

**PORTAKAL KABUKLARINDAN BİYOBOZUNUR
NANOKOMPOZİT FİLM ÜRETİLMESİ VE
GIDA AMBALAJI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

Zerrin ÇOKAYGİL

Doktora Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan - 2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1003F106**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Zerrin Çokaygil'in "Portakal Kabuklarından Biyobozunur Nanokompozit Film Üretilmesi ve Gıda Ambalajı Olarak Değerlendirilmesi" başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 29 Mart 2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı): Doç. Dr. MÜFİDE BANAR
Üye : Prof. Dr. ÜLKÜ YETİŞ
Üye : Prof. Dr. RIDVAN SAY
Üye : Prof. Dr. ERDEM AHMET ALBEK
Üye : Yrd. Doç. Dr. AYSUN ÖZKAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Doktora Tezi

PORTAKAL KABUKLARINDAN BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT FİLM ÜRETİLMESİ VE GIDA AMBALAJI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Zerrin ÇOKAYGİL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Müfide BANAR
2013, 144 Sayfa

Bu tez çalışmasında, sentetik gıda ambalajlarına hem çevresel hem de kalite açısından alternatif oluşturabilmek amacıyla, portakal kabuklarından, biyobozunur nanokompozit ambalaj filminin üretilmesi hedeflenmiştir.

Tez “*Biyobozunur Nanokompozit Film Üretimi için Malzeme Hazırlığı*”, “*Biyobozunur Nanokompozit Filmlerin Üretilmesi*”, “*Biyobozunur Nanokompozit Filmin Eksfoliasyonla İyileştirilmesi ve Karakterizasyonu*” ve “*Biyobozunur Nanokompozit Filmlerin Sentetik Gıda Ambalaj Filmi ile Karşılaştırılarak Değerlendirilmesi*” başlıkları altında dört aşamada ele alınmıştır. **İlk aşamada** öncelikle atık portakal kabuklarından pektin jeli elde edilmiş, doğal nişasta hidroksipropilasyonu takiben çapraz bağlama ile modifiye edilmiş ve kil (Na-MMT) de farklı oranlarda katyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilerek organofilik hale getirilmiştir. **İkinci aşamada**, Taguchi deneysel tasarım yöntemi kullanılarak belirlenen pektin jeli bazlı nişasta ve kil içerikli karışımlar çift vidalı ekstrüder ve ona bağlı film çekme ekipmanı ile işlenerek film oluşturabilme durumları incelenmiştir. Bu aşamada düzgün bir form oluşturan filmlerden sünme geri kazanımı analizi ve oda koşullarında bir ay bekletmeye göre optimum karışım belirlenmiştir. **Üçüncü aşamada**, optimum olarak seçilen film suya dayanım özelliğinin iyileştirilmesi için selüloz asetat ftalat (CAP) ile eksfoliye edilmiştir. **Dördüncü aşamada**, filmlerin ambalaj filmi olarak değerlendirilebilirliği üzerinde durulmuş, bunun için bu filmlerle birlikte ticari bir streç filmde sünme geri kazanımı, oksijen ve su buharı geçirgenliği, mikotoksinler üzerine etki ve biyobozunurluk analizleri yapılmıştır.

Tezde yapılan çalışmalar sonucunda optimum filmin pektin jeli bazında % 90 nişasta ekleme oranında %15 modifiye edilmiş nişasta ve % 0,5 kil ekleme oranında Na-MMT içerdiği saptanmıştır. CAP ile eksfoliye etmenin filmin suya dayanımını arttırdığı ayrıca gıdada yeni mikotoksin oluşumunu önlemede etkili olduğu fakat filmin elastikiyetini azalttığı görülmüştür. Filmlerin bariyer özellikleri oksijen açısından ticari filme göre iyi olurken, su buharı açısından zayıf olmuştur. İki haftalık bir süre sonucunda filmler toprakta %78 - %99,96 oranında biyobozunurluk göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Ambalaj, Atık portakal kabuğu, Biyobozunur nanokompozit film, Mikotoksin, Pektin, Selüloz Asetat Ftalat (CAP)

ABSTRACT

PhD Dissertation

BIODEGRADABLE NANOCOMPOSITE FILM PRODUCTION FROM ORANGE PEELS AND UTILIZATION AS FOOD PACKAGING

Zerrin ÇOKAYGİL

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Müfide BANAR
2013, 144 pages

In this thesis, it is aimed to produce a biodegradable nanocomposite packaging film obtained from orange peels as an alternative to synthetic packaging films in terms of environmental and quality aspects.

The thesis comprises of four stages, “*Material Preparation for Biodegradable Nanocomposite Film*”, “*Production of Biodegradable Nanocomposite Film*”, “*Improvement of Biodegradable Nanocomposite Film through Exfoliation and Characterization*” and “*Utilization Assessment of Biodegradable Nanocomposite Films by Comparing with Synthetic Food Packaging Film*”. **At the first stage**, pectin jelly was extracted from waste orange peels, neat starch was modified by hydroxypropylation followed by crosslinking and Na-MMT was modified with different rates of cationic surfactant. **At the second stage**, pectin jelly based mixtures including starch and clay were prepared by Taguchi experimental design method and formed into film by using twin screw extruder and film forming machine. The films with uniform shape were analyzed with respect to creep recovery and also kept in room conditions for one month. According to the results of these processes an optimum mixture was determined. **At the third stage**, the film that was determined as an optimum was exfoliated with cellulose acetate phthalate (CAP) to improve its water resistance. **At the fourth stage**, it was focused on the utilization of films as a packaging film. For that reason, creep recovery, oxygen transmission, water vapor transmission, effect on mycotoxins and biodegradability analysis were performed on these films comparatively with a commercial stretch film.

At the end of the thesis, it was seen that the produced optimum film contains 90% weigh percent 15% modified starch and 0.5% weigh percent Na-MMT. It was suggested that CAP exfoliation improves water resistance with a remarkable effect on mycotoxin prevention. Barrier properties of the films were found good in terms of oxygen in spite of they were poor for water vapor. The films showed 78-99.96% biodegradability within two weeks.

Keywords: Biodegradable nanocomposite film, Cellulose Acetate Phthalate (CAP), Mycotoxin, Packaging, Pectin, Waste orange peels.

TEŞEKKÜR

Henüz bir lisans öğrencisiyken bir konuşmasını dinleme fırsatı bulup öğrencisi olmayı çok istediğim ve daha sonrasında da öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, bilimsel birikimi, desteği, hayata bakış açısıyla akademik ve kişisel anlamda gelişimim sürecinde bana çok emeği ve hakkı geçen danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Müfide Banar'a,

Tez çalışmalarımı destekleyen projede de yer alarak bilimsel birikimi, öğrencileri ile birlikte verdiği analiz desteği ve hoşgörüsü ile bana destek olarak bu çalışmada büyük emeği geçen Sayın Doç. Dr. Abdullah Tuğrul Seyhan'a,

Tezin deneme aşamalarından başlayarak özellikle de film oluşturma aşamasındaki büyük desteği, güler yüzlülük ile yaptığı yardımları ile arkadaşım Sayın Yrd. Doç. Dr. Hande Çelebi'ye,

Tezin pektin ekstraksiyonu, nişasta ve kil modifikasyonu ve de iş yükünün ağır olduğu film çekme aşamalarında bana verdiği büyük destek ve hoşgörüsü ile çalışma arkadaşım Sayın Araş. Gör. Alp Özdemir'e,

Tez çalışmalarımı destekleyen projede de yer alarak, tezin mikotoksin analizi kısımlarında verdiği büyük emek, bilimsel destek ve güler yüzüyle arkadaşım Araş. Gör. Dr. Rasime Demirel'e,

Tez izleme komitesi sunumlarında bilimsel birikimleri ile bana sürekli yol gösteren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Rıdvan Say ve Sayın Prof. Dr. Erdem Ahmet Albek'e,

Tezin film kaplama aşamasındaki verdiği önemli bilimsel destek ile olumlu sonuç almayı ve vizyonumu bu açıdan genişletmemi sağlayan Sayın Doç. Dr. Lütfi Genç'e,

Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarını ve cihazlarını sorunsuzca kullanmama izin veren Sayın Prof. Dr. Süleyman Kaytakoğlu'na ve yüksek lisans dersine beni konuk olarak kabul ederek istatistiksel bilgilerimi arttırmama fırsat tanıyan Sayın Yrd. Doç. Dr. Levent Akyalçın'a,

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Laboratuvarlarını ve cihazlarını sorunsuzca kullanmama izin veren Sayın Prof. Dr. Servet Turan'a,

Tezin başlangıç kısımlarında kalıp hazırlamada yardımcı olan Metal İşleri Atölyesi çalışanları Nasuh Ulaş ve İbrahim Uğurlu'ya,

Kil modifikasyonu kısmında yöntemi öğrenmeme yardımcı olan Güner Saka'ya,

XRD analizleri kısmındaki yardımlarından dolayı Seramik Y. Müh. Aslan Gencer'e, SEM analizleri kısmında güler yüzlülükle yardımcı olan Uzm. Sinem Kayhan Başkut ve Araş. Gör. Pınar Kaya İşçi'ye, TEM analizlerinde yardımcı olan Arzu İşcan'a, ATR-FTIR analizlerinde yardımcı olan arkadaşım Araş. Gör. Dr. Özer Gök'e,

Filmlerin karakterizasyonu aşamalarında yaptığı yardımlar ve ayrıca verdiği moral desteği ile sevgili arkadaşım Seramik Müh. Dr. Yapıncak Göncü'ye, yine bu aşamada verdikleri destek ve güler yüzlülükleri ile Malz. Y. Müh. Oya Durukan, Malz. Müh. Yiğit Okumuş ve Malz. Müh. Ayşegül Tuna'ya, yine bu aşamadaki analizlerde yardımcı olan ODTÜ Merkez Laboratuvarı ve Bilkent Üniversitesi UNAM çalışanlarına,

Bu tez çalışmasının gerçekleştirildiği 1003F106 no'lu Bilimsel Araştırma Projesi için çalışanı olmaktan gurur durduğum Anadolu Üniversitesi'ne,

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu tez sürecinde de benden desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen, beni bugünlere getiren aileme,

en içten teşekkürlerimi sunarım.

Zerrin ÇOKAYGİL

Nisan 2013

Annem'e,

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GIDA AMBALAJ FİMLERİ VE ÖZELLİKLERİ	7
2.1. Gıda Ambalaj Filmleri.....	7
2.2. Gıda Ambalaj Filmlerinin Mekanik Özellikleri	8
2.3. Gıda Ambalaj Filmlerinin Bariyer Özellikleri	9
2.4. Gıda Ambalaj Filmlerinin Antimikrobiyal Özellikleri.....	12
2.5. Gıda Ambalaj Filmlerinin Çevresel Özellikleri	13
3. BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİTLER	16
3.1. Biyopolimerler.....	16
3.1.1. Nişasta.....	16
3.1.2. Selüloz	19
3.1.3. Polilaktik asit (PLA)	20
3.1.4. Pektin	21
3.1.5. Proteinler.....	22
3.2. Killer.....	23
3.2.1. Organik olarak modifiye edilmiş killer.....	28
3.3. Biyopolimer-Kil Nanokompozitlerin Yapısı.....	29
3.3.1. Mikrokompozitler (Geleneksel Kompozitler).....	30
3.3.2. İnterkale nanokompozitler (Floklaşmış Nanokompozitler)	31

3.3.3. Eksfoliye nanokompozitler (Tabakalar Halinde Dizilmiş Nanokompozitler)	32
3.4. Biyopolimer-Kil Nanokompozitlerin Hazırlanma Yöntemleri	34
3.4.1. Yerinde polimerizasyon/interkalasyon.....	34
3.4.2. Çözelti interkalasyonu	36
3.4.3. Eriyik interkalasyonu	37
3.5. Biyopolimer-Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	38
3.5.1. Morfolojik analizler	39
3.5.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	39
3.5.1.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	41
3.5.1.3. X-ışınları kırınımı (XRD)	42
3.5.1.4. FT-IR	43
3.5.2. Termal analizler	44
3.5.2.1. Dinamik mekanik analiz (DMA)	44
3.5.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA).....	47
3.5.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	48
3.5.3. Gaz bariyer özellikleri	50
3.5.3.1. Oksijen geçirgenliği	51
3.5.3.2. Su buharı geçirgenliği	52
3.5.4. Mikrobiyolojik özellikler	52
3.5.5. Biyobozunurluk özellikleri	54

4. LİTERATÜRDE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR 59

5. BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT FİLM ÜRETİMİ İÇİN MALZEME HAZIRLIĞI 67

5.5. Deneysel Çalışmalar	67
5.5.3. Atık portakal kabuğundan pektin jeli elde edilmesi	67
5.5.4. Na-MMT'nin modifiye edilmesi ve karakterizasyonu	70
5.1.2.1. Bulgular ve değerlendirme	70
5.5.5. Nişastanın modifiye edilmesi ve karakterizasyonu.....	73
5.1.3.1. Bulgular ve değerlendirme	74

5.6. Genel Değerlendirme	78
--------------------------------	----

6. BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT FİLMLEİN ÜRETİLMESİ 79

6.5. Taguchi Deney Tasarımı	79
6.5.3. Değerlendirilecek faktör ve etkileşimlerin seçilmesi.....	82
6.5.4. Faktör düzeylerinin seçilmesi	82
6.5.5. Uygun ortagonal düzenin seçilmesi	82
6.5.6. Sinyal/gürültü oranları	84
6.5.7. Testlerin yapılması.....	84
6.5.8. Sonuçların analiz edilmesi ve doğrulama deneylerinin yapılması	85
6.6. Deneysel Çalışmalar	85
6.6.3. Filmlerin üretilmesi.....	85
6.6.4. Bulgular ve değerlendirme	89
6.7. Genel Değerlendirme	94

7. BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT FİLMİN EKSFOLİYASYONLA İYİLEŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU 96

7.5. Deneysel Çalışmalar	96
7.5.3. Filmlerin CAP ile eksfoliye edilmesi.....	96
7.5.4. Filmlerin karakterizasyonu	98
7.5.5. Bulgular ve değerlendirme.....	99
7.6. Genel Değerlendirme	104

8. BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT FİLMLEİN SENTETİK GIDA AMBALAJ FİLMİ İLE KARŞILAŞTIRILARAK DEĞERLENDİRİLMESİ 106

8.5. Deneysel Çalışmalar	106
8.5.3. Sünme geri kazanımı analizi	107
8.1.1.1. Bulgular ve değerlendirme	107
8.5.4. Oksijen geçirgenliği analizi	108
8.1.2.1. Bulgular ve değerlendirme	108

8.5.5. Su buharı geçirgenliği analizi	109
8.1.3.1. Bulgular ve değerlendirme	110
8.5.6. Mikotoksin analizleri	111
8.1.4.1. Bulgular ve değerlendirme	114
8.5.7. Biyobozunurluk analizleri.....	120
8.1.5.1. Bulgular ve değerlendirme	122
8.6. Genel Değerlendirme	124

9. SONUÇ VE ÖNERİLER **127**

KAYNAKLAR **132**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1.	Tez iş akış şeması.....	4
2.1.	Poliolefin biyoasimilasyonunun modeli.....	15
3.1.	Niştastanın yapısı (a) amilaz (b) amilopektin yapıları	17
3.2.	Selülozun kimyasal yapısı.....	19
3.3.	PLA'nın moleküler yapısı	20
3.4.	PLA sentezi	21
3.5.	Pektin molekülünün yapısı.....	22
3.6.	Protein yapısının aşamaları	23
3.7.	Tabakalı silikatın yapısı	24
3.8.	Montmorillonit yapısının üç boyutlu şekli.....	24
3.9.	2:1 tabakalı kilin şematik gösterimi	25
3.10.	Doğal sodyum montmorillonit tabakalarının en boy oran dağılımı	27
3.11.	Polimer/organik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikat kompozitlerinin türleri	29
3.12.	Mikrokompozitlerin TEM görüntüsü, XRD spektrumu ve şematik gösterimi	30
3.13.	İnterkale nanokompozitlerin TEM görüntüsü, XRD spektrumu ve şematik gösterimi	31
3.14.	Floklanmış nanokompozitler.....	32
3.15.	Eksfoliyeli nanokompozitlerin TEM görüntüsü, XRD spektrumu ve şematik gösterimi	32
3.16.	Eriyik işleme sırasında organokil dağılımının ve eksfoliasyonun mekanizması.....	33
3.17.	Yerinde polimerizasyon yaklaşımının akım şeması.....	35
3.18.	Yerinde polimerizasyonun şematik gösterimi.....	35
3.19.	Çözelti interkalasyonu yönteminin akım şeması.....	36
3.20.	Çözelti interkalasyonu ile polimerizasyonun şematik gösterimi.....	37
3.21.	Eriyik interkalasyonu yönteminin akım şeması	38
3.22.	Eriyik interkalasyonunun şematik gösterimi.....	38

3.23.	Taramalı elektron mikroskobunun basitleştirilmiş şekli	40
3.24.	SEM’de geri saçılımlı ve ikincil elektronların oluşumu	40
3.25.	FT-IR’ın çalışma prensibi	43
3.26.	DMA’da çekme analizinde gerilim, gerinim ve zaman arasındaki ilişki	45
3.27.	Zamanın bir fonksiyonu olarak gerilim gevşemesi modülü grafiği	47
3.28.	DSC’nin çalışma prensibi.....	49
3.29.	Yarı kristalin malzeme için tipik DSC grafiği	49
3.30.	Bir polimer için tipik DSC termogramı.....	50
3.31.	ISO 14855-1’e dayanan biyobozunurluk test yöntemi.....	56
5.1.	Portakal albedosundan pektin jeli ekstraksiyonu yönteminin akım şeması	68
5.2.	Na-MMT’nin XRD spektrumu.....	71
5.3.	OMMT’lerin XRD spektrumu	72
5.4.	Na-MMT ve OMMT’lerin FT-IR spektrumları	73
5.5.	Doğal ve modifiye nişastaların FT-IR spektrumları	75
5.6.	Doğal ve modifiye nişastaların TGA grafikleri	76
6.1.	Film çekme aşamasından bir görüntü.....	88
6.2.	Pektin jeli içermeyen film	93
7.1.	Filmin daldırma yöntemiyle eksfoliasyonunun şematik gösterimi	97
7.2.	Filmlerin yüzey temas açısı görüntüleri ve değerleri. (a) film (b) eksfoliye film	99
7.3.	Filmlerin su içerisindeki durumları. (a) film (b) eksfoliye film.....	99
7.4.	Filmlerin ve Na-MMT’nin XRD spektrumları.....	100
7.5.	Filmlerin ATR-FTIR spektrumları.....	101
7.6.	Filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri (2 kV; 162x). (a) film (b) eksfoliye film	102
7.7.	Filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri (10 kV; 1540x). (a) film (b) eksfoliye film	103
7.8.	Filmlerin kesitlerinin EDX sonuçları. (a) film (b) eksfoliye film	103
7.9.	Filmlerin TGA sonuçları	104

8.1.	Mikotoksin analizlerinde kullanılan süzme düzeneği (a) ve fluorometrik test cihazı (b)	113
8.2.	Filmlerle kaplanmış kuru üzüm örnekleri	114
8.3.	Sterilizasyon öncesi kuru üzüm örneklerinde mikrobiyal kontrol. (a) PDA besiyeri ortamında (b) AFPA besiyeri ortamında.....	115
8.4.	Sterilizasyon sonrası kuru üzüm örneklerinde mikrobiyal kontrol. (a) PDA besiyeri ortamında (b) AFPA besiyeri ortamında.....	116
8.5.	AFPA besiyeri (kontrol). (a) alttan görünüm (b) üstten görünüm	117
8.6.	Film içeren AFPA besiyeri. (a) alttan görünüm (b) üstten görünüm	117
8.7.	Eksfoliye film içeren AFPA besiyeri. (a) alttan görünüm (b) üstten görünüm	118
8.8.	Ticari streç film içeren AFPA besiyeri. (a) alttan görünüm (b) üstten görünüm	118
8.9.	Filmlerin 5 günlük inkübasyon sonucunda başlangıç değerine göre mevcut mikotoksin oluşumu üzerine etkisi	119
8.10.	Filmlerin 5 günlük inkübasyon sonucunda başlangıç değerine göre yeni mikotoksin oluşumu üzerine etkisi.....	120
8.11.	Biyobozunurluk analizinde toprakları ve analiz örneklerini içeren biyometre erlenleri.....	121
8.12.	Biyobozunurluk analizinde zamana bağlı CO ₂ üretimi ve hızı	124

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1.	Gıda ambalaj filmlerinin mekanik dayanımları	8
2.2.	Ambalajın geçirgenlik özellikleriyle ilgili ürün reaksiyonları	9
2.3.	Gıda ambalaj filmlerinin bariyer özellikleri	11
3.1.	Plastik malzemelerin mikrobiyal etkiye karşı dayanıklılığını test eden standart yöntemler	53
3.2.	Polimerlerin biyobozunurluğunu test eden yöntemlerin karşılaştırılması	56
3.3.	Biyozunma ve kompostlama ile ilgili ISO, EN ve TS standartları	57
3.4.	Ambalajlama ve kompostlama ile ilgili TS standartları	58
3.5.	Kompostlama ve biyobozunurlukla ilgili ASTM standartları	58
4.1.	Turunçgil kabuklarından pektin ekstraksiyonuna yönelik literatür çalışmaları	62
4.2.	Pektinden biyobozunur film eldesine yönelik literatür çalışmaları	62
4.3.	Doğal killerin katyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilerek organokil haline getirilmesine yönelik literatür çalışmaları	63
4.4.	Nişastanın modifiye edilerek hidrofobik hale getirilmesine yönelik literatür çalışmaları	64
4.5.	Biyobozunur polimerler ve doğal / organo kilden nanokompozit üretimine yönelik literatür çalışmaları	65
5.1.	Kil türlerinde Na-MMT pikinin yeri ve d_{001} değerleri	72
5.2.	Doğal ve modifiye nişastaların DSC analizi sonuçları	77
6.1.	L9 tasarım matrisi	83
6.2.	Belirlenen faktörler ve seviyeleri	86
6.3.	L16 (4^4) ortogonal dizininde deney faktörleri ve seviyelerinin yerleşimi	87
6.4.	L16 (4^4) ortogonal dizininde rassallaştırılmış faktör ve seviyelerinin yerleşimi	87
6.5.	Çekilen filmlerin görüntüleri ve görsel değerlendirmeleri	90
6.6.	Filmlerin nişasta türüne göre sıralanması	92

6.7.	Filmlerin sünme geri kazanım ve oda koşullarında 1 ay bekletme sonuçları.....	93
8.1.	Biyobozunur nanokompozit filmler ve ticari streç filmin sünme geri kazanımı değerleri	107
8.2.	Biyobozunur nanokompozit filmler ve ticari streç filmin oksijen geçirim hızı değerleri.....	109
8.3.	Biyobozunur nanokompozit filmler ve ticari streç filmin su buharı geçirme hızı değerleri.....	110
8.4.	Toprak analizi sonuçları.....	122
8.5.	Biyobozunurluk analizi örneklerinin ampirik formülleri, C içerikleri (%) ve teorik olarak oluşması beklenen CO ₂ (mmol) miktarları	123
8.6.	Biyobozunur nanokompozit filmler ve ticari streç filmin biyobozunurluk oranları	124

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ag:	Gümüş
AFPA:	Aspergillus Parasiticus/Flavus Agar
ASTM:	Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (American Society of Test and Materials)
ATR:	Azaltılmış Toplam Yansıtma (Attenuated Total Reflection)
AYPE:	Alçak Yoğunluklu Polietilen
BOPA:	İki Taraflı Gerdirilmiş Poliamid-Polietilen (Biaxial Oriented Polyamide-Polyethylene)
BOPET:	İki Taraflı Gerdirilmiş Polyester (Biaxial Oriented Polyester,)
BOPP:	İki Taraflı Gerdirilmiş Polipropilen (Biaxial Oriented Propylene)
CA:	Selüloz asetat
CAB:	Selüloz asetat bütirat
CAP:	Selüloz asetat ftalat (Cellulose acetate phthalate)
CAP:	Selüloz asetat propiyonat
CEC:	Katyon değişim kapasitesi (Cation Exchange Capacity)
CMC:	Karboksimetil selüloz
Cu:	Bakır
DIS:	Alman Standartları Enstitüsü
DMA:	Dinamik Mekanik Analizör (Dynamic Mechanic Analyzer)
DN:	Doğal nişasta
DSC:	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (Differential Scanning Calorimetry)
DP:	Dietil ftalat (Diethyl phthalate)
EDXS:	Enerji Saçınımlı X Işınları Spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

EIS:	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EN:	Avrupa Standartları (European Norm)
FDA:	Amerikan Gıda ve İlaç Birliği (U.S. Food and Drug Administration)
FT-IR:	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
GPC:	Jel Geçirgenlik Kromatografi (Gel Permeation Chromatography)
HPC:	Hidroksipropil selüloz
HPLC:	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (High Pressure Liquid Chromatography)
HPMC:	Hidroksipropil metilselüloz
HTAC:	Hexadecyltrimethylammonium chloride
IEC:	Uluslararası Elektroteknik Komisyonu (International Electrotechnical Commission)
ISO:	Uluslararası Standartlar Organizasyonu
MC:	Metil selüloz
MD:	Boyuna gerdirme (Machine Direction)
MIC:	En az inhibe edici konsantrasyonlar (Minimally Inhibitory Concentrations)
MIS:	Polimerdeki antimikrobiyalin test mikroorganizmasının büyümesini tamamen inhibe edici en düşük konsantrasyonu
MMT:	Montmorillonit
MN:	Modifiye edilmiş nişasta
NRRL:	Kuzey Bölgesi Araştırma Laboratuvarı (Northern Regional Research Laboratory)
OMMT:	Organik olarak modifiye edilmiş Na-MMT
OPC:	Oksijen Geçirimsizlik Katsayısı (Oxygen Permeability Coefficient)
OPP:	Tek Yönlü Gerdirilmiş Polipropilen (Oriented Propylene)
OTA:	Okratoksin A
OTR:	Oksijen Geçirim Hızı (Oksijen Transmission Rate)

PCL:	Polikapralakton
PDA:	Potato Dekstroz Agar
PET:	Polietilen tereftalat
PLA:	Polilaktik asit
POM:	Polarize Optik Mikroskobu (Polarized Optical Microscopy)
PP:	Polipropilen
SAXS:	Küçük Açık X Işını Saçılımı (Small Angle X-Ray Scattering)
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
TD:	Enine gerdirme (Transverse Direction)
TEM:	Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy)
TGA:	Termal Gravimetrik Analiz (Thermal Gravimetric Analyzer)
TMDSC:	Sıcaklık Modifiyeli Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry)
WAXS:	Geniş Açık X Işını Saçılımı (Wide Angle X-Ray Scattering)
WVPC:	Su Buharı Geçirimsizlik Katsayısı (Water Vapour Permeability Coefficient)
WVTR:	Su Buharı Geçirim Hızı (Water Vapour Transmission Rate)
WXRD:	Geniş Açıklık X Işınları Difraksiyonu (Wide-angle X-ray diffraction)
XRD:	X Işınları Difraksiyonu (X-ray Differential)
YYPE:	Yüksek Yoğunluklu Polietilen

1. GİRİŞ

Son yıllarda, polimerlerdeki fiziksel ve mekanik gelişmeler plastiklerin diğer malzemelere göre daha geniş bir kullanım alanı bulmasına neden olmuştur. Fakat bu artış, plastik içeren atıkların atmosferik koşullara ve biyobozunurluğa dayanıklılıkları nedeniyle önemli bir çevre sorunu oluşmasına da yol açmıştır.

2008 yılında ülkemizde 495.346 ton plastik ambalaj piyasaya sürülmüş, bunun yaklaşık % 39'u geri kazanılmıştır (Anonim 2011). Geri kazanılan bu kısım şişeler ve kutular gibi hacimli - sert plastik ambalajları kapsamaktadır. Diğer plastik ambalaj grubunu ise hacimsiz-esnek yapıları ile market/alışveriş poşetleri ve gıdaların sarılarak korunmasında kullanılan streç filmler oluşturmaktadır. Market poşetleri genellikle çöp torbası olarak kullanılmakta, evsel atıklarla birlikte kentsel katı atık depolama sahalarına gitmekte ve son zamanlarda oksobiyobozunur olarak piyasaya sürülenlerin dışındakiler uzun yıllar boyunca ortamda bozunmadan kalmaktadır. Gıdaların sarılmasında kullanılan streç filmler ise hacimlerinin çok küçük olması nedeniyle geri dönüşüm için ayrılmamakta, yiyecek atıkları ile beraber çöpe atılmaktadır. Genellikle polietilenden (PE) üretilen bu filmler, gözle görülmeyerek gizli bir şekilde atık depolama sahalarında yiyecek atıkları içerisinde birikmekte ve yıllarca bozunmadan durarak çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Bu durum ise sürdürülebilirlik kapsamında yeşil üretimin prensiplerine uymamaktadır. Yeşil üretim prensipleri gereği ürünler, kullanım ömürlerinde verimli, fakat kullanım ömürleri bitince ayrı bir çaba gerektirmeden doğada kolayca asimile olmalıdırlar. Bu prensip özellikle, kullanım ömrü kısa olan ambalaj filmlerinde petrokimya bazlı polimerler yerine biyopolimerlerin kullanılmasını işaret etmektedir.

Plastik ambalaj atıklarının neden olduğu çevresel problemlerin azaltılması yönündeki gelişmeler, ambalaj sektörünü geleneksel malzemelerin yerine biyobozunur ambalaj alternatiflerinin oluşturulması yönünde çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir. Bu alternatiflerin oluşturulmasında ise karbonhidratlar, proteinler, yağlar ve polisakkaritlerden oluşan doğal biyopolimerlerin kullanılması ön plana çıkmıştır.

Ancak, doğal polimerlerden üretilen biyobozunur malzemelerin kullanımı, su geçirmezliklerinin ve dayanım faktörlerinin düşük olması nedeniyle sınırlı kalmaktadır. Bu durumda doğal polimerlerin, diğer polimerlerle karıştırılması ve/veya inorganik dolgular olan killerle modifiye edilmeleri gereklidir (Mangiacapra ve ark. 2006).

Biyobozunur nanokompozitlerin ambalaj sektöründe kullanımında, bu tezde de uygulandığı gibi, biyobozunurluk ve dayanıklılık dışında ambalajdan, antibakteriyel olma, ürünün raf ömrünü uzatma gibi daha farklı özellikler de beklenmektedir. Bu beklentileri karşılamak için ambalajlara çeşitli özellikler kazandıran çalışmalar yapılmaktadır. Gıdalarda özellikle de güneşte kurutulan gıdalarda bakteri büyümesi dışında mikotoksin oluşumu da gözlenmektedir. Dünya çapında insan sağlığı ve gıda güvenliği açısından büyük tehdit oluşturan mikotoksinler Türkiye’de de ciddi sorunlara yol açmaktadır. Bu açıdan gıda ambalajlarının sadece antibakteriyel değil aynı zamanda gıdalarda meydana gelen mikotoksin oluşumunu da önleyici özellikte olması ambalaj malzemesinde önemli bir özellik olacaktır.

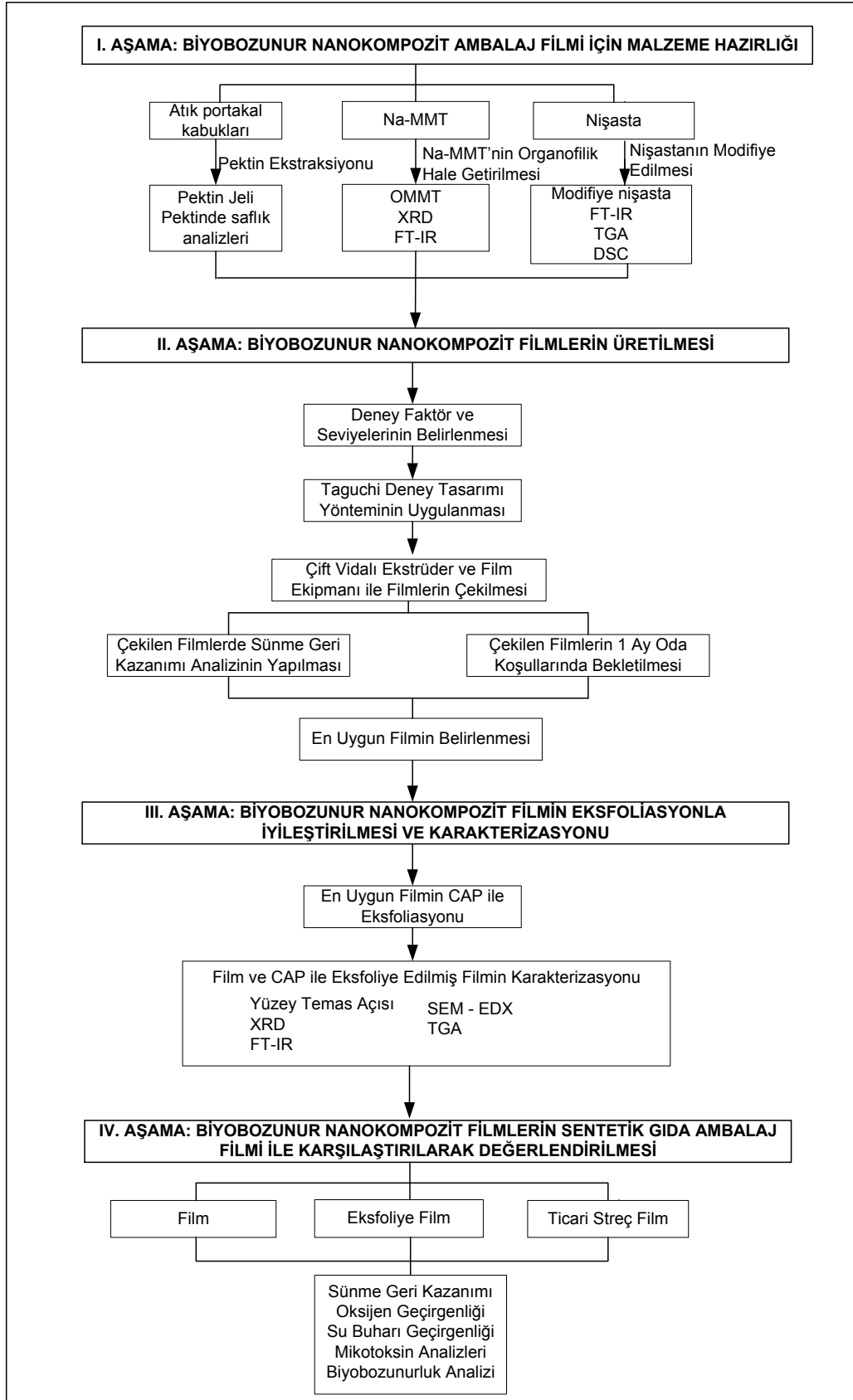
Bu tez çalışmasında sentetik gıda ambalajlarına hem çevresel hem de kalite açısından alternatif oluşturabilmek amacıyla, gıda işleme atıklarından, biyobozunur nanokompozit ambalaj filminin üretilmesi hedeflenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda, Türkiye’de yılda 1.689.921 ton portakal üretildiği, portakal suyu üretim tesislerinde yaklaşık 760.000 ton atık portakal kabuğu oluştuğu belirlenmiş ve oluşan atık portakal kabuklarının bir bölümünün hayvan yemi olarak değerlendirildiği, geri kalan kısmının ise kentsel katı atık depolama tesislerine götürüldüğü görülmüştür. Bu durum özellikle narenciye üretimi yapılan yerleşim yerlerindeki belediyeler için önemli bir sorun oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu tezde, atık portakal kabuklarından pektin üretimi ve bu pektinin biyopolimer olarak biyobozunur nanokompozit üretiminde kullanımı üzerinde durulmuştur. Üretilen pektinin, literatürdeki pektin bazlı biyopolimer çalışmalarında olduğu gibi, toz olarak değil onun yerine bir önceki aşama olan pektin jeli formunda değerlendirilmesinin biyobozunur ambalaj üretimi alanında önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmüştür. Bu katkının aynı zamanda atık

portakal kabuklarının değerlendirilmesi yönüyle de çevresel fayda getireceği muhakkaktır.

Tarımsal atıklarda bulunan ve asidik polisakkaritlerden oluşan bir biyopolimer olan pektinler, meyvelerde ve bazı sebzelerde bulunan beyaz renkli, amorf yapıya sahip kompleks karbonhidrat yapılarıdır. Pektin, meyve suyu ve ayçiçek yağı üretiminin ve şeker imalatının ikincil ürünü olarak ortaya çıkar. Bitki hücre duvarının yapısal bir bileşeni olan pektin, temelinde ramnoz girişleri ile birlikte yan zincirlerde doğal şeker içeren metil ile kısmen esterlenmiş olan poli (α (1→4)) galakturonik asitten oluşur. Pektin suda çözünebilir ve biyobozunur bir yapıya sahiptir (Mangiacapra ve ark. 2006; Fishman ve ark. 2000; Fishman ve ark. 2004; Fishman ve ark. 2006). Turunçgillerin kabuğundaki “albedo” denilen beyaz kısım ve elmanın posası ile kabuğu, ticari pektin üretiminde en yaygın olarak kullanılan hammaddelerdir (Koubala ve ark. 2008; Schiewer ve Patil, 2008). Portakal kabuğunun albedo kısmı ise %50 oranında pektin içermektedir (Fishman ve ark. 2000). Ticari pektin üretimi genel olarak ekstraksiyon tekniklerine dayanmakta, üretilen pektin jeli kurutulmuş pektin haline getirilmektedir. Fakat bu arada yüksek nem içeriği nedeniyle %90'lara yakın kütle kaybı olduğundan pektin üretiminin maliyeti yüksek olmaktadır. Bu nedenle ülkemizde pektin üretimi yapılmamakta, pektin ihtiyacı yurt dışından sağlanmaktadır.

Doğal polimerlerden üretilen biyobozunur malzemelerin üretiminde, dayanım faktörlerinin artırılması amacıyla, killerle modifiye edilmesi ihtiyacı pektin için de geçerlidir. Literatürde, toz haldeki pektinin nişasta ve killerle karıştırılmasıyla biyobozunur nanokompozit üretimine yönelik çalışmalar bulunmaktadır (Coffin ve Fishman 1993; Coffin ve Fishman 1994, Fishman ve ark. 2000, Fishman ve ark. 2004, Mangiacapra ve ark. 2006).

Bu kapsamda bu tez, “Biyobozunur Nanokompozit Film Üretimi için Malzeme Hazırlığı”, “Biyobozunur Nanokompozit Filmlerin Üretilmesi”, “Biyobozunur Nanokompozit Filmin Eksfoliasyonla İyileştirilmesi ve Karakterizasyonu” ve “Biyobozunur Nanokompozit Filmlerin Sentetik Gıda Ambalaj Filmi ile Karşılaştırılarak Değerlendirilmesi” başlıkları altında dört aşamada ele alınmış ve çalışmalar bu yönde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Tez iş akış şeması

Birinci aşamada, biyobozunur nanokompozit filmlerin üretilmesi için öncelikle, atık portakal kabuklarından pektin jeli ekstrakte edilmiştir. Buna paralel olarak doğal nişasta ve Na-MMT'ye ilaveten modifiye nişasta ve organofilik Na-MMT (OMMT) de üretilmiştir. Nişasta hidroksipropilasyonu (farklı oranlarda) takiben çapraz bağlama ile modifiye edilmiştir. Na-MMT ise yine farklı oranlarda Hexadecyltrimethylammonium chloride (HTAC) ile modifiye edilerek organofilik hale getirilmiştir. Bu aşamada malzeme üretiminin yanısıra malzemelerin karakterizasyonu (pektin jelinde saflık analizi; doğal ve modifiye nişastalarda FT-IR, DSC ve TGA analizleri; Na-MMT ve OMMT'lerde XRD ve FT-IR analizleri) da yapılmıştır.

İkinci aşamada ise, biyobozunur nanokompozit filmlerin üretilmesinde film formülasyonlarının hazırlanması için pektin jeli esas olarak alınmıştır. Filmlerin çekilebilirliğini ve özelliklerini etkileyecek faktörler olarak nişasta türü - eklenme oranı ve kil türü - eklenme oranı olmak üzere dört faktör belirlenmiş ve bu faktörlerin her birisi için de dört seviye seçilmiştir. Belirlenmiş olan seviye ve faktörlerle Taguchi Deney Tasarımı uygulanarak deney sayısında azaltma yapılmış ve aynı zamanda malzemedan ve zamandan tasarruf edilmiştir. Bu programa göre oluşturulan on altı adet formülasyon, belirlenen çalışma koşullarında laboratuvar tipi çift vidalı ekstrüder ve film makinası ile film halinde çekilmeye çalışılmıştır. Çekilen filmlerde sünme geri kazanımı analizi yapılmıştır. Aynı zamanda filmlerin 1 ay bekletme sonucunda oda şartlarına dayanımları da incelenmiş ve sünme geri kazanımı analizi sonuçları ile birlikte irdelenerek, sonraki aşamalarda kullanılacak olan en iyi film seçilmiştir.

Üçüncü aşamada ise ikinci aşamada belirlenen filmin suya dayanım özelliğinin iyileştirilmesi için enterik bir kaplama olan selüloz asetat ftalat (Cellulose acetate phthalate, CAP) ile eksfoliasyonu üzerinde durulmuştur. Daha sonra film ve CAP ile eksfoliye edilmiş filmin karakterizasyonu (Yüzey temas açısı, XRD, ATR-FTIR, SEM - EDX ve TGA) yapılmıştır.

Dördüncü aşamada, biyobozunur nanokompozit filmlerin (film ve eksfoliye film) ambalaj filmi olarak değerlendirilebilirliği üzerinde durulmuş, bunun için bu filmlerle birlikte ticari bir streç filmde sünme geri kazanımı, oksijen

ve su buharı geçirgenliği, mikotoksinler üzerine etki ve biyobozunurluk analizleri yapılmıştır.

Bu tez çalışması birçok yönden literatüre farklılık getirmektedir. Öncelikle literatürde pektinden biyobozunur nanokompozit üretimine yönelik çalışmalarda toz pektin kullanımı üzerine durulmuş olup, pektin jeli bazlı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu açıdan atık portakal kabuklarından elde edilen pektin jelinden biyobozunur nanokompozit üretimi üzerine yapılan çalışmanın literatüre bu anlamda bir farklılık getireceği düşünülmektedir.

Çalışmanın bir diğer önemli özelliği ise ilaç tabletlerinin kaplanmasında kullanılan enterik bir kaplama olan CAP'nin biyobozunur ambalaj filmi eksfoliasyonunda kullanılmasıdır. Literatürde CAP'nin ambalajlarda kullanımına yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmada CAP, filmin suya dayanım özelliğinin arttırılması için kullanılmıştır. Fakat, bu maddenin bir diğer önemli özelliği olan antifungal özelliği de çalışmaya çok önemli bir ayrıcalık katmıştır. Bu malzemenin kullanılması sonucunda CAP ile eksfoliye edilmiş biyobozunur nanokompozit film özellikle güneşte kurutulmuş gıdalarda oluşan mikotoksinleri önleyici özellik göstermiştir. Bu nedenle üretilmiş olan ambalaj filmi, alanında bir ilki oluşurmaktadır.

2. GIDA AMBALAJ FİMLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Gıdalar depolama süresince fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik değişime uğrarlar. Gıda ambalaj filmleri, gıdaların hava, ışık, ısı, kimyasal etki, mikroorganizma ve darbe gibi çevresel etkilerden korunmasını sağlayarak raf ömrünü uzatmak için kullanılan birincil ambalaj türüdür. Ayrıca bu filmler, gıdaların ikincil ve üçüncül ambalajlar ile toplu halde taşınmasını da kolaylaştırmaktadır. Gıda ile doğrudan temas halinde olan gıda ambalaj filmleri, saracakları gıdanın türüne göre seçilmektedirler. Bu açıdan mekanik dayanımlarının yanı sıra bariyer özellikleri de doğru ürün seçiminde önemli rol oynamaktadır.

2.1. Gıda Ambalaj Filmleri

Gıda ambalaj filmlerinde genellikle Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE) ve İki Yönlü Gerdirilmiş Polipropilen (Biaxial Oriented Propylene, BOPP) kullanılmaktadır (Savaşçı ve ark. 2008). Film haline getirilebilen diğer plastiklerin çok azı AYPE kadar düşük yoğunlukta bükülebilme kabiliyetine sahiptir. Diğer alternatif plastikler kaydırıcı (lubricant) ilave edildikten sonra AYPE özelliğine eşdeğer hale gelebilmektedir. AYPE'nin bir diğer üstün özelliği de gıda ile temas halinde zararsız olmasıdır. Üretilen filmlerin büyük bölümü ambalaj olarak kullanılır. Endüstriyel bazı ürünler tekstil, gıda ve perakende satılan birçok ürün AYPE filmleri kullanılarak paketlenmekte veya AYPE poşetlerde taşınmaktadır (Ezdeşir ve ark. 2006).

AYPE filmler ekstrüzyonla hazırlanır. Ekstrüder başına düz ince bir kalıp takılarak 200-250°C arasındaki sıcaklıklarda çıkan film çekilerek özel sistemlerde soğutulur. İkinci bir film hazırlama tekniği de, filmin ekstrüderden borsal şekilde çıkarılarak, reaksiyona girmeyen bir gaz yardımı ile şişirilmesi tekniğidir. Bu şekilde elde edilen borsal film, kenarından kesilerek düz film haline getirilebilir veya boru şeklinde rulo yapıp daha sonra kenarları yatıştırılıp poşet yapılabilir. Film uygulamasında ürünün kullanım yerine bağlı olarak optik özellikleri, pusluluk, parlaklık ve yırtılmaya direnç özelliği test edilir (Ezdeşir ve ark. 2006).

Polipropilen (PP) filmler düşük ısıya dayanıklı ve yırtılmaz olup, soğukta dondurulacak ve korunacak gıdaların paketlenmesinde Gerdirilmiş Polipropilen (Oriented Propylene, OPP) ve BOPP imalatında kullanılır. OPP, PP film üretimi sırasında filmin tek yönden çekilerek hazırlanmasıdır. Bu işlemde PP film tek eksende gerilmiş haldedir. Film ısıtıldığı zaman zincirlerin gerilmesi ortadan kalkar, film gerilmenin olduğu yönde kısalır. Bu özellik nedeniyle film kaplanmış bulunduğu cisim daha iyi sarar. BOPP, PP film üretimi sırasında iki yönde de gerilmesidir. İki yönde gerilmiş film ısıtıldığı zaman boyutu azalır ve daha iyi sarma (shrink) özelliği oluşturur (Ezdeşir ve ark. 2006). Çift yönde çekilerek hazırlanan BOPP filmler normal filmlere göre daha az nem geçirdikleri için gıda amaçlı paketlemeler için tercih edilir. Özellikle nem çekici tuz, şeker vb. gıdaların ambalajlanmasında BOPP filmler kullanılır (Ezdeşir ve ark. 2006).

2.2. Gıda Ambalaj Filmlerinin Mekanik Özellikleri

Gıda ambalaj filmlerinin mekanik özellikleri üretici firmalar tarafından kopmada gerilme dayanımı ve kopmada uzama olarak belirtilmiştir. Farklı gıdalar için kullanılan BOPP, Çift Taraflı Gerdirilmiş Poliamid-Polietilen (Biaxial Oriented Polyamide-Polyethylene, BOPA), Çift Taraflı Gerdirilmiş Polyester (Biaxial Oriented Polyester, BOPET) filmlerin mekanik dayanım değerleri Çizelge 2.1’de MD (boyuna, gerdirme yönünde) ve TD (enine, gerdirme yönüne dik) olarak aralıklar şeklinde verilmiştir.

Çizelge 2.1. Gıda ambalaj filmlerinin mekanik dayanımları (http-1)

Ambalaj filmi türü	Kopmada gerilme dayanımı ASTM D 882 (N/mm ²)	Kopmada uzama ASTM D 882 (%)
BOPP filmler	80 -170 (MD) 140-300 (TD)	100-180 (MD) 40-70 (TD)
BOPA filmler	220 (MD) 300 -330 (TD)	140 (MD) 90 (TD)
BOPET	190-240 (MD) 240-260 (TD)	140 (MD) 110-120 (TD)

2.3. Gıda Ambalaj Filmlerinin Bariyer Özellikleri

Ambalajın asıl görevi olan koruma görevini yönlendirebilmek için ambalajlanan ürünü olumsuz etkileyen etmenlerin belirlenmesinde yarar vardır. Bu etmenlerin önem düzeyleri ürünün çeşidine ve özelliklerine göre değişmektedir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Ambalajın geçirgenlik özellikleriyle ilgili ürün reaksiyonları (Üçüncü 2000)

Alma/Gereğinden fazla alma	Geçirgenlik türü	Verme/Eksik olma
Yumuşama / Gevreklik kaybı Topaklanma / akabilirlik (serme) Erime Kristallenme Kimyasal reaksiyonlar Enzimatik reaksiyonlar Mikrobiyolojik reaksiyonlar	Su buharı	Kuruma Sertleşme Ufalanma Yağ emülsiyonlarında su kaybı Derin dondurulmuş ürünlerde don yanığı Sıvılarda konsantrasyon değişiklikleri Mikrobiyolojik reaksiyonlar
Oksidasyon Aerobik mikroorganizma gelişiminin hızlanması Kimyasal reaksiyonlar/ yağ oksidasyonu	Oksijen	Redoks potansiyelinin değişmesi Aerobik mikroorganizma gelişiminin durması / Kusurlu olgunlaşma Ürün dayanıklılığının uzaması Renk kusurları / Et
Mikroorganizma gelişiminin baskılanması Ürün dayanıklılığının uzaması	Karbondioksit	Mikroorganizma gelişiminin kolaylaşması Ürün dayanıklılığının kısılması Ambalajda kısmi gaz basınçlarında değişiklikler
Oksidatif tepkimelerin başlamasını ve hızlanmasını teşvik Protein değişiklikleri Tat kusurları	Işık	
Yabancı kokuları çekme Enzimatik etkileşimlerle ürüne özgü aromada olumsuz değişiklikler	Aroma / Koku	Tipik aromanın kaybı

Polietilen filmler diğer benzeri malzemeler arasında en düşük nem geçirgenliğine sahip olan ambalaj filmleridir. Bu özelliği ve atmosfer şartlarında dayanıklılığı nedeniyle özellikle nem çeken birçok malzemenin ambalajlanmasında vazgeçilmez bir malzemedir. Polietilenin su buharı geçirimi çok az olmasına rağmen oksijen, karbondioksit, kokulu ve aromatik maddeleri oldukça fazla geçirir. Gaz geçirgenliği yoğunluk arttıkça azalır (Ezdeşir ve ark. 2006).

PP ve kopolimerlerinin nem geçirgenliği çok azdır. Gaz geçirgenliği bakımından geçirgen bir malzemedir. Oksijen geçirgenliğini azaltmak için yönlendirme yapılır. Ambalaj amaçlı PP filmlerin şeffaf olması buna karşılık nem, oksijen, koku ve tat gibi bileşenleri geçirmemesi istenmektedir. OPP yağ ve su buharı geçirimsizliği yönünden çok üstündür. Bazı değişikliklerle oksijen, tat ve koku geçirimsizliği de sağlanır.

BOPP film hazırlanmasında üflemeyle şişirilerek film hazırlanması yaygın kullanılan bir tekniktir. Bu prosesde hava üfleme hızı, sıcaklığı ve yönü, oluşan filmin özelliklerini etkiler. Diğer önemli parametreler çıkış orifisi geometrisi ve film sarıcısı ile çıkış ucu arasındaki mesafedir. BOPP filmlerin çekme şartlarına bağlı olarak içlerinde çok küçük gözenekler oluşur. Angström mertebesinde olan bu gözenekler filmin özelliğini etkiler. 1970'li yıllardan itibaren içinde çok küçük gözenekler bulunan filmlerin önemi anlaşılmış ve mikro gözenekler içeren filmler hazırlanmaya çalışılmıştır. Bu tip filmleri hazırlamak için filmin değişik yönlerde çok kontrollü bir biçimde çekilmesi gerekir. Böylece çekilen filmler gazları daha fazla geçirir.

Plastik filmlerin ve lamine malzemelerin su buharı geçirgenliklerinin saptanmasında daha çok gravimetrik bir yöntemden yararlanılmakta ve belli deney koşullarında (sıcaklık, hava nemi düşüşü) 1 m² alandan 24 saatte geçen su buharının gram olarak miktarı belirlenmektedir (Üçüncü 2000).

Gıda maddelerine fiziksel olarak sağlanan ve çeşitli reaksiyonlara neden olabilen su buharının aksine oksijen, gıdalarda kimyasal tepkimelere yol açmakta ve geri dönüşümsüz etkilere neden olmaktadır. Tüm yaşamsal yağ asitleri, A, C ve E vitaminleri ve Argini, Histidin, Lisin ve Methionin gibi bazı aminoasitler, renk maddeleri ve gıda aroma maddeleri, özellikle eterik yağlar oksijene duyarlıdır.

Eğer oksidasyon için yeterli miktarda oksijen gıda maddesinde çözünmüş olarak varsa veya ambalajın tepe boşluğunda bulunuyorsa ya da ambalaj aracılığı ile içeriye nüfuz ediyorsa; ışık enerjisi ve/veya demir, bakır gibi çok değerli metal iyonları ve/veya bazı bitkisel renk maddelerinin de etkisiyle oksidasyon gerçekleşebilir (Üçüncü 2000).

Oksijen, meyve ve sebzelerden elde edilen çeşitli ürünlerde görülen birçok enzimatik ve enzimatik olmayan renk değişimlerinde de rol oynamaktadır. Oksijen etkisiyle gerçekleşen bu renk değişiklikleri, sıcaklık ve ışığın etkisiyle daha da artar (Üçüncü 2000).

PP filmler cast (dökme) veya tek ya da çift yönde gerdirilmiş filmler gibi çeşitlerde türlerde üretilmektedir. OPP filmlerin gaz bariyer özellikleri (oksijen ve karbondioksite karşı) kaplamalar ve çok tabakalı/katlı yapılar kullanılarak arttırılır. Sızdırmazlık ise genellikle kaplama veya polietilen ya da etilen-propilen kopolimerleri ile laminasyon yapılarak sağlanır. OPP filmler gıda aromasının kaybını önleyici özellikte olmasına rağmen bariyer özelliklerini daha da iyileştirmek için bariyer polimerler ve çok katlı yapılar gerekir (Anonim 2008).

Gıda ambalaj filmlerinin bariyer özellikleri olan oksijen ve su buharı geçirgenliği sırasıyla ASTM 3985 ve ASTM E 96'ya göre test edilmektedir. Farklı gıdalar için farklı bariyer özelliği olan filmlerin oksijen geçirgenlik değerleri taze sebze-meyvede maksimum iken, et-et ürünleri ve peynirde en düşük oksijen geçirgenliğine sahip filmler kullanılmaktadır (Çizelge 2.3). Su buharı geçirgenliği açısından taze sebze ve meyvelerin doğal su içerikleri oldukça fazla olduğundan, bu ürünlerin ambalajlanmasında su buharı geçirgenliği çok önem taşımamaktadır. Et ve peynir ürünleri ambalajlaması için uygun filmin su buharı geçirgenliği kurutulmuş gıdalara oranla yüksektir.

Çizelge 2.3. Gıda ambalaj filmlerinin bariyer özellikleri (http-1)

Ambalaj filmi türü	Oksijen geçirgenliği (23°C, % 0 bağıl nem; ASTM D 3985; cm ³ /m ² /24 saat)	Su buharı geçirgenliği (38°C, % 90 bağıl nem, ASTM E 96; g/m ² /24saat)
BOPP	4350 -6200 (taze meyve-sebze) 30 – 90 (kurutulmuş gıdalar)	0,15-0,65 (kurutulmuş gıdalar)

Çizelge 2.3. (devam) Gıda ambalaj filmlerinin bariyer özellikleri (http-1)

Ambalaj filmi türü	Oksijen geçirgenliği (23°C, % 0 bağıl nem; ASTM D 3985; cm ³ /m ² /24 saat)	Su buharı geçirgenliği (38°C, % 90 bağıl nem, ASTM E 96; g/m ² /24saat)
	150-15 (sırasıyla 70 mikron ve 175 mikron için, et ve peynir ambalajlamada)	12 - 3 (sırasıyla 70 mikron ve 175 mikron için, et ve peynir ambalajlamada)
Cast film PAPE	2-1,5 (sırasıyla 115 mikron ve 150 mikron için, et ve peynir ambalajlamada)	4-3 (sırasıyla 115 mikron ve 150 mikron için, et ve peynir ambalajlamada)
	10-3 (sırasıyla 50 mikron ve 80 mikron için, et ve peynir ambalajlamada)	5-4 (sırasıyla 50 mikron ve 80 mikron için, et ve peynir ambalajlamada)

2.4. Gıda Ambalaj Filmlerinin Antimikrobiyal Özellikleri

Gıdaların kaplanması veya sarılmasında kullanılan antimikrobiyal filmlerin geliştirilmesi ve test edilmesi birkaç yıldan bu yana dünya çapında çalışılan bir konu olmuş ve çalışmalar sonucunda farklı antimikrobiyal bileşikler içeren çeşitli filmler üretilmiştir (Doğan 2009).

Antimikrobiyal ambalajlar,

- ambalaj içerisine uçucu antimikrobiyal ajanlar içeren torba veya pedlerin eklenmesiyle,
- uçucu veya uçucu olmayan antimikrobiyal ajanların polimer içerisine doğrudan eklenmesiyle,
- antimikrobisyonların polimer yüzeyine kaplanması veya adsorpsiyonuyla ve
- antimikrobisyonların iyonik veya kovalent bağlarla polimerlere bağlanması ve doğal olarak antimikrobiyal polimerlerin kullanılması ile üretilebilmektedir (Doğan 2009).

Antimikrobisyonlarla birleştirilmiş gıda ambalajlamasında kullanılan plastik filmler polietilen, alçak yoğunluklu polietilen, etilen vinil alkol/lineer alçak yoğunluklu polietilen, polivinil klorür, polivinil alkol, naylon, çift taraflı gerdirilmiş polipropilenden üretilmektedir (Doğan 2009).

Antimikrobiyal katkıları uzun yıllardır başarıyla kullanılmaktadır. Ambalaj filmlerine doğrudan antimikrobiyal katkıların eklenmesiyle, antimikrobiyal

etkinin sağlanması geleneksel bir yöntemdir. Japonya’da gümüş (Ag) ve bakır (Cu) iyonları, dördüncül amonyum tuzları ve doğal bileşikler genellikle güvenli antimikrobiyal ajanlar olarak düşünülmektedir. Gümüş, formu zeolit plastiklere en çok eklenen antibakteriyel ajandır. Ag-zeolitin kullanımının Avrupa’da gıda katkısı olarak kabul edilebilirliği tam olarak kesinleşmemiştir. Yine de AgIONTM ve Zeomic gibi Ag-zeolitleri gıda ile temas için Amerikan Gıda ve İlaç Birliği (U.S. Food Drug Administration, FDA)’den onay almıştır (Perez ve ark. 2006).

Gıdalarda mikrobiyal kirlenme üretim sonrası işlemler nedeniyle öncelikle yüzeyde olmakta bu nedenle güvenliği geliştirmek ve antibakteriyel spreyle bozulmanın geciktirilmesi çalışmaları yapılmaktadır.

Antimikrobiyal ajanlar ambalaj malzemelerinin içine entegre edilebilir ve difüzyonla veya bölünmeyle gıdalara geçebilirler. Difüzyonun ve denge soğurmasının yanısıra bazı antimikrobiyal ambalajlarda kovalent olarak immobilize edilmiş antibiyotikler veya fungusitler ya da amino asitler gibi aktif parçalar kullanılmaktadır. Polimerlere bağlanan antimikrobiyal maddeleri asetik asit, alil izotiyosiyanat, benzoik asit, benzoik anhidrür, kitosan, karvakrol, ojenol, geranyol, linalol, terpinol, timanol, imazalil, laktik asit, laurik asit, nisin, sodyum benzoat, sorbik asit, palmitoleik asit, fenolik bileşikler, potasyum sorbat, propiyonik asit, sorbik asit ve sorbik asit anhidrür oluşturmaktadır. Alil izotiyosiyanat A.B.D.’de kullanım için FDA’dan onaylanmamıştır. Japonya’da ise sadece doğal kaynaklardan ekstrakte edilmiş alil izotiyosiyanat’ın kullanılmasına izin verilmektedir (Perez ve ark. 2006).

2.5. Gıda Ambalaj Filmlerinin Çevresel Özellikleri

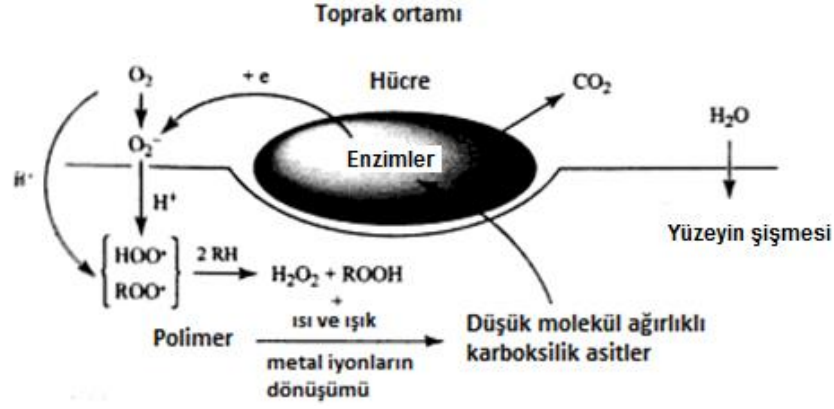
Gıda ambalaj filmleri çoğunlukla polietilen ve polipropilenden imal edilmektedir. Polietilen, etilen (C_2H_4) monomerinin, polipropilen ise propilen (CH_3-OH) monomerinin polimerizasyonu sonucunda üretilmektedir. Her iki polimer de sentetik bir petrol türevi olarak normal çevre koşullarında tam bir bozunma göstermemektedir. Biyobozunmanın olabilmesi için toprak veya kompost ortamında ve belirli koşullarda (aerobik/anaerobik) mikroorganizmaların maddeyi besin olarak kullanabilmesi için maddenin hidrolize uğraması

gerekmektedir. PE ve PP gibi kısa tekrar birimleri içeren sentetik polimerlerde kristallenme yüksektir. Bu durum enzimlerin hidrolize gruplara ulaşamamasına ve tam bozunmanın gerçekleşmemesine neden olur. Uzun tekrar birimleri içeren sentetik polimerlerde kristallenme daha az olduğundan bozunmaları biyobozunur polimerler gibi daha kolaydır. Ayrıca, bir polimerin bozunması için polimer zincirinin enzimin aktif kısmına uyması da gerekir (anahtar-kilit ilişkisi). Enzimatik tepkiler su ortamında gerçekleştiğinden polimerin hidrofilik-hidrofobik yapısı da biyobozunmasını etkiler. Biyobozunmanın olması için polimerde hidrofilik grupların bulunması gerekmektedir (Chandra ve Rustgi 1998). PE ve PP gibi sentetik polimerler büyük oranda hidrofobiktir. PE, mikrobiyal etkiye karşı dayanıklılığı ile çevresel açıdan en problemlidir. Yapılan bir çalışmada, 26 gün boyunca UV ışınına maruz tutulan polietilenin toprakta çürümeye bırakılmasından 10 yıl sonra sadece % 0,5 oranında karbon dioksit (ağırlıkça) açığa çıktığı, bu değer UV ışınına maruziyet olmadan ise % 0,2 seviyesinde olduğu bulunmuştur. Benzer olarak, polietilen bir levhanın 12 yıl boyunca toprakta herhangi bir biyobozunmaya uğramadığı saptanmıştır. Bunlara karşılık bazı çalışmalarda da, polietilenin toprağa bırakıldıktan kısa bir süre sonra kısmi bir biyobozunma gösterdiği belirtilmiştir (Leja ve Lewandowicz 2010).

Biyobozunur polimerler doğada sentetik polimerlere göre kolaylıkla bozunmalarına rağmen onlardan 2,5-10 kez daha maliyetli olup sentetik polimerler kadar dayanıklı değildirler (Ojeda ve ark. 2009). Bu nedenle sentetik polimerlerden ambalaj üretimi yapan firmalar ve polimer bilimcileri plastik ürünleri biyobozunur hale getirme yönünde çalışmalar yapmaktadırlar.

Biyobozunma, hidrobiyobozunma ve oksobiyoobozunma olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Hidrobiyobozunma nişasta ve selüloz gibi hidroliz olabilen doğal polimerlerde, oksobiyoobozunma ise kauçuk ve lignin gibi doğal polimerlerde ön plana çıkmaktadır. Lignin normalde peroksidasyonu başlatacak enzimlerin varlığına ihtiyaç duyar. Ligninin bozunması temel alınarak poliolefinlere proksidant maddeler eklenerek doğal kauçuk ve saman, odun yongası ve ağaç kabukları gibi lignoselülozik malzemeler ile aynı şekilde biyobozunmaya uğrayan oksobiyoobozunur ürünler üretilmektedir. Böylece normal çevre koşullarında hidrolize uğramayan sentetik hidrokarbon polimerleri metal katalizli termal

peroksidasyon işleminden geçtikten sonra çeşitli termofilik mikroorganizmaların, özellikle de lignini parçalayan organizmaların varlığında biyobozunur olmaktadır (Şekil 2.1) (Bonhomme ve ark. 2003).



Şekil 2.1. Poliolefin biyoasimilasyonunun modeli (Scott 2003)

Pro-oksidantlar poliolefinlerin oksidasyonunu katalizleyen ve moleküler ağırlığını düşürerek biyobozunurluğunu sağlayan geçiş metal iyon kompleks antioksidanlarıdır (Reddy ve ark. 2009). Pro-oksidant katkıları düşük konsantrasyonlarda (tipik olarak ağırlıkça % 1-5) mekanik ve optik özelliklerini değiştirmeyecek şekilde geleneksel polimer reçine formülasyonuna eklenmektedir. Pro-oksidant katkıları kobalt, manganez, demir bileşikleri ve aynı zamanda çoklu doymamış moleküller tarafından oluşturulan maddeler oluşturmaktadır (Ojeda ve ark. 2009). Işığın da etkisiyle antioksidantların enzimlerce harcanmasından sonra poliolefinlerde 5 ay içinde % 20 ile % 90 arasında bir kütle kaybı oluşur. Perokside olmuş poliolefinlerin biyobozunma mekanizması reaktif oksijen türleri (hidrojen peroksit, süperoksit, vb.) ile başlatılan geleneksel bir serbest radikal zincir reaksiyonudur. Bu şekilde biyobozunma, biyotik çevrede katkı maddeleri ısı ve ışıkla tükenir tükenmez polimer yüzeyinden başlar (Scott 2003).

Polietilen, polipropilen, polistren ve diğer polimerlere pro-oksidantların eklenmesiyle oluşan oksobiyobozunur malzemeler, toplam maliyeti % 10-20 dolaylarında arttırmaktadır. Bu oksobiyobozunur malzemeler, gıda ambalaj filmlerinde kullanılabildikleri gibi market torbalarında ve çöp poşetlerinde de kullanılmaktadır (Ojeda ve ark. 2009).

3. BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİTLER

Petrokimya bazlı sentetik polimerlerin neden olduğu çevresel problemler, bu polimerlerin yerini tutabilecek karbonhidrat, polisakkarit ve protein bazlı biyopolimerlerin geliştirilmesini gündeme getirmiştir. Biyopolimerlerin polietilen veya polipropilen gibi ticari polimerlerdeki özelliklere sahip olması için fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, biyopolimer ve tabakalı silikatların (kil) birlikte kullanıldığı biyobozunur nanokompozitler oluşturulmuş ve bu şekilde kompozit oluşturmanın termal dayanım, mekanik özellikler ve bariyer özellikleri gibi nitelikleri geliştirmek için iyi bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Dursun ve ark. 2010).

3.1. Biyopolimerler

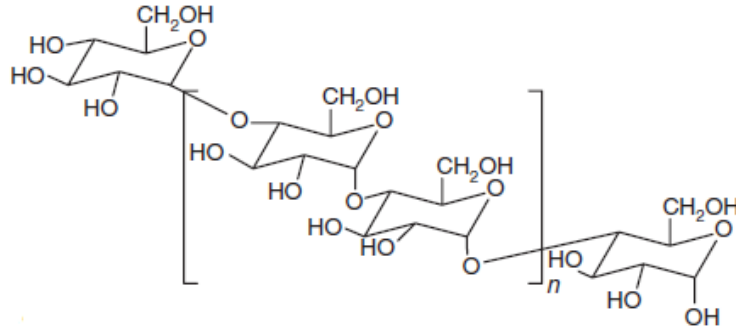
Biyobozunur nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan biyopolimerleri ağırlıklı olarak nişasta, selüloz, polilaktik asit (PLA), pektin ve proteinler oluşturmaktadır.

3.1.1. Nişasta

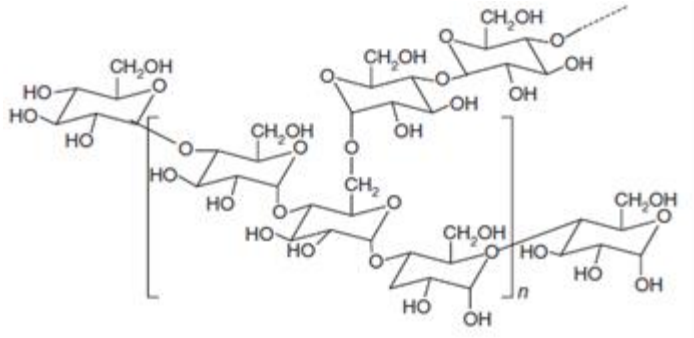
Nişasta, petrokimyasal bazlı, biyolojik olarak parçalanmayan plastik materyallerin yerine geçmek için çevre dostu ambalajlama materyallerinin geliştirilmesinde oldukça yaygın şekilde kullanılan doğal biyopolimerlerdendir. Kendi doğası gereği biyobozunur, yenilenebilir ve düşük fiyatlı bir malzeme olan nişasta, gıda veya gıda olmayan ürünlerin ambalajlama uygulamalarında yüksek bir potansiyele sahiptir. Ancak, su bariyer özelliğinin olmaması ve yüksek intermoleküler güçlerin neden olduğu film parlaklığı gibi zayıf mekaniksel özellikleri nedeniyle uygulama alanları sınırlıdır (Dursun ve ark. 2010).

Nişasta bitkinin endosperm, kök, yaprak ve meyve gibi farklı kısımlarında bulunup, soğuk suda çözünür, semi kristalin granülleri formunda depolanır. Doğal nişasta amiloz ve amilopektin olmak üzere iki ana makromoleküler bileşenden oluşur. Bu doğal polimerlerin monomer birimleri (1→4) ve (1→6)

bağlarıyla bağlanmış α -D-glukopiranosil birimlerinden oluşur. Amilaz ağırlıklı olarak α -(1 \rightarrow 4)-D-glukopiranosil doğrusal makromoleküldür. Amilopektin ise çoğunlukla α -(1 \rightarrow 4)-D-glukopiranoz birimleri ile yaklaşık 20 birim ara ile bağlanmış α -(1 \rightarrow 6)-bağlarının oluşturduğu yüksek dallanmalı ve yüksek molekül ağırlıklı bir makromoleküldür (Şekil 3.1a ve b) (Carvalho 2008).



(a)



(b)

Şekil 3.1. Nişastanın yapısı (a) amilaz (b) amilopektin yapıları (Carvalho 2008)

Nişasta, yüksek sıcaklıklarda (90°C-180°C) plastikleştiricilerin varlığında kolayca erimekte ve böylece sentetik polimerlere uygulanan ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi polimer işleme yöntemleri ile işlenebilen düşük mekaniksel dirençli, oksijen ve neme karşı zayıf korumalı termoplastik nişasta haline gelmektedir (Guilbert ve Gontard 2005; Dursun ve ark. 2010). Saf termoplastik nişastanın suya direncini ve mekaniksel özelliklerini geliştirmek için kompozitlerin biyobozunurluğuna müdahale etmeden nano boyuttaki minerallerle

nişastanın güçlendirilmesi ve/veya fiziksel/kimyasal olarak modifiye edilmesi gerekmektedir. Kimyasal modifikasyonlar aynı zamanda nişastanın film yapma özelliklerini de geliştirir (Dursun ve ark. 2010; Guilbert ve Gontard 2005; Chi ve Solarek 2009).

Uygulama alanına bağlı olarak, kimyasal ve/veya fiziksel modifikasyon için uygun nişasta seçiminde rol oynayan özelliklerin başında kolay bulunabilme ve maliyet gelmektedir. Normal mısır, mumsu mısır (waxy maize), yüksek amilazlı mısır, tapyoka ve buğday nişastası en kolay bulunabilen nişasta türleri olup, modifikasyon için mumsu mısır nişastası gibi amilopektin nişasta kullanılması istenilen dayanım özelliklerinin sağlanması açısından etkili olmaktadır (Chiu ve Solarek 2009).

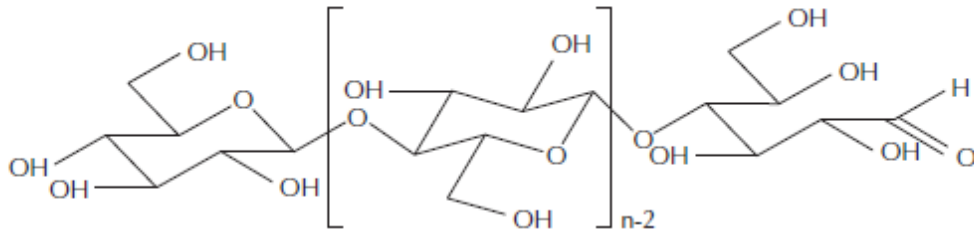
Nişastanın kimyasal modifikasyonu, nişasta polimerini oluşturan α -D-glukopiranosil birimleri üzerindeki hidroksil gruplarının esterleşmesini, eterleşmesini veya oksidasyonunu içerir. Ticari türlerin çoğu kontrollü alkalinite (esterleşme için pH 7-9, eterleşme için pH 11-12) ve sıcaklıkta (tipik olarak $<60^{\circ}\text{C}$), sulu nişasta bulamacına organik reaktiflerin eklenmesiyle üretilir. Reaksiyon sırasında çoğunlukla nişasta granüllerinin şişmesini kısıtlamak için sodyum sülfat veya sodyum klorür de ilave edilir. Nişasta bulamacının tipik olarak hidroklorik asit veya sülfürik asit ile nötralizasyonunu takiben süzülen kekin suyla yıkanması, kurutulması ve toz haline getirilmesi, prosesin diğer aşamalarıdır. Propilenoksit ile eterleşme yoluyla hazırlanan hidroksipropillenmiş (hydroxypropylated) nişastalar ve asetik anhidrür ile esterleşme yoluyla hazırlanan nişasta asetatları, gıda uygulamasında en çok kullanılan modifiye nişasta türleridir. Modifikasyon işleminde etilenoksit ile hidroksietilasyon da yapılabilir fakat bu modifikasyona gıda uygulamalarında izin verilememektedir. Hidroksipropilasyon düşük sıcaklıklarda dayanım açısından asetilasyona göre daha etkilidir (Chiu ve Solarek 2009). Hidroksipropile edilmiş nişastalar film oluşturma özellikleri nedeniyle biyopolimerlerden film üretiminde de sıklıkla tercih edilmektedir (Vorweg ve ark. 2004; Jansson ve Järnström 2005; Tharanathan 2005; Kvien ve ark. 2007). Hidroksipropile nişasta ile üretilen ürünler doğal nişastaya göre uzun raf ömrü sağlama, düşük sıcaklıklara dayanım ve retrogasyona direnç açısından üstünlük sağlamaktadırlar (Perera ve Hoover 1999; Kim 2003; Cui ve ark. 2005).

Hidroksipropile nişastalar yüksek sıcaklık, pH ve mekanik kesmede (shear) viskozite dayanımının artırılması ve istenilen yapının oluşturulması için genellikle çapraz bağlanmaktadır (Cui ve ark. 2005).

3.1.2. Selüloz

Günümüzde $1,5 \times 10^{12}$ ton yıllık üretimiyle dünyada en çok bulunan biyopolimer olan selüloz, kağıt, kimyasal ve diğer endüstriyel ürünlerin üretiminde oldukça yoğun olarak kullanılmaktadır (Liu ve Sun 2010).

Selüloz β -1,4-glikozidik bağlarla bağlanmış D-glukopiranoz birimlerinden oluşan doğrusal bir homopolimerdir. Selülozun formülü $C_{60}H_{10n+2}O_{5n+1}$ şeklinde olup burada “n” glikozun polimerleşme derecesini göstermektedir. Selülozun kimyasal yapısı Şekil 3.2’de gösterilmiştir (Liu ve Sun 2010).



Şekil 3.2. Selülozun kimyasal yapısı

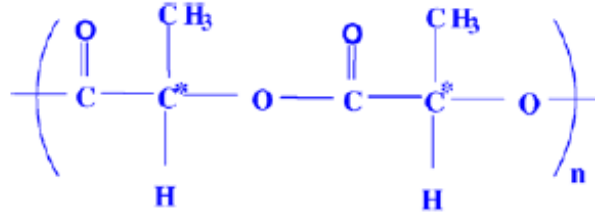
Lignoselülozik bitkilerde hücre duvarının ana bileşenini oluşturan selülozun içeriği, bitkinin türüne, büyüdüğü çevreye, durumuna ve yaşına bağlıdır. Genel olarak lignoselülozik bitkilerde selüloz içeriği kuru bazda %23-53 olup, neredeyse saf fiber selülozdan oluşan pamuğun içerdiğinden azdır (Liu ve Sun 2010).

Selüloz, yenilenebilir ve biyobozunur olduğu için biyoambalaj materyallerinin üretiminde kullanılmak için yüksek bir potansiyele sahiptir. Doğal olarak, çok yüksek derecede kristalin olduğundan, yüksek molekül ağırlıklı bir polimerdir. Eritilemez olduğundan daha işlenebilir hale getirmek için türevlerine dönüştürülür. Bu tür türevler metil selüloz (MC), karboksimetil selüloz (CMC),

hidroksipropil selüloz (HPC), hidroksipropil metilselüloz (HPMC) gibi selüloz eterlerini ve selüloz asetat (CA), selüloz asetat propiyonat (CAP), selüloz asetat bütirat (CAB) gibi selüloz esterlerini içermektedir. Selüloz eterlerin arasında, HPC gerçek termoplastik reçinesidir ve bu yüzden erimiş durumda elde edilen filmler ekstrüderde işlenebilir. Selüloz asetat ise günümüzde fiberlerden filmlere ve enjeksiyon kalıplamaya kadar yüksek hacim uygulamalarında kullanılabilir. Son yıllarda selüloz asetat filmlerinin mekanik ve termal özelliklerinin ve geçirgenliğinin iyileştirmesi nedeniyle selülozik materyallere sahip nanokompozitlerin geliştirilmesine olan ilgi artmıştır (Dursun ve ark. 2010).

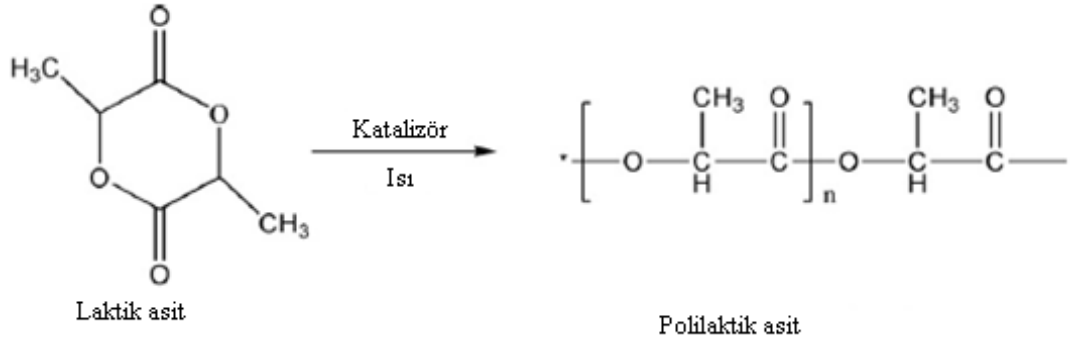
3.1.3. Polilaktik asit (PLA)

PLA doğrusal bir alifatik polyesterdir. PLA'nın moleküler yapısı şematik olarak Şekil 3.3'de verilmiştir (Ray ve Bousmina 2005).



Şekil 3.3. PLA'nın moleküler yapısı

PLA, monomeri doğal kaynaklardan türetilen laktik asit olan sentetik bir biyobozunur polimerdir. Laktik asit mısır, şeker kamışı, patates ve diğer biyoküteller gibi karbonhidratların bakteriyel fermentasyonu ile üretilir. Yüksek molekül ağırlıklı PLA laktik asitin doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu, azotropik susuzlaştırma kondenzasyonu ve halka açılma polimerizasyonu olmak üzere üç yöntemle üretilmektedir. Bunlardan sonuncusu ve en çok kullanılan halka açılımı polimerizasyonunun patenti Cargill şirketi tarafından 1992 yılında alınmıştır (Şekil 3.4). Doğrudan polimerizasyon yöntemi, en ucuz yöntem olmasına rağmen bu yöntemde reaksiyondan suyun tamamıyla giderilmesi çok zor olduğundan sadece düşük molekül ağırlıklı PLA üretilebilmektedir (Jiang ve Zang 2011).

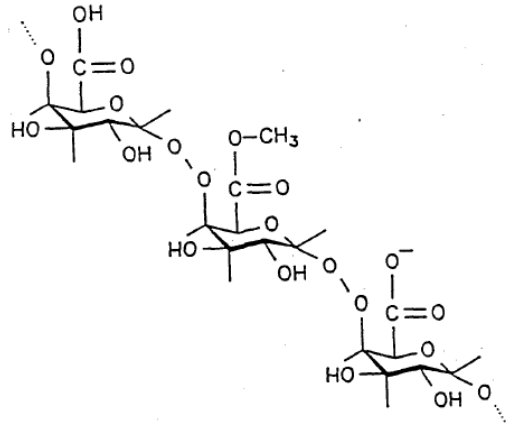


Şekil 3.4. PLA sentezi

PLA, biyoyumluluğu ve biyobozunurluğu iyi olan ve sentetik polimerlerde kullanılan işleme yöntemleri ile işlenebilen termoplastik bir polimerdir. PLA'nın berraklığı biyobozunur ambalajlama uygulamalarında kullanılmasına olanak tanımakta, bunun dışında market poşetleri, atık-kompostlama torbaları, filmler ve pestisit ve herbisitlerin kontrollü salınım malzemelerinde kullanım alanı bulmaktadır (Jiang ve Zang 2011; Chang ve ark. 2003). PLA, diğer biyobozunur polimerlere göre daha yüksek maliyete sahiptir.

3.1.4. Pektin

Tarımsal atıklarda bulunan ve asidik polisakkaritlerden oluşan bir biyopolimer olan pektinler, meyvelerde ve bazı sebzelerde bulunan beyaz renkli, amorf yapıya sahip karmaşık karbonhidrat yapılarıdır. Pektin, meyve suyu ve ayçiçek yağı üretiminin ve şeker imalatının ikincil ürünü olarak ortaya çıkar. Bitki hücre duvarının yapısal bir bileşeni olan pektin, temelinde ramnoz girişleri ile birlikte yan zincirlerde doğal şeker içeren metil ile kısmen esterlenmiş olan poli (α (1→4)) galakturonik asitten oluşur. Pektinin yapısı Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Pektin suda çözünebilir ve biyobozunur bir yapıya sahiptir (Mangiacapra ve ark. 2006; Fishman ve ark. 2000; Fishman ve ark. 2004; Fishman ve ark. 2006). Turunçgillerin kabuğundaki "albedo" denilen beyaz kısım ve elmanın posası ile kabuğu ticari pektin üretiminde en yaygın olarak kullanılan hammaddelerdir (Koubala ve ark. 2008; Schiewer ve Patil 2008).



Şekil 3.5. Pektin molekülünün yapısı (Thakur ve ark. 1997)

3.1.5. Proteinler

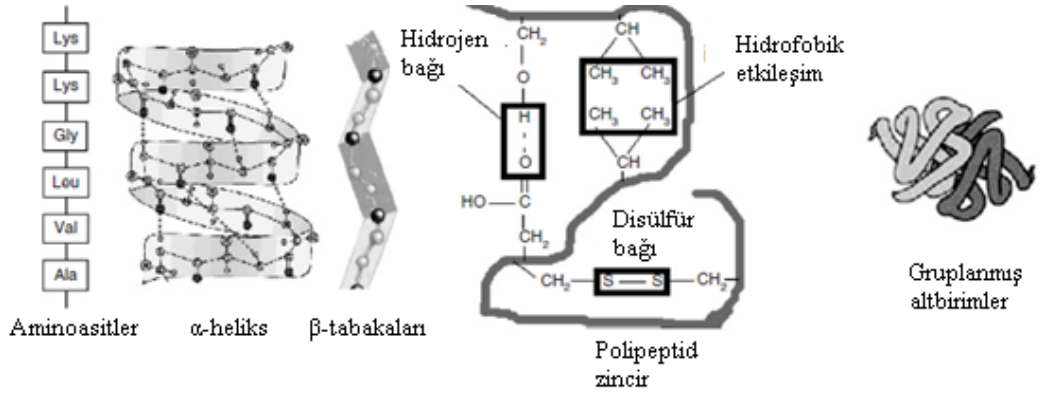
Proteinler son yıllarda genetik mühendisliği, çevreye dost ürünler, yenilenebilir kaynaklara dayanan yeni nesil kompozit malzemeler alanlarında ön plana çıkan doğal, yenilenebilir ve biyobozunur polimerlerdir (Zhang ve Zeng 2008).

Protein terimi, Yunanca'dan gelmektedir. Proteinler, doğal polimerler olduklarından hayvanlar, bitkiler ve bakteriler tarafından üretilen yenilenebilir kaynaklardır. Soya proteini, zein ve buğday proteini bitkisel proteinleri; kazein, kolojen proteini ve ipek fiberi hayvansal proteinleri; laktat dehidrogenas, kimotripsin ve fumaraz ise başlıca bakteriyel proteinleri oluşturmaktadır. Biyobozunur polimer üretiminde birçok protein ilgi görmüş fakat endüstriyel bazda karşılaşılan zorluklar ve yüksek üretim maliyetleri nedeniyle bunlardan birkaçı uygulamaya dönüştürülmüştür (Zhang ve Zeng 2008).

Proteinlerden yapılan yenilebilir filmler en ilgi çekici filmlerdir. Bunun birinci nedeni; besin değerini artırması, ikincisi; lipid ve polisakkarit filmlerle karşılaştırıldığında etkileyici gaz bariyeri özelliklerine sahip olmasıdır. Örneğin; soya proteini bazlı filmlerin oksijen geçirgenliği (eğer nemli değilse) alçak yoğunluklu polietilen, metilselüloz, nişasta ve pektine göre sırasıyla 500, 260, 540 ve 670 kez daha düşüktür. Diğer taraftan, proteinler daha geniş fonksiyonel özelliklere (özellikle yüksek intermoleküler bağlanma potansiyeli barındıran

spesifik yapı) sahip oldukları için, mekanik özellikleri de polisakkarit ve yağ bazlı filmlere göre daha iyidir. Ayrıca, kazein, süt proteinleri ve mısır zeini gibi proteinler bol miktarda buldukları, ucuz ve kolayca elde edildikleri için yenilebilir filmlerin formülasyonunda nem bariyeri olarak da kullanılırlar. Bu yüzden yenilebilir filmlere, özellikle protein filmlerine, nanokil ilavesiyle özelliklerinin geliştirildiği bilinmektedir (Dursun ve ark. 2010).

Proteinler, üç boyutlu yapıda 20 farklı aminoasit içeren doğal makromoleküllerdir. Protein yapısı birincil yapı (amino asit dizisi), ikincil yapı (adaptasyon), üçüncül yapı (polipeptid zincirinin katlanması) ve dördüncül yapı (çoklu polipeptid zincirlerinin birleşimleri) olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır (Şekil 3.6) (Zhang ve Zeng 2008).



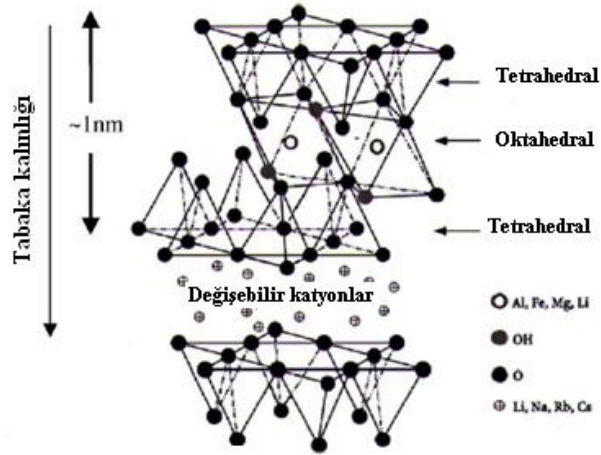
Şekil 3.6. Protein yapısının aşamaları (Zhang ve Zeng 2008).

3.2. Killer

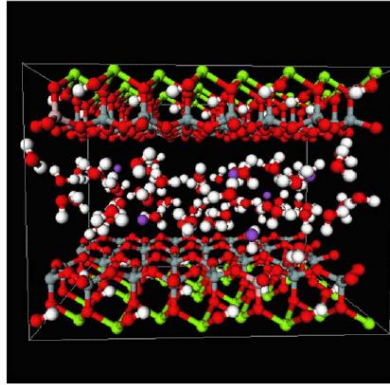
Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında en çok 2:1 tabakalı veya filossilikat grubuna giren tabakalı silikatlar tercih edilmektedir (Bir oktahedral tabaka bir tetrahedral tabakaya bağlandığında 1:1 killeri, iki tetrahedral tabaka bir oktahedral tabakaya bağlandığında 2:1 killeri oluşur (Hussain ve ark. 2006). Bu tabakalı silikatların kristal yapıları kenarları paylaşan oktahedral alüminyum veya magnezyum hidroksit yapılarına birleşmiş tetrahedral olarak yerleşmiş iki silikon atomundan oluşmaktadır. Tabaka kalınlığı 1 nm (10Å) dolaylarında olup tabakaların yanal boyutları tabakalı silikatın özelliğine bağlı olarak 30 nm'den

birkaç mikron veya daha büyük değerlere kadar değişebilmektedir. Galeri de denilen tabaka yığınları arasında Van der Waals bağları yer almaktadır.

Montmorillonit (MMT), hektorit ve saponit en çok kullanılan tabakalı silikatlardır (Ray ve Bousmina 2005). Bunlar arasında da MMT yüksek yüzey alanı ve reaktivitesi nedeniyle polimerlerde en çok uygulama alanı bulunan tabakalı silikat türüdür (Hussain ve ark. 2006). Tabakalı silikatlar tetrahedral yer değiştirmiş ve oktahedral yer değiştirmiş olmak üzere iki yapıya sahiptirler. Tetrahedral yer değiştirmiş tabakalı silikatta, silikatın yüzeyinde negatif yükler yer aldığından, oktahedral yer değiştirmiş yapılara göre polimer matrislerle daha kolay etkileşirler. Tabakalı silikatların yapıları ve MMT'nin yapısının üç boyutlu şekli sırasıyla Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir (Ray ve Bousmina 2005).

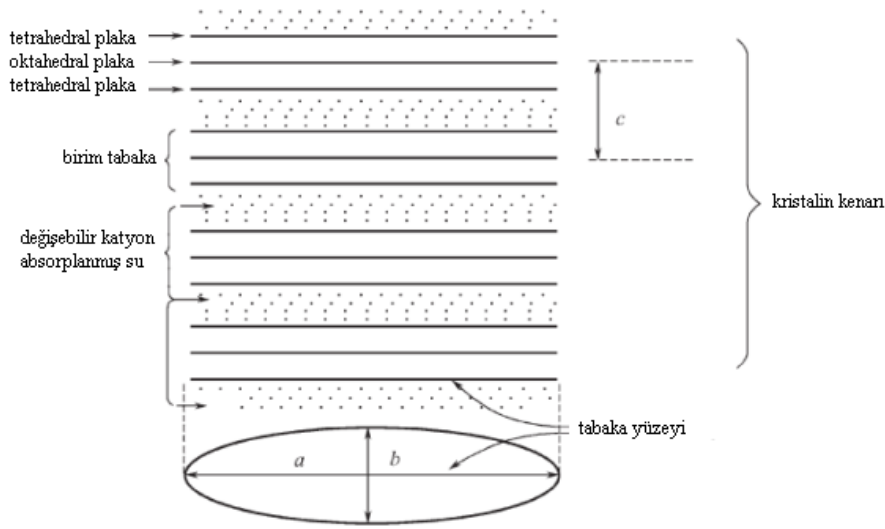


Şekil 3.7. Tabakalı silikatın yapısı



Şekil 3.8. Montmorillonit yapısının üç boyutlu şekli

MMT bir pirofilit türevidir. Pirofilitin formülü $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_2$ 'dir. Pirofilit, birbirine kaynaşmış iki tetrahedral silika tabakasının arasına aldığı kenarlarda alüminyumun bulunduğu oktahedral tabakadan oluşur. Tetrahedral tabakanın üstte bulunan oksijen atomlarının hepsi oktahedral tabaka ile paylaşılır. Bu tür tabakalar plaka içerisinde a ve b eksenlerinde sürekli genişleyerek ve c ekseninde üst üste gelerek kristal yapının tümünü oluştururlar (Şekil 3.9) (Ke ve Stroeve 2005).



Şekil 3.9. 2:1 tabakalı kilin şematik gösterimi (Ke ve Stroeve 2005).

MMT'nin ve pirofilitin kristal yapısındaki farklılık, izomorfik yer değiştirme nedeniyle ilk kısmın değişen tabaka yüklerine sahip olmasına karşın, son kısmın doğal olmasından kaynaklanmaktadır. İzomorfik yer değiştirme, kristal yapıdaki bazı atomlar, farklı yükteki diğer atomlarla kristal yapının şeklinde bir değişikliğe neden olmadan yer değiştirdiğinde oluşmaktadır. Örneğin, oktahedral örgüde Al^{+3} Mg^{+2} ile izomorfik yer değiştirdiğinde genellikle çözültiden adsorbe edilen katyonlarla dengelenen - 1 yükü oluşturulur. İzomorfik yer değiştirme oktahedral ve tetrahedral örgülerin ikisinde de yer alabilir. Örneğin tetrahedral tabakalardaki Si^{+4} 'ün bir kısmı Al^{+3} ile, oktahedral tabakalardaki Al^{+3} 'ün bir kısmı Mg^{+2} , Fe^{+2} veya Zn^{+2} ile yer değiştirebilir. Oktahedral tabakalardaki Al^{+3} 'ün dörtte biri ve tetrahedral tabakalardaki Si^{+4} 'ün sekizde biri sırasıyla, Mg^{+2} ve Al^{+3} ile yer değiştirebilir ve böyle bir MMT'nin kimyasal

formülü $(Al_{3,34}Mg_{0,66})(Si_{7,0}Al_{1,0})O_{20}(OH)_4$ şeklinde olur (Ke ve Stroeve 2005; Paul ve Robeson 2008).

MMT'nin son tabakalarının üst ve alttaki tüm konumları tamamıyla oksijen atomları ile bağlanmıştır. Bu tabakalar nispeten zayıf moleküller arası kuvvetler tarafından bir arada tutulurlar. Bunun sonucu olarak, su molekülleri kolaylıkla tabakalar arası bölgeye geçebilir ve örgünün genişlemesine neden olabilir. Metaller arasındaki izomorfik yer değiştirme sayesinde, negatif yüklü MMT, kendisinin elektriksel yüküne eşit miktardaki katyonu adsorplayabilir. Su ile karıştırılmış katyonlar, tabakalar arası bölgeye girerek bitişik tabakalar arasındaki mesafeyi arttırlar. Bu şekilde, MMT genişleyebilen ve kolloidal aktiviteye sahip bir kil olmaktadır. MMT 750-800 m²/g gibi oldukça büyük bir spesifik yüzey alanına sahip olup, tabakaların iç ve dış yüzeyini içeren tüm yüzey hidratlanabilmekte ve buralarda değişim reaksiyonları oluşabilmektedir (Hussain ve ark. 2006; Ke ve Stroeve 2005).

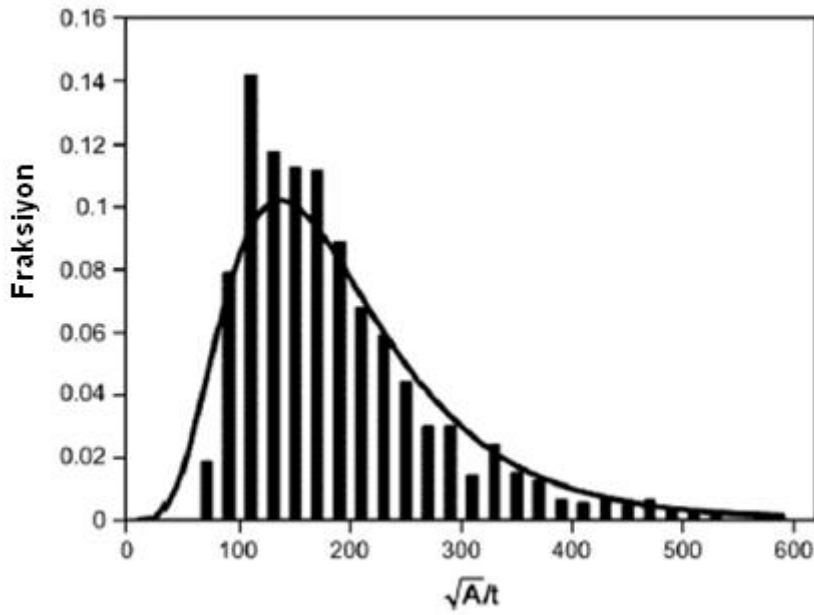
MMT'nin genişleme derecesi değişebilir katyonların varlığı ile saptanabilir. Adsorplanmış iyonların çoğunu sodyum iyonlarının oluşturduğu (Na-MMT diye adlandırılır) MMT'nin genişleme basıncı çok yüksek olup, kristalin eksfoliasyonuna ve küçük tanecikler veya tek tabakalar halinde dağılmasına olanak tanır. Ca⁺², Mg⁺² ve amonyum, değişebilen baskın katyonlar olduklarında dağılma derecesi nispeten düşük, tanecik boyutu ise nispeten büyüktür (Ke ve Stroeve 2005).

Tabakalı silikat örneğinde, saf kil 2θ'sı 7,0'da olan bir pik verir. MMT'nin difraksiyon pikine bağlı olarak, farklı sıcaklıklarda, tabakalar arasındaki mesafe değişimini belirlemek için X-ray pikleri hesaplanır. Saf kilin 001 difraksiyonundaki karakteristik pikinin tabakalar arası boşluğu d₀₀₁ olarak açıklanır ve Bragg eşitliğinden hesaplanır (Ke ve Stroeve 2005).

$$\lambda = 2 d_{001} \sin\theta \quad (3.1)$$

Burada λ , X-ray ışınlarının dalga boyunu, d₀₀₁ (001) kristal yüzünün tabakalar arası boşluğunu ve θ difraksiyon açısının yarısını göstermektedir (Ke ve Stroeve 2005).

Tamamıyla kuru montmorillonitin X-ray'de tabakalar arası boşluğu 0,96 nm iken plakanın kendi kalınlığı 0,94 nm'dir. Sodyum daha büyük bir organik yüzey aktif madde ile yer değiştirdiğinde, galeri genişler ve tabakalar arası boşluk artar. Montmorillonit plakalarının kalınlığı iyi tanımlanmış kristallografik boyutlarda olmasına rağmen plakaların yanal boyutları böyle değildir. Yanal boyutlar plakaların onları oluşturan jeolojik prosesdeki çözeltiden nasıl elde edildiğine bağlıdır. Plakalar üniform olmadıkları ve düzenli bir yanal boyuta veya şekle sahip olmadıklarından, Paul ve Robeson (2008) tarafından yapılan bir çalışmada plaka alanı A ölçülmüş ve karekökü kalınlığa (t) oranlanarak en-boy oranı hesaplanmıştır. Bu çalışmada bulunan en-boy oranlarının dağılımı Şekil 3.10'da verilmiştir (Paul ve Robeson 2008). Pratikte, yüksek koparma ve büyük teğetsel gerilimdeki karıştırma işlemi ile kil plakalarının kırılması en-boy oranının 30-300 arasında olmasını sağlar (Hussain ve ark. 2006).



Şekil 3.10. Doğal sodyum montmorillonit tabakalarının en boy oran dağılımı (Paul ve Robeson 2008).

3.2.1. Organik olarak modifiye edilmiş killer

Tabakalı silikatın biyobozunur polimer matrisi ile karışabilir olması için normalde hidrofilik olan silikat yüzeyinin birçok biyobozunur polimerde interkalasyonunu sağlayan organofilik yapıya çevrilmesi gerekir. Genel olarak, bu işlem birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonlarını içeren katyonik yüzey aktif maddeler ile iyon değişim reaksiyonları ile yapılır. Organosilikatlardaki alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları inorganik ev sahibinin yüzey enerjisini düşürerek polimer matrisinin ıslatma özelliklerini geliştirir ve bunun sonucu olarak da tabakalar arası boşluk artar. Buna ilaveten, alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları polimer matrisi ile tepkimeye girecek fonksiyonel gruplar oluşturabilir veya bazı durumlarda inorganik ve polimer matrisi arasında adhezyonu artırarak monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilirler (Ray ve Bousmina 2005).

MMT'nin değerlendirilmesi için genel kalite indeksleri MMT'nin bağlı içeriğiyle ilgili olan mavi adsorpsiyon miktarı ve MMT'nin reaksiyon özellikleri ile ilgili olan katyon değişim kapasitesidir (CEC) (Ke ve Stroeve 2005). MMT ile organik bir madde tepkimeye girdiğinde, iyon-değişimi ve hidrofobik bağlanma olmak üzere iki tür adsorpsiyon oluşur: Organik katyon reaktifinin dozu MMT'nin CEC değerine eşit veya daha küçükse tüm organik katyonlar iyon değişimi ile MMT tarafından adsorbe edilirler ve bu iyonlar yüksek konsantrasyonlardaki kuvvetli tuz çözeltileri hariç dışarı çıkmaya zorlanmazlar. Organik katyonların miktarı MMT'nin CEC'sinden büyükse MMT'nin tabakaları arasında hali hazırda bulunanlar hidrofobik bağlarla çözeltideki organik bileşenleri daha çok adsorplarlar. Benzer olarak, organo-kil veya organo-MMT'nin pratik hazırlığında, organik katyon miktarı MMT'nin CEC değerinden daha az olmalıdır. Yüzey aktif maddenin aşırı yüklenmesi organokilin dayanımını azaltır. Organik katyonlar genellikle $((\text{CH}_3)_3\text{NR})^+$ veya $((\text{CH}_3)_2\text{NR}_2)^+$ gibi dördüncül amonyum tuzlarının katyonik yüzey aktif maddeleridir. Burada R, alkil veya aromatik grupları temsil etmektedir. Bunların kalıcı pozitif yükleri çözeltinin pH değeri ile değişmemektedir. R grubu farklı uzunluktaki bir zincirdir (Ke ve Stroeve 2005).

Polimer-tabakalı silikat nanokompozitlerinin hazırlanmasında tabakalı silikatın iki özelliği göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlardan ilki silikat partiküllerinin her birinin ayrı tabakalar halinde dağılabilmesi, ikincisi ise organik ve inorganik katyonlarla iyon değişim reaksiyonları sayesinde yüzey kimyalarının modifiye edilebilmesidir. Bu iki özellik, tabakalı silikatın polimer matrisinde dağılım derecesinin tabakalar arası katyona bağlı olması nedeniyle birbiri ile ilişkilidir (Ray ve Bousmina 2005).

Saf kil genellikle hidratlanmış Na^+ veya K^+ iyonları içerir. Bu nedenle saf kil durumunda, tabakalı silikatlar sadece hidrofilik polimerler ile karışabilirler (Ray ve Bousmina 2005).

3.3. Biyopolimer-Kil Nanokompozitlerin Yapısı

Tabakalı silikatlar herbiri 1 nm dolaylarında olan tabaka kalınlığına ve yüksek en-boy oranına (10-1000) sahiptirler. Organik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikatın çok az bir ağırlık yüzdesi polimer matrisi içine dağılarak konvansiyonel kompozitleri gerçekleştirdiğinden, daha fazla polimer-dolgu etkileşimi için daha büyük yüzey alanı oluştururlar (Ray ve ark. 2003)

Polimer/Organik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikat arayüzeyinin etkileşiminin dayanımına göre termodinamik olarak geleneksel kompozitler, interkale-floklaşmış nanokompozitler ve eksfoliye nanokompozitler olmak üzere üç tür nanokompozit oluşturulabilir (Şekil 3.11) (Ray ve ark. 2003)



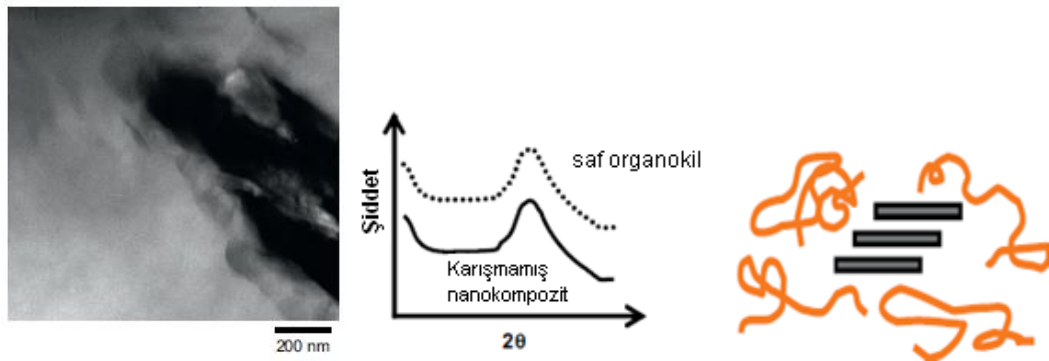
Şekil 3.11. Polimer/organik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikat kompozitlerinin türleri

Birçok amaç için, kil tabakalarının tamamıyla eksfoliye olması, tabakaların birbirinden ayrılması ve her birinin polimer matrisi içerisinde dağılması, üretim prosesi için hedef alınmaktadır. Fakat, bu ideal morfoloji genellikle başılamamakta, kısmen eksfoliye ve kısmen interkale derecelerinde dağılımlar gerçekleştirilmektedir (Paul ve Robeson 2008).

Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında polimer ve kil arasındaki etkileşim mekanizması (nano galeri içerisine yapılan damla basıncı, polimer ve kil arasındaki karışabilirlik, hidrojen bağlanması, elektostatik, koordinasyon vb.) polimerin polaritesine, molekül ağırlığına, hidrofobikliğine, reaktif gruplarına ve çözücünün türüne (su, polar veya apolar organik sıvılar) ve de kil türüne bağlıdır (Hussain ve ark. 2006).

3.3.1. Mikrokompozitler (Geleneksel Kompozitler)

Geleneksel türde, organokil plakaları aşağı yukarı organokilde oldukları gibi taktoidlerden veya taktoid bileşimlerinden oluşan tanecikler halinde bulunurlar. Bu durumda plakalar ayrılmamıştır ve bundan dolayı, polimer kompozitinin geniş açılı X ışınları taramasında organokilin görüntüsüne benzer bir görüntü oluşur (Şekil 3.12). Tabaka açıklığında bir kayma oluşmaz. Genel olarak, bu tür taramalar düşük açının üzerinde yapılmakta, bu nedenle bir kristal polimer matrisinden gelen herhangi bir pik yüksek açıda olduğundan XRD spektrumunda görülememektedir (Paul ve Robeson 2008).

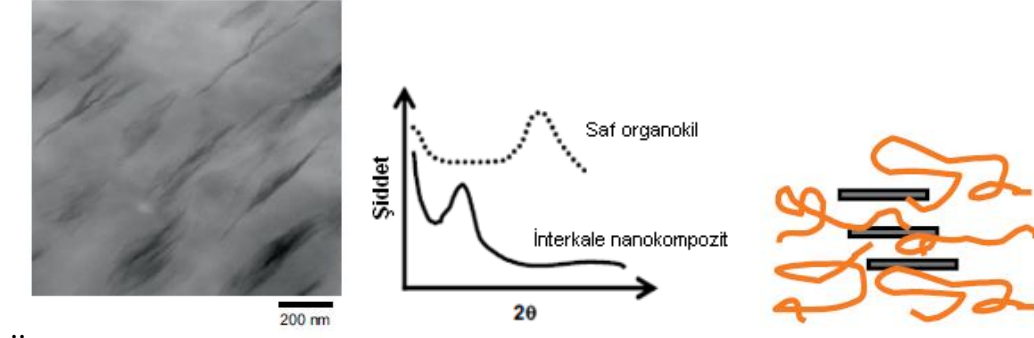


Şekil 3.12. Mikrokompozitlerin TEM görüntüsü, XRD spektrumu ve şematik gösterimi

(Paul ve Robeson 2008)

3.3.2. İnterkale nanokompozitler (Floklaşmış Nanokompozitler)

İnterkale nanokompozitler, organik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikat - polimer oranına ve birkaç nanometrelik tekrar uzaklığına bağlı olmaksızın polimer zincirlerinin tabakalı silikat yapısının içine girmesiyle oluşur (Şekil 3.13) (Ray ve ark. 2003).



Şekil 3.13. İnterkale nanokompozitlerin TEM görüntüsü, XRD spektrumu ve şematik gösterimi (Paul ve Robeson 2008)

Genellikle interkale polimer nanokompozitlerinin X ışını taramaları organokilinkini andıran fakat daha küçük açılara kaymış veya daha büyük tabaka aralıklarına sahip bir pik gösterir. Bunun sonucunda, plakaların eksfoliyeli olmadıkları anlaşılır. Pik kayması galerinin genişlediği ve polimer zincirinin araya girdiği veya galeri içerisinde interkale olduğunu gösterir. Polimerin böyle bir boşlukta yer alması, polimer ve organokil arasındaki kuvvetli çekimden kaynaklanan bir entropi azalmasına bağlı olabilir (Paul ve Robeson 2008).

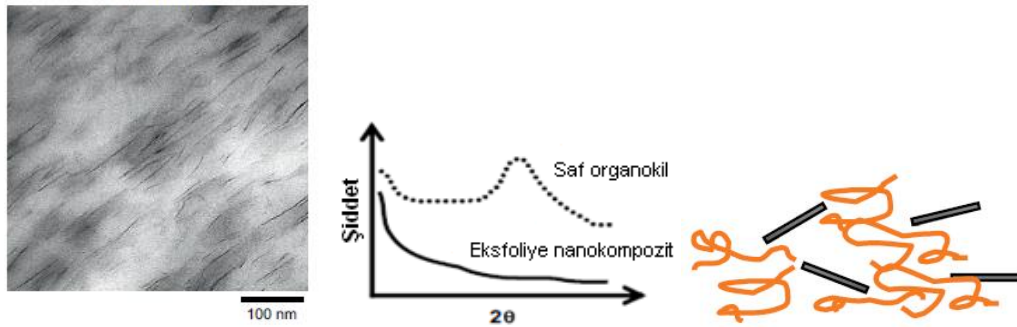
Bir de kavramsal olarak interkale nanokompozitlere benzemekle birlikte, tabakalı silikatın hidroksillenmiş kenar-kenar etkileşimi nedeniyle, yığılmış ve interkale olmuş silikat tabakaları bazen, floklanmış nanokompozitleri de oluşturabilirler (Şekil 3.14) (Ray ve ark. 2003).



Şekil 3.14. Floklanmış nanokompozitler (Ray ve ark. 2003)

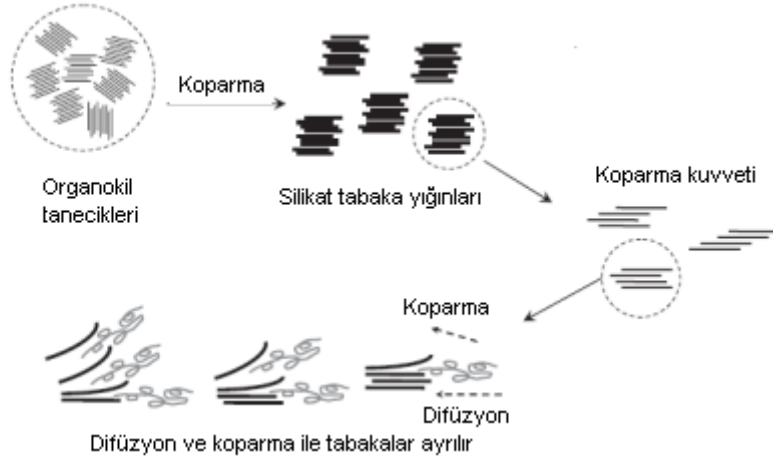
3.3.3. Eksfoliye nanokompozitler (Tabakalar Halinde Dizilmiş Nanokompozitler)

Eksfoliye nanokompozitlerde her bir silikat tabakası organik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikat yüklemesine bağlı olarak ortalama bir mesafede polimer matrisi içinde ayrılır (Şekil 3.15). Genel olarak, eksfoliye nanokompozitin organokil içeriği interkale nanokompozitlerinkinden daha azdır (Ray ve ark. 2003). Nanokompozit araştırmacılarının çoğu tamamıyla eksfoliye yapının hazırlanmasını tüm özelliklerin daha iyi olması için nihai hedef olarak görmektedir. Buna rağmen, bu önemli gelişmeler silikat tabakalarının tamamıyla eksfoliye olduğu sistemlerin tümü için elde edilememiştir (Ray ve ark. 2003). Tamamıyla eksfoliye organokil için plakalar arasında düzenli bir aralık olmadığından ve plakalar arasındaki uzaklık geniş açılı X ışınları taramasının saptayabildiğinden büyük olduğundan, bu nanokompozitlerde geniş açılı bir pik beklenemez (Şekil 3.15) (Paul ve Robeson 2008).



Şekil 3.15. Eksfoliye nanokompozitlerin TEM görüntüsü, XRD spektrumu ve şematik gösterimi (Paul ve Robeson 2008)

Eksfoliasyonun eriyik işleminde nasıl oluştuğu, karıştırma ekipmanı ve koşullarının dağılımın durumunu nasıl değiştirdiği üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Ticari olarak üretildiğinde organokil tozunun tanecikleri 8µm boyutunda olup taktoid kümeleri veya plaka yığınlarından oluşmaktadır. Eriyik karıştırmasında uygulanan kuvvet, bu kümeleri kırıp Şekil 3.16’da gösterildiği üzere yığınları kopararak daha küçük hale getirebilmektedir. Buna rağmen, sadece mekanik bir kuvvet tarafından kilin çok iyi bir şekilde dağıtılmasının da bir sınırı bulunmaktadır. Polimer ve organokil arasında bir afinite söz konusu ise, aradaki etkileşim karıştırma ekipmanında yeterli kalış süresi sonucunda tüm plakaların dağılıp yığınlardan tek tek soyulmasıyla arttırılabilir (Şekil 3.16) (Paul ve Robeson 2008).



Şekil 3.16. Eriyik işleme sırasında organokil dağılımının ve eksfoliasyonun mekanizması

Ekstrüderin doğası ve vidanın konfigürasyonu iyi bir organokil dağılımı için önemli olup ekstrüderde uzun kalış süresi daha iyi bir dağılım sağlar. Bazı durumlarda, dağılımın sağlanmasında kil taneciklerine daha yüksek kuvvet uygulandığı için yüksek eriyik viskozitesi yararlı olmasına rağmen bu etki genel olarak elde edilemeyebilir. Organokilin ekstrüdere beslenme noktası da ayrıca önem taşımaktadır. Yine de proses koşullarının ne derece optimize edildiğine bağlı olmaksızın organokil ve polimer matrisi arasında iyi bir termodinamik afinite olmadıkça tam veya tama yakın eksfoliasyonun başarılamayacağı kesindir. Bu afinite organokil oluşturmak için kullanılan yüzey aktif maddenin yapısının

optimize edilmesi ve muhtemelen katyon değişim kapasitesi gibi kilin kendi özellikleri tarafından önemli derecede etkilenmektedir. Örneğin yüzey aktif maddeye daha uzun zincirli alkiller eklendikçe eksfoliasyonun derecesi düşmektedir (Paul ve Robeson 2008).

Tamamen eksfoliasyon oldukça zor bir işlem olmasına rağmen bazı araştırmacılar ürettikleri nanokompozitlerin kolaylıkla eksfoliye olduğunu söylemektedir. Bu noktada, tam eksfoliasyonun anlamı üzerinde durulmalıdır (kilin paralel yığılması veya tabaka düzeninin bozulması nedeniyle eksfoliasyon mu olduğu gibi). Çünkü kilin tam anlamıyla eksfoliye olması, tabakaların büyük yanal boyutları (1µm veya daha büyük), polimerin yüksek viskozitesi ve kil plakalarının birleşmeye eğilimi nedeniyle zordur (Hussain ve ark. 2006).

Nanokil, uçlarda hidroksilatlanmış bir kenar grubuna sahiptir. Bu nedenle, yüksek kil içeriğinde (hacimce % 0,75'e karşılık gelen ağırlıkça % 2) silikatlarda kenar-kenar etkileşimi oluşur ve sonra da floklaşmış bir yapı gelişir. Bu nedenle, daha iyi bir dağılımı sağlamak için (eksfoliyeye yakın) kilin hacimce oranı 1/en-boy oranından düşük olmalıdır (Hussain ve ark. 2006).

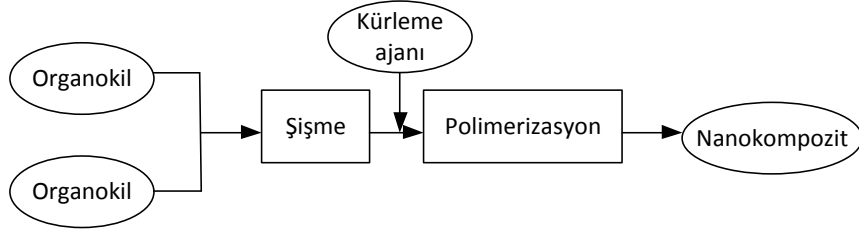
3.4. Biyopolimer-Kil Nanokompozitlerin Hazırlanma Yöntemleri

Biyopolimer-kil nanokompozitleri yerinde polimerizasyon, çözelti interkalasyonu ve eriyik interkalasyonu olmak üzere üç yöntemle hazırlanmaktadır.

3.4.1. Yerinde polimerizasyon/interkalasyon

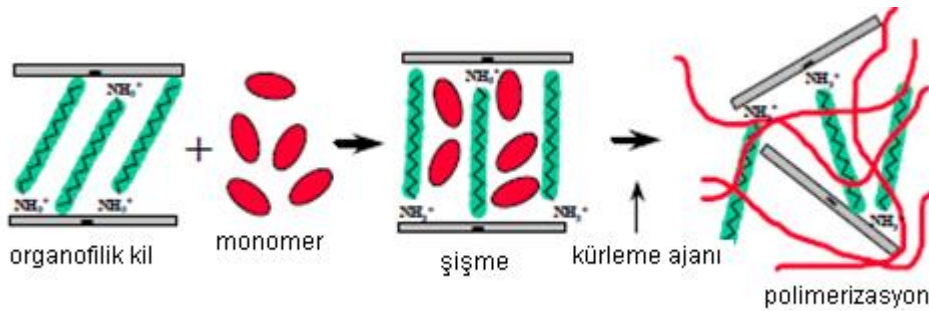
Günümüzde, termoset-kil nanokompozitlerinin üretilmesinde geleneksel yöntem olan yerinde polimerizasyon (in-situ polymerization) ilk olarak Poliamid 6'ya (naylon) dayanan polimer-kil sentezinde kullanılmıştır (Hussain ve ark. 2006; Kornmann 2000). Yöntemde izlenen yol Şekil 3.17'de verilmiştir. Bu yöntemde organokil önce monomer içerisinde şişirilir. Bu aşama, monomer moleküllerinin polaritesine, organokile uygulanan yüzey işlemine ve şişme

sıcaklığına bağlı olarak belirli bir zaman alır. Epoksiler veya doymamış polyesterler gibi termosetler için polimerizasyonu başlatmak için sırasıyla kütleme ajanı veya peroksit ilave edilir. Termoplastikler için polimerizasyon, kütleme ajanı ilave edilmesiyle veya sıcaklığın artırılmasıyla başlatılabilir (Kornmann 2000).



Şekil 3.17. Yerinde polimerizasyon yaklaşımının akım şeması (Kornmann 2000)

Yerinde polimerizasyonda sürükleyici kuvvet, monomer moleküllerinin polaritesi ile ilişkilendirilmekte ve şişme aşamasında, polar monomer molekülleri kilin yüksek yüzey enerjisi tarafından çekilerek, kil tabakaları arasına yayılmaktadır (Şekil 3.18). Yayılma, belirli bir dengeye ulaşıldığında durmakta ve kil, monomer içerisinde alkil amonyum iyonlarının dikey sıralanmasına karşılık gelen belirli bir genişlemeye kadar şişmektedir. Polimerizasyon başlatıldığında monomerin kütleme ajanı ile reaksiyona girmesiyle interkale olmuş moleküllerin tüm polaritesi düşmekte, termodinamik denge değişmekte ve böylece daha fazla polar molekül kil tabakaları arasına sürüklenmektedir (Kornmann 2000).

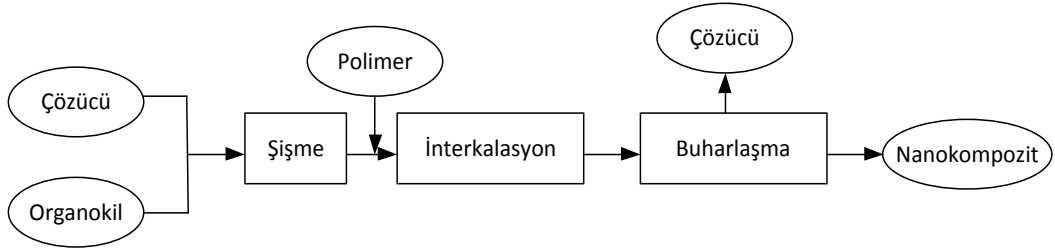


Şekil 3.18. Yerinde polimerizasyonun şematik gösterimi

3.4.2. Çözelti interkalasyonu

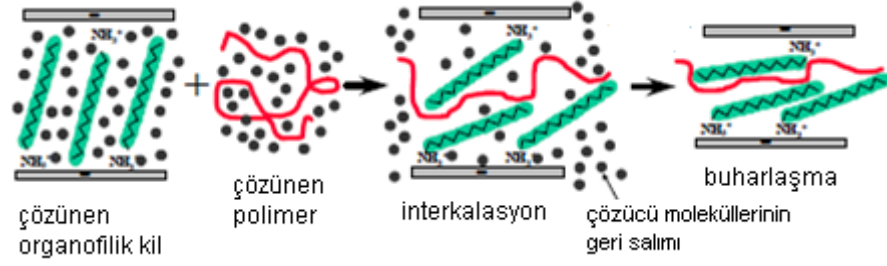
Yerinde polimerizasyon yöntemiyle benzer olan çözelti interkalasyonu (solution intercalation) yönteminde, polimer veya polimer öncesinin içinde çözünebildiği ve silikat tabakalarının içinde şişebildiği bir çözücü sistemine dayanmaktadır (Kornmann 2000). Tabakalı silikatlar, tabakaları bir arada tutan kuvvetlerin zayıf olması nedeniyle su, aseton, kloroform ve toluen gibi uygun bir çözücüde kolaylıkla dağılabilmektedirler (Hussain ve ark. 2006). Örneğin polikapralakton (PCL)/kil ve polilaktik asit (PLA)/kil nanokompozitleri kloroformda, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ksilen ve benzonitril içerisinde çözülmektedir (Ray ve Okamoto 2003).

Bu yöntemde ilk önce, organokil toluen veya N,N-dimetilformamid gibi bir polar çözücüde dağıtılır ve şişirilir. Alkil amonyum ile işlem görmüş killer polar organik çözücülerde oldukça iyi şişerek jel yapılar oluştururlar. Daha sonra polimer çözücüde çözülür ve çözeltiliye eklenerek kil tabakaları arasında interkale edilir. Son aşamada çözücü genellikle vakum ortamında buharlaştırılarak ortamdaki uzaklaştırılır (Şekil 3.19) (Kornmann 2000).



Şekil 3.19. Çözelti interkalasyonu yönteminin akım şeması (Kornmann 2000)

Şekil 3.20’de ise polimerin kil tabakaları arasında nasıl interkale olduğu görülmektedir. İşlenmemiş killere dayanan nanokompozitler de bu yöntem kullanılarak sentezlenebilmekte bu durumda polar çözücü olarak saf su kullanıldığından, polimerin de suda çözülebilir olması gerekmektedir (Kornmann 2000).



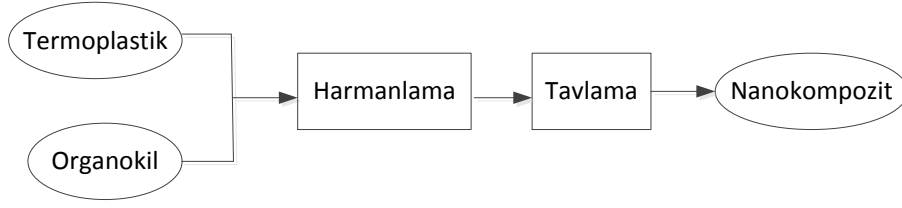
Şekil 3.20. Çözelti interkalasyonu ile polimerizasyonun şematik gösterimi (Kornmann 2000)

Bu yöntemin termodinamiği gereği, polimerin galeride daha önceden interkale olmuş çözelti ile yer değiştirdiği prosesin tümü için Gibbs serbest enerjisinde negatif bir değişim gereklidir. Bu işlemde sürükleyici kuvvet, hapsolmuş interkale zincirlerin düşen entropisinin yerini dolduran çözücü moleküllerinin dışarı salınması ile kazanılan entropidir (Ray ve Okamoto 2003; Kornmann 2000).

Bu yöntemin başlıca avantajını, düşük polaritede veya polaritesi olmayan polimerlere dayanan interkale nanokompozitlerin sentezine ve polimer-kil interkale tabakalar ile ince film üretimine olanak tanınması oluşturur (Ray ve Okamoto 2003; Kornmann 2000). Buna rağmen, bu yöntem çevresel açıdan zararlı ve ekonomik olmayan organik çözücü kullanımını gerektirmekte, çok miktarda çözücü kullanılması nedeniyle endüstriyel ölçekte uygulanması da zor olmaktadır (Kornmann 2000).

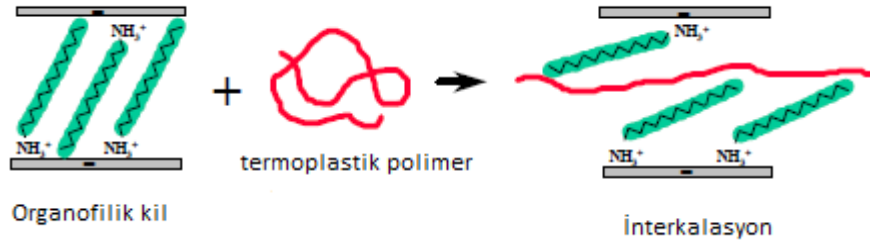
3.4.3. Eriyik interkalasyonu

Yapılan çalışmalarla doğrudan eriyik interkalasyonunun (melt intercalation) mümkün olduğunun saptanmasından sonra bu yöntem polimer/organik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikat nanokompozitlerinin hazırlanmasında endüstriyel açıdan oldukça uygun olduğundan başlıca yöntem haline gelmiştir. Bu proses polimer ve organokil karışımının polimerin yumuşama noktasının üzerinde statik olarak veya kopma altında birleştirilmesine dayanmaktadır (Şekil 3.21) (Ray ve ark. 2003; Kornmann 2000)



Şekil 3.21. Eriyik interkalasyonu yönteminin akım şeması (Kornmann 2000)

Şekil 3.22'den de görüleceği üzere polimer zincirlerinin entropi uyumu interkalasyon sırasında önemli derecede düşer. Bu mekanizma için sürükleyici kuvvet harmanlama ve ısı işlemi ile eritme aşamaları sırasında polimer/organokil etkileşiminden kaynaklanan önemli orandaki entalpik katkıdır (Kornmann 2000).



Şekil 3.22. Eriyik interkalasyonunun şematik gösterimi

Sonuç olarak, polimer/kil nanokompozitleri ekstrüzyonla başarılı bir şekilde üretilir hale gelmiştir (Kornmann 2000). Bu yöntem çözelti interkalasyonu yöntemiyle karşılaştırıldığında kil-çözücü etkileşimi ve polimer-çözücü etkileşimi rekabetini önleyerek polimer interkalasyonu için özgünlük sağlamaktadır (Ray ve Okamoto 2003).

3.5. Biyopolimer-Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Biyopolimer-kil nanokompozitleri, morfolojik ve termal analizlerle birlikte gaz geçirgenliği, mikrobiyolojik ve biyobozunurluk özelliklerin belirlenmesi ile karakterize edilebilmektedirler.

3.5.1. Morfolojik analizler

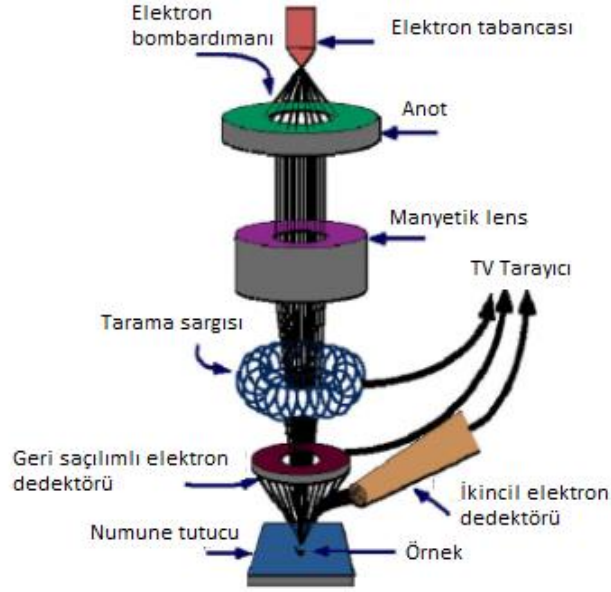
Biyopolimer-kil nanokompozitlerin karakterizasyonundaki morfolojik analizleri taramalı ve geçirimli elektron mikroskopları (SEM ve TEM) ile yüzeysel ve yapısal görüntü analizleri, X-ışınları kırınımı (XRD) analizi ve FT-IR analizi oluşturmaktadır.

3.5.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

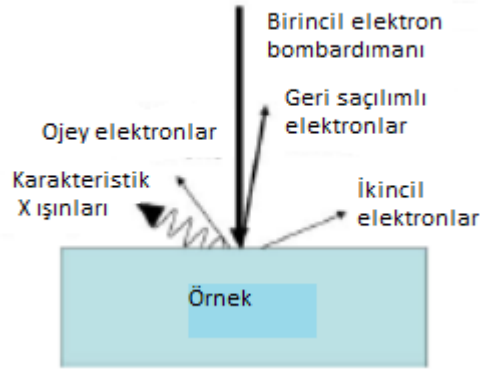
Taramalı Elektron Mikroskobu, örneğin 100eV'dan 30keV'ye kadar değişen enerji aralıklarında yoğun bir elektron bombardımanına tutularak taranmasıyla oluşan ikincil (secondary) ve geri saçılım (backscattered) elektronlarının toplanması yoluyla örneğin yapısını ve topoğrafyasını görüntüler. Taramalı Elektron Mikroskobunun basitleştirilmiş şekli Şekil 3.23'de verilmiştir (Baer ve Thevuthasan 2010).

İkincil elektron görüntülemesi birkaç nm boyutundaki örneğin yüzey topoğrafyasını gösterirken, geri saçılımlı elektron görüntülemesi ise örneğin üst mikrometresi içinde farklı atom numarasındaki elementlerin veya bileşenlerin üç boyutlu dağılımını vermektedir (Baer ve Thevuthasan 2010).

Elektronlar yüzeye çarptığında bazı elektronlar geri saçılıp (enerjileri gelen elektronların enerjisine benzer olan) bazı daha düşük enerjili ikincil elektronlar harekete geçirilirken (<50eV) birkaç Ojey (Auger) elektronu üretilir ve aynı zamanda karakteristik X ışınları da harekete geçirilir (Şekil 3.24). Böylece EDXS analizi yapılarak atom numarası Bor'unkinden yüksek olan tüm elementler için taramalı elektron mikroskobunda görüntülenen örneğin elementel yapısı belirlenir. Bu yöntemle % 0,1 gibi konsantrasyonlarda birçok element saptanabilir (Baer ve Thevuthasan 2010).



Şekil 3.23. Taramalı elektron mikroskobunun basitleştirilmiş şekli



Şekil 3.24. SEM’de geri saçılmış ve ikincil elektronların oluşumu

Nanokompozitlerin morfolojisinin çalışılmasında SEM yöntemi Geçirimli Elektron Mikroskobundan (Transmission Electron Microscopy, TEM) oldukça farklıdır. SEM’de, elektronlar örnek yüzeyine paralel olarak gelirler. SEM’de polimerleri görüntülemek üzere örnek hazırlamak için iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, örnekleri sıvı azotta kırma (fragile-breaking) yöntemidir. Bu yöntemde incelenecek olan örnek, sıvı azotta dondurulur, kırılgan hale gelir ve taze yüzey elde etmek için kırılır. Daha sonra, örnek altın ile kaplanır. İkinci yöntemde ise örnek kalınlığı 100-500 nm arasında olan ince parçalara kesilir (microtomed) ve daha sonra altın ile kaplanır.

SEM'in tipik ölçüm aralığı 1nm-1µm arasında olup genellikle görüntüde tanecik morfolojileri gri tonlamalı olarak verilir. Görüntünün işlenmesiyle ve büyütme işleminin yapılmasıyla her bir tanecik görüntülenebilir, alan ölçümü yapılabilir ve tanecik boyutu hesaplanabilir (Ke ve Stroeve 2005).

3.5.1.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

TEM, elektronların taneciklerin içine girmesiyle, tanecik boyutunu ve kübik dağılımı veren bir cihazdır. Tanecik boyutunu veya çapını ölçmek için görüntü analizi yönteminin yanı sıra çaprazlama yöntemi ve pik değerinin ortalama tanecik boyutu yöntemi gibi birçok yöntem de kullanılmaktadır. Çaprazlama yöntemleri en az 600 tanecik çapraz uzunluğu ölçümünü gerektirmekte ve daha sonra bunların aritmetik veya sayısal ortalaması alınmaktadır. Bu ortalama verinin istatistiksel bir katsayı olan 1,56 ile çarpılmasıyla taneciklerin ortalama son boyutu elde edilir (Ke ve Stroeve 2005).

Bazı açılardan, tanecik boyutunun ortalama sonucunu almak için, istatistiksel doğruluk açısından en az 10000 resim çekilmesi gerekmektedir. Pratikte bu oldukça zordur. Bu nedenle TEM analizinde, taneciklerin son dağılımını doğru olarak tahmin edebilmek için ampirik yöntem ve yukarıdaki katsayı metodunun kullanılması uygun olmaktadır (Ke ve Stroeve 2005).

Modern TEM cihazlarında, taneciklerin istatistiksel hesaplamalara dayanarak ortalama boyutu ve dağılımını elde edebilmek için yazılım bulunmaktadır. İstatistiksel hesaplamalar için genellikle 100 tanecik ölçülmektedir. Bu cihazlarda analiz sonucunda tanecik kristalit çapı-tanecik sayı eğrisi elde edilmektedir. Bu eğriye, eğrinin pikine karşılık gelen tanecik boyutunun, ortalama tanecik boyutu olarak kabul edildiği "tanecik dağılım modeli" denilmektedir (Ke ve Stroeve 2005).

Basit olarak TEM, elektron demetini oluşturan ve hızlandıran bir elektron tabancası, elektron demetini elektron tabancasından yönlendiren bir kondensör lens, örneğin ince bölgesiyle elektron demetinin etkileşimini takiben ilk bilgiyi alan optik bir lens ve bir görüntü kayıt sisteminden oluşup, yapısal olarak optik mikroskoba benzer (Baer ve Thevuthasan 2010).

TEM, ışık kaynağı olarak elektronları kullanan yüksek çözünürlükte görüntüleme aracı olarak görülse de ince filmler ve diğer birçok örnek için geniş bilgi sağlayan birçok tekniğin birleşmesinden oluşan bir cihazdır. Difraksiyon limitlerine bağlı olarak, görüntüleme çözünürlüğü yaklaşık olarak ışığın dalga boyunun yarısıdır. Elektron bombardımanı dalgaboyu yaklaşık 0,0025 nm olan 200 kV gerilim tarafından harekete geçirilir ve sonuç olarak, TEM optik bir mikroskoptan çok daha büyük görüntü çözünürlüğü sağlar (Baer ve Thevuthasan 2010).

3.5.1.3 X-Işınları kırınımı (XRD)

XRD, tabakalı silikatların yapısını ölçmek için kullanılan geleneksel bir yöntemdir. X-ışınları ölçümlerinde kırınım pikinin yerinin belirlenmesi, yarı yükseklikteki genişliğin belirlenmesi ve piklerin isimlendirilmesi malzemeyi tanımlamak için kullanılan ana parametrelerdir. X-ışınları verisi kristalitlerin boyutu, kristallenme derecesi ve tabakalar arası uzaklık vs. gibi parametrelerin hesaplanmasında kullanılır.

Kristalitlerin boyutunun hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılır. Bu eşitlikte D kristalit boyutunu, λ XRD cihazında kullanılan dalga boyunu, 2θ kırınım pikinin yerini, B XRD eğrisinin yarı yükseklikte genişlik derecesini göstermekte olup C (C=0,89) ise bir sabittir. Kristal kafesin parametrelerinin hesaplanmasında Bragg eşitliği kullanılır:

$$D = C \lambda / B \cos \theta \quad (3.2)$$

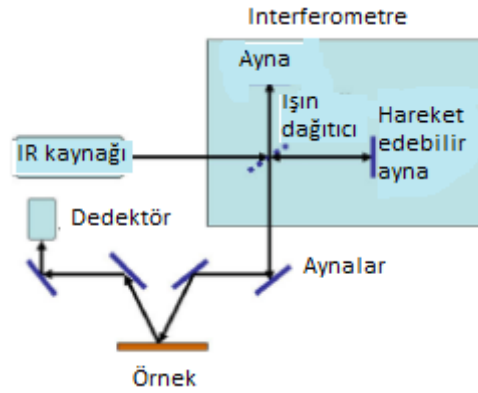
X ışınları, polimerlerin yapılarının incelenmesinde de oldukça etkili bir yöntemdir. X ışınlarının dalga boyu, kristallerdeki atomlar arası uzaklığa (0,5 – 2,5 Å) benzemektedir. Polimerlerde geniş açılı X ışınları saçılımı (Wide Angle X-Ray Scattering, WAXS) ve küçük açılı X ışınları saçılımı (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) olmak üzere iki ana kırınım yöntemi kullanılmaktadır. WAXS polimerlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde uzun yıllardır kullanılmakta olup WAXS’de kullanılan açılar 5-120° arasında olmaktadır. Kırınım sonucu elde

edilen ilk bilgi atomlar arası mesafesi 1 ile 50 Å arasında olan yarı kristal polimerin yapısıdır. WAXS'deki piklerin genişliği polimerin kristalin boyutu hakkında bilgi verir. Kristalin kısımdaki kırınım piklerinin ve amorf bölgedeki yayılmaların (halo) bağıl yoğunlukları kullanılarak polimerin kristal içeriği belirlenebilir (Sandler ve ark. 1998). SAXS'de kullanılan açılar ise 1-5° arasında değişmekte, SAXS atomlar arası mesafenin büyük olduğu durumlarda (50-700 Å) bilgi vermektedir (Sandler ve ark. 1998).

3.5.1.4 FT-IR

FT-IR, bir ışın dağıtıcı, hareket edebilir aynalar, çok dalga boylu IR kaynağı ve Michelson interferometresinden oluşur. Cihazla toplanan veriler, absorpsiyonun (veya refleksiyon spektrası) Fourier dönüşümü olan bir girişim eğrisi şeklinde verilmektedir (Baer ve Thevuthasan 2010). FT-IR'ın çalışma prensibi Şekil 3.25'de verilmiştir.

FT-IR organik bileşenlerin moleküler yapısının belirlenmesinde, organik tabakaların veya tanecik varlığının tespitinde ve yeterli derecede hassas olunursa kalınlık belirlenmesinde kullanılabilir. FT-IR spektrası geçirme (transmission) veya yansıtma (reflektans) modlarında elde edilebilir. FT-IR film kalınlığının ve bileşiminin belirlenmesinde de kullanılabilir. FT-IR'ın azaltılmış toplam yansıtma (ATR) geometrisi, ATR-FTIR modu, analizi yüzeye daha hassas hale getirerek 2µm'ye kadar derin çözünürlük sağlar (Baer ve Thevuthasan 2010).



Şekil 3.25. FT-IR'ın çalışma prensibi (Baer ve Thevuthasan 2010)

3.5.2. Termal analizler

Biyopolimer-kil nanokompozitlerin karakterizasyonundaki termal analizleri dinamik mekanik analiz (DMA), termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi oluşturmaktadır.

3.5.2.1 Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik Mekanik Analiz, zamanın veya sıcaklığın ya da her ikisinin bir fonksiyonu olarak polimerlerin elastik ve kayıp modülünün belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Viskoelastiklik, polimerlerin ya elastik katı ya da viskoz sıvı gibi davranabildikleri sınır durumlarda, zamana bağlı mekanik özelliklerini tanımlar. Polimerlerin viskoelastik davranışlarını ve bu davranışın moleküler yapı ile ilgisini anlamak proses ve kullanım alanlarının anlaşılması açısından önemlidir (Sandler ve ark. 1998).

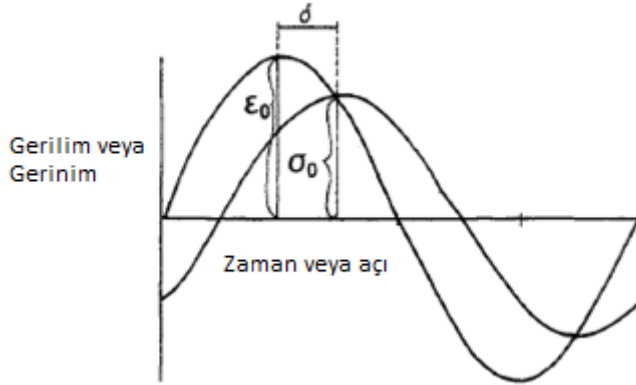
Gerilim (stress)-gerinim (strain) analizi açısından DMA diğer fiziksel yöntemlerle karşılaştırıldığında sıcaklık tarama modunda kullanımının kolay olması gibi bir avantaja sahiptir. DMA'da deformasyon salınımının küçük olması, yapıyı korumakta ve örneğin özellikleri deformasyonla değişmemektedir. DMA;

- Tek bir sıcaklık taramasında, camsı geçişten viskoz akışa, polimerin davranışının tüm aralıkları boyunca Elastik modül (Storage modulus) gibi dinamik özelliklerin belirlenmesi,
- Polimerik malzemenin viskoelastik özelliğinin aydınlatılması,
- Camsı geçiş sıcaklığının ve örneğin homojenliğiyle ilgili olarak camsı geçişin genişliğinin (broadness) belirlenmesi,
- Polimerin bir kısmında gerçekleşen ve camsı geçişte bağlı harekete başlayan segmentlerden daha küçük olan moleküler hareketin varlığını gösteren düşük sıcaklık geçişlerinin belirlenmesi,
- Tek sıcaklık taramasında, kısmen kristal olan polimerik örneklerde kristal bölgenin erime noktasının belirlenmesi ve amorf bölgenin camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesiyle birlikte karakterizasyon yapılması,

- Karışık amorf polimerlerin birçok türünde çok aşamalı morfolojinin incelenmesi ve
- Polimer ağında çapraz bağlı yoğunluğun belirlenmesi

amaçları için kullanılmaktadır (Hill 2000).

Dinamik testte, salınımlı bir gerilim uygulanır ve buna tepki olarak salınımlı gerinim ölçülür veya tam tersi olarak salınımlı gerinim uygulanır ve tepki olarak salınımlı gerilim ölçülür. Tanımlamalar ve matematiksel işlemler bu modlardan hangisinin kullanıldığına bağlı değildir. Gerinimin uygulandığı ve gerilimin ölçüldüğü DMA'da çekme analizinde gerilim, gerinim ve zaman arasındaki ilişki Şekil 3.26'da verilmiştir. Bu şekilde, uygulanan maksimum gerinim ϵ_0 olarak buna tepki maksimum sonuç gerilimi ise σ_0 olarak gösterilmiş ve salınım sinüs eğrisi olarak uygulanmıştır (Hill 2000).



Şekil 3.26. DMA'da çekme analizinde gerilim, gerinim ve zaman arasındaki ilişki

Dinamik özelliklerin tanımlanması, gerilim dalgasının gerinimle aynı fazda olan ve gerinimin 90° dışında olan iki dalgaya ayrılmasına bağlıdır. Fazdaki çizgi elastik tepkiyi, fazın 90° dışındaki çizgi ise viskoz tepkiyi temsil etmektedir. Ayrılmış tepki sonuçlarının tanımlamaları modülüs bazında aşağıdaki denklemlerde verilmiştir (Hill 2000).

$$\text{Germe Elastik Modülü (Tensile Storage Modülüs)} = E' = (\sigma_0 \cos \delta) / \epsilon_0 \quad (3.3)$$

$$\text{Germe Kayıp Modülü (Tensile Loss Modülüs)} = E'' = (\sigma_0 \sin \delta) / \epsilon_0 \quad (3.4)$$

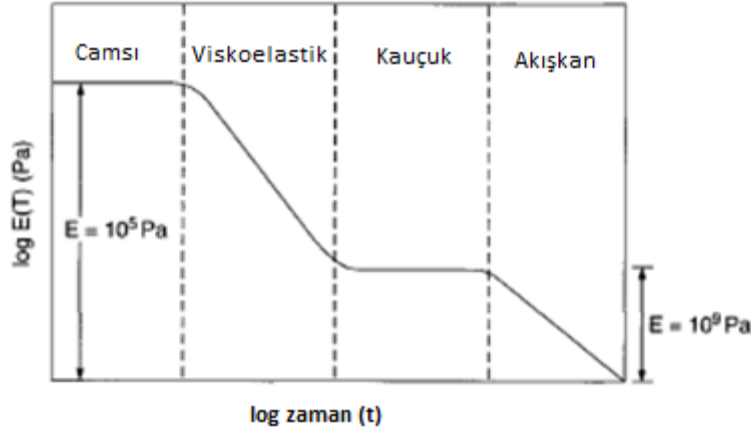
$$\text{Sönüm (Loss Tangent)} = E'' / E' = \tan \delta \quad (3.5)$$

“Storage” terimi, elastik materyale olan mekanik enerji girişi tamamıyla geri kazanılabilir olarak saklandığından, tepkinin elastik kısmı (E') ile ilgilidir. “Loss” terimi ise ideal sıvılara olan mekanik enerji girişi, viskoz ısıtma yoluyla tamamen kaybolduğundan, tepkinin viskoz kısmıyla ilgilidir. E''/E' oranı viskoz tepkinin elastik tepkiyle ilişkisini açıklar. Bu oran $\sin \delta / \cos \delta$ 'e eşit olan $\tan \delta$ 'ya indirgenmiştir (Hill 2000).

Çekme deformasyonu, desteklenmesi gereken serbest haldeki filmler için de uygundur. Gripler arasındaki örneğin uzunluğu 2 cm olduğunda salınımdaki maksimum çekme gerinimi, ϵ_0 , tipik olarak % 0,05 gerinime karşılık gelen 10^3 cm bir değer gibi çok düşük tutulur. Bu yolla örnekte kırılma ve akma olmayacağından, sıcaklık taranırken tek bir örnekte istenen nitelikler saptanabilir. Örnek desteğe ihtiyaç duyuyorsa, DMA genellikle örneğin paralel plakalar arasına sıkıştırıldığı kesme (shear) modunda çalıştırılır. Plakalardan birisi kesme gerilmesi (shear stress) detektörleriyle sabittir. Diğer plaka ise dönen bir şaft üzerine monte edilmiştir fakat salınımlı kesme gerilmesi (γ) oluşturan açı yüzünden hareket öne ve arkaya dönmede sınırlıdır. Kesme modundaki DMA için de Şekil 3.26'da verilen sinüs dalgaları geçerli olup, maksimum çekme gerinimi (ϵ_0) maksimum kesme gerinimi (γ_0) ile yer değiştirmektedir. Bu durumda, σ_0 maksimum çekme gerilmesinden çok maksimum kesme gerilmesi olmaktadır. DMA'da kesme testi için tanımlamalar çekme testi için yapılan tanımlamalarla aynı olup çekme testi için “E” ile gösterilen modül notasyonları kesme testi için “G” ile gösterilmektedir (Hill 2000).

Genellikle gerilim/gerinim testleri oda sıcaklığında veya oda sıcaklığına yakın sabit sıcaklıkta ve nemli bir odada yürütülür. Polimerik katılar için, camı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklar dışında E'' , E' 'den daha küçüktür. Bu nedenle, örneğin T_g 'si oda sıcaklığına yakın olmadıkça, yaklaşık olarak E'' terimi E' ye eşit olur (Hill 2000).

Dinamik mekanik deneyler sonucunda malzemenin elastik modülü ve mekanik zayıflama veya enerji kaybı bilgileri elde edilir. Bu özellikler frekans (zaman) veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilir. Zaman-sıcaklık uygulaması Şekil 3.27'deki gibi eğriler verir. Eğrilerde tanımlanan dört bölge polimerin tipik viskoelastik davranışını göstermektedir (Sandler ve ark. 1998).



Şekil 3.27. Zamanın bir fonksiyonu olarak gerilim gevşemesi modülü grafiği

Camsı bölgede, polimer camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altındadır ve tipik olarak büyüklüğü 10^{10} dynes/cm²'dir. Bu geçiş bölgesi modülü dönüm noktasını veya azalan eğrideki maksimum nokta olarak alınan T_g 'yi içerir. Bu bölgede modül 1000 kat düşer (Sandler ve ark. 1998). Üçüncü bölgede, kauçuksu özellik görülür. Dördüncü bölge az bir elastik geri kazanımın olduğu sıvı akışını takip eden elastik veya kauçuksu akışın olduğu bölgedir. Bu bölgede modül 10^5 dynes/cm²'nin altına düşer.

3.5.2.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

Tanım olarak, termogravimetrik analiz, kontrollü sıcaklık programında bir maddenin kütlesinin zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir yöntemdir (Sandler ve ark. 1998, Cheremisinoff 1997). TGA, polimerde veya termal bozunmaya uğrayabilecek olan bir malzemede hidrasyon, bozunma veya oksidasyon nedeniyle oluşan herhangi bir kütle değişikliğinin ölçümünü yapar. Özel sıcaklık ve ısıtma aralıklarının üzerinde oluşan ve moleküler yapının bir fonksiyonu olan fizikokimyasal reaksiyonlardaki sıra nedeniyle termogravimetrik eğriler, verilen bir polimer ve bileşen için karakteristiktir. Kütledeki değişimler kopma ve/veya uçucu ürünlerin ya da ağır reaksiyon ürünlerinin oluşumuna neden olan yüksek sıcaklıklardaki çeşitli kimyasal ve fiziksel bağların oluşumu sonucu

olmaktadır. TGA eğrilerinden, çeşitli kimyasal reaksiyonların termodinamik ve kinetikleri, reaksiyon mekanizması ve reaksiyonların ara ve son ürünleri ile ilgili bilgiler elde edilebilir. TGA aynı zamanda polimerlerin alev dayanımının belirlenmesinde de kullanılmaktadır (Sandler ve ark. 1998).

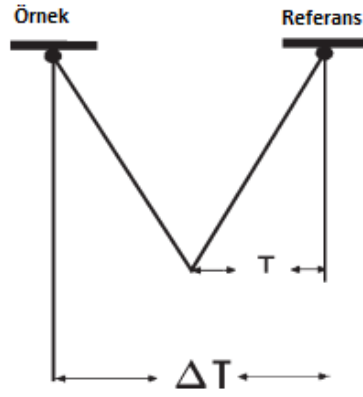
TGA analizinde, örnek doğruluk terazisinde asılı iken bir fırına yerleştirilir. Örnek izotermal olarak istenilen sıcaklığa gelirken veya programlı ısıtmaya tabi tutulurken örneğin ağırlığındaki değişim kaydedilir. TGA eğrisi hem örneğin ağırlık kaybı olarak, hem de diferansiyel formda (örneğin ağırlığını zamanla değişimi) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizdirilebilir (Sandler ve ark. 1998).

Farklı polimerler farklı termal dayanımlara sahiptirler. TGA'nın avantajı, bir polimeri diğerinden ayırmada sıcaklık aralığı, bozunmanın kapsamı, hızı ve aktivasyon enerjisi anlamında hızlı çözüm getirmesidir. TGA'nın dezavantajı ise çoğu polimerin yeterli çözünmeyi sağlayacak yeterli büyüklükte bozunma farklılıkları göstermemesidir. Ayrıca, bir polimerin termal dayanımı katkı maddelerinden etkilenebilir. TGA eğrisi örneği tanımlamakta ve içeriği bilinmiyorsa saptanmasında oldukça sınırlıdır. Bu nedenle TGA, diğer analitik metodları tamamlayıcı olarak kullanılmalıdır (Sandler ve ark. 1998).

3.5.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

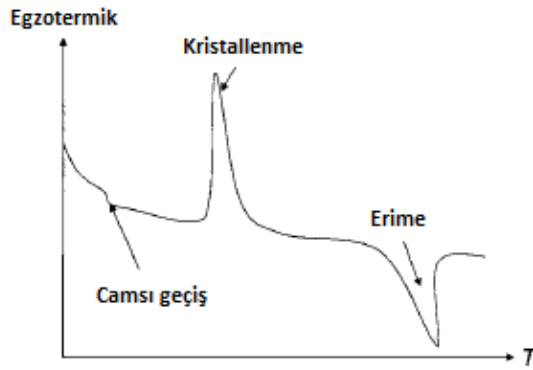
DSC (Differential Scanning Calorimetry), ısı/zaman olarak programlanmış ısıtma ve soğutma sıcaklık taramaları boyunca sıfır sıcaklık farkını saptayabilmek için belirli miktarda tartılan korumalı bir alüminyum krozedeki polimere ve referans olarak alınan boş kroze verilen enerji arasındaki farkı ölçer. DSC'nin çalışma prensibi Şekil 3.28'de verilmiştir. Bu şekilde, T fırın ısındıkça referans malzemedeki (indium, kalay) sıcaklık değişimini, ΔT ise örnek ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkını göstermektedir. Bu yöntem, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristallenme sıcaklığının (T_c) karakterizasyonu ve polimerin erime sıcaklığının belirlenmesinde en sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntem aynı zamanda oksidasyon ve bozunma gibi kimyasal reaksiyon kinetikleri çalışmalarında da kullanılmaktadır. % 100 kristal

bir polimerin erime ısısı biliniyorsa, DSC analizinde ölçülen ile bilinen bu erime ısısı kullanılarak örneğin kristallenme derecesi (%) hesaplanabilir (Cheremisinoff 1997).



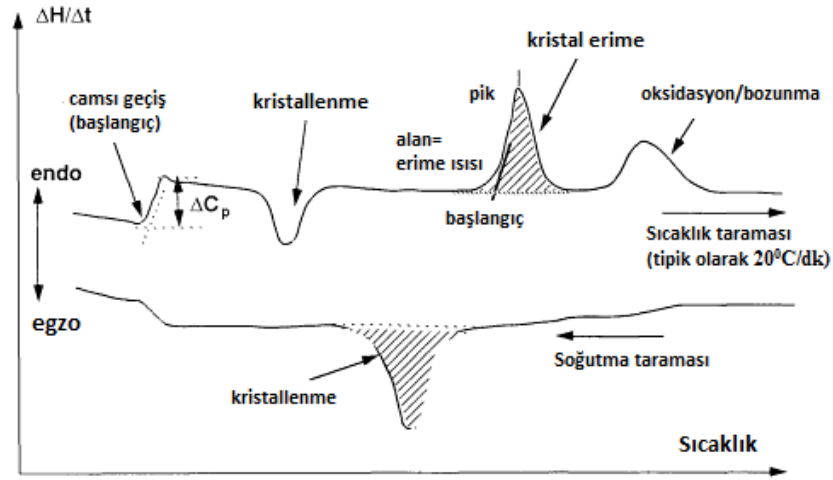
Şekil 3.28. DSC'nin çalışma prensibi

DSC yönteminde belirli bir sıcaklığa gelmek için enerji, örneğe (endotermik reaksiyon) ya da referansa (egzotermik reaksiyon) verilir. Egzotermik ve endotermik işaretler cihazdan cihaza değişebilir. Genellikle, endotermik reaksiyon sırasında örneğin sıcaklığını referans materyalin sıcaklığına eşit tutmak için örneğe daha fazla enerji verilir. Bu nedenle endoterm DSC'de pozitif elektrik gücü olarak ilişkilendirilir. Örneğin, kristalizasyon sırasında ortama enerji verildiğinden egzotermik pik oluşur. Diğer yandan erime, enerji gerektirdiğinden, endotermik pik oluşacaktır. Bu kavramlar Şekil 3.29'da verilmiştir (Mahieux 2005).



Şekil 3.29. Yarı kristalin malzeme için tipik DSC grafiği

DSC ekonomik, hızlı ve güvenilir bir tekniktir. Herhangi bir polimer veya kompozit sisteminde geçişlerin sayısı, geçiş sıcaklıkları, geçişlerin kapsamı ve türü ve kristallenme içeriğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Şekil 3.30’da bir polimer için tipik DSC termogramı görülmektedir. DSC termal iletkenliğin ölçülmesi için de modifiye edilebilmektedir (Mahieux 2005).



Şekil 3.30. Bir polimer için tipik DSC termogramı (Cheremisinoff 1997).

3.5.3. Gaz bariyer özellikleri

Bir polimerin bariyer özelliklerinin belirlenmesi, ambalajlı ürünün raf ömrünün tahmini için oldukça önemlidir. Ambalaj sisteminin özel bariyer gereksinimleri, ürün karakteristiği ve son kullanımla ilgilidir. Genel olarak plastikler gaz, su buharı, organik buharlar ve sıvılar gibi küçük moleküllere karşı nispeten geçirimli olup, geniş bir aralıkta geçirim karakteristikleri, mükemmelden aza doğru değişen bariyer değerlerine sahiptirler. Ambalaj duvarından içe veya dışa geçerek ürün kalitesini ve raf ömrünü etkiledikleri için su buharı ve oksijen geçirgenliği ambalaj uygulamalarında çalışılan başlıca geçirgenliklerdir (Siracusa 2008).

Polimer matrisinde dağılan kil partikülleri gaz geçişini önleyen bariyer özelliklerine sahiptir. Düşürülmüş gaz geçişi nanokompozit ambalaj içinde

bulunan malzemeleri oksijen veya başka bir gaz ile bozunmaya karşı korur. Fakat kil partikülleri ambalaj için kullanılan malzemelerin içerisinde gaz geçişini etkin bir şekilde önlemek için her zaman en iyi çözüm olamamaktadır. Yapılan bir çalışmada kil yüklemesinin ağırlıkça % 5'e kadar olduğu durumlarda oksijen gazının geçişine karşı koruyucu bariyer özelliklerinin yeterli olmadığı görülmüştür (Ke ve Stroeve 2005).

3.5.3.1 Oksijen geçirgenliği

Oksijen, C vitamini gibi vitaminleri okside ederek aktivitelerini düşürdüğü gibi yağları da kokuşturabilir (Bishop ve Mount 2010). Bu nedenle taze gıdaların ambalajlanmasında oksijen bariyer özelliği önemli bir rol oynar. Oksijen bariyer özelliği birim zamanda ambalajın birim alanından geçen oksijen miktarını ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) gösteren geçirgenlik katsayısı (Oxygen Permeability Coefficient, OPC) ile sayısallaştırılmıştır. Böylece, polimer film ambalaj, düşük oksijen geçirgenliği katsayısına sahip olduğunda, içerideki oksijen basıncı oksidasyonun yavaşlatıldığı noktaya düşerek ürünün raf ömrünü uzatır. Genellikle biyobozunur polimerlerin oksijen geçirgenlik katsayıları aynı amaç için kullanılan polietilen tereftalat (PET) gibi sentetik polimerlerin değerlerinin altındadır. Oksijen geçirgenlik katsayısı ile birlikte Oksijen Geçirim Hızı (Oksijen Transmission Rate, OTR) $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{s}$ olarak verilmektedir. OTR, aşağıdaki denklemde OPC'nin düzenlenmesiyle türetilmiştir (Siracusa 2008).

$$\text{OPC} = \text{OTR} * / (L/\Delta P) \quad (3.6)$$

Burada L film kalınlığı (m), ΔP ise film boyunca oksijenin kısmi basınç farkını (Pa) göstermektedir (Denklem 3.7).

$$\Delta P = p_1 - p_2 \quad (3.7)$$

Denklem 3.7’de p_1 , test tarafındaki oksijen kısmi basıncını, p_2 dedektör tarafındaki oksijen kısmi basıncını göstermekte olup, değeri sifıra eşittir (Siracusa 2008).

Film, plaka, lamine, koekstrüde veya plastik kaplı kağıtlar şeklindeki plastiklerden yatışkın halde oksijen gazı geçişinin belirlenmesinde genellikle ASTM D 3985 metodu kullanılmaktadır.

3.5.3.2 Su buharı geçirgenliği

Gıdalar, su kaybetme veya adsorplama sonucunda, yapılarında ve görünüşlerinde değişikliğe uğrayarak bayatlarlar. Yapılarında su içeren gıdalar, nem kaybedip kuruyabilirler (Bishop ve Mount 2010).

Fiziksel veya kimyasal parçalanması denge nem içeriğine bağlı olan ambalajlanmış bir ürünün, su geçirgenliği bariyer özelliğinin korunması ve raf ömrünün uzatılması açısından büyük önem taşımaktadır. Su buharı geçirimi özelliği, birim zamanda ambalajın birim alanından geçen su buharı miktarını ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) gösteren su buharı geçirgenlik katsayısı (Water Vapour Permeability Coefficient, WVPC) ile sayısallaştırılmıştır. Taze gıda ürünleri için su kaybının önlenmesi önemli olurken, fırın veya şarküteri ürünleri için su geçirgenliğinin önlenmesi önemlidir (Siracusa 2008).

Su buharı geçirgenlik katsayısı ile birlikte Su Buharı Geçirim Hızı (Water Vapour Transmission Rate, WVTR) $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{s}$ (veya $\text{g}/\text{m}^2/\text{gün}$) olarak verilmektedir. WVTR, OTR’de olduğu gibi WVPC’nin Denklem 2.6’ya göre düzenlenmesiyle türetilmiştir (Siracusa 2008).

Film ve plaka şeklindeki plastiklerden su buharı geçişinin belirlenmesinde genellikle ASTM E 96 metodu kullanılmaktadır.

3.5.4. Mikrobiyolojik özellikler

Plastik malzemelerin mikrobiyal bozunmaya dayanıklılığını belirlemek için birçok standart test yöntemi bulunmasına rağmen (Çizelge 3.1) antimikrobiyal polimerlerin etkinliğini belirlemek için standart yöntemler

üzerinde bir birliğe varılmamıştır. Japonya’da Film Temas Yöntemi, gümüş formulu zeolitler gibi inorganik antimikrobiyaller içeren ürünlerin etkinliğini belirlemek üzere bir standart gibi kullanılmaktadır. Bu yöntem, filmler ve plakalar için uygun olup, test numunesine bakteri aşılmasına, inkübasyona ve özel koşullar altında bakteri sayımına dayanmaktadır. Bu yöntemde amaç, plastiğin mikrobiyal büyüme dayanımını belirlemek olsa da aynı zamanda polimerin kendisinin sterilizasyon özelliğinin olup olmadığını da belirlemeye yaramaktadır (Appendini ve Hotchkiss 2002).

Çizelge 3.1. Plastik malzemelerin mikrobiyal etkiye karşı dayanıklılığını test eden standart yöntemler

Yöntem	Tanımlama
IEC 68-2-10	Başlıca çevresel test prosedürleri
EN ISO 846	Plastiklerin mikroorganizmaların etkisine göre değerlendirilmesi
ASTM G21-90	Sentetik polimerik malzemelerin mantarlara karşı dayanımını belirleyen standart uygulama
ASTM G22-76	Sentetik polimerik malzemelerin bakterilere karşı dayanımını belirleyen standart uygulama

Antimikrobiyal ambalajın gıdalardaki mikroorganizmalar üzerindeki etkisini belirlemek üzere, agar plate yöntemleri, en az inhibe edici konsantrasyonlar (Minimally Inhibitory Concentrations, MIC) ve dinamik çalkalama erlen testleri kullanılmaktadır. MIC, polimerin antimikrobiyal dayanımını belirlemekte ve antimikrobiyal maddenin kendi etkisi ile polimerlerin antimikrobiyal etkilerinin karşılaştırılmasını sağlamaktadır. Yöntem, büyüme ortamı içeren bir seri tüpü hedef mikroorganizmayla ve farklı oranlarda antimikrobiyal içeren polimerlerle aşlamayı içermektedir. Yöntemde, tüpler belirli süre inkübe edilmekte ve mikrobiyal büyüme, bulanıklık gibi görsel açıdan izlenmektedir. MIS, polimerdeki antimikrobiyalın test mikroorganizmasının büyümesini tamamen inhibe edici en düşük konsantrasyondur. Sonuçlar, polimer boyutunu, bileşimini ve numuneden numuneye değişen diğer ilgili özellikleri içerecek şekilde verilmektedir (Appendini ve Hotchkiss 2002).

Agar testinde, antimikrobiyal film, test mikroorganizmasını içeren katı agar ortamına konulmaktadır. Bu ağarlar, büyüme gözlenene kadar inkübe edilmektedir. Filmi çevreleyen temiz bölge filminden bir antimikrobiyal yayılımı

olduğunu ve büyümenin inhibe edildiğini göstermektedir. Film altında büyüme olmaması inhibasyonu göstermekte fakat bu durum, oksijen engellenmesinden de olabileceği için uygun kontrollerin yapılması gerekmektedir. Agar test yöntemi gıdaların sarılmasını simüle etmektedir. Bu yöntem filmlerin kirlenmiş yüzeylerle temasında ve antimikrobiyal ajanın filmde gıdaya geçişinde neler olabileceğine dair bilgi vermekle birlikte ayrıca filmi çevreleyen temiz bölge ölçülebilirse nicel de olabilmektedir (Appendini ve Hotchkiss 2002).

Çalkalamalı erlen testleri antimikrobiyal kinetikler açısından daha detaylı bilgi vermektedir. Bu yöntemde, sıvı ortam (tampon, büyüme ortamı veya gıdalar) hedef mikroorganizma ve antimikrobiyal polimer ile aşılacak ve erlenler hafif çalkalamayla inkübe edilmektedir. Örnekler bir süre sonra alınmakta ve MIC’de olduğunun tersi şekilde sayılmaktadır. Bu yöntemde büyüme gözlenirse bile büyüme hızındaki azalma ölçülmektedir. Sıvı besi yerindeki (broth) testler mikrobiyal büyüme kinetikleri ve polimerlerin antimikrobiyal etkileri hakkında bilgi verirken, tampondaki testler polimerlerin mikrobiyal özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Sıvı besi yerindeki (broth) testler, nütrient açısından zayıf ortamdaki hücrelerin, ortamda nütrient olması durumunda yeniden nütrient kazanmaya elverişli olduklarından, yanıtıcı olabilmektedir. Antimikrobiyal filmlerin çalkalamalı erlen yöntemiyle testinde, film yüzey alanının ürün veya ortam hacmine oranı dikkate alınmalıdır. Yapılan çalışmalarda yüzey alanı/hacim oranının artırılmasının polimer filmlere eklenen biyoaktif maddelerin etkisini arttırdığı saptanmıştır. Antimikrobiyal açıdan, yüksek alan/hacim oranı uygun olabilirken, gerçek ambalaj uygulamalarında yüzey alanı/hacim oranları en uygun değerlerde tutulmalıdır. Alan/hacim oranını hesaplayarak bu tür filmlerin pratik uygulamalar için fizibilitesi değerlendirilebilir. Adından da anlaşılacağı üzere, çalkalamalı erlen yöntemi çalkalama içerdiğinden antimikrobiyal polimer ve hücreler arasındaki teması arttırmaktadır (Appendini ve Hotchkiss 2002).

3.5.5. Biyobozunurluk özellikleri

Polimerlerin biyobozunurluğu için tarama (screening) testleri ve yerinde koşulları simüle eden testler olmak üzere iki tür test metodu kullanılmaktadır. Tarama testleri aerobik ve anaerobik koşullar altında enzimatik ve sucul testleri

içermektedir. Gerçek yaşam testleri kompost çevresi, standart kompost testi ve CO₂ kompost testi olmak üzere üç kompost testine dayanmaktadır. İlk test aşamasında kompostlanabilirlik görsel olarak haftalık aralıklarla örnekteki kütle kaybının belirlenmesiyle yapılmaktadır. Bu testte kompostlanabilirliğin değerlendirilmesi, biyoatığın dönüştürülmesi, pozitif kontrol örneğinin tamamen bozunması ve sıcaklığın dış ortam sıcaklığına göre düşmesiyle son bulmaktadır. Diğer iki test ise CO₂ oluşumuna dayanmaktadır (Rudnik 2008).

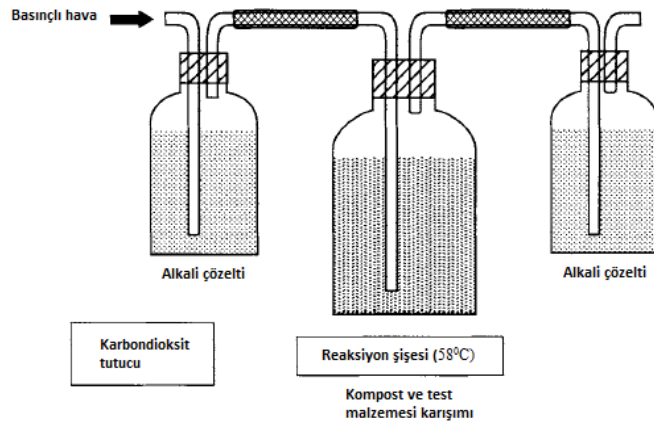
Polimerlerin değişen çevresel koşullarda ve simülasyon tekniklerinde biyobozunurluğuna ait test metotlarının karşılaştırılması Çizelge 3.2'de verilmiştir. Bu metotlardan gravimetrik metot en çok kullanılan tekniktir. Polimerik malzemeler neme karşı çok hassas ve kısa zamanda hemen hidroliz olmamalıdır. Bu metodun amacı örneklerin biyobozunurluğuna dair gravimetrik bilgi toplamak olduğundan, farklı zaman aralıklarında alınan örneklerin aynı zamanda kimyasal karakterizasyonu da yapılabilmektedir. Bu yöntemin başlıca avantajı basitliği ve geniş çapta uygulanabilirliği olup dezavantajı ise başlangıçta çok sayıda polimer örneğinin gerekmesidir (Rudnik 2008).

Respirometrik yöntemde CO₂ üretimi veya tüketimi ya da uygun hava oksijen sistemiyle her ikisi de ölçülmektedir. Bu yöntem parçalanmış polimerik malzemelerden kaynaklanan çözünebilir polimerin bozunmasının ölçülmesinde kullanılabilen, kolaylıkla tüm çevresel koşullara ve özel veya karışık mikroorganizma kültürlerine uygulanabilmektedir.

ISO 14855-1 ve ISO/DIS 14855-2 standartlarına göre CO₂ oluşumuna dayanan biyobozunurluk çalışmaları için geliştirilen laboratuvar sistemleri Şekil 3.31'de gösterilmiştir. ISO 14855-1'e göre geliştirilen sistemde, reaktörden üretilen CO₂ alkali çözeltide tutulur ve tutulan CO₂ miktarı ise asit çözeltisiyle titrasyon yapılarak belirlenir (Rudnik 2008).

Çizelge 3.2. Polimerlerin biyobozunurluğunu test eden yöntemlerin karşılaştırılması (Rudnik 2008).

Yöntemler	Polimer formları	Aşı ve monitorlanan bozunurluk kriteri	Yorumlar
Gravimetrik	Film veya fiziksel olarak bozulmamış formlar	Toprakta, sudan, kanalizasyondan alınan geniş kapsamlı aşı veya saf mikroorganizma kültürü	Bu yöntem dayanıklı ve aynı zamanda çalışılan ortamdan bozunduruca mikroorganizmaların izolasyonu için uygundur. Tekrar edilebilirlik yüksektir.
Respirometrik	Film, toz, sıvı veya tüm görülebilir şekiller	Aerobik koşullarda ya oksijen tüketimi ya da CO ₂ üretimi ölçülür. Metanojenik koşullarda üretilen metan da monitorlanabilir.	Geniş çapta birçok malzemeye uygulanabilir. Özel bir sistem gerektirir. Bozunmanın başlıca mekanizması fermantasyon olduğunda yaklaşık sonuçların verir.
Yüzey hidrolizi	Film veya diğerleri	Genellikle aerobik koşullar, saf enzimler kullanılır. İnkübasyon prosesi olarak hidrojen iyonları monitorlanır.	Polimerin mikroorganizmalarca veya kısmi enzimlerce bozunmasına dair öncül bilgi gereklidir.
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	Filmler veya suya dayanıklı kaplamalar	Test polimerleri iletken malzemelerin yüzeyine yapışık olmalı ve elektrokimyasal iletkenlik kaydedilmelidir.	Polimer sinyal iletimi için başlangıçta su geçirmez olmalıdır. Bozunma hızlı gerçekleşebilir ve bozunma kayıt edilir edilmez daha ileri bir bozunma ayırt edilemez.



Şekil 3.31. ISO 14855-1'e dayanan biyobozunurluk test yöntemi (Rudnik 2008)

Bozunma sistemindeki pH değişikliklerinin monitorlanmasına ve asiditenin artmasına dayanan enzimatik yaklaşım, enzimlere tabi tutulduktan sonra polimerin yüzey hidrolizinin en güçlü belirtisidir. Bu yöntem simüle edilmiş

mikroorganizma gerektiren çevresel şartlar için uygulanabilir olmadığından ve polimer kimyasının belirli sınırları nedeniyle, geniş çapta uygulama bulamamıştır. Bu yöntemin avantajı özellikle de gelişme aşamasında olan ürünler için az miktarda örnek gerektirmesidir (Rudnik 2008).

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yönteminde ise yüksek dayanımlı malzemelerin biyobozunması monitorlanarak oldukça hassas sonuçlar elde edilebilmektedir (Rudnik 2008).

Biyobozunma ve kompostlama ile ilgili ISO, EN ve TS standartları Çizelge 3.3’de, ambalajlama ve kompostlama ile ilgili TS standartları Çizelge 3.4’de ve kompostlama ve biyobozunurlukla ilgili ASTM standartları ise Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Biyobozunma ve kompostlama ile ilgili ISO, EN ve TS standartları (Rudnik 2008; http-2)

Standart Adı	Standardın İçeriği
ISO/DIS 17088:2008	Kompostlanabilen plastikler için gerekli şartlar
ISO 14021:1999	Çevresel etiketler ve bildirimler – Kendinden bildirimli talepler (II. tip çevresel etiketleme)
ISO 14851:1999 EN ISO 14851:2004	Plastik malzemelerin sucul ortamda nihai aerobik bozunmasının tayini- Kapalı bir respirometrede oksijen ihtiyacı ölçümü yöntemi
ISO 14852:1999 EN ISO 14852:2004	Plastik malzemelerin sucul ortamda nihai aerobik bozunmasının tayini- Açığa çıkan CO ₂ ’nin ölçümü yöntemi
ISO 14853:2005	Plastikler- Plastik malzemelerin sucul ortamda nihai anaerobik bozunmasının tayini – Biyogaz üretiminin ölçülmesi yöntemi
EN ISO 14855:2004	Kontrollü kompostlama koşullarında nihai aerobik biyobozunmanın ve parçalanmanın tayini - Açığa çıkan CO ₂ ’nin ölçülmesi yöntemi
ISO 14855-1:2005	Plastik malzemelerin kontrollü kompostlama koşullarında nihai aerobik bozunmasının tayini - Açığa çıkan CO ₂ ’nin ölçülmesi yöntemi – Bölüm 1: Genel yöntem
TS EN ISO 14855-2	Plastik malzemelerin kontrollü kompostlama koşullarında nihai aerobik bozunmasının tayini – Açığa çıkan CO ₂ ’nin ölçülmesi yöntemi – Bölüm 2: Açığa çıkan karbon dioksitin laboratuvarında gravimetrik ölçümü
ISO 15985:2004	Plastikler- Yüksek katı içerikli anaerobik çürüme koşullarında nihai anaerobik biyobozunmanın ve parçalanmanın tayini – Açığa çıkan biyogazın analizi yöntemi
ISO 16929:2002	Pilot ölçekte belirli kompostlama koşullarında plastik malzemelerin parçalanma derecesinin tayini
ISO 17556:2003 EN ISO 17556:2004	Kapalı bir respirometrede oksijen ihtiyacının veya açığa çıkan CO ₂ ’nin ölçülmesiyle toprakta nihai aerobik biyobozunmanın tayini
ISO 20200:2004 EN ISO 20200:2005	Plastik malzemelerin laboratuvar ölçeğinde simüle edilmiş kontrollü kompostlama koşullarında parçalanma derecesinin tayini

Çizelge 3.4. Ambalajlama ve kompostlama ile ilgili TS standartları (Rudnik 2008; htt-2)

Standart Adı	Standartın İçeriği
TS EN 14045	Ambalajlama – Tanımlanmış kompostlama şartlarında uygulamalara yönelik deneylerle ambalaj malzemelerinin bozunmasının değerlendirilmesi
TS EN 14046	Ambalajlama – Kontrollü kompostlama şartlarında ambalaj malzemelerinin nihai aerobik biyo parçalanabilirliğinin ve bozunmasının değerlendirilmesi - Açığa çıkan karbon dioksitin analizi metodu
TS EN 14806	Ambalajlama - Laboratuvar ölçekli deneyde benzeştirilmiş kompostlama şartları altında ambalajların parçalanmasına ilişkin ilk değerlendirme

Çizelge 3.5. Kompostlama ve biyobozunurlukla ilgili ASTM standartları (Rudnik 2008)

Standart Adı	Standartın İçeriği
ASTM D6400-04	Kompostlanabilen plastikler için standart özelliği
ASTM D 6002-96 (2002)	Çevresel bozunabilir plastiklerin kompostlanabilirliğinin değerlendirilmesi için standart kılavuzu
ASTM D 6868 - 03	Kağıt kaplamada kullanılan biyobozunur plastikler ve diğer kompostlanabilen maddeler için standart özelliği
ASTM D 6954 - 04	Çevrede oksidasyon ve biyobozunma birleşimi ile bozunabilen plastiklerin test edilmesi için standart kılavuz
ASTM D 5210-92 (2000)	Plastik malzemelerin evsel kanalizasyon çamurunda anaerobik biyobozunurluğunun tayini
ASTM D 5929-96 (2004)	Evsel katı atık kompostuna maruz bırakılan malzemelerin biyobozunurluğunun kompost respirometresi ile tayini
ASTM D 5338-98 (2003)	Plastik malzemelerin kontrollü kompostlama koşullarında aerobik biyobozunurluğunun tayini
ASTM D 5988-03	Plastik malzemenin veya kompostlamadan arta kalan plastik malzemenin toprakta aerobik biyobozunurluğunun tayini
ASTM D 5271-02	Plastik malzemelerin aktif çamur/atıksu arıtma sistemlerinde aerobik biyobozunurluğunun tayini
ASTM D 5511-02	Plastik malzemenin yüksek katı içerikli anaerobik çürüme koşullarında anaerobik biyobozunmasının tayini

4. LİTERATÜRDE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

Konu ile ilgili literatür çalışmaları, giriş bölümündeki Şekil 1.1’de gösterilen iş akış şemasına göre Çizelge 4.1 - 4.5’de verilmiştir.

Turunçgillerden pektin ekstraksiyonuna yönelik makaleler Çizelge 4.1’de verilmiş olup, bu çalışmalarda genellikle mandalina ve portakal kabukları kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemlerinde ise Soxhlet ekstraksiyonu ve mikrodalga ekstraksiyonu yöntemleri kullanılmıştır. Kurita ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, geleneksel ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinin, kinetik ve denge çalışmalarıyla, ağır metal gideriminde adsorblayıcı madde olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Pektinden biyobozunur film eldesine yönelik çalışmalar ise Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bu çalışmalarda, pektine yardımcı olarak nişasta gibi bir diğer biyopolimer, polivinil alkol gibi çapraz bağlayıcı ve gliserol gibi plastikleştirici maddeler kullanılmıştır. Çalışmalarda, genellikle ekstrüzyon yöntemiyle film üretimi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Pektinden biyobozunur nanokompozit üretilmesine dair literatür incelendiğinde, bu yönde çok fazla çalışmanın yapılmadığı, en dikkat çeken çalışmanın ise Mangiacapra ve ark. (2006) tarafından yapılan bir araştırma olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, biyopolimer olarak ticari elma kabuğu pektini, nanomalzeme olarak ise modifiye edilmemiş Montmorillonit (Nanofil 757) ve organokil (Nanofil 804) kullanılmıştır. Ekstrüzyonun kullanılmadığı bu çalışmada, malzeme karışımı kuru bilyeli değirmen kullanılarak öğütülmüş ve distile suda çözülerek petri kabına dökülmüştür. Üretilen biyobozunur nanokompozit filmde, TGA, XRD, mekanik özellikler, su buharı geçirgenliği ve oksijen geçirgenliği analizleri yapılmıştır.

Doğal killeri, biyobozunur polimer matrisleri ile kolayca karışabilir hale getirmek için hidrofilik olan yüzeyin organofilik hale getirilmesi gerekmektedir. Bu ise birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül alkil amonyum veya alkil fosfonyum katyonları gibi katyonik yüzey aktif malzemelerle yapılan iyon değiştirme işlemiyle gerçekleştirilir (Ray ve Bousmina 2005). Bu alanda yapılan çalışmalar Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Niğasta esterleşme, eterleşme ve çapraz bağlama tepkimeleriyle modifiye edilerek hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya dönüştürülebilmektedir. Böylece modifiye niğastadan elde edilecek biyopolimerlerin suya dayanıklılık gibi fiziksel özellikleri iyileştirilebilmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Biyobozunur polimerler ve doğal kil/organokilden oluşan nanokompozitlerle yapılan çalışmalar ise Çizelge 4.5’de yer almaktadır. Bu çalışmalardan da görüleceği üzere biyopolimer olarak çoğunlukla PLA ve termoplastik niğasta üzerinde durulmuştur. Nanomalzeme olarak modifiye edilmiş/edilmemiş kil türlerinin kullanıldığı bu çalışmalarda, çift vidalı ekstrüder yardımıyla eriyik interkalasyonu (melt intercalation) ve çözücü ile interkalasyon (solvent intercalation) yöntemleri kullanılmıştır. Nanokompozitlere uygulanan karakterizasyon işlemlerini ise XRD, TGA, TEM, SEM, FT-IR, mekanik testler ve biyobozunurluk analizleri oluşturmaktadır.

Aflatoksinlerin belirlenmesinde HPLC yöntemi yer fıstığı, mısır, süt ve peynir gibi çeşitli gıda materyallerinde yaygın olarak tercih edilmektedir (Ip ve Che 2006). HPLC yöntemi örnek sayısının fazla olduğu çalışmalarda herhangi bir karışıklığa meydan vermeden sağlıklı bir çalışma imkanı da sağlamaktadır. Son zamanlarda bu alandaki HPLC uygulamalarında tekrarlanabilir sonuçlar sağlayan ters faz HPLC yöntemi kullanılmaktadır. Mikotoksinlerin incelenmesinde ters faz HPLC yönteminin floresan dedektör eşliğinde gerçekleştirilmesi ise oldukça verimli sonuçlar vermektedir (Kim 1998).

Toksijenik funguslar tarafından kontamine edilmiş olan 48 farklı kahve örneğinde Aflatoksin ve okratoksin A varlığı yönünden incelenmiştir. Bu amaçla yapılan izolasyon çalışmasında *Aspergillus* ve *Penicillium* genuslarına ait 46 toksijenik izolat elde edilmiştir. Elde edilen izolatlar ince tabaka kromatografisi kullanılarak test edildiğinde 8 farklı *A.flavus* izolatının Aflatoksin, dört farklı *A.ochraceus* türünün ise okratoksin A ürettiği bulunmuştur. Örneklerdeki aflatoksin ve okratoksin A miktarı HPLC tekniği ile belirlendiğinde incelenen örneklerden 8’inde bu iki toksine de farklı miktarlarda rastlanmıştır (Bokhari 2007).

Konuyla ilgili olarak ülkemizde de bazı çalışmalar yapılmıştır. Bunlar; 63 adet bebek maması ve mama yapımında kullanılan gıda ürünü, farklı eczane ve marketlerden sağlanıp içeriğindeki Aflatoksin B1, Aflatoksin M1 ve OTA miktarının ELISA yöntemi ile belirlenmesi (Baydar ve ark. 2007); 2001–2002 yılları arasında Bursa'nın farklı bölgelerinden toplanan 200 beyaz, 200 kaşar ve 200 işlenmiş peynir örneklerindeki Aflatoksin M1 seviyesinin ELISA tekniği ile belirlenmesi (Yaroglu ve ark. 2005); *Aspergillus parasiticus* NRRL 2999 nolu izolata ait 10^4 spores/g spor solusyonu ile enfekte edilen cevizli köme örneklerinde 20 °C'de % 85 ve 95 bağıl nem ortamında 45 günlük bir inkübasyon periyodundan sonra Aflatoksin M1 ve toplam Aflatoksin miktarının ELISA yöntemi ile belirlenmesi (Yıldız ve ark. 2008); 41 adet farklı hayvan yeminde bulunan fungal gelişim ve Aflatoksin B1 miktarının ELISA tekniği ile belirlenmesi (Basalan ve ark. 2004); 52 yem ve 26 tahıl örneğine Aflatoksin B1, B2, M1 ve M2 yönünden ELISA tarama yöntemi kullanılarak incelenmesi (Nizamlioğlu ve Oğuz 2003); 27 yem örneğinde total aflatoksin, aflatoksin B₁, okratoksin A, T-2 toksin, zearalenon ve fumonisin düzeylerinin ELISA metoduyla belirlenmesi (Sonal ve Oruç 2000) şeklinde sıralanabilir.

Çizelge 4.1. Turunçgil kabuklarından pektin ekstraksiyonuna yönelik literatür çalışmaları

Yazar adı ve yılı	Kullanılan atık	Uygulanan yöntem	Karakterizasyon işlemleri	Üretilen pektinin kullanım alanları
Cho ve ark. 2003	Mandalina kabukları	Asit-su ekstraksiyonu	Pektin verimi, pektin saflığı, ekstraktın viskozitesi, ekstraktın safsızlığı	Bir amaç için kullanılabilirliği incelenmemiş, sadece pektin ekstraksiyonu yapılmıştır.
Koubala ve ark. 2008	Tahiti ayvası (Ambarella) kabukları	Çözücü ekstraksiyonu (HCl, deiyonize su ve okzalik asit/amonyum okzalit koşullarında)	Kimyasal karakterizasyon, molar kütle, viskozite	Bir amaç için kullanılabilirliği incelenmemiş, sadece pektin ekstraksiyonu yapılmıştır.
Kurita ve ark. 2008	Mandalina kabukları	Çözücü ekstraksiyonu (Sitrik asit)	Kül, protein, nem içeriği ve viskozite	Bir amaç için kullanılabilirliği incelenmemiş, sadece pektin ekstraksiyonu yapılmıştır.
Schiewer ve Patil 2008	Limon kabukları, portakal kabukları, elma kabukları, elma çekirdeği, üzüm kabuğu	Geleneksel ekstraksiyon	Kinetik ve denge çalışmaları	Ağır metal gideriminde adsorban madde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.
Yeoh ve Langrish 2008	Portakal kabukları	Mikrodalga ve geleneksel Soxhlet ekstraksiyon	Pektin verimi	Bir amaç için kullanılabilirliği incelenmemiş, sadece pektin ekstraksiyonu yapılmıştır.

62

Çizelge 4.2. Pektinden biyobozunur film eldesine yönelik literatür çalışmaları

Yazar adı ve yılı	Kullanılan pektin türü	Kullanılan diğer biyopolimer/çapraz bağlayıcı/plastikleştirici türü	Uygulanan Yöntem	Karakterizasyon işlemleri
Fishman ve ark. 2000	Ticari pektin	Nişasta / - / gliserol	Çift vidalı ekstrüder	Dinamik mekanik özellikler, SEM
Fishman ve ark. 2006	Ticari pektin	Nişasta / Polivinil Alkol / Gliserol	İki aşamalı ekstrüzyon (Çift vidalı ekstrüder ve tek vidalı ekstrüder)	Dinamik mekanik özellikler, SEM, XRD
Fishman ve ark. 2004	Ticari pektin	Donmuş portakal albedosu / Nişasta / Gliserol	Çift vidalı ekstrüder	Dinamik mekanik özellikler, SEM
Jo ve ark. 2005	Ticari pektin	Jelatin / Polivinil Alkol / gliserol	Çözelti dökme (solution casting) ve Gama radyasyonu	Su geçirimsizliği, suda çözünürlük, biyobozunurluk testleri
Kang ve ark. 2005	Ticari pektin	- / Polivinil Alkol / Gliserol		SEM, su geçirimsizliği, suda çözünürlük, mekanik testler, biyobozunurluk testleri

Çizelge 4.3. Doğal killerin katyonik yüzey aktif maddeler ile modifiye edilerek organokil haline getirilmesine yönelik literatür çalışmaları

Yazar adı ve yılı	Kullanılan doğal kil türü	Kullanılan yüzey aktif madde	Uygulanan Yöntem
Bozkurt ve ark. 2007	Sodyum (Na)-Montmorillonit	Hexadecyltrimethylammonium chloride	Yüzey aktif madde, kil ve HCl çözeltisinin belirli oran ve koşullarda karıştırılması, kalıntı klorun AgNO ₃ çözeltisi ile giderilmesi
Hwu ve ark. 2002	Sodyum (Na)-Montmorillonit	Ortofosforik asit, aseton	Aseton çözeltisi, kil ve ortafosforik asit çözeltisinin belirli oran ve koşullarda karıştırılması
Karabörk ve ark. 2008	Simektit	Quartamin [dimethyl (dihydrogenated tallow)ammonium chloride]	Yüzey aktif madde, kil ve HCl çözeltisinin belirli oran ve koşullarda karıştırılması, kalıntı klorun AgNO ₃ çözeltisi ile giderilmesi
Say ve ark. 2006	Simektit	Quartamin [dimethyl (dihydrogenated tallow)ammonium chloride]	Yüzey aktif madde, kil ve HCl çözeltisinin belirli oran ve koşullarda karıştırılması, kalıntı klorun AgNO ₃ çözeltisi ile giderilmesi
Tabtiang ve ark. 2000	Sodyum (Na)-Montmorillonit	Dodecylamine veya hexadecyltrimethylammonium chloride	Yüzey aktif madde, kil ve HCl çözeltisinin belirli oran ve koşullarda karıştırılması, kalıntı klorun AgNO ₃ çözeltisi ile giderilmesi
Tiwari ve ark. 2008	Sodyum (Na)-Montmorillonit	β -dimethylaminopropiophenone, N-phenyl-2,2'-iminodiethanol glycine-n-hexylesteramine	Yüzey aktif madde, kil ve HCl çözeltisinin belirli oran ve koşullarda karıştırılması, kalıntı klorun AgNO ₃ çözeltisi ile giderilmesi
İşçi ve ark. 2009	Kalsiyum (Ca)-Montmorillonit	Octadecyltrimethylammonium bromide (ODTABr) ve Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTABr)	Organokiller, montmorillonit tabakaları arasındaki katyonlarının düz zincir alkil amonyum katyonları ile değişme stokiyometrisine göre hazırlanmıştır.

Çizelge 4.4. Nişastanın modifiye edilerek hidrofobik hale getirilmesine yönelik literatür çalışmaları

Yazar adı ve yılı	Kullanılan nişasta türü	Uygulanan yöntem ve kullanılan kimyasallar	Yapılan analizler
Aziz ve ark. 2004	Sago nişastası	Hidroksipropilasyon çapraz bağlama ile eterleşme: Propilen oksit ile eterleşme ardından Sodyum trimetafosfat ve Sodyum tripolifosfat ile çapraz bağlama olmak üzere tepkime iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Asetilasyon ile eterleşme: Asetik asit ve H ₂ SO ₄ ile oluşturulan nişasta kekinin asetik anhidrür ile karıştırılmasıyla eterleşme tepkimesi oluşturulmuştur.	DSC, FT-IR, TGA, Yer değiştirme derecesi ve molar yer değiştirme
Han ve BeMiller 2005	Mısır nişastası, patates nişastası, buğday nişastası	Hidroksipropilasyon: Nişasta türleri Propilen oksitin farklı oranları ile işleme sokulmuştur.	Molar yer değiştirme (α -amilaz ile ön işlemden sonra NMR ile belirlenmiştir), Molekül ağırlığının belirlenmesi.
Bikiaris ve ark. 1998	Patates nişastası	Asetilasyon: Octanoyl chloride ile eterleşme tepkimesi oluşturulmuştur.	Biyobozunurluk analizi
Chi ve ark. 2007	Mısır nişastası	Esterleşme: Dodecenyl succinic anhydride ile eterleşme tepkimesi oluşturulmuştur.	Yer değiştirme derecesi (titrasyon ile belirlenmiştir), FT-IR, H-NMR, XRD
Kiatkamjornwonga ve ark. 2001	Manyok nişastası	Esterleşme ve eterleşme: Polietilen glikol ile eterleşme ve propilen oksit ile eterleşme tepkimesi oluşturulmuştur.	FT-IR, C-NMR, H-NMR, TGA, Temas açısı ölçümü
Kim 2003	Patates nişastası	Hidroksipropilasyon: Propilen oksit ile eterleşme tepkimesi oluşturulmuştur.	Yer değiştirme derecesi (spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir), XRD, SEM, FT-IR, Mekanik testler, Biyobozunurluk
Thirathumthavorn ve Charoenrein 2006	Tapyoka ve pirinç nişastası	Esterleşme: Asitle muamele edilen nişasta, 1-octenyl succinic anhydride ile modifiye edilmiştir.	Polimerizasyon derecesi, yapışma özellikleri, DSC
Waliszewski ve ark. 2003	Muz nişastası	Trimetafosfat ile çapraz bağlı nişasta, Sodyumtripolifosfat ile çapraz bağlı fosfat nişastası ve Propilen oksit ile hidroksipropilasyon yöntemleri uygulanmıştır.	Su tutma kapasitesi, şişme kapasitesi, XRD, DSC
Hui ve ark. 2009	Patates nişastası	Esterleşme: Octenyl succinic anhydride ile eterleşme tepkimesi oluşturulmuştur.	Yer değiştirme derecesi (titrasyon ile belirlenmiştir), FT-IR, SEM, XRD, yapışma özellikleri
Miladinov ve Hanna 2000	Mısır nişastası	Esterleşme: Nişastanın, ekstrüder kullanılarak asetik anhidrür, propiyonik anhidrür, heptanoik anhidrür ve palmitik anhidrür ile eterleşmesi sağlanmıştır.	Nem içeriği, spesifik mekanik enerji, yoğunluk, spring indeksi, yer değiştirme derecesi, su tutma indeksi ve istatistik analizler

Çizelge 4.4. (devam) Nişastanın modifiye edilerek hidrofobik hale getirilmesine yönelik literatür çalışmaları

Yazar adı ve yılı	Kullanılan nişasta türü	Uygulanan yöntem ve kullanılan kimyasallar	Yapılan analizler
Junistia ve ark. 2008	Mısır nişastası	Esterleşme: Nişastanın, vinyl laurate ve vinyl stearate ile esterleşmesi sağlanmıştır. Daha iyi bir yer değiştirme derecesi elde etmek üzere kalan hidroksil gruplarının asetat grupları ile yer değiştirmesi için nişasta esteri, asetik anhidrür ve piridin ile işleme sokulmuştur.	H-NMR, C-NMR, FT-IR, yer değiştirme derecesi
Yang ve Montgomery 2008	Patates nişastası, mısır nişastası, buğday nişastası, pirinç nişastası	Esterleşme: Asetik asit ile karıştırılan nişasta türlerinin karboksilik asit türleri (bütanoik hegzanoik, oktanoik veya palmitik asit) ve trifluoroasetik anhidrür ortamında esterleşmesi sağlanmıştır. Oluşturulan nişasta esterlerinden çözelti dökme yöntemiyle filmler elde edilmiştir.	Filmlerde Dinamik Mekanik Analiz (DMA), camsı geçiş sıcaklığı, filmlerde gerilme dayanımı
Zhang ve ark. 2007	Mısır nişastası	Oksidasyon: Nişastanın, serik amonyum nitrat, sodyum periyodat ve sodyum hipoklorit ile oksidasyonu yapılarak dialdehit nişasta oluşturulmuştur.	FT-IR, H-NMR, TGA, nem tutma, mekanik testler

Çizelge 4.5. Biyobozunur polimerler ve doğal / organo kilden nanokompozit üretimine yönelik literatür çalışmaları

Yazar adı ve yılı	Kullanılan polimer matrisi	Kullanılan organokil türü	Uygulanan Yöntem	Karakterizasyon işlemleri
Uyama ve ark. 2003	Epoksilde olmuş trigliserid yağı (soya fasülyesi yağı ve keten tohumu yağı)	Montmorillonit (MMT) (oktadesil modifiyeli)	150°C'de termal olarak latent katyonik katalizör kullanarak kürlenmesi	Geniş açılı XRD, TEM
Huang ve Netravali 2007	Modifiye edilmiş soya proteini konsantresi (SPC) reçinesi, keten ipliği ve kumaş	Cloisite Na+	Çapraz bağlama	SEM, TGA
Ray ve ark. 2003	PLA (%1,1-1,7 D içerikli)	MMT, saponit ve sentetik florin mica (alkilamonyum veya alkilfosfonyum kanyonları ile iyon değiştirme yöntemi)	Çift vidalı ekstrüder	Geniş açılı XRD, TEM, GPC, LS ve POM, DMA, eğilme özellikleri, ısıyla deformasyon, oksijen geçirme oranı, biyobozunurluk ölçümleri

Çizelge 4.5. (devam) Biyobozunur polimerler ve doğal / organo kilden nanokompozit üretimine yönelik literatür çalışmaları

Yazar adı ve yılı	Kullanılan polimer matrisi	Kullanılan organokil türü	Uygulanan Yöntem	Karakterizasyon işlemleri
Ema ve ark. 2006	PLA	MMT (oktadekilamonyum katyonları ve trimetilamonyum, di-oktadekil di-metilamonyum modifiyeli)	Eritme ekstrüzyonu	Geniş açılı XRD, TEM ve dinamik mekanik özelliklerin ölçümü
Dean ve ark. 2007	Termoplastik nişasta (amiloz mısır nişastası)	Doğal sodyum montmorillonit kili, Na-MMT, (Cloisite Na ⁺) ve sentetik fluormika, Na-FHT	Çift vidalı ekstrüder	XRD, TEM mekanik testler
Dean ve ark. 2008	Termoplastik nişasta (amiloz mısır nişastası)	Doğal Na-MMT	Çift vidalı ekstrüder (saf su ve küçük bir yüzde de kısmen polivinilalkol (PVOH) plastikleştirici olarak kullanılmış)	XRD, TEM, FTIR, TGA analizleri ve mekanik testler
Chivrac ve ark. 2006	PBAT (poly(butylene adipate-co-terephthalate))	MMT-Na (modifiye edilmemiş), Cloisite 20A (dimethyl dihydrogenated tallow ammonium), Dellite 43B (benzyl dimethyl hydrogenated tallow ammonium), Nanofil 804 (dihydroxyethyl methyl tallow ammonium)	Çözücü ve eriyikle harmanlama (melt intercalation)	Yapısal, ısıl ve mekanik testler
Chang ve ark. 2003	PLA	MMT ve fluorinated-mica (hexadecylamine modifiyeli) (mika, MMT'ye göre daha iyi sonuç vermiş)	Çözücü ile harmanlama (solvent intercalation, N,N0,-dimethylacetamide (DMAc))	TGA, TEM, XRD ve mekanik testler
Pluta 2004	PLA (polietilenglikol plastikleştirici olarak kullanılmış)	MMT Cloisite Na ⁺ ve MMT Cloisite 25A (dimethyl 2-ethylhexyl ammonium katyonu ile modifiye edilmiş)	Mikserde 180°C'de karıştırma	TMDSC (Temperature modulated differential scanning calorimetry), TOA (Thermo-optical analysis), XRD
Paul ve ark. 2005	PLA	MMT Cloisite 25A (2-ethylhexyl ammonium cations modifiyeli) ve Cloisite 30B (bis-2-(ethylhexyl ammonium cations modifiyeli)	Eriyik öğütme ve harmanlama (melt blending-intercalation)	XRD, TGA, HPLC
Thellen ve ark. 2005	PLA (acetyltriethyl cirate ile plastikleştirilmiş)	MMT Cloisite 25A (dimethyl, hydrogenated tallow, 2-ethylhexyl quarternary ammonium)	Çift vidalı ekstrüder	Geniş açılı XRD, TEM, TGA, mekanik testler ve biyobozunurluk testi

5. BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT FİLM ÜRETİMİ İÇİN MALZEME HAZIRLIĞI

Bu tez çalışmasında öncelikle, atık portakal kabuğundan elde edilen pektin jelinden biyobozunur nanokompozit filmlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Fakat yapılan ön denemelerde üretilen pektin jelinin sıcaklığa karşı hassas olduğu ve tek başına kullanıldığında kolaylıkla termal bozunmaya uğradığı görülmüştür. Mangiacapra ve ark. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada da belirtilen bu sorunu gidermek için pektin jelinin nişasta ile karıştırılmasına karar verilmiştir. Film özelliklerinin artırılması için de Aziz ve ark. (2004)'nin çalışması esas alınarak nişastanın hidroksipropilasyonunu takiben çapraz bağlama ile modifiye edilmesi düşünülmüş ve modifikasyon oranları da % 5, % 10 ve % 15 olarak belirlenmiştir. Ayrıca literatürde, nişasta gibi biyopolimerlerden üretilen ürünlerin dayanım özelliklerinin artırılması için kil ilave edilmesiyle hazırlanan biyobozunur nanokompozitlerin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu açıdan bu tez çalışmasında da karışımlara kil ilave edilmesine karar verilmiştir. Literatür çalışmalarında killerin modifiye edilmesi ile organofilik özelliklerinin arttırılacağı belirtildiğinden, kullanılan Na-MMT kilinin modifiye edilmesi de düşünülmüş ve modifikasyon oranları % 5, % 15, % 25 ve % 50 olarak belirlenmiştir.

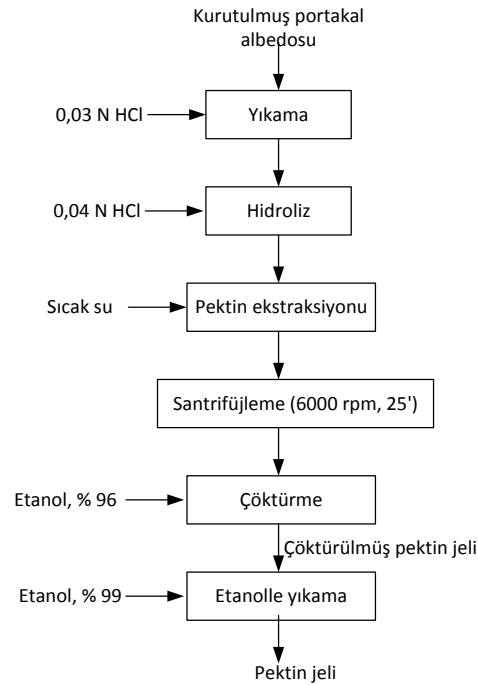
5.1. Deneysel Çalışmalar

Bu bölümdeki deneysel çalışmaları atık portakal kabuğundan pektin jeli elde edilmesi, Na-MMT'nin modifiye edilmesi-karakterizasyonu ve nişastanın modifiye edilmesi-karakterizasyonu oluşturmaktadır.

5.1.1. Atık portakal kabuğundan pektin jeli elde edilmesi

Pektin jelinin elde edilmesi için öncelikle portakal kabuklarının albedo denilen iç kısımları ve flavedo denilen turuncu kısımları ayrılmış ve kurutulmuştur. Pektin jelinin elde edilmesiyle ilgili prosedürde Cho ve ark. (2003) tarafından çalışılan yöntem uygulanmıştır. Çözünebilir pigment ve tozların

giderilmesi için kurutulmuş atık portakal albedoları, katı/çözücü oranı 1: 10 olacak şekilde, 0,03 N' lik HCl çözeltisi ile yıkanmış, hazırlanan karışım 30 dakika boyunca 60 °C' de karıştırılmış ve 30 dakikanın ardından bu karışımın suyu süzölmüştür. Kalan süzöntü üzerine katı/ çözücü oranı 1: 2,5 olacak şekilde 0,04 N' lik HCl çözeltisi eklenerek hidroliz yapılmış ve 90 °C' de 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, 90 °C' de 30 dakika boyunca karıştırılmak üzere, karışımın üzerine katı/su oranı 1: 10 olacak şekilde sıcak su eklenerek karışım ekstrakte edilmiştir. 30 dakikalık karıştırma işleminden sonra, karışım süzölmüş, süzöntü 6000 rpm' de 25 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonucu oluşan berrak kısım ayrılmış, % 95'lik etanol ile yıkanarak jel kıvamında pektin elde edilmiş ve daha sonra kullanmak üzere buzdolabında saklanmıştır. Deneysel olarak anlatılan pektin ekstraksiyonu yönteminin akım şeması Şekil 5.1'de verilmiştir. Aynı işlemler diğerk kısım olan flavedoda da uygulanmış fakat santrifüj sonrasında oluşan berrak kısma etanol ilave edildiğinde herhangi bir çökme gözlenmemiş dolayısıyla bu kısımdan pektin elde edilememiştir.



Şekil 5.1. Portakal albedosundan pektin jeli ekstraksiyonu yönteminin akım şeması

Atık portakal kabuğundan elde edilen pektinin d-galakturonik asit açısından saflık derecesinin belirlenmesi, Ranganna (2008)'nin yöntemi izlenerek, H₂SO₄ ortamında galakturonik asitin karbazol ile tepkimeye girmesiyle oluşan rengin 525 nm'de ölçülmesi esasına göre yapılmıştır. Bu analizde öncelikle elde edilen pektin jeli 50°C'de kurutulmuştur. Kurutulan örnekten 100 mg alınmış, 100 mL 0,05N NaOH çözeltisi içerisinde 30 dk. bekletilerek çözülmesi ve esterleşmenin bozulması sağlanmıştır. Bu çözeltilerden 2 mL alınıp 100 mL'ye seyreltilmiştir. Daha sonra seyreltilmiş bu çözeltinin 2 mL'si bir tüpe alınmış, üzerine 1 mL karbazol çözeltisi eklenmiş ve beyaz çökelek oluşumu gözlenmiştir. Daha sonra tüpe 12 mL konsantre H₂SO₄ eklenmiş ve plastik tıpa ile kapatılarak renk oluşumu için 10 dk beklenmiştir. Bu arada örnek hazırlama prosedürüne benzer olarak, 1 mL karbazol yerine 1 mL yüksek saflıkta etil alkolün kullanıldığı kör çözelti hazırlanmıştır. Kalibrasyon standart çözeltileri içinse öncelikle stok çözelti hazırlanmıştır. Stok çözelti için, 30°C'de 5 saat vakum ortamında kurutulmuş olan 120,5 mg galakturonik asit monohidrat 1000 mL'lik balon jöjeye alınmış, 10 mL 0,05 N NaOH eklenerek saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmış, iyice karıştırılarak bir gece bekletilmiştir. Bu çözeltinin 1 mL'si 100 µg susuz galakturonik asit içermektedir. Çözeltiden 10, 20, 40, 50, 60 ve 80 mL alınmış, balon jöjede saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra örnekte olduğu gibi bu kalibrasyon çözeltilerinden 2 mL alınarak renk oluşumu için karbazol ve H₂SO₄ ile muamele edilmiştir. Kör, kalibrasyon çözeltileri ve üç tekrarlı hazırlanan örneklerdeki renk oluşumları 525 nm dalgaboyunda Shimadzu UV 1700 marka spektrofotometrede ölçülmüştür. Kalibrasyon çözeltileri ile hazırlanan grafik kullanılarak aşağıda verilen formüle göre pektin jelinin d-galakturonik asit açısından saflığı % 65 ± 2,15 olarak bulunmuştur.

$$\text{Susuz galakturonik asit (\%)} = \frac{A \times \text{seyreltme faktörü} \times 100}{V \times W \times 1000000} \quad (5.1)$$

A: Çözeltideki d-galakturonik asit miktarı (µg)

V: Çözeltiden kullanılan hacim (mL)

W: Pektin örneğinin ağırlığı (g)

5.1.2. Na-MMT'nin modifiye edilmesi ve karakterizasyonu

Na-MMT kilinin modifiye edilmesinde Saka ve ark. (2008)' de tarif edilen yöntem izlenmiştir. 20 g Na-MMT üzerine 500 mL saf su ilave edilmiş ve 80 °C' de 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra kil çözeltisine farklı oranlarda (% 5, % 15, % 25 ve % 50) Hexadecyltrimethylammonium chloride (HTAC) ve %5' lik HCl çözeltisi eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 60°C' de 3 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım süzölmüş ve AgNO₃ testine göre klorür kalmayana kadar sıcak su ile yıkanmıştır. Böylece elde edilen organik olarak modifiye edilmiş Na-MMT' ler (OMMT) 55 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan OMMT' ler havanda dövölmüş ve 125 µm'lik elekten geçirilerek biyobozunur nanokompozit hazırlama ve karakterizasyon işlemleri için hazırlanmıştır.

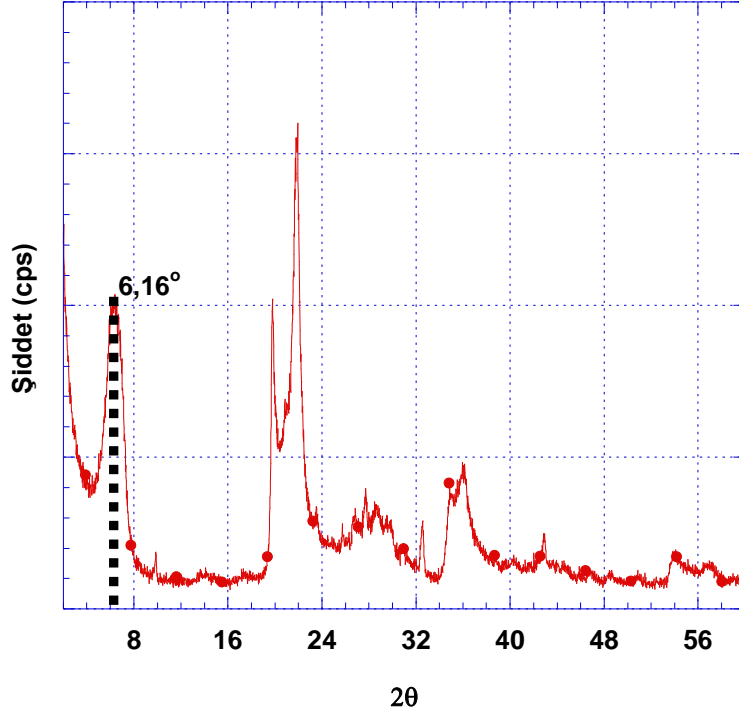
Na-MMT' nin ve % 5, % 15, % 25 ve % 50 oranında HTAC ile modifiye edilmiş OMMT' lerin (sırasıyla %5-OMMT, %15-OMMT, %25-OMMT ve %50-OMMT) karakterizasyonu XRD ve FT-IR analizleri ile yapılmıştır.

Killerin tabaka arası açıklıklarını belirlemek üzere yapılan **XRD analizlerinde**, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü' nde bulunan Rigaku Rint 2000 X-ışınları difraktometresi (XRD, λ=1,5406 Å, 40 kV, 40 mA, 1°/dk) CuKα radyasyon kaynağı kullanılmıştır.

Na-MMT' nin ve OMMT'lerin **FT- IR spektrumları**, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü' nde bulunan Bruker Tensor 27 FT- IR (4000- 400) kullanılarak elde edilmiştir. % 1 oranında örnek içeren KBr-örnek karışımlarından pelletler hazırlanmış ve FT- IR spektrumu çekilmiştir.

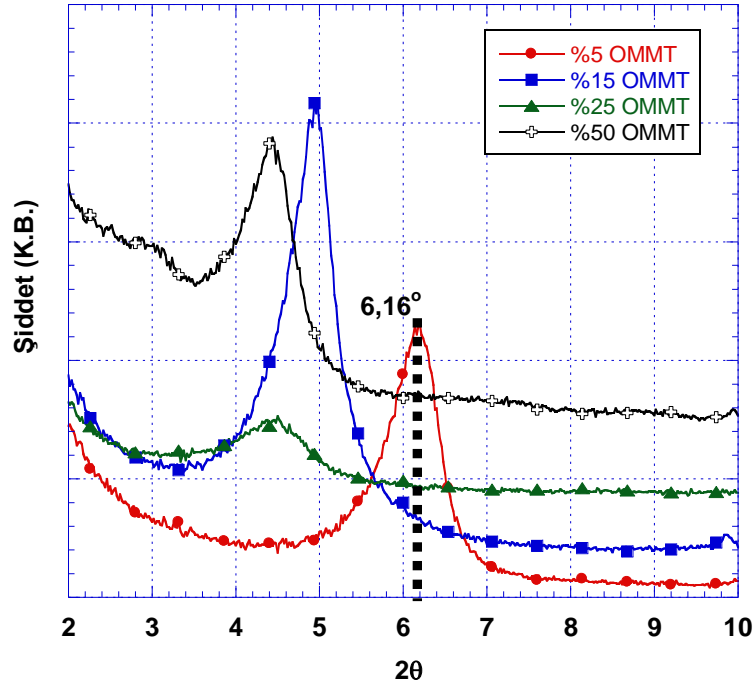
5.1.2.1 Bulgular ve değerlendirme

İlk olarak Na-MMT'nin XRD analizi, 2-60° (2θ) aralığında gerçekleştirilmiş, sonucu Şekil 5.2'de verilmiştir. Bu şekilden de göröleceği üzere Na-MMT'ye ait 6,16°'de çıkan pik baz olarak alınmış, bu nedenle OMMT' lerin tarama aralığı 2-10° olarak alınmıştır.



Şekil 5.2. Na-MMT'nin XRD spektrumu

Şekil 5.3'de Na-MMT'nin % 5, % 15, % 25 ve % 50 oranında HTAC ile modifiye edilmiş hallerinin XRD spektrumları verilmiş ve ayrıca Na-MMT'nin ana pikinin yeri kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Şekil 5.3'de yer alan spektrumlarda 2θ 'sı $6,16^\circ$ 'da çıkan Na-MMT pikinin OMMT'lerde kaymış olan 2θ değerleri ve bu pikin $14,33$ olan d_{001} değerinin OMMT'lerdeki değişimleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Bu tabloya göre, %5 modifikasyon oranının d_{001} değeri Na-MMT'nin değeriyle aynı olduğundan ($14,33 \text{ \AA}$), tabaka arası açıklığın sağlanmadığı, bu nedenle de Na-MMT'nin ana pikinin yerinde bir kayma olmadığı görülmüştür. Diğer modifikasyon oranlarında tabakalar arasındaki açıklık artmış, dolayısıyla pikin yerinde kayma olmuştur.



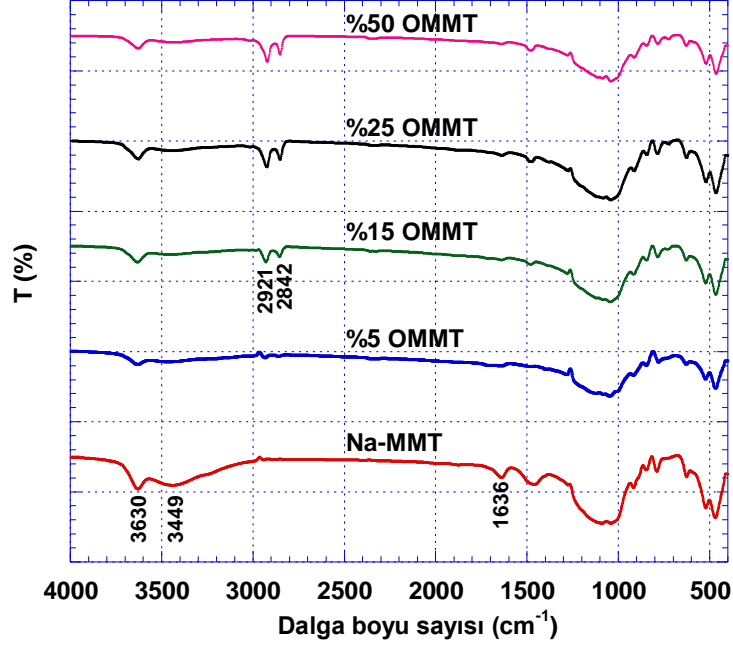
Şekil 5.3. OMMT'lerin XRD spektrumu

Çizelge 5.1. Kil türlerinde Na-MMT pikinin yeri ve d_{001} değerleri

Kil türü	2θ	d_{001} (Å)
Na-MMT	6,16	14,33
%5-OMMT	6,18	14,29
%15-OMMT	4,94	17,87
%25-OMMT	4,46	19,79
%50-OMMT	4,44	19,88

Na-MMT'nin ve % 5, % 15, % 25 ve % 50 oranında HTAC ile modifiye edilmiş hallerinin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 5.4'de verilmiştir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde modifiye edilmiş killerin spektrumlarının Na-MMT'nin spektrumundan farklılığının, artan modifikasyon miktarıyla giderek belirgin hale gelen 2842 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1} 'de gözlenen C-H gerilme pikleri olduğu görülmüştür. Ayrıca, 3449 cm^{-1} ve 3630 cm^{-1} deki H_2O 'ya ait O-H gerilme piklerinin şiddetinin ise Na-MMT'ye göre OMMT'lerde azaldığı saptanmıştır. Bunlara ilaveten, Na-MMT'de 1636 cm^{-1} 'de görülen H_2O 'ya ait -OH bağlanma pikinin modifiye edilmiş killerde kaybolduğu görülmüştür. Bu durum ise hidratlanmış katyonların yüzey aktif maddenin (HTAC) katyonlarıyla yer değiştirmesiyle kildeki H_2O içeriğinin azaldığını ve böylece kilin yüzey yapısının

hidrofilikten hidrofobiğe döndüğünü göstermekte olup, Wang ve Wang (2008) tarafından yapılan çalışmada bulunan sonuçlar ile tutarlılık göstermektedir.



Şekil 5.4. Na-MMT ve OMMT'lerin FT-IR spektrumları

5.1.3. Nişastanın modifiye edilmesi ve karakterizasyonu

Tezde, bulunma kolaylığı ve diğer türlere göre daha uygun fiyatta olması nedeniyle mısır nişastası kullanılmıştır. Marketlerde bulunan mısır nişastası, hidroksipropilasyonu takiben çapraz bağlama ile Aziz ve ark. (2004) çalışmasına göre modifiye edilmiştir. Bunun için sodyum sülfat (30 g, % 15 kuru nişasta bazında) saf suda (300mL) karıştırılarak çözülmüştür. Tuz çözününce içerisine nişasta eklenmiş (200 g kuru nişasta, % 40 nişasta bulamacı), karıştırılarak homojen hale getirilmiş ve % 5'lik sodyum hidroksit çözeltisi ile karışımın pH'ı 10,5'e ayarlanmıştır. Daha sonra farklı oranlarda propilen oksit (kuru nişasta bazında hacimce % 5-10 ve 15) bulamaca eklenmiş ve oda sıcaklığında 30 dk karıştırılmıştır. Bulamaç plastik şişelere alınmış, çalkalamalı inkübatörde 40±2°C'de 200 rpm'de 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Daha sonra bulamaç oda sıcaklığına getirilerek pH'ı kaydedilmiş ve çapraz bağlama kimyasal karışımı (kuru nişasta bazında % 2 sodyum trimeta fosfat ve % 5 sodyum tripolifosfat)

eklenerek 30 dk karıştırılmıştır. Karışım tekrar plastik şişeye alınmış ve reaksiyonun gerçekleşmesi için çalkalamalı inkübatörde $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 200 rpm'de 2 saat boyunca çalkalanmıştır. Çalkalama sonucunda reaksiyonu sonlandırmak için bulamacın pH'ı %10'luk HCl ile 5,5'e ayarlanmıştır. Daha sonra bulamaç filtre kağıdından süzölmüş ve filtre keki beş kez saf su ile yıkanıp süzölmüştür. En son kek 40°C 'de etüvde 8 saat bekletilerek kurutulmuştur.

Doğal ve modifiye nişastaların karakterizasyonu FT-IR, TGA ve DSC analizleri ile yapılmıştır.

Nişastaların **FT-IR spektrumları** $400-4400\text{ cm}^{-1}$ aralığında 64 taramada Bruker Tensor 27 FT-IR cihazıyla çekilmiştir. Analiz için % 10'luk nişasta çözeltileri hazırlanmış ve 80°C 'de jelleştirilmiştir. İki damla nişasta jeli, iki kristal CaF_2 pencere arasına dökölmüş ve boş pencerelerin spektrumunun arka plan olarak alındığı FT-IR spektrumları çekilmiştir.

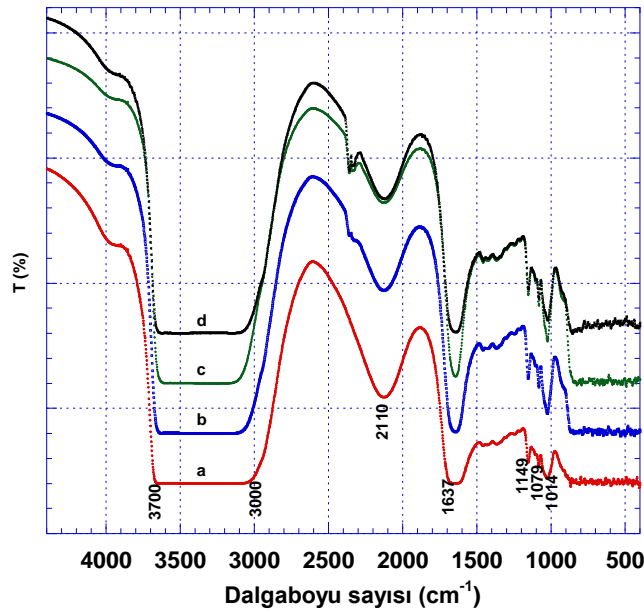
TGA analizleri, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan TA marka TGA Q 500 model TGA cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz için yaklaşık 5-10 mg olarak alınan örnek, alüminyum hücrede ortam sıcaklığından 600°C 'ye $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ile 50mL/dk akış hızında azot gazı ortamında ısıtılmıştır.

DSC analizleri, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan TA marka ve DSC Q 2000 model DSC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. DSC analizi için örnek, Aziz ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışma esas alınarak hazırlanmıştır. Bu prosedüre göre nişasta ve modifiye nişastalar 2,5 mg olarak alüminyum krozelere tartılmış, üzerlerine mikro şırınga ile 7,5 μL saf su eklenerek hermetik olarak kapatılmış ve 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra örnekler 30°C 'den 150°C 'ye $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızla taranmıştır. Başlangıç sıcaklığı (T_0), pik sıcaklığı (T_p), tamamlanma sıcaklığı (T_c) ve jelatinizasyon entalpisi (ΔH) kayıt edilmiştir.

5.1.3.1 Bulgular ve değerlendirme

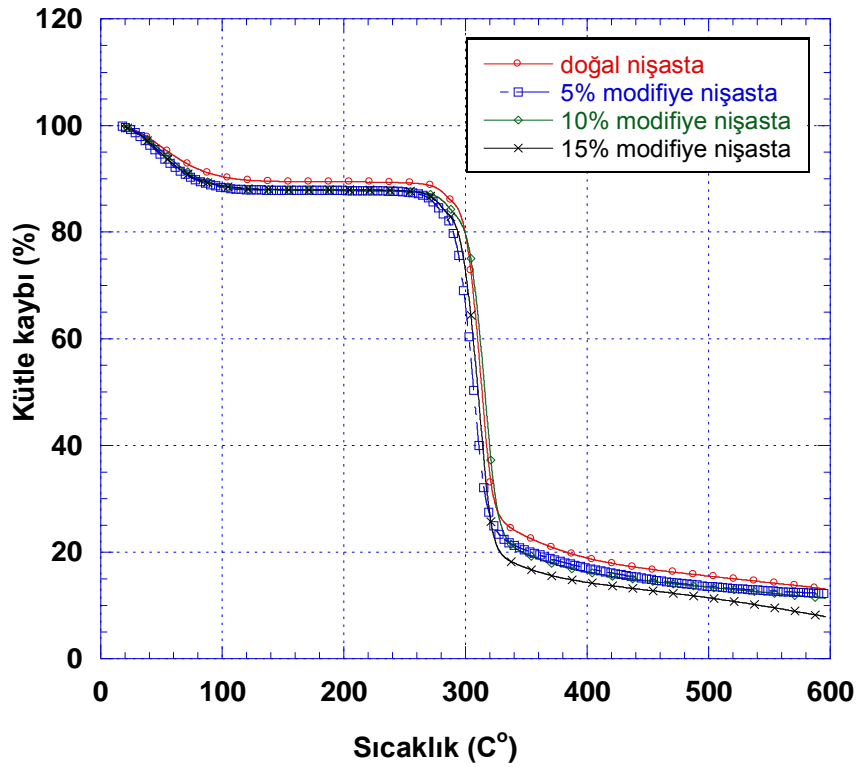
Doğal ve modifiye nişastaların **FT-IR spektrumları** Şekil 5.5'de verilmiştir. Şekil 5.5'e göre 1014 ve 1079 cm^{-1} 'deki pikler, nişastanın susuz

glikoz halkasındaki –C-O-C grubunun C-O gerilmesine, 1149 cm⁻¹'deki pik ise nişastadaki –C-O-H grubunun C-O gerilmesine karşılık gelen ve nişasta için karakteristik olan piklerdir (Chi ve ark. 2007, Dai ve ark. 2010, Hui ve ark. 2009). Aynı zamanda 1050 – 990 cm⁻¹ arasına P-O-C gerilmesi ve 1350-1250 cm⁻¹ arasına da P=O gerilmesi denk gelmektedir. Bu pikler çapraz bağlamada kullanılan fosforlu bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Coates 2000; Mi ve ark. 2003; Singh ve Nath 2011; Pagola ve ark. 2009). Bu nedenle çapraz bağlamanın etkisi ile modifiye nişastalarda, doğal nişastaya göre 1150-1014 cm⁻¹ arasındaki piklerin şiddetinde bir artış görülmüştür. 2350 cm⁻¹'de modifiye nişastalarda görülen ve gittikçe belirginleşen pikler, çapraz bağlamadan gelen P-OH bağlanmasını göstermektedir (Uma ve ark. 2005). 1637 cm⁻¹'deki pik, nişasta granülündeki bağlı su varlığından kaynaklanmaktadır (Hui ve ark. 2009, Zhang ve ark. 2007, Chi ve ark. 2007). 2110 cm⁻¹'deki pikin 2110-2060 cm⁻¹ arasına denk gelen ve sudan kaynaklanan pik olduğu düşünülmektedir (Li ve ark. 2006). 3000 ve 3700 cm⁻¹ arasındaki geniş bant, hidroksil gruplarının (O-H) titreşiminden kaynaklanmaktadır (Hui ve ark. 2009, Chi ve ark. 2007, Junistia ve ark. 2008). Doğal nişasta ve modifiye nişastaların spektrumlarına ayrı ayrı bakıldığında 3000 ve 3700 cm⁻¹ arasındaki O-H titreşim pikinin şiddetinin, doğaldan modifiyeye doğru gidildikçe arttığı görülmektedir.



Şekil 5.5. Doğal ve modifiye nişastaların FT-IR spektrumları a) Doğal nişasta b) %5 modifiye nişasta c) %10 modifiye nişasta d) %15 modifiye nişasta

Doğal ve modifiye nişastalarda gerçekleştirilen **TGA analizi** sonuçları Şekil 5.6'da verilmiştir. Bu şekillere göre, doğal nişasta ve modifiye nişastaların TGA termogramları çok fazla değişiklik göstermemiş olup, tüm termogramlarda bozunmanın tek basamaklı olduğu gözlemlenmiştir. Termogramlara göre bozunma, yaklaşık 280 °C'de başlamış ve doğal nişasta, % 5, % 10 ve % 15 modifiye nişasta için sırasıyla en yüksek ağırlık kayıpları 337 °C (% 75,43), 338 °C (% 78,53), 344 °C (% 79,79) ve 334°C'de (% 81,45) olmuştur. Sonuçlar %12 oranında hidroksipropilasyonu takiben çapraz bağlamanın yapıldığı çalışma ile tutarlılık göstermiştir (Aziz ve ark. 2004). Bu sonuçlara göre % 5 ve % 10'luk modifikasyon işlemlerinin doğal nişastanın termal dayanımını biraz iyileştirdiği, %15'lik modifikasyon işleminin ise doğal nişastanın termal dayanımını azalttığı görülmüştür.



Şekil 5.6. Doğal ve modifiye nişastaların TGA grafikleri

Nişastaların **DSC analizi** sonuçları jelleşmenin başlangıç (T_o), pik (T_p) ve bitiş (T_c) sıcaklık değerleri ve jelatinizasyon entalpisi (ΔH) değeri olarak Çizelge 5.2'de verilmiştir. Bu çizelgeye göre, %5 ve %10 modifiye edilmiş nişastaların T_o , T_p , T_c ve ΔH değerlerinde doğal nişastaya göre bir artış olduğu görülmüştür.

Diğer yandan % 15 modifiye nişastanın değerleri doğal nişastaya bir düşüş göstermiştir. Buna göre, jelatinizasyon entalpisi nişasta granüllerinin yapısını dağıtmak için gerekli enerji olduğundan, % 15 modifiye nişastanın jelleşmek için daha az ısıya ihtiyacı olduğu ortaya çıkmıştır (Liu ve ark. 1999; Aziz ve ark. 2004).

Çizelge 5.2. Doğal ve modifiye nişastaların DSC analizi sonuçları

Nişasta türü	T _o	T _p	T _c	ΔH (J/g)
Doğal	58,98	63,74	71,14	2,322
%5 modifiye nişasta	65,50	68,74	75,38	2,944
%10 modifiye nişasta	60,02	64,74	73,09	2,664
%15 modifiye nişasta	56,56	60,87	67,87	1,750

Hidroksipropilasyonda, hidrofilik hidroksipropil grupları, nişasta zincirleri arasına girmekte, granülleri bir arada tutan içerideki moleküler hidrojen bağlarını kırmakta ve böylece granül yapı zayıflamaktadır (Perera ve Hoover 1999; Perera ve ark. 1997). Bunun sonucu olarak jelleşmenin başlangıç (T_o), pik (T_p) ve bitiş (T_c) sıcaklık değerleri doğal nişastaya göre düşüş göstermektedir. Aynı zamanda nişasta granüllerinin ikiz heliks yapısı da dönen esnek hidroksipropil grupları tarafından dağıtıldığından, ΔH değeri de doğal nişastaya göre daha düşük olmaktadır (Perera ve ark 1997). Fakat hidroksipropilasyonun tersine çapraz bağlamada, nişasta granülleri bir arada tutularak jelleşme önlenmekte bu nedenle de jelleşme için daha fazla enerjiye gereksinim olmaktadır (Aziz ve ark. 2004, Liu ve ark. 1999, Morikawa ve Nishinari 2000). Nişastanın çift modifikasyonunda (hidroksipropilasyonu takiben çapraz bağlama) hazırlama prosedürü, ürünün özelliklerini etkilemektedir. Çapraz bağlama, takip eden hidroksipropilasyonun derecesini düşürürken, hidroksipropilasyon ise takip eden çapraz bağlamanın derecesini arttırmaktadır (Aziz ve ark. 2004).

Bu tezde, çapraz bağlama oranları sabit tutulurken, hidroksipropilasyon oranları %5 aralıkla arttırılmıştır. %5'lik modifiye nişastada hidroksipropilasyon çapraz bağlamanın etkisini arttırmış, yapı daha da güçlendiğinden, jelleşme entalpisi doğal nişastaya göre yüksek çıkmıştır. %10'luk modifiye nişastada ise hidroksipropilasyon oranı arttırılıp çapraz bağlama sabit tutulduğundan, hidroksipropilasyon çapraz bağlamaya göre üstün gelmeye başlamış ve jelleşme

entalpisi %5'lik modifiye nişastaya göre düşerek doğal nişastaya yaklaşmıştır. Benzer düşüş %15'lik modifiye nişastada devam etmiş, bu nişastada diğerlerine göre yüksek olan hidroksipropilasyon oranı, sabit olan çapraz bağlamaya üstün gelmiş, nişastanın granül yapısı zayıflamış ve jelleşme entalpisi doğal ve diğer modifiye nişastalara göre düşük olmuştur.

5.2. Genel Değerlendirme

Bu bölümde biyobozunur nanokompozit filmlerin hazırlanması için malzeme hazırlığı anlatılmıştır. Öncelikle atık portakal kabuklarından pektin ekstrakte edilmiştir. Filmlerin ana malzemesini oluşturacak olan pektin toz haline getirilmeyip jel formunda bırakılmıştır. Literatürde, pektin içeren biyobozunur polimerlere dayanan çalışmalar incelendiğinde, pektinin çoğunlukla ticari toz pektin olarak kullanıldığı, sadece bir çalışmada, bademden pektin ekstrakte edildiği ancak onun da yine toz haline getirilerek kompozit yapıldığı görülmüştür (Coffin ve Fishman 1994). Bu tez çalışmasının pektin içeren diğer kompozit çalışmalarından farkı, ekstrakte edilen pektinin toz haline getirilmeyip doğrudan jel formunda kullanılmasıdır. Böylece pektinin toz haline getirilmesinin neden olduğu % 98 kütle kaybı önlenmiş olmakta ve kurutma işlemine gerek kalmamaktadır.

Tabakalı bir silikat olan Na-MMT kili, organik yapıda olan biyopolimer ile daha iyi kompozit oluşturabilmesi için HTAC ile değişen oranlarda modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonucunda yapılan XRD analizinde % 5 oranında modifikasyonun kil yapısında bir farklılık oluşturmadığı görülmüş ve bu nedenle %5-OMMT'nin film çalışmalarına dahil edilmemesine karar verilmiştir.

Tezde kullanılmış olan mısır nişastası, film yapma kolaylığı sağladığı için hidroksipropilasyon ve onu takiben çapraz bağlama ile modifiye edilmiştir. Modifikasyonlarda hidroksipropilasyon oranı % 5, % 10 ve % 15 olarak uygulanırken, çapraz bağlama oranı sabit tutulmuştur. Yapılan analizlerde %15 oranında modifiye edilmiş nişastanın diğerlerine göre daha hidrofilik ve daha kolay jelleşir olduğu görülmüştür. Bu özelliğin film oluşumunu kolaylaştıracağı düşünülmüş, Bölüm 6'daki bulgular da bunu desteklemiştir.

6. BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT FİLMLEİN ÜRETİLMESİ

Bu tez çalışmasında, biyobozunur nanokompozit film üretimindeki formülasyonların hazırlanması için, pektin jeli esas alınmıştır. Filmlerin çekilebilirliğini ve özelliklerini etkileyecek faktörler olarak “nişasta türü”, “nişasta eklenme oranı”, “kil türü” ve “kil-eklenme oranı” olmak üzere dört faktör belirlenmiş ve bu faktörlerin her birisi için de dört seviye seçilmiştir. Belirlenen bu faktörler ve seviyeleri “6.2. Deneysel Çalışmalar” kısmında detaylı olarak anlatılmıştır. Dört faktörlü ve dört seviyeli bir deney tasarımı, faktöriyel dizayn deney tasarımına göre uygulandığında, 4^4 ’den toplam 256 deney yapılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Fakat, tezin “Biyobozunur Nanokompozit Film Üretimi İçin Malzeme Hazırlığı” başlıklı 5. Bölüm’ünden de görüleceği üzere, 256 adet deney yapmak için çok fazla miktarda ham madde üretilmesi, bunun için de büyük miktarlarda kimyasal madde ve yoğun bir iş gücü ihtiyacı gerekmektedir. Hammadde ve iş gücünün kısıtlı ve değerli olduğu bu gibi durumlarda faktöriyel dizayn deney tasarımı yerine nasıl bir deney tasarımı uygulanabileceği araştırılmış ve Taguchi Deney Tasarımı yöntemi uygulamaları görülmüştür. Bu nedenle bu tez çalışmasında da deneylerin tasarlanması için Taguchi Deney Tasarımı yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir.

6.1. Taguchi Deney Tasarımı

Klasik deney tasarım yöntemlerinin kullanımı endüstriyel şartlar altında verimli olamamaktadır. Sistemi etkileyen faktörlerin sayısı arttıkça gerekli olan deney sayısı da hızlı bir şekilde artmakta, maliyetler yükselmekte, uygulamalar zorlaşmaktadır Böyle durumlarda kullanılan kesirli faktöriyel tasarım yöntemi olan Taguchi Yöntemi’nin uygulanması daha verimli ve kolay olmaktadır (Taylan 2009). Bir Japon mühendis olan Genichi Taguchi tarafından geliştirilen ve kendi adı ile anılan Taguchi yöntemi, araştırma ve geliştirme faaliyetleri içerisinde, üretim/işletim öncesinde veya üretim/işletim süreci içerisindeki etkin parametrelerin tespit edilmesinde kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Bu yöntem

kullanılarak zamandan ve üretim faaliyetlerinden çok büyük tasarruflar sağlanmakta, böylece kalite, verimlilik, güvenilirlik ve karlılık artmaktadır.

Taguchi yönteminin uygulaması “uygun” istatistiksel tasarım ve analiz yöntemlerinin kullanılmasına dayanır. Diğer yöntemlerle Taguchi yöntemi arasındaki en temel farklılık, anlaşmazlık en çok bu “uygun” kelimesinin anlamından kaynaklanmakla birlikte, diğer istatistiksel yöntemlerle benzerlikler de içermektedir. Taguchi, bir çok kontrol faktörünün aynı anda etkisini araştırmanın duyarlı yolu olarak, çok değişkenli istatistiksel tasarım yönteminin kullanımını savunmuştur. Her defasında tek bir değişkenin değiştirilip, diğerlerinin sabit tutulduğu deneyleri verimsiz bularak kabul etmemiştir. Bu durum, diğer istatistikçiler tarafından da yıllardır savunulan bir konudur.

Klasik yöntemlerde performans karakteristiğinin sadece ortalaması ile ilgilenilir ve sadece ortalama, hedef değere getirilmeye çalışılır. Taguchi yönteminde ise, işaret-gürültü oranı kullanılarak, hem ortalama hem de değişkenlik en iyi değere getirilmektedir. Taguchi yönteminde ortogonal diziler kullanılarak diğer klasik yöntemlere göre (tam faktöriyel ya da kesirli faktöriyel diziler) çok daha az deney ile daha fazla bilgi elde edilebilmektedir. Böylece deney öncesi yapılan çalışmalar sonucunda, deney sayılarında önemli derecede azalma gözlenir.

Taguchi yönteminin esas amacı; hedef değer etrafındaki değişkenliğin azaltılmasıdır. Temeli deney tasarımına dayanmaktadır. Bu yöntem, kesirli faktöriyel deney tasarımı yöntemine, robust tasarım ve ortogonal diziler gibi kavramları eklemektedir. Ayrıca, Taguchi yönteminde gürültü-faktör matrisi kullanılarak, dış etkenlerin kontrol edilmesi yerine, dış etkenlerden etkilenmeyen kontrol faktörlerinin değerleri bulunabilmektedir. Klasik yöntemde ise duyarlılık analizi, varyans parça analizi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Taguchi yönteminin bir diğer avantajı da, klasik deney tasarım yöntemlerine göre, uygulama yönünden daha basit ve anlaşılır olmasıdır. İstatistik uzmanı ya da uzman olmayan kişiler için de Taguchi yönteminde izlenecek yollar açıktır. Ayrıca, laboratuvar ortamında elde edilen en iyi kontrol faktörleri kombinasyonu, üretim ortamında da aynı başarılı sonucu vermektedir. Son olarak, Taguchi yönteminin uygulamasında odak noktası müşteridir. Müşterinin istediği kalite,

aranan kalitedir ve bu kaliteden kaynaklanan değişkenlikler sadece müşteri için değil, esas işletme ve toplum için büyük kayıptır. Hedef değerdeki her bir birim değişkenliğin bir bedeli vardır. Bu nedenle deney tasarımında değişkenliğin en aza indirilmesi temel hedeflerden biridir. Buna ulaşırken maliyetler de gözardı edilmemelidir (Akyalçın 2007).

Taguchi Deney Tasarımı yönteminde elde edilen deney sonuçları Sinyal/Gürültü (S/G) oranına çevrilerek değerlendirilmektedir. S/G oranı değeri “küçük olan değer iyi”, “büyük olan değer iyi” ve “nominal değer iyi” olarak kalite değerlerinin hedeflendiği değere göre farklı şekillerde hesaplanır ve analiz edilir. Diğer önemli bir nokta ise deney tasarımının dengeli olmasıdır, yani faktörlerin birbirinden bağımsız olarak değerlendirebilmesini sağlaması ve bunun için de tasarımda faktörlerin farklı seviyeleri için her test edilen şart altında eşit sayıda örnekleme yapılmasıdır.

Taguchi'nin standart tasarımları bu sistem üzerine kurulmuştur. Taguchi Deney Tasarımı tekniğine göre yapılacak bir çalışmada izlenecek adımlar şu şekildedir:

1. Değerlendirilecek faktör ve etkileşimlerin seçilmesi,
2. Faktör düzeylerinin seçilmesi,
3. Uygun ortogonal düzenin seçilmesi,
4. Faktör veya etkileşimlerin kolonlara atanması,
5. Testlerin yapılması,
6. Sonuçların analiz edilmesi,
7. Doğrulama deneylerinin yapılması.

Bu adımların izlenmesi sonucunda, proses veya ürün için en iyi performansın elde edileceği deney parametreleri belirlenir, deneyde ele alınan faktörlerin kalite değeri üzerindeki etkisi tahmin edilir ve en iyi deney parametreleri sonucunda elde edilebilecek kalite değeri öngörülür (Taylan 2009).

6.1.1. Değerlendirilecek faktör ve etkileşimlerin seçilmesi

Performans karakteristiklerini etkileyen faktörlerin belirlenmesinde en etkili yollardan biri çalışma ekibinin kendi arasında beyin fırtınası toplantıları yapmasıdır. Beyin fırtınası toplantıları ile performans karakteristiklerini etkileyebilecek faktörlerin listesi çıkarılır. Faktör listesi hazırlandıktan sonra önerilen tüm faktörler gözden geçirilerek, önemli olan faktörler çalışmaya dâhil edilir (Kağnıcıoğlu 1998).

6.1.2. Faktör düzeylerinin seçilmesi

Kontrol faktörlerinin en uygun sayıda düzeylerinin belirlenmesinde deney amaçları ve faktörün tam olarak anlaşılması önem kazanmaktadır. Deneyin amacı bazı kontrol faktörlerinin en iyi değerini belirlemekten daha çok, etkisini belirlemek amacıyla ise, bu faktörün alt ve üst uç noktadaki iki değerinin kullanılması yeterlidir. Kontrol faktörünün üç düzeyde değerinin belirlenmesi, deneyin büyümesine ve maliyetlerin artmasına neden olmakla birlikte, elde edilen bilgi açısından önemlidir.

Her bir kontrol faktörü için düzey sayısının belirlenmesi kadar, düzeylerin arasındaki uzaklık da önemlidir. Düzeyler arasındaki fark, performans karakteristiğinde fark yaratacak kadar geniş olmalıdır, aksi durumda performansı etkileyen bir kontrol faktörü önemsiz sayılarak tasarım dışında tutulabilir. Ayrıca, tasarım parametre düzeylerinin belirlenmesinde fiziksel sınırlamalara dikkat edilmelidir. Düzey değerinin biri çok düşük, diğeri de çok yüksek tutulursa, ürünün kalitesiz olması kaçınılmazdır. Bu durumda, hammadde ve zaman boşa harcanırken, çok az bilgi elde edilmiş olur (Kağnıcıoğlu 1998).

6.1.3. Uygun ortogonal düzenin seçilmesi

Ortogonal dizinin ilk kez kullanılması, 1930'lu yıllarda İngiltere'de Fisher tarafından yapılmıştır. Ortogonal dizinin en önemli özelliği, birçok faktörün en az sayıda test edilmesi ve faktör seviyelerinin eş zamanlı olarak değiştirilmesine olanak sağlamasıdır. Taguchi ortogonal dizinin (dengelemiş dizi) kullanılmasını

oldukça basitleştirmiştir. Ortogonal diziler, problemin özelliğine göre, 2 kademeli, 3 kademeli, 2 ve 3 kademeli olarak belirlenmektedir. Ortogonal dizilere tasarım matrisi de denilmektedir. Genel gösterimi;

d: Toplam deney sayısı

a: Faktörlerin düzey sayısı

k: Faktör sayısı

L: Ortogonal dizi

olmak üzere,

$L_d(a)_k$ ya da L_d şeklinde ifade edilmektedir. Genel olarak kullanılan diziler 2 seviyeliler için; L_4 , L_8 , L_{16} ve L_{32} ve 3 seviyeliler için; L_9 , L_{18} ve L_{27} dizileri olmaktadır. Dizilerin seçimi düzey sayısı ve toplam serbestlik derecesine göre yapılmaktadır. Ortogonal dizi, ürün ortalaması ve varyansında etkili olan birçok faktörle aynı anda ve daha kısa sürede çalışmayı sağlamaktadır. L_9 tasarım matrisi örnek olarak Çizelge 6.1' de verilmiştir (Taylan 2009).

Çizelge 6.1. L_9 tasarım matrisi (Taylan 2009)

	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Ortogonal diziler, tam faktöriyel tasarım gereği (2^k veya 3^k) çok sayıda yapılması gereken denemeleri büyük oranda azaltmaktadır. Çizelge 6.1 için, tam faktöriyel tasarıma göre $3^4=81$ adet deneme yapılması gerekirken, ortogonal diziler sayesinde deneme sayısı 9'a düşmektedir. Ortogonal dizinin seçiminde faktör grubunun toplam serbestlik derecesine bakılır. Faktör grubunun serbestlik derecesi, tüm faktör ve etkileşimlerin serbestlik dereceleri toplamına eşittir.

Toplam serbestlik derecesi dizilerden hangisine uygunsa o tercih edilir. Toplam serbestlik derecesine 1 eklendiğinde, deneme sayısına eşitse uygunluk sağlanır. Toplam serbestlik derecesi deneme sayısından büyük veya eşitse bir üst dizi uygundur (Taylan 2009).

6.1.4. Sinyal/gürültü oranları

Taguchi, varyasyonu azaltmak amacıyla, deney tasarımında performans kriteri olarak kullanılmak üzere, sinyal/gürültü oranı olarak adlandırılan bir dizi istatistik geliştirmiştir. Taguchi, uygulamadaki problemleri, hedefin türüne göre üçe ayırmış ve her biri için farklı bir sinyal/gürültü oranı tanımlamıştır.

- En Küçük – En İyi

Bu tür problemlerde, kalite değişkeni Y'nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda sinyal/gürültü oranı şöyle tanımlanmaktadır:

$$S/G \text{ Oranı} = -10 \cdot \log(\Sigma Y^2/n) \quad (6.1)$$

- En Büyük – En İyi

Bu durumda Y'nin hedef değeri sonsuzdur ve sinyal/ gürültü oranı aşağıdaki tanımlanmaktadır:

$$S/G \text{ Oranı} = -10 \cdot \log[\Sigma(1/Y^2)/n] \quad (6.2)$$

- Hedef Değer – En İyi

Bu tür problemlerde, Y için belli bir hedef değer (örneğin, ürün boyutları gibi) verilmiştir. Bu durumda,

$$S/G \text{ Oranı} = 10 \cdot \log(Y^2/S^2) \quad (6.3)$$

Her üç problemde de Y, değişkeni; n, değişken sayısını göstermekte olup amaç S/G oranını maksimize etmektir (Taylan 2009).

6.1.5. Testlerin yapılması

İlgilenilen problemin çözümü için birden fazla performans karakteristiğinin özelliklerine uygun olarak performans istatistiği seçilmektedir. Verilerin analizi, seçilen performans istatistiğine göre yapılmaktadır. Bu nedenle performans istatistiğinin doğru belirlenmesi çok önemli bir husustur. Taguchi

tasarımlarında en çok kullanılan performans istatistiği S/G oranıdır ve bu oran sağlam tasarımın performansını ölçmek için kullanılır. Testler, problemin belirlediği ortogonal dizinin satırlarının öngördüğü denemelerden oluşur. Deney boyunca hatayı minimize edebilmek, gürültü faktörlerinin etkisini görebilmek, gözlem değerleri sayısının çokluğuna bağlıdır. Seçilen her bir deney tasarımı ne kadar çok sayıda test edilirse deneyin güvenilirliği de o ölçüde artış gösterir (Taylan 2009).

6.1.6. Sonuçların analiz edilmesi ve doğrulama deneylerinin yapılması

Ürün performansına etkisi olan faktörler ve uygun düzeyler belirlendikten sonra, sadece kritik olan faktör ve/veya etkileşimler yer alacak şekilde bir model oluşturulur ve analizi yapılır. Elde edilen gözlem değerlerinin analizinde, varyans analizi, faktör etkilerinin grafiksel gösterimi metodu, hesap tablosu metodu gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Deney, analiz sonucunda seçilen en iyi şartlar altında tekrarlanmalıdır. En iyi şartları belirleyerek yapılan deney doğrulama deneyidir. Deney sonucunda bulunan faktör-seviye kombinasyonu, en iyi performans karakteristiği değerine ulaşırsa istenen durum gerçekleşmiş ve deney amacına ulaşılmış olur (Taylan 2009).

6.2. Deneysel Çalışmalar

6.2.1. Filmlerin üretilmesi

Pektin jelinin esas alındığı biyobozunur nanokompozit film formülasyonlarının hazırlanması için, Taguchi Deney Tasarımı yöntemine göre belirlenen faktörler Çizelge 6.2'de verilmiştir. Bu çizelgeye göre nişasta türleri modifiye edilmemiş (doğal nişasta, DN) ve üç farklı oranda modifiye edilmiş nişastadan (% 5 modifiye edilmiş nişasta, %5-MN; %10 modifiye edilmiş nişasta, %10-MN ve % 15 modifiye edilmiş nişasta, %15-MN) oluşan dört farklı türde belirlenmiştir. Formülasyonlarda pektin jeli % 100 olarak alındığından, nişastanın

eklenme oranları, pektin jeline film oluşumunda yardımcı olacak fakat, onun eklenme değerinden yüksek ve ona eşit olmayacak şekilde (% 90,% 80,% 70 ve % 60) belirlenmiştir. Kil türleri ise modifiye edilmemiş kil (Na-MMT) ve üç farklı oranda modifiye edilmiş OMMT'ler (%15 modifiye edilmiş Na-MMT, %15-OMMT; % 25 modifiye edilmiş Na-MMT, %25-OMMT ve % 50 modifiye edilmiş Na-MMT, %50-OMMT) olarak dört farklı türde belirlenmiştir. Killerin modifikasyonu aşamasında hazırlanmasına rağmen, yapılan XRD analizinde, Na-MMT'nin spektrumundan farklılık göstermeyen %5-OMMT, kil türleri arasında ve dolayısıyla biyobozunur nanokompozit film formülasyonlarında dikkate alınmamıştır. Biyobozunur nanaokompozit üretimini esas alan çalışmalarda iyi bir polimer-kil dağılımının (eksfoliyeye yakın) sağlanabilmesi için kil eklenme oranının ağırlıkça % 2 değerinden düşük olması gerektiği belirtilmektedir (Hussain ve ark. 2006). Bu nedenle bu çalışmada kilin eklenme oranı pektin jeli bazında %0 (hiç kil içermeyen) ile %1,5 aralığında tutulmuştur.

Çizelge 6.2. Belirlenen faktörler ve seviyeleri

Seviyeler	Faktörler			
	Nişasta		Kil	
	Tür	Eklenme oranı ^a	Tür	Eklenme oranı ^a
Seviye 1	Doğal nişasta (DN)	%60	Na-MMT	%0
Seviye 2	% 5 modifiye nişasta (%5-MN)	%70	%15 modifiye Na-MMT (%15-OMMT)	%0,5
Seviye 3	%10 modifiye nişasta (%10-MN)	%80	%25 modifiye Na-MMT (%25-OMMT)	%1
Seviye 4	%15 modifiye nişasta (%15-MN)	%90	%50 modifiye Na-MMT (%50-OMMT)	%1,5

^a Pektin jeli bazında

Bu faktörler ve seviyelerden oluşan bir deney tasarımı için MINITAB 15 yazılımında Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre 4⁴ şeklindeki bir deney düzeneği için L16 ortogonal dizisi seçilmiştir. Bu faktörler ve bunlara ait seviyeler yazılıma Çizelge 6.3'de belirtilen şekilde atanmıştır. Değişik seviyelerdeki faktörlerin kombinasyonundan oluşan her bir deney sırası, deney esnasında değişerek sonuçları olumsuz şekilde etkileyebilecek ve daha önceden bilinmeyen ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı önlem almak için basit

tekrarlama yöntemi kullanılarak rassallaştırılmıştır. Rassallaştırılmış faktör ve seviyelerinin yerleşimi Çizelge 6.4’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. L16 (4⁴) ortogonal dizininde deney faktörleri ve seviyelerinin yerleşimi

A	B	C	D
1	1	1	1
1	2	2	2
1	3	3	3
1	4	4	4
2	1	2	3
2	2	1	4
2	3	4	1
2	4	3	2
3	1	3	4
3	2	4	3
3	3	1	2
3	4	2	1
4	1	4	2
4	2	3	1
4	3	2	4
4	4	1	3

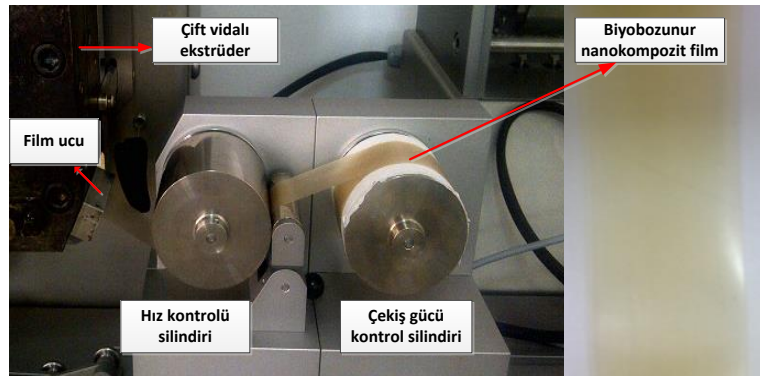
Çizelge 6.4. L16 (4⁴) ortogonal dizininde rassallaştırılmış faktör ve seviyelerinin yerleşimi

Rassallaştırılmış deney sırası	Nişasta türü	Kil türü	Nişasta ekleme oranı ^a	Kil ekleme oranı ^a
1	%5-MN	Na-MMT	%70	%1
2	%10-MN	%15-OMMT	%90	%1
3	%10-MN	Na-MMT	%80	%1,5
4	%5-MN	%25-OMMT	%90	%0
5	DN	%25-OMMT	%80	%1
6	%15-MN	%15-OMMT	%80	%0
7	DN	%15-OMMT	%70	%0,5
8	%15-MN	%25-OMMT	%70	%1,5
9	%5-MN	%50-OMMT	%80	%0,5
10	%10-MN	%50-OMMT	%70	%0
11	%5-MN	%15-OMMT	%60	%1,5
12	%15-MN	Na-MMT	%90	%0,5
13	DN	%50-OMMT	%90	%1,5
14	%15-MN	%50-OMMT	%60	%1
15	DN	Na-MMT	%60	%0
16	%10-MN	%25-OMMT	%60	%0,5

^a Pektin jeli bazında

Bu çizelgede verilen formülasyonlara, jelleşmeyi sağlamak için plastikleştirici olarak gliserol ve su da eklenmiştir. Birçok deneme sonucu belirlenen gliserol ve su oranı, nişasta bazında tüm formülasyonlarda aynı (nişasta:gliserol oranı 1,75:1; nişasta:su oranı 3:1) tutulmuştur. Hazırlanan formülasyonlar iyice karıştırılmış, bir gece 70°C’de etüvde bekletilerek kurutulmuş ve kurutulan karışımlar Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Laboratuvarı’nda bulunan Retch marka öğütücüde 4000 rpm’de 5 sn saat yönünde ve 5 sn ters yönde karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Toz halindeki homojen karışımlardan 18 g tartılarak laboratuvar tipi çift vidalı ekstrüdere beslenmiştir (DSM XPlore 15 mL Compounder, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü). 120°C ve 100 rpm’de ekstrüzyonda 2 dk. tutulan karışım, belirlenen süre sonunda eriyik polimer halinde ekstrüderden alınmıştır. Daha sonra ekstrüderin çıkışına 0,2 mm kalınlığında ince film ucu takılmış ve polimer halindeki karışım yine aynı çalışma koşullarında ekstrüdere beslenmiştir. 2 dk. sonunda ince film ucundan film şeklinde akmakta olan polimer, hızlıca, film çekme makinasına (DSM Xplore, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü) aktarılmıştır. Bu makinanın ilk silindiri 165 rpm hızında dönerek filmi ikinci silindire aktarıırken soğutmakta, ikinci silindir ise filmi 50 N çekme gücünde çekerek filmde hep aynı kalınlığı sağlamaktadır. Film çekme işlemlerinde uygulanan sıcaklık, vida dönüş hızı, ekstrüzyonda kalış süresi, film çekme hızı ve çekiş gücü parametrelerinin belirlenmesi için de oldukça fazla deneme yapılmıştır.

Film çekme aşamasından bir görüntü Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1. Film çekme aşamasından bir görüntü

Taguchi Deneş Tasarımı yöntemine göre belirlenen formülasyonlar sonucu çekilen filmlerin ambalaj filmi olabilme potansiyelleri, ambalaj filmleri için önemli bir kriter olan elastikiyetin belirlendiği sünme geri kazanımı (creep recovery) analizi sonuçlarına ve oda koşullarında 1 ay boyunca bekletme sonuçlarına göre belirlenmiştir. Sonuçların belirlenmesinde Sinyal/Gürültü (S/G) oranı değerleri kullanılmıştır.

Üretilen filmlerde sünme geri kazanımı analizi Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü' nde bulunan MetraVib marka 450 model DMA cihazında oda sıcaklığında yapılmıştır. Analizler öncesinde filmler sıcaklık-nem kabininde 23°C ve %50 bağıl nemde tutulmuştur. Analizlerde filmler, belirlenen gerilme kuvveti değerlerinde 300 sn boyunca çekilmiş, sonra kuvvet aniden kaldırılarak 600 saniye boyunca filmlerdeki sünmenin toparlanması gözlemlenmiştir. 300. ve 900. saniyelerdeki numunelerin boylarındaki yer değiştirmeler arasındaki fark, numunenin kesit alanına uygulanan kuvvete oranlanarak sünme geri kazanım değerleri (J_{er}) hesaplanmıştır. J_{er} değerinin küçük olması numunedeki sünmenin küçük, dolayısıyla elastikiyetin büyük olduğunu göstermektedir.

6.2.2. Bulgular ve değerlendirme

Taguchi Deneş Tasarımı yöntemine göre belirlenmiş onaltı adet formülasyonun yukarıda anlatıldığı şekilde çekilen filmlerinin görüntüleri ve görsel değerlendirmeleri Çizelge 6.5'de gösterilmiştir. Bu çizelgeden de görüleceği üzere 5, 7 ve 15 numaralı filmler diğerleri ile karşılaştırıldığında düzgün bir form oluşturamadıkları görülmektedir.

Çizelge 6.6. Filmlerin nişasta türüne göre sıralanması

Film no	Nişasta türü	Nişasta ekleme oranı ^a	Kil ekleme oranı ^a	Kil türü
15	DN	%60	%0	Na-MMT
7	DN	%70	%0,5	%15-OMMT
5	DN	%80	%1	%25-OMMT
13	DN	%90	%1,5	%50-OMMT
1	%5-MN	%70	%1	Na-MMT
11	%5-MN	%60	%1,5	%15-OMMT
4	%5-MN	%90	%0	%25-OMMT
9	%5-MN	%80	%0,5	%50-OMMT
3	%10-MN	%80	%1,5	Na-MMT
2	%10-MN	%90	%1	%15-OMMT
16	%10-MN	%60	%0,5	%25-OMMT
10	%10-MN	%70	%0	%50-OMMT
12	%15-MN	%90	%0,5	Na-MMT
6	%15-MN	%80	%0	%15-OMMT
8	%15-MN	%70	%1,5	%25-OMMT
14	%15-MN	%60	%1	%50-OMMT

Sünme geri kazanımı analizi, film halinde olan 13 numuneden sadece 5 adet numunede (2, 8, 12, 13 ve 14 numaralı filmler) gerçekleştirilebilmiş, diğer filmler numune tutucuya yerleştirilirken veya düşük çekme kuvvetiyle başlanan analiz başında dayanamayıp yırtıldığından, bu filmlerde analiz yapılamamıştır.

Tezde, filmlerin ambalaj filmi olarak kullanılabilirliği hedeflendiği için, oda koşullarında 1 ay bekletme sonucundaki durumları da gözlemlenmiş, sünme geri kazanımı analizinin yapılabildiği 5 filmin sünme analizi ve oda koşullarında 1 ay bekletme sonuçları Çizelge 6.7’de verilmiştir. Çizelge 6.7’nin sonuçlarına göre analiz edilebilen filmlerden en düşük J_{er} değerini 13 numaralı filmin ($3,55 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{N}$) gösterdiği, 12, 8 ve 14’ün J_{er} değerlerinin birbirine yakın olduğu, en büyük J_{er} değerine ise 2 numaralı filmin sahip olduğu görülmüştür. Filmlerin J_{er} değerlerinin küçük olması, elastikiyet değerlerinin büyük olduğunu gösterdiğinden, optimizasyon $1/J_{er}$ değerlerine göre MINITAB15 yazılımında deney sonuçlarının S/G oranına göre yapılmıştır. “En büyük en iyi” olarak $1/J_{er}$ değerlerine göre hesaplanan S/G oranları da Çizelge 6.7’de verilmiştir.

Çizelge 6.7. Filmlerin sünme geri kazanım ve oda koşullarında 1 ay bekletme sonuçları

Nişasta türü	Nişasta ekleme oranı	Kil ekleme oranı	Kil türü	Sünme geri kazanımı, J_{er} ($10^{-9} \times m^2/N$)	Oda koşullarında 1 ay bekletildikten sonra filmlerin durumu	1/Jer	S/G
%10-MN	%90	%1	%15-OMMT	200	kırılğan	5,01E+06	194,00
%15-MN	%70	%1,5	%25-OMMT	21,2	kırılğan	4,72E+7	213,48
%15-MN	%90	%0,5	Na-MMT	15,5	iyi	6,45E+7	216,19
DN	%90	%1,5	%50-OMMT	3,55	kırılğan	2,82E+8	228,99
%15-MN	%60	%1	%50-OMMT	16,1	kırılğan	6,21E+7	215,86

Fakat, 12 numaralı film dışında en iyi elastikiyet değerini gösteren 13 numaralı film dahil, tüm filmlerin kırılğan yapıda olduğu görülmüştür. 13 numaralı film S/G oranı en yüksek olmasına rağmen kırılğan yapıda olduğundan, onun yerine optimum sonuç olarak 12 numaralı film belirlenmiştir. 12 numaralı filmde % 90 nişasta ekleme oranında % 15-MN ve % 0,5 kil ekleme oranında Na-MMT kullanılmıştır. Bu film formülasyonu, pektin jelinin ve nişastanın önemini görmek üzere pektin jeli ve nişasta dışındaki tüm bileşenler sabit tutularak nişasta/pektin jeli oranı 0/100 ve pektin jeli/nişasta oranı 0/100 olacak şekilde yeniden çekilmiştir. Pektin jeli içeren fakat nişasta içermeyen karışım, ekstrüderden tamamen yanmış olarak çıkmıştır. Nişasta içeren ama pektin jeli içermeyen karışım ise Şekil 6.2'de olduğu gibi düzgün bir film formu göstermemiştir.



Şekil 6.2. Pektin jeli içermeyen film

6.3. Genel Değerlendirme

Bu bölümde, pektin jeli esas alınarak Taguchi Deneysel Tasarımı yöntemine göre nişasta türü, nişasta ekleme oranı, kil türü ve kil ekleme oranı şeklinde dört faktörlü ve bu faktörlerin her birisi için dört seviyeli bir deney programı oluşturulmuştur. Bu programa göre oluşturulan on altı adet formülasyon, belirlenen çalışma koşullarında laboratuvar tipi çift vidalı ekstrüder ve film makinası ile film halinde çekilmeye çalışılmıştır. Formülasyonlardan üç tanesi düzgün bir film formu şeklini almamış, sekiz tanesi film formunu almış fakat, sünme geri kazanımı analizine uygun olmamıştır. Geriye kalan 5 filmde, sünme geri kazanımı analizi uygulanmış ve aynı zamanda bu filmler oda koşullarında 1 ay bekletilmiştir. Bunun sonucunda sadece bir film, başlangıçtaki elastikiyetini koruyabilmiştir. % 90 ekleme oranında %15-MN ve % 0,5 ekleme oranında Na-MMT içeren bu film formülasyonu, optimum olarak seçilmiş ve bundan sonraki aşamalara bu formülasyonun oluşturduğu film üzerinden devam edilmesine karar verilmiştir.

Bu bölümde elde edilen genel sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

- En iyi elastikiyet değerini sağlayan ve oda koşullarında 1 ay bekletme sonrasında elastikiyetini koruyan filmler (13 ve 12 numaralı filmler) incelendiğinde, nişasta türünden bağımsız olarak en iyi nişasta eklenme oranının pektin jeli bazında %90 olduğu görülmüştür.
- Kil içeren filmlerin bazılarında sünme geri kazanımı analizi yapılabilmesine rağmen, kil içermeyen filmlerin tümünde bu analiz yapılamamıştır. Bu durum kil içeriğinin yapıyı güçlendirdiğini göstermektedir.
- Formülasyonlarda doğal nişasta ve kil içeren üç karışımdan sadece % 50 oranında modifiye edilmiş kil içeren karışım, düzgün film formunda çekilebilmiştir. % 15 ve % 25 modifiye edilmiş kil filmler doğal nişasta ile bir kompozit oluşturamamıştır. Bu durum kilin % 50 oranında modifiye edilmesi durumunda tabakaların arasının doğal nişasta granüllerinin girebileceği kadar açıldığını göstermektedir.

- Doğal nişasta dışındaki modifiye edilmiş nişasta türlerinin modifiye edilmiş/edilmemiş kil türleri ile kompozit oluşturabildiği görülmüştür. Bu durum hidroksipropilasyonu takiben çapraz bağlama ile nişasta granüllerinin zayıfladığını dolayısıyla, kil tabakalarının arası yeterince açık olmasa bile zayıflayan granüllerin buraya girebildiğini göstermektedir.
- Elastikiyet değeri iyi olup, oda koşullarında 1 ay bekletme sonrasında da esnekliğini koruyan film (12 numaralı film) incelendiğinde, % 15 oranında modifiye nişasta içerdiği görülmüştür. Bu durum, hidroksipropilasyonu takiben çapraz bağlama yöntemiyle modifiye edilen nişastanın hidrofilik hale gelerek nem tutma özelliğinin arttığını göstermektedir.

7. BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT FİLMİN EKSFOLİYASYONLA İYİLEŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

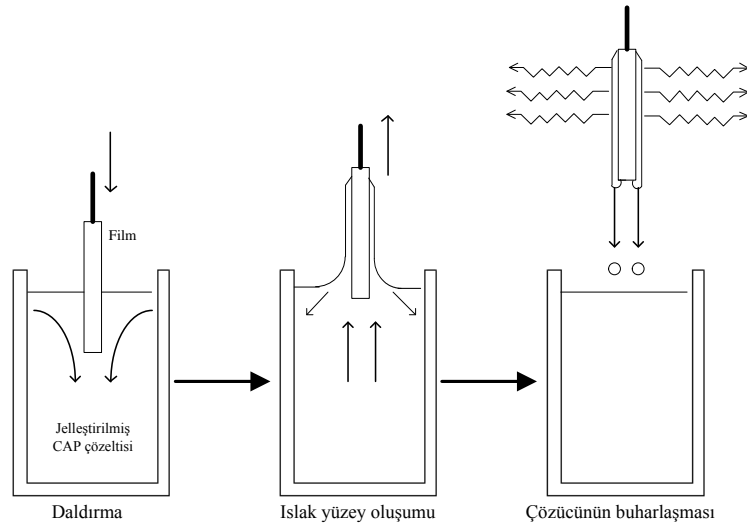
Pektin jeli bazında % 90 eklenme oranında, %15-MN ve % 0,5 eklenme oranında Na-MMT içeren filmi oluşturan karışım optimum olarak seçilmiş idi. Fakat bu filmin suya dayanıklılığı oldukça az olduğundan, iyileştirme işleminin yapılması ihtiyacı doğmuştur. Bu yöndeki araştırmalarda, suya dayanıklı, aynı zamanda da gıda ile temasta sağlığa zararı olmayacak bir malzemenin üzerinde durulmuş ve ilaç kapsüllerinin kaplanmasında kullanılan bir selüloz türeviden olan hidrofilik, fakat suda çözünmeyen selüloz asetat ftalatın (Cellulose Acetate Phthalate, CAP) kullanılmasına karar verilmiştir. Bu bölümde bir önceki bölümde, üretilen filmin CAP ile eksfoliye edilmesi ve her iki filmin de yüzey temas açısı, XRD, ATR-FTIR, SEM – EDX ve TGA analizleriyle karakterizasyonu üzerinde durulmuştur.

7.1. Deneysel Çalışmalar

7.1.1. Filmlerin CAP ile eksfoliye edilmesi

Biyobozunur nanokompozit filmin eksfoliasyonunda kullanılan CAP (Sigma Aldrich), aseton-etanol karışımında çözünmekte, fakat tek başına kullanıldığında kırılğan bir polimer olduğundan, esnek hale gelmesi için uyumlu bir plastikleştirici ilavesine gerek duymaktadır. Bu açıdan CAP ile uyumlu ve yine hidrofobik bir plastikleştirici olan Dietil ftalat (Diethyl phthalate, DP, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Literatürde DP/CAP oranı % 25-% 60 arasında verilmekte fakat, bir plastikleştirici olan DP'nin, CAP'nin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) düşürmesi nedeniyle polimeri esnek yapan en az oranın kullanılması tavsiye edilmektedir (Thoma ve Bechtold 1992). O nedenle öncelikle aseton/etanol (1:1) karışımında % 5 CAP çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiye % 0-10-20-30-40 (DP/CAP) oranlarında plastikleştirici ilave edilerek petri kaplarına 20 ml dökülmüş ve oda koşullarında bir gün bekletilmiştir. Bir gün sonra petri kaplarında filmlerin oluştuğu görülmüş, % 40 DP içeren film dışında tüm

filmlerin kırılğan olduğu saptanmıştır. Bu nedenle optimum plastikleştirci oranı % 40 olarak belirlenmiştir. Daha sonra filmin CAP ile eksfoliye edilmesi çalışmalarına geçilmiş, öncelikle zelti ile kaplama teknikleri olan spreyleme ve daldırma teknikleri denenmiştir. Fakat yapılan denemelerde görüldüğü üzere spreylemenin etkisi daldırmaya göre az olmuştur. Bunun nedeni spreylemede jelleşmenin mümkün olmaması ve dolayısıyla spreyleme yapılabilecek CAP zeltisinin yoğun şekilde aseton/etanol karışımından oluşması olarak belirlenmiştir. Filmin CAP ile daldırma yöntemine göre eksfoliasyonunda başlangıç olarak % 5 CAP zeltisi hazırlanmış, bu zeltiye % 40 DP ilave edilmiş ve yarım saat karıştırılmıştır. Oluşan karışım 90°C’de yarı hacme inene kadar bekletilerek jelleştirilmış ve film 5 dk süre ile bu jele daldırılmış ve yavaşça geri çekilerek oda ortamında bir gün kurumaya bırakılmıştır. Filmin daldırma yöntemiyle eksfoliasyonu şekil 7.1’de şematik olarak gösterilmiştir. 3cm x 4cm boyutlarındaki film, eksfoliasyondan önce ve sonra tartılmıştır. Tartım farkından, filmin yapısına giren CAP kütlesinin film kütlesine oranı % 8,21’i olarak hesaplanmıştır. Literatürde, CAP ile ilaç kaplamasında tavsiye edilen kaplama/ilaa oranı % 0,5-9 aralığında verilmektedir (Kibbe 2000). Bu değerler esas alındığında % 5 CAP ile eksfoliasyonda bulunan CAP/film oranı (% 8,21) st sınıra yakın olduğundan, CAP zeltisinin derişiminin % 5 olarak kalmasına karar verilmiştir.



şekil 7.1. Filmin daldırma yöntemiyle eksfoliasyonunun şematik gösterimi

7.1.2. Filmlerin karakterizasyonu

Film ve CAP ile eksfoliye edilmiş filmin (eksfoliye film) karakterizasyonu yüzey temas açısı, XRD, ATR-FT-IR, SEM-EDX ve TGA analizleri ile yapılmıştır.

Filmlerin hidrofilik özelliklerinin belirlenmesi için yapılan **yüzey temas açısı analizi**, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Laboratuvarı'nda bulunan Athension Theta Optik Temelli Temas Açısı, Yüzey Gerilimi ve Serbest Yüzey Enerjisi Analiz cihazı ile belirlenmiştir. Analizde kullanılan saf suyun (Mili Q) serbest yüzey enerjisi Sarkan Damla (Pendant Drop) metoduna göre, filmlerin temas açısı ise statik olarak Durağan Damla (Sessile Drop) yöntemine göre belirlenmiştir. Filmlerde beş farklı yerden 60 sn boyunca alınan görüntüler Young-Laplace denklemine göre damlanın her iki tarafı için de işlenerek ortalama temas açısı olarak verilmiştir.

Film ve eksfoliye filmin **XRD analizleri** Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Rigaku Rint 2000 X-ışınları difraktometresi (XRD, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA, $1^\circ/\text{dk}$) ile $\text{CuK}\alpha$ radyasyon kaynağı kullanılarak yapılmıştır.

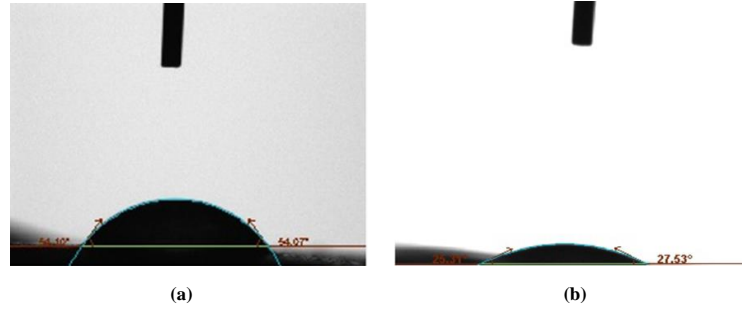
Film ve eksfoliye filmin **ATR-FTIR analizleri** Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 marka cihaz ile ATR modunda 650 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} aralığında yapılmıştır.

Film ve eksfoliye film kesitlerinin **SEM analizleri**, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan ZEISS SUPRA 50 VP SEM cihazında 10 kV'da yapılmıştır. Analizler öncesinde filmlerin kesitleri 45 sn boyunca altın ile kaplanmıştır. SEM'de görüntüleri alınan fazların kompozisyonları, enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi (**EDX**) ile daha derinlere inebilmek için 20 kV'da incelenmiştir.

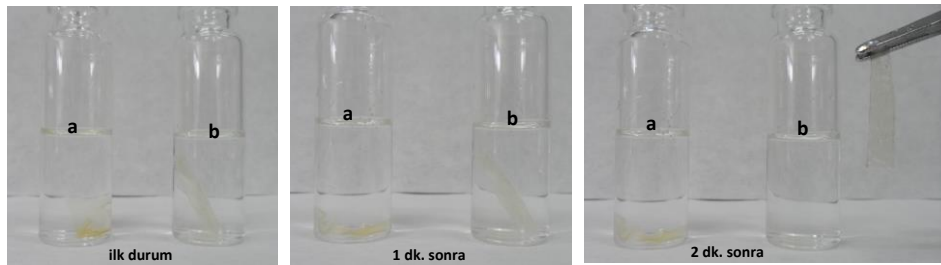
Film ve eksfoliye filmin **TGA analizi** ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Pyris 1 TGA cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz için yaklaşık 5-10 mg alınan örnek, alüminyum hücrede, ortam sıcaklığından 600°C 'ye $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ile 50mL/dk akış hızında azot gazı ortamında ısıtılmıştır.

7.1.3. Bulgular ve değerlendirme

Filmlerde **yüzey temas açısı analizinde** kullanılan saf suyun serbest yüzey enerjisi 72,49 mN/m olarak bulunmuş ve bu değere göre temas açıları belirlenmiştir. Filmin temas açısı değeri $54,10^\circ \pm 5,08^\circ$, bulunurken hidrofilik fakat suda çözünmeyen CAP ile eksfoliye edilmiş filmin temas açısı değeri $26,42^\circ \pm 2,82^\circ$ olarak bulunmuştur. Filmlerin ortalama temas açısı değerindeki görüntüleri Şekil 7.2’de verilmiştir. Hidrofilik olması nedeniyle filmin temas açısı değerini düşüren CAP’nin suda çözünmeme özelliğini kontrol etmek üzere filmler suya bırakılmıştır. İlk bırakılma durumundan hemen sonra, film cam şişenin dibine yapışarak erimiş ve 2 dk. sonra şişeden düzgün bir şekilde alınması mümkün olmamıştır. Eksfoliye film ise suya bırakıldıktan sonra da ilk halini koruyarak 2 dk. sonra düzgün bir şekilde sudan çıkarılmıştır (Şekil 7.3).



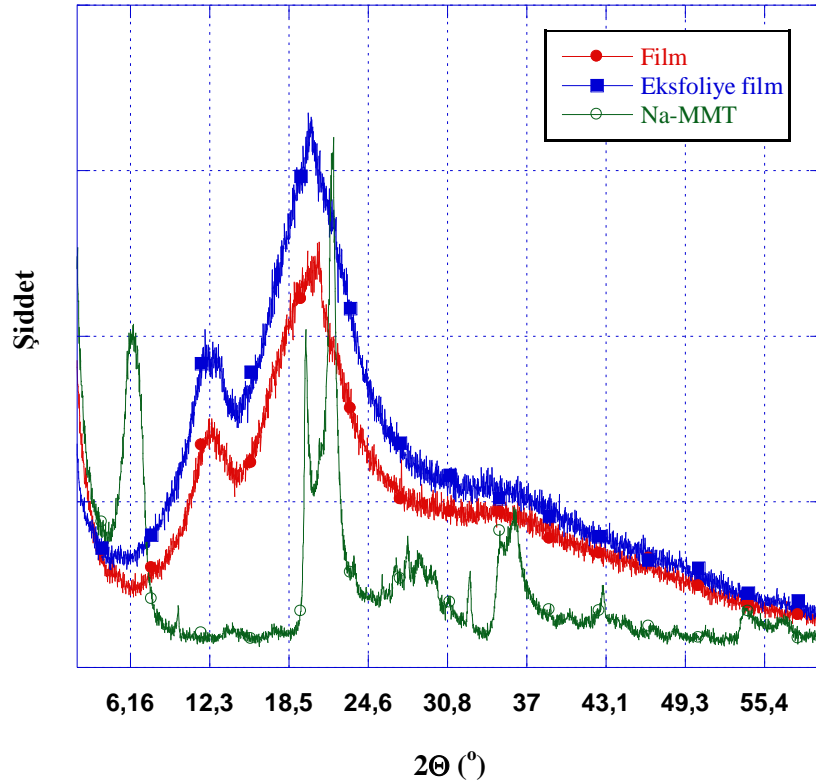
Şekil 7.2. Filmlerin yüzey temas açısı görüntüleri ve değerleri. (a) film (b) eksfoliye film



Şekil 7.3. Filmlerin su içerisindeki durumları. (a) film (b) eksfoliye film

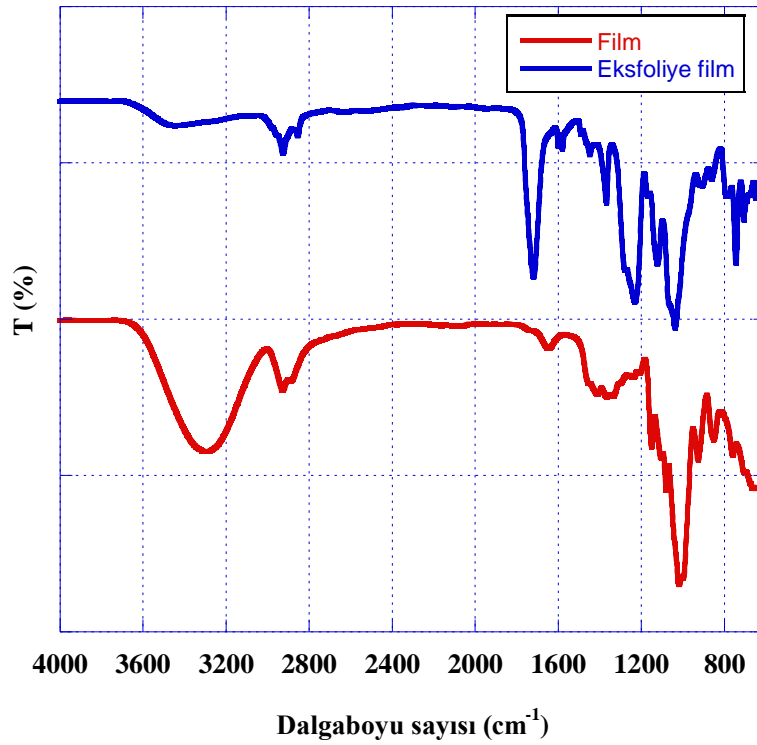
Filmlerin **XRD** spektrumu Na-MMT’nin spektrumu ile birlikte Şekil 7.4’de verilmiştir. Bu şekilde, filmlerin XRD spektrumları arasında bir fark

olmadığı, her iki filmin spektrumunda da 12.24° ve 19.92° değerlerinde termoplastik nişastanın karakteristik kristalin pikleri (Yurdakul ve ark. 2012) çıkarken, Na-MMT'nin $6,16^\circ$ 'da oluşan karakteristik pikinin (001) çıkmadığı görülmektedir. Bu şekilde nanokompozitlerin XRD paterninde kilin karakteristik pikinin görülmemesi durumu, literatürde kil tabakalarının polimer içerisinde eksfoliye olarak dağılmış olduğu yönünde yorumlanmaktadır (Dean ve ark. 2007; McGlashan ve Hally 2003). Diğer yandan, analizlerde kullanılan XRD cihazının filmlerdeki oldukça düşük Na-MMT miktarını (% 0,5) tespit edememiş olması olasılığı üzerinde de durulmuştur. Literatürde de XRD analizinin nanopartiküllerin polimer içerisinde dağılımını belirlemede kesin bir yorum yapabilmek açısından yeterli olmayacağı ve sonucun TEM analizi ile desteklenmesi gerektiği belirtilmektedir (Chen ve Evans 2005; Wang ve ark. 2002; Morgan ve Gilman 2003).



Şekil 7.4. Filmlerin ve Na-MMT'nin XRD spektrumları

Filmlerin **ATR-FTIR** spektrumları Şekil 7.5'de verilmiştir. Bu spektrumlara göre, eksfoliye filmin yapısında, filme göre farklılıklar görülmektedir. Bu farklılıklardan özellikle dikkati çeken, filmde 3000 ve 3700 cm^{-1} arasında görülen O-H titreşim pikinin şiddetinin eksfoliye filmde oldukça azalmasıdır. Eksfoliye filmde 1724, 1371, 1236 ve 1040 cm^{-1} 'de görülen pikler CAP için karakteristik pikler olup (http-3) sırasıyla karbonil (C=O titreşimi) (Ghaemi ve ark. 2012; Ishida ve Ridgway 1995), metil (-CH₃) (Ishida ve Ridgway 1995), ester (C-O-C titreşimi) (Dias ve ark. 1998; Ishida ve Ridgway 1995) ve şeker yapısını (sugar backbone) (C-O-C titreşim) göstermektedirler.

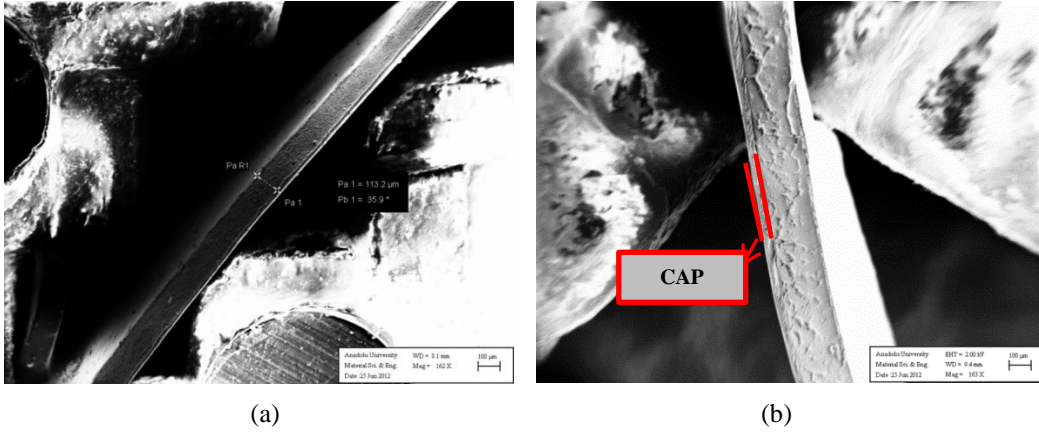


Şekil 7.5. Filmlerin ATR-FTIR spektrumları

Filmlerde **SEM-EDX** analizi öncesinde XRD analizi verisini desteklemek için TEM analizi yapılmaya çalışılmıştır. Fakat TEM analizi için örnek hazırlığı çok dikkat gerektirdiğinden, analiz sonuçları tamamen bu aşamanın başarısına bağlıdır. Bu tez çalışmasında filmler çok ince olduklarından, Ultra-mikrotom cihazında filmlerin mevcut durumlarından kesit alınamamıştır. Bu nedenle filmler enjeksiyon kalıplama cihazında katı numune haline getirilmiştir. Fakat bu

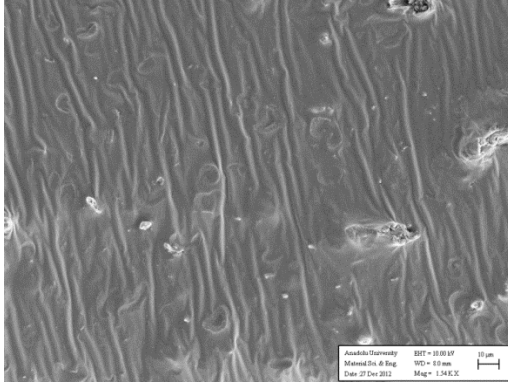
durumda yapılan TEM analizleri sonuçları incelendiğinde katı numune haline getirmenin filmin gerçek yapısını değiştirdiği görülmüş ve TEM analizi yerine uygulanacak SEM ve EDX analizlerinin aynı sonucu verebileceği düşünülmüştür.

Filmlerin kesitinden 2 kV voltaj ve 162 büyütme (162x) değerinde alınan SEM görüntüleri Şekil 7.6a ve b'de verilmiştir. Şekil 7.6b'de CAP varlığı ince bir kesit halinde görülmektedir.

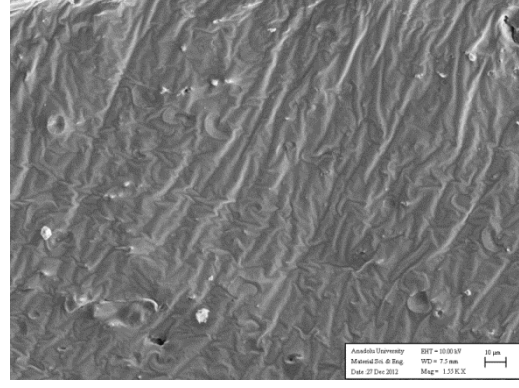


Şekil 7.6. Filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri (2 kV; 162x). (a) film (b) eksfoliyel film

Filmlerin kesit yüzeylerinin daha net görüntülenebilmesi için 10 kV ve 1540 büyütmede tekrar görüntü alınmış ve bu görüntüler Şekil 7.7'de verilmiştir. Yüksek voltaj ve büyütme değerinde alınan bu görüntüler incelendiğinde, görüntülerde düzenli bir şekilde dağılmış yukarı yönde uzayan düz yapıların olduğu görülmektedir. Bu yapıların kil tabakaları olabileceği düşünülerek görüntüler üzerinde 20 kV'da EDX analizi yapılmıştır. İki farklı görüntüde yapılan EDX analizi sonuçları Şekil 7.8'de verilmiştir. Bu analizin sonuçlarına göre Na-MMT'nin kimyasal formülünde bulunabilecek elementler (Na, Al, Si, K, Ca) farklı ağırlık oranlarında saptanmıştır. Bu saptamalara göre görüntülerde görünen yapıların kil tabakaları olduğu sonucuna varılmıştır.

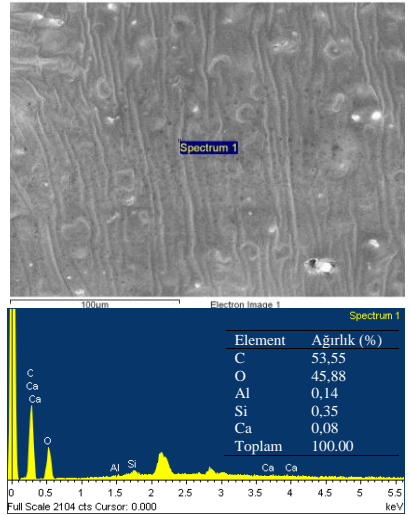
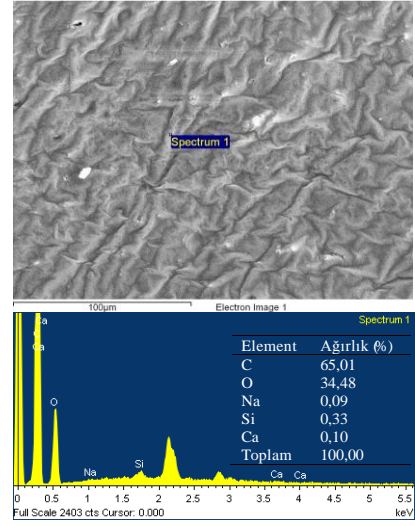
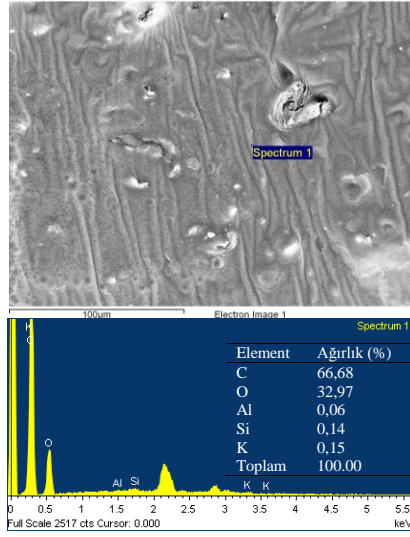


(a)

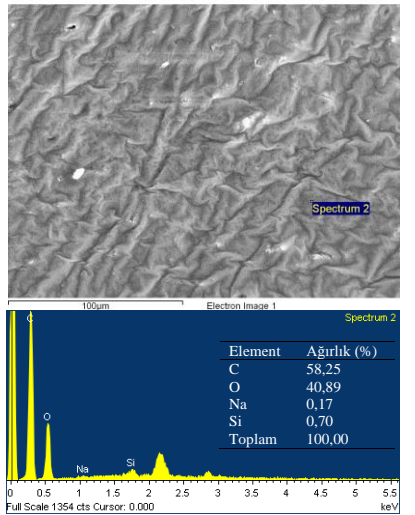


(b)

Şekil 7.7. Filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri (10 kV; 1540x). (a) film (b) eksfoliye film



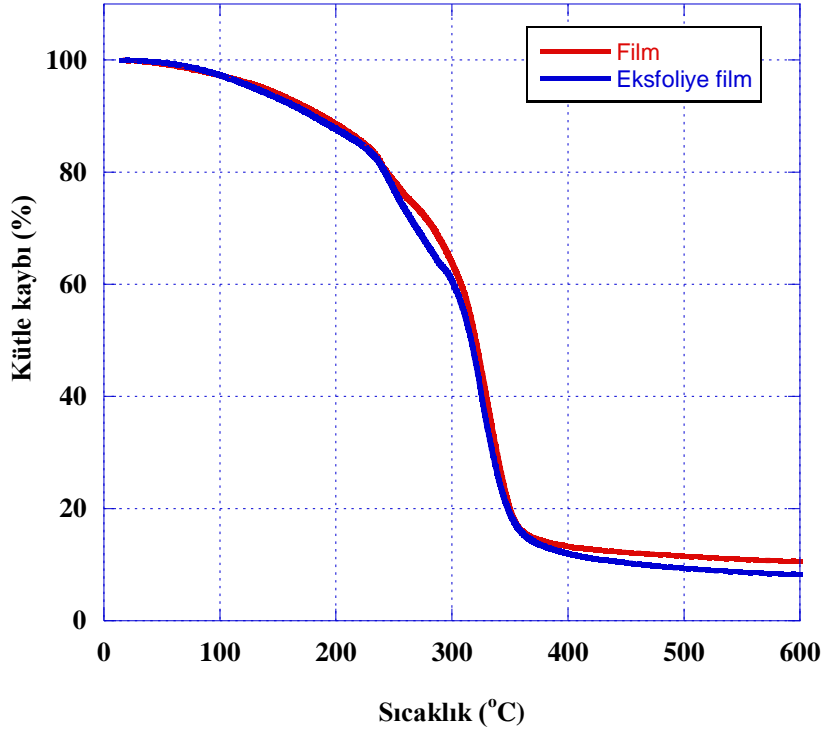
(a)



(b)

Şekil 7.8. Filmlerin kesitlerinin EDX sonuçları. (a) film (b) eksfoliye film

Filmin ve eksfoliye filmin **TGA analizi** sonuçlarında (Şekil 7.9) arada dikkate değer bir fark görülmemiş, her iki filmde de sıcaklık artışı ile birlikte bozunma başlamış, sonuçta kütle kaybı filmde % 89,47 olurken eksfoliye filmde % 91,81 olmuştur. Bu değerlere göre, filmde ağırlıkça yaklaşık % 8,91 oranında bulunan ve yapısal olarak termal dayanım göstermeyen CAP'nin filme de termal bir dayanım kazandırmadığı görülmüştür.



Şekil 7.9. Filmlerin TGA sonuçları

7.2. Genel Değerlendirme

Bu bölümde, filmin ve eksfoliye filmin yüzey temas açısı, XRD, ATR-FTIR, SEM-EDX ve TGA analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Yüzey temas açısında, filmin yüzey temas açısı değeri daha yüksek olurken, eksfoliye filmde bu değer düşmüştür. Diğer yandan her iki film suya daldırıldığında filmin çok çabuk dağıldığı bu rağmen eksfoliye filmin şeklini koruduğu görülmüştür. Bu duruma eksfoliasyon malzemesi olan CAP'nin hidrofilik fakat suda çözünmeyen yapısı neden olmaktadır. XRD analizlerinde her iki filmde de Na-MMT'nin

karakteristik piki çıkmamıştır. SEM analizlerinde filmlerde düzenli bir şekilde dağılmış yukarı yönde uzayan düz yapıların olduğu görülmüştür. Kil tabakaları olabileceği düşünülen bu yapılar üzerinde EDX analizleri yapılmış, analizlerde Na-MMT'nin kimyasal formülünde bulunabilecek elementler (Na, Al, Si, K, Ca) farklı ağırlık oranlarında saptanmıştır. Bu saptamalara göre görüntülerde görünen yapıların kil tabakaları olduğu sonucuna varılmıştır. ATR-FTIR analizinde her iki filmde de 3000 ve 3700 cm^{-1} arasında görülen O-H titreşim pikinin şiddeti eksfoliye filmde oldukça azalmış ve ayrıca filmde farklı olarak 1724, 1371, 1236 ve 1040 cm^{-1} 'de CAP için karakteristik pikler ortaya çıkmıştır. TGA analizi sonucunda filmlerdeki kütle kayıpları arasında dikkate değer bir farklılık görülmediğinden, yapısal olarak termal dayanım göstermeyen CAP'nin filme de termal bir dayanım kazandırmadığı sonucuna varılmıştır.

8. BİYOBOZUNUR NANOKOMPOZİT FİLMLEİN SENTETİK GIDA AMBALAJ FİLMİ İLE KARŞILAŞTIRILARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Gıdalar için kullanılan ambalaj filmleri, bu gıdaların korunmasında çok önemli bir role sahiptir. Ambalaj filmlerinin gıdayı saracak ve dış etkenlere karşı koruyacak kadar elastik, gıdadaki bozulmaları önleyerek raf ömrünü arttıracak kadar da bariyer özelliği bulunmalıdır. Ambalaj filmlerinin oksijene karşı bariyer özellikleri filmin oksijen geçirgenliği ile belirlenir. Bir ambalaj filmi düşük oksijen geçirgenliğine sahipse, ambalajın içerisindeki oksijen basıncı düşerek oksidasyonun oluşmasını engeller ve böylece ürünün raf ömrü artar. Genellikle sentetik filmlerin oksijen geçirgenlikleri, biyobozunur polimer filmlerden on veya daha fazla katı olmaktadır. Ambalajlı gıdaların fiziksel ve kimyasal bozunmaları dengedeki nem içeriğine bağlı olup, bu nedenle ambalaj filminin su buharına karşı bariyer özelliği gıdanın raf ömrünün uzatılması açısından çok önemlidir. Taze gıdalar için dehidrasyonun önlenmesi gerekirken, unlu mamüllerde su buharı geçişinden kaçınılmalıdır. Bu açıklamalardan da anlaşılacağı üzere ambalaj seçimi tamamen gıdanın yapısına ve bozunma reaksiyonlarına bağlıdır.

8.1. Deneysel Çalışmalar

Bu kapsamda tezin bu bölümünde, üretilmiş olan biyobozunur nanokompozit filmlerin (film ve ekfoliye film) ambalaj filmi olarak değerlendirilebilirlikleri üzerinde durulmuş ve filmler, piyasada bulunan ticari bir streç film ile sünme geri kazanımı, oksijen geçirgenliği ve su buharı geçirgenliği değerleri açısından karşılaştırılmıştır. Bu analizlerin dışında CAP ile ekfoliye edilmiş filmin antifungal özelliği nedeniyle paketlenmiş taze/güneşte kurutulmuş gıdalarda önemli bir sorun olan toksijenik küflere ve mikotoksinlere etkisinin de olabileceği düşünülmüş, bu noktadan hareketle filmlerin mevcut ve yeni oluşan mikotoksinler üzerine etkileri de analiz edilmiştir. Son olarak ise biyobozunur nanokompozit filmler ve ticari streç film toprakta aerobik ortamda biyobozunurluk açısından karşılaştırılmıştır.

8.1.1. Sünme geri kazanımı analizi

Filmde sünme geri kazanımı analizi Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan MetraVib marka 450 model DMA cihazında, eksfoliye film ve ticari streç filmde sünme geri kazanımı analizi ise ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Diamond DMA cihazında oda sıcaklığında yapılmıştır. Analizler öncesinde filmler sıcaklık-nem kabininde 23°C ve % 50 bağıl nemde tutulmuştur. Analizlerde, filmler belirlenen gerilme kuvveti değerlerinde 300 sn boyunca çekilmiş, sonra kuvvet aniden kaldırılarak 600 saniye boyunca filmlerdeki sünmenin toparlanması gözlemlenmiştir. 300. ve 900. saniyelerdeki numunelerin boylarındaki yer değiştirmeler arasındaki fark, numunenin kesit alanına uygulanan kuvvete oranlanarak sünme geri kazanım değerleri (J_{er}) hesaplanmıştır. J_{er} değerinin küçük olması numunedeki sünmenin küçük, dolayısıyla elastikiyetin büyük olduğunu göstermektedir.

8.1.1.1. Bulgular ve değerlendirme

Film, eksfoliye film ve ticari streç filmin oksijen geçirgenliği analiz sonuçları Çizelge 8.1'de verilmiştir. Bu çizelgede düşük J_{er} değeri yüksek elastikiyeti gösterdiğinden, filmler karşılaştırıldığında, filmin eksfoliye film ve ticari streç filmde daha elastik olduğu görülmektedir. Filmin elastikiyet değerinin eksfoliasyon malzemesi olan CAP'nin esnek olmayan asetat yapısı nedeniyle düştüğü belirlenmiştir. Bu düşüşe rağmen, eksfoliye filmin elastikiyet değeri ise ticari streç filme oldukça yakın olmuştur.

Çizelge 8.1. Biyobozunur nanokompozit filmler ve ticari streç filmin sünme geri kazanımı değerleri

Film adı	J_{er} (m^2/N)
Film	$15,5 \times 10^{-9}$
Eksfoliye film	$5,26 \times 10^{-5}$
Ticari ambalaj filmi	$3,26 \times 10^{-5}$

8.1.2. Oksijen geçirgenliği analizi

Filmin, eksfoliye filmin ve ticari streç filmin oksijen geçirgenliği analizleri ASTM F 1927 standardına göre Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Laboratuvarı'nda bulunan Versaperm Mk VI Oksijen Geçirgenliği Ölçüm Cihazı ile yapılmıştır. Örneklerin oksijen geçirgenlikleri 23°C sıcaklık ve % 50 bağıl nem ortamında belirlenmiştir. Analizlerde filmler alt tarafta taşıyıcı gaz olarak % 99 N₂'nin üst tarafta ise analiz gazı olan % 99,97 saflıkta O₂ gazının geçeceği numune tutucuya yerleştirilmiştir. Cihazda, taşıyıcı gazın çıkış noktasında bulunan sensör, oksijen konsantrasyonunu ölçmekte, başlangıçta ve oksijen açıldıktan sonra sistem dengeye geldiğinde çıkan taşıyıcı gazdaki oksijen konsantrasyonu sabitlenince, ölçüm sonlandırılmaktadır. Filmden oksijen geçiş hızı, konsantrasyon bazında, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmakta, taşıyıcı gazın akış hızı kullanılarak, alan ve zaman birim çevirmeleriyle ml/m².gün birimine geçilmektedir.

$$\text{Oksijen geçiş hızı (ppm/cm}^2\text{)} = \frac{E_s - E_0}{A} \quad (8.1)$$

E_s: Sistem dengeye geldikten sonra ölçülen oksijen konsantrasyonu (ppm)

E₀: Başlangıçta ölçülen oksijen konsantrasyonu (ppm)

A: Analiz yapılan örneğin yüzey alanı (cm²)

8.1.2.1. Bulgular ve değerlendirme

Film, eksfoliye film ve ticari streç filmin oksijen geçirgenliği analiz sonuçları Çizelge 8.2'de verilmiştir. Çizelge 8.2'den görüleceği üzere biyobozunur nanokompozit filmler ile ticari streç filmin oksijen geçirgenliği arasında oldukça büyük fark bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılan ticari streç film polietilen bir film olup, polietilen filmlerin oksijen geçirgenliği yüksek olmaktadır. Burada bulunan değer de oksijen geçirgenliği açısından oldukça fazladır. Bu değere göre biyobozunur nanokompozit filmlerin oksijen geçirgenlikleri oldukça düşük olmuştur. Biyobozunur nanokompozit filmler kendi

aralarında karşılaştırıldığında film daha az oksijen geçirirken, eksfoliye filmin oksijen geçirgenliği, filmin yaklaşık iki katı olmuştur.

Çizelge 8.2. Biyobozunur nanokompozit filmler ve ticari streç filmin oksijen geçirim hızı değerleri

Film adı	Oksijen geçirme hızı (ml/m ² .gün)
Film	1365,54
Eksfoliye film	2441,31
Ticari streç film	22365,98

Organik malzemelerin polimerlerin geçirgenliğine olan etkisi, sistemi etkileyen birçok parametre olması ve veri azlığı nedeniyle tam olarak netlik kazanmamıştır. Organik çözeltiler bağlayıcı, plastikleştirici ve çözücülerden oluşan karmaşık yapılardır. Bu nedenle organik malzemenin yanısıra bu malzemenin hazırlanmasında kullanılan plastikleştirici ve çözücüler de gaz geçirgenliği üzerinde etkilidir. Polimeri organik çözeltiliye daldırma işleminden sonra havada kurutma ve çözücü buharlaşması gibi işlemler de yapıda değişikliğe neden olmaktadır (Sangaj ve Malshe 2004). Bu çalışmada da CAP ile eksfoliye edildikten sonra biyobozunur nanokompozit filmin O₂ geçirgenliği artmış, bu durumun açıklanması için filmler mikroskop altında incelenmiş, filmin yüzeyinin daha düz olmasına rağmen, eksfoliye filmin yüzeyinde boşluklar olduğu görülmüştür. Bu boşluklar nedeniyle, eksfoliye filmin oksijen geçirgenliğinin fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Eksfoliye filmde boşluk oluşumuna ise eksfoliasyondan sonra havada kurutulan filmin yüzeyinden buharlaşan aseton/etanol karışımının neden olduğu düşünülmüştür.

8.1.3. Su buharı geçirgenliği analizi

Film, eksfoliye film ve ticari streç filmin su buharı geçirgenliği analizleri gravimetrik bir yöntem olan ASTM E96 standardına göre yapılmıştır. Analizlerde, içerisinde 4 g silika jel bulunan analiz kaplarının üzeri 3 cm çapındaki filmler ile kaplanmış ve kaplar bu şekliyle tartılmıştır. Daha sonra bu kaplar Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Laboratuvarı'nda bulunan sıcaklık-nem kabininde (Daihan Scientific WiseCube) 23°C sıcaklık ve % 50 bağıl nemde bekletilerek her saat başı tartım alınmıştır.

Yöntemde, filmin bir tarafı düşük nemli, diğer tarafı ise yüksek nemli bir ortama maruz kalmaktadır. Yüksek nemli ortamdan düşük nemli ortama doğru filmde geçen ve silika jel tarafından absorbe edilen su buharı nedeniyle oluşan toplam kütle artışı için grafik çizilmiş, grafikte üç veya dört nokta yaklaşık aynı değerde olana kadar analize devam edilmiştir. Kütle artışı sabitlenince grafiğin eğiminden su buharı geçirgenliği $g/cm^2.gün$ olarak hesaplanmıştır.

8.1.3.1. Bulgular ve değerlendirme

Film, eksfoliyeli film ve ticari streç filmin su buharı geçirgenliği analiz sonuçları Çizelge 8.3’de verilmiştir. Bu çizelgeden de görüleceği üzere, filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri küçükten büyüğe doğru ticari streç film, eksfoliyeli film ve film şeklinde olmuştur. Polietilen filmler su buharı geçirgenliği düşük filmler olarak bilinmektedir. Bu karşılaştırmada da ticari streç filmin su buharı geçirgenlik değeri her iki biyobozunur nanokompozit filmde de düşük olmuştur. Filmin su buharı geçirgenliği ise oksijen geçirgenliğinin tersine, eksfoliyeli filmin su buharı geçirgenliğinin iki katı olmuştur.

Çizelge 8.3. Biyobozunur nanokompozit filmler ve ticari streç filmin su buharı geçirgenlik hızı değerleri

Film adı	Su buharı geçirgenlik hızı ($g/m^2.saat$)
Film	9,87
Eksfoliyeli film	4,46
Ticari streç film	2,23

ASTM E 96’ya göre yapılan bu analizde filmin bir tarafı yüksek bağıl neme sahip bir ortamda, diğer tarafı ise düşük neme sahip bir ortamda bulunmaktadır. Dolayısıyla su buharının filmde geçmesini sağlayan itici güç iki taraf arasındaki su buharı konsantrasyonu farkıdır. Bu hareket sırasında su buharı biyopolimer yapısıyla oldukça kuvvetli bir etkileşime girer. Hidrofilik bir yapıya sahip olup suda kolay çözünen biyopolimer bazlı filmlerde su buharı, film tarafından absorbe edilmekte, film yapısı, absorbe edilen su buharı içerisinde çözünerek filmde şişkinliğe neden olmaktadır. Filmde nem miktarı arttıkça filmin su buharı tutan yapısında su moleküllerine karşı sürekli bir afinite azalması

olmakta ve doyunluğa ulaşınca da diğey yüzeyden su buharı bırakılmaktadır. Analizde kullanılan film örneklerinde de aynı durum geçerli olmuş, suda çözünebilir yapıya sahip olan bu filmler incelendiğinde, filmlerin şişerek yumuşadığı ve böylece hem doyunluğa ulaşma, hem de polimer matrisinin genişlemesiyle, daha fazla su buharının geçtiği anlaşılmıştır. Eksfoliye filmde ise herhangi bir şişme ve yumuşama görülmemiş, dolayısıyla da matriste filme göre kayda değer bir genişleme sözkonusu olmamıştır. Su buharı geçirgenliğinde aynı zamanda film kalınlığı da etkili olmakta, filmin kalınlığı arttıkça film içerisinden olan kütle transferine karşı artan bir direnç de göstermektedir (Bertuzzi ve ark. 2007). Buna göre, eksfoliye filmin su buharı geçirgenliği değerinin, filmde daha düşük olmasının bir nedeni de filme göre daha kalın olmasıdır.

8.1.4. Mikotoksin analizleri

Filmin, eksfoliye filmin ve ticari streç filmin toksijenik küfe, mevcut mikotoksinlere ve yeni mikotoksin oluşumuna etkilerinin belirlenmesi için hedef gıda olarak sahip olduğu düşük su aktivitesi, yüksek şeker oranı, hasat ve muhafaza koşullarında toksijenik küflerin en çok kirlettiği gıda grubu olan kuru üzüm seçilmiştir. Mikotoksin analizi öncesinde kuru üzüm numunelerinde sterilizasyon ve sterilizasyonun kontrolü, filmlerde ise toksijenik küfe etki belirleme işlemleri yapılmıştır.

Filmlerin küf ve mikotoksinler üzerine etkisini belirlemeden önce piyasadan temin edilen iki farklı marka kuru üzüm paketi karıştırılmış ve numuneler sterilize edilmiştir. Bunun için kuru üzümler öncelikle % 70'lik alkol ile muamele edilerek yüzey sterilizasyonu yapılmış ve bu işlem esnasında tüm üzüm yüzeyinin alkol ile temas etmesine dikkat edilmiştir. 5 dk.'lık muamele işleminden sonra üzüm yüzeyindeki alkol, steril distile su ile yıkama yapılarak uzaklaştırılmıştır. Yüzey sterilizasyonu gerçekleştirilen üzümler steril kabinde bekletilerek kurutulmuştur. Bu arada, gerçekleştirilen yüzey sterilizasyonunun kontrolü için sterilizasyon öncesi ve sonrasında beş adet üzüm tanesi alınmış, Potato Dekstroz Agar (PDA, toksijenik olan ve olmayan tüm küf kontaminasyonu için besiyeri) ve Aspergillus Parasiticus/Flavus Agar (AFPA, mikotoksin üreten

toksijenik küfler için besiyeri) besi ortamlarına yerleştirilmiş, 28 °C’de 5 gün süre ile inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresi sonunda küf gelişiminin olup olmadığı gözlemlenmiştir.

Filmlerin toksijenik küfe etkisini belirlemek için aflatoksin üretme yeteneğine sahip olan *Aspergillus parasiticus*’un (NRRL 465) 1×10^5 /ml derişimdeki spor süspansiyonu toma lamında sayım yapılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan spor süspansiyonundan 200 µL alınarak petri kaplarındaki AFPA besiyeri ortamına aktarılmış, yüzey sterilizasyonu yapılan drigalski spatula ile aşının tüm besiyeri yüzeyine yayılması sağlanmıştır. Aşılama işlemi tamamlandıktan sonra besiyerinin aşığı emmesi için 1-2 dk. süre ile beklenmiştir. Daha sonra filmler steril pens yardımıyla petri kabının ortasında kalacak şekilde besiyerinin üzerine yerleştirilmiş ve hazırlanan petriler 28 °C’de 5 gün süre ile inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresinin sonunda film etrafında oluşan inhibisyon zonu ve AFPA besi ortamında aflatoksin üretimini işaret eden turuncu renk (besiyerinde bulunan demir içeriğinin aflatoksinler ile etkileşimi sonucunda meydana gelen) oluşumu incelenmiştir.

Sterilize edilen kuru üzümde mikotoksin analizi (B1, B2, G1, G2 olarak toplam aflotoksin) yapılarak, başlangıç mikotoksin miktarı (mg/g üzüm) belirlenmiştir. Analizde öncelikle 25 g kuru üzüm örneği 5 g NaCl ve 100 ml metanol çözeltisi (80:20 metanol:su) laboratuvar tipi blenderda karıştırılmış ve daha sonra Vicam marka mikrofiber filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntüden 1 g örneğe denk gelen hacim olan 4 ml alınmış ve vakum monifold düzeneğinde aflatoksin immunoaktif kolondan geçirilmiştir (Şekil 8.1a). Örnek geçirildikten sonra aynı kolondan sırasıyla 10 ml saf su, 10 ml hava ve 1 ml metanol geçirilmiştir. Kolonun altındaki tüpte biriken son süzöntüye 1 ml %10’luk Aflotest developer eklenmiş ve Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Laboratuvarı’nda bulunan Vicam marka Fluorometrik test cihazında (Şekil 8.1b) okuma yapılmıştır. Analiz üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.



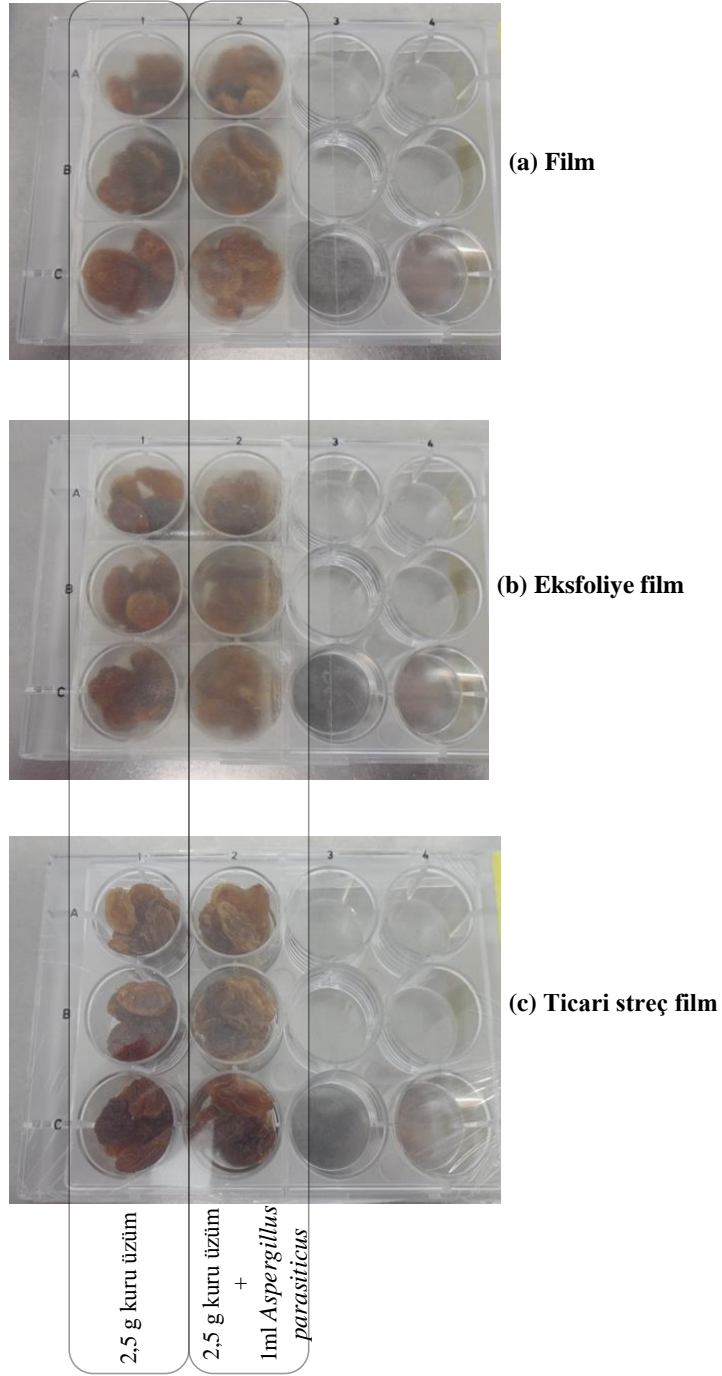
(a)



(b)

Şekil 8.1. Mikotoksin analizlerinde kullanılan süzme düzeneği (a) ve fluorometrik test cihazı (b)

Filmlerin kuru üzümde mevcut mikotoksinlere ve yeni mikotoksin oluşumuna etkisinin belirlenmesi için üç tekrarlı iki set deney yapılmıştır. Filmlerin mevcut mikotoksinler üzerine etkisini belirlemek üzere hücre kültürü yuvalarından ilkinde sadece 2,5 g kuru üzüm alınmış, yeni mikotoksin oluşumuna etkisinin belirlenmesi içinse ikinci yuvaya yine 2,5 g kuru üzüm alınmış üzerine 1 ml *Aspergillus parasiticus* eklenmiştir. Filmler her iki yuvayı da örtecek şekilde kaplanmış ve kuru üzüm 25°C’de 5 gün inkübe edilmiştir (Şekil 8.2). İnkübasyon sonunda kuru üzümle başlangıçta uygulanan ekstraksiyon yöntemi uygulanarak mikotoksin analizi yapılmıştır. Analizler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

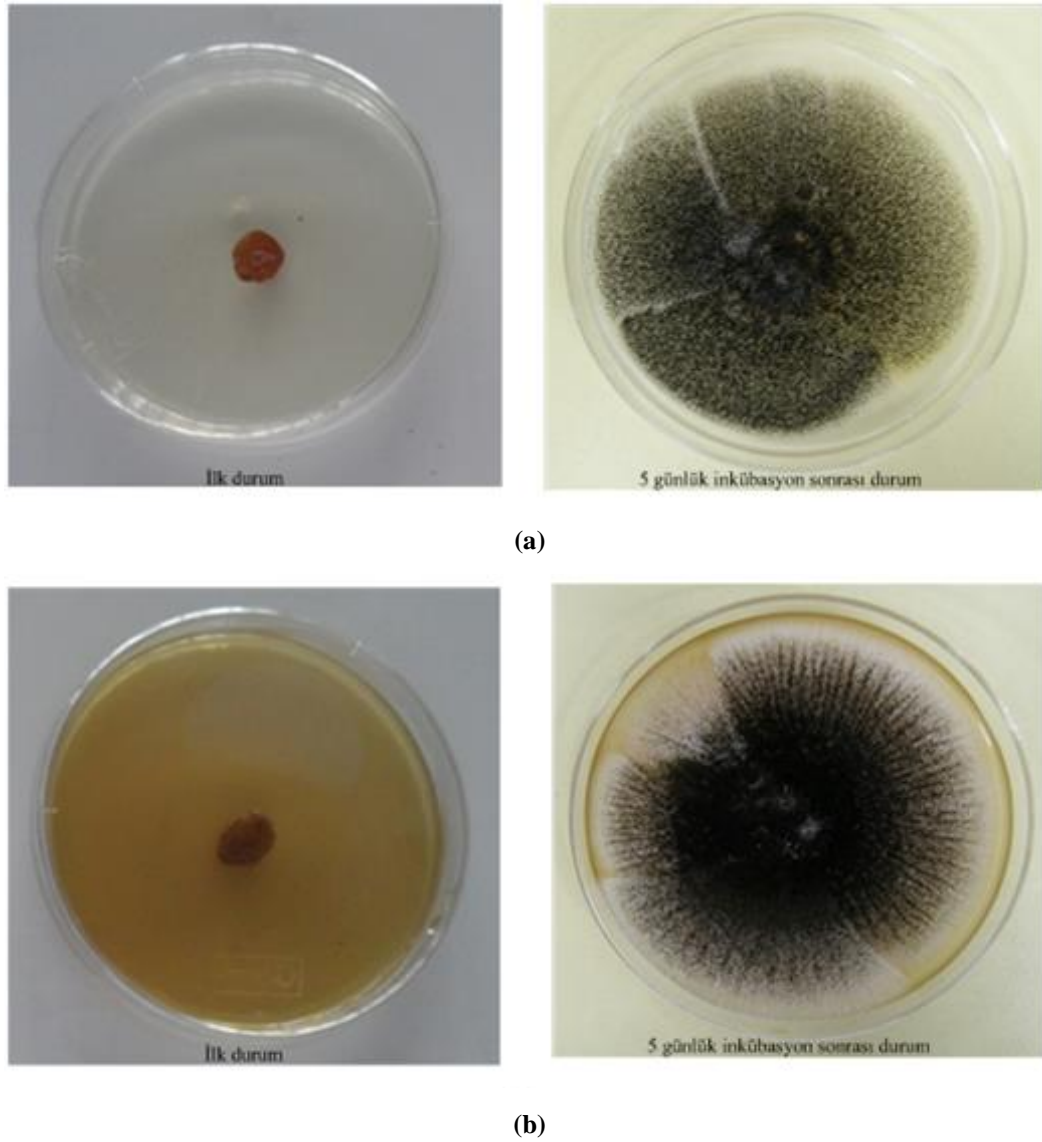


Şekil 8.2. Filmlerle kaplanmış kuru üzüm örnekleri

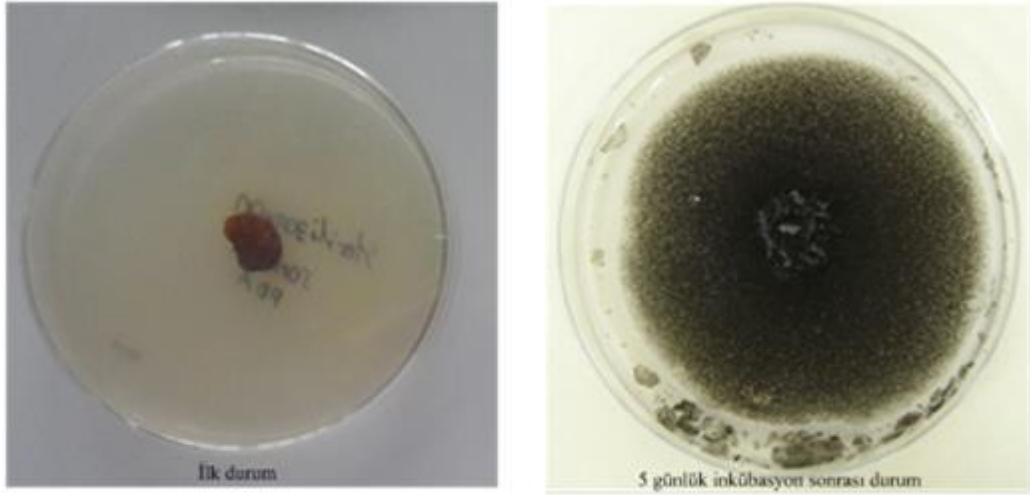
8.1.4.1. Bulgular ve değerlendirme

Kuru üzüm numunelerine yapılan yüzey sterilizasyonunun kontrolü, PDA ve AFPA besiyerlerine yerleştirilen sterilizasyon öncesi ve sonrası kuru üzüm

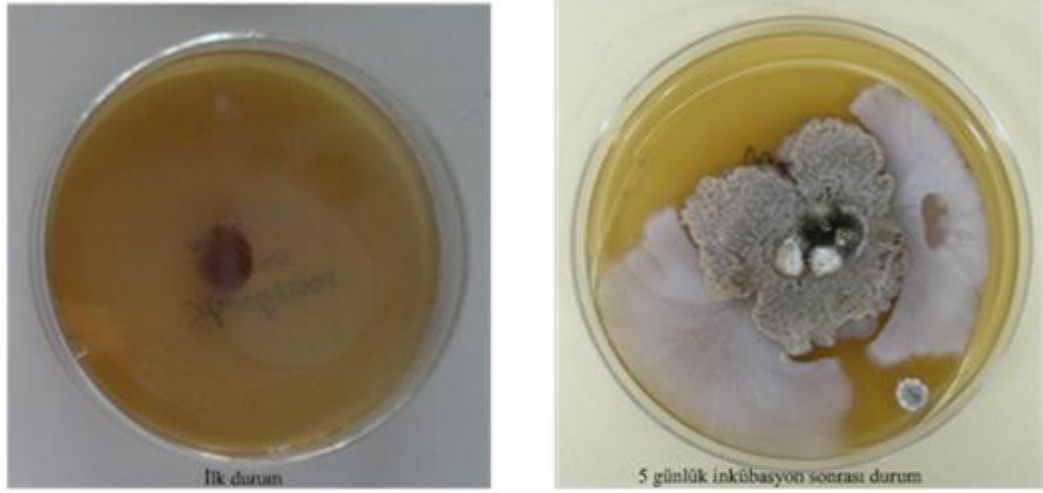
numunelerinin 5 günlük inkübasyonu sonucunda gözlemlenmiştir. Sterilizasyon öncesi ve sonrası kuru üzüm numunelerinin PDA ve AFPA besiyerlerindeki ilk durumu ve 5 günlük inkübasyon sonrası görüntüleri, sırasıyla Şekil 8.3 ve Şekil 8.4'de verilmiştir. Bu şekiller birlikte değerlendirildiğinde, 5 günlük inkübasyon sonunda PDA besiyerinde sterilizasyon öncesi kuru üzüm dört bölgede spor oluştururken, sterilizasyon sonrası kuru üzümün tek bölgede spor oluşturduğu görülmüştür. AFPA besiyeri için bakıldığında ise sterilizasyon sonrası kuru üzümde toksijenik küf oluşmadığı (ortadaki gelişim çevreden kaynaklanan bir maya oluşumudur) görülmüştür.



Şekil 8.3. Sterilizasyon öncesi kuru üzüm örneklerinde mikrobiyal kontrol. (a) PDA besiyeri ortamında (b) AFPA besiyeri ortamında



(a)

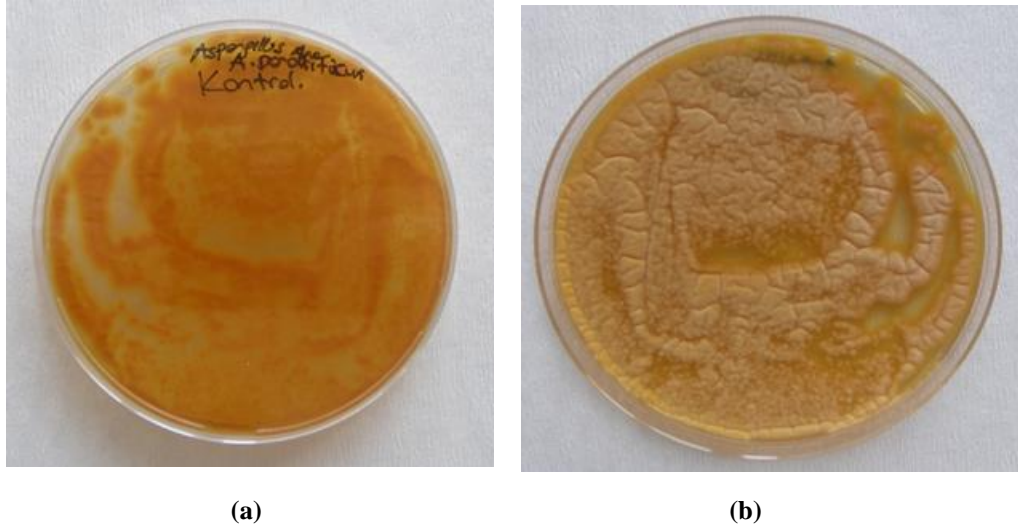


(b)

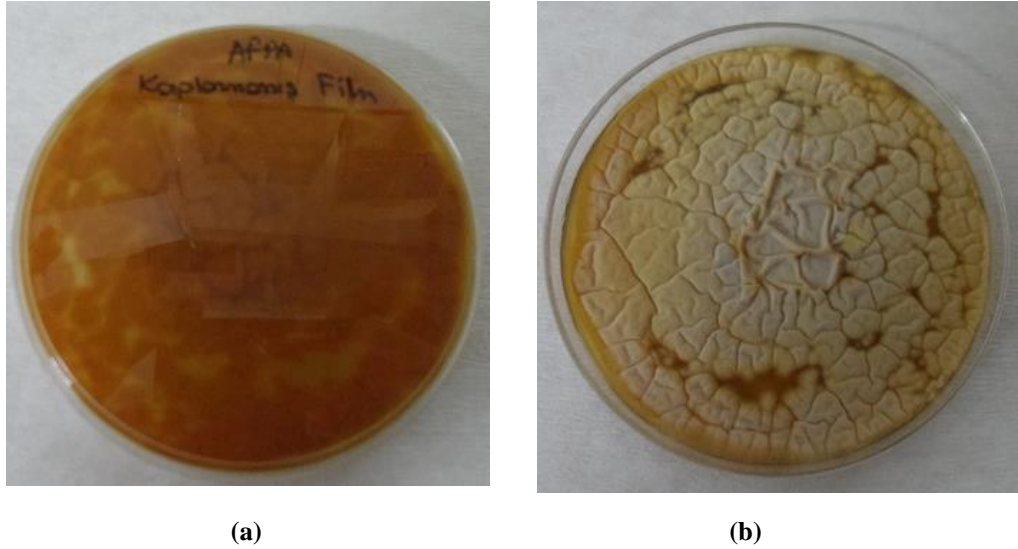
Şekil 8.4. Sterilizasyon sonrası kuru üzüm örneklerinde mikrobiyal kontrol. (a) PDA besiyeri ortamında (b) AFPA besiyeri ortamında

Filmlerin, mikotoksin oluşturan aflatoksijenik küfe etkilerinin belirlenmesi için yapılan çalışması sonucunda kontrol, film, eksfoliye film ve ticari streç film içeren besiyerlerinin, 5 günlük inkübasyon sonucundaki görüntüleri sırasıyla şekil 8.5, 8.6, 8.7 ve 8.8’de verilmiştir. Kontrol besiyerinde (Şekil 8.5) beklenildiği üzere herhangi bir inhibisyon zonu oluşmamış ve besiyerinde bulunan demir içeriğinin aflatoksinler ile etkileşimi girdiğini işaret eden turuncu renk, tüm besiyerini kaplamıştır. Film içeren besiyerinin (Şekil 8.6) görüntüsü, kontrol besiyeri ile çok benzerlik göstermiş, film üzerinde ve etrafında herhangi bir

inhibisyon zonu gözlemlenmemiştir. Şekil 8.7 ve Şekil 8.8’de verilen eksfoliye film ve ticari film içeren besiyerlerinde ise, diğer görüntülerden farklı olarak, filmlerin üzerinde ve etrafında saydam bir bölge olan inhibisyon zonunun oluştuğu görülmüştür. Bu görüntü, CAP ile eksfoliye edilmiş filmin aflatoksijenik küf gelişimi üzerine antifungal bir etkisinin olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 8.5. AFPA besiyeri (kontrol). (a) alttan görünüm (b) üstten görünüm



Şekil 8.6. Film içeren AFPA besiyeri. (a) alttan görünüm (b) üstten görünüm



(a)



(b)

Şekil 8.7. Eksfoliyeli film içeren AFPA besiyeri. (a) alttan görünüm (b) üstten görünüm



(a)

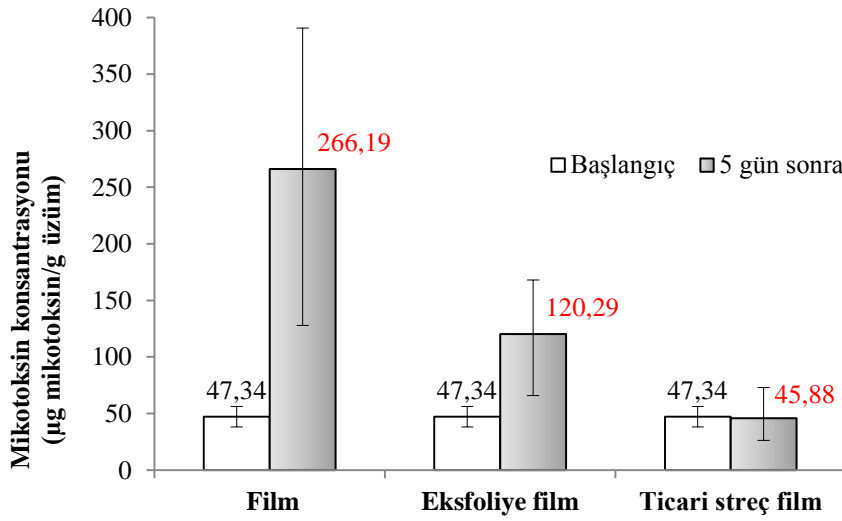


(b)

Şekil 8.8. Ticari streç film içeren AFPA besiyeri. (a) alttan görünüm (b) üstten görünüm

Mikotoksin (toplam aflatoksin) analizleri sonucunda elde edilen veriler, başlangıç mikotoksin miktarıyla ilişkilendirilerek, filmlerin mevcut mikotoksinlere etkisi olarak Şekil 8.9’da, filmlerin yeni mikotoksin oluşumuna etkisi olarak da Şekil 8.10’da verilmiştir. Şekil 8.9’dan görüleceği üzere, başlangıç mikotoksin miktarına (47.34 µg mikotoksin/g kuru üzüm), film ve

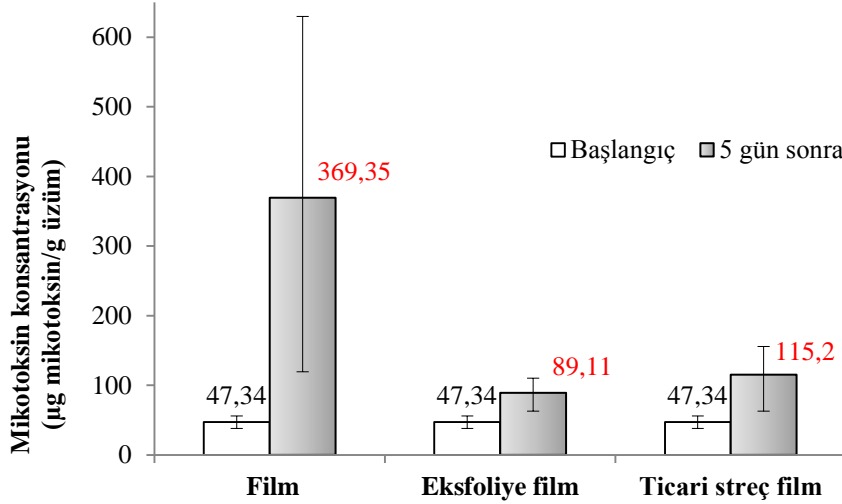
eksfoliye filmin bir etkisi olmamış, film ile korunan kuru üzümde mikotoksin miktarı yaklaşık 5 katına çıkarken, eksfoliye film ile korunan kuru üzümdeki mikotoksin miktarı başlangıç değerinin 3 katına çıkmıştır. Ticari streç film ile korunan kuru üzümde, başlangıç mikotoksin miktarında bir artış görülmemiştir. Bu değerlere göre mevcut mikotoksinlere etki açısından filmlerin sıralaması ticari streç film > eksfoliye film > film olarak belirlenmiştir.



Şekil 8.9. Filmlerin 5 günlük inkübasyon sonucunda başlangıç değerine göre mevcut mikotoksin oluşumu üzerine etkisi

Şekil 8.10 incelendiğinde ise başlangıç mikotoksin miktarına (47.34 µg mikotoksin/g kuru üzüm) ilaveten toksijenik küfün (*Aspergillus parasiticus*) de oluşturduğu mikotoksin miktarına, filmin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu sonuç, Şekil 8.7’de verilen filmin yerleştirildiği AFPA besiyerinde 5 günlük inkübasyon sonucunda film üzerinde ve etrafında herhangi bir inhibisyon zonunun oluşmaması sonucuyla da desteklenmiştir. Eksfoliye film ise yeni mikotoksin oluşumunu önlemede oldukça etkili olmuş, başlangıç miktarı yeni oluşumlarla birlikte sadece 2 katına çıkmıştır. Bu sonuç Şekil 8.8’de gösterilen AFPA besiyerine yerleştirilen eksfoliye filmin üzerinde ve etrafında inhibisyon zonu oluşumu ile desteklenmiştir. Ticari streç filmde ise başlangıç miktarı yeni oluşumlarla birlikte 3 katına çıkmıştır. Bu değerlere göre yeni mikotoksin

oluşumunun önlenmesi açısından filmlerin sıralaması eksfoliye film > ticari streç film > film olarak belirlenmiştir.



Şekil 8.10. Filmlerin 5 günlük inkübasyon sonucunda başlangıç değerine göre yeni mikotoksin oluşumu üzerine etkisi

8.1.5. Biyobozunurluk analizleri

Biyobozunurluk analizleri ASTM D 5988-03 (Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting)'e göre yapılmıştır. Analizler öncesinde Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Laboratuvarı'nda bulunan LECO Truspec CHN cihazı ile tüm örneklerin elementel analizleri yapılarak karbon oranları belirlenmiş, toprakta ise ASTM D 4972'e göre pH, ASTM D 2974'e göre nem ve kül tayini yapılmıştır. Analizde üç tekrarlı olarak sadece toprak (kontrol), toprak-film, toprak-eksfoliye film, toprak-ticari streç film ve toprak-nişasta (pozitif kontrol) serilerini içeren biyometre erlenleri hazırlanmıştır (Şekil 8.11). 100 g toprak ve 0,2 g örnek içeren bu biyometre erlenlerine nem içeriğinin % 60 olması için su eklenmiş ve bu değer analiz süresince sabit kalması sağlanmıştır. Ayrıca biyobozunmanın gerçekleşmesi için toprakta C:N ayarlaması da yapılmıştır. Bunun için pozitif kontrol olan nişastanın yapıtaşı glikoz esas alınmış, C:N oranının 15:1 olması için

gerekli olan N miktarı amonyum dihidrojen fosfat çözeltisi eklenerek sağlanmıştır. Biyometre erlenlerinin üst tarafına sıcaklık değişimlerini kontrol etmek amacıyla termometre yerleştirilmiştir. Daha sonra biyometre erlenlerinin ikinci bölmelerine bozunma sırasında açığa çıkacak olan CO₂'i tutmak üzere 20 ml 0,5 N potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi eklenerek erlenler karanlık bir ortamda beklemeye alınmıştır. Her üç günde bir, erlendeki KOH çözeltisinin fenolftaleinin dönüm noktasına kadar 0,25 N HCl çözeltisi ile titrasyonu yapılmıştır. Bu arada erlenlerin üzerleri açılarak hava almaları sağlanmış ve titrasyon sonunda bölmeye yeni bir KOH çözeltisi eklenmiştir.



Şekil 8.11. Biyobozunurluk analizinde toprakları ve analiz örneklerini içeren biyometre erlenleri

Bozunma sonucu oluşan CO₂, KOH ile aşağıdaki denklem uyarınca tepkimeye girerek potasyum karbonat (K₂CO₃) şeklinde çökmektedir:



CO₂ ile tepkimeye girmeden kalan KOH miktarı bölmeye eklenen 20 ml KOH çözeltisinin 0,25 N HCl ile titre edilmesi ile aşağıdaki tepkimeye göre belirlenmiştir:



Denklem 8.2 ve 8.3'den görüldüğü üzere eşit mol KOH ile tepkimeye girme açısından 2 mol HCl 1 mol CO₂'ye denk olmaktadır. Böylece üretilen CO₂ miktarı,

$$\text{Analizde oluşan CO}_2 \text{ miktarı (mg)} = \frac{0,25 \text{ N} \times (Z_t - Z_0) \times 44}{2} \quad (8.4)$$

formülüyle hesaplanabilmektedir. Bu formülde Z_4 , titrasyonda toprak için harcanan HCl hacmini (ml); Z_6 titrasyonda örnek için harcanan HCl hacmini (ml) göstermektedir. Teorik olarak oluşması beklenen CO_2 miktarı ise elementel analiz sonuçlarından,



tepkimesine göre hesaplanmıştır. Sonuç olarak gerçek CO_2 miktarı /teorik CO_2 miktarı oranı yüzde (%) biyobozunma olarak verilmiştir.

8.1.5.1. Bulgular ve değerlendirme

Biyobozunurluk analizlerinde kullanılan test toprağında yapılan pH, nem ve kül analizi sonuçları ve organik madde değeri Çizelge 8.4’de sunulmuş, ayrıca nem ve kül değerinin yüzden çıkarılmasıyla bulunan organik madde yüzdesi de bu çizelgede verilmiştir. Bu çizelgeden görüleceği üzere toprağın pH değeri ASTM 5988-03’de istendiği gibi 6.0 - 8.0 arasındadır. Toprak oldukça kuru bir yapıya sahip olup, organik madde miktarı da yüksektir.

Çizelge 8.4. Toprak analizi sonuçları

Analiz adı	Değer
pH	7,92
Nem (%)	3,78 ± 0,07
Kül (%)	6,38± 0,02
Organik madde (%)*	92,54

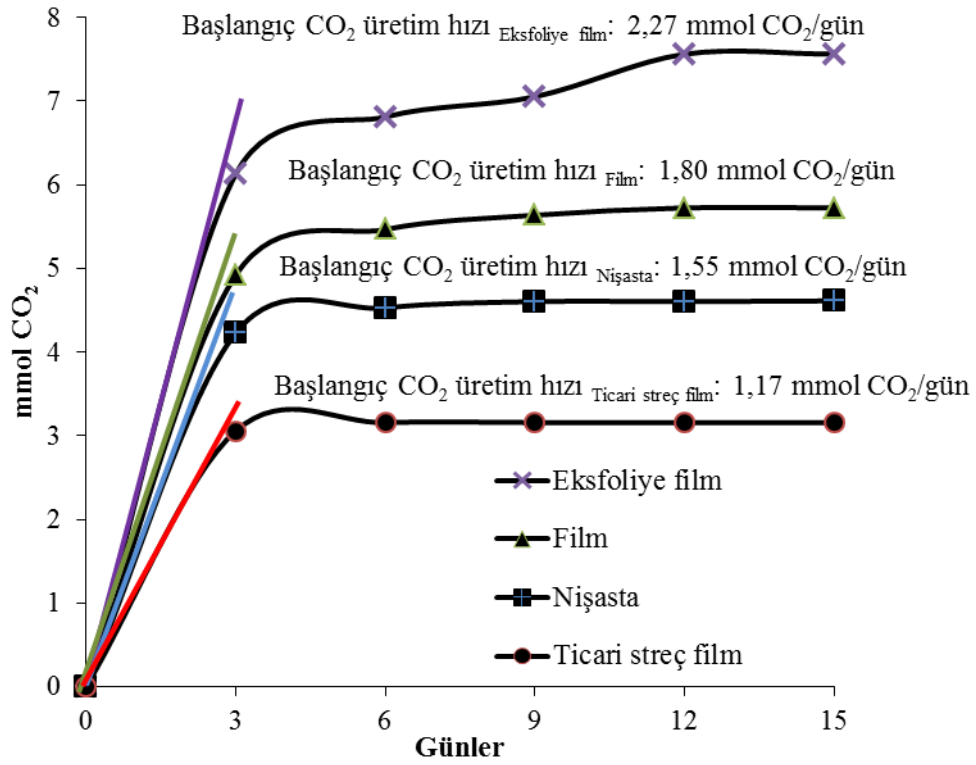
* (% 100 – (% nem + % kül))

Film, eksfoliye film, nişasta ve ticari streç filmin elementel analiz sonuçlarından ampirik formülleri belirlenmiştir. Elementel analiz sonucunda bulunan karbon miktarlarından da teorik olarak oluşması gereken CO_2 miktarları hesaplanmıştır. Biyobozunurluk analizi örneklerinin ampirik formülleri, karbon içerikleri ve bozduklarında oluşacak teorik CO_2 miktarları Çizelge 8.5’de verilmiştir. Bu çizelgede, ticari streç filmin molekül ağırlığı ve karbon içeriğinin biyobozunur nanokompozit filmlerden daha fazla olduğu görülmekte, bu durumda teorik olarak oluşması beklenen CO_2 miktarı da daha fazla olmaktadır.

Çizelge 8.5. Biyobozunluluk analizi örneklerinin ampirik formülleri, C içerikleri (%) ve teorik olarak oluşması beklenen CO₂ (mmol) miktarları

Analiz örneği	Ampirik formül	C içeriği (%) (k=2)	Teorik CO ₂ (mmol)
Nişasta (pozitif kontrol)	C ₆ H _{9,6} O _{6,3}	39,53±1,40	6,59
Film	C ₇ H _{11,0} O _{6,0}	43,83±6,59	7,31
Eksfoliye film	C _{6,5} H _{10,8} O _{6,0}	42,34±2,29	7,06
Ticari streç film	C ₈ H _{12,4} O _{6,0}	46,86±2,59	7,81

Analizde, örneklerin bozunması sonucu oluşan ve her üç günde bir yapılan titrasyon ile belirlenen CO₂ miktarları üretim hızlarıyla birlikte Şekil 8.12’de verilmiştir. Bu şekle göre film ve nişastanın bozunması 9. ve 12. günler arasında tamamlanırken, eksfoliye filmin bozunması ise biraz daha uzayarak 12. ve 15. günler arasında tamamlanmıştır. Ticari streç filmde başlangıçta bir CO₂ oluşumu gözlenmiş, fakat bu oluşum zamanla değişmemiştir. 12. günde tüm biyometre erlenlerindeki örnekler çıkarılmak istenmiş fakat filmleri ve nişastayı içeren biyometre erlenlerde toprak dışında bir şey bulunamamıştır. Diğer yandan ticari streç filmde hiçbir değişiklik olmadığı görülmüştür. Oluşan CO₂ ve elementel analiz sonuçlarına göre oluşması beklenen teorik CO₂ miktarları birbirlerine oranlanarak günler bazında yüzde biyobozunma olarak Çizelge 8.6’da verilmiştir. Çizelge 8.6’dan da görüleceği üzere pozitif kontrol olan nişastanın bozunması 9. günden itibaren sabit hale gelmiş ve 15. günde % 70 değerinde kalmıştır. Filmin bozunması ise 12.günden itibaren sabit hale gelerek % 78,37 değerini almıştır. Eksfoliye film, filme göre daha fazla bozunma göstermiş ve 9. günde neredeyse tamamen bozunmuştur (% 99,96). Ticari streç film ise 15 gün boyunca ortalama % 40 oranında biyobozunma göstermiştir. Bu sonuçlara göre pozitif kontrol olan nişasta ile karşılaştırıldığında, her iki biyobozunur nanokompozit filmin toprak ortamında kolaylıkla bozunduğu görülmüştür.



Şekil 8.12. Biyobozunurluk analizinde zamana bağlı CO₂ üretimi ve hızı

Çizelge 8.6. Biyobozunur nanokompozit filmler ve ticari streç filmin biyobozunurluk oranları

Örnek adı	Günler bazında biyobozunma oranı (%)				
	3.gün	6. gün	9. gün	12. gün	15. gün
Nişasta (pozitif kontrol)	64,19	68,74	69,88	69,88	70,01
Ticari streç film	39,16	40,44	40,44	40,44	40,44
Film	67,36	74,83	77,17	78,37	78,37
Eksfoliye film	86,85	96,53	99,96	-	-

8.2. Genel Değerlendirme

Elastikiyet, ambalaj filmleri için önemli bir özelliktir. Filmlerde elastikiyetin belirlenmesi ise sünme geri kazanımı analizi sonucunda elde edilen verilerle değerlendirilmektedir. Farklı markalara ait ambalaj filmlerinin elastikiyet değerleri, kullanım sırasında kalite özelliklerini etkilemektedir. Bu tez çalışmasında üretilen biyobozunur nanokompozit film, eksfoliye biyobozunur nanokompozit film ve ticari streç filme göre daha iyi bir elastikiyet göstermiştir.

Biyopolimerlerden üretilmiş filmlerin gaz (O_2 , CO_2) bariyer özellikleri oldukça iyi olmasına rağmen, su buharına karşı bariyer özellikleri düşük olmaktadır. Örneğin polietilen filmde su buharı geçmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi 33,4–61,7 kJ/mol iken, nişasta bazlı film için bu değer 5,61 kJ/mol olup, su buharının sentetik ambalaj filminden geçmesi için aşması gereken enerji bariyeri nişasta bazlı filme göre oldukça yüksektir (Bertuzzi ve ark. 2007). Bu çalışma sonucunda da literatürde verilen bu durum gözlemlenmiş, biyobozunur nanokompozit filmlerin O_2 'ye karşı bariyer özellikleri, ticari streç filme göre yaklaşık 16-9 kat daha iyi olurken su buharına karşı bariyer özellikleri ise 2-4 kat daha zayıf olmuştur.

Ambalajın oksijen geçirgenliği yüksekse, ambalaj içerisinde çözülmüş oksijen konsantrasyonu fazla olacağından, oksidasyon reaksiyonları gerçekleşir ve gıda çabuk bozulur. Oksijensiz veya kısıtlı oksijenli bir ambalaj atmosferi gıdanın okside olarak bozunmasını, acıyıp ekşimesini, aerobik bakteri ve mantarların üremesini önler. Taze meyve ve sebzeler genellikle tam olgunlaşmadan toplanır ve depolama aşamasında solunumları için oksijene ihtiyaç duyarlar. Bu durumda ambalajın oksijen geçirgenliğinin az olması gerekmektedir. Çünkü oksijen geçirgenliği yüksek bir ambalaj ortamında, taze meyve ve sebzelerde bulunan bitkisel yağlar ışık varlığında oksijenle tepkimeye girerler. Bu tepkime sonucunda da aldehitler ve aldehitlerin neden olduğu bozuk tat ve koku oluşur (Hedenqvist 2005). Bu açıdan bakıldığında, ticari streç filme göre daha düşük oksijen geçirgenlik değerine sahip olan biyobozunur nanokompozit filmler, oksijen konsantrasyonu az olan bir ortam oluşturarak gıda türü fark etmeksizin daha iyi bir ambalaj atmosferi sağlayacaktırlar.

Ambalaj filminin su buharı geçirgenliği de içerdiği gıda için oldukça önemlidir. Sert ve kuru olması beklenen bir gıda türü, yüksek su buharı geçirgenliğine sahip bir ambalaj filmi ile kaplandığında su tutabilir ve özelliği bozulabilir. Bu nedenle kurutulmuş gıdalarda mikroorganizma aktivitesini en az seviyede tutmak için ambalajın su buharı geçirgenliği çok düşük olmalıdır. Tam tersine yapısı gereği nem içeriği fazla olan bir gıda ise yine yüksek su buharı geçirgenliği olan bir ambalaj filmi ile sarıldığında yapısındaki nemi dışarıya vererek kuruyabilir. Örneğin, taze meyve ve sebzelerin nem içeriği fazla

olduğundan su buharı geçirgenliği yüksek olan ambalajlarla kaplandıklarında bünyelerindeki suyu dışarı vererek çürümeye başlayacaklardır. Her iki durumda da gıdanın istenilen özelliği bozulmuş dolayısıyla raf ömrü azalmış olacaktır (Hedenqvist 2005). Tezde üretilen biyobozunur nanokompozit filmlerin su buharı geçirgenlikleri ticari streç filme göre yüksek bulunmuştur. Kaplandıkları gıdaların raf ömrünü uzatma, kurutulmuş gıdalarda küfler gibi nemli ortamlarda üreyen mikroorganizmaları önleme açısından bu filmlerin su buharı geçirgenliklerinin azaltılma yönünde iyileştirilmesi gerekmektedir.

Mikotoksinler toksijenik küflerin oluşturduğu kanserojenik toksinlerdir. Mikotoksinler, özellikle de güneşte kurutulmuş ama nemli kalarak küflerin oluştuğu gıdalarda bulunmaktadır. Bu gıda türlerinde küf oluşumu devam ederken mikotoksin üretimi de sürekli olmaktadır. Tezde üretilen filmler ve ticari streç filmin kuru üzümde toksijenik küf, mevcut mikotoksin ve yeni mikotoksin oluşumuna etkileri incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, eksfoliye filmin toksijenik küf ve yeni mikotoksin oluşumuna etkisi olurken mevcut mikotoksine etkisi görülmemiştir. Filmin mevcut ve yeni oluşumlara hiçbir etkisi olmamıştır. Bu açıdan CAP eksfoliasyonunun ambalaj filmlerinde mikotoksin oluşumunu önlemede kullanılabileceği görülmüştür.

Biyobozunurluk açısından bakıldığında, her iki biyobozunur nanokompozit filmin toprak ortamında bozunması (% 78 ve % 99,96) beklenildiği gibi ticari streç filme (% 40) göre oldukça fazla olmuştur. Eksfoliye film analiz süresinde tamamen bozunmuştur. Bu durumun, enterik bir malzeme olan ve pH'ın 7'den büyük olduğu ortamlarda çözünen CAP'nin, pH'ı 7,92 olan toprakta kolaylıkla çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmüş ve ayrıca toprak ortamında selüloz tüketici bakterilerin olmasının da bunda etken olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, atık haline geldikten sonra doğada bozunmayarak çevresel kirliliğe neden olan sentetik (özellikle LDPE) gıda ambalaj filmlerine alternatif oluşturabilecek biyobozunur nanokompozit filmlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Üretilecek filmlerde biyobopolimer olarak atık portakal kabuğundan elde edilen pektin jelinin kullanılması hedeflenmiş, çalışmalar bu yönde geliştirilmiştir.

Tezin ilk aşamasında biyobozunur nanokompozit filmlerin üretilmesi için malzeme hazırlığı ve üretilen malzemelerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Pektin jeli, atık portakal kabuklarından ekstraksiyonla elde edilmiştir. Elde edilen pektin jelinde d-galakturanik asit açısından saflık analizi yapılmış ve saflık değeri % 65 olarak bulunmuştur. Pektin jeli, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, kurutulmadan doğrudan kullanılmış, böylece pektinin toz haline getirilmesinin neden olduğu % 98 kütle kaybı önlenmiştir. Sıcaklığa karşı oldukça hassas olan pektin jeli tek başına ekstrüzyon işlemine tabi tutulduğunda kolaylıkla termal bozunmaya uğradığından, yardımcı biyopolimer kullanımına ihtiyaç duyulmuştur. Yardımcı biyopolimer olarak mısır nişastası kullanılmış, film özelliklerinin artırılması için nişasta hidroksipropilasyonu takiben çapraz bağlama ile % 5, % 10 ve % 15 oranlarında modifiye edilmiştir. Nişastalarda yapılan FT-IR ve DSC analizlerine göre %15 oranında modifiye edilmiş nişastanın diğerlerine göre daha hidrofilik ve daha kolay jelleşir olduğu belirlenmiştir. Bu özellik, film oluşumunu da kolaylaştırmıştır. Nişastalarda yapılan TGA analizi sonuçlarından ise % 5 ve % 10'luk modifikasyon işlemlerinin doğal nişastanın termal dayanımını biraz iyileştirdiği, % 15'lik modifikasyon işleminin ise doğal nişastanın termal dayanımını azalttığı görülmüştür. Ayrıca üretilen ürünlerin dayanım özelliklerinin artırılması için kil (Na-MMT) ilave edilmesi planlanmış ve hidrofilik olan Na-MMT'nin organofilik hale getirilmesinin film oluşumunu etkileyebileceği de düşünülmüştür. Bu nedenle Na-MMT, katyonik bir yüzey aktif madde olan HTAC ile % 5, % 15, % 25 ve % 50 oranlarında modifiye edilmiştir. Killerde yapılan FT-IR analizi sonucunda H₂O'ya ait -OH bağlanma pikinin modifiye edilmiş killerde kaybolduğu görülmüştür. Bu durum ise hidratlanmış katyonların yüzey

aktif maddenin (HTAC) katyonlarıyla yer değiştirmesiyle, kildeki H₂O içeriğinin azaldığını ve böylece kilin yüzey yapısının hidrofilikten hidrofobiğe döndüğünü göstermiştir. Modifikasyon sonucunda yapılan XRD analizinde % 5 oranında modifiye etme işleminin kil yapısında bir değişiklik meydana getirmediği görülmüş, bu nedenle % 5 oranında modifiye edilmiş kil, film çalışmalarında dikkate alınmamıştır.

Tezin ikinci aşamasında, biyobozunur nanokompozit filmlerin hazırlanması için, pektin jeli esas alınarak Taguchi Deney Tasarımı yöntemine göre nişasta türü (doğal, % 5, % 10 ve % 15 modifiye edilmiş), nişasta ekleme oranı (% 60, % 70, % 80 ve % 90), kil türü (Na-MMT, % 15, % 25 ve % 50 modifiye) ve kil ekleme oranı (% 0, % 0,5, % 1, % 1,5) şeklinde dört faktörlü ve bu faktörlerin her birisi için dört seviyeli bir deney programı oluşturulmuştur. Bu programa göre oluşturulan on altı adet formülasyon, belirlenen çalışma koşullarında laboratuvar tipi çift vidalı ekstrüder ve film makinası ile film halinde çekilmeye çalışılmıştır. Formülasyonlardan üç tanesi düzgün bir film formu şeklini almamıştır. Bu durum incelendiğinde, doğal nişastanın % 90'dan az seviyedeki oranlarını içeren karışımların kil türü ve miktarına bağlı olmaksızın film formunda çekilemediği görülmüştür. Düzgün formda olan filmlerin ambalaj filmi olabilme potansiyelleri, ambalaj filmleri için önemli bir kriter olan elastikiyetin belirlenebilmesi için sünme geri kazanımı (creep recovery) analizi sonuçlarına ve bir ay boyunca oda koşullarında bekletme sonuçlarına göre belirlenmiştir. Filmlerden sekiz tanesi film formunu almış fakat sünme geri kazanımı analizine uygun olmamıştır. Bu filmler incelendiğinde, kil içermeyen filmlerin tümünde bu analizin yapılamadığı görülmüş dolayısıyla kil içeriğinin yapıyı güçlendirdiği saptanmıştır. Kil içeren fakat, sünme geri kazanımı analizi yapılamayan filmlerde ise % 5 ve % 10 modifiye edilmiş nişasta türlerinin kullanıldığı, bunlardaki nişasta ekleme oranlarının da % 90'dan az olduğu görülmüştür. Bu durum düzgün film oluşturmayan formülasyonlar ile birlikte incelendiğinde, % 15 modifiye nişasta hariç tüm nişasta türleri için nişasta ekleme oranının % 90 olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Geriye kalan 5 filmde sünme geri kazanımı analizi ve oda koşullarında bir ay boyunca bekletme sonucunda sadece bir film, başlangıçtaki elastikiyetini koruyabilmiştir. % 90 ekleme oranında

%15 modifiye nişasta ve % 0,5 ekleme oranında Na-MMT içeren bu film formülasyonu optimum olarak seçilmiş ve bundan sonraki aşamalara bu formülasyonun oluşturduğu film üzerinden devam edilmesine karar verilmiştir.

Optimum olarak seçilen filmin suya dayanıklılığı oldukça az olduğundan, iyileştirme işlemine ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla, tezin üçüncü aşamasında bu film, ilaç kapsüllerinin kaplanmasında kullanılan bir selüloz türevi olan hidrofilik fakat suda çözünmeyen selüloz asetat fitalat (Cellulose Acetate Phthalate, CAP) ile eksfoliye edilmiştir. Eksfoliasyonun film yapısında meydana getirdiği değişiklikler, yüzey temas açısı, XRD, ATR-FTIR, SEM – EDX ve TGA analizleriyle belirlenmiştir. Bu analizler sonucunda, eksfoliye filmin yüzey temas açısı değeri, filmin değerinden yaklaşık 2 kat daha düşük bulunmuş, bu sonuç eksfoliasyonun filmde hidrofilik özelliği arttırdığını göstermiştir. Diğer yandan, eksfoliye edilmemiş ve edilmiş her iki film örneği suya bırakılmış, eksfoliye edilmemiş olan örnek suda hemen erirken, diğer örneğin suya daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Filmlerin XRD sonuçları, Na-MMT'nin karakteristik pikinin varlığı açısından incelenmiş ve bu pikin filmlerde çıkmadığı görülmüştür. Bu şekilde nanokompozitlerin XRD paterninde, kilin karakteristik pikinin görülmemesi durumu, literatürde kil tabakalarının polimer içerisinde eksfoliye olarak dağılmış olduğu yönünde yorumlanmakta, bu sonucun ayrıca TEM analizleri ile desteklenmesi gerektiği de belirtilmektedir. Fakat, bu tezde üretilen filmler çok ince olduklarından, TEM analizi için Ultra-mikrotom cihazında filmlerin mevcut durumlarından kesit alınamamıştır. Bu nedenle filmler enjeksiyon kalıplama cihazında katı numune haline getirilmiş, ancak yapılan TEM analizleri sonuçları incelendiğinde, katı numune haline getirmenin, filmin gerçek yapısını değiştirdiği görülmüş ve TEM analizi yerine uygulanacak SEM ve EDX analizlerinin aynı sonucu verdiğine karar verilmiştir. Yapılan SEM analizlerinde, filmlerde düzenli bir şekilde dağılmış yukarı yönde uzayan düz yapıların olduğu görülmüştür. Kil tabakaları olabileceği düşünülen bu yapılar üzerinde EDX analizleri yapılmış, analizlerde Na-MMT'nin kimyasal formülünde bulunabilecek elementler (Na, Al, Si, K, Ca) farklı ağırlık oranlarında saptanmıştır. Görüntülerde görünen yapıların kil tabakaları olduğu sonucuna varılmıştır. Filmlerde yapılan ATR-FTIR analizinde CAP eksfoliasyonunun neden olduğu yapısal farklılıklar

gözlenirken, TGA analizlerinde yapısal olarak termal dayanımı bulunmayan CAP'nin, filme de termal bir dayanım kazandırmadığı tespit edilmiştir.

Tezin dördüncü aşamasında, biyobozunur nanokompozit filmlerin ambalaj filmi olarak değerlendirilebilirlikleri üzerinde durulmuştur. Bu açıdan, filmler piyasada bulunan ticari bir streç film ile sünme geri kazanımı, oksijen geçirgenliği ve su buharı geçirgenliği analizleri yapılarak karşılaştırılmıştır. Bu analizlerin dışında CAP'nin antifungal özelliği nedeniyle, CAP ile eksfoliye edilmiş filmin paketlenmiş taze/güneşte kurutulmuş gıdalarda önemli bir sorun olan toksijenik küflere ve bu küflerin ürettiği mikotoksinlere etkisinin olacağı düşünülmüş, bu noktadan hareketle filmlerin mevcut ve yeni oluşan mikotoksinler üzerine etkileri de analiz edilmiştir. Son olarak ise biyobozunur nanokompozit filmler ve ticari streç film, toprakta aerobik ortamda biyobozunurluk açısından karşılaştırılmıştır. Filmler ve ticari streç filme yapılan sünme geri kazanımı analizine göre, film, eksfoliye film ve ticari streç filme göre daha iyi bir elastikiyet göstermiştir. Film ve eksfoliye filmlerin ticari streç filme göre O₂ geçirgenlikleri sırasıyla yaklaşık 16 ve 9 kat daha düşük olurken, su buharı geçirgenlikleri ise sırasıyla 2 ve 4 kat daha yüksek olmuştur. Filmlerde yapılan mikotoksin analizleri sonucunda, ilaç sektöründe de antifungal etkisi nedeniyle kullanılan CAP ile eksfoliye edilmiş filmin, koruduğu gıdada toksijenik küflerin oluşumunda ve bu küflerin oluşturacağı mikotoksinleri engellemede oldukça etkin olduğu görülmüştür. Yeni mikotoksin oluşumunun önlenmesi açısından filmlerin etki sıralaması eksfoliye film > ticari streç film > film olarak belirlenmiştir. Diğer yandan üretilen filmlerin mevcut mikotoksinlere bir etkisi olmamıştır. Biyobozunurluk açısından bakıldığında, her iki biyobozunur nanokompozit filmin toprak ortamında bozunması (% 78 ve % 99,96), beklenildiği gibi, LDPE'den yapılan ticari streç filme (% 40) göre oldukça fazla olmuştur. Eksfoliye filmin analiz süresinde tamamen bozunmasının, CAP'nin enterik bir malzeme olması ve pH'ın 7'den büyük olduğu ortamlarda çözünmesinden ve ayrıca toprak ortamında selüloz tüketici bakterilerin olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Tez sonucunda gelinen noktada, pektin jeli bazlı filmlerin suya dayanımı arttırıldıktan sonra ambalaj malzemesi olarak kullanılabilceği, fakat özellikle mekanik dayanım ve su buharı geçirgenliği özelliklerinin gelecekte yapılacak

çalışmalarla geliştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Atık portakal kabuğundan pektin jeli ekstraksiyonunun ısıtma ve etanol gerektiren bir proses olması nedeniyle, bunun yerine portakal kabuklarının ekstrüzyonda doğrudan kullanıldığı bir işlem üzerinde durulması, gelecekte yapılabilecek çalışmalardan birisi olarak planlanmaktadır. Ayrıca, bu çalışmada kullanılan % 15 oranında modifiye edilmiş nişastanın, filmlerin mekanik dayanım, suya dayanım ve su buharı geçirgenliği özelliklerini önemli derecede etkilediği, bu nedenle pektin jeline ilave olarak kullanılacak biyopolimer oranının azaltılması ve özelliklerinin iyileştirilmesi veya daha uygun bir yardımcı biyopolimer kullanılması da düşünülmektedir. Bu saptamalara ilaveten, CAP ya da farklı bir malzemeyle yapılacak olan eksfoliasyon işleminde, daldırma yöntemi yerine doğrudan film karışımına ekleme işleminin de çalışılması gerektiği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akyalçın, L. (2007), *Polimer elektrolit membran yakıt hücresi platin buharı püskürtme yöntemiyle üretimi ve en iyileştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Anonim (2008), *Ambalaj Bülteni*, Ambalaj Sanayicileri Derneği Yayını, ISSN 1303-1694, 1, 32-33.
- Anonim (2011), *Ambalaj ve Ambalaj Atıkları İstatistikleri*, Ambalaj Bülteni, No:5. www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/ambalaj
- Appendini, P. ve Hotchkiss, J.H. (2002), "Review of antimicrobial food packaging," *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **3**, 113 – 126.
- ASTM D 3985 (2010), *Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor*.
<http://specs4.ihserc.com/Document/Document/ViewDoc?prod=SPECS4&sess=650932910&docid=JHZIYDAAAAAAAAAAAA>
- ASTM D 5988-03 (2003), *Standard test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting*.
<http://specs4.ihserc.com/Document/Document/ViewDoc?prod=SPECS4&sess=650932910&docid=DLVJWEAAAAAAAAAAAA>
- ASTM F 1927-07 (2007), *Standard test method for determination of oxygen gas transmission rate, permeability and permeance at controlled relative humidity through barrier materials using a coulometric detector*.
<http://specs4.ihserc.com/Document/Document/ViewDoc?prod=SPECS4&sess=650932910&docid=JURSACAAAAAAAAAAAA>
- ASTM E 96 (2007), *Standard test methods for water vapor transmission of materials*.
<http://specs4.ihserc.com/Document/Document/ViewDoc?prod=SPECS4&sess=650932910&docid=JHZIYDAAAAAAAAAAAA>

- Aziz, A., Daik, R., Ghani, M.A., Daud, N.I.N. ve Yamin, B.M. (2004), "Hydroxypropylation and Acetylation of Sago Starch," *Malaysian Journal of Chemistry*, **6:1**, 48,54.
- Baer, D.R. ve Thevuthasan, S. (2010), "Characterization of thin films and coatings", *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, (Ed: Martin, P.M.), Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 749-864.
- Basalan M., Hismiogullari S.E., Hismiogullari A.A. ve Filazi A. (2004), "Fungi and aflatoxin B1 in horse and dog feeds in western Turkey," *Revue Méd. Vét.*, **156:5**, 248-252.
- Baydar T., Erkekoğlu P., Sipahi H. ve Şahin G. (2007), "Aflatoxin B1, M1 and ochratoxin a levels in infant formulae and baby foods marketed in Ankara, Turkey," *Journal of Food and Drug Analysis*, **15:1**, 89-92.
- Bertuzzi, M.A., Vidaurre, E.F.C., Armada, M. ve Gottifredi, J.C. (2007), "Water vapor permeability of edible starch based films," *Journal of Food Engineering*, **80**, 972-978.
- Bikiaris, D., Pavlidou, E., Prinos, J., Aburto, J., Alric, I., Borredon, E. ve Panayiotou, C. (1998), "Biodegradation of octanoated starch and its blends with LDPE," *Polymer Degradation and Stability*, **60**, 437-447.
- Bishop, C.A. ve Mount, E.M. (2010), "Vacuum metallizing for flexible packaging," *Multilayer Flexible Packaging* (Ed: Wagner, J.), Elsevier, A.B.D., 185-202.
- Bokhari, F.M. (2007), "Mycotoxins and toxigenic fungi in arabic coffee beans in Saudi Arabia," *Advances in Biological Research*, **1:1-2**, 56-66.
- Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A.M., Lemaire, J., Sancelme, M. ve Scott, G. (2003), "Environmental biodegradation of polyethylene," *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 441 – 452.
- Bozkurt, E., Kaya, E. ve Tanoğlu, M. (2007), "Mechanical and thermal behavior of non-crimp glass fiber reinforced layered clay/epoxy nanocomposites," *Composites Science and Technology*, **67**, 3394–3403.
- Carvalho, A.J.F. (2008), "Starch: Major sources, properties and applications as thermoplastic materials," *Monomers, Polymers and Composites from*

Renewable Resources, (Ed: Belgacem, M.N. ve Gandini A.), Elsevier, Science, 321 – 342.

Chandra, R. ve Rustgi, R. (1998), “Biodegradable polymers,” *Progress in Polymer Science*, **23**, 1273 – 1335.

Chang, J., Ana, Y., Choa, D. ve Giannelisb, E. (2003), “Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II),” *Polymer*, **44**, 3715–3720.

Chen, B. ve Evans, J.R.G. (2005), “Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics,” *Carbohydrate Polymers*, **61**, 455-463.

Cheremisinoff, N.P. (1997), “Polymer characterization: laboratory techniques and analysis” William Andrew, ISBN 0815514034.

Chi, H., Xu, K., Xue, D., Song, C., Zhang, W. ve Wang, P. (2007), “Synthesis of dodecanyl succinic anhydride (DDSA) corn starch,” *Food Research International*, **40**, 232–238.

Chiu, C. ve Solarek, D. (2009), “Modification of starches,” *Starch: Chemistry and Technology*, (Ed: BeMiller, J. ve Whistler, R.), Academic Press, 629 – 655.

Chivrac, F., Kadlecova, Z., Pollet, E. ve Ave'Rous, L. (2006), “Aromatic copolyester-based nano-biocomposites: elaboration, structural characterization and properties,” *J Polym Environ*, **14**, 393–401.

Cho, C.W., Lee, D.Y. ve Kim, C.W. (2003), “Concentration and purification of soluble pectin from mandarin peels using crossflow microfiltration system,” *Carbohydrate Polymers*, **54**, 21–26.

Coates, J. (2000), “Interpretation of infrared spectra, a practical approach,” *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (Ed: Meyers, R.A.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 10815–10837.

http://infrared.als.lbl.gov/BLManual/IR_Interpretation.pdf

Coffin, D.R. ve Fishman, M.L. (1993), “Viscoelastic properties of pectin/starch blends,” *J. Agric. Food Chem.*, **41:8**, 1192-1197.

Coffin, D.R. ve Fishman, M.L. (1994), “Physical and mechanical properties of highly plasticized pectin / starch films,” *Journal of Applied Polymer Science*, **54**, 1311 – 1320.

- Cui, S.W., Liu, Q. ve Xie, S.X. (2005), “Starch modification and applications,” *Food Carbohydrates Chemistry, Physical properties, and Applications*, (Ed: Cui, S.W.), CRC Press, FL, A.B.D.
- Dai, H., Chang, P.R., Yu, J., Geng, F. ve Ma, X. (2010), “ N-(2-Hydroxypropyl) formamide and N-(2-hydroxyethyl)-N-methylformamide as two new plasticizers for thermoplastic starch,” *Carbohydrate Polymers*, **80**, 139 – 144.
- Dean, K., Yu, L. ve Wu, D.Y. (2007), “Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites,” *Composites Science and Technology*, **67**, 413–421.
- Dean, K.M., Do, M.D., Petinakis, E. ve Yu, L. (2008), “Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly (vinyl alcohol)/montmorillonite micro- and nanocomposites,” *Composites Science and Technology*, **68**, 1453–1462.
- Dias, C.R., Rosa, M.J. ve Pinho, M.N. (1998), “Structure of water in asymmetric cellulose ester membranes - an ATR-FTIR study,” *Journal of Membrane Science*, **138**, 259-267.
- Doğan, H., Koral, M ve İnan, T.Y. (2009), “Ag/Zn zeolite containing antibacterial coating for food-packaging substrates,” *Journal of Plastic Film and Sheeting*, **25:207**, 207-220.
- Dursun, S., Erkan, N. ve Yeşiltaş, M. (2010), “Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları,” *Journal of Fisheries Sciences.com*, **4 (1)**, 50 – 77.
- Ema, Y., Ikeya, M. ve Okamoto, M. (2006), “Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites,” *Polymer*, **47**, 5350–5359.
- Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkıran, İ., Yağcı, M.A., Cöbek, M., Bilgiç, T. ve Ülçer, Y. (2006), *Polimerler -1*, Pagev Yayınları, İstanbul.
- Fishman, M.L., Coffin, D.R., Konstance, R.P. ve Onwulata, C.I. (2000), “Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol,” *Carbohydrate Polymers*, **41**, 317–325.

- Fishman, M.L., Coffin, D.R., Onwulata, C.I. ve Konstance, R.P. (2004), “Extrusion of pectin and glycerol with various combinations of orange albedo and starch,” *Carbohydrate Polymers*, **57**, 401–413.
- Fishman, M.L., Coffin, , D.R., Onwulata, C.I. ve Willett J.L. (2006), “Two stage extrusion of plasticized pectin/poly (vinyl alcohol) blends,” *Carbohydrate Polymers*, **65**, 421–429.
- Ghaemi, N., Madaeni, S.S., Alizadeh, A., Daraei, P., Vatanpour, V. ve Falsafi, M. (2012), “Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate nanofiltration membrane: characterization and performance in rejection of pesticides,” *Desalination*, **290**, 99-106.
- Guilbert, S. ve Gontard, N. (2005), “Agro-polymers for edible and biodegradable films: Rewiev of agricultural polymer materials, physical and mechanical characteristics,” *Innovations in Food Packaging*, 263 – 276.
- Han, J.A. ve BeMiller, J.N. (2005), “Rate of hydroxypropylation of starches as a function of reaction time,” *Starch/Stärke*, **57**, 395-404.
- Hedenqvist, M.S. (2005), “Barrier packaging materials,” *Handbook of Environmental Degradation of Materials* (Ed: Kutz, M.), Myer Kutz Associates. Inc., Delmar, New York, A.B.D., 547 – 563.
- Hill, L.W. (2000), *Dynamic mechanical properties of polymers, Applied Polymer Science: 21st Century*, (Ed: Craver C.D. ve Carraher, C.E.) Pergamon, Oxford, 913-926, ISBN 9780080434179, 10.1016/B978-008043417-9/50045-3.
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080434179500453>)
- http-1: http://www.superfilm.com/urunler_tr.asp erişim tarihi 11.08.2011)
- http-2: <http://www.tse.org.tr/> erişim tarihi 02.12.2012
- http-3: <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR001719.pdf>
- Huang, X. ve Netravali, A. (2007), “Characterization of flax fiber reinforced soy protein resin based green nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, **67**, 2005–2014.
- Hui, R., Qi-he, C., Ming-liang, F., Qiong, Y. ve Guo-qing, H. (2009), “Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch”, *Food Chemistry*, **114**, 81-86.

- Hussain, F. ve Hojjati, M. (2006), “Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview,” *Journal of Composite Materials*, **40:17**, 1511 – 1575.
- Hwu, J.M., Jiang, G.J., Gao, Z.M., Xie, W. ve Pan, W.P. (2002), “The characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite,” *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 1702–1710.
- Ip S. ve Che C. (2006), “Determination of aflatoxins in chinese medicinal herbs by high-performance liquid chromatography using immunoaffinity column cleanup improvement of recovery,” *Journal of Chromatography A*, **1135**, 241-244, DOI: 10.1016/j.chroma.2006.10.025.
- Ishida, K.P. ve Ridgway, H.F. (1995), *Analysis of biocide / biofilm interactions by attenuated total reflection fourier*. Report of National Water Research Institute, No: MRDP 699-503-93, A.B.D. CA.
- İşçi, S., Uslu Y.O. ve Ece, Ö.I. (2009), “The characterizations of rheological, electrokinetical and structural properties of ODTABr/MMT and HDTABr/MMT organoclays,” *Materials Characterization*, **60**, 432-436.
- Jansson, A. ve Järnström, L. (2005), “Barrier and mechanical properties of modified starches,” *Cellulose*, **12**, 423 – 433.
- Jiang, L. ve Zang, J. (2011), “Biodegradable and biobased polymers,” *Applied Plastics Engineering Handbook*, 145 – 158.
- Jo, C., Kang, H., Lee, N.Y., Kwon, J.H. ve Byun, M.W. (2005), “Pectin- and gelatin-based film: effect of gamma irradiation on the mechanical properties and biodegradation,” *Radiation Physics and Chemistry*, **72**, 745–750.
- Junistia, L., Sugihana, A.K., Manurung, R., Picchionia, F., Janssen, L.P.B.M. ve Heeres, H.J. (2008), “Synthesis of higher fatty acid starch esters using vinyl laurate and stearate as reactants,” *Starch/Stärke*, **60**, 667–675.
- Kağncıoğlu, C. H. (1998), *Üretim öncesi kalite kontrolünde Taguchi yöntemi ve kükürdioksit giderici sitrat yöntemine uygulanması*, Doktora Tezi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

- Kang, H.J, Jo, C., Lee, N.Y., Kwon,J.H. ve Byun, M.W. (2005), “A combination of gamma irradiation and CaCl₂ immersion for a pectin-based biodegradable film,” *Carbohydrate Polymer*, **60**, 547–551.
- Karabörk, M., Ersöz, A., Denizli, A. ve Say, R. (2008), “Polymer-clay nanocomposite iron traps based on intersurface ion-imprinting,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2258-2264.
- Ke, Y.C. ve Stroeve, P. (2005), *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*, Elsevier Science, DOI:10.1016/B978-044451570-4/50002-1
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444515704500021>.
- Kiatkamjornwonga, S., Thakeowb, P. ve Sonsuk, M. (2001), “Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets,” *Polymer Degradation and Stability*, **73**, 363–375.
- Kibbe, A.H. (2000), *Handbook of pharmaceutical excipients (third edition)*. American Pharmaceutical Association, Pharmaceutical Press Washington, DC: 99-101.
- Kim, J. (1998), “Determination of aflatoxins using High-Performance Liquid Chromatography with fluorescence detection,” *J. Fd. Hyg. Safety*, **13:1**, 41–46.
- Kim, M. (2003), “Evaluation of degradability of hydroxypropylated potato starch/polyethylene blend films,” *Carbohydrate Polymers*, **54**, 173–181.
- Kornmann, X. (2000), Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites,
<http://atmsp.whut.edu.cn/resource/pdf/3802.pdf>.
- Koubala, B.B., Mbome, L.I., Kansci, G., Mbiapo, F.T., Crepeau, M.J., Thibault, J.F. ve Ralet, M.C. (2008), “Physicochemical properties of pectins from ambarella peels (*Spondias cytherea*) obtained using different extraction conditions,” *Food Chemistry*, **106:3**, 1202-1207.
- Kurita, O., Fujiwara, T. ve Yamazaki, E. (2008), “Characterization of the pectin extracted from citrus peel in the presence of citric acid,” *Carbohydrate Polymers*, **74**, 725–730.

- Kvien, I., Sugiyama, J., Votrubec, M. ve Oksman, K. (2007), "Characterization of starch based nanocomposites," *J. Mate. Sci.*, **42**, 8163 – 8171.
- Leja, K. ve Lewandowicz, G. (2010), "Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review," *Polish Journal of Environmental Studies*, **19(2)**, 255 – 266.
- Li, W., Dobraszczyk, B.J., Dias, A. ve Gil, A.M. (2006), "Polymer conformation structure of wheat proteins and gluten subfractions revealed by ATR-FTIR," *Cereal Chem.*, **83(4)**, 407 – 410.
- Liu, H., Ramsden, L. ve Corke, H. (1999), "Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch," *Starch / Starke*, **51**, 7, 249 – 252.
- Liu, C.F. ve Sun, R.C. (2010), "Cellulose," *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose*, (Ed: Sun, R.C.), Hollanda, 131 – 167.
- McGlashan, S.A. ve Hally, P.J. (2003), "Preparation and characterisation of biodegradable starch-based nanocomposite materials," *Polym Int*, **52**, 1767 – 1773.
- Mahieux, C.A. (2005), "Effect of temperature on polymer matrix composites," *Environmental Degradation of Industrial Composites*, **2**, 17 – 83.
- Mangiacapra, P., Gorrasi, G., Sorrentino, A. ve Vittoria, V. (2006), "Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites," *Carbohydrate Polymers*, **64**, 516 – 523.
- Maragos, C.M. ve Greer, J.I. (1997), "Analysis of aflatoxin B1 in corn using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection", *J. Agric. Food Chern.*, **45**, 4337 – 4341.
- Mi, F.L., Sung, H.W., Shyu, S.S., Su, C.C. ve Peng, C.K. (2003), "Synthesis and characterization of biodegradable TPP/genipin co-crosslinked chitosan gel beads," *Polymer*, **44**, 6521 – 6530.
- Miladinov, V.D. ve Hanna, M.A. (2000), "Starch esterification by reactive extrusion," *Industrial Crops and Products*, **11**, 51 – 57.

- Morgan, A.B. ve Gilman, J.W. (2003), "Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction: a comparative study," *Journal of Applied Polymer Science*, **87**, 1329 – 1338.
- Morikawa, K. ve Nishinari, K. (2000), "Rheological and DSC studies of gelatinization of chemically modified starch heated at various temperatures," *Carbohydrate Polymers*, **43**, 241 – 247.
- Nizamlioglu F. ve Oguz H. (2003), "Occurrence of aflatoxins in layer feed and corn samples in Konya province, Turkey," *Food Additives and Contaminants*, **20:7**, 654 – 658.
- Nobile, M.A.D., Cannarsi, M., Altieri, C., Sinigaglia, M., Favia, P., Iacoviello, G ve D'agostino, R. (2004), "Effect of Ag-containing nano-composite active packaging system on survival of *alicyclobacillus acidoterrestris*," *Journal of Food Science*, **69:8**, 379 – 383.
- Ojeda, T.F.M., Dalmolin, E., Forte, M.M.C., Jacques R.J.S, Bento, F.M. ve Camargo, F.A.O. (2009), "Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes," *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 965 – 970.
- Pagola, B.M., Guevara, C.I.B. ve Bustos, F.M. (2009), "Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying," *Journal of Food Engineering*, **91**, 380 – 386.
- Paul, M.-A., Delcourt, C., Alexandre, M., Degée, P., Monteverde, F. ve Dubois, P. (2005), "Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation," *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 535 – 542.
- Paul, D.R. ve Robeson, L.M. (2008), "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer*, **49**, 3187 – 3204.
- Perera, C., Hoover, R. ve Martin, A.M. (1997), "The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches," *Food Research International*, **30**, 3/4, 235 – 247.

- Perera, C. ve Hoover, R. (1999), “Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches,” *Food Chemistry*, **64**, 361 – 375.
- Perez-Perez, C., Regalado-Gonzalez, C., Rodriguez- Rodriguez, C.A., Barbosa-Rodriguez, J.R. ve Villasenor-Ortega, F. (2006), “Incorporation of antimicrobial agents in food packaging films and coatings,” *Advances in agricultural and Food Biotechnology*, (Ed: Ramon Gerardo Guevara-Gonzalez and Irineo Torres-Pacheco), 193 – 216.
- Pluta, M. (2004), “Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization,” *Polymer*, **45**, 8239 – 8251.
- Quintavalla, S. ve Vicini, L. (2002), “Antimicrobial food packaging in meat industry,” *Meat Science*, **62**, 373 – 380.
- Ranganna, S. (2008), *Handbook of Analysis and Quality Control for Fruit and Vegetable Products*, Tata Mc Graw Hill, New Delphi.
- Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M. ve Ueda, K. (2003), “New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology,” *Polymer*, **44**, 857 – 866.
- Ray, S.S. ve Bousmina, M. (2005), “Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world,” *Progress in Materials Science*, **50:8**, 962 – 1079.
- Ray, S.S. ve Okamoto, M. (2003), “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing,” *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 – 1641.
- Reddy, M.M., Deighton, M., Gupta, R.K., Bhattacharya, S.N. ve Parthasarathy, R. (2009), “Biodegradation of oxo-biodegradable Polyethylene,” *Journal of Applied Polymer Science*, **111**, 1426 – 1432.
- Rudnik, E. (2008), “Biodegradability testing of compostable polymer materials,” *Compostable Polymer Materials*, 112-166 .
- Saka, G., Diltemiz, S.E., Özcan, A.A., Ersöz, A. ve Say, R. (2008), “Removal of butylated hydroxyanisole with enzyme based polymerization using

- organo-clays,” *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, **36**, 207 – 214.
- Sandler, R.S., Karo, W., Bonesteel, J.A. ve Pearce, E.M. (1998), “Differential Scanning Calorimetry,” *Polymer Synthesis and Characterization*, 120 – 130.
- Sangaj, N.S. ve Malshe, V.C. (2004), “Permeability of polymers in protective organic coatings,” *Progress in Organic Coatings*, **50**, 28 – 39.
- Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N. ve Akovalı, G. (2008), *Ana hatları ile plastikler ve plastik teknolojisi*, Pagev Yayınları, İstanbul.
- Say, R., Birlik, E., Denizli, A. ve Ersöz, A. (2006), “Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites,” *Applied Clay Science*, **31**, 298 – 305.
- Schiewer, S. ve Patil, S. (2008), “Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics,” *Bioresource Technology*, **99**, 1896 – 1903.
- Scott, G. (2003), “Science and Standards,” *Biodegradable Polymers and Plastics*, (Ed: Chiellini, E. ve Solaro, R.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, A.B.D., 3 – 33.
- Singh, V.A. ve Nath, L.K. (2011), “Synthesis and evaluation of physicochemical properties of cross-linked Phaseolus Aconitifolius Starch,” *Starch/Starke*, **63**, 655 – 660.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. ve Rosa, M.D. (2008), “Biodegradable polymers for food packaging: a review,” *Trends in Food Science & Technology*, **19**, 634 – 643.
- Sonal S. ve Oruç H. H. (2000), “Bursa bölgesindeki tavuk çiftliklerinden sağlanan yemlerde mikotoksin düzeyleri,” *Y.Y.Ü. Vet. Fak. Derg.*, **11:2**, 1 – 6.
- Tabtiang, A., Lumlong, S. ve Venables, R.A. (2000), “The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate)/clay composites,” *European Polymer Journal*, **36**, 2559 – 2568.
- Taylan, D. (2009), *Taguchi deney tasarımı uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- Thakur, B.R., Singh, R.K., Handa, A.K. ve Rao, M.A. (1997), “Chemistry and uses of pectin – a review,” *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **37:1**, 47 – 73.
- Thoma, K. ve Bechtold, K. (1992), *Enteric coated hard gelatin capsules*, Capsugel Technical Bulletin.
<http://pop.www.capsugel.com/media/library/enteric-coated-hard-gelatin-capsules.pdf>
- Tharanathan, R.N. (2005), “Starch – value addition by modification,” *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **45**, 371 – 384.
- Thellen, C., Orroth, C., Froio, D., Ziegler, D., Lucciarini, J., Farrell, R., D’souza, N.A., ve Ratto, J.A. (2005), “Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly(l-lactide) blown films,” *Polymer*, **46**, 11716 – 11727.
- Thirathumthavorn, D. ve Charoenrein, S. (2006), “Thermal and pasting properties of native and acid-treated starches derivatized by 1-octenyl succinic anhydride,” *Carbohydrate Polymers*, **66**, 258 – 265.
- Tiwari, R.R., Khilar, K.C. ve Natarajan, U. (2008), “Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites,” *Applied Clay Science*, **38**, 203 – 208.
- Uma, T., Hattori, K. ve Nogamii, M. (2005), “Preparation of sol-gel method P₂O₅-Al₂O₃-SiO₂ glasses and their characterization,” *Ionics*, **11**, 202 – 207.
- Uyama, H., Kuwabara, M., Tsujimoto, T., Nakano, M., Usuki, A., ve Kobayashi, S. (2003), “Green nanocomposites from renewable resources: plant oil-clay hybrid materials,” *Chem. Mater.*, **15**, 2492 – 2494.
- Üçüncü, M. (2000), *Gıdaların Ambalajlanması*, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir.
- Vorwerg, W., Dijksterhuis, J., Borghuis, J., Radosta, S. ve Kröger, A. (2004), “Film properties of hydroxypropyl starch” *Stach / Starke*, **56**, 297 – 306.
- Waliszewski, K.N., Aparicio, M.A., Bello, L.A. ve Monroy, J.A. (2003), “Changes of banana starch by chemical and physical modification,” *Carbohydrate Polymers*, **52**, 237 – 242.
- Wang, L. ve Wang, A. (2008), “Adsorption properties of conge red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite,” *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 173 – 180.

- Wang, D., Zhu, J., Yao, Q. ve Wilkie, C.A. (2002), "A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites," *Chem. Mater.* , **14**, 3837 – 3843.
- Yang, B.Y. ve Montgomery, R. (2008), "Preparation and physical properties of starch mixed esters," *Starch/Stärke*, **60**, 146 – 158.
- Yaroglu T., Oruc H.H. ve Tayar M. (2005), "Aflatoxin M1 levels in cheese samples from some provinces of Turkey," *Food Control*, **16**, 883 – 885.
- Yeoh, S., Shi, J. ve Langrish, T.A.G. (2008), "Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels," *Desalination*, **218**, 229 – 237.
- Yıldız, H., Sert, S. ve Gürses, M. (2008), "Effects of different storage conditions on aflatoxin formation in Köme inoculated with *aspergillus parasiticus* NRRL 2999," *Journal of Food Safety*, **28**, 103 – 110.
- Yurdakul H., Durukan, O., Seyhan, A.T., Çelebi, H. ve Turan, S. (2012), "Microstructural characterization of corn starch-based porous thermoplastic composites filled with multiwalled carbon nanotubes," *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.37794, basımda.
- Zhang, L. ve Zeng, M. (2008), "Proteins as sources of materials," *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (Ed: Belgacem, M.N. ve Gandini, A.), Elsevier Publishers, 479 – 493.
- Zhang, S.D., Zhang, Y.R., Zhu, J., Wang, X.L., Yang, K.K. ve Wang, Y.Z. (2007), "Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics," *Starch/Stärke*, **59**, 258–268.