızca kentsel katı atık miktarını azaltmakla kalmaz, aynı zamanda çevrenin korunmasına da katkıda bulunabilir [15]. Bu nedenle, karton bardakların daha iyi anlaşılmasına acil ihtiyaç vardır.

1.2. Kâğıt

Kâğıt, su eşliğinde dövülmüş, bir elekte toplanmış ve kurutulmuş selüloz liflerinden oluşan taşıyıcı bir tabakadır. Kâğıt üretimi için yalnızca çeşitli bitki türlerinden veya tekstil atıklarından elde edilebilen selüloz ve liflerin işlenmesi için tatlı su ile bunların toplanacağı bir elek gerekir. Prensip olarak kâğıt neredeyse her yerde yapılabilir ve tekniğin görece basitliği, kültürlerle ve bireylere, yerel olarak neyin mevcut olduğuna ve neyin bilindiğine bağlı olarak kâğıt yapımında kullanılan gerçek malzemeler ve belirli işlemlerde geniş bir çeşitlilik sağlamıştır [19].

Han Hanedanlığının beşinci yüzyıl kayıtları, MS 105 yılında Ts'ai Lun tarafından kâğıdın icat edildiğini, çünkü daha önceki yazı malzemelerinin yetersiz olduğunu, ipeğin çok pahalı ve bambunun çok ağır olduğunu söyler. Ts'ai Lun'un kâğıdının ağaç kabuğu, kenevir, paçavra ve balık ağlarından hamur haline getirdiği söylenir [20]. Sonrasında su ile kaynatılan hamur elekten geçirilerek açık havada kurutulmuş ve böylece yazının kolay biçimde yazılabileceği ilk modern kâğıt üretimini gerçekleştirmiştir [21].

1.3. Geri Dönüştürülmüş Kâğıt

Geri dönüştürülmüş kâğıt, çeşitli lifli malzemelerin geri dönüştürülmesine dayanan odun hamuru yapım süreci olduğu söylenebilir. Günümüzde geri dönüştürülmüş kâğıt veya lifli malzemeler neredeyse tamamen atık kâğıttan üretilmektedir. Toplanan atık kâğıdın yaklaşık %80'i, çeşitli atıkların ise yaklaşık %20'si geri dönüşüm sürecinde kullanılabilir. Lifli malzeme olarak kullanılamayan her şeyin toplanan kâğıttan çözülmesi gerekir. Bunlar

çoğunlukla teller, zımba telleri, plastikleştirilmiş kağıtlar ve yarı kartonlar, UV vernikli kağıtlar ve diğerleridir. Sadece eski kâğıttan elde edilen lifler, çok kısa ve kırılğan hale gelmeden önce birkaç kez geri dönüştürülebilir ve bunlardan yalnızca biri geri dönüştürülmüş kâğıda belirli özellikler kazandırabilir [22]. Geleneksel alkali lapalarda bulunan alkalilik istenmeyen sarılığa neden olabilir. Bu sararmayı ve buna bağlı parlaklık kayıplarını telafi etmek için genellikle hamurlaştırıcıya hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenir. Bazı sistemlerde, istenmeyen peroksidin parçalanmasında zararlı metal iyonlarını etkisiz hale getirerek peroksidin ağartma etkinliğini artırmak için bir veya daha fazla madde eklenir. Son olarak, sodyum silikat yaygın olarak kullanılır. Sodyum silikatın rolü karmaşıktır ve bazı zararlı metallerin kompleksleşmesini ve bazı durumlarda pH tamponlamasına katkıda bulunmasını içerir. Cam suyu ayrıca mürekkebin yüzeye tekrar çökmesini önleyerek salınmasına yardımcı olur ve mürekkep parçacıklarının aglomerasiyonuna ve flotasyon verimliliğine katkıda bulunur. Ayrıca, birçok durumda sodyum silikat, flotasyon sırasında dolgu maddesinin uzaklaştırılmasını engelleme eğilimindedir [23].

Atık kâğıt geri dönüşümü, atık kâğıdın toplanıp ayrıştırılması veya istenmeyen bileşenlerin ayrılması işlemlerini içerir. Kâğıt fabrikasına taşınması ve geri dönüşüm süreci takip eder [24]. Kâğıt geri dönüşümü, suya batırılmış kâğıdın kesilmesi, hamur haline getirilmesi, boya eklenmesi, preslenmesi ve kurutulmasıyla yapılır. Kâğıt, parçalanmadan önce yalnızca 5 ila 7 kez geri dönüştürülebilir: içindeki lifler patlar ve kâğıdı oluşturan kararlı bir ağa ayrılır [25].

1.4. Kâğıdın Kimyasal Yapısı

Kâğıt, kimyasal ve mekanik işlemden önce kara bitkilerinin hücreleri olan liflerden elde edildiğinden, sabit bir kimyasal bileşime sahip değildir; bu bileşim büyük ölçüde lif kaynağı tarafından önceden belirlenir. Kara bitkilerinin hücreleri çoğunlukla, miktarı genellikle bitkinin yaşıyla birlikte artan ve lignifikasyon sürecinde biyosentezlenen karmaşık bir aromatik polimer olan lignin ile değişen derecelerde emdirilmiş karbonhidrat polimerlerinden (polisakkaritler) oluşur [26].

Kâğıdın kimyasal bileşimi, ahşabın hamura dönüştürülmesi sırasında maruz kaldığı kimyasal işleme büyük ölçüde bağlı olacaktır. Hamur, gazete kâğıdı hamurunda olduğu gibi çok az kimyasal işleme tabi tutulduğunda veya hiç kimyasal işleme tabi tutulmadığında, kimyasal bileşimi doğal ahşabinkine çok benzer. Ancak, kimyasal olarak delignifikasyona tabi tutulmuş kağıtlarda bileşim çok farklı olabilir. Genel olarak bu kimyasal işlemler lignin, hemiselüloz ve ekstraktiflerin yüzdesini azaltırken, selülozun yüzdesini artırır [26].

Selüloz

Selüloz, hamur yapımında kullanılan bitki liflerinin temel bileşenidir. Tüm yüksek karasal bitkilerde hücre duvarlarının temel yapısal malzemesini oluşturur ve bitki hücrelerinin dayanıklılığında büyük ölçüde sorumludur [27]. Selüloz her zaman aynı birincil yapıya sahiptir, D-glukanların -1,4 bağlı bir polimeridir [28]. Uzun, doğrusal, şerit benzeri zincirler halinde bulunur ve bunlar yapısal fibriller halinde bir araya gelir. Her fibril, yanal olarak açığa çıkan hidroksil gruplarıyla paralel uzanan 30 ila birkaç yüz polimerik zincir içerir. Bu hidroksil grupları hem polimerik moleküllerin içinde hem de aralarında bağlarla hidrojen bağında rol oynar. Selülozdaki hidroksil gruplarının bu şekilde düzenlenmesi, onları su gibi çözücüler için nispeten erişilemez hale getirir ve selüloza kimyasal saldırılara karşı alışılmadık direncinin yanı sıra yüksek çekme mukavemetini de kazandırır [27].

Hemiselüloz

Hemiselülozlar yapısal olmayan, düşük molekül ağırlıklı, çoğunlukla heterojen polisakkaritlerden oluşan bir gruptur [26]. Hemiselülozlar, doğada selülozdan sonra en bol bulunan ikinci bitki materyalidir [29]. Bunlar, selülozla ilgisizdir ve ayrı bir yolla biyosentetik olarak oluşurlar. Adından da anlaşılacağı gibi, selülozun biyosentetik öncülleri değildirler. Hücre duvarındaki işlevleri tam olarak anlaşılamamıştır, ancak moleküler ağırlıkları, ana yapısal bileşenler olmaları için çok düşüktür [26].

Lignin

Lignin, polisakkaritlerden sonra bitki hücre duvarlarında en bol bulunan organik maddedir.

Ligninler, yüksek derecede dallanmış fenolik polimerlerdir ve tüm damarlı bitkilerin hücre duvarlarının ayrılmaz bir bileşenidir [28]. Hem kompozit ahşap yapısında güçlendirici bir madde hem de ahşabın mikroorganizma saldırılarına ve çürümeye karşı direncini artıran bir bileşen olarak işlev gören karmaşık bir aromatik polimerdir. Lignin, ahşaptaki lifleri bir arada tutan yapıştırıcı veya bağlayıcıdır [26]. Lignin, orta lamelde yüksek konsantrasyonda bulunur; kimyasal hamurlaştırma sırasında ligninin uzaklaştırılması, liflerin kolayca ayrılmasını sağlar [30]. Özelliklerinin neredeyse tamamı kâğıt yapım uygulamaları için istenmeyen niteliktedir ve en yüksek kaliteli kâğıtlar genellikle ligninin çoğunun çıkarıldığı hamurlardan yapılır. Bu, kâğıdın kırılma dayanımına neden olur ve ayrıca fotokimyasal olarak oksitlenerek sararmaya ve renk bozulmasına neden olan renkli yan ürünler oluşturur. Gazete kâğıdı bunun en iyi örneğidir, ancak ligninin hala büyük ölçüde mevcut olduğu tüm mekanik hamurlar bu etkiyi gösterir [26].

Reçineler ve Ekstraktifler

Ekstraktifler, düşük ila orta derecede yüksek moleküler ağırlığa sahip, çeşitli özelliklere sahip bileşiklerdir ve tanım gereği organik çözücülerde veya suda çözünür (ekstraktif) özellikte olurlar. Ağaç, etanol veya diklorometan gibi organik çözücülerle çıkarılabilen küçük bir oranda (genellikle %5'ten az) bileşen içerir. Bu ekstraktiflerin oranı, sert ve yumuşak ağaçlarda ve ayrıca türler arasında değişiklik gösterir [26]. Bu maddelerin çoğu kimyasal hamurlaştırma işlemi sırasında uzaklaştırılabilir da bazıları nihai kâğıtta kalabilir. Ahşaba renk, koku, tat ve bazen de çürümeye karşı direnç kazandırır. Tek bir ahşap numunesinin ekstraktiflerinde yüzlerce bileşik bulunur. Ekstraktiflerin bileşimi, türden türe ve öz odun ile diri odun arasında büyük farklılıklar gösterir [30]. Hamur ve kâğıtta kalan oran, kullanılan hamurlaştırma işlemine bağlıdır.

Genel olarak, reçine ve yağ asitleri gibi asidik bileşenler, alkali tarafından çözünür karboksilat tuz formuna dönüştürülerek nispeten kolay bir şekilde uzaklaştırılır, ancak asidik hamurlaştırmada bu kadar kolay çözünmezler [26].

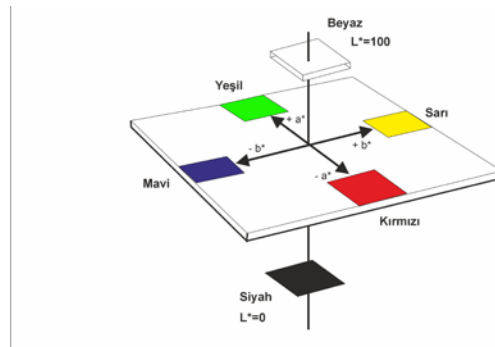
1.5. Kâğıdın Fiziksel, Mekanik ve Optik Özellikleri

Kâğıt ve kartonun baskı ihtiyaçlarıyla ilişkili özellikleri, ambalaja dönüştürülmesi ve ambalajlama, dağıtım, depolama, ürün koruma ve tüketici kullanımında kullanımı belirlenebilir ve ölçülebilir.

Tüm kâğıt ve karton özellikleri, kullanılan bileşenlere, örneğin elyaf ve diğer malzemelerin türü ve miktarına ve üretim süreçlerine bağlıdır. Kâğıt ve kartonun bu özellikleri, bu malzemeleri içeren ambalajın görsel görünümü ve teknik performansı ile ilgilidir.

Renk

Renk, insan gözü ve beyinin algıladığı bir his ve bu his, görüntüleme ışığı kaynağına ve aydınlatılan yüzeyin bu ışığı emme, yansıtma ve dağıtma yeteneğine bağlıdır. Kâğıt ve mukavvanın renginin görüntülendiği aydınlatma koşulları, farklı gözlemcilerin renk hakkında yargılarda bulunabilmesi için standartlaştırılmıştır [31]. Beyazlık, optik bir özelliği ifade eder ve bir malzemenin yüzeyinden ne kadar ışığın yansıdığı olarak tanımlanabilir [32]. Beyazlık farklı şekillerde hesaplanabilir, ancak yaygın bir yöntem, üç yansıma değerinin standartlaştırılmış ışıkla birlikte ölçüldüğü CIE beyazlığını kullanmaktır. Bu L^* , a^* ve b^* değerleri, bir ölçekte ölçülen parlaklığı ve renk tonlarını tanımlar; burada $+a^*$ kırmızı renk tonunu, $-a^*$ yeşil renk tonunu, $+b^*$ sarı renk tonunu, $-b^*$ mavi renk tonunu temsil eder ve parlaklık yüzde olarak ölçülür; siyah %0, beyaz ise %100'dür [33]. Renk, belirli aydınlatma koşulları altında gözle değerlendirilir. Standart bir ışık kaynağından gelen yansıyan ışığın bir yansıma spektrofotometresinde ölçülmesi ve renk değerlerinin (CIE koordinatları) hesaplanmasıyla yapılır.



Şekil 1.1. CIE renk koordinatları

Görüntüleme kaynağı olarak doğal gün ışığı veya simüle edilmiş eşdeğeri kullanılır. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE), kâğıt, baskı ve ambalaj endüstrilerinde renk konusunda bilimsel otorite olarak kabul edilir. CIE renk koordinatları (Şekil 1.1), L^* , a^* ve b^* , doğal gün ışığını simüle eden standart bir D65 ışık kaynağı kullanılarak beyazlığı ve rengi ifade etmek için kullanılır [34]. Kâğıdın spektral yansıması, geçirgenliği ve rengi, T442'de dalga boyunun (çok renkli) bir fonksiyonu olarak ölçülür. İlgili testler T524 ve T527'dir. Renk algısı, nesneyi görüntülemek için kullanılan ışık kaynağına bağlıdır [30].

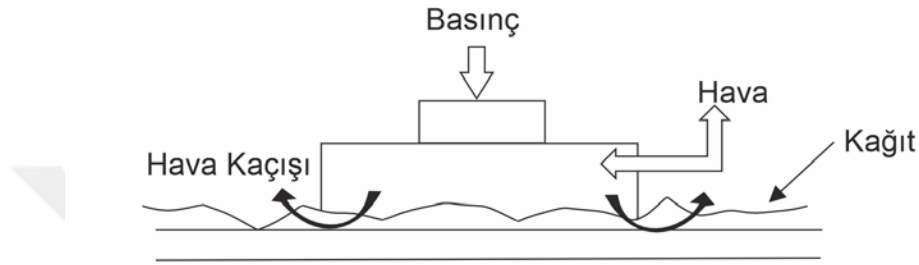
Yüzey yapısı

Yüzey yapısı, kâğıt ve baskı kalitesini belirlemede en önemli faktördür. Kâğıdın yüzey yapısı, özellikle parlaklık olmak üzere optik özellikleri açısından önemli bir rol oynar. Günümüzde, konfokal lazer tarama mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve çeşitli yüzey topografyası ölçüm teknikleri, kâğıt yüzey yapısını yüksek çözünürlüklerde karakterize etmek için mevcuttur. Ancak, kâğıt hazırlama, şekillendirme ve bitirme koşullarının kâğıt yüzey istatistikleri üzerindeki etkisine dair temel bir anlayışa hâlâ sahip değiliz [35]. Yüzey yapısı, optik yöntemler kullanılarak çevrimiçi olarak en kolay şekilde ölçülür. Işık huzmesinin geliş açısına göre farklılık gösteren iki farklı ölçüm tekniği kullanılır [36]. İlk yöntemde, dar bir ışık huzmesi kâğıda dik olarak yönlendirilir. Kâğıda sıg açılarla yerleştirilmiş dedektörler, kâğıdın aynı tarafında saçılan ışığı algılar. Düz bir levha, ışığı geliş noktası etrafında simetrik olarak yerleştirilmiş iki dedektöre eşit olarak dağıtır. Düz levhaya göre bir açıya sahip olan pürüzlü bir nokta, ışığı tercihen bir dedektöre dağıtır. Levha sensörün altından geçerken değişen iki dedektördeki yoğunluk farkının genliği, levhanın pürüzlülüğünü gösterir [37].

İkinci yöntemde, kâğıda düşük bir geliş açısıyla temas eden bir ışık huzmesi kullanılır. Geliş noktasının karşısındaki bir ışık dedektörü dizisi, ışık huzmesinin ne kadar saçıldığını ölçer. Pürüzsüz bir tabaka, dizideki birbirine yakın minimum sayıda sensörü etkinleştirirken, daha pürüzlü tabakanın daha fazla dağılması, dizideki birbirinden geniş aralıklı sensörleri etkinleştirir [38].

Yüzey pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülüğü, üç bileşenden oluşan yüzey dokusundaki ince aralıklı mikro düzensizliklerin ölçüsüdür. Bu bileşenler pürüzlülük, dalgalılık ve formdur. Pürüzlülük, bir yüzeyin kaplamalı aşındırıcı amaç için uygun olup olmadığını doğrulamak için dikkate alınması gereken önemli bir parametredir [39].



Şekil 1.2. Yüzey pürüzlülüğü

Yüzey pürüzsüzlüğü, hava sızıntısı yöntemleriyle yüzey pürüzlülüğü olarak ölçülür (Şekil 1.2)- yüzey ne kadar pürüzlüyse, belirli bir hava basıncında, yüzeye yerleştirilmiş silindirik bir bıçak ağzının altından hava sızıntısı oranı o kadar yüksek olur. Dolayısıyla, yüzey ne kadar pürüzlüyse, değer o kadar yüksek olur. Kağıtlar ve mukavvalar sıkıştırılabilir olduğundan, bıçak ağzının uyguladığı basınç belirtilir. Belirtilen iki bıçak ağzı basıncında pürüzlülüğün ölçülmesiyle, sıkıştırılabilirlik göstergesi de elde edilir. En yaygın yöntemler Parker Print Surf (PPS), Bendtsen ve Sheffield cihazlarına dayanmaktadır [40]. Bendtsen yönteminde, kâğıdın pürüzlülüğü basitçe ml/dk cinsinden akış hızı olarak ifade edilir. Pürüzsüzlük, Bekk yöntemi TAPPI Standardı T 479, Bendsten metodu ile TAPPI UM 535, Parker Print-Surf yönteminde ise TAPPI T555 ile ölçülür [41].

Parlaklık ve Opaklık

Görsel kâğıt tabakası görünümünün enstrümantal değerlendirmesi yaklaşık bir asırdır yapılmaktadır. Rutin ölçümler genellikle opaklık ve parlaklık ölçümleridir ve bunlar için ulusal kâğıt hamuru ve kâğıt dernekleri veya Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Teknik

Kağıt Hamuru ve Kağıt Derneği (TAPPI) veya Amerikan Malzeme Test ve Değerlendirme Derneği (ASTM) gibi malzeme test kuruluşları tarafından standart yöntemler yayınlanmıştır. Kağıt optiği alanında, test yöntemleri Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) tarafından geliştirilen prosedürlerden büyük ölçüde etkilenmiştir. Diğer kağıt test prosedürlerinde olduğu gibi, Uluslararası Standardizasyon Örgütü (ISO), farklı prosedürleri daha evrensel olarak kabul edilebilir yöntemlere entegre etme görevini üstlenmiştir [42]. Opaklık, parlaklık özellikleri için test yöntemleri Tablo 1.1'de listelenmiştir.

Parlaklık, yüzeyden gelme açısıyla aynı açıda yansıyan ışığın yüzdesi olarak tanımlanır. Kağıt hamuru ve kağıtla ilgili malzemelerin parlaklık değerleri, nihai hedef ürünlere bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Piyasa standartlarına göre, tamamen ağartılmış kağıt veya mukavva %75 veya daha yüksek ISO parlaklık değerlerine sahip olmalıdır; ağartılmamış kağıt hamuru malzemeleri %45 veya daha düşük ISO parlaklık değerlerine sahipken, %45-%75 ISO parlaklık değerlerine sahip kağıt ürünleri yarı ağartılmış olarak adlandırılır[43]. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE), parlaklığı "457 nm'de tepe yapan belirli bir spektral dağılıma sahip mavi ışığın, mükemmel yansıtıcı ve mükemmel dağıtıcı bir yüzeye kıyasla yansıması" olarak tanımlar. Bu, beyazlatma işleminin ilerlemesinin yararlı ve hassas bir ölçüsüdür [44]. Tarihsel olarak parlaklık, kağıdın "beyazlığının" bir ölçüsü olarak kullanılmıştır. Ancak, parlaklık ölçümü için önerilen aydınlatıcı, kağıt kalitesine ilişkin yaygın algıların temelini oluşturan tipik aydınlatma koşullarından önemli ölçüde farklıdır. Son yıllarda, optik parlaticı maddeler içeren yeni kağıt ürünlerinin piyasaya sürülmesi, parlaklık ve beyazlığın değerlendirilmesinde daha fazla belirsizlik yaratmıştır [35]. Bu nedenle, iç mekân aydınlatma koşullarını taklit eden uygun aydınlatıcıların kullanımıyla kağıdın beyazlığının daha iyi ölçülmesine ve kağıt üreticilerine kağıdın beyazlığını değerlendirmek için gelişmiş test yöntemleri sağlanmasına büyük çaba harcanmıştır [45].

Opaklık, bir kağıdın alttaki kağıt veya kağıdın arka yüzündeki baskıyı gizleme kapasitesiyle ilgilidir. Opaklık, kağıdı ışık ışınlarına karşı geçirimsiz kılan bir özelliktir. Bu özellik, siyah arka yüzeye sahip tek bir kağıt yaprağının yansıtma oranının aynı numuneden yapılmış bir blok kağıdın yansıtma oranına oranı olarak ölçülebilir

[46].Opaklık, yansıtma testleri ile belirlense de kâğıdın arkasındaki basılı materyali gizleme yeteneğiyle ilişkilidir [35].

Tablo.1.1. Opaklık ve parlaklık için test yöntemleri

	Opaklık	Parlaklık
Uluslararası Standardizasyon Örgütü	ISO 2471	ISO 2470
Birleşik Devletler	TAPPI T 425	TAPPI T 452
	TAPPI T 519	TAPPI T 525
	ASTM D 589	ASTM D 985
Japonya	JIS P-8138	JIS P-8123
Kanada	CPPA E.2	CPPA E.1
İskandinavya	SCAN-P 8	SCAN-P 3
Almanya	DIN 53 146	DIN 53 145

Yüzey mukavemeti

Baskıda ve kabartmadan sonra iyi bir görünüm sağlamak için yeterli yüzey mukavemeti gereklidir. Yüzey hasarı, başlangıç aşamasındaki yırtılmadan kâğıt ve karton yüzey katmanlarının tamamen bozulmasına kadar değişebilir ve hem kuru hem de ıslak durumlarda önemli olabilir [47]. Genel olarak, yüzey mukavemetinin hem düzlem içi hem de düzlem dışı deformasyon davranışına (katmandan katmana da değişebilir) ve ayrıca tabaka yapısına bağlı olmasını bekleriz. Basit bir koli bandı soyma testinden elde edilen yüzey mukavemetinin yönsel olabileceği, yani kâğıdın yapıldığı yönde çok az lif çekmesi olabileceği, ancak bant ters yönde çekilirse yüzey hasarının çok belirgin olacağı iyi bilinmektedir. Yüzey mukavemeti ayrıca, belirli bir uygulama için uygun bir yüzey mukavemeti ölçüsü bulma sorununu karmaşıklaştıran yüzeydeki gerilim yoğunluğu seviyesine de bağlıdır [41]. Lif yönelimi kâğıdın mukavemetinde önemlidir. Lif yöneliminin (genellikle kâğıdın makine yönünde) kâğıdın makine yönü ile enine yön mukavemetinin oranı ile ilişkili olduğu iyi bilinmektedir [48].

Yüzey pH'ı

Selülozun yüzey yükü, asidik grupların ayrışmasından kaynaklandığı için pH'a bağlıdır.

Kağıdın yüzey pH ölçümü Tappi T 529 om-88 ile yapılmaktadır. Yüksek pH'ta asidik gruplar ayrılmış tuz formunda bulunur ve yüzey yükü önemli ölçüde negatiftir; düşük pH'ta ise asit grupları büyük ölçüde ayrılmamış formda bulunur ve yüzey yükü sıfıra (izoelektrik nokta) yakındır veya hatta pozitif olabilir. Ancak kâğıt yapımı genellikle izoelektrik noktaya ulaşılacak kadar düşük asitliklerde gerçekleştirilmez [26].

Kalınlık (kumpas)

Kalınlık, kâğıdın iki yüzeyi arasındaki mesafenin ölçüsüdür. Bir kâğıdın kalınlığı, kâğıt sıkıştırılabilir olduğundan ölçüm cihazına bağlıdır. Kalınlık, tıpkı herhangi bir kâğıt özelliğinin birçok ölçekte hem çapraz hem de makine yönlerinde değişmesi gibi, kâğıt üzerinde farklı konumlarda değişiklik gösterebilir [37]. Kâğıdın bükülme sertliği ve eşit kalınlık profili üzerinde büyük bir etkiye sahiptir; bu, bir kâğıt makarasının eşit bir çapraz profile sahip olması için önemlidir ve bu da kâğıdın baskı makinesinde ve diğer dönüştürme işlemlerinde çalışabilirliğini etkiler [49]. Kalınlık, mikron (0,001 mm veya 1×10^{-6} m) veya milimetre cinsinden ölçülür. Aslında dünya çapında laboratuvar standartları farklılık göstermektedir; TAPPI (T 411 om-89) 50 kPa ölçüm basıncını belirtirken, Avrupa'daki standart 100 kPa kullanmaktadır. Kâğıt ve mukavva lifli bir yapıdır, sıkıştırılabilir ve bu nedenle kalınlık, sabit bir alana sabit bir ağırlık uygulayan bir ölü ağırlık mikrometresi ile ölçülür. Belirli kâğıtlar ve mukavvalar için kalınlık, taban ağırlığıyla artar ve bu nedenle belirli bir kalite için, artan kalınlıkla birlikte çeşitli mukavemet özellikleri de artar [50].

Nem İçeriği

Nem içeriği, kuru ağırlığın yüzdesi olarak ölçülür. Birçok mukavemet özelliği nem içeriğindeki değişikliklerle birlikte değişir. Kâğıt ve mukavvadaki selüloz lifleri, yüksek bağıl nem koşullarında nem emerek genişler ve düşük bağıl nem koşullarında nem kaybederek büzülür. Her kâğıt ve mukavva ürünü, içinde bulunduğu ortam koşullarının bağıl nemi ile nem içeriği dengesi sağlamaya çalışacaktır. Bu, higrosensitivite olarak bilinir. Bunun çeşitli bağıl nem oranlarında nasıl değiştiğini gösteren eğriler oluşturmak mümkündür. Kâğıt ve mukavva, bağıl nem arttığında bir denge nem içeriği kümesine, bağıl nem azaldığında ise farklı bir denge nem içeriği kümesine sahiptir. Bu, histerezis etkisi

olarak bilinir. Kağıttaki nem bağıl neme, kullanılan hamur türüne, rafinasyon derecesine ve kullanılan kimyasala bağlı olarak %2 ile %12 arasında değişir. Kâğıdın çoğu fiziksel özelliği, nem içeriğindeki değişiklikler sonucunda değişir. Su, selüloz lifini plastikleştirme ve lifler arası bağları gevşetme ve zayıflatma etkisine sahiptir [51].

Kâğıdın nem içeriği, kâğıt kalitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir; bu nedenle, kâğıt özellikleri standart sıcaklık ve bağıl nem koşulları altında ölçülmelidir. Genellikle 23 °C ve %50 bağıl nem koşulları altında ölçülmektedir. Çünkü bunlar denge nem içeriğini etkiler. Denge nem içeriği, kâğıdın mukavemetini ve diğer özelliklerini etkiler. TAPPI T 412'ye göre, kâğıt standart odaya yerleştirilmeden önce sıcak ve kuru bir odaya (20-40 °C, %10-35 bağıl nem) yerleştirilmelidir. Böylece kâğıdın nem içeriği atmosferden su emerek denge nem içeriğine yaklaşır [52].

Çekme Dayanımı

Bir malzeme şeridini koparmak için gereken mukavemet veya kuvvete çekme dayanımı denir. Kâğıt belirli bir noktaya kadar elastik davranış gösterir. Çekme dayanımı, TAPPI Standardı T 564'e göre sabit bir uzama oranı kullanılarak 20 cm uzunluğunda ve 15-25 mm genişliğindeki kâğıt şeritler üzerinde ölçülür. Nihai kuvvet kg/m cinsinden bildirilir [53]. Çekme endeksi (çekme dayanımının baz ağırlığa bölünmesiyle elde edilir) ve kopma uzunluğu, baz ağırlığın normalleştirildiği çekme dayanımını bildirmenin alternatif yollarıdır. Diğer malzemelerin çekme dayanımı, kâğıt için yapıldığı gibi kuvvet/genişlik birimiyle değil, kuvvet/alan birimiyle bildirilir [54].

Bu, şeride uygulanan kuvvetin veya gerilimin, uygulanan kuvvetin neden olduğu deformasyon veya uzamayla orantılı olduğu anlamına gelir. Bu, Hooke Yasası olarak bilinir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\text{Gerilim (uygulanan kuvvet)} = \text{Sabit} \times \text{Gerinim (boyutsal değişim)}$$

Bu sabit, Elastisite Modülü (E) veya Young Modülü olarak bilinir[55].

Gerilme direnci veya uzama

Gerilme direnci, malzemenin kopma veya yırtılmaya karşı direncini ifade eder. Belirli koşullar altında bir gerilme test cihazında test edildiğinde, numunenin kopmadan önce dayanabileceği maksimum gerilme kuvveti olarak tanımlanır. TAPPI T 456 standartlarına göre ölçülebilir [53]. Bu özellik, iç elyaf ve bağlantı mukavemeti ile ilgilidir. Gerilme dayanımı, artan baz ağırlıkla birlikte artar. Milimetrekare başına kuvvet (N/mm² veya MPa) olarak ölçülür. Düşük bir gerilme dayanımı, işleme sırasında malzemenin ayrılma riskini artırır [32].

Uzama bir kâğıt şeridinin kopma anındaki çekme testindeki maksimum uzamasıdır ve sıkıştırma çeneleri arasındaki orijinal uzunluğa kıyasla yüzdelik artış olarak ifade edilen bir elastikiyet ölçüsüdür. Kâğıdın viskoelastik özellikleri, örneğin sabit bir uzama oranında test edilerek, birim zaman başına sabit bir gerilim artışıyla veya numuneyi küçük deformasyonlarda sinüzoidal çekme kuvveti döngülerine maruz bırakarak ölçülür. Bir kâğıt deforme edilir ve belirli bir uzamada deforme halde tutulursa, kuvvet zamanla azalır. Bu olguya gerilim gevşemesi denir. Gevşeme olgularının kâğıt kullanımında önemli olduğu bir örnek, daktiloda bırakılan bir kâğıt yaprağının tüp şeklinde bir görünüm almasıdır. Bir kâğıt sabit bir kuvvet altında tutulursa, uzama zamanla artar. Bu olguya sürünme denir. Oluklu mukavva kutular veya kartonlar bir depoda istiflendiğinde, basınç yükü altında sürünürler. Bu sürünme, belirli bir süre sonra kutuların çökmesine neden olabilir. Bu olguyu tanımlamak için bazen kullanım ömrü kavramı kullanılır [56].

Yırtılma direnci

Kâğıdın çatlama hassasiyetini değerlendirmenin bir yolu olan yırtılma direnci, kâğıt için merkezi öneme sahip bir mukavemet boyutudur. Bir kâğıt destesinde küçük bir kesik açılır. Bir sarkaç aparatında yırtılma işlemi tamamlanır. İş, yırtılma mesafesine bölünür ve yırtılma direnci olarak tanımlanan ortalama kuvvet elde edilir [49].

Çekme indeksinin yanı sıra, yırtılma indeksi, kâğıt hamurunun karakterizasyonunda en önemli özelliktir. Yırtılma mukavemeti, artan baz ağırlıkla artar ve elyaf uzunluğuna bağlıdır. Uluslararası olarak standartlaştırılmış yırtma aparatı, yırtılma işini Elmendorf tipi

bir sarkaç test cihazı ile ölçer. Yırtılma direnci standartı T414 ve T496 ile tanımlanmıştır. Yırtılma işi genellikle o kadar küçüktür ki, birkaç kâğıt katmanının aynı anda yırtılması gerekir. Çoğu standart, dört yaprağın yırtılmasını öngörür. Avrupa'da kullanılanlardan biri Brecht-Imset yöntemidir [57].

Patlama direnci

Patlama direncini test etmek için, levha dairesel bir alana sıkıştırılır ve yırtılıncaya kadar artan basınca maruz bırakılır. Patlama direncini Mullin tipi test cihazı ile T-403 standartlarına göre ölçülür. Bu test basit bir testtir, ancak pratikte mukavemetle ilişkisi karmaşıktır. Ancak yüksek değerler tokluğu gösterir [58]. Patlama mukavemeti, kâğıdın yırtılmaya karşı direncinin bir ölçüsüdür ve ambalaj uygulamaları için çok önemlidir, çünkü ağırlık taşımaları gerekir. Bir kauçuk diyafram kullanılarak sürekli basınç uygulandığında, bir kâğıt numunesinin yırtılmadan önce dayanabileceği maksimum hidrostatik kuvvet olarak tanımlanır [59].

Bükülme Direnci (Sertlik)

Kâğıdın bükülme sertliğinin belirlenmesi, paketlenme, ambalajlama ve baskı gibi son kullanımlar için çok önemlidir. Kâğıda kasıtlı bir bükme kuvveti uygulandığında kâğıdın bükülmeye karşı direnci olarak tanımlanır [60]. Sertlik, diğer ucundan sıkıştırılmış sabit boyutlu (uzunluk (l)) bir malzeme parçasının serbest ucuna bir kuvvet (F) uygulanarak ve serbest ucu sabit bir mesafe veya açı (2) boyunca saptırılarak ölçülür. Bu yöntem, 2 nokta yöntemi olarak bilinir. Eğilme sertliğini (Lorentzen ve Wettres, 5°), eğilme direncini (Lorentzen ve Wettres, 15°) ve eğilme momentini (Taber, 15°) ölçmek için kullanılır [40]. Taber sertliği, merkez hattından 15° açıyla dikey olarak kenetlenmiş 38 nm genişliğindeki bir kâğıt numunesinin eğilme momentini ölçer (TAPPI Standardı T 489). Bu test, kâğıt ürünlerinin yanı sıra diğer malzemelerle de yaygın olarak kullanılmıştır. Taber sertliği, ambalajlama, yapısal kullanımlar ve baskıda kullanılan kâğıtlar için önemlidir. TAPPI Standardı T 453, sertliği ölçmek için Gurley test cihazını açıklar. Tarihsel açıdan önemli olan, Clark sertlik testi (TAPPI Standardı T 451) ile ölçülen, kâğıt ve hafif kartonun esneme direncidir. Bu, kâğıdın tutulup bükülmeye veya işlenmeye karşı ne kadar dirençli olduğunun bir ölçüsüdür ve özellikle gazete kâğıdı için geçerlidir [61].

Basınç Dayanımı

Kâğıt yüzeyinin yapısının yanı sıra, basınç altındaki davranışı da kâğıt yüzey özelliklerinin son kullanım performansı ve baskı yapılabirliği ile ilişkilendirilmesi açısından önemlidir [62]. Kâğıt, kâğıt düzleminde sıkıştırıldığında, kâğıt genellikle buruşur. Numune, sabit bir sıkıştırma yer değiştirmesi oranı altında 50 gr/cm^2 'ye kadar basınçla kalınlık yönünde sıkıştırılır. Yük-kalınlık eğrisi, çekme özelliğinin eğrisine benzerdir. Doğrusallık, esneklik ve sıkıştırma enerjisi, sıkıştırma özelliğinin parametreleri olarak ölçülür [63]. Kâğıdın kısa açıklıklı sıkıştırma (kenarsal sıkıştırma) mukavemeti, halka ezilme testlerine benzer değerler verir. Sonuçlar, kâğıdın çekme ve patlama mukavemetleriyle ilişkilendirilebilir. Bu, oluklu bir kutunun belirli bir astar kartonla nasıl performans göstereceğini tahmin etmede çok önemlidir. TAPPI Standard T 826, kutu karton kâğıtları için kullanılan standarttır [64].

Katlanabilirlik ve Kırılabilirlik

Bir malzemenin, katlama işlemi sırasındaki koşullardaki değişikliklere karşı çok hassas olmaması, dar ve derin katlamalar oluşturmamanın mümkün olması ve katlamanın verilen şeklinin malzeme tarafından uyarlanıp korunabilmesi durumunda iyi katlanabilirliğe sahip olduğu ifade edilir [57]. Daha ince malzemeler mekanik olarak 180° katlanır ve elde edilen katlar kalıcılık sağlamak için yuvarlanır. Karton ve kutular için daha kalın malzemeler, katlamadan önce malzemede bir katlama yapılmasını gerektirir. Katlanma dayanımı (TAPPI Standardı T 511), 15 mm genişliğindeki bir kâğıt parçasının çekme mukavemeti standart bir değer, genellikle $1 \text{ kg}^{\wedge}$ altına düşmeden önce katlanabileceği çift katlanma sayısının ölçüsüdür. Kâğıdın mukavemetini ve esnekliğini ölçer [30].

Katlama dayanıklılığı, banknot kâğıdı, harita kâğıdı, dosyalar ve telefon kataloğu kapakları gibi belirli kâğıt türleri için özellikle önemlidir. Katlama dayanıklılığı ayrıca arşiv amaçlı kullanılan kâğıtların yaşlanmaya karşı dayanıklılığını değerlendirmek için de sıklıkla kullanılır. Kâğıt, bir menteşe gibi defalarca katlanıp tekrar açılabilir. Bir paketin katlanması sırasında, kartonda çekme mukavemetini belirgin bir şekilde düşürmeden katlama izleri, yani kırışıklıklar oluşur. Kâğıt buruşmuşsa, hışırtı sesiyle kalıcı katlar oluşur. Kâğıdı, kat veya çöküntü oluşmadan çift kıvrımlı bir yüzeye bükme mümkün

değildir [49].

Gözeneklilik

Bir malzemenin gözenekliliği, mürekkebin emilmesini sağlayan malzemedeki hava miktarıyla ilişkilidir. Baskı kalitesi ve mürekkebin kuruma hızı, bir malzemenin gözenekliliğinden etkilenen özelliklerden bazılarıdır [65]. Kaplanmamış kağıtlar ve mukavvalar havayı geçirir ve belirli bir hava hacminin belirli bir alana sahip bir tabakadan geçme süresi Gurley yöntemi kullanılarak ölçülebilir. Gözeneklilik terimi genellikle yanlış bir şekilde malzemedeki hava miktarını değil, malzeme içindeki hava akış hızını ifade etmek için kullanılır. Ancak bu özellik, daha doğru bir şekilde malzemenin hava geçirgenliği olarak adlandırılmalıdır. Geçirgenlik bunun bir levha özelliği olduğunu ve kalınlığa göre normalleştirilmiş bir malzeme özelliği olmadığını vurgulamak için kullanılır [66]. Kağıdın hava direnci Tappi standart yöntemi ile T460 om-88 ile ölçülmektedir. Sheffield gözeneklilik standart ölçümü ise Tappi UM524 ile yapılmaktadır.

Su emiciliği

Kuşe kâğıdın su emiciliği, Cobb testi (ISO standardı 535) kullanılarak ölçülebilir[67]. TAPPI standart yöntemi kullanılarak, Cobb değeri, selülozik kâğıdın belirli bir süre içinde (60 saniye veya 120 saniye) emdiği su miktarını ölçerek hesaplanabilir. Cobb değeri veya su emme değeri, kâğıdın birim alan başına emdiği su miktarı (g/m^2) ile gösterilir. Aşağıdaki denklemi kullanarak, 60 saniye için Cobb değerini hesaplayabiliriz:

$$\text{Cobb } 60 = (T1 - T2) \times 100$$

Cobb değeri su emicilik değerini gösterir;

T2 su emiliminden sonra kâğıdın ağırlığını gösterir;

T1 suya maruz kalmadan önce kâğıdın ağırlığını gösterir[68] .

Düşük bir Cobb değeri düşük su emilimini, yüksek bir Cobb değeri ise yüksek su emilimini gösterir [69]. Emici kağıtların (kurutma kâğıdı, kâğıt mendil veya havlu gibi apresiz

kağıtlar) su emiciliği TAPPI Standardı T 432'de açıklanmıştır. Kurutucu kağıdının emicilik kalitesi, TAPPI Standardı T 431'e göre mürekkep emiciliği ile ölçülebilir [49].

1.6. Gıda Ambalajında Bariyer Kavramı

Kağıt bazlı esnek ambalajlarda ürünü korumak için bariyer özellikleri gereklidir. "Bariyer" terimi, bir malzemenin gazlar, su buharı ve belirli organik bileşikler (aroma molekülleri) gibi düşük molekül ağırlıklı kimyasal türlerin değişimine veya geçişine izin verme yeteneğini ifade eder [70]. Bu yetenek, herhangi bir ambalajlama sisteminin en önemli işlevi içeriğin kalitesini ve güvenliğini korumak olduğundan, gıda ambalajlama endüstrisinde son derece önemlidir. Ürün korumasının niteliğini, örneğin depolama, dağıtım ve kullanım ortamlarında gerekli raf ömrünü elde etmek için gereken doku vb. özelliklerini tanımlamak her zaman gereklidir. Ardından, gerekli ürün korumasını sağlamak için gereken bariyer malzemesinin/malzemelerinin türünü ve miktarını, kalınlık ve kaplama ağırlığı açısından belirlemek gerekir. Dünya genelinde her yıl önemli miktarda gıda, ambalajın teknik kısıtlamaları nedeniyle bozulmaktadır [71]

Malzemenin bariyer özellikleri; nem (su buharı), oksijen, karbondioksit, gres ve yağlar gibi farklı nüfuz edici maddelerin girişini/çıkışını engelleyerek ambalaj içindeki gıda ürünlerinin korunması olarak tanımlanabilir [72]. Ambalaj malzemesinin su, oksijen, gres, mikroorganizmalar, aromatik bileşikler, karbondioksit ve yağların nüfuz etmesine karşı dayanıklı olması gerekir [73]. Kâğıt/karton bazlı ambalajlar daha zayıf bariyer özellikleri sergiler ve gazlara, su buharlarına ve sıvılara karşı geçirgendir [4]. Buna karşılık, plastik bazlı ambalajlar, düşükten mükemmel bariyer değerine kadar geniş bir kütle transfer özelliği sunar [74]. Bu gıda ambalajları için bariyer özelliği anlamında önemli bir yer tutmaktadır. Polietilen (PE), polipropilen (PP) ve etilen vinil alkol (EVOH) gibi sentetik polimerler, kâğıt bazlı ambalajların genel bariyer özelliklerini iyileştirmek için yaygın olarak kullanılmıştır.

1.6.1. Su ve Nem Bariyeri

Nem transferi, dağıtım ve depolama sırasında gıda kalitesinde değişikliklere yol açan en

önemli faktördür. Cam, metal ve plastikler, süt ürünleri, içecekler, taze sebzeler, et, hazır yiyecekler, meyve suları ve su gibi farklı gıda ürünleri için yaygın olarak kullanılan ambalaj malzemeleri arasındadır. Bu malzemeler, suya ve diğer geçirgen maddelere karşı iyi bir bariyer oluşturdıkları için kullanılmıştır. Ancak, bu geleneksel ambalaj malzemelerinin yaygın kullanımı, artan nakliye ve geri dönüşüm maliyetlerine yansımıştır [75]. Ayrıca, çöplüklerde ayrışmamaları nedeniyle çevresel endişeler de yaratmaktadırlar. Biyobazlı polimerler, petrol bazlı plastiklere umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Son birkaç on yıldır, PLA, selüloz, kitosan, aljinat, nişasta, zein, peynir altı suyu proteini, PHA vb. gibi farklı biyopolimer türleri, gıda ambalaj uygulamalarında (kaplama, filmler, kompozitler vb.) test edilmiştir [76]. Güncel literatür göz önünde bulundurulduğunda, araştırmalar bu biyopolimerlerin çeşitli bariyer özelliklerinin iyileştirilmesine, böylece PET (polietilen tereftalat), etilen vinil alkol (EVOH), poliviniliden klorür (PVDC), naylon ve polikarbonat gibi petrol bazlı polimerlerle rekabet edebilmelerine odaklanmıştır [77]. Diğer bariyer özelliklerinin yanı sıra, su bariyeri, malzemenin son kullanım uygulamasıyla ilgili önemli bir bariyer özelliği olarak kabul edilir. Daha yüksek su içeriğine sahip sıvı içecekler için, ambalaj malzemesini desteklemek ve bozulmayı önlemek için yüksek hidrofobik bir yüzeyin geliştirilmesi şarttır. Örneğin, süt ürünlerinin ambalajları, su bariyeri olarak PET (yüksek hidrofobik $>150^\circ$) astar, gaz ve UV ışığı bariyeri olarak alüminyum astar ve yapı ve baskı kolaylığı için karton levhalardan oluşur [78].

1.6.2. Yağ ve Gres Bariyeri

Oleofilik yüzeyler, yağa/grese sudan daha fazla afinite gösteren yüzeylerdir. Oleofilik karton levhalardaki yağ ıslatma olayı, hidrofobisite/hidrofilisite olaylarıyla benzerlikler gösterir. Yağın karton levha yüzeyine nüfuz etmesi genellikle gözenekler veya boşluklar aracılığıyla kılcal akışla gerçekleşir [79].

Kâğıt, kılcal kuvvet yoluyla yağ ve gres emilimini kolaylaştıran doğal boşluklar ve gözenekler içerir [80]. Ayrıca, selülozun oleofilik yapısı, kâğıdın yağ emme özelliğini daha da artırarak kâğıt bazlı ambalajların etkili kullanımını azaltır. Kâğıt bazlı ambalaj malzemelerinin yağ bariyeri özelliklerini geliştirmek için çok sayıda yaklaşım

araştırılmıştır [81][82] .

1.6.3. Oksijen ve Gaz Bariyeri

Oksijen ve gaz bariyeri, lezzet ve aroma kaybına veya kontaminasyonuna duyarlı ürünlerin korunması için gereklidir. Atmosferik oksijenin oksidatif bozulma yoluyla ürün bozulmasına neden olduğu ürünler (örneğin patates cipsi), azot ve karbondioksit gibi inert bir gazla yıkanabilir. Öğütülmüş kahve oksijene duyarlıdır ve vakumla paketlenir. Bariyer, alüminyum folyo, EVOH, PVdC, alüminyum metalize PET veya balmumu ile sağlanır. Alüminyum folyo kullanılıyorsa, ısıyla sızdırmazlık sıcak eriyik veya PE ile sağlanır. Bazı son kullanıcılar, yapının tüketici sonrası atık yönetim sistemlerinde kolayca geri dönüştürülemediği gerekçesiyle alüminyum folyo kullanımını önermemektedir. EVOH mükemmel bir gaz bariyeridir, ancak bariyer yüksek bağıl nem ortamında önemli ölçüde bozulur. Bu nedenle, kâğıt bazlı esnek bir malzemede kullanıldığında PE veya PP katmanları arasında sıkıştırılır. Bu tür bir EVOH yapısı sıvı ambalajlar için sunulmaktadır [31].

Bir substrattan oksijen geçiş hızı, 24 saat boyunca, ambalajın diğer tarafındakinden 1 atm daha yüksek oksijen basıncında, 1 m² substrattan geçen santimetre küp oksijen olarak ifade edilir [83].

Oksijen geçiş hızı, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Delta m_{\text{gas}}/\Delta t = P A \Delta p / \Delta p \quad (1)$$

Burada $\Delta m_{\text{gas}}/\Delta t$ oksijen geçiş hızını, P ambalaj malzemesinin geçirgenliğini ve A ambalaj malzemesinin temas alanını, Δp ambalaj malzemesi boyunca kısmi basınç farkını, L ise malzemenin kalınlığını ifade eder [84].

1.7. Kâğıt ve Karton Yüzeyler için Bariyer Kaplamalar

Bariyer kaplama, kâğıt ambalaj kapları için en önemli özelliklerden biridir [85]. Su buharı, yağ ve oksijen geçirmezlik uygulamaları için geleneksel bariyer levhalar, polietilen (PE),

poli (etil tereftalat) (PET) veya doğal balmumu gibi çeşitli polimerlerin ekstrüzyon ürünlerine dayalı olarak geliştirilmiştir [85]. Kâğıt uygulamaları için bariyer kaplamalar olarak biyopolimerler, mevcut sentetik kaplama malzemelerinin yerini alma potansiyeline sahiptir. Yenilenebilir kaynaklara dayanırlar ve geleneksel sentetik polimerlere kıyasla biyolojik olarak parçalanabilirlik, daha iyi geri dönüştürülebilirlik, toksik olmama ve biyouyumluluk gibi çok sayıda olumlu çevresel avantaj sunarlar. Polisakkaritler (nişasta ve selüloz türevleri, kitosan ve aljinatlar), proteinler (kazein, peynir altı suyu, kollajen, soya ve gluten), ve biyopolimerler polihidroksialkanoatlar (PHA) ve polilaktik asit (PLA)) gibi çeşitli biyopolimerler kâğıt ve karton için kaplama olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, birçok biyo bazlı polimer hidrofilik olduğundan, gaz bariyeri özellikleri ve mekanik özellikleri büyük ölçüde ortam nemine bağlıdır ve bu da sentetik polimerlere kıyasla ambalaj malzemesi olarak performanslarını azaltabilir. Ayrıca, moleküler ağırlıkları, reolojik özellikleri ve zamana bağlı kristalleşme davranışı gibi fiziksel malzeme özellikleri, işleme rotalarında sorunlara ve değişikliklere neden olabilir. Bu nedenle, biyo bazlı polimerler, hidrofobiklik ve işleme açısından performanslarını iyileştirmek için diğer polimer matrisleri veya mikro ila nano ölçekli dolgu maddeleri ile karıştırılmalıdır [76].

1.7.1. Biyopolimer Esaslı Bariyer Kaplamalar

Polilaktik asit (PLA)

Polilaktik asit (PLA) veya polilaktit, hidrolizden sonra mikroplar tarafından biyolojik olarak parçalanabilen laktik asitten türetilen sentetik ve alifatik bir polyesterdir [86]. Tüm biyopolimerler arasında PLA, çevre dostu yapısıyla ilgili en iyi özelliklere sahiptir; örneğin düşük maliyet ve hammaddelerin yüksek bulunabilirliği, üretim sırasında düşük enerji tüketimi ve hem suda hem de toprakta biyolojik olarak parçalanabilirlik [2]. PLA, bariyer özellikleri kazandırmak için kâğıt ve kartonları kaplamak için kullanılabilir [87]. Ticari PLA, doğası gereği amorfudur ve iyi optik şeffaflığa sahiptir, bu da onu ambalaj uygulamaları için uygun hale getirir [58].

Poliglikolik asit (PGA)

Poliglikolik asit (PGA), mükemmel bariyer özellikleri sağladığı ve glikolik asit üretimi doğal yollarla gerçekleştiği için günümüzde özel ilgi görmektedir [88]. PGA'nın yapısı PLA'ya benzer, ancak PGA daha yüksek gaz bariyeri özellikleri ve mükemmel mekanik mukavemet sergiler ve bu da onu ambalaj uygulamaları için daha cazip hale getirir [89].

Poli hidroksi alkanatlar (PHA)

Biyolojik olarak parçalanabilirlik, doğal hidrofobisite, geçirgenlik eksikliği, çözünmezlik ve esneklik, polihidroksi alkanatları (PHA) ambalajlamada petrol bazlı polimerler için potansiyel bir rakip haline getirmiştir [90]. PHA ailesi, polihidroksi bütiratlar (PHB), polihidroksi bütül vinil (PHBV) ve polihidroksi bütül hidroksil (PHBH) vb. içerir [91]. PHA, esas olarak ambalaj sektöründe kâğıt kaplamalar, halılar, alışveriş poşetleri, kâğıt bardaklar ve bezler vb. olarak kullanılır [92].

Polibütülen süksinat

Polibütülen süksinat (PBS), yüksek sıcaklıklarda gıda ambalajlama uygulamalarında kullanılabilen, biyobazlı ve parçalanabilir bir alifatik polyesterdir. PBS, ayda 13 mg/cm² ağırlık kaybı gibi yüksek oranlarda parçalanır ve bu da onu gıda ambalajlama uygulamaları için cazip bir malzeme haline getirir [93]. PBS'nin üretim maliyeti, polietilen (PE), polistiren (PS), polietilen tereftalat (PET) ve poliamidler (PA'lar) gibi petrol bazlı polimerlere kıyasla yüksektir [94]. PBS, polilaktik asit (PLA) ile benzer aralıkta oksijen/su buharı geçirgenliği değerlerine sahiptir ve oksijen bariyeri özellikleri, yaklaşık %35 kristalliğe sahip yarı kristalize PBS için yaklaşık 200 ~ 300 cc mil/m²-gün-atm aralığındadır [95].

Polikaprolakton

Polikaprolakton (PCL), kaprolaktonun halka açma polimerizasyonu ile üretilen biyolojik olarak parçalanabilir sentetik bir polyesterdir. PCL, mükemmel esneklik ve tokluğa sahip olmasına rağmen, kaplama malzemesi olarak kullanımını sınırlayan zayıf oksijen geçirgenliği (OP) ve su buharı geçirgenliği (WVP) özelliklerine sahiptir. PCL, sırasıyla ~

120 g·mil/m² gün kPa ve ~ 1600 cc·mil/m² gün atm WVP ve OP değerlerine sahiptir [96]. Genel olarak, yüksek bariyerli biyopolimerler ve nanokompozitlerle harmanlanmış PCL, mukavemet özelliklerini bozmadan bariyer özelliklerini artırmak için kullanılır [95].

1.7.2. Protein bazlı kaplamalar

Kazeinler ve kazeinatlar

Süt proteinlerine dayalı yenilebilir filmler ve kaplamalar, gıdalar üzerinde veya gıda bileşenleri arasında koruyucu bir tabaka olarak kullanılmak üzere geliştirilmiştir [97]. Kazeinler çözünürdür ve yüksek sıcaklıklarda bile denatürasyon ve/veya pıhtılaşmaya karşı direnç gösteren filmler oluşturabilirler ve bu nedenle protein filmi geniş bir sıcaklık, pH ve tuz konsantrasyonu aralığında stabil kalır. Diğer yandan kazeinatlar, rastgele sarmal yapıları ve geniş moleküller arası hidrojen, hidrofobik ve elektrostatik bağlar oluşturma kabiliyetleri sayesinde sulu kazeinat çözeltilerinden kolayca film oluşturabilirler; bu da zincirler arası kohezyonda artışa neden olur. Bu filmler suda çözünür, ancak bu filmleri pH 4,6'da tampon çözeltiye tabi tutmak suda çözünmeyen filmlerle sonuçlanır [98].

Gıda ambalajlama amaçlı kazein filmler düşük oksijen geçirgenliğine ve iyi mukavemete sahip olmakla birlikte, düşük esnekliğe sahiptir ve neme karşı daha hassastır. Kazein bazlı filmler, çevresel koşullara bağlı olarak modifiye edilerek çeşitli ticari uygulamalarda kullanılabilir. Gıda ambalajlama uygulamaları için tasarlanan kazein film formülasyonlarına, kullanım koşullarına ve istenen film özelliklerine göre pektin eklenebilir [99].

Peynir altı suyu proteini

Peynir altı suyu proteinleri, düşük ila orta bağıl nemde mükemmel oksijen, aroma ve yağ bariyeri filmleri oluşturur [100]. Peynir altı suyu proteinlerine dayalı yenilebilir filmler, oksijen geçirgenliğine karşı direnç ve yeterli mekanik, duyu ve optik özellikler gösterir, ancak neme karşı hassastır [101].

Çevre koruma konusundaki farkındalığın artması, peynir altı suyu proteini bazlı yenilebilir

film ve kaplamaların büyümesine de katkıda bulunmuştur. Dahası, bu filmler yenilebilir ambalaj malzemesinin yanı sıra, nutrasötikler, antioksidanlar veya antimikrobiyaller gibi başka işlevler de görür. Bu filmler, ambalaj filmleri gibi istenen birincil bariyer ve mekanik özelliklerden önemli ölçüde ödün vermez ve dolayısıyla nihai ticari uygulamalar için değer katar [55].

Soya proteini

Soya fasulyesinden elde edilen soya proteini, yüksek besin değeri ve mükemmel fonksiyonel özellikler içerdiğinden, tüketiciye sunulan hemen hemen her gıda ürününde gıda bileşeni olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [102]. Soya proteinleri bol miktarda, ucuz, biyolojik olarak parçalanabilir ve besleyici olduğundan, yenilebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir filmler olarak geliştirilme potansiyeli göstermektedir. Soya proteinlerinden filmlerin oluşumu, (a) protein yapısını bozmak, doğal disülfür bağlarını koparmak ve sülfidril grupları ile hidrofobik grupları açığa çıkarmak için film çözeltilerinin ısıtılmasını içeren iki aşamalı bir süreç olarak tanımlanmıştır ve (b) yeni disülfür, hidrofobik ve hidrojen bağlarının oluşumunu içerir. Katlanmamış proteinler, disülfür bağları ve hidrofobik etkileşimler gibi moleküller arası etkileşimler yoluyla birbirine bağlanır ve kurutma işlemleri sırasında oluşan bir ağ oluşumuna yol açar [103].

Buğday gluteni

Buğday gluteni, polipeptit moleküllerinin bir karışımından oluşan ve küresel proteinler olarak kabul edilen buğday ununun suda çözünmeyen bir proteindir. Glutenin yapışkanlığı ve elastikiyeti, buğday hamuruna bütünlük kazandırır ve film oluşumunu kolaylaştırır [103]. Buğday gluteni, iki ana suda çözünmeyen protein grubundan oluşur: düşük molekül ağırlıklı proteinlerden oluşan gliadinler ve yüksek molekül ağırlıklı proteinler içeren gluteninler [104]. Doğal suda çözünmese de buğday gluteni, düşük iyonik güçte, yüksek veya düşük pH'lı sulu çözeltilerde çözünür [105]. Buğday gluten filmleri, aerobik fermentasyonda 36 gün sonra ve tarım arazisi toprağında 50 gün içinde toksik ürünler salmadan tamamen biyolojik olarak parçalanabilir [106].

Mısır zeini

Zein, mısırdaki en önemli proteindir. Mısır zeini protein kaplamaları, kuruyemişler, şekerlemeler ve diğer gıdalar için oksijen, nem ve yağ bariyeri olarak kullanılır [107]. Mısır zeini filmleri ve kaplamaları suda nispeten çözünmezdir ve yağ ve oksijen geçirgenliğine dayanıklı, güçlü ve parlak filmler oluştururlar [4]. Bir prolamin proteindir ve bu nedenle %70-80 etanolde çözünür [108]. Zein nispeten hidrofobik ve termoplastik bir malzemedir. Zeinin hidrofobik yapısı, yüksek polar olmayan amino asit içeriğiyle ilişkilidir [109]. Teknik olarak, zein gibi alkolde çözünen bir proteinden yapılan filmler, diğer proteinlere kıyasla nispeten yüksek bariyer özelliklerine sahiptir. Zein, mükemmel film oluşturma özelliklerine sahiptir ve biyolojik olarak parçalanabilir filmlerin üretiminde kullanılabilir [103].

1.7.3. Polisakkarit bazlı kaplamalar

Kitosan

Kitosan, doğal olarak bulunan, biyouyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen bir polisakkarittir [110]. %2 asetilasyon derecesine (DA) sahip kitosanla kaplanmış kâğıt, su buharı iletim hızında (WVTR) bir düşüş ve yüksek Taber sertliği göstermiştir. Kitosan kaplamasıyla, kraft kâğıdının su emme değeri yaklaşık %35, su buharı geçirgenliği (WVP) ise yaklaşık %44 oranında azalmıştır [111].

Aljinatlar

Phaeophyceae sınıfından kahverengi deniz yosunlarından elde edilen aljinatlar, aljinik asit tuzlarıdır. Aljinatlar çözücülere, yağa ve grese karşı dirençlidir ve ilginç film oluşturma özellikleri gösterir. Ayrıca, aljinatlar saf nişasta ile birleştirildiğinde bir penetrasyon kontrolörü olarak da işlev görebilir. Aljinatlar genellikle yüzey düzgünlüğü sağlamak için kâğıt boyutlandırma ve/veya kaplamada kullanılır [4].

Selüloz

Selüloz, dünyada en bol bulunan ve doğal olarak bulunan biyolojik olarak parçalanabilir polimer olan doğrusal bir polisakkarittir [112]. Kâğıt endüstrisinde, selüloz lifleri kâğıt üretiminin temel hammaddeleridir ve türevleri ambalaj uygulamaları için kaplama malzemesi olarak kullanılabilir. Ancak selüloz, hidrofilik yapı, suda çözünmezlik, yüksek kristallilik ve zayıf film oluşturma yeteneği gibi kaplama malzemesi olarak kullanılmak için bazı istenmeyen özelliklere sahiptir. Selüloz türevleri, karboksimetil selüloz (CMC), etil selüloz (EC), hidroksipropil metil selüloz (HPMC), metilselüloz (MC), hidroksipropil ve hidroksi metil selüloz (HPC ve HEC) gibi ticari olarak üretilir [113]. Bu, selülozun bariyer malzemesi olarak dezavantajlarının üstesinden gelmek içindir. Selüloz nanofibriller (CNF) de kâğıt kaplamada kullanılabilen biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerdir. Kâğıt üzerindeki 10 g/m²'lik bir kaplama ağırlığı, kâğıda yeterli su ve oksijen bariyeri sağlayabilir [114].

Nişasta

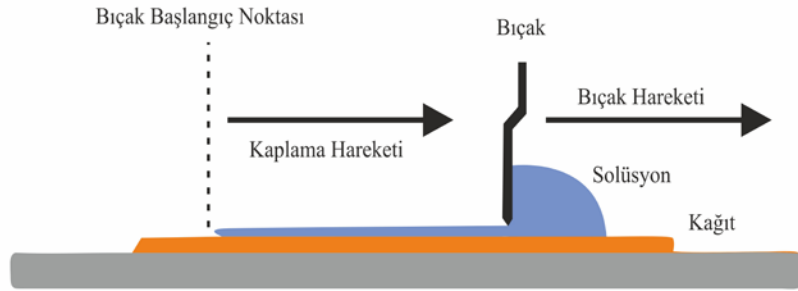
Nişasta, özelliklerini geliştirmek için selülozik kâğıda kaplanabilen, doğal olarak elde edilebilen, düşük maliyetli ve biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir. Yarı kristal yapıları nedeniyle filmler kırılmandır ve ambalajlamada kullanılmak üzere yeterli mekanik özelliklere ve esnekliğe sahip değildir. Ancak, diğer malzemelerle plastikleştirme gibi bazı fiziksel, kimyasal ve enzimatik modifikasyonlardan sonra, nişasta mükemmel bir film oluşturma yeteneğine sahip olabilir ve böylece kaplama malzemesi olarak kullanılabilir [113]. Nişasta, polivinil alkol (PVOH) ile karıştırıldığında, kâğıt üzerindeki kaplamada neme karşı mükemmel bir bariyer sağlayabilir. Kitosan ve nişasta karışımları, kâğıda iyi bir yağ direnci sağlayabilir [115].

1.8. Konvansiyonel Laminasyon ve Kaplama Yöntemleri

1.8.1. Antimikrobiyal kaplamalı filmler için laboratuvar kaplama yöntemleri

Bıçak kaplama

Bıçak kaplama, yayılmış kaplama veya bıçak kaplama olarak da bilinir, "doctor blade", yayıcı veya bıçak gibi aletler kullanılarak film alt tabakasına kaplama malzemeleri uygulanan basit bir kaplama tekniğidir [116]. Alt tabaka ile bıçak arasında, geçebilecek kaplama malzemesi miktarını belirleyen küçük bir boşluk vardır. Kaplamanın kalınlığı, boşluk boyutu, kaplama malzemelerinin reolojik özellikleri ve kaplama hızı tarafından düzenlenir (Şekil 1.3). Kaplama yöntemi, yalnızca 10 µm'den daha kalın kaplamalar üretebilir [117] .



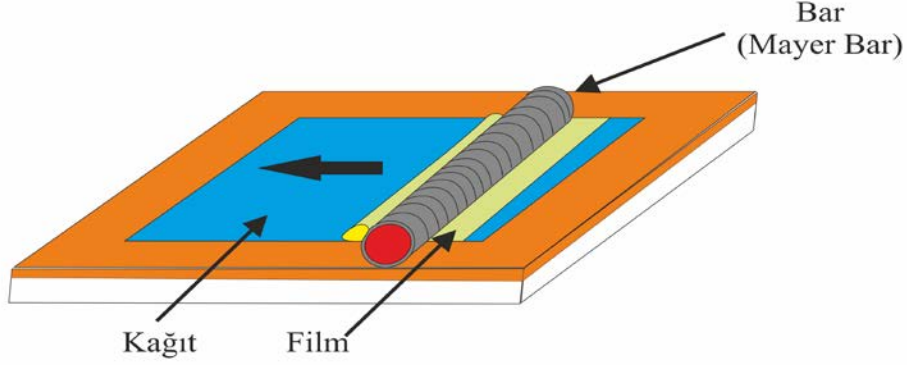
Şekil 1.3. Bıçak kaplama

Bıçak kaplama, esnek alt tabaka üzerinde hızlı ve verimli bir şekilde homojen kaplamalar üretebilen basit ve ucuz bir yöntemdir. Basitliği, düşük maliyeti ve yüksek verimi sayesinde bu yöntemin endüstriyel kullanıma uyarlanması mümkündür [118].

Çubuk kaplama

Çubuk kaplama (aynı zamanda çubuk kaplama veya Mayer çubuk kaplama olarak da bilinir), bıçak kaplamaya çok benzer. Kaplama işlemi sırasında, film yüzeyine fazla miktarda kaplama malzemesi biriktirilir ve bir çubuk veya çubukla yayılır. Çubuk/çubuk

genellikle tel ile sarılır. Filme verilen kaplama malzemesi miktarı, tel ile film arasında oluşturulan boşluklarla belirlenir ve bu da kaplama kalınlığını belirler (Şekil 1.4).

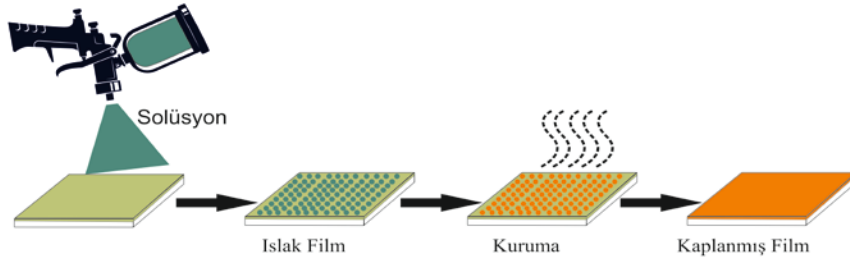


Şekil 1.4. Çubuk kaplama

Çubuk kaplama, kaplama kalınlığı için yalnızca 1 μm 'den daha yüksek bir kaplama kalınlığı üretebilir; kaplama kalınlığı, telin çapıyla sınırlıdır [119]. Bıçak kaplamaya benzer şekilde, çubuk kaplama basit ve kolayca ölçeklenebilir olduğundan hem laboratuvar hem de endüstriyel düzeyde uygun bir kaplama tekniğidir [120].

Sprey kaplama

Sprey kaplama hem laboratuvar hem de endüstriyel ölçeklerde alt tabaka üzerine kaplama çözeltisi veya süspansiyonu biriktirmek için yaygın bir tekniktir. Sprey kaplama işleminde, kaplama sıvısı damlacıklara atomize edilir, ardından alt tabakaya doğru aktarılır ve ardından yüzeydeki damlacık birikimi nedeniyle kaplama oluşur [121].



Şekil 1.5. Sprey kaplama

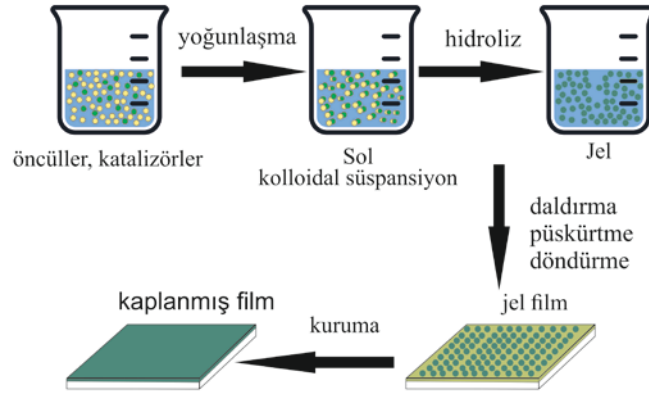
Kaplama tabakasının yüzey morfolojisi ve kalınlığı, bir dizi işlem parametresi ve kaplama çözeltisi ve süspansiyonunun özellikleri tarafından belirlenir ve nano ölçekli kaplama kalınlığı sprey kaplama ile elde edilebilir [121]. Sprey kaplama, endüstriyel üretim için kolayca ölçeklendirilebilen basit, düşük maliyetli bir tekniktir [122].

Katman katman kaplama

Katman katman kaplama, bir alt tabaka üzerinde çok katmanlı kaplamalar üretmek için basit ve ucuz bir kaplama tekniğidir. Katman katman kaplamada, dönüşümlü katmanlar, birden fazla zayıf etkileşimle birbirleriyle biriktirilebilir [123]. Örneğin, elektrostatik etkileşimle gerçekleştirilen tipik bir katman katman kaplaması, yüklü bir alt tabakanın, aralarında yıkama adımları bulunan zıt yüklü bir kaplama çözeltisine dönüşümlü olarak daldırılmasını içerir. Her daldırma adımı yüklü bir katman biriktirir ve yüzey yükünü tersine çevirir, bu da pozitif ve negatif yüklü malzemeler arasında sürekli bir biriktirmeye yol açar [124]. Katman katman biriktirme ile elde edilen kaplama kalınlığı, biriktirme parametrelerine (örneğin, kaplama çözeltisinin sıcaklığı, iyonik kuvveti, konsantrasyonu ve pH'ı), biriktirilen katman sayısına ve katman katman kaplamayı desteklemek için kullanılan tekniğe (örneğin, daldırma destekli, döndürme destekli ve püskürtme destekli katman katman kaplama) bağlı olarak nanometre ölçeğinden mikron boyutuna kadar değişebilir. Çok yönlülüğü nedeniyle, katman katman kaplama çeşitli çok katmanlı antimikrobiyal kaplamalı filmler üretmek için uygulanmıştır [125].

Sol-jel işlemi

Islak kimyasal bir teknik olarak sol-jel, son çalışmalarda filmler üzerinde antimikrobiyal kaplamaların geliştirilmesinde dikkat çekmiştir. Sol-jel işleminde, antimikrobiyal maddeler inorganik fazın bir öncüsünü içeren bir çözeltiye dahil edilir. Bu inorganik koloidal süspansiyon (sol), hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları yoluyla jelatinimsi üç boyutlu bir ağ (jel) oluşturabilir (Şekil 1.6). Film alt tabakası üzerine antimikrobiyal kaplamalar üretmek için jelleşmeden önce daldırma, püskürtme veya eğirme yoluyla işlem gerçekleştirilebilir [126].

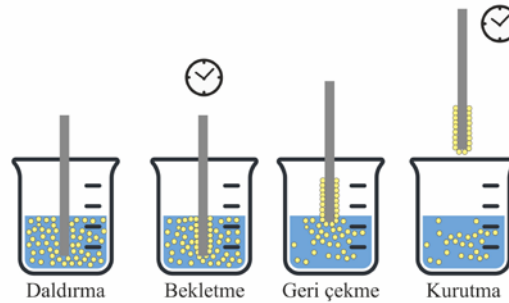


Şekil 1.6. Sol Jel kaplama

Kaplama kalınlığı, nanometreden 3 μm 'ye kadar değişebilen biriktirme hızı ve çözelti viskozitesi tarafından hassas bir şekilde kontrol edilir [127]. Sol-jel işlemi, düşük sıcaklıkta kısa sürede tamamlanır ve bu da onu antimikrobiyalleri polimerik substratlara biriktirmek için kolay bir kaplama yöntemi haline getirir [128].

Daldırma kaplama

Daldırma kaplama, laboratuvar araştırmalarında ince film kaplamalar oluşturmak için kullanılan yaygın bir tekniktir. İşlem dört aşamadan oluşur: daldırma, bekletme, geri çekme ve kurutma. Daldırma kaplama sırasında, bir film alt tabakası, kaplama malzemeleri içeren bir banyoya sabit bir hızda daldırılır (daldırma); alt tabaka yoğunlukla veya tamamen daldırıldığında, kaplama çözeltisinde belirli bir süre kalır (bekletme); film alt tabakası daha sonra banyodan çekilir ve üzerinde ince bir kaplama tabakası oluşmaya başlar (geri çekme); tamamen çekildikten sonra, fazla sıvı alt tabaka yüzeyinden boşaltılır ve çözücü buharlaşmaya başlayarak geride kuru, ince bir film bırakır (kurutma) [129].

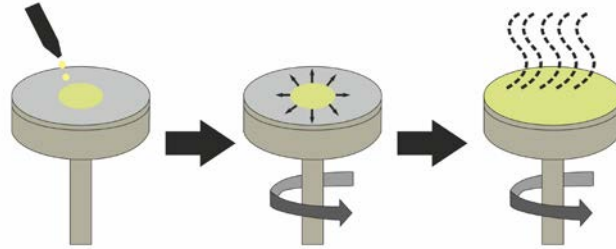


Şekil 1.7. Daldırma kaplama

Kaplama kalınlığı, öncelikle geri çekme hızı ve kaplama çözeltisinin özellikleri tarafından kontrol edilir; bu özellikler birkaç mikrometreden yüzlerce mikrometreye kadar değişebilir (Şekil 1.7). Bu yöntem karmaşık bir ekipman gerektirmediğinden, daldırma kaplama, tek başına veya katman katman kaplama düzeneği veya sol-jel tekniğiyle birlikte, istenen kaplamalı filmleri elde etmek için laboratuvar ölçeğinde antimikrobiyal kaplamalı filmler üretmek amacıyla yaygın olarak uygulanmıştır [130].

Döndürerek kaplama

Döndürerek kaplama, kaplama malzemelerini düz bir alt tabaka üzerine merkezkaç kuvvetiyle biriktirme tekniğidir. Spin kaplama, çok çeşitli organik ve inorganik malzemelere ve bunların kompozit malzemelerine uygulanabilir [131]. Bu işlemde, Şekil 1.8'de gösterildiği gibi, öncelikle çözelti, damla dökümden önce veya sonra eğrilebilen düzlemsel bir alt tabakanın üzerine dökülür. Bundan sonra, alt tabaka önceden belirlenmiş bir hızda döndürülür ve ardından çözücü buharlaştırılır. Son olarak, ince bir film üretilir.



Şekil 1.8. Döndürerek kaplama

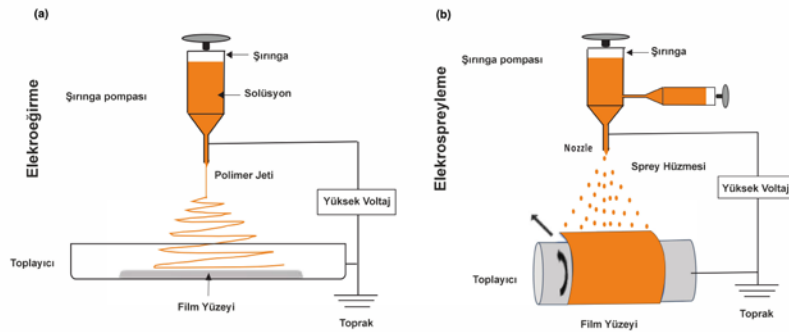
Çözelti viskozitesi, çözelti ve alt tabaka yüzey enerjileri, döndürme hızı ve döndürme süresi, ince filmin fiziksel, elektriksel ve termal özelliklerini belirleyen spin kaplama işleminin dört temel parametresidir [131]. Döndürme işlemi sırasında, esas olarak döndürme hızına/süresi ve kaplama malzemesinin viskozitesine bağlı olarak, mikrometreden nanometreye kadar değişen kalınlıklarda homojen ince kaplamalar elde edilebilir [132]. Döndürerek kaplama, laboratuvar düzeyinde çözelti formunda kaplama

malzemeleri biriktirmenin en basit yollarından biri olarak kabul edilmiştir [130].

1.8.2. Antimikrobiyal kaplamalı filmler için ölçeklenebilir kaplama yöntemleri

Elektroegirme/püskürtme

Elektro-eğirme, film yapısı üzerinde daha iyi kontrol, yüksek yüzey/hacim oranı, daha düşük fiyat ve iyileştirilmiş gözeneklilik sağlayarak yenilebilir kaplamaların uygulanmasında avantajlı bir tekniktir. Elektro eğirme, mikro ila nano ölçekte çaplara sahip ultra ince lifler üretmek için elektrik potansiyeli kullanan bir elektro hidrodinamik işlemdir [133]. Sürekli ve uzun nanofiberler sağlayan en yaygın yöntemdir [134]. Elektro eğirme için hem cihaz hem de işlem basit ve anlaşılırdır, bu da tekniği neredeyse her laboratuvar için kullanılabilir hale getirir. Şekil 1.9.a'da gösterildiği gibi, Elektro eğirme kurulumu genellikle üç ana bileşenden oluşur: Polimer çözeltisini elektrikleştirmek için yüksek voltajlı bir güç kaynağı, pompalı bir şırınga ve nanofiberleri biriktirmek için topraklanmış bir toplayıcı [133]. Elektro eğirme işlemi sırasında, polimer çözeltisi püskürtme memesinden pompalanır. Polimer çözeltisi ile topraklanmış toplayıcı arasına yüksek voltaj (1 ila 30 kV) uygulanır. Elektrifikasyon sırasında, elektrostatik kuvvet damlacığı sivri bir şekle sokar ve buradan yüklü bir jet oluşur. Bükülme kararsızlıkları nedeniyle, başlangıçtaki düz çizgi jeti daha da şiddetli kırbaçlama hareketlerine maruz kalır. Gerilen jet, topraklanmış toplayıcıda biriken ince nanofiberler oluşturmak için hızla katılır (Şekil 1.9a) [135].



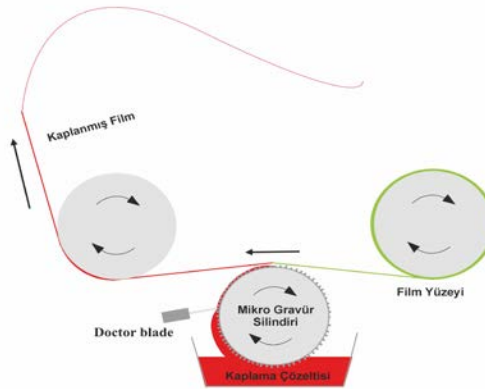
Şekil 1.9. a)Elektroegirme kaplama b) Elektrospreyleme kaplama

Elektro spreyleme, geleneksel Elektro eğirme 'nin bir çeşididir. Elektro eğirme 'ye benzer

bir cihaz kullanır (Şekil 1.9b). Ancak elektro spreyleme, özellikle mikro veya nano ölçekli parçacıklar üretmek için uygulanır. Bu iki işlem arasındaki temel fark, çözeltinin konsantrasyonu ve reolojik özelliklerinde ve polimerin moleküler ağırlığında yatmaktadır [136].

Gravür rulo kaplama

Gravür kaplama, bir kaplayıcıyı yedek silindir olarak kullanmanın tek yöntemidir. Silindir üzerindeki gravür stilini kullanarak, bir gravür silindiri yalnızca bir kaplama katmanı değil, karmaşık bir çizgi deseni de uygulayabilir [137]. Gravür rulo kaplama, esnek gıda ambalajlarının kaplanması için kullanılabilen bir tür çukur baskı işlemidir [138]. Gravür kaplama kurulumunun temel bileşeni, mikron desen hücreleriyle kazınmış gravür silindiridir. Kazınmış desen hücreleri, filme verilen kaplama malzemesi miktarını kontrol eder [139]. Piyasada üç tür gravür rulo kaplama tekniği bulunmaktadır: doğrudan gravür rulo kaplama, ters gravür rulo kaplama ve mikrogravür kaplama. Doğrudan gravür silindir kaplamada, sıvı doğrudan gravür silindirinden ağa aktarılır; ancak ters gravür silindir kaplamada, sıvı transferi önce gravür silindirinden aplikatör silindirine, ardından aplikatör silindirinden ağa aktarılır [140]. Mikrogravür silindir kaplama, diğer ikisinden farklıdır çünkü silindir, diğer gravür yöntemlerinde kullanılan silindirden önemli ölçüde daha küçüktür. Gravür silindirinin daha küçük çapı, çok daha küçük bir temas alanı sağlayabilir ve film ile silindir yüzeyi arasındaki kaplama girdap aralığını en aza indirerek son derece kararlı, homojen ve parlak kaplamalar sağlar. Tipik olarak, mikrogravür, yedek silindir olmadan ters öpücük konfigürasyonunda çalışır [141].

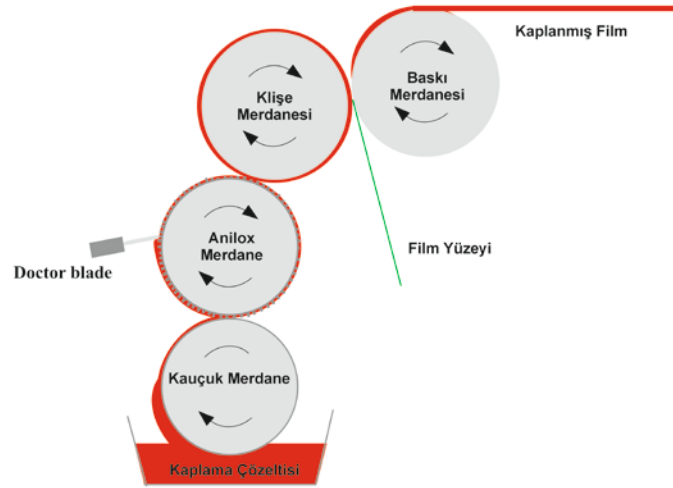


Şekil 1.10. Gravür rulo kaplama

Şekil 1.10, mikro gravür silindir kaplamanın kurulumunu göstermektedir. Kaplama işlemi için, gravür silindiri kaplama dispersiyonunda döner ve silindir yüzeyine kazınmış desenli hücreler kaplama sıvısını alır. Kaplama yolu boyunca, sıyırma bıçağı fazla sıvıyı uzaklaştırır ve kalan malzeme film yüzeyine aktarılır. Kaplama malzemesinin filmle ıslanabilirliği yeterli olduğunda, gravür silindiri hızı, ağ hızı, ağ gerginliği ve gravür silindirinin hücre hacmi gibi çalışma parametreleri kontrol edilerek film yüzeyinde eşit bir sıvı tabakası oluşturulabilir. Daha sonra, sıvı kaplamalı film, çözücünün uzaklaştırılması için kurutma odasına gönderilir ve kaplanmış film ürün silindirinde toplanır [130].

Fleksografi kaplama

Fleksografi, ıslak kaplama veya mürekkepleri web alt tabakasına uygulamak için ticari olarak mevcut olan bir tür dışbükey doğrudan baskı işlemidir. Esnek ambalaj endüstrisinde plastik film, selofan, kâğıt ve folyolara baskı yapmak için yaygın olarak kullanılır. Gıda endüstrisinde fleksografi, ambalaj filmi üreticileri tarafından ambalaj filmlerine metin ve resim basmak için kullanılan en önemli kaplama/baskı yöntemlerinden biridir. Her iki teknoloji de düşük viskoziteli mürekkepler veya kaplamalar gerektirdiğinden, gravür rulo kaplamaya benzer bir işlemdir [138].



Şekil 1.11. Fleksografi kaplama

Şekil 1.11, Fleksografi kaplamanın kurulumunu göstermektedir. Kaplama işlemi sırasında, bir tepsideki kaplama dispersiyonu, hazne silindiri tarafından aniloks silindirine aktarılır.

Aniloks silindiri, kaplama sıvısını tutabilen küçük hücrelerle ince bir şekilde oyulmuş bir silindirdir. Aniloksun hücre hacmi ve geometrisi, kauçuk silindire aktarılan kaplama malzemelerinin hacmini belirler. Aniloks silindirinin üzerine yerleştirilen bir sıyırma bıçağı, silindirdeki fazla kaplama sıvısını temizlemek için kullanılır ve kalan kaplama malzemeleri kauçuk silindire aktarılır. Film alt tabakası, kauçuk silindir ile baskı silindiri arasında hareket eder. Baskı silindirinin basıncı nedeniyle kaplama sıvısı film yüzeyine aktarılır. Son olarak, kaplanmış film, nihai ürünü üretmek için bir kurutma istasyonundan geçirilir. Bir alt tabakaya sıvı kaplama uygulanırken genellikle baskı plakası yerine kauçuk silindir kullanılır. Kauçuk silindir dikişsizken, baskı plakası görsellerle desenlenmiştir. Bu nedenle, kauçuk silindir kullanımı alt tabaka üzerinde pürüzsüz ve düzgün bir kaplama tabakası oluştururken, baskı plakası kullanımı yüzeyde "eksik kaplama" alanı olan görseller oluşturur [138].

1.9. Antimikrobiyal Ambalajlama Sistemleri

Antimikrobiyal bir ambalaj tasarlamak için, doğru ambalaj ve gıda için doğru antimikrobiyal maddeyi seçmek ve antimikrobiyal salınımı ile mikrobiyal büyüme arasında bir denge kurmak esastır. Antimikrobiyal ambalaj, ambalaj-gıda etkileşimleri ve çevre koşulları, bir sistemin etkinliğini sağlamak için çok önemlidir. Bir ambalaja antimikrobiyal eklenmesi, polimerlerin mekanik ve bariyer özelliklerini değiştirebilir. Bazı antimikrobiyaller plastikleştirici görevi görerek, enterosin ile modifiye edilmiş polivinil alkol (PVOH) örneğinde olduğu gibi, bazı polimerlerin çekme özelliklerini, özellikle de esnekliğini iyileştirir [142]. Ancak, antimikrobiyal konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte film mukavemetinde bir azalma da gözlemlenmiştir [143]. Kristalinitedeki değişiklikler, belirli polimerlere antimikrobiyallerin dahil edilmesine bağlanabilir [144]. Bu da çekme özelliklerinde gözlemlenen değişikliklere kesinlikle katkıda bulunur. Filmlerin bariyer özellikleri, sistemlerin arayüz uyumluluğu ve hidrofobisitesi ile belirlenir. Düşük arayüz uyumlulukları, gaz iletim oranlarındaki artışa yansıdığı gibi, malzeme yapısında düşük yapışma ve boşluklar oluşturur [145]. Gazların bölüşüm katsayısı, polimer matrisindeki yeni bileşiklerin varlığı nedeniyle de değişebilir. Antimikrobiyal bileşiğin doğası gereği gazlar, ambalaj malzemesine az çok çözünür

olacaktır [146].

1.9.1. Doğal Antimikrobiyal Ajanlar

Uçucu yağlar

Uçucu yağlar ve bileşenleri, doğal olarak oluşan antimikrobiyal ajanlar olarak giderek daha popüler hale geliyor. Kekik uçucu yağlarının antimikrobiyal özellikleri esas olarak yüksek fenolik içerikleriyle ilişkilidir. Birçok baharat, bitki ve bunların özleri antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. Yağların bileşimi, yapısı ve fonksiyonel grupları, antimikrobiyal aktivitelerini belirlemede önemli bir rol oynar [147]. Genellikle fenolik gruplu bileşikler en etkilidir [148]. Bunlar arasında karanfil, kekik, tarçın, biberiye, adaçayı ve vanilin yağlarının mikroorganizmalara karşı en tutarlı şekilde etkili olduğu bulunmuştur. Antibakteriyel özelliklerinin yanı sıra, esansiyel yağların veya bileşenlerinin antimikotik, antitoksik ve antiparazitik özellikler gösterdiği gösterilmiştir [149].

Kitin/Kitosan

Kitin, doğada bol miktarda bulunan bir biyopolimerdir ve kabukluların dış iskeletinde, mantar hücre duvarlarında ve diğer biyolojik materyallerde bulunur. Esas olarak poli(β -(1-4)-2-asetamido-D-glikoz) olup, heksoz tekrar biriminin ikinci karbon atomundaki ikincil bir hidroksilin bir asetamid grubu ile değiştirilmesi dışında yapısal olarak selüloza özdeştir. Kitosan, alkali bir ortamda deasetilasyon yoluyla kitinden elde edilir. Aslında kitosan, β -(1-4)-2-asetamido-D-glikoz ve β -(1-4)-2-amino-D-glikoz birimlerinden oluşan bir kopolimerdir; ikincisi genellikle %60'ı aşar. Kitosan, deasetilasyon derecesi ve ortalama molekül ağırlığı açısından tanımlanır ve önemi, katyonikliği ve film oluşturma özellikleriyle birlikte antimikrobiyal özelliklerinde yatar [150].

1.9.2. İnorganik Antimikrobiyal Ajanlar

Gümüş

İyonik gümüşün, çok çeşitli bakteri ve küfleri etkileyen mükemmel bir antimikrobiyal

kapasiteye sahip olduğu bilinmektedir. Uzun süreli biyosit özelliklere ve ökaryotik hücreler için düşük toksisiteye sahiptir [151]. Gümüş, mikroorganizmaların solunum ve elektron taşıma sistemlerinin metabolik işlevlerine ve hücre zarları arasında kütle transferine müdahale eder [152].

Titanyum dioksit

Titanyum dioksit (TiO₂), gıda temas ve ambalaj yüzeylerinde potansiyel bakterisidal ve fungisidal uygulamalara sahip toksik olmayan bir antimikrobiyaldir. TiO₂ kaplı filmlerin katı gıda ürünlerinin yüzeyindeki mikrobiyal kontaminasyonu ve taze kesilmiş sebzelerdeki mikrobiyal büyüme riskini azaltabileceği sonucuna varılmıştır [153]. TiO₂'nin inhibisyon etkisi ışık varlığında daha yüksektir. Bir ultraviyole (UV) reaktörde kuvars cam üzerine uygulanan TiO₂ kaplaması, buzdağı marulunda *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* ve *Salmonella Typhimurium* büyümesini önemli ölçüde azaltmıştır [154].

Çinko oksit

Çinko oksit (ZnO), kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO) seramik tozları güçlü antimikrobiyallerdir [155]. İnorganik oksitlerin antimikrobiyal ajan olarak kullanılmasının avantajı, insanlar için gerekli mineral elementleri içermeleri ve az miktarda uygulandıklarında bile güçlü antibakteriyel aktivite göstermeleridir [156]. Nano-ZnO'yu tozlarda, filmlerde, kaplanmış polivinilprolidonda (PVP) ve kaplamalarda kullanılmış ve bunların sıvı yumurta ve kültür ortamlarında *Listeria monocytogenes* ve *Salmonella enteritidis*'e karşı antimikrobiyal olduğu sonucuna varılmıştır [157].

Bakır

Bakırın antimikrobiyal etkileri beş bin yıldan uzun süredir bilinmektedir. Eski Mısırlılar, su taşımak için bakır borular kullanırlardı, çünkü bakır bakteriler, virüsler, algler ve bulaşıcı parazitler gibi su kaynaklı mikroorganizmaların büyümesini engelleyebilen antimikrobiyal etkilere sahiptir [158].

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

2.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Polilaktik asit (PLA): Biyofilm eldesinde polilaktik asit granülleri kullanılmıştır. Laktik asit bazlı çok yönlü, biyolojik olarak parçalanabilen bir termoplastiktir. Laktik asit monomerleri, mısır ve şeker pancarı gibi %100 yenilenebilir kaynaklardan üretilebilir. Bu çalışmada yarı kristalin bir polimer olan NatureWorks®Ingeo™ biyopolimer reçinesi 4043D kullanılmıştır. PLA'nın teknik özellikleri Tablo 2.1'de listelenmiştir

Tablo 2.1. Polilaktik asit'e ait teknik özellikler

Parametre	Değer
Özgül Ağırlık, g/cc	1,24
Bağıl Viskozite	4.0
Erime Sıcaklığı, °C	145-160
Cam Geçiş Sıcaklığı, °C	55-60
Ayrışma sıcaklığı, °C	250
Kütle Akış Hızı, 210 °C/2,16 kg koşulları için, g/10 dk	6

Kloroform: Merck'ten temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı: 119.38 g/mol

Yoğunluk: 1.49 g/cm³

Kaynama Noktası: 61°C

Formülü: CHCl₃

Titanyum dioksit: Titanyum dioksit, oksijenle tepkimeye girmiş titanyum elementi

sonucu oluşmuş bir oksittir. Mineral formları siyah görünse de suda çözünmeyen beyaz bir katıdır.

Molekül Ağırlığı: 79.87 g/mol

Formu: Nanotoz

Partikül boyutu: 21 nm (TEM)

Kapalı Formülü: TiO_2

Kitosan: Nurbal doğal gıda sanayi ticaret limited şirketinden satın alınmıştır.

Molekül Ağırlığı: 50,000–100,000 g/mol

Safılık Derecesi: %95

Sodyum Hidroksit: (NaOH); Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı: 39.9971 g/mol

Safılık Derecesi: %99

Kapalı Formülü: NaOH

Hidrojen Peroksit (H_2O_2): Meg kimya'dan temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı: 34.01 g/mol

Safılık Derecesi: %50

Yoğunluk: 1,197 g/cm³

Kapalı Formülü: H_2O_2

Oleik Asit ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$): Zag Kimya'dan temin edilmiştir. Kimyasal olarak $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ şeklinde ifade edilen ve çift bağ içeren bir yağ asidi olan oleik asidin genel adıdır. Oleik

asit, doğada sıkça bulunan bir yağ asidi olup, birçok bitki ve hayvan yağında önemli bir bileşendir.

Molekül Ağırlığı: 282,47 g/mol

Yoğunluk: 0,895 g/cm³

Erime Noktası: 13-14 °C

Kapalı Formülü: C₁₈H₃₄O₂

Sodyum Silikat (Na₂SiO₃): Zag kimya'dan temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı: 122,06 g/mol

Yoğunluk: 2.33 g/mL

Kapalı Formülü: Na₂O₃Si

Karton bardak: Çalışmada geri dönüştürülmek üzere PE iç kaplamalı 6.5 oz standart baskılı karton Bardak kullanılmıştır. Karton bardaklar çeşitlilik olması için farklı ambalaj malzemesi satan firmalardan alınmıştır.



Şekil 2.1. Karton bardak

2.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Glossmetre: BYK-Gardner parlaklık ölçüm cihazı kullanılmıştır. Parlaklık ölçer boya, kağıt, plastik, metal, seramik, yapı malzemeleri, deri vb. yüzey parlaklık ölçümleri için birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. $20^{\circ}/60^{\circ}/75^{\circ}$ açılarda parlaklık ölçümü yapabilmektedir. Baz kâğıt ve kaplanmış kâğıt örneklerin parlaklık değerleri ölçümünde kullanılmıştır.



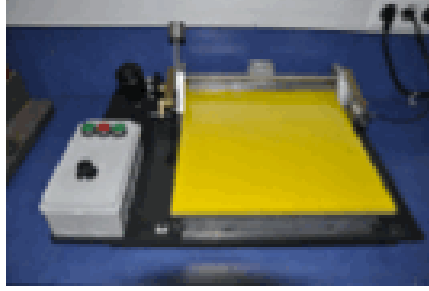
Şekil 2.2. Glossmetre

Spektrofotometre: Dalga boyları ve spektrumları kullanarak renk ölçümlemesi yapmaktadır. Bu çalışmada renk ölçümü için X-Rite eXact Spektrofotometre kullanılmıştır. Ölçüm koşulları 2° gözlemci açısı D50 ışık kaynağıdır.



Şekil 2.3. Spektrofotometre

Laboratuvar tipi bir kâğıt kaplama cihazı: Kâğıt yüzey kaplama işlemlerinde kullanılan cihazdır.



Şekil 2.4. Kâğıt kaplama cihazı

Fourier Kızılötesi Dönüşümlü Spektrofotometre (FTIR), JASCO FT/IR-4000: Bir tür titreşim spektroskopisidir. FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir.

Isıticılı Manyetik Karıştırıcı: Karıştırma özelliğinin yanı sıra ısıtıcı özelliği de bulunan cihazlardır. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı olarak da bilinen bu cihazlar numuneyi tek bir cihazla karıştırırken aynı zamanda sıcaklık ayarı yaparak ısıtabilme imkânı sunar.

Hassas terazi: Laboratuvar ve endüstriyel alanlarda küçük birimlerde hassas ölçümler yapabilen cihazdır.

L&W Bendtsen Test cihazı: Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri için Bendtsen Metodu ile Lorentzen & Wettre firmasının cihazı kullanılmıştır. Kağıt tabakası ile düz bir yüzey arasında geçen hava hızı ölçülür. Birim olarak ml/dak kullanılır ve sayısal değer küçüldükçe yüzeyin daha düzgün olduğu anlaşılır.



Şekil 2.5. Bendtsen Test cihazı

L&W hava geçirgenliği test cihazı: Hava geçirgenliği testi için numune yüzeyinden, belirlenen basınç ile dakikada geçen hava miktarını m³ cinsinden ölçmektedir. Lorentzen & Wettre marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 2.6. Hava geçirgenliği test cihazı

Gonyometre: Ölçümler Pocket Goniometer Model PG-X ile gerçekleştirilmiştir. Gonyometre, damla görüntülerini kaydederek zamana bağlı damla şeklini otomatik olarak analiz eder. Damla şekli, sıvının yüzey geriliminin, sıvı ile sıvıyı çevreleyen ortam arasındaki yoğunluk farkının bir fonksiyonudur. Katı yüzeylerde, damla şekli ve temas açısı katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Temas açısı, yüzey gerilimi, ara yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri; ıslanabilirlik, sıvı emilimi, sıvıyı yüzeyde tutma, sıvı yayılması, yüzey temizliği, yüzey heterojenliği, emülsiyon kararlılığı vb. gibi malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Görüntülemelerde ZEISS EVO MA10 elektron mikroskobu kullanıldı. Taramalı elektron mikroskobu veya SEM (scanning electron microscope), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu tipidir. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Elektron demeti raster tarama ile yüzeyi tarar ve demetin konumu, algılanan sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur.

Su emme testi cihazı: Kağıt, karton ve mukavva gibi birçok endüstriyel malzemenin sıvı emilim performans testleri için tasarlanmıştır. Cobb Test Cihazları, bir kağıt, karton veya oluklu mukavva levhası içine sıvı giriş miktarını ölçer.

Su buharı geçirgenliği test cihazı: Su buharı geçirgenliğini ölçmek için şekil 2.7'deki 68-3000 EZ-Cup kullanılmaktadır. Cihaz, hafif bir alüminyum kap ve numuneyi yerinde tutan teflon contalı iki Buna-N contaya sahip alüminyum dişli flanşlı bir halka ile tasarlanmıştır. Bu sistem, kenar sızıntılarını önlemek ve numunenin contalar arasında hızlı ve güvenli bir şekilde sızdırmaz hale getirilmesini sağlamak için özel olarak tasarlanmıştır.



Şekil 2.7. Thwing-Albert, 68-3000 Vapometer EZ-Cups

Çevresel test odası: Malzeme testi için çevre odaları, gerçek hayattaki uygulama koşullarını simüle etmek için bir numunenin test edildiği ortamı kontrol etmek için kullanılan sistemlerdir. Çalışmada Caron 6010 çevresel test odası kullanılmıştır.



Şekil 2.8. Caron 6010 çevresel test odası

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (Gc-Ms): Analizlerde Shimadzu GCMS QP 2010 ULTRA cihazı kullanılmıştır. GC-MS kimya endüstrisi, gıda endüstrisi, polimer endüstrisi, ilaç endüstrisi, petrokimya endüstrisi, yağ endüstrisi, parfüm endüstrisi, çevre laboratuvarları vb. alanlarda üretilen malzemelerin, piyasada kullanılan ya da üretilen malzemelerin içeriğindeki maddelerin miktarının kalitatif ve/veya kantitatif analizini yapmak amacıyla kullanılır.

2.2. Metot

2.2.1. Çalışmada Kullanılacak Polilaktik Asit Kaplamanın Sentezi

Polilaktik asit (PLA), laktik asitten türetilen biyolojik olarak parçalanabilir bir polimerdir. Son derece çok yönlü bir malzemedir ve mısır, şeker pancarı, buğday ve diğer nişasta açısından zengin ürünler gibi %100 yenilenebilir kaynaklardan üretilir. PLA, tekstil ve tıp endüstrilerinin yanı sıra ambalaj endüstrisi gibi birçok potansiyel kullanım alanına sahip çok yönlü bir polimerdir[159].



Şekil.2.9. Polilaktik Asit Çözeltisi

Tüm PLA ve PLA bazlı filmlerin hazırlanmasında çözücü döküm yöntemi kullanılmıştır. Film çözeltisi hazırlamak üzere öncelikle PLA granülleri 35°C’de 2 saat boyunca kurutulmuştur. Çözücü olarak kloroform kullanılarak ağırlıkça %10’luk PLA çözeltisi hazırlanmıştır. Buna göre PLA (10gr) 2 saat boyunca 60°C’de (60,81 mL) kloroformda manyetik karıştırıcı ile 600 rpm’de çözülmüştür [160].

2.2.2. Antibakteriyel Özellikli Kâğıt Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması

Bu çalışmada, tamamı %10 Polilaktik Asit (PLA) bağlayıcı içeren toplam 5 adet kâğıt kaplama formülasyonu hazırlanmıştır. P10 olarak kodlanan formülasyon, dolgu malzemesi içermeyen baz (referans) formülasyonu temsil etmektedir. Diğer 4 formülasyon ise bu baz karışıma farklı oranlarda Titanyum Dioksit (TiO₂) ve/veya Kitosan (CS) ilave edilerek (P10/T1, P10/T2, P10/C10, P10/T1/C10) oluşturulmuştur. Hazırlanan tüm formülasyonların kodlamaları ve içerik bileşenleri Tablo 2.2'de sunulmuştur.

Tablo 2.2. Bağlayıcı ve katkı maddelerinin miktarları

Formülasyon No.	Dolgu malzemeleri ve formülasyon karışım miktarları		
	PLA	TiO ₂	CS
P10	10		
P10/T1	10	1	
P10/T2	10	2	
P10/C10	10		10
P10/T1/C10	10	1	10

2.2.2.1. Bağlayıcısı PLA ve dolgu maddesi TiO₂ olan formülasyon setlerinin oluşturulması

Biyolojik olarak parçalanabilir PLA'ya ışığa duyarlı TiO₂ partikülleri eklenerek, PLA filmleri hem fotobozunurluğa hem de biyolojik bozunabilirliğe sahip olabilir ve böylece bozunma her koşulda desteklenebilir[161]. Titanyum dioksit (TiO₂), ışık altında fotokataliz yoluyla, mikrobiyal hücrelere zarar verme potansiyeli yüksek olan •OH, H₂O₂ ve O₂•⁻ gibi reaktif oksijen türlerinin üretimi için yeterli enerji üreten antimikrobiyal özelliği nedeniyle son on yılda yaygın olarak kullanılmıştır[162].

Ağırlıkça %10 PLA içeren çözelti içerisine, ağırlıkça %1 oranında TiO₂ tartılıp 2 saat boyunca 60°C 600 rpm'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. P10/T2 ağırlıkça %10 PLA içeren çözelti içerisine, ağırlıkça %2 oranında TiO₂ tartılıp 2 saat boyunca 60°C 600 rpm'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır [161].

2.2.2.2. Bağlayıcısı PLA ve dolgu maddesi Kitosan olan formülasyon setinin oluşturulması

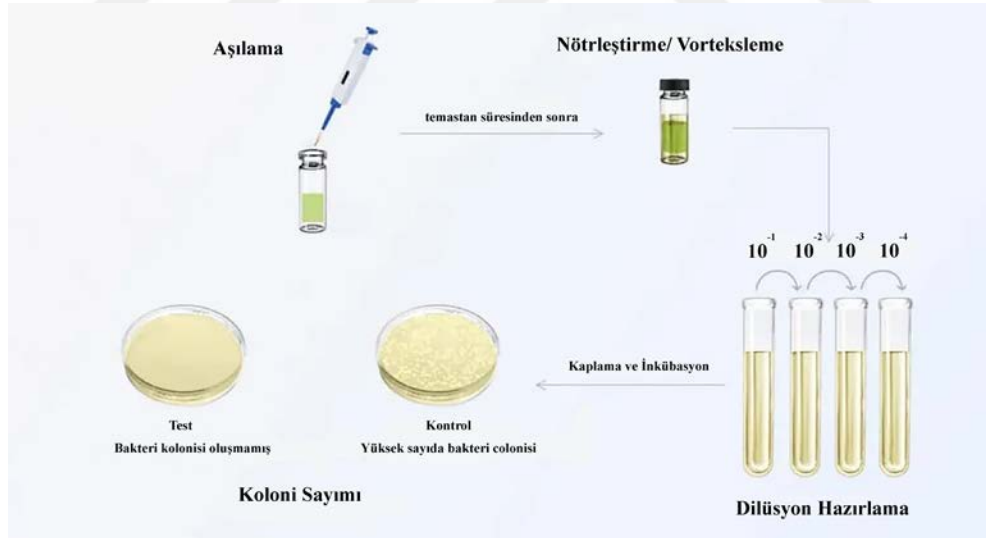
Biyolojik olarak parçalanabilirlik, biyolojik uyumluluk, toksik olmama özellikleri ve farklı mikroorganizma gruplarına karşı antimikrobiyal aktivitelere sahip olması nedeniyle kitosan tercih edilmiştir [163]. Literatür, kitosan ve diğer biyopolimer kompozitlerinin çözelti viskozitesinin, polimer konsantrasyonuyla birlikte üstel olarak arttığını açıkça göstermektedir [164]. Belirli bir konsantrasyonun üzerinde, çözeltinin viskozitesi, lif çekimi veya kaplama gibi işlemler için pratik olmayan seviyelere ulaşmakta, bu durum 'aşırı viskozite' ve homojen olmayan, kusurlu ve mekanik olarak zayıf malzemelerle sonuçlanmaktadır [165]. Ayrıca, yüksek dolgu yüklemeleri, zayıf dağılıma ve topaklanmaya yol açabilir. Bu nedenle, bu çalışmada %10 Kitosan konsantrasyonu, pratik işlenebilirlik ve homojen bir kaplama elde etmek için üst sınır olarak belirlenmiş ve daha yüksek konsantrasyonlar denenmemiştir [166]. Ağırlıkça %10 PLA içeren çözelti içerisine, ağırlıkça %10 oranında kitosan stok çözeltisi hazırlanmadan kuru toz formunda tartılıp 2 saat boyunca 60°C 600 rpm'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır [167].

2.2.2.3. Bağlayıcısı Pla ve dolgu maddeleri TiO₂ ve kitosan olan formülasyon setinin oluşturulması

Ağırlıkça %10 PLA içeren baz çözelti içerisine, ağırlıkça %1 oranında Titanyum Dioksit ve %10 oranında Kitosan aynı anda ilave edilmiştir. Bu karma formülasyon, daha önce ayrı ayrı denenilen dolgu maddelerinin birbirini güçlendirici etkilerini araştırmak amacıyla hazırlanmıştır. Amaç, her iki malzemenin de bilinen avantajlarını tek bir kaplamada birleştirmektir. Bu bağlamda hem TiO₂ hem de Kitosan'ın antimikrobiyal özellik sağlaması hedeflenmiştir. Karışım, tüm bileşenlerin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla 60°C sıcaklıkta ve 600 rpm dönüş hızında, 2 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

2.2.3. Kaplaması Yapılmış kağıtların antimikrobiyal testlerin yapılması

Kâğıt örneklerinin antibakteriyel aktivitesini test etmek için TS EN ISO 20743'ten uyarılama "in house metodu" kullanıldı (Şekil 2.10). *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Staphylococcus aureus* (NCTC-13552), *Yersinia enterocolitica* (ATCC 9610) bakterileri ve *Candida albicans* (ATCC 10231) mayası 5×10^6 CFU/ml olacak şekilde 1 ml hazırlandı, içerisine kâğıt örneklerinden 1x1 cm'lik örnekler konuldu. Örnekler konulmadan hazırlanan 5×10^5 CFU/ml'lik kültür pozitif kontrol olarak kullanıldı. İçerisinde örnekler bulunan ependorf tüpleri 4 saat 150 rpm çalkalandı. Örneklerin yüzeyine yapışan mikroorganizmaları ayırmak için örneklerin bulunduğu tüpler ve pozitif kontrol olarak hazırlanan tüpler 30 sn ultrasonik su banyosunda tutuldu, ardından vortekslendi. 900 µL Fizyolojik tuzlu su (FTS) içerisine 100 µL süspansiyon aktararak 6 dilüsyon yapıldı. Mueller Hinton Agar (MHA) içeren petri kabı altıya bölünerek her dilüsyondan 25 µL ekim yapıldı. 37 °C'de 24 saat inkübasyon sonucunda antimikrobiyal aktivite değeri oluşturan koloni birimleri (Colonies Forming Units (CFU)) sayıldı. Pozitif kontrol ile polimerle muamele edilmiş kültür arasındaki üreme farkı logaritmik olarak değerlendirildi.



Şekil 2.10. TS EN ISO 20743 uyarılama "in house metodu"

2.2.4. Kaplaması yapılmış kağıtların FTIR-ATR analizleri

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, bir numunenin kimyasal bileşimini değerlendirmek için

kullanılan bir titreşim spektroskopisi tekniğidir[168]. Kızılötesi ışığın, malzemeyi oluşturan moleküller tarafından emilmesine dayanır, burada bileşke dipol momenti sıfırdan farklı olan tüm moleküller kızılötesi radyasyonu emer[169]. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm⁻¹ ile 10 cm⁻¹ arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; 4000~14000 cm⁻¹), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; 400~4000 cm⁻¹) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; 4~400 cm⁻¹) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır[170].

Kontrol PLA, titanyum dioksit ve kitosan içeren film kaplı kağıtlar, bir ATR-FTIR spektrometresi (Model: JASCO FT/IR-4000) ile daha ayrıntılı olarak karakterize edildi. Ölçümler, 4000 ila 400 cm⁻¹ spektral aralığında gerçekleştirildi ve 4 cm⁻¹ çözünürlükte toplam 32 tarama toplandı.

2.2.5. Kaplaması yapılmış kağıtların SEM analizleri

Kontrol PLA, mikro ve nano titanyum dioksit ve kitosan içeren film kaplı kağıtların morfolojik özellikleri alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (ZEISS EVO MA10) kullanılmıştır. Analiz öncesinde filmler küçük parçalar halinde kesilmiş, altın ile kaplanarak filmlere iletkenlik kazandırılmıştır. Düşük vakum altında ve 10 kV'luk voltajda yüzey görüntüleri 1000x büyütme oranıyla elde edilmiştir.

2.2.6. Kaplaması yapılmış kağıtların optik özelliklerinin belirlenmesi

Renk ölçümü CIE L^* (beyaz-siyah), a^* (kırmızı-yeşil) ve b^* (sarı-mavi) ölçeğini kullanan renk ölçüm cihazı (X-Rite eXact Spektrofotometre) ile gerçekleştirilmiştir. X-Rite eXact Spektrometre cihazı ile 2° gözlemci açısı, D50 ışık kaynağı ve polizarizasyon filtresi kapalı ölçüm koşullarında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin renk farklılıkları CIE ΔE^*_{00} , ISO 13655 standardına göre hesaplanmıştır.

$$\Delta E^*_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H}} \quad (1)$$

Kaplanmış kağıtların parlaklık ölçümleri ISO 8254-1: 2009 standardına uygun olarak, BYK Gardner GmbH mikro gloss 75° geometri ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.7. Kaplaması yapılmış kağıtların yüzey özelliklerinin incelenmesi

Yüzey enerjisi kâğıdın sıvılarla olan etkileşiminde önemli rol oynamaktadır. Kaplamaların içeriği ve miktarları bir yüzeyin morfolojik özelliklerini, temas açısını ve yüzey enerjisini etkileyen parametreler arasındadır. Elde edilen farklı kaplanmış kağıtların temas açıları ve yüzey enerjileri sessile su damlacığı metodu ile TAPPI 458:2004'e göre belirlenmiştir. Temas açısı ve yüzey enerjisi ölçümlerinde standart olarak distile su kullanılmıştır. Ölçümler Pocket Goniometer Model PG-X, (FIBRO Systems AB, Sweden) ile 3.4. program versiyonu ile CCD kamera yardımıyla damlanın fotoğrafı çekilerek gerçekleştirilmiştir. Sabit damla, sabit deney koşulları altında ve eşit hacimde basılı ve baskısız kâğıt üzerine yerleştirilmiştir. Sabit su damlasının hacim değişimi, alt tabakalarla ilk temas anından itibaren bir CCD kamera kullanılarak ölçülmüş ve fotoğraflanmıştır. Baskılı ve baskısız kağıtların davranışı, zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir[171]. Yüzey enerjileri ASTM D5946-17 standart test metoduyla temas açısı üzerinden hesaplanmıştır.

Kâğıdın pürüzlülüğü veya pürüzsüzlüğü, baskı kalitesi için çok önemli bir özelliktir[171]. Yüzey pürüzlülük değeri L&W Bendtsen Tester (1000 kPa) kullanılarak TAPPI T555-om-99'a göre belirlenmiştir.

Hava Geçirgenliği değeri L&W Air Permeance Tester kullanılarak Tappi T 460 om – 88'e göre belirlenmiştir.

2.2.8. Kaplaması yapılmış kağıtların su bariyer özelliklerinin incelenmesi

Kaplaması yapılmış kağıt numunelerin su emiciliği, ASTM (2002a) D 3285 93 yöntemine göre Cobb testi kullanılarak belirlenmiştir. 14×14 cm'lik bir kağıt numunesi, kaplamalı yüzü yukarı bakacak şekilde Cobb cihazının tabanı ile halkası arasına yerleştirildi ve vida somunlarıyla sıkıca sabitlendi. Düz bir laboratuvar tezgahına yerleştirilen kaplaması yapılmış kağıt numunenin yüzeyine yüz mililitre su uygulandı ve numune, zamanla su emilimini sağlamak için oda koşullarında (23 ± 2 °C) 60 saniye su emildikten sonra, su atıldı ve kağıt üzerindeki fazla yüzey suyu kâğıt mendille silinerek alındı. Cobb değeri, 10

mm su basıncı altında test alanı üzerinden emilen su miktarı (g/m^2 cinsinden) olarak belirlendi [172].

2.2.9. Geri dönüştürülebilirlik (Deinkability) testi: INGEDE Metot 11

Bu çalışmada; karton bardakların geri dönüşümü sırasında hem standart INGEDE yöntemi 11p mürekkep giderme işlemi hem de mürekkep gidermesiz işlem uygulanmıştır. Tüm el yapımı kağıtların optik değerleri, T 452 Parlaklık değerlerine (457 nm'de yönlü yansıma), T 524 CIE L , a^* , b^* değerlerine (beyaz ve beyaza yakın kâğıdın 45/0 kolorimetrisi) ve Parlaklık Y değerlerine (557 nm, C/2° ve D65/2° ışık kaynakları) göre ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmış ve grafiklerle gösterilmiştir.

Hızlandırılmış yaşlandırma için, karton bardaklar $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 'lik parçalara el ile yırtılarak ayrılmıştır. 60°C 'de 72 saat boyunca fırında kurutulmuştur. Yaşlandırmanın ardından, öncelikle kağıtların geri dönüşümü için standart kimyasallarla (Tablo 1) INGEDE yöntemi 11p işlemi uygulanmıştır. İlk olarak, 80g yaşlandırma işlemine tabi kağıt parçaları tartılmış ve ardından hamur haline getirilmiştir. 45°C sıcaklıkta 80g kağıt ve 164 gr solüsyon 19,1 gr H_2O_2 ve 280 gr H_2O ile 20 dakika boyunca KitchenAid hamurlaştırıcıda hamur bulamacı oluşturulmuştur. Ardından, 1095 ml H_2O eklenerek hamurlaştırıcı hızı 3000 RPM de 1 dakika karıştırılmış ve 1 saat süreyle dinlendirilmiştir. Bu bekleme süresi boyunca flotasyon yöntemi kullanılmamıştır. 1 saat sonra 400 ml H_2O eklenmiş (pH: 7,22) 3 dakika disintegrator ile kağıt liflerinin birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Son olarak 8219 ml H_2O eklenerek kağıt hamuru flotasyon aşamasına hazırlanmıştır. Flotasyon aşamasında hazırlanan kağıt hamuru karışımı 2 litrelik flotasyon kabına alınarak mürekkep giderme işlemi gerçekleştirilmiştir.

2.2.10. Kaplanmış kağıtlara serigrafi test baskı çalışması

Serigrafi baskı çalışmaları için öncelikle kalıp hazırlanmıştır. Emülsiyon ile kaplanmış kalıp ışığa duyarlı hale getirilmiş ve kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra test baskısı için hazırlanan orijinal kalıba sabitlenmiş ve pozlandırılmıştır. Pozlama aşamasından sonra kalıpta iş olan bölgeler tazyikli suyla çıkarılmış ve kurutulmuştur. İş olmayan bölgeler bant yardımıyla kapatılmış numunelere fazla mürekkebin geçmesi engellenmiştir. Baskı için

TOYO ink SE-1025 Magenta renk solvent bazlı serigrafi baskı mürekkebi kullanılmıştır. Geri dönüştürülmüş kağıtların kaplamalı yüzeylerinin üzerine 75°'lik açıyla, 140 tpc dokuma sıklığında, 70a shore sertliğinde rakle ile baskılar gerçekleştirilmiştir. Yapılan baskılara BYK Gardner parlaklık cihazı kullanılarak TAPPI T480 om-15 standardı kullanılarak parlaklık ölçümleri yapılmıştır. X-Rite eXact spektrofotometre cihazı ile 2° gözlemci açısı, D50 ışık kaynağı ve polarizasyon filtresi kapalı olarak renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.11. Kaplanmış kağıtlara gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) testlerinin yapılması

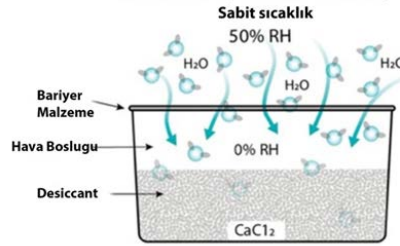
Kaplamaların hazırlanmasında kullanılan kloroform kalıntısının tayini için analizler, DVB/CAR/PDMS fiber kullanılarak SPME (Solid Phase Micro Extraction) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Uçucu bileşiklerin tanımlanmasında gaz kromatografisi/kütle spektrofotometresi cihazı kullanılmıştır. Yaklaşık 5 g'lık su numuneleri 55 °C'ye ısıtılmış ve fiberler üzerinde 50 dakika süreyle uçucu bileşenlerin adsorpsiyonu sağlanmıştır. Kapiler kolon olarak Rxi-5MS kapiler kolon (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) ayırma için kullanılmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı 250 °C'ye ayarlanmış ve helyum taşıyıcı gaz akış hızı 1 mL/dk olarak düzenlenmiştir. Fırın sıcaklığı başlangıçta 5 dakika süreyle 50°C tutulmuş daha sonra 5 °C/dk artış hızında 50 °C'den 270 °C'ye kadar arttırılmış ve son olarak 5 dakika 270 °C'de bekletilmiştir. Toplam analiz süresi 54 dakikadır. GC-MS ara yüzü ve iyonizasyon kaynağı sıcaklıkları sırasıyla 250 °C ve 200 °C'ye ayarlanmıştır.

2.2.12 Kaplanmış kağıtların fizikokimyasal testlerinin yapılması

Kaplanmış kağıtların bariyer özelliklerinin tespiti için fizikokimyasal işlemlere tabi tutulmuştur. Öncelikle bardak formuna getirilen geri dönüştürülmüş kaplanmış kağıtlar içerisine su konularak 3 saat boyunca bekletilmiştir. Bardakların içerisine su konulmadan önce hassas terazi ile tartılmış daha sonra tüm numunelerin içerisine su eklenerek tartılmıştır. Bu süreç her bir saat numunelerin her saat fotoğrafları çekilerek sıvılara karşı bariyer özelliğinin görsel bir analizi yapılmıştır.

2.2.13 Kaplanmış kağıtlara su buharı geçirgenliği testlerinin yapılması

Baz kâğıt ve kaplanan kağıtlar, su buharına karşı bariyer özelliklerinin değerlendirilmesi için Thwing-Albert, 68-3000 Vapometer EZCups kullanılarak, ASTM E-96 Desiccant Method yöntemi (Şekil 2.11) ile 23°C sıcaklık, %50 bağıl nem (RH) koşullarında Caron 6010 şartlandırma dolabında şartlandırılarak ölçülmüştür. Teste başlamadan önce, baz kâğıt, kaplanmış kağıtlar ve CaCl₂ kaplara yerleştirilmiş, ağırlıkları tartılmış ve kayıt altına alınmıştır. Şartlandırma dolabına yerleştirilen örnekler, her 24 saatte bir olmak üzere 7 gün boyunca tartılarak kaydedilmiştir. Bu adımdan sonra, su buharı iletim oranını (WVTR) belirlemek için hesaplamalar yapılmıştır (Formül 2). Baz kâğıt ve kaplanmış kağıtlar için altı örnek analiz edilmiştir. Kaplamaların WVTR değerleri g/(cm²•gün) olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.11. ASTM E-96 Desiccant Metodu

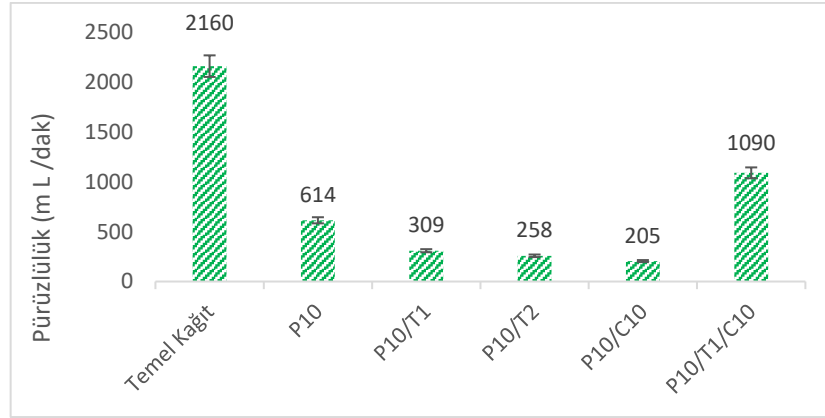
$$WVTR = \frac{m}{A \cdot t} = \frac{(m/t)}{A} \quad (2)$$

Burada, m: Kağıtlardan geçen su buharının veya nemin kütle değişimi (g), A: cm² cinsinden alan, t: gün ve m/t, g/gün cinsinden doğrunun eğimidir [173]. Kaplanmış kağıtla kapatılmış bir kap düzeneğinin kütlesi birkaç gün boyunca izlenir ve kaydedilir. Daha sonra kütle zamana göre çizilir, eğim hesaplanır ve WVTR tahmin edilir [174].

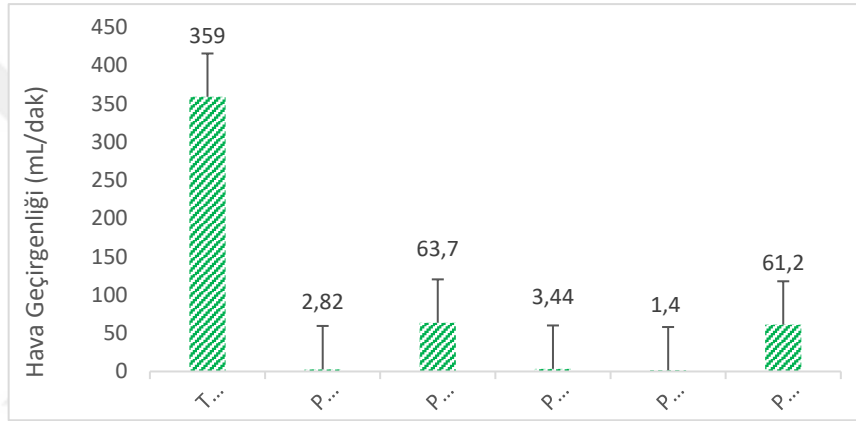
3.BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Yüzey pürüzlülüğü ve hava geçirgenliği

Kaplama formülasyonları kullanılarak belirtilen deney koşulları altında üretilen ve kâğıt yüzeyine uygulanan kaplamaların ölçüm sonuçları Şekil 3.1 ve 3.2’de gösterilmiştir. Tüm kaplama formülasyonlarında temel kağıda göre hem yüzey pürüzlülüğü hem de hava geçirgenliğinde yüksek bir düşüş görülmüştür. Şekil 3.1 ve 3.2’deki değerler incelendiğinde P10, P10/T1, P10/T2 numunelerinde kağıdın pürüzlülüğünün ve hava geçirgenliğinin azaldığı görülmektedir. TiO_2 içeren kaplama formülasyonları, SEM görüntülerinde görüldüğü gibi kağıt yüzeyindeki gözenekleri kapatarak gözenekliliği azaltmış, kağıdı daha kompakt hale getirmiş ve kağıdın hava geçirgenliğini azaltarak baskı yapılabilirliğini artırmıştır. TiO_2 nanopartikülleri, PLA matrisi içinde mikrodoldurucu görevi görür. Bu partiküller, kaplamanın kendi içindeki mikro-boşlukları doldurarak P10’a (sadece PLA) göre daha pürüzsüz bir yüzey (258) elde edilmesini sağlamıştır. %2 TiO_2 ’nin %1’e göre daha pürüzsüz bir yüzey sağlaması, bu konsantrasyonda daha iyi bir yüzey dolgusu olduğunu göstermektedir. P10/C10 numunesinde en düşük yüzey pürüzlülüğü elde edilmiştir. Kitosan (CS), bir partikül dolgu maddesi olmanın ötesinde, kendisi de mükemmel film oluşturma kabiliyetine sahip bir biyopolimerdir. PLA ile karıştırıldığında, iki polimer muhtemelen çok yoğun, kompakt ve homojen bir polimer matrisi oluşturmuştur. Bu üstün film bütünlüğü, hem hava geçişini (1.4 mL/dak) neredeyse tamamen durdurmuş hem de son derece pürüzsüz bir yüzey topografyası (205 mL/dak) yaratmıştır. P10/T1/C10 numunelerinde birlikte kullanılan kitosan ve TiO_2 yüzey pürüzlülüğünü ve hava geçirgenliğini diğer kaplama formülasyonları kadar azaltmamıştır. Bunun nedeni karışımın hazırlanması sırasında eklenen kitosanın iyi çözünmemesidir. Elde edilen veriler önceki çalışmalarla uyumludur [175].



Şekil 3.1. Kaplamalı kağıt örneklerinin yüzey pürüzlülüğü sonuçları

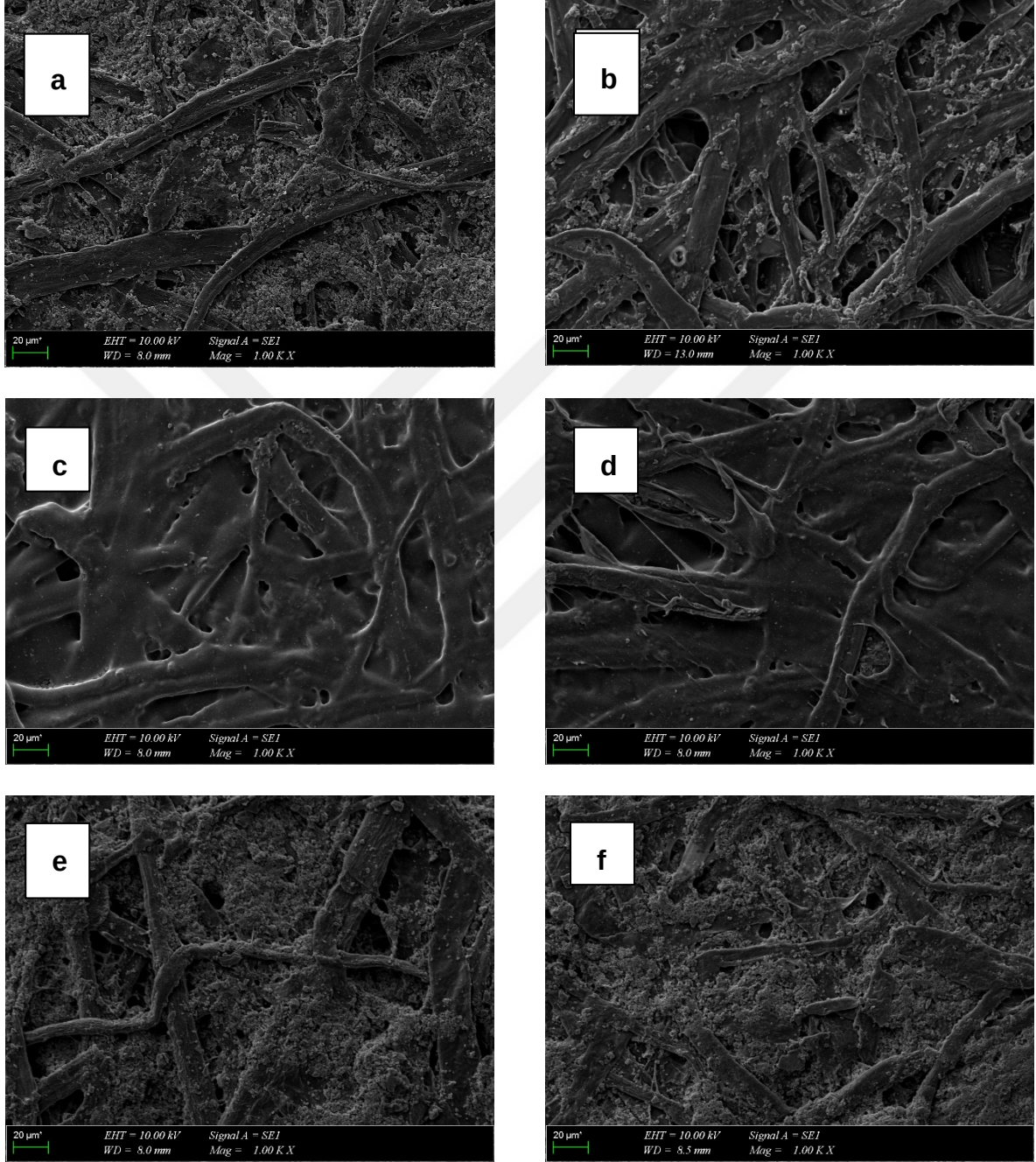


Şekil 3.2. Kaplamalı kâğıt örneklerinin hava geçirgenliği sonuçları

3.2. Kaplanmış kağıtların SEM analizi

Temel kâğıdın ve P10 formülasyonu kaplamalı kâğıt örneğinin SEM görüntüleri (Şekil 3.3.(a) ve (b)) temas açısı verileriyle birlikte hava geçirgenliği ve yüzey pürüzlülüğü sonuçlarını açıkça desteklemektedir. SEM görüntüsü, PLA kaplamanın kâğıt üzerinde iyi bir yüzey oluşturduğunu ve yüzey pürüzlülüğünü azalttığını açıkça göstermektedir [176]. Kâğıdın yüksek gözeneklilik yapısının görüntüsü SEM ile gösterilmektedir (Şekil 3.3a). Diğer görüntüde, PLA kaplama ile kaplanmış kâğıdın gözenekliliği önemli ölçüde azalmıştır (Şekil 3.3b). Şekil 3.3 (c) ve (d)'deki SEM görüntüleri, TiO_2 'nin homojen olarak dağıldığını ve liflerde topaklanmaya neden olmadığını göstermektedir. TiO_2 'nin PLA ile homojen olarak dağılması ve istenen lif oluşumunu sağlaması önemlidir. Şekil 3.3 (d) ve

(e)'deki SEM görüntüleri, CS'nin istenen homojen lif oluşumunu sağlamadığını ve topaklanmaya neden olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, hava geçirgenliği ve yüzey pürüzlülüğü sonuçlarıyla örtüşmektedir.



Şekil 3.3. (a) Temel kâğıdın, (b) P10, (c) P10/T1, (d) P10/T2, (e) P10/C10, (f) P10/T1/C10 kaplamalı kâğıdın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

3.3. Kaplanmış kağıtların renk özelliklerinin belirlenmesi

Kaplamanın kağıda uyguladığı renk farklılıklarını anlamak için geri dönüştürülmüş ve mürekkep giderme işlemi yapılmış kağıt kullanılmıştır. Kaplamalar arasındaki renk değerlerine bakıldığında, P10, P10/T1, P10/T2, P10/C10, P10/T1/C10 kaplamaların rengi baz kağıda kıyasla az miktarda sarıya (+b değeri) kaydırıldığı belirlendi (Tablo 3.1). Bu sararmanın hem kullanılan PLA polimerinin hem de en yüksek +b* değerini (4.93) veren P10/C10 formülasyonunun işaret ettiği gibi, Kitosan'ın doğal hafif sarımsı tonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Normalde maviye kaydırması (+b* değerini düşürmesi) beklenen beyazlatıcı pigment TiO_2 'nin ise (P10/T1 ve P10/T2'de), bu sarı tonu tam olarak engelleyemediği görülmektedir. Renk değişimi (ΔE^*_{ab}) aralığı yaklaşık 1,99-4,04 olduğu hesaplanmıştır. $\Delta E^*_{ab} \leq 1$ değerinin insan gözüyle ayırt edilemediği genel kabul görmüştür [177]. Eğitimsiz veya deneyimsiz bir gözlemci tarafından algılanabilecek minimum ΔE_{ab} değeri yaklaşık olarak 2'dir [178][179]. Endüstriyel uygulamalar için $\Delta^*E_{00} \geq 3$ önemli kabul edilir [177]. Tüm kaplama formülasyonlarının, temel kâğıda kıyasla algısal olarak fark edilebilir ve endüstriyel olarak önemli renk sapmalarına yol açtığı görülmektedir. Bu değişimin bir nedeni, kaplamanın kâğıdın lifli ve mat yüzeyini pürüzsüz bir filmle örtmesidir.

Kaplamaların parlaklık ölçüm sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir. Kaplamalı kağıtlarda baskı parlaklığı kaplamasız kağıtlara göre daha yüksek bulunmuştur. PLA ve TiO_2 karışımları ile kaplanan kağıtlarda yüksek baskı parlaklık değerleri elde edilmiştir. CS kullanılarak yapılan kaplamalarda parlaklık diğer kaplamalara göre daha düşüktür. Sadece PLA ile kaplanmış kağıdın parlaklık değeri dolgu malzemesi eklenmemiş formülasyonlara göre daha yüksek olmuştur. Elde edilen veriler sonucunda uygulanan tüm kaplamaların parlaklık değeri açısından baz kağıda göre en az iki kat daha parlak olduğu görülmüştür. Kaplamanın yüzeyde oluşturduğu pürüzsüzlük parlaklık değerinin daha yüksek olmasına neden olmuştur. Özellikle yüzeyde dağınık yansımanın önlenmesi etkili olmuştur. Bu sonuçlar literatürle uyumludur.

Tablo 3.1. CIE L^* a^* b^* ve ΔE^*_{ab} ISO 8254-1'e göre yüzey işlemlerinin renk ve parlaklık değerleri

İşlem	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}	Parlaklık (75°)
Temel Kağıt	90,12	0,5	2,99	Referans.	4,57
P10	86,19	-0,16	4,71	3,06	15,16
P10/T1	88,33	0,1	4,78	1,99	9,44
P10/T2	87,27	0,04	4,45	2,3	14,16
P10/C10	86,51	-0,03	4,93	2,94	11,06
P10/T1/C10	87,31	-1,07	4,79	4,04	8,26

3.4. Kaplanmış kâğıt numunelerinin serigrafi baskı uygulaması sonuçları

Geri dönüştürülmüş karton bardaklardan elde edilen kağıtların üzerine kaplama yapılmış daha sonra serigrafi tekniği ile baskı yapılmıştır. Baskı sonucu elde edilen renk ve parlaklıkları ölçülmüş ve tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. CIE L^* a^* b^* ve ΔE^*_{ab} ISO 8254-1'e göre yüzey işlemlerinin renk ve parlaklık değerleri

İşlem	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}	Parlaklık (75 °)
Temel Kağıt	40,73	54,03	23,9	Referans.	3,92
P10	40,06	67,19	36,79	5,31	50,07
P10/T1	39,9	66,16	38,94	6,08	45,84
P10/T2	40,24	66,89	35,21	4,78	45,48
P10/C10	39,9	66,88	37,54	5,57	47,42
P10/T1/C10	40,98	66,16	34,13	4,39	34,66

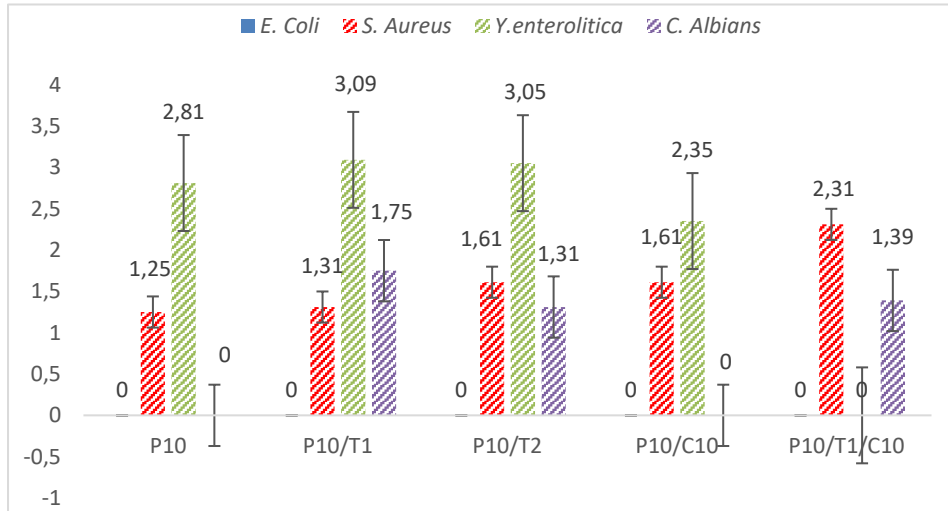
Tablo incelendiğinde kaplama yapılmış kağıtların kaplamasız kağıda göre a^* değerinde çok az değişimler olduğunu göstermektedir. Kaplanmış kağıtların kendi aralarında CIE a^* ve b^* değerlerinin çok sapmadığı görülmüştür. Kaplamasız kağıdın CIE a^* ve b^* değerlerine

göre kaplamalı kağıtlarda sarı ve kırmızı renklere doğru bir artış gözlemlenmiştir. ΔE^*_{ab} renk farklılıkları karşılaştırıldığında kaplanmamış kağıt referansı yanında renk farklılıkları 4,39- 6,08 arasında değişmektedir. Kaplamalar ISO 12647-5'e göre bariz farklılıklar göstermektedir. Yine de oluşan renk farklılıkları basım endüstrisi için kabul edilebilir değerler arasındadır[180].

Parlaklık değerleri incelendiğinde temel kağıda yapılan baskının, kağıdın emiciliğinin yüksek olmasından dolayı düşük çıktığı görülmüştür. P10 kaplamasının en yüksek parlaklık değerinde olması diğer kaplamaların dolgu maddelerinin parlaklık değerini etkilediği sonucunu çıkarmıştır. Özellikle P10/T1/C10 formülasyonun parlaklık değeri diğer kaplamalara göre düşük çıkmıştır. Bunda kaplama malzemesi olarak kullanılan kitosan ve TiO_2 'nin birlikte parlaklık açısından diğer kaplamalara göre iyi sonuçlar vermediğini göstermiştir.

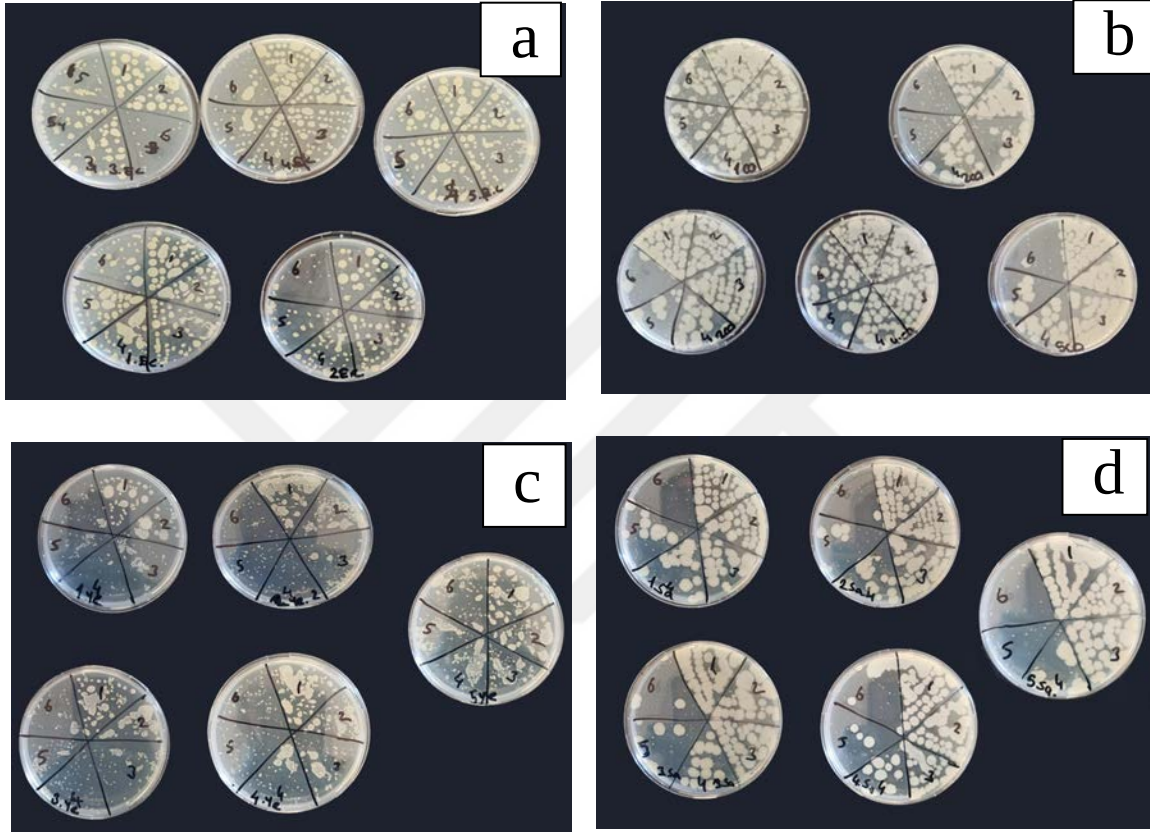
3.5. Kaplanmış kağıtların antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi

Çalışma, biyolojik olarak parçalanabilir kaplamaların farklı mikroorganizmalar üzerinde gösterdiği antimikrobiyal aktivitelerin, kaplama içeriğine göre önemli ölçüde değişkenlik gösterdiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 3.4. Bakterilerinin numuneler ile muamele edildikten sonraki üremelerinin logaritmik durumu

Pozitif kontrol ile polimerle muamele edilmiş kültür arasındaki üreme farkı logaritmik olarak değerlendirilmiştir. Şekil 3.5 (a-b-c-d)'te farklı bakteri uygulamalarının 4 saat sonra katı besiyerinde ekim görüntüleri yer almaktadır. Şekil 3.4'te ise karşılaştırmalı logaritmik durumu görülmektedir. Tablo 3.3'de de logaritmik olarak antimikrobiyal aktivite sonuçları verilmektedir.



Şekil 3.5. a) *E. coli* bakterisinin örnekleri b) *C. Albians* bakterisinin örnekleri
c) *Y. Enterocolitica* bakterisinin örnekleri d) *S. Aureus* bakterisinin örnekleri

Y. enterocolitica bakterisine karşı, özellikle Polilaktik Asit (P10) ve Titanyum Dioksit (TiO_2) içeren P10/T1 numuneleri güçlü bir aktivite sergilemiştir. Bu kaplamalar, bakteri büyümesini 3.09 log oranında, yani 10^6 CFU/mL'den 10^3 CFU/mL'ye kadar düşürmüştür. Bu yüksek etkinlik, TiO_2 'in ışık altında reaktif oksijen türleri (ROS) üreterek bakteri hücre zarına verdiği hasardan kaynaklanıyor olabilir. Bu bakteri üzerinde, Kitosan içeren P10/C10 numunesi de etki göstererek bakteri büyümesini 2.35 log oranında (10^4 CFU/mL'ye kadar) azaltmıştır.

S. aureus (Gram pozitif) bakterisi incelendiğinde ise, P10 numunesinin bakteri büyümesini 1.25 log oranında azalttığı belirlenmiştir. Aynı zamanda, P10/T1/C10 numaralı numune ise 2.31 log azalma ile en yüksek etkiyi göstermiştir. Bu durum, özellikle Kitosan'ın pozitif yüklü yapısının, negatif yüklü Gram pozitif bakteri hücre zarı ile etkileşime girmesiyle açıklanabilir. Ayrıca, P10/T1/C10 numaralı numunenin de test edilen tüm mikroorganizmalar üzerinde bir miktar antimikrobiyal etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, farklı etki mekanizmalarına sahip maddelerin (Titanyum Dioksit ve Kitosan) bir araya gelmesiyle geniş bir spektrumda etkinlik elde edilebileceğini düşündürmektedir.

Maya türlerinden *C. albicans*'ın büyümesi de değerlendirilmiş ve P10/T1 numaralı numunenin bu mayanın üremesini 1.75 log oranında (10^4 CFU/mL'ye kadar) azalttığı saptanmıştır. Bu etki, titanyum dioksitin maya hücre zarı bütünlüğünü bozmasından kaynaklanıyor olabilir.

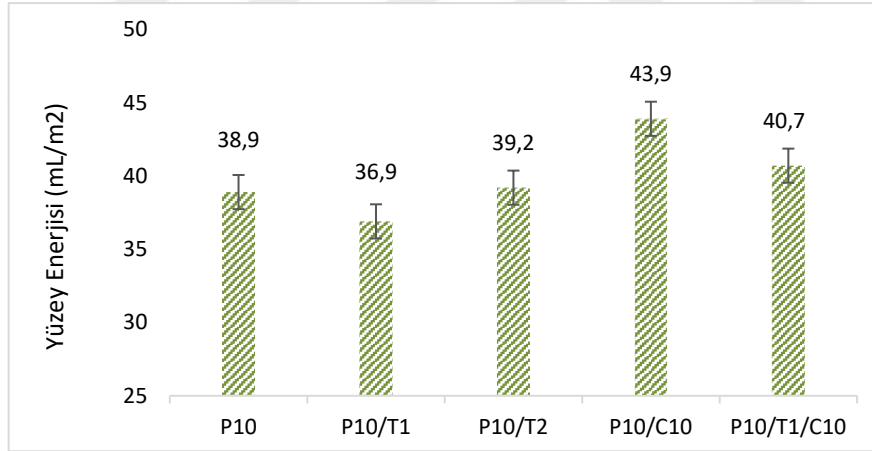
Tüm bu olumlu bulgulara rağmen, yapılan testlerde hiçbir kaplamada *E. coli* (Gram negatif) bakterilerine karşı herhangi bir aktiviteye rastlanmamıştır. Bu durum, *E. coli*'nin karmaşık dış zar yapısının, kullanılan bu antimikrobiyal ajanların etkisine karşı bir direnç bariyeri oluşturduğunu göstermektedir. Bu bulgular, geliştirilen antimikrobiyal filmlerin etkinliğinin, kullanılan katkı maddelerine ve hedef mikroorganizma türüne göre büyük değişkenlikler gösterdiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Tablo 3.3. Farklı kaplamalı kağıtların *E. Coli* ve *S. Aureus*, *Y. Enterocolitica*, *C. albicans*'a karşı antimikrobiyal aktivitesi (TS EN ISO 20743 adaptasyonlu ev tipi yöntem)

Bakteri	Kontrol	P10	Log ₁₀ - reduc.	P10/T 1	Log ₁₀ reduc.	P10/T 2	Log ₁₀ reduc.	P10 /C10	Log ₁₀ reduc.	P10/T1 /C10	Log ₁₀ reduc.
<i>E. coli</i>	5x10 ⁶	5x10 ⁶	0	5x10 ⁶	0	5x10 ⁶	0	5x10 ⁶	0	5x10 ⁶	0
<i>S. aureus</i>	5x10 ⁶	2,8x10 ⁵	1,25	2,4x10 ⁵	1,31	1,2x10 ⁵	1,61	1,2x10 ⁵	1,61	2,4x10 ⁴	2,31
<i>Y. enterocolitica</i>	5x10 ⁶	7,2x10 ³	2,81	4,0x10 ³	3,09	4,4x10 ³	3,05	2,2x10 ⁴	2,35	5x10 ⁶	0
<i>C. albicans</i>	5x10 ⁶	5x10 ⁶	0	8,8x10 ⁴	1,75	2,4x10 ⁵	1,31	5x10 ⁶	0	2,0x10 ⁵	1,39

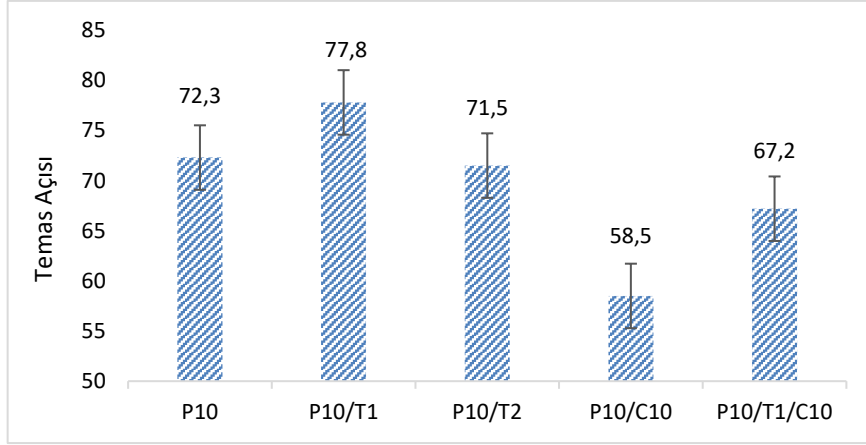
3.6. Kaplanmış kâğıdın yüzey özelliklerinin belirlenmesi

Kâğıdın su ile etkileşimini göstermek için temas açısı ve yüzey enerjisi ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlarda görüldüğü üzere PLA kaplamalı kâğıdın temas açısı baz kâğıda göre artmıştır (Şekil 3.7). TiO_2 içeren PLA kaplamaların CS kullanılan kaplamalara göre temas açısında artış olduğunu göstermektedir. Bu durum, inorganik TiO_2 partiküllerinin PLA yüzeyinin mikro-pürüzlülüğünü artırmasından kaynaklanabilir. Buna karşın, Kitosan eklenmesi yüzeyi belirgin şekilde hidrofilik hale getirmiştir. P10/C10, 58.5° ile en düşük temas açısını ve 43.9 mJ/m^2 ile en yüksek yüzey enerjisini vermiştir (Şekil 3.6). Bunun temel nedeni, Kitosan'ın kimyasal yapısında bulunan ve su molekülleriyle güçlü hidrojen bağları kurabilen hidrofilik amino ($-\text{NH}_2$) ve hidroksil ($-\text{OH}$) gruplarıdır. Bu polar gruplar, yüzeyin su ile etkileşime girme isteğini artırmış, bu da su damlasının yüzeye daha fazla yayılmasına neden olmuştur. P10/T1/C10 karışımı (67.2°), Kitosan'ın güçlü hidrofilik etkisi ile TiO_2 'nin hidrofobik pürüzlülük etkisi arasında bir denge noktası oluşturmuş, ancak yüzeyin kimyası üzerinde Kitosan'ın baskın olduğu görülmüştür.



Şekil 3.6. Kaplanmış kâğıtların yüzey enerjisi değerleri

Elde edilen veriler yine hava geçirgenliği ve SEM analizinden elde edilen sonuçları tamamlamaktadır. Baz kâğıttaki gözenekler kaplama ile dolduğu için kâğıt yüzeyinde gözenek kalmamaktadır. Bu durum yüzey düzgünlüğünün artmasına ve dolayısıyla temas açısı değerlerinin farklı kaplama konsantrasyonlarında azalıp artmasına neden olmaktadır. Özellikle PLA suda çözünmediği ve su ile yüzey temas açısı $71,5-77,8^\circ$ olduğu için orta derecede hidrofobik bir malzeme olarak değerlendirilebilir.



Şekil 3.7. Kaplanmış kağıtların temas açısı değerleri

	1. Saniye	5. dakika
P10		
P10/T1		
P10/T2		
P10/C10		
P10/T1/C10		

Şekil 3.8. Farklı kâğıt kaplamalarının yüzey gerilimi görselleri

3.7. Kaplanmış kağıtların ATR/FTIR ölçümlerinin incelenmesi

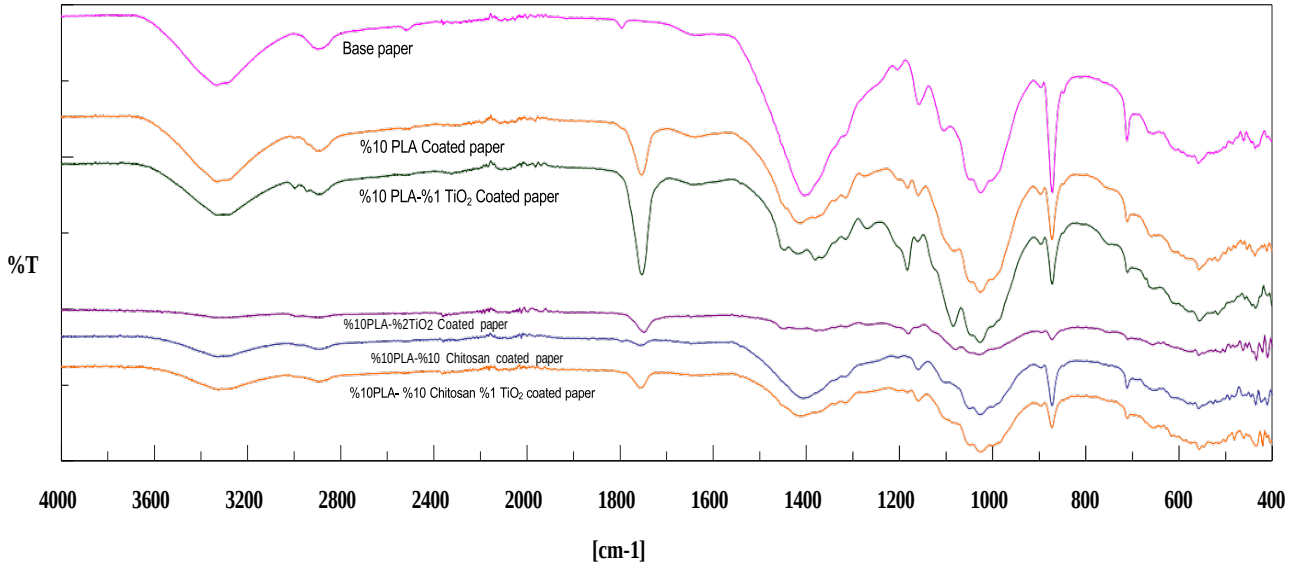
PLA, Kitosan ve TiO_2 farklı oranlarda kullanılarak karışımlar hazırlanmış ve kağıt yüzeyine kaplanmıştır. Kaplanmış kağıtların kimyasal yapı analizleri ATR-FTIR sonuçları ile açıklanmıştır. Şekil 3.9'da baz kağıt olan P10, P10/T1, P10/T2, P10/C10, P10/T1/C10'un ATR-FTIR spektrumları gösterilmektedir. Gözlenen etkileşimler, yeni kovalent bağların oluştuğu kimyasal bir reaksiyondan ziyade, moleküller arası çekim kuvvetlerinin neden olduğu güçlü bir fiziksel etkileşimdir. Eğer kimyasal bir reaksiyon olsaydı, formülasyonların spektrumunda (örneğin P10/C10), hem PLA'ya hem de Kitosan'a ait bazı karakteristik piklerin tamamen kaybolmasını ve yerlerine tamamen yeni piklerin oluşmasını beklerdik. Oysa spektrumlara baktığımızda gördüğümüz şey, bir üst üste binmedir. P10/C10 spektrumu, hem P10'un (PLA) hem de Kitosan'ın karakteristik piklerini hafif kaymış veya genişlemiş olsalar da bir arada göstermektedir. Bu durum, malzemelerin karıştığını ancak kimyasal olarak yeni bir maddeye dönüşmediğini kanıtlar. Şekil 3.9'da işlem görmemiş kağıdın ATR-FTIR spektrumu gösterilmektedir. Spektrum incelendiğinde selüloza ait işlem görmemiş kağıtta 3335 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 2898 cm^{-1} 'de CH titreşiminin gerilmesi, 1161 cm^{-1} 'de halka gerilmesi ve 1030 'da CO piki görülmektedir. Elde edilen veriler önceki çalışmalarla tutarlıdır [181].

FTIR analiz sonuçları incelendiğinde 3273 cm^{-1} 'deki geniş tepe OH gerilmesine, 1416 cm^{-1} ve 1151 cm^{-1} 'de CC ve CO gerilme tepeleri gözlenmiştir. 2932 cm^{-1} 'deki absorpsiyon tepesi CH gerilmesine aittir [182]. Absorbans değerinin 500 cm^{-1} 'den 900 cm^{-1} 'e çıkması TiO_2 'nin polimer matrisine girdiğini göstermektedir. Bu tepeler Ti-O ve O-Ti-O bağ titreşiminden kaynaklanmaktadır. Sonuçlar literatürle tutarlıdır [183]. PLA'nın C=O grubu ile TiO_2 yüzeyi arasında zayıf hidrojen bağları mümkün olsa da temel etkileşim kimyasal değil, fizikseldir.

FTIR sonuçları incelendiğinde $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki piklerin metil grubunun CH ve karboksilik asidin OH gerilmesinden kaynaklandığı söylenebilir [184]. Karbonil grubunun CO gerilmesinden kaynaklanan 1758 cm^{-1} 'deki pik görülmektedir. PLA'nın diğer karakteristik görünümü 1454 cm^{-1} ile 1370 cm^{-1} arasında olup, birincisi $-\text{CH}_3\text{CH}$ gerilmesinin asimetrik deformasyonundan, ikincisi ise $-\text{CH}_3\text{CH}$ gerilmesinin simetrik

deformasyonundan kaynaklanmaktadır. CO'nun oluşturduğu gerilme bandı 1200-1000 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Bu dört pikin PLA'nın karakteristik görünümüne ait olduğu literatürle uyumludur [185] [186] [187].

Kitosan filminin FTIR spektrumu incelendiğinde 3353 cm^{-1} -3295 cm^{-1} 'de kuvvetli OH ve NH gerilmesine ait pikler görülmektedir . Ayrıca 2921 cm^{-1} - 2867 cm^{-1} aralığında oluşan titreşimler simetrik CH_3 gerilmesine ve asimetrik CH_2 gerilmesine atfedilmektedir. Yine 1650 cm^{-1} ve 1587 cm^{-1} 'deki pikler CS'nin karakteristik karbonil gruplarının gerilme titreşimlerini ($\nu\text{C=O}$ amide I) ve glukozaminin C2 pozisyonundaki amino gruplarının bükülme titreşimlerini (νNH_2 amide II) gösteren piklerdir[188][189]. 1313 cm^{-1} 'de gözlenen pikler amid III bandına atfedilmektedir. 1375 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise simetrik CH_3 deformasyonuna atfedilmektedir. 1150 cm^{-1} ve 1019 cm^{-1} 'deki güçlü emilim bölgesi CS'nin sakkarit yapısından kaynaklanmaktadır. CS üzerinde çalışan gruplar tarafından benzer pikler gözlemlendi [190]. Kitosan'ın -OH ve -NH gruplarındaki hidrojenler, PLA'nın C=O grubundaki oksijenler ile güçlü moleküller arası hidrojen bağları kurar. Bu fiziksel bağ, iki polimer zincirinin birbirine "kilitlenmesini" ve daha stabil, homojen bir film oluşturmasını sağlar. Bu durum, P10/C10 formülasyonunun neden en pürüzsüz ve en iyi bariyer özelliklerini verdiğini de açıklamaktadır.



Şekil 3.9. (a) Temel kâğıdın, (b) P10, (c) P10/T1, (d) P10/T2, (e) P10/C10, (f) P10/T1/C10 kaplamalı kâğıdın ATR-FTIR spektrumları

3.8. Geri Dönüştürülebilirlik (Deinkability) Testi: INGEDE Metot 11 sonuçlarının incelenmesi

INGEDE Yöntemi 11'e uygun olarak yapılan test sonucunda elde edilen örnekler Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Sol tarafta yer alan numunede mürekkep parçacıklarının tamamen uzaklaştırılamadığı görülmektedir. Sağdaki numunede ise başarılı bir deinking işlemi gerçekleşmiştir. Bu testte uygulanan prosedür, standart kimyasal bileşenlerin (NaOH, sodyum silikat, hidrojen peroksit, oleik asit) kullanımı ve kontrollü flotasyon parametrelerini içermektedir. Elde edilen bulgular, kaplama malzemesinin geri dönüşüm uyumluluğunu değerlendirme açısından önemli bir veri sağlamaktadır.



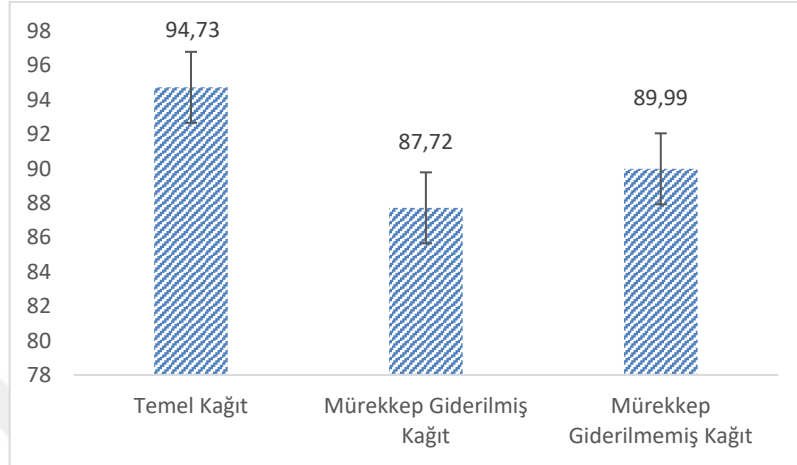
Şekil 3.10. Mürekkep uzaklaştırma testinden sonra elde edilen pulp görüntüleri



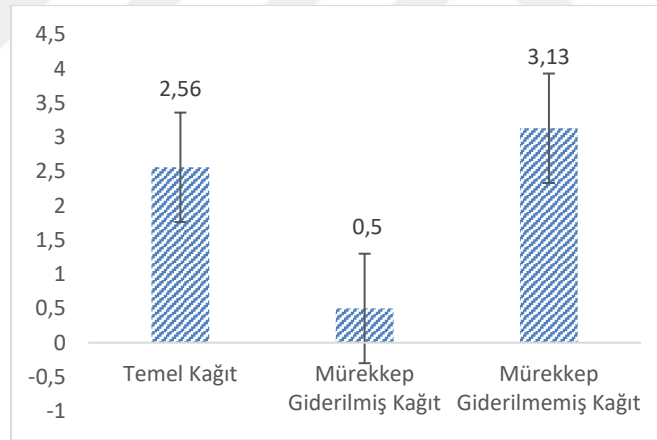
Şekil 3.11. a) Mürekkebi giderilmiş kâğıt b) Mürekkebi giderilmemiş kâğıt

Parlaklık L^* değerlerinin karşılaştırılmasında, mürekkebi giderilmiş baskılı geri dönüştürülmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değeri 85,12 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.12). Karton bardaklardan geri dönüştürülmüş kağıtlardan

mürekkep giderilmemiş örnek için belirlenen değer 73,6'dır. Baskısız temel kağıtların geri dönüştürülmesinden elde edilen ortalama parlaklık L^* değeri ise 89,71 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, mürekkebi giderilmiş baskılı kağıtlar için elde edilen değerler, geri dönüştürülmüş baskısız kağıtlara daha yakındır.



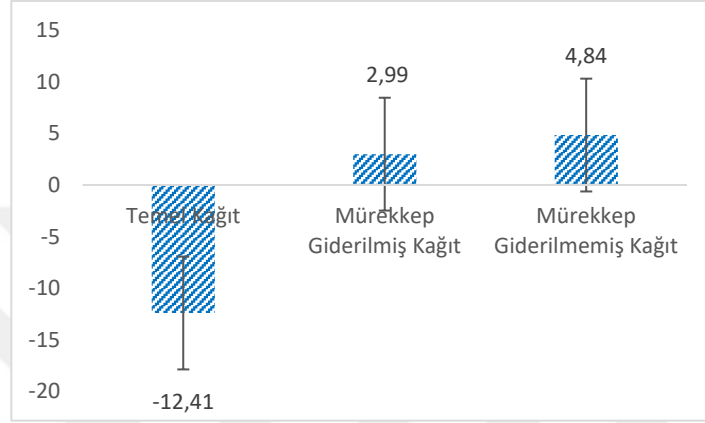
Şekil 3.12. CIE L^* değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 3.13. CIE a^* değerlerinin karşılaştırılması

CIE a^* değerlerinin karşılaştırılmasında, mürekkebi giderilmiş baskılı geri dönüştürülmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değeri 0,5 (Şekil 3.13) olarak belirlenmiştir. Aynı değer, karton bardaklardan geri dönüştürülmüş kağıtlardan mürekkep giderilmemiş örnek için belirlenen değer 3,13 olarak belirlenmiştir ve bu değer, geri dönüştürülmüş baskılı kağıtlar arasında en yüksek CIE a^* değeri idi. Dolayısıyla,

mürekkebi giderilmemiş baskılı geri dönüştürülmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değeri CIE a^* değeri, mürekkebi giderilmiş baskılı geri dönüştürülmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değeri daha yüksek bulunmuştur. Yine, mürekkep giderme işlemi uygulanmış baskılı kağıtların değerleri, baskısız temel kağıtların değerlerine yakın bulunmuştur. Baskısız temel kağıtların geri dönüştürülmesinden elde edilen ortalama CIE a^* değerinin 2,56 olduğu belirlendi.



Şekil 3.14. CIE b^* değerlerinin karşılaştırılması

CIE b^* değerlerinin karşılaştırılmasında mürekkebi giderilmiş baskılı geri dönüştürülmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değeri 2,99 olarak belirlenmiştir. Aynı değer, karton bardaklardan geri dönüştürülmüş kağıtlardan mürekkep giderilmemiş örnek için belirlenen değer 4,84 (Şekil 3.14) olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, karton bardaklardan geri dönüştürülmüş kağıtlardan mürekkep giderilmemiş örnek için CIE b^* değeri, mürekkebi giderilmiş baskılı geri dönüştürülmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değerinden daha yüksektir. Baskısız temel kağıtların geri dönüştürülmesinden elde edilen ortalama CIE b^* değerinin -12,41 olduğu belirlendi ve bu değer, geri dönüştürülmüş basılı kağıtlar arasında en düşük CIE b^* değeri idi.

3.9. Kaplaması yapılmış kağıtların su emiciliğinin incelenmesi

Cobb testi, su emiciliğinin mükemmel bir göstergesidir ve kaplama endüstrisinde su direnci için standart bir performans testidir. Bu nedenle, kaplamalı kağıtların ve ilgili kontrollerinin Cobb değerleri belirlenmiştir [191]. Sıvı emme değeri yüksek yani sıvı

dayanımı düşükse, su veya yağ bazlı mürekkep kâğıdın içine çok hızlı bir şekilde nüfus eder ve kâğıdın gözenekleri içine penetre olur. Baskı kalitesi düşer ve daha iyi bir baskı için daha fazla mürekkep gerekir [192].

Kaplanmış kağıtların su emiciliği, PLA ile kaplanarak önemli ölçüde azalmıştır (Tablo 3.4). Kaplanmamış geri dönüştürülmüş kağıt için 4,2 g su/m²'den %10 PLA kaplı kağıt için 0,85 g su/m²'ye düşmüştür. Bu sonuç, PLA kaplı kraft kağıdının sonuçlarıyla büyük ölçüde örtüşmektedir [193]. Kitosanın yüzey kaplamasından sonra su penetrasyonuna karşı dirençteki iyileşme Tablo 3.4'te gösterilmiştir. Kitosan kaplamasından sonra kâğıdın su emme direncindeki iyileşme literatürle uyumludur [194]. Kitosan/PLA kaplı kağıdın su emiciliği 0,05 g su/m²'iken içerisine TiO₂ giren karışım hidrofilik bir davranış göstererek 0,41 g su/m² değerine yükselmiştir. Hidrofilik biyopolimer kaplı kağıdın su emme kapasitesindeki artış, muhtemelen kağıdın su emiciliğinin hidrofilik biyopolimerle kaplanarak artması ve ortaya çıkan kaplamanın su emilimini hızlandırarak toplam su emme kapasitesini yükseltmesinden kaynaklanmıştır [195]. Bu sonuç ayrıca, PLA ile kaplamanın, kâğıdın su direncini artırmada diğer hidrofilik biyopolimerlerden daha etkili olduğunu göstermektedir.

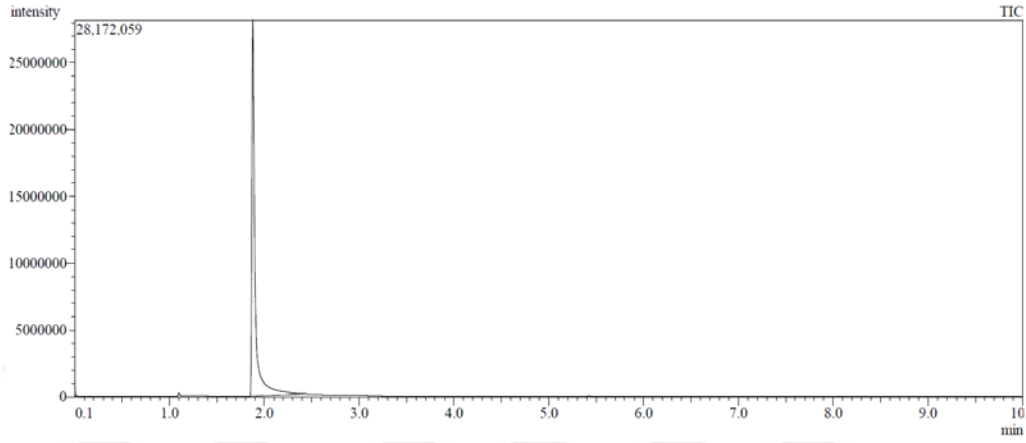
Tablo 3.4. Kaplaması yapılmış numunelerin Cobb 60 değerleri

	Temel Kağıt	P10	P10/T1	P10/T2	P10/C10	P10/T1/ C10
Cobb g/m ²	4,2	0,85	0,16	0,06	0,05	0,41

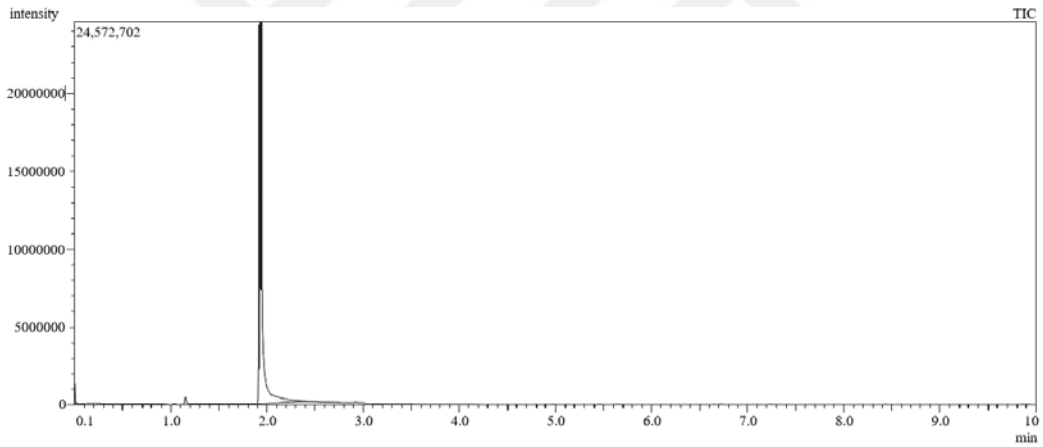
3.10. Kaplanmış kağıtlara gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) incelenmesi

Gaz kromatografisi (GC), bir numune karışımının kimyasal bileşenlerini ayırmak ve sonrasında bunların varlığını veya yokluğunu ya da ne kadar bulunduğunu tespit etmek için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu kimyasal bileşenler genellikle organik moleküller veya gazlar olmaktadır. Gaz kromatografisi analizlerinde başarılı olmak açısından, bu

bileşenlerin moleküler ağırlıklarının genel olarak 1250 g/mol ve altında olması, uçucu olması ve termal olarak kararlı olması gerekmektedir.



Şekil 3.15. Sıcak sudan alınan numunenin kromatogram gösterimi

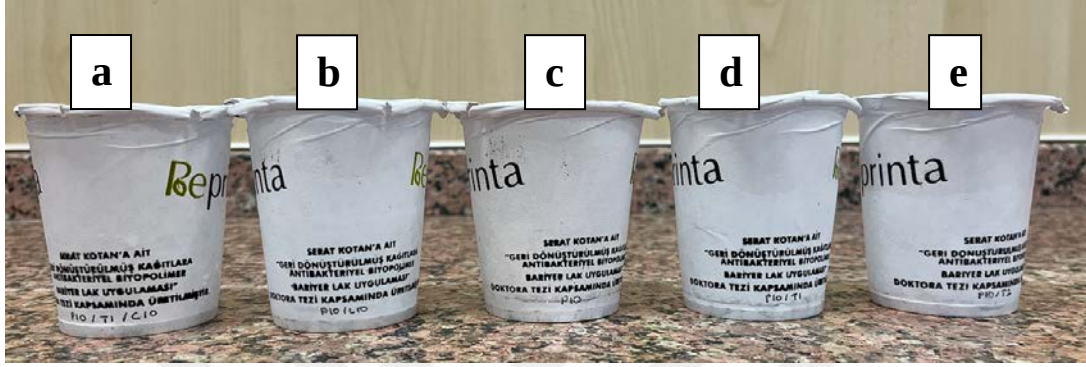


Şekil 3.16. Soğuk sudan alınan numunenin kromatogram gösterimi

Kaplanmış kağıt bardakta 1 saat bekletilen sıcak ve soğuk su numunesine ait kromatogramda (Şekil 3.15., Şekil 3.16.) kloroformun geçtiğini nitel (kalitatif) olarak doğrulamaktadır. Her iki kromatogramda da, sırasıyla 1.879 ve 1.928 dakikalarda tespit edilen bir kloroform piki tanımlanmıştır. Sonuç olarak, ilgili pikin alanının çok düşük olması ve miktarının 3 ppm değerinin altında olması Avrupa Birliği Standarttı EU-10/2011'e göre üretilen kaplamanın gıda ile temasında sorun olmadığını kanıtlamaktadır.

3.11. Kaplanmış kağıtların fizikokimyasal incelemesi

Kaplanmış kağıtların bariyer özelliklerinin tespiti için fizikokimyasal işlemlere tabi tutulmuştur. Öncelikle bardak formuna getirilen geri dönüştürülmüş kaplanmış kağıtlar içerisine su konularak 3 saat boyunca bekletilmiştir. Numunelerin her saat fotoğrafları çekilerek sıvılara karşı bariyer özelliğinin görsel bir analizi yapılmıştır.



Şekil 3.17. (a) P10/T1/C10, (b) P10/C10, (c) P10, (d) P10/T1, (e) P10/T2 kaplamalı kağıdın sıvı bariyer özelliklerinin test edilmesi

Şekil 3.17’de kaplanmış numunenin sıvı ile temasından sonra oluşan görüntü kaplamanın birinci saatinde sonunda suya bariyer olma işlevini yitirdiğini göstermektedir. Bu durum tablo 3.5’teki verilerle uyumludur.



Şekil 3.18. Karton bardakların içinden örnek görseller

Şekil 3.18’de bardakların iç kısımlarında suyun kaplama malzemesini zayıflattığı görülmektedir. Süre boyunca tüm bardaklarda suyun kağıt içerisine nüfuz ettiği tespit edilmiştir. Su öncelikle kağıdın iç kısmında ki ara yüzeylerinden emilerek tüm bardak boyunca yayılmıştır.

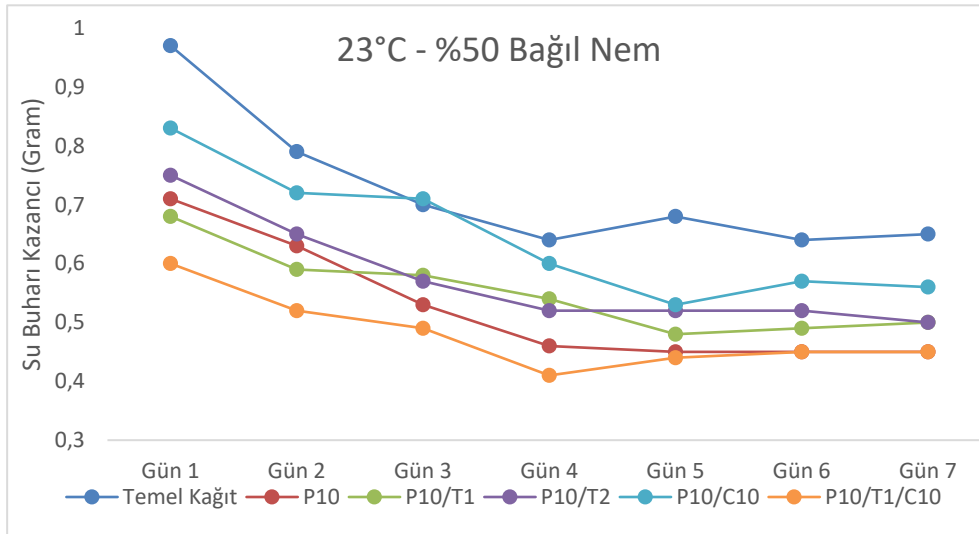
Tablo 3.5. Karton bardakların suya dayanım değerleri

Formülasyon No.	Boş Ağırlık	Sulu Ağırlık(g)	1. Saat Değişim (g)	3. Saat Değişim (g)	Boş Ağırlık(g)
P10	3,93	83,93	-3,77	-4,89	5,4
P10/T1	3,51	83,51	-4,07	-7,55	7,11
P10/T2	3,72	83,72	-2,23	-3,85	7,03
P10/C10	3,55	83,55	-4,64	-7,74	7,08
P10/T1/C10	3,22	83,22	-8,06	-19,62	6,61

Tablo 3.5'te görüldüğü gibi bardakların içerisine koyulan sıcak suyun 1. saat sonunda tüm bardaklardan azaldığı tespit edilmiştir. 3. Saatin sonunda özellikle P10/T1/C10 numunesi ile kaplı bardağın suyun çoğunu kaçırdığı bunda bardağın yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle içerisinde kitosan olan kaplamaların bardak formuna getirilirken ısıyla yapışan kısımlarda tutunmasının zayıf olduğu gözlemlenmiştir. Saf PLA olan kaplamanın daha iyi bir yapışma eğiliminde olduğu sonucuna varılmıştır.

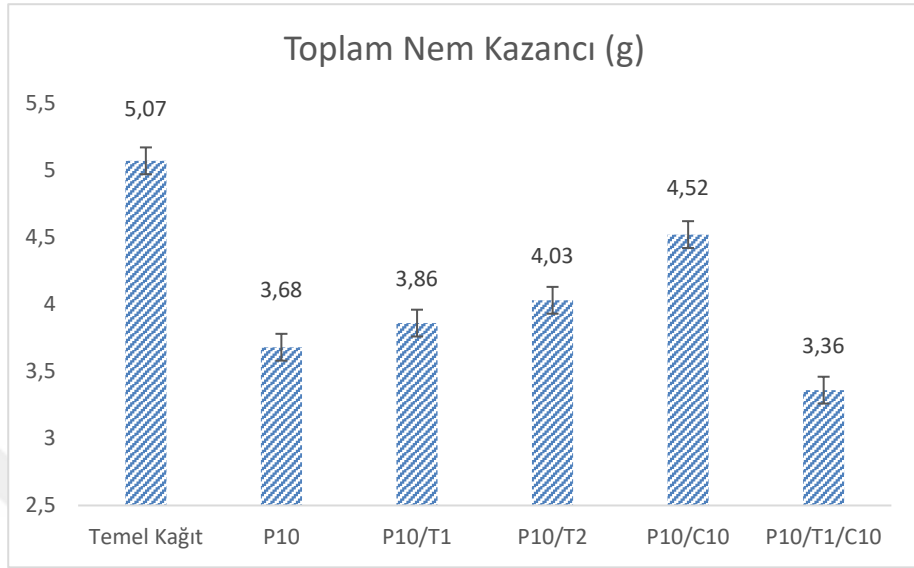
3.12. Kaplanmış kağıtların su buharı geçirgenliğinin incelenmesi

Kaplanmış kağıt ve kurutucu madde olan kalsiyum klorür anhidrit CaCl_2 dahil olmak üzere Thwing kaplarının kütlesi 7 gün boyunca her 24 saatte bir ölçüldü. Şekil 3.19, temel kağıt ve 5 kaplanmış kağıt için kap düzeneğinin kütlesinin zaman içindeki değişimini ve tahmini WVTR değerlerini göstermektedir.



Şekil 3.19. Numunelerin 7 gün boyunca aldığı su buharı miktarı

Kaplanmış kağıtların 7 gün boyunca su buharı almaya devam ettiklerini ancak bu su buharı miktarının 7 gün boyunca azaldığını göstermektedir.



Şekil 3.20. Numunelerin 7 gün de aldıkları toplam nem kazançları

Kaplanmış kağıt numunelerinin nem değerleri karşılaştırıldığında, standart (22°C - %50 RH) nem ve sıcaklık değerlerinde gözle görülür bir fark görülmemektedir. Şekil 3.21'de numunelerin yüzeyindeki değişimler görülmektedir.



Şekil 3.21. 7 gün sonunda numunelerin yüzey görüntüleri

Tablo 3.6. Numunelerin su buharı iletim hızı

Formülasyon No.	Toplam Nem kazancı (g)	Su buharı geçirgenliği WVTR (g/cm ² .gün)
Temel Kağıt	5,07	0.0229
P10	3,68	0.0166
P10/T1	3,86	0.0174
P10/T2	4,03	0.0182
P10/C10	4,52	0.0204
P10/T1/C10	3,36	0.0152

Yapılan su buharı geçiş testleri, geliştirilen kompozit filmlerin kağıt substrat üzerindeki nem bariyeri performansını ortaya koymuştur. İşlem görmemiş baz kağıda kıyasla, %10'luk PLA kaplamasına sahip P10 numunesi, su buharı geçirgenliğini önemli ölçüde azaltarak PLA'nın tek başına etkili bir temel bariyer oluşturduğunu kanıtlamıştır. Bununla birlikte, PLA matrisine tekil olarak TiO₂ (P10/T1 ve P10/T2) veya kitosan (P10/C10) eklenmesi, saf PLA kaplamasına göre bariyer performansında bir düşüşe neden olmuştur. Bu durum, TiO₂ partiküllerinin topaklanma eğilimi veya PLA ile kitosan arasındaki faz uyumsuzluğu gibi faktörlerin, film yapısında su buharı geçişine olanak tanıyan mikro kusurlar oluşturabileceğini düşündürmektedir. Çalışmanın en dikkate değer bulgusu, hem kitosan hem de TiO₂ içeren P10/T1/C10 formülasyonunda gözlemlenmiştir. Bu numune, 0.0152 g/cm²*gün ile en düşük WVTR değerini sergileyerek en üstün bariyer performansını göstermiştir. Bu sonuç, kitosan ve TiO₂ arasında güçlü bir sinerjik etkiye işaret etmektedir; kitosanın, TiO₂ nanoparçacıklarının PLA matrisi içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlayan bir dispersiyon ajanı görevi gördüğü ve böylece su molekülleri için daha dolambaçlı ve engelli bir yol yaratan kompakt bir film yapısı oluşturduğu hipotezi öne sürülebilir. Dolayısıyla, bileşenlerin bireysel olarak bariyeri zayıflatmasına rağmen, birlikte kullanımları sayesinde elde edilen sinerjik etki, yüksek performanslı bir nem bariyeri kaplamasının geliştirilmesini sağlamıştır.

4. SONUÇLAR

Kaplamalar, kâğıt yüzeyindeki gözenekleri doldurarak gözenekliliği azaltmış, kâğıdı daha kompakt hale getirmiş ve kâğıdın hava geçirgenliğini azaltarak baskı yapılabilirliğini artırmıştır. TiO_2 içeren kaplama formülasyonları, SEM görüntülerinde görüldüğü gibi kâğıt yüzeyindeki gözenekleri kapatarak gözenekliliği azaltmış, kâğıdı daha kompakt hale getirmiş ve kâğıdın hava geçirgenliğini azaltarak baskı yapılabilirliğini artırmıştır. TiO_2 , PLA matrisi içinde mikro-doldurucu görevi görür. Bu partiküller, kaplamanın kendi içindeki mikro-boşlukları doldurarak P10'a (sadece PLA) göre daha pürüzsüz bir yüzey (258) elde edilmesini sağlamıştır. P10/T2 formülasyonu TiO_2 'nin P10/T1 formülasyonuna göre daha pürüzsüz bir yüzey sağlaması, bu konsantrasyonda daha iyi bir yüzey dolgusu olduğunu göstermektedir. Kitosan, bir partikül dolgu maddesi olmanın ötesinde, kendisi de mükemmel film oluşturma kabiliyetine sahip bir biyopolimerdir. PLA ile karıştırıldığında, iki polimer muhtemelen çok yoğun, kompakt ve homojen bir polimer matrisi oluşturmuştur. Bu üstün film bütünlüğü, hem hava geçişini (1.4 mL/dak) neredeyse tamamen durdurmuş hem de son derece pürüzsüz bir yüzey topografyası (205 mL/dak) yaratmıştır. P10/T1/C10 numunelerinde birlikte kullanılan kitosan ve TiO_2 yüzey pürüzlülüğünü ve hava geçirgenliğini diğer kaplama formülasyonları kadar azaltmamıştır. Bunun nedeni karışımın hazırlanması sırasında eklenen kitosanın iyi çözünmemesidir.

Baz kâğıdın ve P10 formülasyonu ile kaplamalı kâğıt örneğinin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında temas açısı verileriyle birlikte hava geçirgenliği ve yüzey pürüzlülüğü sonuçlarını açıkça desteklemektedir. SEM görüntüsü, PLA kaplamanın kâğıt üzerinde iyi bir yüzey oluşturduğunu ve yüzey pürüzlülüğünü azalttığını açıkça göstermektedir. Kâğıdın yüksek gözeneklilik yapısının görüntüsü SEM ile gösterilmektedir. SEM görüntüleri, TiO_2 'nin homojen olarak dağıldığını ve liflerde topaklanmaya neden olmadığını göstermektedir. TiO_2 'nin PLA ile homojen olarak dağılması ve istenen lif oluşumunu sağlaması önemlidir. SEM görüntüleri, kitosanın istenen homojen lif oluşumunu sağlamadığını ve topaklanmaya neden olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, hava geçirgenliği ve yüzey pürüzlülüğü sonuçlarıyla örtüşmektedir.

Kaplamanın kağıda uyguladığı renk farklılıklarını anlamak için geri dönüştürülmüş ve mürekkep giderme işlemi yapılmış kağıt kullanılmıştır. Kaplamalar arasındaki renk değerlerine bakıldığında, P10, P10/T1, P10/T2, P10/C10, P10/T1/C10 kaplamaların rengi baz kağıda kıyasla az miktarda sarıya (+b değeri) kaydırıldığı belirlendi (Tablo 3.1). Bu sararmanın hem kullanılan PLA polimerinin hem de en yüksek +b* değerini (4.93) veren P10/C10 formülasyonunun işaret ettiği gibi, Kitosan'ın doğal hafif sarımsı tonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Normalde maviye kaydırması (+b* değerini düşürmesi) beklenen beyazlatıcı pigment TiO₂'nin ise (P10/T1 ve P10/T2'de), bu sarı tonu tam olarak engelleyemediği görülmektedir. Tüm kaplama formülasyonlarının, temel kâğıda kıyasla algısal olarak fark edilebilir ve endüstriyel olarak önemli renk sapmalarına yol açtığı görülmektedir. Bu değişimin bir nedeni, kaplamanın kâğıdın lifli ve mat yüzeyini pürüzsüz bir filmle örtmesidir.

Kaplamalı kağıtlarda baskı parlaklığı kaplamasız kağıtlara göre daha yüksek bulunmuştur. PLA ve TiO₂ karışımları ile kaplanan kağıtlarda yüksek baskı parlaklık değerleri elde edilmiştir. Kitosan kullanılarak yapılan kaplamalarda parlaklık diğer kaplamalara göre azalmıştır. Sadece PLA ile kaplanmış kâğıdın parlaklık değeri dolgu malzemesi eklenmemiş formülasyonlara göre daha yüksek olmuştur. Elde edilen veriler sonucunda uygulanan tüm kaplamaların parlaklık değeri açısından baz kâğıda göre en az iki kat daha parlak olduğu görülmüştür.

Geri dönüştürülmüş karton bardaklardan elde edilen kağıtların üzerine kaplama yapılmış daha sonra serigrafi baskı yöntemi ile üzerine baskı yapılmıştır. Kaplama yapılmış kağıtların kaplamasız kağıda göre CIE L^* değerinde çok az değişimler olduğunu göstermektedir. Kaplanmış kağıtların kendi aralarında CIE a^* ve b^* değerlerinin çok sapmadığı görülmüştür. Kaplamasız kâğıdın CIE a^* ve b^* değerlerine göre kaplamalı kağıtlarda sarı ve kırmızı renklere doğru bir artış gözlemlenmiştir. ΔE^*_{ab} renk farklılıkları karşılaştırıldığında kaplanmamış kağıt referansı yanında renk farklılıkları 4,39- 6,08 arasında değişmektedir. Kaplamalar ISO 12647-5'e göre bariz farklılıklar göstermektedir. Yine de oluşan renk farklılıkları basım endüstrisi için kabul edilebilir değerler arasındadır.

Kâğıt örneklerinin antibakteriyel aktivitesini test etmek için TS EN ISO 20743 uyarlama "in house metodu" kullanılmıştır. Yapılan testlerde hiçbir kaplamada *E. coli*

(Gram negatif) bakterilerine karşı herhangi bir aktiviteye rastlanmamıştır. *Y. enterocolitica* bakterisine karşı, özellikle Polilaktik Asit (P10) ve Titanyum Dioksit (TiO_2) içeren P10/T1 numuneleri güçlü bir aktivite sergilemiştir. *S. aureus* (Gram pozitif) bakterisi incelendiğinde ise, P10 numunesinin bakteri büyümesini 1.25 log oranında azalttığı belirlenmiştir. Aynı zamanda, P10/T1/C10 numaralı numune ise 2.31 log azalma ile en yüksek etkiyi göstermiştir. Maya türlerinden *C. albicans*'ın büyümesi de değerlendirilmiş ve P10/T1 numaralı numunenin bu mayanın üremesini 1.75 log oranında (10^4 CFU/mL'ye kadar) azalttığı saptanmıştır. Bu bulgular, geliştirilen antimikrobiyal filmlerin etkinliğinin, kullanılan katkı maddelerine ve hedef mikroorganizma türüne göre büyük değişkenlikler gösterdiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Kâğıdın su ile etkileşimini göstermek için temas açısı ve yüzey enerjisi ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlarda görüldüğü üzere PLA kaplamalı kâğıdın temas açısı baz kâğıda göre artmıştır. Elde edilen veriler yine hava geçirgenliği ve SEM analizinden elde edilen sonuçları tamamlamaktadır. Baz kâğıtta bulunan kapiler boşluklar kaplama malzemesi ile dolduğu için kâğıt yüzeyindeki gözenekler kalmamaktadır. Bu durum yüzey düzgünlüğünün artmasına ve dolayısıyla temas açısı değerlerinin farklı kaplama konsantrasyonlarında azalıp artmasına neden olmaktadır. TiO_2 içeren PLA kaplamaların CS kullanılan kaplamalara göre temas açısında artış olduğunu göstermektedir. Bu durum, inorganik TiO_2 partiküllerinin PLA yüzeyinin mikropürüzlülüğünü artırmasından kaynaklanabilir. Buna karşın, Kitosan eklenmesi yüzeyi belirgin şekilde hidrofilik hale getirmiştir.

Kaplanmış kâğıtların kimyasal yapı analizleri ATR-FTIR sonuçları ile açıklanmıştır. Gözlenen etkileşimler, yeni kovalent bağların oluştuğu kimyasal bir reaksiyondan ziyade, moleküller arası çekim kuvvetlerinin neden olduğu güçlü bir fiziksel etkileşimdir. Eğer kimyasal bir reaksiyon olsaydı, formülasyonların spektrumunda (örneğin P10/C10), hem PLA'ya hem de Kitosan'a ait bazı karakteristik piklerin tamamen kaybolmasını ve yerlerine tamamen yeni piklerin oluşmasını beklerdik. Oysa spektrumlara baktığımızda gördüğümüz şey, bir üst üste binmedir. P10/C10 spektrumu, hem P10'un (PLA) hem de Kitosan'ın karakteristik piklerini hafif kaymış veya genişlemiş olsalar da bir arada göstermektedir. Bu durum, malzemelerin

kariştığını ancak kimyasal olarak yeni bir maddeye dönüşmediğini kanıtlar.

INGEDE Yöntemi 11'e uygun olarak yapılan test sonucunda standart kimyasal bileşenlerin (NaOH, sodyum silikat, hidrojen peroksit, oleik asit) kullanımı ve kontrollü flotasyon parametrelerini içermektedir. Elde edilen bulgular, kaplama malzemesinin geri dönüşüm uyumluluğunu değerlendirme açısından önemli bir veri sağlamaktadır. Parlaklık Y değerlerinin karşılaştırılmasında, mürekkebi giderilmiş baskılı geri dönüştürölmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değeri 85,12 olarak belirlenmiştir. Karton bardaklardan geri dönüştürölmüş kağıtlardan mürekkep giderilmemiş örnek için belirlenen değeri 73,6'dır. Baskısız temel kağıtların geri dönüştürölmesinden elde edilen ortalama parlaklık Y değeri ise 89,71 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, mürekkebi giderilmiş toner baskılı kağıtlar için elde edilen değerler, geri dönüştürölmüş baskısız kağıtlara daha yakındır. CIE a^* değerlerinin karşılaştırılmasında, mürekkebi giderilmiş baskılı geri dönüştürölmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değeri 0,5 olarak belirlenmiştir. Aynı değeri, Karton bardaklardan geri dönüştürölmüş kağıtlardan mürekkep giderilmemiş örnek için belirlenen değeri 3,13 olarak belirlenmiştir ve bu değeri, geri dönüştürölmüş basılı kağıtlar arasında en yüksek CIE a^* değerine sahiptir. Dolayısıyla, mürekkebi giderilmemiş baskılı geri dönüştürölmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değeri CIE a^* değeri, mürekkebi giderilmiş baskılı geri dönüştürölmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değeri daha yüksek bulunmuştur. CIE b^* değerlerinin karşılaştırılmasında mürekkebi giderilmiş baskılı geri dönüştürölmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değeri 2,99 olarak belirlenmiştir. Aynı değeri, karton bardaklardan geri dönüştürölmüş kağıtlardan mürekkep giderilmemiş örnek için belirlenen değeri olan 4,84 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, karton bardaklardan geri dönüştürölmüş kağıtlardan mürekkep giderilmemiş örnek için CIE b^* değeri, mürekkebi giderilmiş baskılı geri dönüştürölmüş karton bardaklardan elde edilen kâğıdın ortalama değerinden daha yüksektir.

Kağıt için hava geçirgenliği, yüzey pürüzlölüğü ve sıvıya dayanıklılık (Cobb) özelliğı çok önemlidir. Kaplanmış kağıtların su emiciliğı, PLA ile kaplanarak önemli ölçüde azalmıştır. Kitosan kaplamasından sonra kâğıdın su emme direncindeki iyileşme literatürle uyumludur. Kitosan/PLA kaplı kağıdın su emiciliğı 0,05 g su/m²'iken

içerisine TiO₂ giren karışım hidrofilik bir davranış göstererek 0,41 g su/m² değerine yükselmiştir. Hidrofilik biyopolimer kaplı kağıdın su emme kapasitesindeki artış, muhtemelen kağıdın su emiciliğinin hidrofilik biyopolimerle kaplanarak artması ve ortaya çıkan kaplamanın su emilimini hızlandırarak toplam su emme kapasitesini yükseltmesinden kaynaklanmıştır. Bu sonuç ayrıca, PLA ile kaplamanın, kâğıdın su direncini artırmada diğer hidrofilik biyopolimerlerden daha etkili olduğunu göstermektedir.

Kaplanmış kağıt bardakta 1 saat bekletilen sıcak ve soğuk su numunesine ait kromatogramda kloroformun geçtiğini nitel (kalitatif) olarak doğrulamaktadır. Her iki kromatogramda da, sırasıyla 1.879 ve 1.928 dakikalarda tespit edilen bir kloroform piki tanımlanmıştır. Sonuç olarak, ilgili pikin alanının çok düşük olması ve miktarının 3 ppm değerinin altında olması Avrupa Birliği Standartı EU-10/2011'e göre üretilen kaplamanın gıda ile temasında sorun olmadığını kanıtlamaktadır.

ASTM E96 standardına göre yapılan testlerde, kaplanmış kağıt numunelerinin nem bariyeri özellikleri değerlendirilmiştir. Test verileri incelendiğinde, tüm numunelerde ilk birkaç günden sonra kütle artış hızının stabilize olduğu ve testin kararlı koşullara ulaştığı görülmektedir. Bu durum, elde edilen WVTR değerlerinin güvenilir olduğunu teyit etmektedir. Testin sonunda tüm numunelerde net bir kütle artışı kaydedildiği için, "7 gün boyunca hiç kütle artışı olmaması" durumunda kullanılan "Pratik olarak geçirimsiz" tanımı bu numunelerden hiçbiri için geçerli değildir. Bununla birlikte, kaplama formülasyonları arasında belirgin performans farklılıkları mevcuttur. En düşük nem buharı geçişini 0.0152 g/cm²·gün değeri ile P10/T1/C10 numunesi sergilemiştir. Bu, kitosan ve titanyum dioksitin sinerjik etkisinin, kağıdın bariyer performansını en üst düzeye çıkardığını göstermektedir. Diğer formülasyonlar da baz kağıda göre çeşitli oranlarda iyileşme sağlamış olup, sonuçlar geliştirilen tüm kaplamaların kağıdın doğal gözenekli yapısını modifiye ederek nem direncini artırmada başarılı olduğunu, ancak en etkili bariyerin P10/T1/C10 formülasyonu ile elde edildiğini net bir şekilde ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada, PLA, çevreye tehdit oluşturmayacak biyolojik olarak parçalanabilir bir kâğıt kaplama malzemesi için antibakteriyel ajanlar olarak TiO₂ ve

CS ile başarıyla sentezlenmiştir. Kaplanmış kâğıdın hava geçirgenliği ve yüzey pürüzlülüğü azalmış, baskı yapılabilirliği artmıştır. Bu sonuç, kaplamalarla temas açısı ve yüzey enerjisinin arttığı sonucuyla örtüşmektedir. PLA ile yapılan kaplamada başarıyla sentezlenen antibakteriyel maddelerle birlikte, iyi bir ambalaj malzemesi alternatifi oluşturmaktadır. Suya dayanıklılığı, baskı kolaylığı ve en önemlisi biyolojik olarak parçalanabilir bir malzeme olması nedeniyle petrokimyasal bazlı, biyolojik olmayan ürünlere alternatif bir çözümdür.



KAYNAKLAR/REFERENCES

1. Kumar A, Deshmukh RK, Gaikwad KK (2024) Quality preservation in banana fruits packed in pine needle and halloysite nanotube-based ethylene gas scavenging paper during storage. *Biomass Convers Biorefin* 14:6311–6320. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02708-6>
2. Deshwal GK, Panjagari NR, Alam T (2019) An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns. *J Food Sci Technol* 56:4391–4403
3. Koelmans AA, D'anglada L, Cunliffe D, et al (2019) Microplastics in drinking water. World Health Organization
4. Khwaldia K, Arab-Tehrany E, Desobry S (2010) Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 9:82–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2009.00095.x>
5. CHAN MA, KROCHTA JM (2001) Grease and oxygen barrier properties of whey-protein-isolate coated paperboard. *Tappi J* 84:57–64
6. Rodriguez-Turienzo L, Cobos A, Diaz O (2012) Effects of edible coatings based on ultrasound-treated whey proteins in quality attributes of frozen Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 14:92–98. <https://doi.org/10.1016/J.IFSET.2011.12.003>
7. Mohamed SAA, El-Sakhawy M, El-Sakhawy MAM (2020) Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review. *Carbohydr Polym* 238:116178. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.116178>
8. Dhall RK, Alam MS (2020) Biodegradable Packaging. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials: Volume 1-5* 1–5:26–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11516-4>

9. Kansal D, Rabnawaz M (2021) Fabrication of oil- and water-resistant paper without creating microplastics on disposal. *J Appl Polym Sci* 138:49692. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.49692>
10. Nair A, Kansal D, Khan A, Rabnawaz M (2022) New alternatives to single-use plastics: Starch and chitosan-graft-polydimethylsiloxane-coated paper for water- and oil-resistant applications. *Nano Select* 3:459–470. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/nano.202100107>
11. Poortinga W, Whitaker L (2018) Promoting the Use of Reusable Coffee Cups through Environmental Messaging, the Provision of Alternatives and Financial Incentives. *Sustainability* 10:. <https://doi.org/10.3390/su10030873>
12. Arumugam K, Renganathan S, Babalola OO, Muthunarayanan V (2018) Investigation on paper cup waste degradation by bacterial consortium and *Eudrillus eugineia* through vermicomposting. *Waste Management* 74:185–193. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2017.11.009>
13. Rogovina S, Aleksanyan K, Prut E, Gorenberg A (2013) Biodegradable blends of cellulose with synthetic polymers and some other polysaccharides. *Eur Polym J* 49:194–202. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2012.10.002>
14. Kothari A, Dhayal V (2025) Reconsidering PAPER CUPS: Waste to value-added products. *Environmental Challenges* 19:101156. <https://doi.org/10.1016/J.ENVC.2025.101156>
15. Yuhui M (2018) Problems and resolutions in dealing with waste disposable paper cups. *Sci Prog* 101:1–7
16. Less (2025) Üretilen hiç bir karton bardak geri dönüşmüyor. In: <https://lessisonline.com/blog/uretilen-hic-bir-karton-bardak-geri-donusmuyor>. <https://lessisonline.com/blog/uretilen-hic-bir-karton-bardak-geri-donusmuyor>. Accessed 12 Oct 2025

17. Mitchell J, Vandeperre L, Dvorak R, et al (2014) Recycling disposable cups into paper plastic composites. *Waste Management* 34:2113–2119
18. Hong J, Chen Y, Wang M, et al (2017) Intensification of municipal solid waste disposal in China. *Renewable and sustainable energy reviews* 69:168–176
19. Bloom JM (2017) Papermaking: The Historical Diffusion of an Ancient Technique. In: Jöns H, Meusburger P, Heffernan M (eds) *Mobilities of Knowledge*. Springer International Publishing, Cham, pp 51–66
20. Thompson SO (1978) Paper manufacturing and early books. *Ann N Y Acad Sci* 314:167–176
21. Gökmen Ö, Özçağlar A (2024) Türkiye’de Kâğıt Sanayi. *Coğrafi Bilimler Dergisi* 22:461–493. <https://doi.org/10.33688/aucbd.1503847>
22. Jiang C, Ma J (2000) De-inking of waste paper: flotation
23. Smook GA (1992) *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, 2nd edn, Angus Wilde Publication. Inc, Canada
24. Wu F (1993) Mechanical properties and structural changes in recycled paper. State University of New York College of Environmental Science and Forestry
25. Obradovic D, Mishra LN (2020) Mechanical Properties Of Recycled Paper And Cardboard. *The Journal of Engineering and Exact Sciences* 6:0429–0434. <https://doi.org/10.18540/jcecvl6iss3pp0429-0434>
26. Roberts JC (1996) *The chemistry of paper*. Royal Society of chemistry
27. John P (1992) Biosynthesis of the major crop products. 154
28. Saijonkari-Pahkala K (2001) Non-wood plants as raw material for pulp and paper
29. Laine C, Harlin A, Hartman J, et al (2013) Hydroxyalkylated xylans – Their

- synthesis and application in coatings for packaging and paper. *Ind Crops Prod* 44:692–704. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2012.08.033>
30. Biermann CJ (1996) *Handbook of pulping and papermaking*. Elsevier
 31. Kirwan MJ (2005) Paper and Paperboard - Raw Materials, Processing and Properties. In: *Paper and Paperboard Packaging Technology*. pp 1–49
 32. Johansson K, Lundberg P, Ryberg R (2011) *A guide to graphic print production*. John Wiley & Sons
 33. Hirschler R, Zwinkels J (2007) Use of CIE colorimetry in the pulp, paper, and textile industries. *Colorimetry: Understanding the CIE System*; Wiley: New York, NY, USA 427–428
 34. Bristow JA (1995) Optical properties of pulp and paper--New standardization proposals. *Tappi J* 78:45–48
 35. Farnood R (2009) Optical properties of paper: Theory and practice. *Pulp Pap Fud Res Soc Bury* 273:
 36. Brewster DB (1993) Mill-wide process control & information systems. *Tappi Press* 10:179–236
 37. Scott GM (2001) On-line testing of paper. *Handbook of physical testing of paper* 2:13–45
 38. Vahey D (1984) Measuring smoothness on line with an optical-based sensor. *PIMA* 66:41–42
 39. N S, S AK, A P, S G (2020) Studies on Semi-crystalline Poly Lactic Acid (PLA) as a Hydrophobic Coating Material on Kraft Paper for Imparting Barrier Properties in Coated Abrasive Applications. *Prog Org Coat* 145:.. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105682>

40. Gil Barros G, Johansson Å The OptiTopo Technique for Fast Assessment of Paper Topography-Limitations, Applications and Improvements
41. Waterhouse JF (2020) 3 Mechanical and Physical Properties of Paper Surfaces John F. Waterhouse Institute of Paper Science and Technology, Atlanta, Georgia, USA. Surface Analysis of Paper 72
42. BORCH J (2001) Optical and appearance properties. Handbook of Physical Testing of Paper: Volume 2 2:95
43. Ragauskas AJ (2020) Brightness properties of pulp and paper. Surface Analysis of Paper 109–118
44. Bristow JA (1994) What is ISO brightness? Tappi J 77:174–178
45. Jordan BD, O’neill MA (1991) The whiteness of paper-colorimetry and visual ranking. Tappi J 74:93–101
46. PAPTAC Standard (1993) Opacity of Paper, 2nd ed. Pulp and Paper Technical Association of Canada Standard Methods
47. Lind J (1993) Surface Strength Terminology, 2nd ed. REVISED TAPPI PRESS
48. Habeger Jr CC, Baum GA (1986) The use of microwave attenuation as a measure of fiber orientation anisotropy. Tappi J 70:109–113
49. Fellers C (2009) Paper physics. Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper Products Physics and Technology 4:25–67
50. Pfeifer RJ (1981) On-line paper machine sensors-review of current technology. Pulp & Paper 55:162–167
51. PULP & PAPER RESOURCES & INFORMATION SITE (2025) PROPERTIES OF PAPER. In: <https://www.paperonweb.com/paperpro.htm#top1>. <https://www.paperonweb.com/index.htm>. Accessed 12 Oct 2025

52. Jarrell TD (1927) Effect of atmospheric humidity on the moisture content of paper. *Paper Trade J* 85:47–51
53. Muchorski D (2006) Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus). T 494 om-01
54. Page DH (2018) A theory for the tensile strength of paper. *Tappi J* 17:583–590
55. Ramos ÓL, Fernandes JC, Silva SI, et al (2012) Edible Films and Coatings from Whey Proteins: A Review on Formulation, and on Mechanical and Bioactive Properties. *Crit Rev Food Sci Nutr* 52:533–552. <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.500528>
56. Fellers C (2009) The structure of paper and its modelling. *Paper products physics and technology* 4:1
57. Iggesund Paperboard AB (2010) Iggesund Paperboard Reference Manual. Iggesund: Iggesund Paperboard AB
58. Kunam PK, Ramakanth D, Akhila K, Gaikwad KK (2024) Bio-based materials for barrier coatings on paper packaging. *Biomass Convers Biorefin* 14:12637–12652. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03241-2>
59. Bayatkashkoli A (2013) Evaluation of process variables effect on the bursting strength of newsprint, printing and writing paper. *Journal of the Indian Academy of Wood Science* 10:55–61
60. Seo M, Youn H, Lee H (2020) Penetration control of surface sizing starch using cationic PAM and its effect on the bending stiffness of paper. *Bioresources* 15:5489
61. Mark RE, Murakami K (1983) Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard. Dekker New York, NY, USA
62. Béland M-C, Mangin PJ (2020) Three-dimensional evaluation of paper surfaces using confocal microscopy. In: *Surface analysis of paper*. CRC press, pp 1–40

63. Fellers C, Donner BC (1983) Edgewise compression strength of paper. *Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard* 1:349–383
64. Dahl H, Holik H, Weissshuhn E (1988) The influence of headbox flow conditions on paper properties and their constancy. *Tappi J* 71:93–98
65. Arvidsson S (2014) The difference between fine paper and paperboard- Development of an assisting tool for material decision
66. Bristow A (2009) *The surface of paper*. Berlin: de Gruyter
67. Ni S, Liu N, Fu Y, et al (2021) Laccase-catalyzed chitosan-monophenol copolymer as a coating on paper enhances its hydrophobicity and strength. *Prog Org Coat* 151:106026. <https://doi.org/10.1016/J.PORGOAT.2020.106026>
68. Jin K, Tang Y, Liu J, et al (2021) Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. *Int J Biol Macromol* 168:331–338. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.12.066>
69. Bakker S, Aarts J, Esteves ACC, et al (2022) Water Barrier Properties of Resin-Stabilized Waterborne Coatings for Paperboard. *Macromol Mater Eng* 307:2100829. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/mame.202100829>
70. Lagaron J. M, Catalá R., Gavara R. (2004) Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. *Materials Science and Technology* 20:1–7. <https://doi.org/10.1179/026708304225010442>
71. Gunders D, Bloom J (2017) *Wasted: How America is losing up to 40 percent of its food from farm to fork to landfill*. Natural Resources Defense Council New York
72. Sangroniz A, Zhu J-B, Tang X, et al (2019) Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability. *Nat Commun* 10:3559
73. Lange J, Wyser Y (2003) Recent innovations in barrier technologies for plastic

- packaging—a review. *Packaging Technology and Science: An International Journal* 16:149–158
74. Beitzel-Heineke EF, Balta-Ozkan N, Reefke H (2017) The prospects of zero-packaging grocery stores to improve the social and environmental impacts of the food supply chain. *J Clean Prod* 140:1528–1541
 75. Verma MK, Shakya S, Kumar P, et al (2021) Trends in packaging material for food products: historical background, current scenario, and future prospects. *J Food Sci Technol* 58:4069–4082. <https://doi.org/10.1007/s13197-021-04964-2>
 76. Rastogi VK, Samyn P (2015) Bio-Based Coatings for Paper Applications. *Coatings* 5:887–930. <https://doi.org/10.3390/coatings5040887>
 77. Lionetto F, Esposito Corcione C (2021) Recent Applications of Biopolymers Derived from Fish Industry Waste in Food Packaging. *Polymers (Basel)* 13:. <https://doi.org/10.3390/polym13142337>
 78. Fotie G, Limbo S, Piergiovanni L (2020) Manufacturing of Food Packaging Based on Nanocellulose: Current Advances and Challenges. *Nanomaterials* 10:. <https://doi.org/10.3390/nano10091726>
 79. Andersson C, Ernstsson M, Järnström L (2002) Barrier properties and heat sealability/failure mechanisms of dispersion-coated paperboard. *Packaging Technology and Science* 15:209–224. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pts.590>
 80. Brown RW (2004) Development of a novel grease-resistant functional coating for paper-based packaging and assessment of application by flexographic press. University of North Texas
 81. Li Z, Rabnawaz M (2018) Oil-and water-resistant coatings for porous cellulosic substrates. *ACS Appl Polym Mater* 1:103–111

82. Nowacka M, Rybak K, Wiktor A, et al (2018) The quality and safety of food contact materials—paper and cardboard coated with paraffin emulsion. *Food Control* 93:183–190
83. Baele M, Vermeulen A, Leloup FB, et al (2021) Applicability of oxygen scavengers for shelf life extension during illuminated storage of cured cooked meat products packaged under modified atmosphere in materials with high and low oxygen permeability. *Packaging Technology and Science* 34:161–173. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pts.2549>
84. Mujtaba M, Lipponen J, Ojanen M, et al (2022) Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review. *Science of the Total Environment* 851
85. Sun Q, Schork FJ, Deng Y (2007) Water-based polymer/clay nanocomposite suspension for improving water and moisture barrier in coating. *Compos Sci Technol* 67:1823–1829. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2006.10.022>
86. Hagen R (2012) Polylactic Acid. *Polymer Science: a Comprehensive Reference: Volume 1-10* 1–10:231–236. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00269-7>
87. Taib N-AAB, Rahman MR, Huda D, et al (2023) A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. *Polymer Bulletin* 80:1179–1213. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04160-y>
88. Youssef AM, El-Sayed SM (2018) Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. *Carbohydr Polym* 193:19–27. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.03.088>
89. Samantaray PK, Little A, Haddleton DM, et al (2020) Poly(glycolic acid) (PGA): a versatile building block expanding high performance and sustainable bioplastic applications. *Green Chemistry* 22:4055–4081. <https://doi.org/10.1039/D0GC01394C>

90. Israni N, Shivakumar S (2019) Polyhydroxyalkanoates in Packaging. In: Kalia VC (ed) *Biotechnological Applications of Polyhydroxyalkanoates*. Springer Singapore, Singapore, pp 363–388
91. Tyagi P, Salem KS, Hubbe MA, Pal L (2021) Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products – A review. *Trends Food Sci Technol* 115:461–485. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2021.06.036>
92. Sharma V, Sehgal R, Gupta R (2021) Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and Modifications. *Polymer (Guildf)* 212:123161. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2020.123161>
93. Thurber H, Curtzwiler GW (2020) Suitability of poly(butylene succinate) as a coating for paperboard convenience food packaging. *International Journal of Biobased Plastics* 2:1–12. <https://doi.org/10.1080/24759651.2020.1785094>
94. Rafiqah SA, Khalina A, Harmaen AS, et al (2021) A Review on Properties and Application of Bio-Based Poly(Butylene Succinate). *Polymers (Basel)* 13:. <https://doi.org/10.3390/polym13091436>
95. Wu F, Misra M, Mohanty AK (2021) Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging. *Prog Polym Sci* 117:101395. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2021.101395>
96. Lo Faro E, Menozzi C, Licciardello F, Fava P (2021) Improvement of Paper Resistance against Moisture and Oil by Coating with Poly(-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and Polycaprolactone (PCL). *Applied Sciences* 11:. <https://doi.org/10.3390/app11178058>
97. Chen H (1995) Functional Properties and Applications of Edible Films Made of Milk Proteins. *J Dairy Sci* 78:2563–2583. [https://doi.org/10.3168/JDS.S0022-0302\(95\)76885-0](https://doi.org/10.3168/JDS.S0022-0302(95)76885-0)

98. KHWALDIA K, PEREZ C, BANON S, et al (2004) Milk Proteins for Edible Films and Coatings. *Crit Rev Food Sci Nutr* 44:239–251.
<https://doi.org/10.1080/10408690490464906>
99. Bonnaillie LM, Zhang H, Akkurt S, et al (2014) Casein Films: The Effects of Formulation, Environmental Conditions and the Addition of Citric Pectin on the Structure and Mechanical Properties. *Polymers (Basel)* 6:2018–2036.
<https://doi.org/10.3390/polym6072018>
100. Shendurse A, Gopikrishna G, Patel AC, Pandya AJ (2018) Milk protein based edible films and coatings–preparation, properties and food applications. *J Nutr Health Food Eng* 8:219–226
101. Tulipano G (2020) Role of Bioactive Peptide Sequences in the Potential Impact of Dairy Protein Intake on Metabolic Health. *Int J Mol Sci* 21:.
<https://doi.org/10.3390/ijms21228881>
102. Cho SY, Rhee C (2004) Mechanical properties and water vapor permeability of edible films made from fractionated soy proteins with ultrafiltration. *LWT-Food Science and Technology* 37:833–839
103. Wittaya T (2012) Protein-Based Edible Films: Characteristics and Improvement of Properties. In: Eissa AA (ed) *Structure and Function of Food Engineering*. IntechOpen, Rijeka
104. Gennadios A, Weller CL (1990) Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food technology (Chicago)* 44:63–69
105. Krull LH, Inglett GE (1971) Industrial uses of gluten. *Cereal Science Today* 16:232–261
106. Domenek S, Feuilloley P, Gratraud J, et al (2004) Biodegradability of wheat gluten based bioplastics. *Chemosphere* 54:551–559

107. Andres C (1984) Natural edible coating has excellent moisture and grease barrier properties. In: Food Proc. pp 48–49
108. Dickey LC, Parris N, Craig JC, Kurantz MJ (2002) Serial batch extraction of zein from milled maize. Ind Crops Prod 15:33–42
109. Shukla R, Cheryan M (2001) Zein: the industrial protein from corn. Ind Crops Prod 13:171–192
110. Baldrick P (2010) The safety of chitosan as a pharmaceutical excipient. Regulatory Toxicology and Pharmacology 56:290–299. <https://doi.org/10.1016/J.YRTPH.2009.09.015>
111. Tanpichai S, Witayakran S, Wootthikanokkhan J, et al (2020) Mechanical and antibacterial properties of the chitosan coated cellulose paper for packaging applications: Effects of molecular weight types and concentrations of chitosan. Int J Biol Macromol 155:1510–1519. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.11.128>
112. Singh S, Gaikwad KK, Park S Il, Lee YS (2017) Microwave-assisted step reduced extraction of seaweed (*Gelidiella aceroso*) cellulose nanocrystals. Int J Biol Macromol 99:506–510. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2017.03.004>
113. Nechita P, Roman (Iana-Roman) M (2020) Review on Polysaccharides Used in Coatings for Food Packaging Papers. Coatings 10:.. <https://doi.org/10.3390/coatings10060566>
114. Yook S, Park H, Park H, et al (2020) Barrier coatings with various types of cellulose nanofibrils and their barrier properties. Cellulose 27:4509–4523
115. Li H, Qi Y, Zhao Y, et al (2019) Starch and its derivatives for paper coatings: A review. Prog Org Coat 135:213–227. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2019.05.015>

116. Shim E (2013) Bonding requirements in coating and laminating of textiles. *Joining Textiles: Principles and Applications* 309–351. <https://doi.org/10.1533/9780857093967.2.309>
117. Gooch JW (2011) Spread Coating. In: Gooch JW (ed) *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Springer New York, New York, NY, p 693
118. Nithya V, Murthy PSK, Halami PM (2013) Development and application of active films for food packaging using antibacterial peptide of *Bacillus licheniformis* Me1. *J Appl Microbiol* 115:475–483. <https://doi.org/10.1111/jam.12258>
119. McKeen LW (2017) Production of Films, Containers, and Membranes. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers* 41–60. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-50859-9.00003-8>
120. Muriel-Galet V, Cerisuelo JP, López-Carballo G, et al (2012) Development of antimicrobial films for microbiological control of packaged salad. *Int J Food Microbiol* 157:195–201. <https://doi.org/10.1016/J.IJFOODMICRO.2012.05.002>
121. Oguzlu H, Jiang F (2019) Nanopolysaccharides in Surface Coating. In: Lin N, Tang J, Dufresne A, Tam MKC (eds) *Advanced Functional Materials from Nanopolysaccharides*. Springer Singapore, Singapore, pp 283–319
122. Azlin-Hasim S, Cruz-Romero MC, Cummins E, et al (2016) The potential use of a layer-by-layer strategy to develop LDPE antimicrobial films coated with silver nanoparticles for packaging applications. *J Colloid Interface Sci* 461:239–248. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2015.09.021>
123. Ariga K, Hill JP, Ji Q (2007) Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. *Phys Chem Chem Phys* 9:2319–2340. <https://doi.org/10.1039/B700410A>
124. Li Y, Wang X, Sun J (2012) Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films. *Chem Soc Rev* 41:5998–6009.

<https://doi.org/10.1039/C2CS35107B>

125. Konuk Takma D, Korel F (2019) Active packaging films as a carrier of black cumin essential oil: Development and effect on quality and shelf-life of chicken breast meat. *Food Packag Shelf Life* 19:210–217. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2018.11.002>
126. Abu-Thabit NY, Makhoulf ASH (2020) Fundamental of smart coatings and thin films: synthesis, deposition methods, and industrial applications. *Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications* 3–35. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849870-5.00001-X>
127. Vasile C (2018) Polymeric Nanocomposites and Nanocoatings for Food Packaging: A Review. *Materials* 11:. <https://doi.org/10.3390/ma11101834>
128. Razavi R, Tajik H, Moradi M, et al (2020) Antimicrobial, microscopic and spectroscopic properties of cellulose paper coated with chitosan sol-gel solution formulated by epsilon-poly-L-lysine and its application in active food packaging. *Carbohydr Res* 489:107912. <https://doi.org/10.1016/J.CARRES.2020.107912>
129. Kakaei K, Esrafil MD, Ehsani A (2019) Graphene and Anticorrosive Properties. *Interface Science and Technology* 27:303–337. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00008-3>
130. Fu Y, Dudley EG (2021) Antimicrobial-coated films as food packaging: A review. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 20:3404–3437
131. Sahu N, Parija B, Panigrahi S (2009) Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics* 83:493–502. <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>
132. Kumar A, Nanda D (2019) Methods and fabrication techniques of superhydrophobic surfaces. *Superhydrophobic Polymer Coatings: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications* 43–75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12->

133. Alghoraibi I, Alomari S (2019) Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication. In: Barhoum A, Bechelany M, Makhoulf ASH (eds) Handbook of Nanofibers. Springer International Publishing, Cham, pp 79–124
134. Karami Z, Rezaeian I, Zahedi P, Abdollahi M (2013) RETRACTED: Preparation and performance evaluations of electrospun poly(ϵ -caprolactone), poly(lactic acid), and their hybrid (50/50) nanofibrous mats containing thymol as an herbal drug for effective wound healing. J Appl Polym Sci 129:756–766. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.38683>
135. Kong L, Ziegler GR (2014) Fabrication of pure starch fibers by electrospinning. Food Hydrocoll 36:20–25. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2013.08.021>
136. Anu Bhushani J, Anandharamakrishnan C (2014) Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. Trends Food Sci Technol 38:21–33. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2014.03.004>
137. Park J, Shin K, Lee C (2016) Roll-to-Roll Coating Technology and Its Applications: A Review. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing 17:537–550. <https://doi.org/10.1007/s12541-016-0067-z>
138. Bautista L, Molina L, Niembro S, et al (2017) Coatings and Inks for Food Packaging Including Nanomaterials. Emerging Nanotechnologies in Food Science 149–173. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-42980-1.00008-X>
139. Hewson RW, Kapur N, Gaskell PH (2006) A theoretical and experimental investigation of tri-helical gravure roll coating. Chem Eng Sci 61:5487–5499. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2006.04.021>
140. Kapur N, Hewson R, Sleigh PA, et al (2011) A review of gravure coating systems. Convertech & e-print 1:56–60

141. Hwang JK, Bae S, Kim DS (2014) A development and evaluation of micro-gravure coater for printed electronics. *Jpn J Appl Phys* 53:05HC12. <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.05HC12>
142. Marcos B, Aymerich T, Monfort JM, Garriga M (2010) Physical Performance of Biodegradable Films Intended for Antimicrobial Food Packaging. *J Food Sci* 75:E502–E507. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01785.x>
143. Pranoto Y, Salokhe VM, Rakshit SK (2005) Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil. *Food Research International* 38:267–272. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2004.04.009>
144. Bastarrachea L, Dhawan S, Sablani SS, et al (2010) Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Films Incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness against *Listeria innocua*. *J Food Sci* 75:E215–E224
145. Robertson AJ, Micklethwaite CE (1993) Commercial Synthesis 1,3-Bis(Dialkylphosphino)Propanes. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* 75:79–82. <https://doi.org/10.1080/10426509308037369>
146. Suppakul P, Miltz J, Sonneveld K, Bigger SW (2003) Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications. *J Food Sci* 68:408–420. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb05687.x>
147. Holley RA, Patel D (2005) Improvement in shelf-life and safety of perishable foods by plant essential oils and smoke antimicrobials. *Food Microbiol* 22:273–292
148. Dorman H, Deans SG (2000) Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *J Appl Microbiol* 88:308–316
149. Elsabee MZ, Abdou ES (2013) Chitosan based edible films and coatings: A review. *Materials Science and Engineering: C* 33:1819–1841. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2013.01.010>

150. Srinivasa PC, Tharanathan RN (2007) Chitin/chitosan—Safe, ecofriendly packaging materials with multiple potential uses. *Food reviews international* 23:53–72
151. Nordman H, Berlin M (1986) Titanium. *Handbook on the Toxicology of Metals*. L. Firberg, GF Nordberg and V. Vouk, editors
152. Brody AL, Strupinsky EP, Kline LR (2001) *Active packaging for food applications*. CRC press
153. Chawengkijwanich C, Hayata Y (2008) Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate *Escherichia coli* in vitro and in actual tests. *Int J Food Microbiol* 123:288–292. <https://doi.org/10.1016/J.IJFOODMICRO.2007.12.017>
154. Kim Y, Choi Y, Kim S, et al (2009) Disinfection of iceberg lettuce by titanium dioxide—UV photocatalytic reaction. *J Food Prot* 72:1916–1922
155. Yamamoto O (2001) Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials* 3:643–646. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00197-0)
156. Sawai J, Yoshikawa T (2004) Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay. *J Appl Microbiol* 96:803–809. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2004.02234.x>
157. Jin T, Sun D, Su JY, et al (2009) Antimicrobial efficacy of zinc oxide quantum dots against *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enteritidis*, and *Escherichia coli* O157:H7. *J Food Sci* 74:M46–M52
158. Noyce JO, Michels H, Keevil CW (2006) Use of copper cast alloys to control *Escherichia coli* O157 cross-contamination during food processing. *Appl Environ Microbiol* 72:4239–4244

159. Nakayama N, Hayashi T (2007) Preparation and characterization of poly(l-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polym Degrad Stab* 92:1255–1264. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2007.03.026>
160. Tajdari Ali, Babaei Amir, Goudarzi Alireza, Partovi Razie (2020) Preparation and study on the optical, mechanical, and antibacterial properties of polylactic acid/ZnO/TiO₂ shared nanocomposites. *Journal of Plastic Film & Sheeting* 36:285–311. <https://doi.org/10.1177/8756087919900365>
161. Buzarovska A, Grozdanov A (2012) Biodegradable poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanocomposites: Thermal properties and degradation. *J Appl Polym Sci* 123:2187–2193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.34729>
162. Chen Y, Zhao H, Wu Y, et al (2018) Effects of proton irradiation on structures and photo-catalytic property of nano-TiO₂/CNTs films. *Radiation Physics and Chemistry* 153:79–85
163. Zivanovic S, Li J, Davidson PM, Kit K (2007) Physical, Mechanical, and Antibacterial Properties of Chitosan/PEO Blend Films. *Biomacromolecules* 8:1505–1510. <https://doi.org/10.1021/bm061140p>
164. Shamshina JL, Zavgorodnya O, Berton P, et al (2018) Ionic liquid platform for spinning composite chitin–poly (lactic acid) fibers. *ACS Sustain Chem Eng* 6:10241–10251
165. Ohkawa K, Minato K-I, Kumagai G, et al (2006) Chitosan nanofiber. *Biomacromolecules* 7:3291–3294
166. Delyanee M, Solouk A, Akbari S, Daliri Joupari M (2021) Engineered hemostatic bionanocomposite of poly(lactic acid) electrospun mat and amino-modified halloysite for potential application in wound healing. *Polym Adv Technol* 32:3934–3947. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pat.5399>

167. Hardiansyah A, Tanadi H, Yang M-C, Liu T-Y (2015) Electrospinning and antibacterial activity of chitosan-blended poly(lactic acid) nanofibers. *Journal of Polymer Research* 22:59. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0704-8>
168. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR (2019) Textbook “principles of instrumental analysis.” Cengage learning 6:
169. Lilo T, Morais CLM, Shenton C, et al (2022) Revising Fourier-transform infrared (FT-IR) and Raman spectroscopy towards brain cancer detection. *Photodiagnosis Photodyn Ther* 38:102785. <https://doi.org/10.1016/J.PDPDT.2022.102785>
170. Kılıç GB, Karahan AG (2010) Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve laktik asit bakterilerinin tanısında kullanılması. *Gıda* 35:445–452
171. Aydemir C, Karademir A, Imamoglu S, et al (2019) Investigation of the evolution of hydrophobicity and wettability of paper in multi-color printing process. *Cellulose chemistry and technology* 53:
172. Rhim J, Kim J (2009) Properties of poly (lactide)-coated paperboard for the use of 1-way paper cup. *J Food Sci* 74:E105–E111
173. Al-Ajlouni KS, Pekarovicova A (2023) Synthesis of Glucomannan-Xylan Composite Biofilms: Characterization and Applications for Food Packaging
174. ASTM A (2016) E96: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. *Ductwork Insulation City Of Inkster* 15290:1–9
175. Ozcan A, Sonmez S, Tutak D (2022) Effect of coating pigment type on paper printability with water-based inks. *J Coat Technol Res* 19:1149–1157. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00593-8>
176. Sundar N, Ananda Kumar S, Pavithra A, Ghosh S (2020) Studies on Semi-crystalline Poly Lactic Acid (PLA) as a Hydrophobic Coating Material on Kraft Paper for Imparting Barrier Properties in Coated Abrasive Applications. *Prog Org*

- Coat 145:105682. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105682>
177. Dattner M, Bohn D (2016) Characterization of Print Quality in Terms of Colorimetric Aspects. William Andrew Publishing
 178. Collins Wayne (2015) Graphic design and print production fundamentals. In: Graphic design and print production fundamentals. BCcampus, pp 127–155
 179. Mokrzycki WS, Tatol M (2011) Colour difference ΔE - a survey. MG&V 20:383–411
 180. Şahinbaşkan T, Gençoğlu E (2010) Basım sektöründe renk ve renk yönetimi. Odak Kimya Endüstri San, Istanbul 29:35
 181. Arman Kandirmaz E, Ozcan A (2019) Antibacterial effect of Ag nanoparticles into the paper coatings. Nord Pulp Paper Res J 34:507–515. <https://doi.org/doi:10.1515/npprj-2019-0034>
 182. Rowe MD, Eyiler E, Walters KB (2016) Bio-based plasticizer and thermoset polyesters: A green polymer chemistry approach. J Appl Polym Sci 133:43917. <https://doi.org/10.1002/app.43917>
 183. Liu Y, Sun D, Askari S, et al (2015) Enhanced Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in a TiO₂/PEDOT:PSS Hybrid Nanocomposite via Plasma-Liquid Interactions. Sci Rep 5:15765. <https://doi.org/10.1038/srep15765>
 184. Wang Y, Wang K, Chen M, et al (2024) Development and characterization of biodegradable bilayer packaging films based on corn starch-poly(lactic acid) as raw material. Journal of Food Measurement and Characterization 18:625–639. <https://doi.org/10.1007/s11694-023-02198-8>
 185. Sanyang ML, Sapuan SM, Jawaid M, et al (2016) Development and characterization of sugar palm starch and poly(lactic acid) bilayer films. Carbohydr Polym 146:36–45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.051>

186. González A, Alvarez Igarzabal CI (2013) Soy protein – Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. *Food Hydrocoll* 33:289–296. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2013.03.010>
187. Chieng BW, Ibrahim NA, Yunus WMZW, et al (2014) Effects of graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide on poly(lactic acid) and plasticized poly(lactic acid): A comparative study. *Polymers (Basel)* 6:2232–2246. <https://doi.org/10.3390/polym6082232>
188. Stoleru E, Vasile C, Irimia A, Brebu M (2021) Towards a bioactive food packaging: Poly(lactic acid) surface functionalized by chitosan coating embedding clove and argan oils. *Molecules* 26:4500. <https://doi.org/10.3390/molecules26154500>
189. Dimzon IKD, Knepper TP (2015) Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares. *Int J Biol Macromol* 72:939–945. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.050>
190. Saraswathy G, Pal S, Rose C, Sastry TP (2001) A novel bio-inorganic bone implant containing deglued bone, chitosan and gelatin. *Bulletin of Materials Science* 24:415–420. <https://doi.org/10.1007/BF02708641>
191. Frank B, Properties P (2013) Water Absorptiveness of Sized (Non-Bibulous) Paper, Paperboard, and Corrugated Fiberboard (Cobb Test)(Proposed Revision of T 441 om-09. Draft TAPPI Standard 1–18
192. Vrabič Brodnjak U, Tihole K (2020) Chitosan solution containing zein and essential oil as bio based coating on packaging paper. *Coatings* 10:497
193. Rhim J, Lee J, Hong S (2007) Increase in water resistance of paperboard by coating with poly (lactide). *Packaging Technology and Science: An International Journal* 20:393–402
194. Gatto M, Ochi D, Yoshida CMP, da Silva CF (2019) Study of chitosan with different degrees of acetylation as cardboard paper coating. *Carbohydr Polym*

210:56–63. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.01.053>

195. Han JH, Krochta JM (1999) Wetting properties and water vapor permeability of whey-protein-coated paper. *Transactions of the ASAE* 42:1375–1382



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğretimini Kocaeli’nde tamamladı. Darıca Aslan Çimento Meslek Lisesi Matbaa Bölümü’nden 2001 yılında mezun oldu. 2009 yılında Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaa Eğitimi Bölümünden mezun oldu. 2017 yılında Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Grafik Eğitimi Bölümünde Yüksek Lisans Eğitimini tamamladı. 2019 yılından beri Sinop Üniversite Gerze Meslek Yüksekokulu’nda öğretim görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.