

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**MEŞE AĞACI PALAMUDU NİŞASTASI BAZLI ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİĞE SAHİP BİYOPLASTİK NİŞASTA/HALLOYSİT
NANOTÜP/KARANFİL ESANSİYEL YAĞI VE BİYOPLASTİK
NİŞASTA/HALLOYSİT NANOTÜP/GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL KOMPOZİT
MATERYALLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Selin SAĞDIÇ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2023

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**MEŞE AĞACI PALAMUDU NİŞASTASI BAZLI ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİĞE SAHİP BİYOPLASTİK NİŞASTA/HALLOYSİT
NANOTÜP/KARANFİL ESANSİYEL YAĞI VE BİYOPLASTİK
NİŞASTA/HALLOYSİT NANOTÜP/GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL KOMPOZİT
MATERYALLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Selin SAĞDIÇ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEŞE AĞACI PALAMUDU NİŞASTASI BAZLI ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİĞE SAHİP BİYOPLASTİK NİŞASTA/HALLOYSİT
NANOTÜP/KARANFİL ESANSİYEL YAĞI VE BİYOPLASTİK
NİŞASTA/HALLOYSİT NANOTÜP/GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL KOMPOZİT
MATERYALLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Selin SAĞDIÇ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**(Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FYL-2020-5178 nolu proje ile desteklenmiştir.)**

ŞUBAT 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEŞE AĞACI PALAMUDU NİŞASTASI BAZLI ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİĞE SAHİP BİYOPLASTİK NİŞASTA/HALLOYSİT
NANOTÜP/KARANFİL ESANSİYEL YAĞI VE BİYOPLASTİK
NİŞASTA/HALLOYSİT NANOTÜP/GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL KOMPOZİT
MATERYALLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Selin SAĞDIÇ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 03/02/2023 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sibel TUNÇ (Danışman)

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ÖZET

MEŞE AĞACI PALAMUDU NİŞASTASI BAZLI ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞE SAHİP BİYOPLASTİK NİŞASTA/HALLOYSİT NANOTÜP/KARANFİL ESANSİYEL YAĞI VE BİYOPLASTİK NİŞASTA/HALLOYSİT NANOTÜP/GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL KOMPOZİT MATERYALLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Selin SAĞDIÇ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Şubat 2023; 66 sayfa

Bu çalışmada, ülkemizde yaygın olarak yetişen meşe ağacı palamudundan elde edilen nişasta kullanılarak meşe ağacı palamudu nişastası bazlı yeni biyoplastik filmler hazırlanmıştır. Nişasta film matriksinin içerisine biyoplastik filmin mekaniksel ve termal özelliklerini iyileştirmek için halloysit nanotüp (HNT) katkılanması yapılmıştır. Ayrıca, biyoplastik filme antibakteriyel özellik kazandırmak için farklı miktarlarda karanfil esansiyel yağı (CEO) ve gümüş nanopartikül (AgNP) eklenerek Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP biyoplastik kompozit filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan biyoplastik film örneklerinde, Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), opasite, renk, su temas açısı, mekaniksel dayanıklılık, termal gravimetrik analiz (TGA) ve su buharı geçirgenlik analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Gerçekleştirilen morfolojik analiz ile film matriksi içerisindeki CEO ve AgNP konsantrasyonlarındaki artışların etkisiyle biyoplastik film yüzeyinin pürüzsüzlülüğünde bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. Opasite ölçüm sonuçları, Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerinin Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerine göre daha yüksek opasite değerine sahip olduğunu göstermiştir. Nişasta-HNT-CEO filmlerde CEO konsantrasyonu arttıkça parlaklığın azaldığı, Nişasta-HNT-AgNP filmlerde ise AgNP konsantrasyonu arttıkça parlaklığın arttığı tespit edilmiştir. Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP biyoplastik kompozit filmlerde film matriksi içerisine katılan CEO ve AgNP konsantrasyonu arttıkça, film materyalinin su temas açısı değerinde bir artışın olduğu görülmüştür. Çalışılan film materyalleri arasında en yüksek su temas açısının 71° ile Nişasta-HNT-AgNP3 filmine ait olduğu belirlenmiştir. Biyoplastik filmlerin mekaniksel özellik ölçüm sonuçları nişasta film matriksi içerisine HNT ilavesinin kompozit filmlerin maksimum kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinde belirgin bir artışa, maksimum kopma gerinimi değerlerinde ise azalışa neden olduğunu göstermiştir. AgNP konsantrasyonundaki artışla kompozit filmlerin kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinde bir artış meydana gelirken; CEO konsantrasyonundaki artışla bu değerlerde belirgin bir azalma görülmüştür. Elde edilen filmler arasında en yüksek maksimum kopma kuvveti (18,71 MPa) ve Young modülü (1527 MPa) değerleri, Nişasta-HNT-AgNP3 filminde ölçülmüştür. Hazırlanan filmler arasında en yüksek maksimum kopma gerinimi ise %31,09 olarak Nişasta-HNT-%10 CEO filminde kaydedilmiştir. Nişasta bazlı film materyallerinin hazırlanması esnasında HNT'nin kullanımı filmlerin termal kararlılığında bir artışa neden olmuştur. Nişasta film matriksi içerisinde HNT, CEO ve AgNP varlığı, film materyallerinin su buharı geçirgenlik hızı (WVTR), permeans

ve su buharı permabilitesi (WVP) değerlerinde bir azalmaya neden olmuştur. CEO ve AgNP içeren biyoplastik filmler hem *Escherichia coli* (*E. coli*)'ye hem de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)'a karşı antibakteriyel özellik göstermiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, düşük maliyetli ve doğa dostu Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP filmlerinin gıda ambalaj materyali olarak kullanılabilmeleri için büyük bir potansiyele sahip olduklarını ortaya koymuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Biyoplastik film, Gıda ambalaj materyali, Gümüş nanopartikülü, Halloysit nanotüp, Karanfil esansiyel yağı, Kompozit film, Meşe ağacı palamudu nişastası.

JÜRİ: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF OAK TREE ACORN STARCH-BASED BIOPLASTIC STARCH/HALLOYSITE NANOTUBE/CLOVE ESSENTIAL OIL AND BIOPLASTIC STARCH/HALLOYSITE NANOTUBE/SILVER NANOPARTICLE COMPOSITE MATERIALS WITH ANTIBACTERIAL PROPERTY

Selin SAĞDIÇ

MSc Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

February 2023; 66 pages

In this study; oak tree acorn starch-based new bioplastic films were prepared by using starch obtained from oak tree acorns, which are widely grown in our country. Halloysite nanotube (HNT) was doped into the starch film matrix to improve the mechanical and thermal properties of the bioplastic films. In addition, Starch-HNT-CEO and Starch-HNT-AgNP bioplastic composite films were prepared by adding the different amounts of clove essential oil (CEO) and silver nanoparticle (AgNP) to give the bioplastic film antibacterial property. Bioplastic film samples were characterized by using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), opacity, color, water contact angle, mechanical strength, thermal gravimetric analysis (TGA) and water vapor permeability analysis. With the morphological analysis performed, it was observed that there was an increase in the smoothness of the bioplastic film surface with the effect of the increase in the concentrations of CEO and AgNP in the film matrix. Opacity measurement results showed that Starch-HNT-CEO composite films have higher opacity values than Starch-HNT-AgNP composite films. It was determined that the brightness decreased as the CEO concentration increased in Starch-HNT-CEO films, while the brightness increased when AgNP concentration increased in Starch-HNT-AgNP films. In the Starch-HNT-CEO and Starch-HNT-AgNP bioplastic composite films, it was observed that there was an increase in the water contact angle value of the film material as the concentration of CEO and AgNP doped into the film matrix increased. Among the studied film materials, it was determined that the highest water contact angle of 71° belonged to the Starch-HNT-AgNP3 film. The mechanical property measurement results of the bioplastic films showed that the addition of HNT into the starch film matrix caused a significant increase in the maximum tensile stress and Young's modulus values and a decrease in the maximum tensile strain values of the composite films. With the increase in AgNP concentration, the maximum tensile stress and Young's modulus values of the composite films increased while a significant decrease was observed in these values with the increase in CEO concentration. Among the films prepared, the highest maximum tensile stress (18.71 MPa) and Young's modulus (1527 MPa) values were measured in

the Starch-HNT-AgNP3 film. Among the prepared films, the highest maximum tensile strain was recorded as 31.09% for Starch-HNT-10% CEO film. The use of HNT during the preparation of starch-based film materials caused an increase in the thermal stability of films. The presence of HNT, CEO and AgNP in the starch film matrix caused a decrease in the water vapor permeability rate (WVTR), permeance and water vapor permeability (WVP) values of the film materials. Bioplastic films containing CEO and AgNP showed antibacterial property against both *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). The experimental results revealed that low-cost and eco-friendly Starch-HNT-CEO and Starch-HNT-AgNP films have great potential to be used as food packaging material.

KEYWORDS: Bioplastic film, Clove essential oil, Composite film, Food packaging material, Halloysite nanotube, Oak tree acorn starch, Silver nanoparticle.

COMMITTEE: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ÖNSÖZ

Plastik atıklar, doğada yüzyıllarca çözünememesi ile çevre sorunlarına neden olmakla beraber içerdiği toksik maddeler nedeniyle canlı sağlığını da tehdit ederek küresel bir sorun haline gelmiştir. Bu sebeple plastik üretimini azaltmak için ideal bir plastikten beklenen özellikleri karşılayabilen alternatif çözümler geliştirilmelidir. Plastiklere alternatif olarak gelişen teknoloji de göz önünde bulundurulduğunda en iyi alternatif, çeşitli fonksiyonel özelliklerin de kazandırılabilirdiği biyoplastiklerdir. Biyoplastik üretiminde yerli ve milli kaynakların hammadde olarak kullanılması döngüsel ekonomiye katkı sağlayarak, ülkemizin ihtiyaçlarına cevap verecek bilimsel ve teknolojik çözümler geliştiren faaliyetler yürütülmesi adına önem arz etmektedir. Çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sibel TUNÇ tarafından önerilen ve literatürde ilk kez meşe ağacı palamudundan nişasta elde edilerek gerçekleştirilen bu tez çalışmasının ileride yapılacak bilimsel çalışmalara ve çeşitli sektörlere katkı sunabilmesini temenni ederim.

Bu tez çalışması, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne "Meşe Ağacı Palamudu Nişastası Bazlı Antibakteriyel Özelliğe Sahip Biyoplastik Nişasta/Halloysit Nanotüp/Karanfil Esansiyel Yağı ve Biyoplastik Nişasta/Halloysit Nanotüp/Gümüş Nanopartikül Kompozit Materyallerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu" başlığı ile sunulmuş ve aynı birim tarafından FYL-2020-5178 no'lu proje ile desteklenmiştir. Tez çalışmama destek veren Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitim süreçlerim boyunca beni her zaman bilgisi, tecrübesi ve hoşgörüsüyle destekleyen, kimya ve bilim konularında ufkumu genişleten çok değerli saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sibel TUNÇ'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), tez çalışmama katkı sağlayan, yol gösteren ve deneyimlerini bana aktaran Sayın Prof. Dr. Osman DUMAN'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), antibakteriyel testlerde yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Ömer KESMEZ'e (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), Sayın Dr. Tülin GÜRKAN POLAT'a ve Sayın Dr. Bahar KANCI BOZOĞLAN'a ayrı ayrı derin teşekkürlerimi sunarım.

Tezim boyunca laboratuvar imkânlarından yararlanmama olanak sağlayan Kimya Bölümü değerli öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine, hayatımın her evresinde bana destek olan anne ve babama teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Plastik	2
1.2. Biyoplastik	3
1.3. Meşe Ağacı Palamudu	4
1.4. Nişasta	5
1.5. Halloysit Nanotüp (HNT)	8
1.6. Karanfil Esansiyel Yağı (CEO)	9
1.7. Gümüş Nanopartikül (AgNP)	10
1.8. Çalışmanın Amacı	11
2. KAYNAK TARAMASI	12
3. MATERYAL VE METOT	17
3.1. Materyal	17
3.2. Metot	17
3.2.1. Meşe ağacı palamudundan nişasta eldesi	17
3.2.2. Meşe Ağacı palamudundan elde edilen nişastanın saflaştırılması	18
3.2.3. Gümüş nanopartiküllerinin sentezi	18
3.2.4. Biyoplastik filmlerin hazırlanması	18
3.2.4.1. Nişasta filmin hazırlanması	19
3.2.4.2. Nişasta-%3 HNT filmin hazırlanması	19
3.2.4.3. Nişasta-%5 CEO filmin hazırlanması	19
3.2.4.4. Nişasta-HNT-CEO filmlerin hazırlanması	19
3.2.4.5. Nişasta-AgNP2 filmin hazırlanması	20
3.2.4.6. Nişasta-HNT-AgNP filmlerin hazırlanması	20
3.2.5. Biyoplastik filmlerin karakterizasyonu	20

3.2.5.1. Biyoplastik filmlerin FTIR analizi	20
3.2.5.2. Biyoplastik filmlerin morfolojik analizi	20
3.2.5.3. Biyoplastik filmlerin opasite ölçümleri	21
3.2.5.4. Biyoplastik filmlerin renk ölçümleri	21
3.2.5.5. Biyoplastik filmlerin su temas açısının ölçülmesi	21
3.2.5.6. Biyoplastik filmlerin mekaniksel özellik ölçümleri	22
3.2.5.7. Biyoplastik filmlerin termal davranışlarının incelenmesi	22
3.2.5.8. Biyoplastik filmlerin su buharı geçirgenlik ölçümleri	22
3.2.5.9. Biyoplastik filmlerin antibakteriyel özelliklerinin test edilmesi ..	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24
4.1. Biyoplastik Filmlerin FTIR Analizi Sonuçları	24
4.2. Biyoplastik Filmlerin Morfolojik Analiz Sonuçları	26
4.3. Biyoplastik Filmlerin Opasite Ölçüm Sonuçları	29
4.4. Biyoplastik Filmlerin Renk Ölçüm Sonuçları	33
4.5. Biyoplastik Filmlerin Su Temas Açısı Ölçüm Sonuçları	34
4.6. Biyoplastik Filmlerin Mekaniksel Özellik Ölçüm Sonuçları	36
4.7. Biyoplastik Filmlerin Termal Davranışları.....	41
4.8. Biyoplastik Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları.....	44
4.9. Biyoplastik Filmlerin Antibakteriyel Test Sonuçları.....	48
5. SONUÇLAR.....	53
6. KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Meşe Ağacı Palamudu Nişastası Bazlı Antibakteriyel Özelliğe Sahip Biyoplastik Nişasta/Halloysit Nanotüp/Karanfil Esansiyel Yağı ve Biyoplastik Nişasta/Halloysit Nanotüp/Gümüş Nanopartikül Kompozit Materyallerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

03/02/2023

Selin SAĞDIÇ

İmzası

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

% : Yüzde

° : Derece

ΔE : Renk farkı

ΔP : Suyun buhar basıncı farkı

Δt : Zaman değişimi

ΔW : Kütle değişimi

°C : Santigrat derece cinsinden sıcaklık birimi

α : Alfa

Abs : Absorbans

β : Beta

cm : Santimetre

dk : Dakika

g : Gram

h : Saat

kg : Kilogram

L : Litre

Log : Logaritma

m : Kütle

M : Molarite, konsantrasyon birimi

mm : Milimetre

mL : Mililitre

MPa : Mega Pascal

Mt : Milyon metrik ton

nm : Nanometre

O : Opasite
Pa : Pascal
w : Ağırlık
μg : Mikrogram
μm : Mikrometre

Kısaltmalar

AgNP : Gümüş nanopartikül
ASTM : Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
AÜ : Akdeniz Üniversitesi
B. cereus : *Bacillus cereus*
CIE : Uluslararası I'Eclairage komisyonu
CEO : Karanfil esansiyel yağı
CMC : Karboksimetil selüloz
E. coli : *Escherichia coli*
EO : Esansiyel yağ
FTIR : Fourier dönüşümlü kızılötesi
GA : Glutaraldehit
HDPE : Yüksek yoğunluklu polietilen
HNT : Halloysit nanotüp
IR : Kızılötesi
LDPE : Düşük yoğunluklu polietilen
LLDPE: : Lineer düşük yoğunluklu polietilen
MC : Metil selüloz
PA : Poliamit
PBAT : Polibütilen adipat tereftalat
PBS : Polibütilen süksinat

PCL	: Polikaprolakton
PE	: Polietilen
PET	: Polietilen tereftalat
PHA	: Polihidroksialkanoat
PLA	: Polilaktik asit
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
<i>Ps. Aeruginosa</i>	: <i>Pseudomonas Aeruginosa</i>
PTT	: Politrimetilen tereftalat
PUA	: Poliüretan akrilat
PVC	: Polivinil klorür
sCNC	: Selüloz nanokristalleri
<i>S. aureus</i>	: <i>Staphylococcus aureus</i>
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TÜBİTAK MAM	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi
UV	: Ultraviyole
UV-Visible	: Ultraviyole-görünür
WVP	: Su buharı permabilitesi
WVTR	: Su buharı geçirgenlik hızı
ZEO	: <i>Zataria multiflora boiss</i> esansiyel yağı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 2021 yılında Avrupa’da kullanılan plastiklerin sektörlere göre dağılımı (Statista 2021).....	2
Şekil 1.2. Meşe ağacı palamudunun bölümleri A. Kupula, B. Tohum zarı, C. Tohum, D. Çenek, E. Sürgün, F. Kökçük, G. Dişi organ (wikipedia, 2022)	5
Şekil 1.3. Amiloz ve amilopektinin kimyasal yapısı	6
Şekil 1.4. Biyoplastiklerin malzeme koordinat sistemi (EB 2022; Kıyga 2022)	7
Şekil 1.5. Halloysit nanotüpün kimyasal yapısı (Danyliuk vd. 2020)	8
Şekil 1.6. CEO’nun ana bileşiklerinin kimyasal yapısı (Haro-Gonzalez vd. 2021).....	10
Şekil 4.1. Nişasta ve Nişasta-%3 HNT filmlerinin FTIR spektrumları	24
Şekil 4.2. Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1CEO, Nişasta-HNT-%5CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin FTIR spektrumları	25
Şekil 4.3. Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin FTIR spektrumları.....	26
Şekil 4.4. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin SEM görüntüleri.....	27
Şekil 4.5. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin opasite değerleri	29
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin opasite değerleri.....	30
Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin % transmittans grafikleri	31
Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin % transmittans grafikleri	32
Şekil 4.10. Nişasta, Nişasta- %3 HNT, Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin su temas açısı değerleri	34
Şekil 4.11. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin su temas açısı değerleri.....	35
Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma kuvveti değerleri	36

Şekil 4.13. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma kuvveti değerleri	37
Şekil 4.14. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma gerinimi değerleri	37
Şekil 4.15. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma gerinimi değerleri	38
Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO biyoplastik kompozit filmlerin Young modülü değerleri.....	39
Şekil 4.17. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP biyoplastik kompozit filmlerin Young modülü değerleri.....	40
Şekil 4.18. Nişasta, HNT ve CEO içeren filmlerin TGA eğrileri	42
Şekil 4.19. Nişasta, HNT ve AgNP içeren filmlerin TGA eğrileri	43
Şekil 4.20. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin WVTR grafiği.....	44
Şekil 4.21. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin WVTR grafiği.....	45
Şekil 4.22. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin permeans grafiği	45
Şekil 4.23. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin permeans grafiği	46
Şekil 4.24. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin WVP grafiği	47
Şekil 4.25. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin WVP grafiği.....	47
Şekil 4.26. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin antibakteriyel test sonuçlarına ait fotoğraflar	49
Şekil 4.27. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin antibakteriyel test sonuçlarına ait fotoğraflar	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Nişasta filminin ve HNT, CEO ve AgNP içeren nişasta filmlerinin renk parametreleri	33
Çizelge 4.2. Biyoplastik kompozit filmlerin <i>E. coli</i> ve <i>S. aureus</i> için inhibisyon zon çapları	51



1. GİRİŞ

Günümüzde plastikler üstün performanslarıyla çeşitli sektörlerde geniş çapta kullanılmaktadır. Plastiklerin öne çıkan özellikleri arasında kolay kullanımı, hafifliği, metal ve ahşap malzemelere göre üstün performans göstermeleri yer almaktadır. Daha birçok özelliği ile plastiklerin küresel çapta kullanımı ve üretimi devam etmektedir (Augado ve Serrano 1999; Azapagic vd. 2003; Alvarez-Chavez vd. 2012).

Plastikler birbirinden farklı sektörlerde yaygın şekilde kullanılmasına rağmen, plastiklerin gün geçtikçe insan sağlığı ve çevre için zararlı oldukları ortaya çıkmıştır. Atık olarak doğaya karışmasında ve yüzyıllarca çözünememesinden dolayı günümüzde plastik kirliliği büyük bir sorun haline gelmiştir. Yapılan bilimsel çalışmalar sonucunda, insan yaşamı olmayan kutup bölgelerinde dâhi bu kirliliğe rastlanmış ve şehirleşmeden uzak bölgelere taşınabildiği ispatlanmıştır. Oluşan küresel plastik kirliliğine karşı alınabilecek rasyonel tedbir olarak, uluslararası koordine edilecek stratejiler ile atık yönetimlerini ortaya koymak ve plastik tüketimlerini azaltmak gerekmektedir (MacLeod vd. 2021).

Plastiklere alternatif olarak günümüzde biyoplastik konusu öne çıkmaktadır. Biyoplastik, doğada kolayca çözünebilen ve biyolojik kaynaklardan elde edilen doğal bir polimerdir. Sürdürülebilirlik çalışmaları kapsamında bitki artıkları vb. materyaller biyoplastik üretiminde hammadde olarak kullanılabilirdiği için bunlar “çevre dostu” sıfatıyla büyük ilgi görmektedir. Biyoplastikler, plastik kirliliğini önleyebilecek olmaları sebebiyle günümüzde yenilikçi bir yaklaşım olarak araştırmaların yoğunlaştırıldığı bir materyal haline gelmiştir (Arikan ve Ozsoy 2015; Shamsuddin vd. 2017).

Biyoplastiklerin üretimlerinde çeşitli analizlerin uygulanması ve sektörlerle göre uygun amaçlara hizmet edebilmesi gerekmektedir. Plastikğin en yaygın biçimde kullanıldığı sektör olarak gıda ambalajlama sektörü ön plana çıkmaktadır. Gıda ambalajlama materyallerinin, gıdaların raf ömrünü uzatmak ve gıdaları daha sağlıklı bir biçimde insanlara sunabilmek amacını taşımaları gerekmektedir. Plastiklerin insan sağlığına olan etkileri ortaya konulduğunda özellikle gıda ambalajlamasında biyoplastiklerin kullanımı ile bu sorunun ortadan kaldırılabileceği göz önüne alınmıştır.

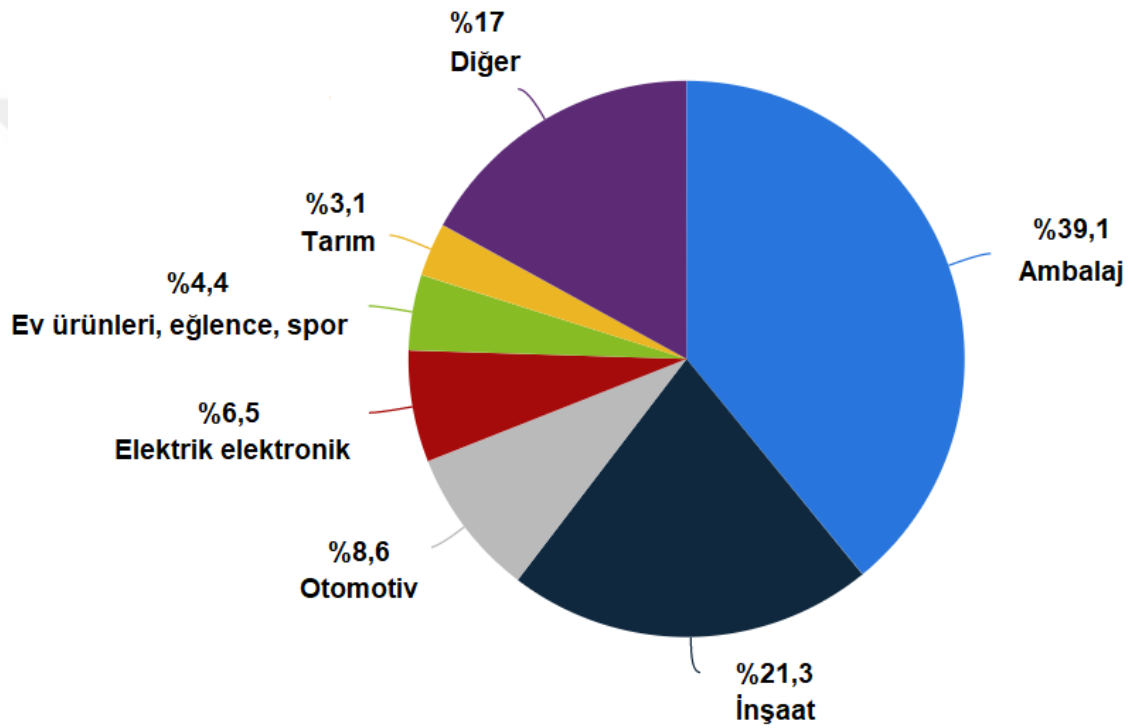
Biyo-bazlı gıda ambalajı üretebilmek için bitki kaynaklı hammaddeler kullanılmaktadır ve oluşturulan materyallerin nişasta, selüloz vb. maddeler ile sentezlenmesi sonucunda ihtiyaca yönelik özellikler içermesi sağlanabilmektedir. Bunun yanı sıra kil vb. maddeler ile sentezleme yapıldığında materyallerin mekaniksel dayanımı arttırılabilir. Ayrıca, gıda ambalajlama materyallerinin hazırlanmasında farklı türde esansiyel yağlar ve gümüş nanopartiküller kullanılarak elde edilen materyallere antibakteriyel/antimikrobiyel özellikler kazandırılabilir. Biyoplastiklerin gıda ambalaj sektöründe kullanılabilmesi adına başarılı bir şekilde üretilmesi için biyoplastik materyallerin termal davranış analizi, mekaniksel özellik, opakite ve renk, su buharı bariyer özelliği gibi çeşitli ölçümlerle karakterizasyon çalışmalarının yapılarak belirli standartları karşıladıklarının kanıtlanması gerekmektedir.

Birçok farklı bitkisel ürünler ile biyoplastik materyal oluşturma çalışmaları dünya çapında devam etmekte iken, biyoplastiklerden gıda ambalaj malzemesi üretiminde meşe ağacı palamudunun kullanıldığı çalışmaların literatürde yok denecek kadar az olduğu görülmüştür.

1.1. Plastik

Plastikler; doğada kendiliğinden oluşamayan ve 1950’lerden sonra büyük oranda piyasaya girerek, monomerlerin biraraya gelmesiyle oluşan uzun zincirli polimerik moleküllerdir. Bunlar, ekonomik olmalarının yanı sıra kalıplama yöntemi ile kolay imalat koşullarına sahiptir, fakat doğada kolay kolay bozulmayan kararlı bir yapıdadır. Bunun sonucunda, sentetik plastiklerden kaynaklanan çevre kirliliği büyük bir sorun olarak kabul edilmiştir (Zheng vd. 2005; Geyer vd. 2017).

Avrupa Kıtası’nda sektörlere göre plastik kullanımının 2021 yılını içeren verileri Şekil 1.1’de verilmiştir. Sunulan bu veriler, Avrupa Birliği ülkeleri ile Norveç, İsviçre ve Birleşik Krallık’tan alınan verileri de kapsamaktadır (Statista 2021).



Şekil 1.1. 2021 yılında Avrupa’da kullanılan plastiklerin sektörlere göre dağılımı (Statista 2021)

Şekil 1.1’den görüldüğü üzere, 2021 yılında Avrupa’da plastiklerin kullanıldığı sektörler arasında ambalaj, inşaat, otomotiv, elektrik-elektronik, ev ürünleri, eğlence, spor, tarım ve diğer endüstriler yer almaktadır. Plastiklerin en çok kullanıldığı sektör olarak, ambalajlama sektörü göze çarpmaktadır (Jambeck vd. 2015). Termoplastikler, şişelerin ve bidonların paketlenmesinde ve imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlıca termoplastik malzeme türleri arasında lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polivinil klorür (PVC), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve diğerleri bulunmaktadır (Avella vd. 2001).

Mikroplastikler, 5 milimetreden daha küçük parçalar haline gelerek doğada olan plastiklerin etkilerini kat ve kat artırmaktadır. Kimya, ilaç ve tekstil endüstrileri bu

kirliliğin başlıca kaynaklarından (Wagner vd. 2014). Denizlerde yapılan araştırma sonuçlarında, deniz tabanında bile çeşitli türlerde mikroplastik parçalarının bulunduğu rapor edilmiştir (Ritchie ve Roser 2018). Hatta insan faaliyetlerinin en az olduğu kutup bölgelerindeki buzullarda bile mikroplastiklere rastlanmıştır (Önder vd. 2020).

Günümüzdeki mevcut koşullara bakıldığında, geri dönüşüm oranlarının oldukça düşük seviyede olduğu görülmektedir. Düşük geri dönüşüm miktarları oranları sebebiyle; gün geçtikçe katlanarak artan plastik üretimi, su ve çevre kirliliğinin giderek artmasına yol açmaktadır. Bu sebeple, plastik atıkları arıtmak veya plastiklerden kurtulmak için yeni sürdürülebilir teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Avrupa Kıtası'nda bile plastik atıkların sadece %10'u geri dönüştürülebilmektedir (Qureshi vd. 2020).

Geyer vd. (2017), tarafından ortaya konulan bulgulara göre, 2017 yılına kadar 8.300 milyon metrik ton (Mt) işlenmemiş plastiğin üretildiği tahmin edilmektedir. 2015 yılı itibarı ile yaklaşık 6.300 Mt plastik atık üretilmiştir ve bunların yaklaşık sadece %9'u geri dönüştürülmüştür. Ayrıca, bu plastik atıkların %12'si yakılmış ve %79'u çöplüklerde veya doğada birikmiştir. Eğer mevcut üretim ve atık yönetimi bu şekilde devam ederse, 2050 yılına kadar yaklaşık 12.000 Mt plastiğin doğaya karışacağı tahmin edilmektedir.

1.2. Biyoplastik

Biyoplastikler, tamamen veya kısmen şeker kamışı, patates nişastası veya bitkilerden, samandan ve pamuk selülozu gibi çeşitli biyolojik kaynaklardan elde edilen polimerlerden yapılan bir plastik türüdür ve bunlar, doğada toksik madde bırakmadan biyolojik olarak parçalanabilmektedir (Le 2020; EB 2022). Polimerlerin çoğu bozunmaya karşı dirençli olmasına rağmen, son yıllarda yapılan çalışmalar ile biyolojik olarak doğada parçalanabilen polimerlerin geliştirilmesine odaklanılmıştır. Polimerlerin yapısında yapılabilecek çok küçük değişiklikler, biyolojik parçalanmayı sağlayabilmektedir (Premraj ve Doble 2005).

Biyoplastik üretimi için yapılan çalışmalar incelendiğinde, yaklaşık bundan 79 yıl önce mısır nişastasından biyoplastik üretiminin gerçekleştirildiği ve bunların tekstil, yapıştırıcı ve mukavva endüstrilerinde kullanıldığı görülmüştür (Rouger ve Mutje 1984). Literatüre bakıldığında; biyobozunur özellikteki biyoplastik materyallerin yenilenebilir kaynaklar arasında olan bitkilerden, hayvanlardan ve mikrobiyal kaynaklardan (De Moura vd. 2012) ve ayrıca, selüloz, nişasta (Lörcks 1998), aljinat, agar, karagenan (Alves vd. 2011), pektin, kitin, kitosan (Martinez-Camacho vd. 2010), polisakkarit bazlı hiyaluronatlar (Tharanathan 2003), kollajen, albümin, fibrinojen, kazein, resilin, ipek, elastin, soya ve buğday glütenu (Lenz ve Marchessault 2005) gibi maddelerden üretildiği görülmektedir.

Günümüzün başlıca tehditlerinden olan plastiklerle mücadele için gelişen teknolojiyle birlikte ortaya çıkartılan biyoplastikler, gün geçtikçe plastiklere karşı en iyi alternatif malzemelerden biri olarak sayılmaya başlanmıştır (Stuart 2008; Felix vd. 2017). Biyoplastiklerin en önemli avantajlarından biri, çevresel atık miktarlarının azaltılmasına katkı sağlıyor olmasıdır. Buna iyi bir örnek, ileriki yıllarda alışveriş poşetlerinin biyoplastik poşetler ile yer değiştirebilecek olmasıdır (Gilbert vd. 2015).

Biyoplastik ürünlerin üretiminde dikkat edilmesi gereken noktalar arasında düşük maliyetli olarak üretilmesi, doğaya uyumlu olması ve hem mekaniksel hem de ısı işlemlere karşı dayanım özelliklerinin güçlü olması sayılabilir (Singh vd. 2003; Di Franco vd. 2004; Arikan ve Ozsoy 2015).

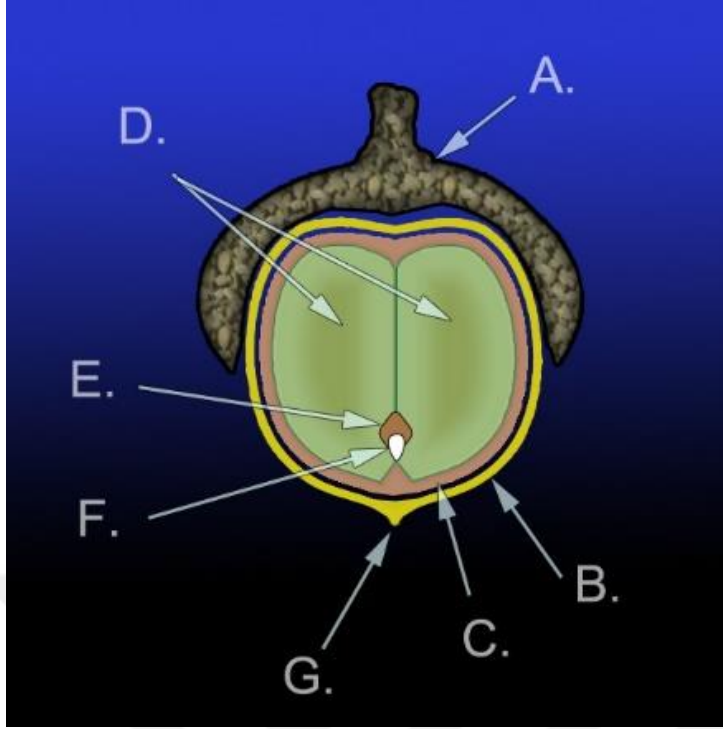
Biyoplastikler günümüzde çoğunlukla şişeler, filmler, kapaklı kartonlar gibi paketlenme uygulamalarında kullanılmaktadır. Biyoplastikler atık toplama torbalarında, poşetlerde ve çatal-bıçak takımı gibi yemek servis gereçlerinde de kullanılmaktadır. Etkin bir gıda ambalajından beklenen temel özellikler, endüstri gereksinimleri ile tüketici isteklerini karşılayan, gıda güvenliğini sağlayan çevre dostu, düşük maliyetli ve gıdaları uzun süre muhafaza edebilmesidir (Coles vd. 2003; Rico vd. 2008; Siracusa 2012). Özellikle paketlenen ve dağıtılacak gıda ürünleri tasarlanırken en uygun koruma teknolojisinin seçiminde biyoplastikler öne çıkmaktadır. Böylece doğru bir materyal seçimi ve paketlenme teknolojileri ile gıda ürünlerinin ticarileşmesi ve tüketilmesi için gereken zaman boyunca gıdanın kalitesi ve tazeliği daha uzun süreler korunabilecektir (Marsh ve Bugusu 2007; Ying 2014).

Bir gıda ambalaj materyali temel olarak, gıdanın nemlenmesini önlemeli, mikrobiyal kontaminasyonu engellemeli ve bunlarla beraber su buharı, oksijen, karbondioksit ve tatlar gibi uçucu bileşiklerin geçişine karşı bariyer özelliği sağlamalıdır (Rhim vd. 2013). Ayrıca, çevre dostu olmasının yanı sıra gerekli mekaniksel, optik ve termal özellikleri de sağlamalıdır.

Biyoplastiklerle ilgili olarak çevre kirliliğinin önüne geçilmesi ve geleneksel plastiklere alternatif yeni ürünlerin üretilmesi için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Biyoplastiklerin daha düşük karbon ayak izi, enerji verimliliği ve eko-güvenlik konularında oldukça avantajlı olduğu göze çarpmaktadır. Yapılan bir araştırmada, biyoplastik kullanımının sürdürülebilirliğe ve ülkelerin kalkınmasına yardımcı olacağı, böylece çevrenin sera gazları ile daha az boğulmasının sağlanacağı ve çevredeki atık miktarının daha fazla azalacağı sonucuna da varılmıştır (Shamsuddin vd 2017).

1.3. Meşe Ağacı Palamudu

Meşe ağacı (*Quercus ithaburensus*), ülkemizin de aralarında bulunduğu Dünya'nın belli başlı birkaç bölgesinde yaygın olarak doğal ortamında kendiliğinden yetişmektedir. Meşe ağacının meyvesi olan palamudun dış kabuğu tanin üretiminde sıkça kullanılmaktadır (Özcan, 2007; Eroğlu vd. 2011). Nişasta bakımından çok zengin olan meşe ağacı palamudu, içerdiği nişastanın doğal polimer özelliği göstermesi sebebiyle ağacın meyvelerine çeşitli sektörlerde kullanım ve araştırma alanı sağlamaktadır (Maran vd. 2013). Şekil 1.2'de meşe ağacı palamudunun kesit görüntüsü verilmiştir.

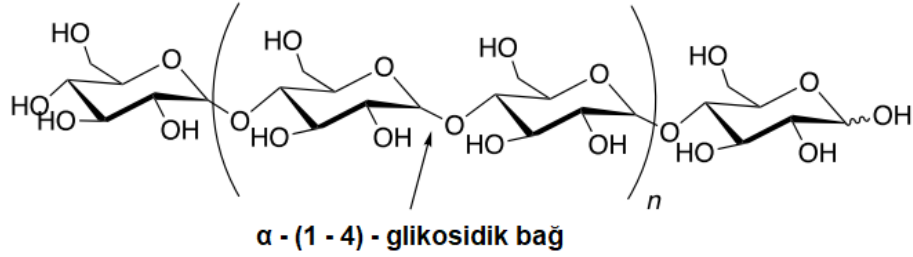
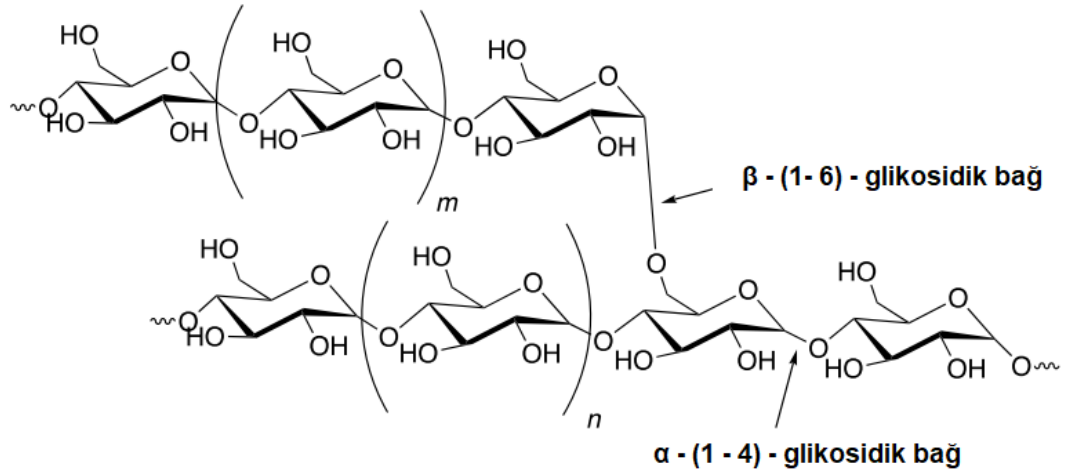


Şekil 1.2. Meşe ağacı palamudunun bölümleri A. Kupula, B. Tohum zarı, C. Tohum, D. Çenek, E. Sürgün, F. Kökçük, G. Dişi organ (wikipedia, 2022)

Meşe ağacı palamudunda yer alan kupula, meyveyi kısmen örten kısımdır; tohum zarı tohumu koruyarak çevreleyen zardır; tohum, yeni bitki oluşmasını sağlayan ve dış katmanla korunan parçadır; çenek, tohumun embriyosunda bulunan tohum yaprağıdır; sürgün, embriyo bitkisinin ilkel sürgünü olup fidelenme başlangıcını temsil etmektedir; kökçük, çimlenme sürecinde tohumdan çıkan fidenin ilk kısmıdır ve dişi organ, çiçeğin en iç dairesini meydana getiren pistillerin toplamıdır (Şekil 1.2). Meşe ağacı palamudunun çenek, sürgün ve kökçük kısımları bir arada embriyoyu temsil etmektedir (wikipedia, 2022).

1.4. Nişasta

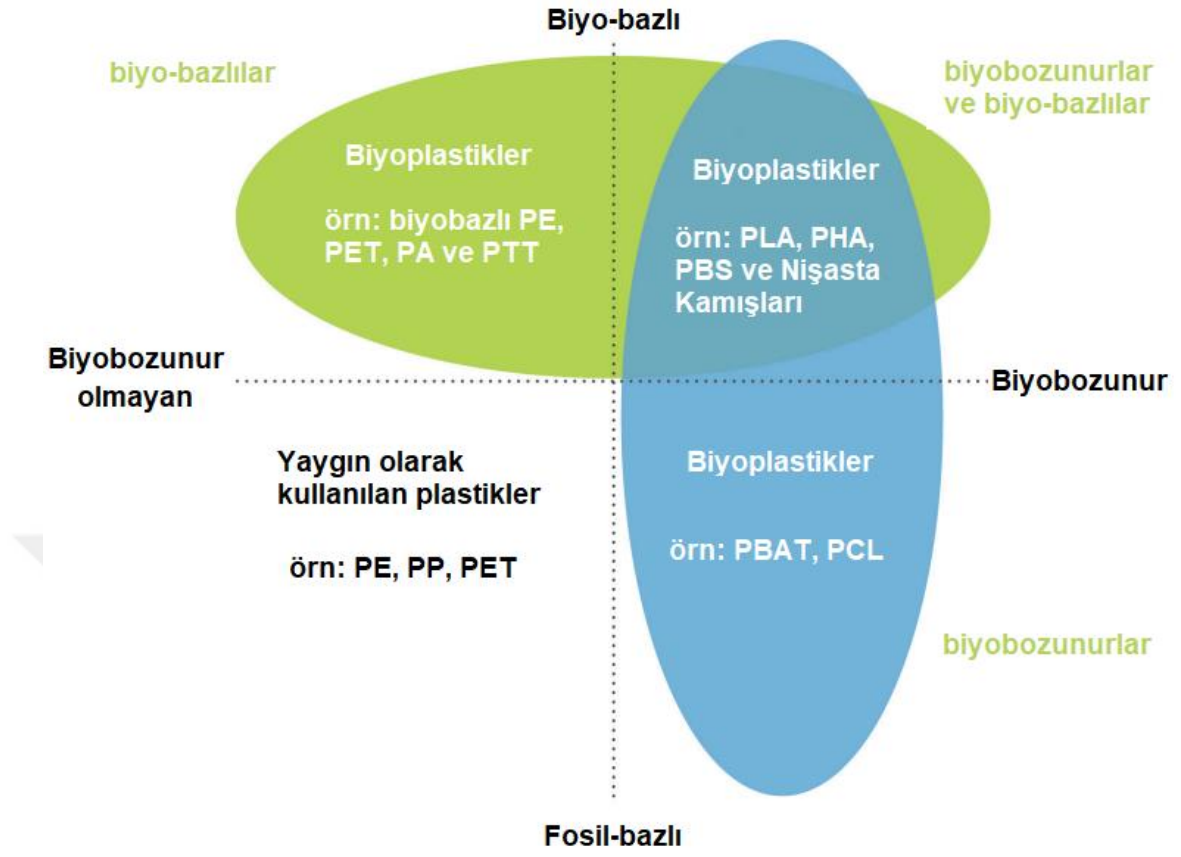
Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler temel olarak nişasta, kitin, protein gibi agropolimerler ve polihidroksialkanoatlar, poli(laktik asit) (PLA) gibi biyolojik olarak parçalanabilen polyesterler olarak sınıflandırılabilir (Averous ve Pollet 2012). Nişasta Şekil 1.3'te kimyasal yapıları gösterilen amiloz (doğrusal) ve amilopektin (dallı) olarak adlandırılan iki tür polimerden oluşmaktadır.

Amiloz**Amilopektin****Şekil 1.3.** Amiloz ve amilopektinin kimyasal yapısı

Şekil 1.3'te kimyasal yapıları gösterilen amiloz ve amilopektinin farklı oranlarda bir araya gelmesiyle farklı nişasta türleri oluşmaktadır. Bu sayede ortaya çıkan nişasta türleri, birbirinden farklı fizikokimyasal özellikleri sayesinde farmasötik ve gıda ambalajı gibi çeşitli alanlarda kullanılabilmektedir (Alp 2021).

Nişasta, buğday, mısır, pirinç ve patates gibi çeşitli bitkilerde bulunan tarımsal ve biyolojik olarak parçalanabilen bir hammadde biyopolimeridir. Bu nedenle, nişasta içeren materyaller petrokimyasal bazlı polimerlere iyi bir alternatif olmaktadır (Zia vd 2015). Nişasta, yapısal olarak birbirine bağlanan glikoz ünitelerinden meydana gelmektedir ve farklı büyüklüklerde olabilmektedir. Bu nedenle, nanopartikül parçacıklar nişastaya eklendiğinde birçok farklı sektörde kullanılabilen nişasta bazlı nanokompozitler elde edilmiştir (Söğüt ve Seydim 2017).

Nişasta, biyoplastiğin geliştirilmesindeki başlıca ana kaynaklardan biridir (Sultan ve Johari 2017). Düşük maliyetli olan nişastanın çeşitli materyaller ile kullanılabildiği bilinmekte olup, biyoplastik üretim çalışmalarında sıkça kullanıldığı görülmüştür (Mose ve Maranga 2011). Şekil 1.4'te görüldüğü üzere, hem biyo-bazlı hem de biyolojik olarak çözünebilir biyoplastikler arasında nişasta-bazlı materyallerin olduğu göze çarpmaktadır (EB 2022). Biyobozunurluk, bir malzemenin biyolojik aktivite sonucunda zaman içerisinde ayrışma ve mikroorganizmalar tarafından parçalanma olayını ifade etmektedir (Maiti ve Jana 2005).



Şekil 1.4. Biyoplastiklerin malzeme koordinat sistemi (EB 2022; Kıyga 2022)

Şekil 1.4'te gösterildiği üzere biyo-bazlı ve biyobozunur maddeler arasında nişasta, polilaktik asit (PLA), polihidroksialkanoat (PHA) ve polibütillen süksinat (PBS) göze çarpmaktadır. Sadece biyo-bazlı olan plastiklere poliamit (PA), politrimetilen tereftalat (PTT), biyo-bazlı polietilen (PE) ve polietilen tereftalat (PET) örnek olarak verilebilir. Yaygın olarak kullanılan ve biyobozunur olmayan plastikler ise PE, polipropilen (PP) ve PET'tir. Polibütillen adipat tereftalat (PBAT) ve polikaprolakton (PCL) ise fosil bazlı biyobozunur biyoplastiklerdir (EB 2022; Kıyga 2022).

2000'li yıllardan sonra düşük maliyet kapsamında nişastanın biyoplastikte kullanımının arttığı görülmüş olup, bu maddenin biyobozunur özelliğinin ön plana çıkmasıyla diğer malzemelere oranla daha çok kullanılmaya başlanmıştır (Guimaraes vd. 2010). Nişasta-bazlı nanokompozit materyal üretiminde farklı nano dolgular ve işleme teknikleri kullanılarak yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır (Raquez vd. 2011; He vd. 2012; Gao vd. 2012).

Nişasta filmleri, düşük su buharı geçirgenliğine sahip olmaları nedeniyle gıda ambalajı olarak kullanılması oldukça ilgi çekicidir (Cao vd. 2007).

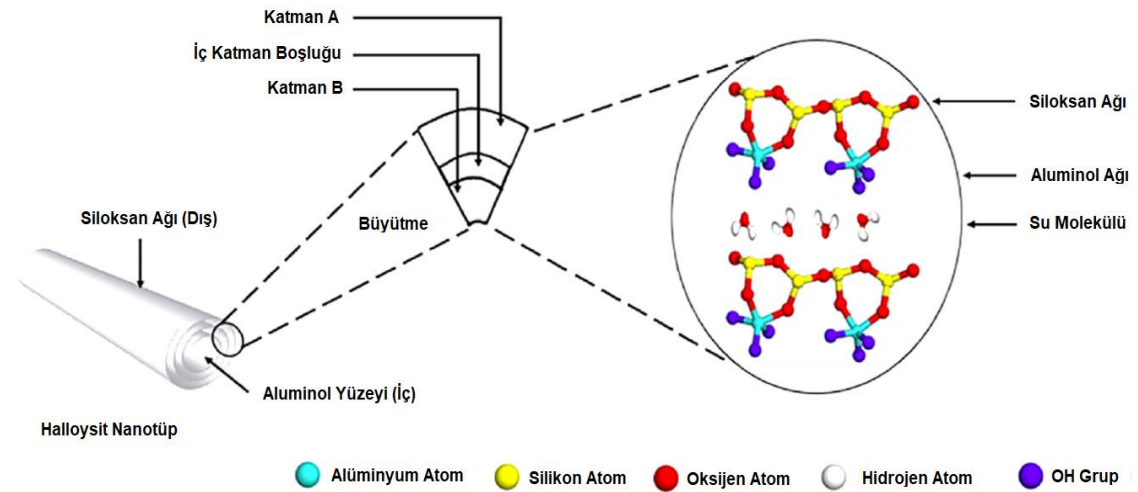
Ayrıca, nişastanın kullanıldığı biyoplastik üretim çalışmalarında mekaniksel zayıflık ve yüksek nem absorpsiyonları kapsamında oluşan dezavantajları gidermek için nişasta bazlı yeni türde kompozit malzemelerin ortaya çıkartılması gerekmektedir.

(Wittaya 2009).

Nişastanın avantajlarına rağmen biyoplastik üretiminde nişasta kullanılmasının iki dezavantajı vardır; birincisi, biyoplastiğe zayıf mekaniksel özellikler yüklemesi ve ikincisi de biyoplastik malzemenin yüksek nem absorpsiyon miktarına sahip olmasıdır (Wittaya 2009). Literatürde, polimerik materyallerin düşük mekaniksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla titanyum dioksit (TiO_2), karbon fiber ve nanokil gibi malzemelerin polimer matriksi içerisine ilave edilmesiyle iyileştirilmiş mekaniksel özelliklere sahip kompozit materyallerin hazırlanabildiği görülmüştür (Dufresne vd. 2000; Averous ve Boquillon 2004, Soykeabkaew vd. 2004).

1.5. Halloysit Nanotüp (HNT)

Halloysit Nanotüp (HNT), biyopolimerik malzemelerin üretilmesi aşamasında biyoyoumluluğu sayesinde ön plana çıkan bir malzeme olup, implant, doku, diş ve ilaç gibi uygulamalarla tıp ve sağlık alanında da kullanılmaya başlanmıştır (Joussein vd. 2005; Abdullayev vd. 2009; Rawtani ve Agrawal 2012). HNT, tüp şeklinde nanoyapıya sahip olma, doğada kolaylıkla erişilebilme, zengin işlevsel özelliğe sahip olma ve yüksek mekaniksel dayanıma sahip olma gibi fevkalade özelliklere sahip doğal bir nanomalzemedir. Bu özelliklere sahip killerin nanokompozit malzeme üretiminde kullanılması ile polimerik nanokompozitlere, düşük maliyetle karşılanabilen olağanüstü mekaniksel ve termal özellikler kazandırılmaktadır (Goda vd. 2018; Pirhaji vd. 2020). Halloysit nanotüpün kimyasal yapısı Şekil 1.5'te gösterilmektedir (Danyliuk vd. 2020).



Şekil 1.5. Halloysit nanotüpün kimyasal yapısı (Danyliuk vd. 2020)

HNT'nin kimyasal formülü, $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ 'dur ($n: 0-2$). HNT, doğal bir alümina silikat kil mineralidir (Rooj vd. 2010). Alüminosilikat nanotüplerin dış yüzeyi, siloksan (Si-O-Si) gruplarından oluşmaktadır. Şekil 1.5'te olduğu gibi alüminol fonksiyonel grupları da iç yüzeyde tabakalar arasında ve nanotüp boşluklarında bulunur. Yapısal kusurlarda ve alüminosilikat kırıklarında silanol (Si-OH) ve ilave alüminol fonksiyonel grupları oluşur. Halloysit nanotüp yapısındaki ara katman suyu, yüzeydeki Al-OH grupları ile etkileşime girer (Goda vd. 2019). Halloysit nanotüp, hidrofilik bir yüzeye ve 10° 'lık bir temas açısına sahiptir. Nanotüplerin ısıtılmasına, tüp şeklindeki

yapılarının kısmen yok edilmesi eşlik eder (Cheng vd. 2010).

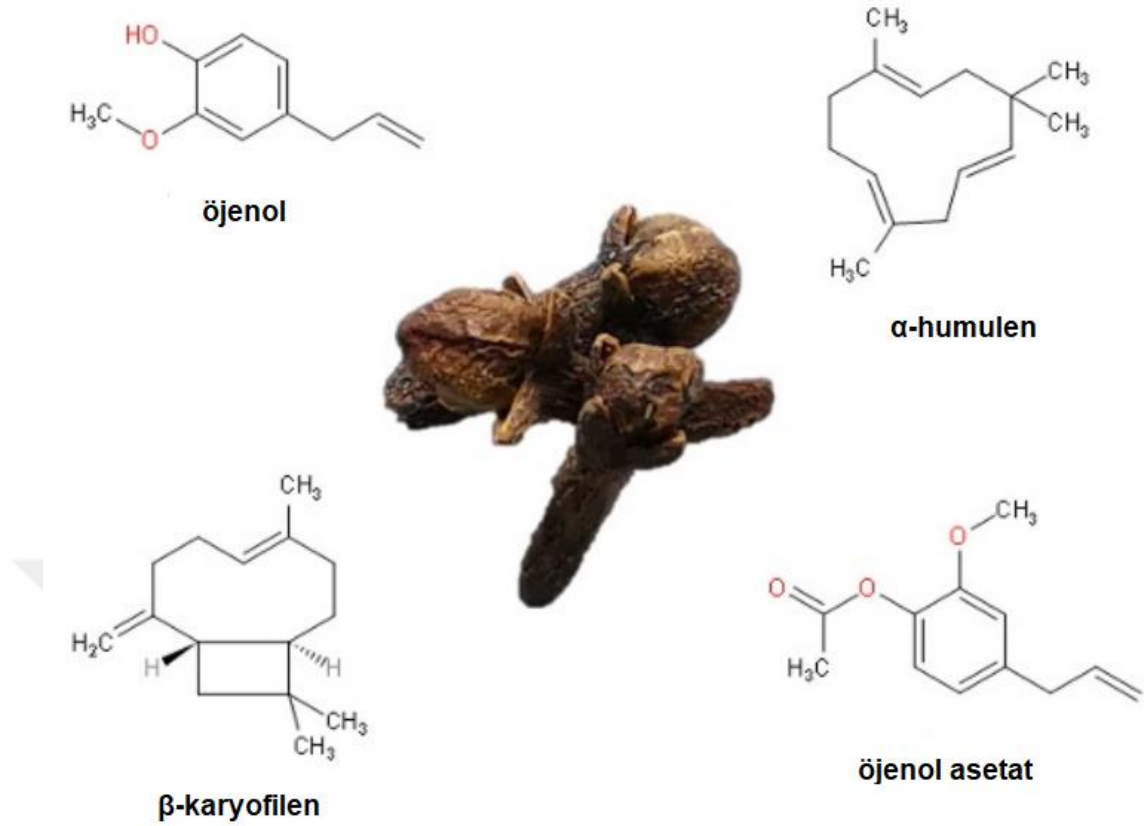
Liu vd. (2014), çalışmalarında HNT bazlı nanokompozitin özelliklerini nihai olarak kontrol eden faktörleri tanımlamışlar ve HNT-polimer nanokompozitleri üretmek için HNT'lerin avantajlarını şu şekilde belirtmişlerdir: (i) doğal tübüler yapı, yüksek biyoyoumluluk ve mekaniksel kararlılık; (ii) gerekli termal ve mekaniksel özellikleri sağlamak için kovalent ve kovalent olmayan mekanizma ile işlevselleştirme olasılığı; (iii) iyi dağılıma sahip herhangi bir polimerle karıştırma olasılığı; (iv) termal ve mekaniksel kararlılığa ve düşük konsantrasyonlu kristalleşme merkezlerinin oluşumu için benzersiz özelliklere sahiptir. Bu faydalar doğrultusunda HNT içeren polimerik nanokompozitler paketlenme ve inşaat malzemeleri için yüksek performanslı plastikler, etkili ilaç dağıtımı için biyoyoumlu malzemeler, çevresel saflaştırma için yeni nesil adsorban uygulamaları için uygun olabilecek malzemelerdir.

1.6. Karanfil Esansiyel Yağı (CEO)

Tıbbi ve aromatik bitkilerden elde edilen esansiyel yağlar (EO'lar), antioksidan ve antimikrobiyal özellikleriyle bilinirler. Farklı bitkilerin EO'ları gıda tatlandırıcıları, ilaçlar ve kokuların hazırlanmasında kullanılmaktadır (Bilia vd. 2014; El-Asbahani vd. 2015). Literatüre bakıldığında çeşitli araştırmalarda kullanılmış olan başlıca EO'lar arasında adaçayı, ardıç, bergamot, biberiye, dereotu, karabiber, karanfil, kekik, keklik otu, güvey otu, kişniş, melek otu, okaliptüs, portakal, tarçın ve zencefil yer almaktadır (Şengezer ve Güngör 2008).

Mirtaceae familyasının bir üyesi olan ve halk arasında karanfil olarak bilinen *Eugenia caryophyllata*, şifalı bir bitki olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Karanfil, karanfil ağacının kurutulmuş çiçek tomurcuklarıdır ve oldukça etkili antioksidan, antimikrobiyal ve antibakteriyel özelliği olan bir dizi biyoaktif bileşik içerir. Bu sayede karanfil; gıda, tıp, biyomedikal, ilaç, aktif ambalaj ve kozmetik endüstrilerinde çeşitli uygulama alanlarına sahiptir (Sun vd. 2017).

EO'lar; işleme koşulları altında, kullanım süresince ve uzun süre depolama sırasında maruz kaldıkları yüksek sıcaklıklar, düşük basınçlar, hava ve ışık değişimleri gibi durumlarda ambalaj malzemelerinde etkinliğini kaybetmeyecek şekilde uçucu bileşikler içerir (Donsi vd. 2011). EO'lar arasında, karanfil esansiyel yağı (CEO) öne çıkmaktadır. CEO, başlıca fenilpropanoidler içermektedir. (Gülçin vd. 2012; El-Asbahani vd. 2015). Ayrıca; çeşitli gıda ürünlerinde yaygın olarak doğal koruyucu, renklendirici ve baharat olarak kullanılmaktadır (Aguilar-González vd. 2015). CEO'da en az 30 adet bileşik tanımlanmıştır ve bu bileşikler arasında öjenol, en az %50'ye tekabül eden ana bileşiktir. Geri kalan %10 - %40'lık kısım, öjenil asetatından oluşmaktadır. Şekil 1.6'da CEO'nun ana bileşiklerinin kimyasal yapıları gösterilmiştir (Haro-Gonzalez vd. 2021).



Şekil 1.6. CEO'nun ana bileşiklerinin kimyasal yapısı (Haro-Gonzalez vd. 2021)

Şekil 1.6'da CEO'nun ana bileşikleri olan öjenol, α-humulen, β-karyofilen ve öjenol asetata ait kimyasal yapılar gösterilmiştir. Öjenol rengi renksizden açık sarıya kadar değişebilen, suda çözünürlüğü düşük, keskin kokulu ve yoğun aromalı uçucu bir bileşiktir. α-Humulen bazı kanserlere karşı anti-enflamatuvar ve antitümör aktivite gösterebilirken, β-karyofilen suda çözünmez fakat etanolde çözünebilen antikanser ve antimikrobiyal özellik gösterir. Öjenol asetat antibakteriyel, antikanser, antimutajenik, antioksidan ve anti-virulans aktivite sergileyebilen bir fenilpropanoid türevidir (Haro-Gonzalez vd. 2021).

1.7. Gümüş Nanopartikül (AgNP)

Nanoteknoloji, 1974 yılından günümüze kadar uzanarak, 100 nm'den daha küçük boyutlardaki parçacıkların sentezi, karakterizasyonu ve uygulaması konularında yapılan çalışmalarla ilgilenmektedir (Beykaya ve Çağlar 2016). Son yıllarda; miktarları gittikçe artarak atık ve çevre kirliliği meydana getiren petrol bazlı ambalajlar, yerini doğa dostu ürünlere bırakmaktadır. Bu kapsamda biyolojik olarak parçalanabilen doğa dostu polimerlere büyük bir ilgi gösterilmektedir (Wang vd. 2018). Polisakkarit, protein ve lipid türlerindeki biyo-polimerlerden yapılan biyo-bazlı ambalajların kullanımı günümüzde gittikçe artmaktadır (Kanmani ve Rhim, 2014). Bununla birlikte, doğal polimerlerden gelen filmin zayıf mekaniksel ve zayıf bariyer özelliklerinden dolayı, bu malzemelerin gıda ambalajı için kullanımı sınırlandırılmıştır. Biyobozunur filmin termal, mekaniksel ve bariyer özelliklerini geliştirmenin etkili yöntemlerinden biri, nanokompozit filmler

oluşturmak için güçlendirici nano dolgu maddelerinin biyopolimerlerin formülasyonuna dâhil edilmesidir. Ayrıca; nanokompozit filmler, gıda güvenliğini ve raf ömrünü artıran antioksidanlar ve antimikrobiyal ajanlar gibi bazı aktif bileşenlerin taşıyıcısı olarak da görev yapabilir (Salari vd. 2018).

Gıda maddelerinde oluşan bakteriler ve bakterilerin üremesi olayı sonucunda canlı yaşamını tehdit eden toksinlerin oluşumu, renk değişimi, tatta bozulma ve gıdanın kokusunun değişmesi gibi birçok istenmeyen sonuçlar ortaya çıkabilir. Bu sorunlar, gıdanın raf ömrünün kısalmasına neden olurken gıda güvenliği ve gıdanın antimikrobiyal özelliği olan mazelzemelerle ambalajlanması konusunu gündeme getirmiştir (Han 2005).

Antimikrobiyal özellikli gıda ambalajları, gıda güvenliğinin artmasına katkı sağlarken aynı zamanda gıdanın raf ömrünü de uzatır. Genellikle antimikrobiyal gıda ambalajları, petrol bazlı polimerlerden üretilir. Bu tür ürünlerin maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle biyolojik olarak parçalanabilme ve antimikrobiyal olma özelliğine sahip polimerlerin kullanılması ve üretilmesinin önemi, gelişen çevre bilinci sayesinde anlaşılmıştır (Petchwattana ve Naknaen 2015).

Antimikrobiyal aktiviteye sahip nanokompozitlerin geliştirilmesi, gıda kaynaklı patojenlerin istenmeyen büyümesini kontrol etmek, ürünlerin raf ömrünü uzatmak ve bunların güvenliğini ve kalitesini korumak için etkili bir yöntemdir (Rhim vd. 2013). Son zamanlarda gümüş, çinko, altın ve bakır gibi birçok inorganik nanopartikülün antimikrobiyal özellikleri bilinmektedir (Kanmani & Rhim, 2014). Bunlar arasında gümüş nanopartiküller (AgNP), gıda paketleme uygulamalarında en yaygın kullanılan antimikrobiyal ve antibakteriyel maddelerden biridir (Duncan 2011). Bunun başlıca nedeni, gümüşün çok geniş bir bakteri, mantar, maya ve virüs yelpazesine karşı güçlü antimikrobiyal etkinliğinin yanı sıra ökaryotik hücrelere karşı stabilite ve düşük toksisite gibi güçlü kapasiteleridir (Fortunati vd. 2014).

AgNP'lerin boyutları 1 nm ile 100 nm arasında değişmektedir ve şekilleri genellikle küreseldir. AgNP'lerin bir kısmı büyük oranda gümüş oksitten oluşmaktadır (Graf vd. 2003).

Gümüş nanoparçacıklar tekstil, tıbbi ürünler, ev aletleri, gıda ambalajları, kozmetikler ve boyalar gibi hemen hemen birçok alanda kullanılabilmektedir (McGillicuddy vd. 2017). Dünya genelinde bakıldığında, yılda 360 ile 450 ton arasında AgNP'lerin kullanıldığı tahmin edilmektedir (Zhang vd. 2016).

1.8. Çalışmanın Amacı

Bu yüksek lisans tezinde, ülkemizde de yaygın miktarda yetişen meşe ağacı palamudunun meyve kısımlarına yeni bir kullanım alanı kazandırılması hedeflenmiştir. Meşe ağacı palamudunun meyve kısmından nişasta elde edilerek, meşe ağacı palamudu nişastasıyla birlikte HNT, CEO ve AgNP maddelerinin kullanılmasıyla biyobozunur özelliğe sahip aktif yeni biyoplastik kompozit filmlerin üretilmesi ve üretilen filmlerin karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Böylelikle, gıda paketleme endüstrisine katkıda bulunulması hedeflenmektedir.

2. KAYNAK TARAMASI

Cao vd. (2007), nişasta kullanılarak üretilen filmlerin düşük ışık geçirgenliğine sahip olduğunu ve bu özellikleri sayesinde gıda ambalajı olarak kullanılmalarının ilgi çekici olduğunu belirtirken; proteinlerin kullanımı ile oluşturulan filmlerin mekaniksel ve optik özelliklerinin uygun olmasına rağmen, neme karşı çok hassas olduklarını belirterek su bariyeri özelliklerinin de zayıf olduğunu altını çizmiştir. Lipitlerden oluşturulan filmler ise neme karşı dayanıklı olsa da bu filmlerin opaklıklarında sorun yaşanmaktadır ve lipit-bazlı filmler oksidasyona karşı hassastır.

Literatürde nişastaya alternatif olarak benzer bir polimer olarak kullanılan kitosan-bazlı filmlerin gıda muhafazasında etkili olabildiği kanıtlanmıştır ve bu filmler, antimikrobiyal ambalaj materyali olarak da kullanılabilir (Dutta vd. 2009). Kitosan, yağ bariyer ambalajı üretmek için kağıt bazlı ambalajlarda kaplama olarak kullanılmış olmasına rağmen, bu tip materyallerin üretim maliyetleri yüksektir (Ham-Pichavant vd. 2005).

Arrieta vd. (2014), biyobozunur gıda paketlenme materyali uygulamalarına yönelik PLA, poli(hidroksibütirat) (PHB) ve limonen karışımları konusunda çalışmış ve elde edilen nanokompozitlerin termal kararlılığı ile morfolojik ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Selüloz nanokristallerini hem PLA hem de PHB ile karıştırarak her iki polimer arasındaki etkileşimler üzerinde bir karşılaştırma yapmıştır. Selüloz nanokristallerin PLA-PHB karışımına dâhil edilmesiyle iyi bir homojen dağılımın sağlandığını ve ayrıca, nanokompozit materyallerin termal ve mekaniksel dayanım özelliklerinde bir iyileşme sağlandığı rapor edilmiştir.

Doğada bol miktarda bulunan killerin kullanılması ile çeşitli polimerik nanokompozit materyaller hazırlanabilmektedir. Polimer bazlı nanokompozit filmlerin mekaniksel, termal ve bariyer özelliklerini iyileştirmesi sebebiyle nano killerin kullanılması sıklıkla tercih edilmektedir. Antibakteriyel filmlerin etkinliği, uçucu bileşenlerin film materyallerinden salınımlarına bağlıdır (Benavides vd. 2012). Ayrıca, esansiyel yağın polimer matriksten salınım hızının istenen etki süresi boyunca kontrol edilmesi de önem arz etmektedir.

Literatürde, killerin kullanımıyla nanokompozit paketlenme materyali hazırlanmasına yönelik yapılan çalışmalarda çoğunlukla biyodegrade olmayan sentetik polimerler kullanılmıştır. Bunun sebebi, biyopolimerlerden hazırlanan filmlerin sentetik filmlere göre mekaniksel anlamda daha zayıf ve suya karşı daha hassas olmaları şeklinde açıklanabilmektedir. Ancak; son yıllarda, nanokompozit paketlenme materyali üretiminde biyodegrade olabilen doğal polimerlerin kullanıldığı çalışmaların sayısında bir artış söz konusudur. Doğaya geri dönüşümlü nanokompozit film materyallerinin geliştirilmesiyle ilgili bazı çalışmalarda polisakkarit bazlı polimerler olan nişasta (Chiou vd. 2005), metil selüloz (Tunç ve Duman 2011) ve kitosan (Wang vd. 2006) kullanılmıştır.

De Carvalho vd. (2001), termoplastik nişasta içerisine belirli oranlarda kaolinit kil mineralini ilave etmek suretiyle kompozit materyaller hazırlamışlardır. Bu çalışmada, %50 oranında kaolinit içeren kompozitin kaolinit içermeyene göre gerilme kuvvetinin 5 MPa'dan 7,5 MPa'a, elastisite modülünün 120 MPa'dan 290 MPa'ya yükseldiği belirlenmiştir. Kaolinit sayesinde nişasta bazlı kompozit materyalin hem mekaniksel

özellikleri iyileştirilmiş hem de suya karşı direnci arttırılmıştır. Benzer şekilde Wilhelm vd. (2003), saf nişasta filmiyle karşılaştırıldığında, %30 oranında hektorit minerali içeren nişasta filminin Young modülü değerinde %70 oranında belirgin bir iyileşme saptamışlar ve ayrıca, nişasta içeren film matriksinin içerisine hektorit mineralinin ilave edilmesiyle nişasta bazlı filmin termal stabilitesinde bir artışın olduğunu belirlemişlerdir.

HNT, kolayca değiştirilebilir yüzey yükleri nedeniyle doğal ve sentetik polimer matriksleri içerisinde iyi bir dağılım sergilemektedir. HNT'nin yüzey ve iç kısımlarını seçici olarak modifiye etmek mümkündür. HNT'nin biyouyumlu olması nedeniyle, farklı tıbbi ve biyolojik uygulamalarda bu nanotüplerin kullanımı mümkündür (Bhagabati vd. 2015, Yah vd. 2012). Doğal HNT, polimerik nanokompozitlerin mekaniksel ve termal özelliklerini geliştirmek ve yeşil sentezle kompozit oluşturmak için kullanılmaktadır. HNT, büyük çaplı alüminosilikat silindirik yapılardan oluşmaktadır (Rooj vd. 2010; Fejer vd. 2002). HNT yüzeyinde ve tüplerin uç kısımlarında bulunan alümina ve silika grupları, biyolojik bileşenler ile hidrojen bağı oluşturmada kolaylık sağlamaktadır. Bu nedenle; HNT, biyonanokompozit materyallerin hazırlanmasında ideal bir adaydır. Gorrasi vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, poliprolakton ve HNT kullanılarak biyobozunur bir materyal hazırlanmış ve bu materyalden sodyum benzoatın salınım kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada, materyal yapısı içerisinde HNT'nin bulunması, materyalin elastiklik modülünü ve termal bozunma derecesini arttırmıştır (Gorrasi vd. 2017).

Gıda içindeki kimyasal kalıntıların insan sağlığına zararları konusunda tüketicilerin sahip olduğu endişelerden dolayı, gıda endüstrisi, son yıllarda gıda ambalajlama sistemlerinde doğal katkı maddelerinin kullanılması konusundaki çalışmalara odaklanmıştır. Antimikrobiyal, antioksidan ve antibakteriyel aktiviteleri olan esansiyel yağlar, kimyasal koruyucu maddelere olağanüstü alternatiflerdir. Esansiyel yağlar, aromatik bitkiler tarafından sekonder metabolitler olarak sentezlenen güçlü kokuya sahip, uçucu, doğal ve kompleks bileşiklerdir. Esansiyel yağların güçlü antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri vardır. Bu özellikler, oksidatif ve mikrobiyal stabilite elde etmek ve mekaniksel özellikleri iyileştirerek böylece daha güvenli gıda ürünleri elde etmek için sentetik antioksidan-antimikrobiyal ajanların yerine geçmelerini sağlamaktadır (Dashipour vd. 2015).

Literatürde, esansiyel yağların, kitosan, selüloz ve aljinat gibi biyopolimerlere katkılanmasına yönelik çok sayıda çalışma vardır. Dashipoura vd. (2015), yiyeceklerde baharat olarak kullanılan *Lamiaceae* familyasına ait bir baharat bitkisi olan *Zataria multiflora* Boiss esansiyel yağı (ZEO) katkılı karboksimetil selüloz (CMC) gıda ambalaj filmleri hazırlamışlardır. Bu çalışmada, ZEO içeren CMC filmlerin, ambalaj malzemesinde bozunmayı ve oksidasyonu önlemek veya ertelemek ve mikrobiyal aktiviteyi geciktirmek için aktif biyobozunur bir materyal olarak potansiyel uygulamalara sahip olduğu bildirilmiştir (Dashipour vd. 2015). Başka bir çalışmada ise, antimikrobiyal sodyum aljinat/CMC kompozit filmin içerisine, antimikrobiyal madde olarak tarçın esansiyel yağı katkılanmıştır (Han vd. 2017). Film matriksi içerisinde tarçın esansiyel yağının varlığı, filmin su buharı ve oksijen geçirgenliklerini arttırmış ve filmlerin, *Escherichia coli* (*E. coli*) ve *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) bakteri türlerine karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Esansiyel yağın 10 g/L'den fazla olması, muzların raf ömrünü uzatmış ve sonuç olarak, esansiyel yağ içeren filmlerin meyve muhafazası için uygun bir ambalaj materyali olduğu bildirilmiştir (Han vd. 2017). Benzer şekilde; Abdollahi vd. (2012), kitosan bazlı filmlere biberiye esansiyel yağı

katkılamışlardır. Elde edilen sonuçlar; esansiyel yağ içeren filmlerin, bazı Gram pozitif bakterilere karşı iyi bir antibakteriyel etkinlik gösterdiğini ve aynı zamanda, film matriksindeki esansiyel yağın filmin mekaniksel özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir (Abdollahi vd. 2012).

Antimikrobiyal paketleme materyallerinin hazırlanması esnasında ambalaj malzemesine antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla ya biberiye gibi bazı bitkilerin esansiyel yağları (Abdollahi vd. 2012) ya da karvakrol gibi antimikrobiyal özelliğe sahip kimyasal bir bileşen (Tunç ve Duman 2011) doğrudan film matriksine ilave edilerek antimikrobiyal özelliğe sahip paketleme materyallerinin hazırlanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Çeşitli esansiyel yağlar arasında karanfil esansiyel yağının (CEO'nun) güçlü antioksidan aktiviteye sahip olduğu ve mikroorganizmalara karşı etkili olduğu kanıtlanmıştır (Holley ve Patel 2005; Shiratsuchi vd. 2012).

Kompozit materyallerin geliştirilmesi için son on yılda nanopartiküller (gümüş, çinko, bakır ve altın) yaygın şekilde kullanılmaktadır. Gümüş nanopartiküller (AgNP'ler), güçlü antibakteriyel aktivitesi, yüksek termal stabilitesi ve düşük toksisitesi sebebiyle öne çıkmaktadırlar (Roy vd. 2019; Salari vd. 2018). Daha önceki çalışmalarda; AgNP'ler, antibakteriyel özelliğe sahip gıda ambalaj filmlerinin hazırlanmasında sıklıkla kullanılmıştır (Jafari vd. 2016). AgNP'lerin film matriksine dahil edilmesiyle antimikrobiyal aktivitenin yanı sıra, polisakkarit bazlı filmlerin stabilitesi ve mekaniksel gücü büyük ölçüde geliştirilebilmektedir (Roy vd. 2019). De Moura vd. (2012), gümüş nanopartikül içerikli selüloz bazlı nanokompozitlerin geliştirilmesi ve gıda ambalaj materyali olarak kullanılması üzerinde çalışmış ve nanopartikül katkılanmış selüloz bazlı filmlerin mekaniksel özellikleri, su buharı geçirgenliği ve antibakteriyel aktivite ölçümlerini yapmıştır. Bu ekip, AgNP içeren filmler için gerilme mukavemetinin $28,3 \pm 1,0$ 'dan $38,5 \pm 2,0$ MPa'ya yükseldiğini, selüloz matriksine nanopartiküllerin eklenmesiyle filmlerin su buharı permabilitesi (WVP) değerlerinde bir düşüş gözlemlendiğini ve antibakteriyel etki için maksimum 3,11 mm inhibisyon zonu gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Salari vd. (2018), gümüş nanopartikülleri içeren kitosan bazlı aktif nanokompozit filmler hazırlamışlardır. Film matriksine AgNP'lerin katkılanmasıyla hazırlanan nanokompozit filmlerin Gram pozitif bakterileri (*S. aureus* ve *B. cereus*) ve Gram negatif bakterileri (*E. coli* O157: H7 ve *Ps. Aeruginosa*) inhibe ettiği ve ayrıca, saf film materyalinin mekaniksel ve termal özelliklerini geliştirdiği bildirilmiştir (Salari vd. 2018). Başka bir çalışmada, selüloz nanokristalleri (sCNC) ve sentezlenmiş AgNP içeren poli (laktik asit) (PLA) bazlı nano-biyokompozit filmler hazırlanmıştır (Fortunati vd. 2014). Nano-biyokompozitler, film matriksi içerisindeki AgNP konsantrasyonuna bağlı olarak önemli bir antibakteriyel aktivite göstermiş ve AgNP'lerin varlığı, filmin bariyer özelliklerini geliştirmiştir (Fortunati vd. 2014).

Literatürde yer alan çalışmalarda, gıda ambalajlarının antimikrobiyal ve antibakteriyel özelliklerde üretilebilmesi için yenilebilir filmlerde ve sentetik polimerlerde; enzimler, bakteriyosinler, organik asit tuzları gibi çeşitli maddeler ve fungusitler, triklosan ve gümüş gibi çeşitli moleküller kullanılabilmektedir (Quintavalla ve Vicini 2002).

Literatürdeki gıda ambalajı üretim çalışmalarına bakıldığında sıklıkla *E. coli* ve *S. aureus* bakterileri üzerinde antibakteriyel testlerin yapıldığı görülmüştür (Fisher ve Phillips 2006; Abdollahi vd. 2012; Benavides vd. 2012; Dashipoura vd. 2015; Haghighi

vd. 2019). *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) Gram-Pozitif bakteridir ve bu bakteriden kaynaklanan gıda zehirlenmesi, ölüm vakalarının sadece %0,03'ünü oluşturmuştur. Çok görülen semptomları arasında kusma, ishal veya karın krampları yer alır. Bu bakterinin neden olduğu gıda zehirlenmelerinin çoğunun yemeklerin önceden merkezi bir mutfakta hazırlandığı ve daha sonra başka restoranlara taşınarak servis edildiği durumlarda ortaya çıktığı görülmüştür. Gıdalar kontamine olduğunda gıdaları pişirmeden önce ısıtmak bakterileri yok eder, ancak gıda içerisinde ısıya dayanıklı enterotoksin kalabilir ve bu durum hastalığa neden olabilir (Lagaron vd. 2011). *Escherichia coli* (*E. coli*) ise Gram-negatif bakteridir ve genellikle hayvan ve insan bağırsaklarında yaşamaktadır. *E. coli*, sağlıklı bir insanın bağırsak sistemi için çok önemli bir parçadır ve üstelik zararsızdır. Fakat bazıları patojenik olabilir ve hastalık yapabilir (Gomes vd. 2016).

De Dicastillo vd. (2016), antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahip gıda ambalaj materyalleri geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, filmlerin nem absorpsiyonunu düşürmek için metil selüloz (MC), çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit (GA), antioksidan ve antimikrobiyal özellik kazandırmak için kıvılcık meyvesi kullanılarak aktif filmler solvent döküm yöntemi ile üretilmiştir. GA'nın filmlerin mekaniksel dayanımını arttırdığı gözlemlenmiştir.

Marichelvam vd. (2019), nişasta, sitrik asit ve gliserol kullanarak biyoplastik filmler hazırlamışlardır. Termoplastik nişasta filmlerinin hazırlanması için mısır ve pirinçten nişastayı ekstrakte etmişlerdir. Plastikleştirici olarak gliserol ve çapraz bağlayıcı olarak sitrik asit kullanmışlardır. Sonuçlar, mısır ve pirinç nişastalarından hazırlanan numunelerin mevcut plastik malzemelere göre daha iyi biyobozunurluğa sahip olduğunu göstermiştir. Sitrik asit ilavesi, malzemenin mekaniksel özelliklerini iyileştirmiştir. Ayrıca, bu çalışmada nişasta bazlı biyoplastiklerin ambalaj malzemesi olarak kullanılabileceği bildirilmiştir. Yapılan benzer bir çalışmada sitrik asitin sago nişastası bazlı biyoplastik filmlerin özellikleri üzerine etkisini, Zuraída vd (2012) incelemişlerdir. Sitrik asitin filmlerin mekaniksel dayanımını artırdığı bildirilmiştir. Zuraída ve arkadaşları; nişastanın, birçok yenilenebilir kaynaktan bol miktarda üretilen biyolojik olarak parçalanabilen bir polimer olduğunu ve biyoplastik üretiminde kullanım için uygun olduklarını belirtmişlerdir (Zuraída vd 2012).

Sultan ve Johari (2017), muz kabuğu ve mısır nişastası kullanarak biyoplastik film geliştirmişlerdir. Filmler üzerinde dayanıklılık testleri ve karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, mısır nişastası içeren filmin, nişasta içermeyen kontrol filmine göre mekaniksel özellikleri iyileştirdiğini göstermiştir. Nişasta kombinasyonlarının kullanıldığı başka bir çalışmada, polietilen, pirinç nişastası ve patates nişastası kullanarak sentezledikleri biyobozunur gıda ambalaj filmlerinin mekaniksel özelliklerini, su buharı geçirgenliklerini ve biyobozunurluklarını incelemişler ve yüksek nişasta içeriklerinin polietilen/nişasta kompozit karışımlarının mekaniksel özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak, karışımdaki nişasta içeriği ile orantılı olarak kompozit materyalin sahip olduğu gaz geçirgenliği ve su buharı iletim hızında bir artış görülmüştür (Arvanitoyannis vd. 1998).

Dash vd. (2019), gıda paketlenme uygulamaları için TiO₂ nanopartikül katkılı, tatlı patates nişastası ve pektin bazlı yenilebilir filmler sentezlemişlerdir. Filmlere yapılan analizlerde; nişasta-pektin filmlerine düşük konsantrasyonda TiO₂ nanopartiküllerin eklenmesinin, film materyalinin mekaniksel ve nem bariyer özelliklerini önemli ölçüde

iyileştirdiğini ve ayrıca, filmlerin termal kararlılığını arttırdığını bildirmişlerdir. Nanopartikül katkılı filmlerin, nanopartiküllerin film özelliklerini iyileştirmesi sonucu gıdanın raf ömrünün uzamasına katkı sağlayacağını da belirterek gıda paketlenme uygulamaları için tavsiye etmişlerdir (Dash vd. 2019).

Biyobozunur plastikler hakkında yapılan araştırmalar sonucunda; nişasta bazlı çalışmalarda, saf nişasta filmlerin sahip olduğu sertlik ve zayıf nem stabilitesinden ötürü nanopartikül katkılı çalışmaların artması gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca, filmlerin mekaniksel ve su bariyeri özelliklerini geliştirmek için diğer polimerlerin yanı sıra nanopartiküllerin önemine vurgu yapılmaktadır (Fabunmi vd. 2006; Gadhane vd. 2018).

Literatürde, esansiyel yağın fonksiyonel etkisi ve nano-killerin biyopolimer bazlı filmler üzerindeki bariyer etkisi araştırılmış olmasına rağmen, nano-killerin esansiyel yağ ile birlikte film özellikleri üzerindeki etkisi ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada, hem biyopolimer bazlı film materyalinde nano-kilin ve esansiyel yağın birlikte kullanımının etkisi hem de iki farklı antibakteriyel maddenin biyopolimer bazlı film materyalindeki etkisi karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Literatürde, HNT nano-kilinin ve CEO esansiyel yağının birlikte kullanımıyla meşe ağacı palamudu nişastası bazlı nişasta filminin hazırlanması ve karakterizasyonu konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ayrıca, CEO ve AgNP'nin film özellikleri üzerine etkisinin karşılaştırıldığı bir çalışma da henüz literatürde bulunmamaktadır.

Bu çalışmayla birlikte, literatürde ilk kez meşe ağacı palamudundan nişastanın elde edilmesi suretiyle meşe ağacı palamudu nişastası bazlı mekaniksel olarak güçlü, antibakteriyel özelliğe sahip, düşük maliyetli ve doğa dostu yeni Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP biyoplastik kompozit filmler hazırlanmıştır. Bu yüksek lisans tez çalışması ile elde edilen biyoplastik malzemelerin, yaygın olarak kullanılan ve zararları bilinen sentetik plastik malzemelere karşı bir alternatif olması hedeflenmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, meşe ağacı palamudundan elde edilen nişastadan yararlanılarak antibakteriyel özelliğe sahip biyoplastik Nişasta-HNT-CEO ve biyoplastik Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmleri hazırlanmıştır. Nişasta ve HNT konsantrasyonları sabit tutularak gümüş nanopartikül ve esansiyel yağ konsantrasyonları değiştirilmiş ve Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerinin karakterizasyon özellikleri belirlenmiştir.

Çalışmada sodyum hidroksit (Merck marka), teksol (Tekkim marka), aseton (Merck marka), hidrojen peroksit (Merck marka) ve sodyum metabisülfid (Sigma marka) nişastanın saflaştırılmasında kullanılmıştır. Alfa Aesar marka gliserol, biyoplastik filmlerin hazırlanması esnasında plastikleştirici olarak film matriksine eklenmiştir. Sigma marka HNT, biyoplastik filmin mekaniksel özelliklerini iyileştirmek için kullanılmıştır. Merck marka CEO, biyoplastik filmlere antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla ilave edilmiştir. Sigma marka gümüş nitrat, Ag nanopartiküllerinin sentezi için kullanılmıştır. Merck marka $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, çalışma kapsamında hazırlanan biyoplastik filmlerin sabit nem ortamında saklanabilmesi için uygun nem ortamını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

Tartımlar 0,0001 g hassasiyete sahip hassas terazi (Mettler Toledo, ML204) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öğütücü değirmen (Retsch 5657), meşe ağacı palamudunun öğütülmesinde kullanılmıştır. Meşe ağacı palamutlarının kurutulmasında etüv (Memmert) kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcı (Yellow Line), ultrasonik banyo (Bandelin-Sonarex RK 1065), mikropipetler (Eppendorf), vorteks cihazı (Isolab), santrifüj cihazı (Hettich), homojenizatör (Ultra-turrax T25), ısıtıcı çoklu manyetik karıştırıcı (IKA-Werke RT15) ve ısıtmalı-soğutmali inkübatör (Sanyo MIR 553), çalışmada kullanılan diğer malzemelerdir. Film kalınlıklarını ölçmek amacıyla kalınlık ölçer cihazı (Mitutoyo M820-25) kullanılmıştır. Biyoplastik film çözeltilerinden istenilen kalınlıkta filmler elde etmek için Bilge Ar-Ge Tasarım markalı hız ve kalınlık ayarlı çekme kaplama ünitesi kullanılmıştır. Karakterizasyon testlerinde ise FTIR cihazı (Bruker), SEM cihazı (ZEISS-LEO1430), UV-visible spektrofotometre cihazı (Agilent Cary 100), kolorimetre cihazı (Minolta), temas açısı ölçüm cihazı (Rame-Hart Goniometer-100), mekaniksel test ölçüm cihazı (Instron) ve termal analiz cihazı (Perkin Elmer, STA 8000 model) kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Meşe ağacı palamudundan nişasta eldesi

Meşe ağacı palamudu, Salihli/Manisa'da bulunan Ar-Tu Kimya Salihli Palamut İşletmesi San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Meşe ağacı palamudunun içerisindeki nişastanın elde edilebilmesi için ilk olarak meşe ağacı palamutlarının meyve ve kabuk kısımları birbirinden ayrılmıştır. Kabuk kısımlarından ayrılan ve pelit olarak adlandırılan meyveler küçük parçalara ayrıldıktan sonra, 60 °C sıcaklıktaki etüvde bir gün süreyle kurutulmuştur. Kurutulmuş olan meşe ağacı palamudu meyveleri, öğütücü değirmen ile toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen meşe ağacı palamudundan 1 kg tartılarak bir

beher içerisine alınmış ve üzerine 0,5 M NaOH çözeltisinden 2 L ilave edilmiştir. Bu karışım, 5 °C'ye ayarlanmış inkübatörde 24 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda, süspansiyon halindeki karışım önce 160 µm'lik elekten ve daha sonra, 106 µm'lik elekten geçirilmiştir. 106 µm'lik elek ile ayrılmış olan süzüntü kısmı, santrifüj tüplerine alınarak santrifüj cihazında santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonucunda elde edilen çökelti toplanarak 25 °C sıcaklıkta vakum etüvünde kurutulmuş ve öğütücü yardımıyla toz haline getirilmiştir.

3.2.2. Meşe ağacı palamudundan elde edilen nişastanın saflaştırılması

Elde edilmiş olan nişastanın saflaştırılması için meşe ağacı palamudundan elde edilen örnek, 250 mL 0,06 M sodyum metabisüfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) çözeltisi içerisinde 24 saat süre ile 5 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Süspansiyon halindeki çözelti süzildükten sonra, katı kısım toplanıp 250 mL 0,25 M NaOH çözeltisi ile 45 dk süresince oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda elde edilen çözelti, santrifüj tüplerine alınarak santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonucunda elde edilen çökelti toplanarak tekrar 250 mL 0,25 M NaOH çözeltisi ile 45 dk süreyle oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra, elde edilmiş olan çökeltiye pH nötr oluncaya kadar saf su ilave edilmiştir. Elde edilmiş süspansiyon halindeki çözelti, 30 dakika süre ile karıştırılıp süzölmüştür. Katı kısım toplanarak saf su, teknik alkol ve teknik aseton ile ikişer kez yıkanmıştır. Çökelti toplanarak 25 °C etüvde kurutulmuştur ve öğütücü yardımıyla toz haline getirilmiştir. Elde edilen katı, %25'lik (h/h) hidrojen peroksit ile 12 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonucunda elde edilen katı madde, oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra öğütücüde toz haline getirilmiştir. Meşe ağacı palamudundan elde edilen ve saflaştırılan nişasta örneği içerisindeki nişasta miktarı analizi, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi'nde (TÜBİTAK-MAM'da) hizmet alımı ile gerçekleştirilmiş ve %95 olarak belirlenmiştir.

3.2.3. Gümüş nanopartiküllerinin sentezi

Gümüş nanopartiküllerinin sentezi için, oda sıcaklığında, 50 mL 1 mM gümüş nitrat çözeltisi kaynama noktasına yakın bir sıcaklığa gelene kadar ısıtılmıştır. Üzerine, indirgeyici ajan olarak 5 mL, %1'lik (a/a) sodyum sitrat çözeltisinden yavaş yavaş ilave edilmiştir. Çözeltinin rengi, renksizden açık sarı renge dönüşünce ısıtma işlemine son verilerek oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir.

3.2.4. Biyoplastik filmlerin hazırlanması

Hazırlanan biyoplastik filmler ve kodları aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

- **Nişasta-%3 HNT:** Belirli bir konsantrasyonda nişasta ve optimum değer olarak seçilen %3'lük haloysit nanotüp içeren film matriksini ifade etmektedir.
- **Nişasta-%5 CEO:** Belirli bir konsantrasyonda nişasta ve ara değer olarak seçilen %5'lik karanfil esansiyel yağı içeren film matriksini ifade etmektedir.
- **Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO:** Belirli bir konsantrasyonda nişasta, belirli ve sabit bir konsantrasyonda haloysit nanotüp ve nişasta konsantrasyonunun (w/w olarak) sırasıyla %1'i, %5'i ve %10'u oranında karanfil esansiyel yağı içeren film matrikslerini ifade etmektedir.

- **Nişasta-AgNP2:** Belirli bir konsantrasyonda nişasta ve ara değer olarak seçilen %10'luk gümüş nanopartikül çözeltisinden ilave edilen film matriksini ifade etmektedir.
- **Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3:** Belirli bir konsantrasyonda nişasta, belirli ve sabit bir konsantrasyonda halloysit nanotüp ve nişasta konsantrasyonunun (w/w) sırasıyla %5'i, %10'u ve %20'si oranında gümüş nanopartikül çözeltisinden ilave edilen film matrikslerini ifade etmektedir.

Nişasta-%3 HNT, Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO, Nişasta-HNT-%10 CEO, Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin hazırlanması için ilk olarak, 4,85 g nişasta 50 mL saf su içeren behere alınmıştır. Daha sonra; bu karışım, jel oluşturmayı gerçekleştirmek amacıyla 80 °C sıcaklığa ulaşınca kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk süreyle manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır. Sonrasında, çözelti sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi için bir süre bekletilmiştir. Daha sonra, her bir film örneği için sırasıyla yapılan işlemler aşağıdaki bölümlerde detaylıca belirtilmiştir.

3.2.4.1. Nişasta filmin hazırlanması

HNT, AgNP ve CEO içermeyen saf nişasta bazlı biyoplastik filmin hazırlanması için ilk olarak, 5 g nişasta tartılmış ve 50 g saf su içeren bir behere alınmıştır. Elde edilen karışım, jel oluşturmak için 80 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk süreyle manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır. Daha sonra, çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi için bir süre beklenmiş ve üzerine 1,25 g gliserol ilave edilmiştir. Elde edilen bu çözelti manyetik karıştırıcıda 30 dk süreyle karıştırıldıktan sonra, polistiren plakalar üzerine 1 mm kalınlıkta dökülmüş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

3.2.4.2. Nişasta-%3 HNT filmin hazırlanması

Nişasta-%3 HNT filmin hazırlanması için bölüm 3.2.4'te ayrıntılarıyla hazırlanış metodu verilen çözelti üzerine 0,15 g HNT ilave edilmiştir. Karışım, 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra karışımın üzerine 1,25 g gliserol ilave edilmiştir. 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra elde edilen karışım, polistiren plakalar üzerine 1 mm kalınlıkta dökülmüş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

3.2.4.3. Nişasta-%5 CEO filmin hazırlanması

Nişasta-%5 CEO filmin hazırlanması amacıyla Bölüm 3.2.4'te ayrıntılarıyla hazırlanış metodu verilen çözeltinin üzerine 0,25 g CEO ilave edilmiştir. Çözelti 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, üzerine 1,25 g gliserol ilave edilmiş ve 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılıp polistiren plakalar üzerine 1 mm kalınlıkta dökülmüştür. Hazırlanan film materyali oda sıcaklığında kurutulmuştur.

3.2.4.4. Nişasta-HNT-CEO filmlerin hazırlanması

Nişasta-HNT-%1CEO filmin hazırlanması için bölüm 3.2.4'de ayrıntılarıyla hazırlanış metodu verilen çözelti üzerine 0,15 g HNT dispersiye edilerek ilave edilmiştir. Çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi için bir süre beklendikten sonra üzerine Nişasta-HNT-%1CEO film için 0,05 g, Nişasta-HNT-%5CEO için 0,25 g, Nişasta-HNT-%10CEO film

için 0,5 CEO ilave edilmiştir. Çözelti 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra üzerine 1,25 g gliserol ilave edilmiştir. Çözelti 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra polistiren plakalar üzerine 1 mm kalınlıkta dökülüp oda sıcaklığında kurutulmuştur.

3.2.4.5. Nişasta-AgNP2 filmin hazırlanması

Nişasta-AgNP2 filmin hazırlanması için bölüm 3.2.4'te ayrıntılarıyla hazırlanış metodu verilen çözelti 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, üzerine gümüş nitrat ve sodyum sitrat kullanılarak sentezlenmiş gümüş nanopartikül koloidal çözeltisinden 0,004 g ilave edilmiştir. Karışım, 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra üzerine 1,25 g gliserol ilave edilmiş ve ardından tekrar 30 dk'lık bir karıştırma işlemi uygulanmıştır. Sonra; elde edilen karışım, polistiren plakalar üzerine 1 mm kalınlıkta dökülüp oda sıcaklığında kurutulmuştur.

3.2.4.6. Nişasta-HNT-AgNP filmlerin hazırlanması

Nişasta-HNT-AgNP filmin hazırlanması için Bölüm 3.2.4'te ayrıntılarıyla hazırlanış metodu verilen çözeltiye 0,15 g HNT ilave edilmiştir. Karışım, 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra üzerine gümüş nanopartikül koloidal çözeltisinden Nişasta-HNT-AgNP1 filmi için 0,002 g, Nişasta-HNT-AgNP2 filmi için 0,004 g ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmi için 0,008 g ilave edilmiştir. Gıda ambalajı içerisine ilave edilecek gümüş miktarı, 2009 yılında Amerika Birleşik Devletleri Sağlık Bakanlığı Gıda ve İlaç Dairesi tarafından, maksimum 17 µg/kg olarak belirlenmiştir (Polat ve Fenercioğlu, 2014). Bu doğrultuda filmlere eklenen gümüş miktarları Nişasta-HNT-AgNP1 filmi için 20×10^{-8} g, Nişasta-HNT-AgNP2 filmi için 39×10^{-8} g ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmi için 78×10^{-8} g olarak belirlenmiştir.

Hazırlanan karışım, 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra karışımın üzerine 1,25 g gliserol ilave edilmiştir. Nihai karışım, 30 dk daha manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, polistiren plakalar üzerine 1 mm kalınlıkta dökülmüş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

3.2.5. Biyoplastik filmlerin karakterizasyonu

3.2.5.1. Biyoplastik filmlerin FTIR analizi

FTIR analizi ile biyoplastik Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP kompozit film matriksi içerisindeki etkileşimler hakkında bilgi edinilmiştir. FTIR ölçümlerinde Bruker marka Alpha II model FTIR cihazı kullanılmıştır. Örneklerin 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ve 2 cm^{-1} çözünürlükte spektrumları alınmıştır.

3.2.5.2. Biyoplastik filmlerin morfolojik analizi

Sentezlenen biyoplastik Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP filmlerin yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. Morfolojik analizler, ZEISS-LEO marka 1430 model SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.3. Biyoplastik filmlerin opasite ölçümleri

Biyoplastik filmlerin transparanlığının bir ölçüsü olarak her bir biyoplastik film örneğinin opasite değerleri belirlenmiştir. Biyoplastik filmlerin opasite değerlerini hesaplamak için öncelikle film örneklerinin kalınlıkları 0,001 mm duyarlıktaki Mitutoyo marka M820-25 model mikrometre ile milimetre cinsinden ölçülmüştür. Her bir örnek için 3 farklı bölgeden ölçümler alınmış ve ortalamaları hesaplanmıştır. Biyoplastik filmlerin % transmittans değerleri 300-800 nm dalga boyu aralığında SEM marka Cary 100 model UV-Vis spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Eşitlik (3.1)'den yararlanılarak filmlerin 600 nm dalga boyunda ölçülen % transmittans değerleri, absorbans değerlerine dönüştürülmüştür.

$$\text{Absorbans} = -\log \text{Transmittans} \quad (3.1)$$

Daha sonra, Eşitlik (3.2) yardımıyla biyoplastik film örneklerinin opasite (O) değerleri hesaplanmıştır (Gimenez vd. 2009).

$$O = \text{Abs}_{600}/x \quad (3.2)$$

Eşitlik (3.2)'deki O opasite değerini, Abs₆₀₀ film örneğinin 600 nm'deki absorbans değerini ve x film örneğinin mm cinsinden kalınlığını ifade etmektedir. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO, Nişasta-HNT-%10 CEO, Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin opasite testleri 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

3.2.5.4. Biyoplastik filmlerin renk ölçümleri

Gıda paketlenme filmlerinin rengi, kullanım açısından oldukça önemlidir. Renk ve renk farklılıklarının daha duyarlı belirlenebilmesi amacı ile filmlerin renk değerleri ölçülmüştür. Renk ve renk farklılığının enstrümental olarak genellikle, Uluslararası I'Eclairage Komisyonu (CIE) tarafından geliştirilen yöntemle değerlendirilmesi yaygın hale gelmiştir. Bu yöntem, "1976 CIE L*, a*, b*, CIELAB üç nokta ölçüm yöntemi" olarak da bilinmektedir. Bu üç nokta ölçüm yönteminde L*/L parlaklık değerlerini, a*/a kırmızılık (-a*/a, yeşillik) ve b*/b sarılık (-b*/b, mavilik) değerlerini belirtmektedir (Bakker vd. 1986; Minolta, 2007).

Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO, Nişasta-HNT-%10 CEO, Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinden oluşan örneklerin renk analizi ölçümlerinde, Minolta marka kolorimetre cihazı kullanılmıştır. Her bir film örneği için renk farkı (ΔE) değerleri aşağıda verilen Eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır (Echeverria vd. 2014).

$$\Delta E = \sqrt{(L - L^*)^2 + (a - a^*)^2 + (b - b^*)^2} \quad (3.3)$$

3.2.5.5. Biyoplastik filmlerin su temas açısının ölçülmesi

Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO, Nişasta-HNT-%10 CEO, Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerin su temas açısı ölçümlerini

gerçekleştirmek için Biolin Scientific marka Theta Lite model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Su temas açısı ölçümleri için bir damla su, bir mikro-şırınga ile film örneklerinin üzerlerine tek tek damlatılmış ve ardından temas açısı ölçüm cihazında temas açısı değerlerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Su temas açısı ölçümleri, tüm film örnekleri için 10 farklı bölgeden gerçekleştirilmiş ve ortalama değerler kullanılmıştır.

3.2.5.6. Biyoplastik filmlerin mekaniksel özellik ölçümleri

Biyoplastik kompozit film örneklerinin mekaniksel özelliklerini test etmek için film örneklerinden 2 x 15 cm ebatlarında dikdörtgen şeklinde örnekler kesilmiş ve bu örnekler, 25 °C sıcaklığa sahip inkübatörün içerisinde yer alan ve ayrıca, içerisindeki cam kapta doymuş $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi bulunan %52'lik bağıl nemdeki desikatör kabini içerisine yerleştirilmiş ve burada 7 gün süresince bekletilerek koşullandırılmıştır. 25 °C'de ve %52 bağıl nemde 7 gün süresince koşullandırılmış olan film örnekleri, Instron marka 5944 model universal test cihazına yerleştirilerek 500 N'luk yük hücresinin kullanımıyla 50 mm/s'lik hızda mekaniksel dayanıklılık açısından test edilmiştir. Ölçümler başlatılmadan önce cihazdaki programa her bir film örneği için en, boy ve kalınlık değerleri girilmiştir. Mekaniksel özellik ölçümlerinde Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO, Nişasta-HNT-%10 CEO, Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmleri kullanılmıştır.

3.2.5.7. Biyoplastik filmlerin termal davranışlarının incelenmesi

Film örneklerinin termal gravimetrik analizi ortam sıcaklığı ile 800 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk'lik sıcaklık artışıyla ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Analizler, Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde Perkin Elmer marka STA 8000 model termal analiz cihazıyla yapılmıştır. Sırasıyla nişasta film matriksi içerisine AgNP ve CEO ilavesi yapılan Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO, Nişasta-HNT-%10 CEO, Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin termal gravimetrik analiz sonuçları incelenmiştir.

3.2.5.8. Biyoplastik filmlerin su buharı geçirgenlik ölçümleri

Biyoplastik kompozit filmlerin su buharı geçirgenlikleri Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu (ASTM) E96-95 metodu kullanılarak gravimetrik yöntemle ölçülmüştür (ASTM E96-95, 1995). Su buharı geçirgenlik testi için; her birinin içerisinde 3'er g susuz $CaCl_2$ bulunan özel cam kapların üzerlerine belirli bir büyüklükte dairesel biçimde kesilmiş film örnekleri yerleştirilerek cam kapların kenarları parafinle kapatıldıktan sonra, bu kaplar sabit bağıl nem ortamı sağlamak amacıyla tabanında doymuş $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuz çözeltisi içeren cam bir desikatöre yerleştirilmiştir. Daha sonra, film örneklerini içeren desikatör, sabit bir sıcaklık ortamı sağlamak amacıyla 25,0±0,1 °C'ye ayarlanmış Sanyo marka MIR 553 model sıcaklık kontrollü inkübatörün içerisine konulmuştur. Başlangıçta ve 24 saatlik zaman aralıklarında desikatördeki cam kapların kütleleri tartılmıştır.

Her bir örnek için kütle artışına karşı zaman grafiği çizilmiştir. Çizilen kütle artışına karşı zaman grafiklerinde ilk başta, kütle değerleri hızlı bir şekilde değişmiştir.

Daha sonra, kütle değişim hızının sabit olduğu kararlı hal durum gözlenmiştir. Eşitlik (3.4) kullanılarak kararlı hal durumunda iken her bir grafiğin eğiminin ($\Delta W/t$ 'nin) cam kabın ağız kısmındaki film alanı (A) değerine bölünmesiyle film örneklerinin su buharı geçirgenlik hızı (WVTR) değerleri hesaplanmıştır.

$$WVTR = \frac{(\Delta W/\Delta t)}{A} \quad (3.4)$$

Eşitlik (3.4)'teki ΔW , kütle değişimini ve Δt , meydana gelen kütle değişimi esnasında karşılık gelen zaman değişimini ifade etmektedir.

Filmlerin örneklerinin su buharı permeans ve su buharı permeabilite değerlerini hesaplamak için sırasıyla Eşitlik (3.5) ve Eşitlik (3.6) kullanılmıştır.

$$\text{Su buharı permeansı} = \frac{WVTR}{\Delta P} \quad (3.5)$$

$$\text{Su buharı permabilitesi (WVP)} = \frac{WVTR}{\Delta P} \cdot X \quad (3.6)$$

Buradaki ΔP ve X terimleri sırasıyla film örneğinin her iki tarafı arasındaki suyun buhar basıncı farkını ve film örneğinin kalınlığını ifade etmektedir. Biyoplastik filmlerin su buharı geçirgenliği ölçümlerinde Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO, Nişasta-HNT-%10 CEO, Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmleri kullanılmıştır.

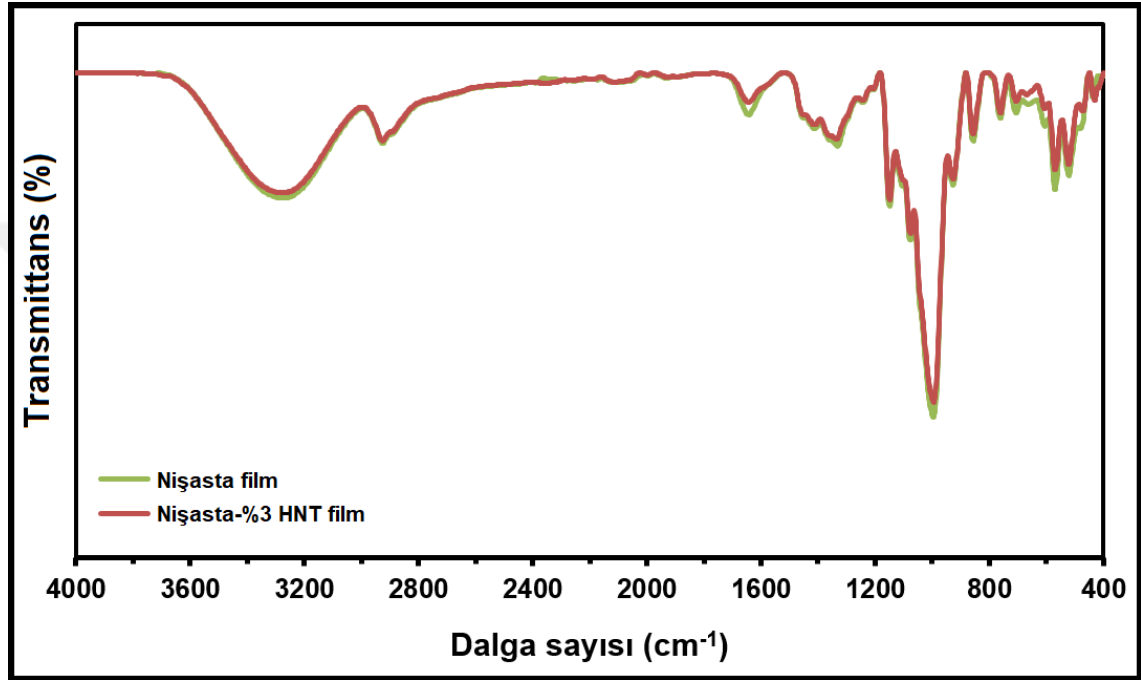
3.2.5.9. Biyoplastik filmlerin antibakteriyel özelliklerinin test edilmesi

Farklı konsantrasyonlarda CEO ve AgNP içeren Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP biyoplastik film örneklerinin antibakteriyel aktivite testlerinde Gram pozitif bakteri olarak *S. aureus* ve Gram negatif bakteri olarak da *E. coli* kullanılmıştır. Belirli konsantrasyondaki bakteriler ilk olarak nutrient broth agar içeren petri kaplarına 5 paralel çizgi halinde aşılanmış, ardından test edilecek filmler belirli boyutlarda kesildikten sonra petri kaplarına yerleştirilmiş ve 37 °C'lik bir inkübatörde 48 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda filmlerin antibakteriyel özellik gösterip göstermedikleri saptanmıştır. Antibakteriyel aktivite testlerinde Nişasta, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO, Nişasta-HNT-%10 CEO, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmleri kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

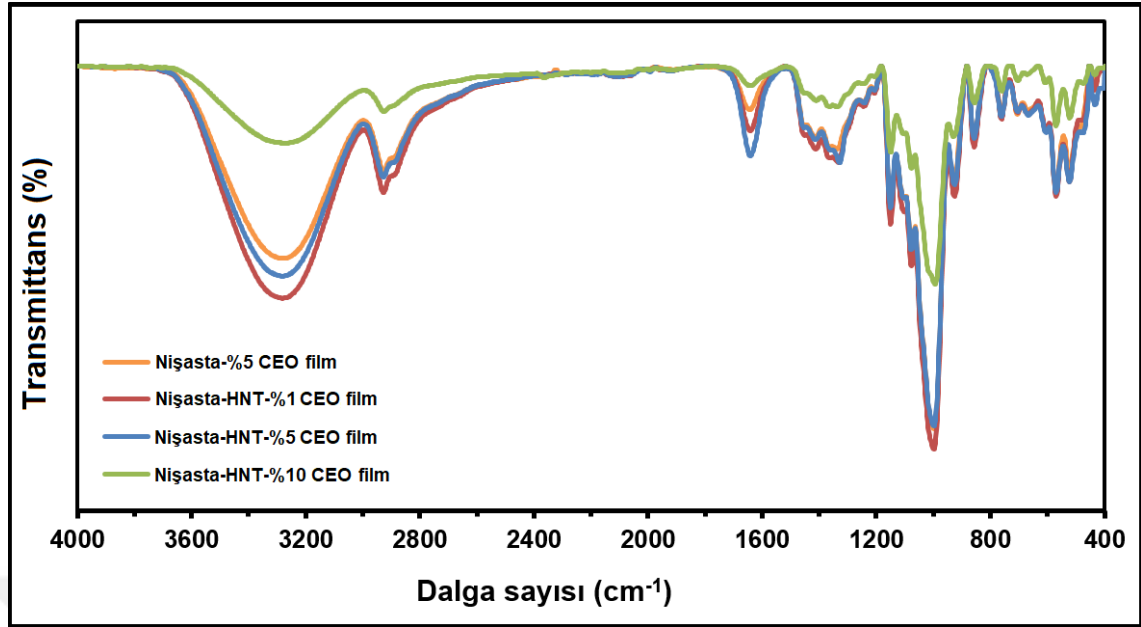
4.1. Biyoplastik Filmlerin FTIR Analizi Sonuçları

Elde edilen Nişasta ve Nişasta-%3 HNT biyoplastik filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.1’de, Nişasta-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.2’de ve Nişasta-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.3’te gösterilmiştir.



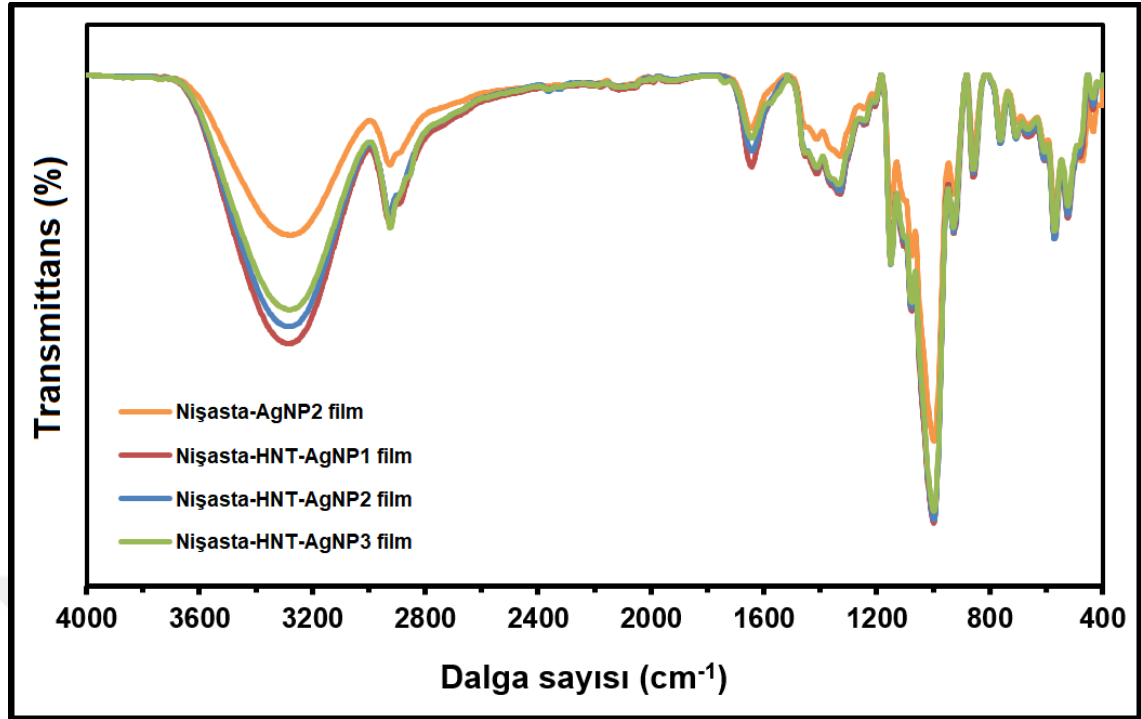
Şekil 4.1. Nişasta ve Nişasta-%3 HNT filmlerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.1 incelendiğinde; Nişasta filminin FTIR spektrumunda, 3291 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik, O–H bağının gerilme titreşimine aittir. 1152 ve 1079 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pikler, –C–O–H yapısındaki –C–O– bağının gerilme titreşiminden dolayıdır. Aynı pik, Nişasta-%3 HNT filmin spektrumunda, nişastadaki –OH grupları ile HNT molekülünde bulunan –OH grupları arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimi ile açıklanmaktadır. 1017 ve 996 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde gözlenen pikler ise nişasta molekülünde bulunan –C–O–C– yapısındaki –C–O– bağının gerilme titreşimine aittir. HNT molekülünde bulunan –OH gruplarındaki hidrojen ile nişastada bulunan –C–O–C– yapılarındaki oksijen arasında hidrojen bağı etkileşimlerinin meydana gelmesi sonucu Nişasta-%3 HNT filminin spektrumunda 3291 cm^{-1} dalga sayısında O–H bağının gerilme titreşimine ait pik gözlemlenmiştir. 469 ve 540 cm^{-1} dalga sayısında görülen pikler, HNT’de bulunan Si–O eğilme titreşimine aittir. 711 ve 1133 cm^{-1} dalga sayısında tespit edilen pikler sırasıyla Al–O eğilme titreşimi ve Si–O gerilme titreşimine ait olup, 534 , 692 , 754 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler ise HNT’de bulunan Si–O–Al eğilme titreşimine aittir (Guo vd. 2009).



Şekil 4.2. Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.2’de yer alan 3291 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik, -OH gerilme titreşimi nedeniyle oluşmuştur. (Duman vd. 2021). 1609 cm^{-1} ve 1649 cm^{-1} ’de görülen pikler CEO’nun ana bileşenlerinden biri olan öjenolün karakteristik piki olup, bu pikler öjenolün aromatik halkasında bulunan $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine aittir. 1460 cm^{-1} ’de görülen pik, öjenol ve öjenol asetatta bulunan CH_2 eğilme titreşim hareketi nedeni ile ortaya çıkmıştır (Schmitt vd. 2012; Ren vd. 2018; Tarhan, 2021). $\text{C}-\text{C}$ gerilme titreşimi için 1367 cm^{-1} ’de ve $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimi için 1121 cm^{-1} ’de pik görülmektedir. 795 cm^{-1} ve 912 cm^{-1} ’deki pikler, sırasıyla aromatik ve alifatik $\text{C}-\text{H}$ eğilme titreşim hareketlerinin bir sonucu meydana gelmiştir. 1040 cm^{-1} ’de görülen pik, Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 filmlerinde bulunan CEO’nun ana bileşeni öjenole ait $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimleri sonucu oluşmuştur. 1394 cm^{-1} ’deki pik $\text{O}-\text{H}$ bükülme titreşimine aittir. 590 cm^{-1} ’deki pik ise $\text{C}=\text{C}$ bükülme titreşimleri nedeniyle oluşmuştur.



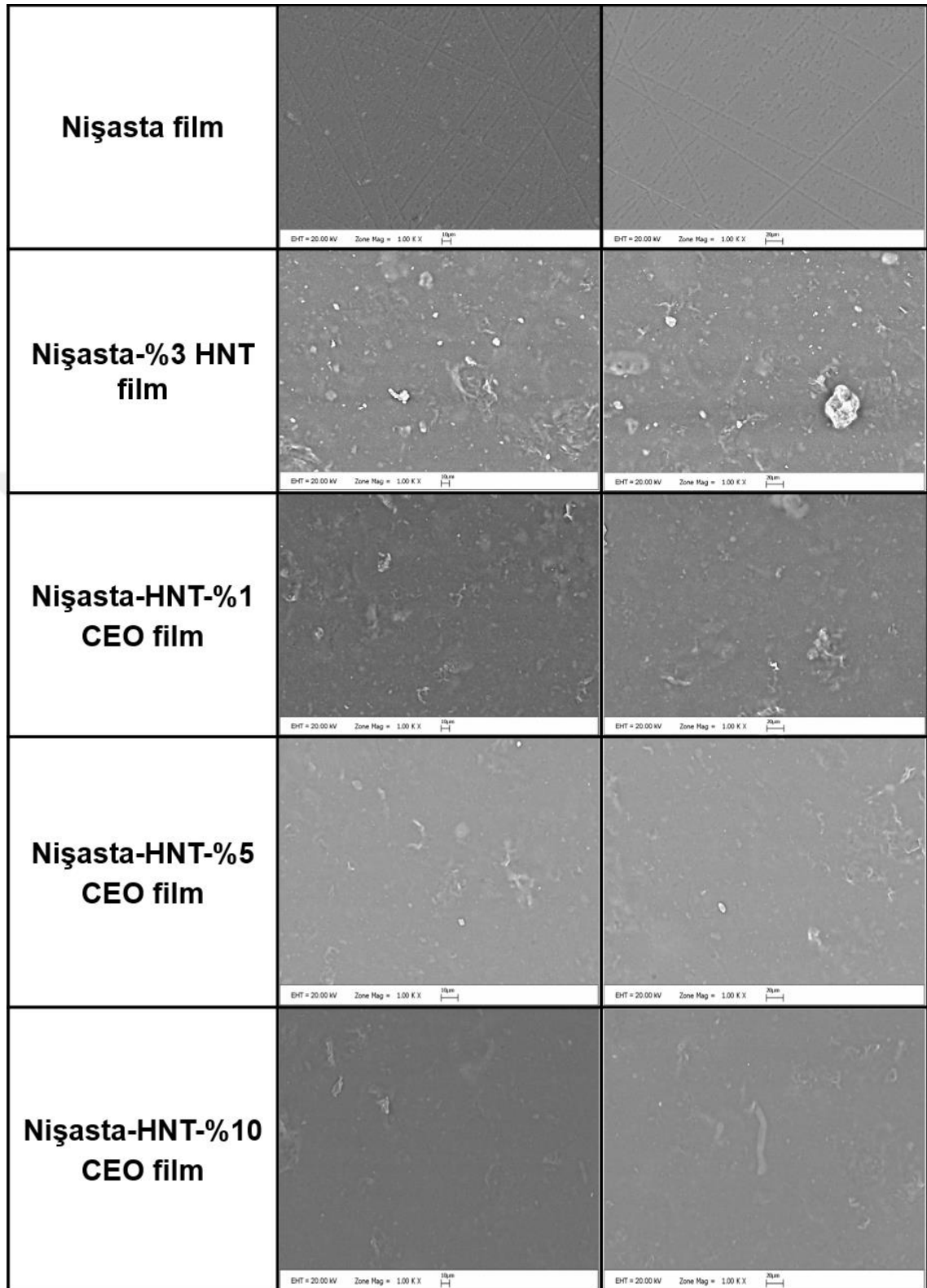
Şekil 4.3. Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.3'te, sentezlenen gümüş nanoparçacıklarını içeren Nişasta-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. 1729 cm^{-1} 'de görülen pik, COOH içeren yeni bir C=O grubunun oluşumunu ifade etmekte olup bu durum, gümüş indirgendiği için oksitlenen hidroksil grupları varlığını işaret etmektedir (Sodha vd. 2015). Tüm filmlerde 3274 cm^{-1} dalga sayısında -OH piki gözlemlenmiştir. 2930 cm^{-1} 'de görülen pik C-H gerilme titreşimleri sonucu oluşmuştur. 950 cm^{-1} ve 1037 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler sırasıyla C-O-C ve C-O-H gerilme titreşimlerine aittir. Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin FTIR spektrumlarında oluşan piklerde bir kayma olmadığı gözlemlenmiştir (Kumar vd. 2018).

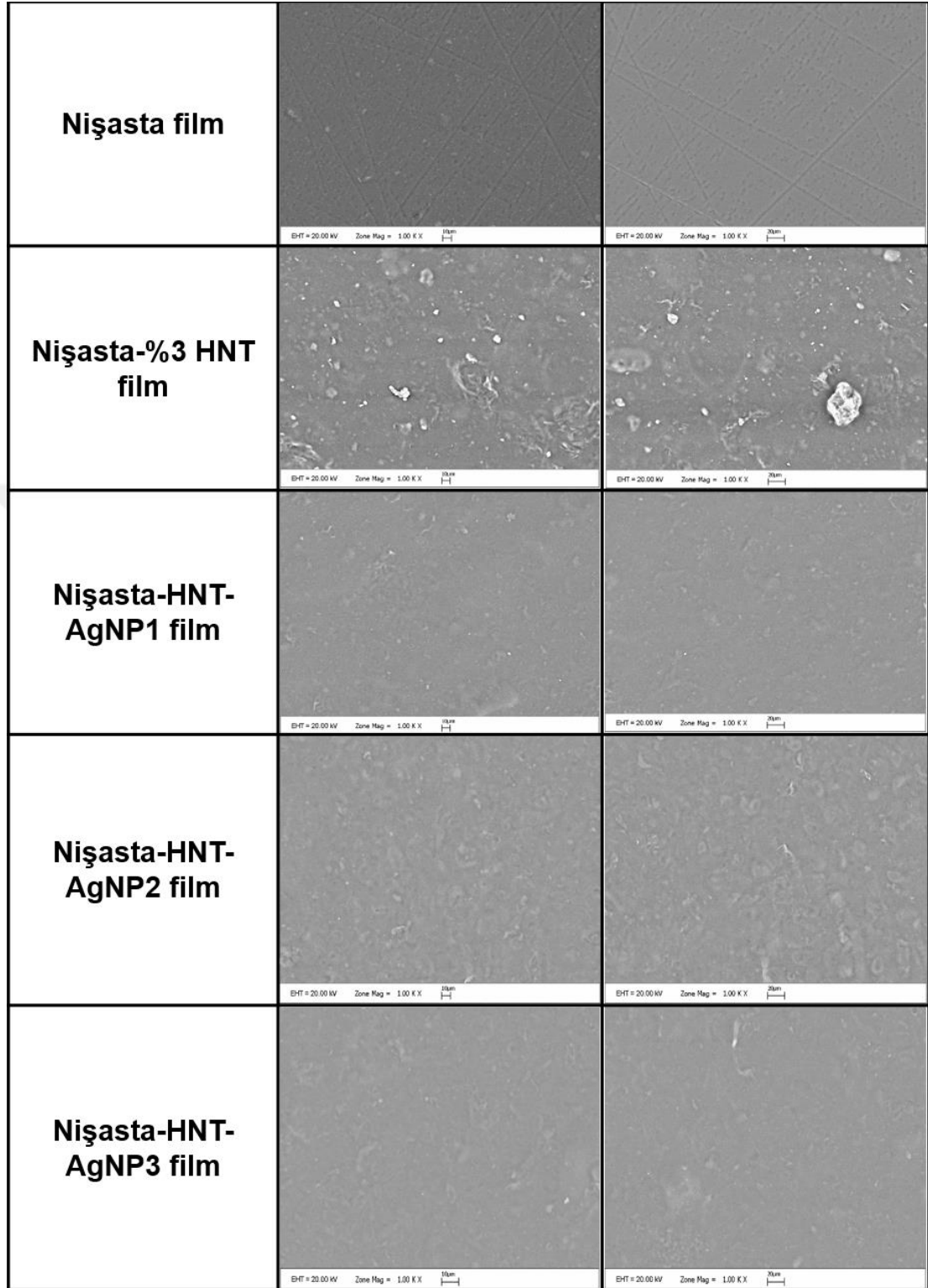
Hadidi vd.'nin (2020), bir çalışmada, selüloz film matriksine CEO ilave edildiğinde, 1609 cm^{-1} ve 1649 cm^{-1} 'de görülen piklerin CEO'nun ana bileşenlerinden biri olan öjenolün karakteristik pikleri olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, film matriksi içerisinde CEO miktarındaki artış ile belirtilen karakteristik piklerin yerinde bir kayma olmadığı ancak pik şiddetlerinin arttığı tespit edilmiştir.

4.2. Biyoplastik Filmlerin Morfolojik Analiz Sonuçları

Sentezlenen biyoplastik filmlerin yüzey morfolojileri, SEM analizi ile incelenmiştir. Film örneklerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te yer almaktadır.



şekil 4.4. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.5. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilen görüntüler incelendiğinde, Nişasta-%3 HNT filme göre, film matriksi içerisine CEO ve AgNP ilave edildiğinde yapının pürüzsüz hale geldiği görülmüştür. Nişasta-HNT-AgNP filmlerde AgNP konsantrasyonundaki artış ile

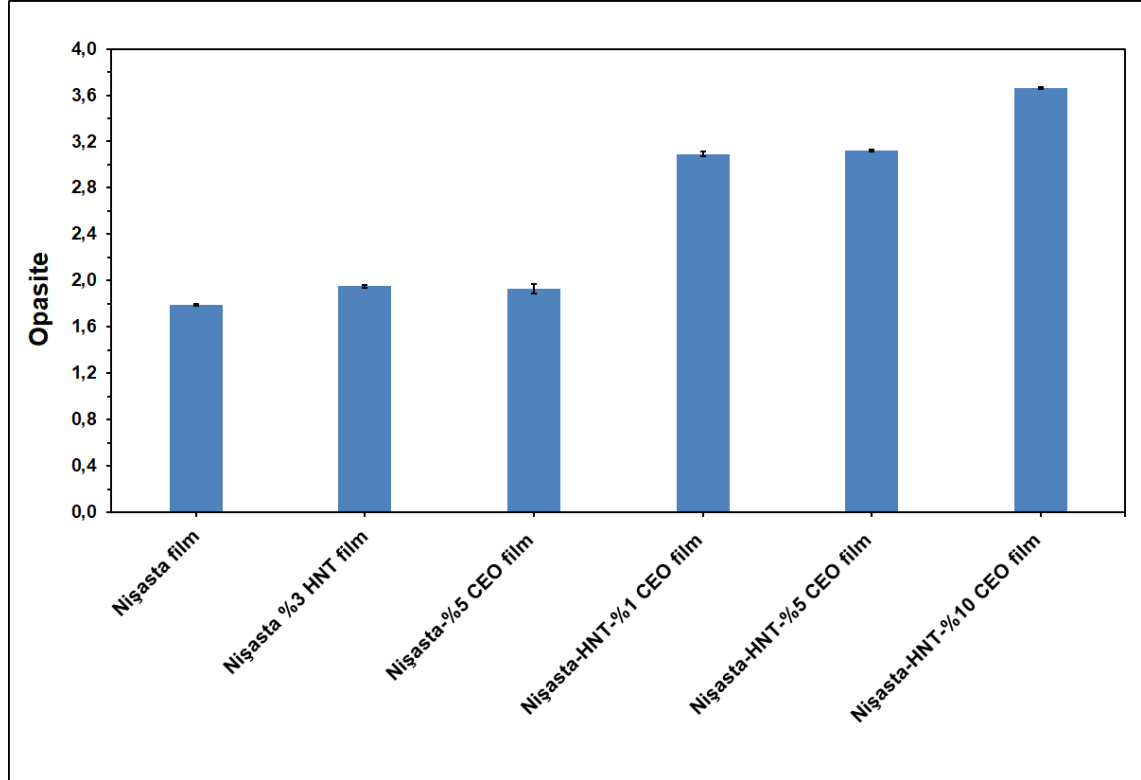
pürüzsüzlüğün arttığı görülmektedir. Benzer şekilde, Nişasta-HNT-CEO filmlerde CEO konsantrasyonundaki artış pürüzsüzlüğü artırmaktadır.

Peng ve Li'nin (2014) çalışmasında, kitosan film matriksine limon ve tarçın esansiyel yağlarının ayrı ayrı eklenmesi ile hazırlanan film örneklerinin SEM görüntülerinde; kitosan film örneğine limon ve tarçın esansiyel yağlarının eklenmesinin pürüzsüzlüğü artırdığı bildirilmiştir. Bu durum yağ damlacıklarının, emülsifikasyon oluşumuna atfedilebilecek şekilde görülemeyecek kadar küçük hale gelmesi ile açıklanmaktadır. Benzer sonuçlar Sánchez-González vd. tarafından yapılan başka bir çalışmada, hidroksipropilmetilselüloz film matriksi içerisine çay ağacı esansiyel yağı eklendiğinde de elde edilmiştir (Sánchez-González vd. 2009).

şekil 4.5'te görüldüğü gibi film matriksi içerisinde nanopartiküller homojen bir şekilde dispersiye olmuştur. AgNP'leri içeren nanokompozit filmler, film matriksine eşit şekilde dağılan nanokristaller veya nanopartiküller ile homojen ve yoğun bir yapı sergilemektedir. Bu durum, nanokompozit filmlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirebilmektedir (Perumal vd. 2018).

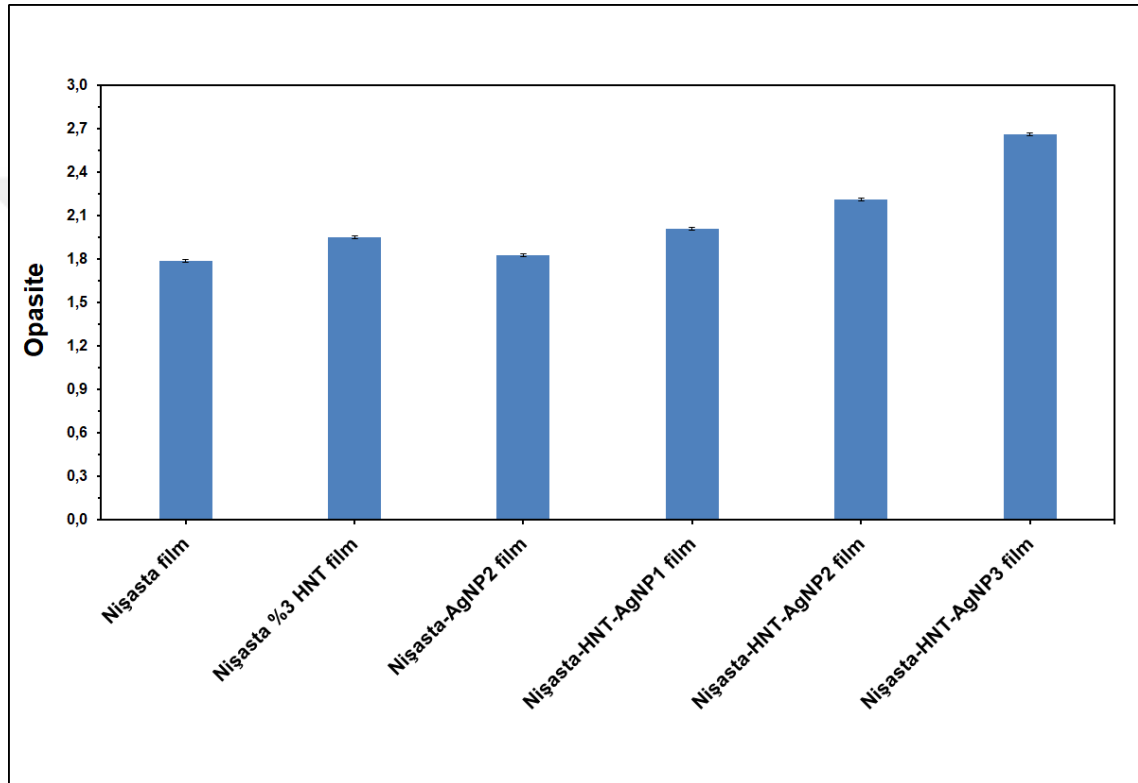
4.3. Biyoplastik Filmlerin Opasite Ölçüm Sonuçları

Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin opasite değerleri şekil 4.6'da, farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin opasite değerleri ise şekil 4.7'de gösterilmiştir. Ayrıca, filmlerin transmittans değerleri şekil 4.8'de sunulmuştur.



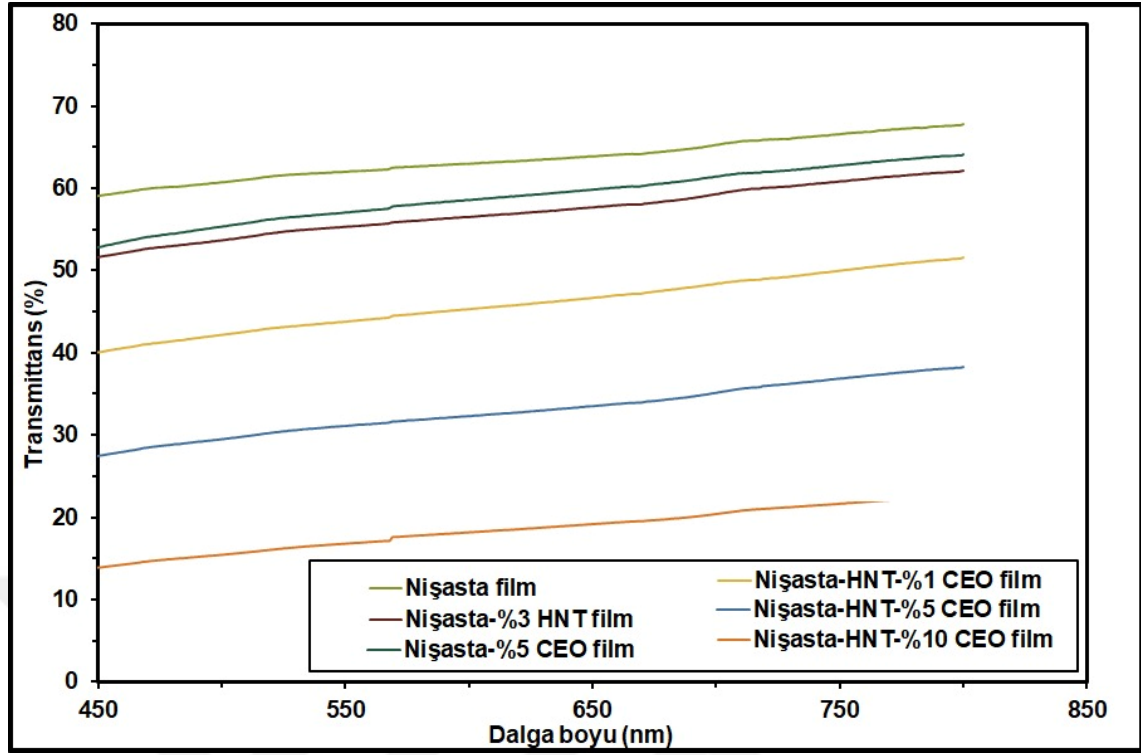
şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin opasite değerleri

Şekil 4.6’da görüldüğü üzere Nişasta filminin opasite değeri 1,79 olarak hesaplanmıştır. Nişasta film içerisine %3 HNT ilave edildiğinde %8,94’lük bir artış ile opasite değerinin 1,95 olduğu görülürken, %5 CEO ilave edildiğinde %7,82’lik artış oranı ile opasite değeri 1,93’e yükselmiştir. Nişasta-HNT film matrisine, %1, %5 ve %10 oranlarında CEO eklendiğinde opasite değerleri sırasıyla 3,09, 3,12 ve 3,66 olarak hesaplanmıştır. Nişasta-HNT-%1 CEO ile Nişasta-HNT-%5 CEO filmlerinin opasite değerleri arasında belirgin bir fark yok iken, Nişasta-HNT-%1 CEO ile Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin opasite değerleri arasında %18,45’lik bir artış meydana gelmiştir. Ayrıca, Nişasta-%3 HNT ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerin opasite değerleri karşılaştırıldığında %87,69’luk belirgin bir artışın olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin opasite değerleri

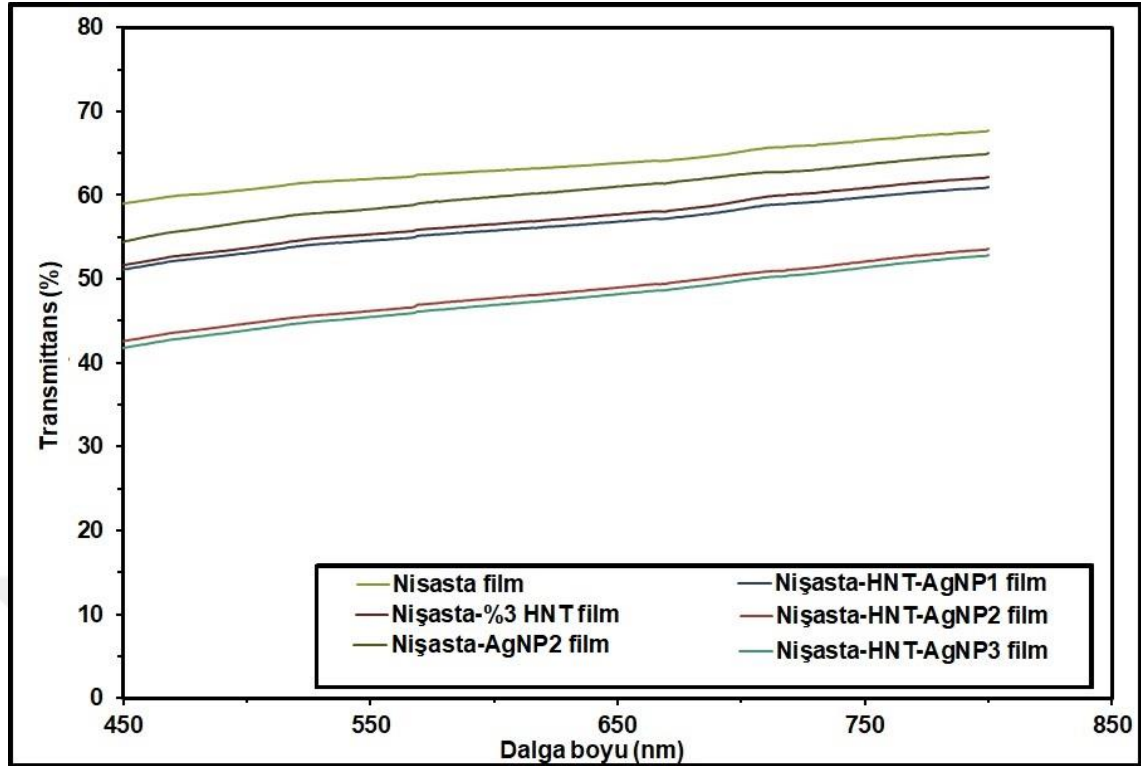
Şekil 4.7’deki grafikte görüldüğü gibi, Nişasta film matrisi içerisine AgNP ilave edildiğinde %2,23’lük artış oranı ile Nişasta-AgNP2 filminin opasite değeri 1,83 olmuştur. Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin opasite değerleri sırasıyla 2,01; 2,21; 2,66 olarak hesaplanmıştır. Nişasta-HNT-AgNP1 ile Nişasta-HNT-AgNP2 filmlerinin opasite değerleri arasında %9,95’lik bir artış gözlemlenirken, Nişasta-HNT-AgNP2 ile Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin opasite değerleri arasında %20,36’lık belirgin bir artış saptanmıştır.



Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin % transmittans grafikleri

Şekil 4.8’de bulunan %transmittans-dalga boyu grafiklerine ait verilerden Eşitlik (3.1) yardımıyla biyoplastik filmlerin 600 nm’deki absorbans değerleri hesaplanmıştır. Nişasta film matriksi içerisine farklı miktarlarda CEO eklendiğinde nişasta filmlerinin opasite değerlerinde bir artış, % transmittans miktarlarında ise bir azalış görülmektedir. Opasite değerlerindeki artış ve % transmittans miktarındaki azalış, film matriksi içerisindeki esansiyel yağ konsantrasyonu ile paralellik göstermektedir.

Atares vd. (2010), sodyum kazeinat bazlı tarçın ve zencefil esansiyel yağ katkılı yenilebilir filmler hazırlamışlardır. Filmlerin opasite analiz sonuçları, esansiyel yağların film matriksine eklenmesi ile filmlerin opasite değerlerinin arttığını göstermiştir.



Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin % transmittans grafikleri

Şekil 4.9’da Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin % transmittans-dalga boyu grafikleri verilmiştir. Film matriksi içerisinde AgNP konsantrasyonunun artması sonucu filmlerin % transmittans miktarlarında azalış olduğu görülmektedir.

Kim vd. (2012), yaptıkları bir araştırmada, poliüretan akrilat (PUA) bazlı filmlere çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri eklediğinde film materyalinin opaklığında bir artışın olduğunu belirtmiştir. Bu durum, nanopartiküllerin ışık saçılımını artırması nedeni ile ZnO nanopartikül içeriğinin artırılması durumunda opaklığın arttığı şeklinde açıklanmıştır. Başka bir çalışmada ise film matriksi içerisindeki kitin miktarındaki artışın film opaklığını arttırdığı bildirilmiştir. Çalışmada az miktarda kitin içeren materyalin yüksek miktarda kitin içeren materyale göre daha şeffaf olduğu belirtilmiştir. Buna rağmen az miktarda kitin içeren materyalin, UV ışınlarına karşı yüksek bariyer olma özelliği sayesinde, UV ışınlarının neden olduğu lipid oksidasyonuna duyarlı gıda ambalajı olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Sahraee vd. 2017). Pinto vd. (2021), karboksimetil selüloz film matriksine HNT eklenmesinin film özellikleri üzerine etkisini inceledikleri çalışmada, HNT içermeyen karboksimetil selüloz bazlı filme kıyasla, film matriksinde HNT varlığının filmlerin opasite değerini artırdığını bildirmişlerdir. Bu durum HNT’nin filmin ışık iletimini azaltması sonucu opaklığın artması şeklinde açıklanmaktadır.

4.4. Biyoplastik Filmlerin Renk Ölçüm Sonuçları

Eşitlik (3.3) ile yapılan hesaplama sonucu, HNT, CEO ve AgNP içeren biyoplastik nişasta filmlerin renk ölçüm sonuçları, Nişasta filmi ile birlikte karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Nişasta filminin ve HNT, CEO ve AgNP içeren nişasta filmlerinin renk parametreleri

Film Örneği	L	a	b	ΔE
Nişasta film	91,526±0,166	-0,456±0,108	4,008±0,182	5,015±0,231
Nişasta-%3 HNT film	93,936±0,276	-0,440±0,034	3,846±0,032	6,576±0,528
Nişasta-%5 CEO film	94,022±0,446	-0,306±0,092	4,128±0,016	7,666±0,000
Nişasta-HNT-%1 CEO film	94,538±0,008	-0,444±0,011	4,314±0,009	7,526±0,007
Nişasta-HNT-%5 CEO film	93,956±0,011	-0,370±0,014	4,868±0,008	7,363±0,000
Nişasta-HNT-%10 CEO film	92,874±0,011	-0,272±0,007	5,150±0,010	6,741±0,001
Nişasta-AgNP2 film	93,710±0,084	-0,400±0,045	4,378±0,219	7,235±0,000
Nişasta-HNT-AgNP1 film	92,772±0,011	-0,654±0,010	4,542±0,016	6,511±0,001
Nişasta-HNT-AgNP2 film	93,664±0,011	-0,440±0,012	3,846±0,011	6,576±0,003
Nişasta-HNT-AgNP3 film	94,160±0,007	-0,392±0,007	5,272±0,008	6,978±0,001

Nişasta filmi ile karşılaştırıldığında; film matriksi içerisinde HNT’nin, CEO’nun ve AgNP’nin tek başına bulunması durumunda, nişasta bazlı biyoplastik kompozit filmlerin ΔE değerinde bir artış meydana gelmiştir (Çizelge 4.1). Bu artış miktarı, en fazla CEO içeren filmde %52,86 olarak görülmüştür. CEO ve AgNP’nin nişasta matriksi içerisinde HNT ile birlikte bulunmaları durumunda tek başına bulundukları zaman elde edilen ΔE değerlerine göre bu filmlerin ΔE değerlerinde düşme saptanmıştır. Nişasta-HNT-AgNP1 ve Nişasta-HNT-AgNP2 filmlerinin ΔE değerleri arasında %0,99’luk bir

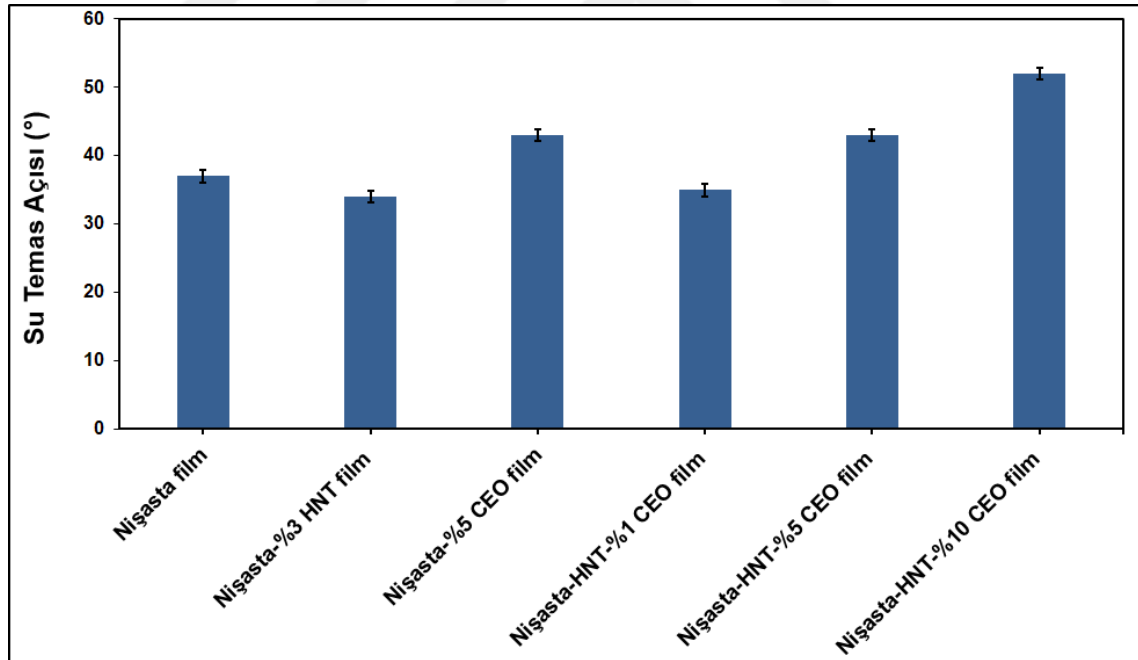
artış meydana gelirken, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 fimlerinin ΔE değerleri arasında artış miktarı %6,11 olarak gerçekleşmiştir.

Peng ve Li'nin (2014) iki tür esansiyel yağın kitosan filmlerin mekaniksel, fiziksel ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için yapmış oldukları çalışmadaki renk analiz ölçüm sonuçlarında, esansiyel yağ konsantrasyonu arttıkça filmlerin b değeri önemli ölçüde artarken, L değerinde ise bir azalma görülmüştür.

AgNP'lerin eklenmesiyle, opaklık ve a^* değerleri önemli ölçüde artarken ($p < 0.05$), L^* değeri azalarak görünür bölge spektrumunda kırmızıya kayan bir eğilim göstermiştir. Bu durum, görünür ve UV ışığın ambalaj filminin içindeki gıdaya nüfuz etmesinin önlenmesine yardımcı olarak gıdanın kendisiyle birlikte renginin ve aromasının korunmasına yardımcı olmaktadır (Rubilar vd. 2013; Shankar ve Rhim, 2015). AgNP'lerin orijinal renginin de etkisiyle AgNP konsantrasyonu artırıldığında, biyoplastik filmlerin kademeli olarak koyulaştığı ve daha az şeffaf hale geldiği görülmüştür (Kumar vd. 2018).

4.5. Biyoplastik Filmlerin Su Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

HNT ve CEO içeren nişasta filmlerinin su temas açısı ölçüm sonuçları Şekil 4.10'da, HNT ve AgNP içeren nişasta filmlerinin su temas açısı ölçüm sonuçları ise Şekil 4.11'de sunulmuştur.

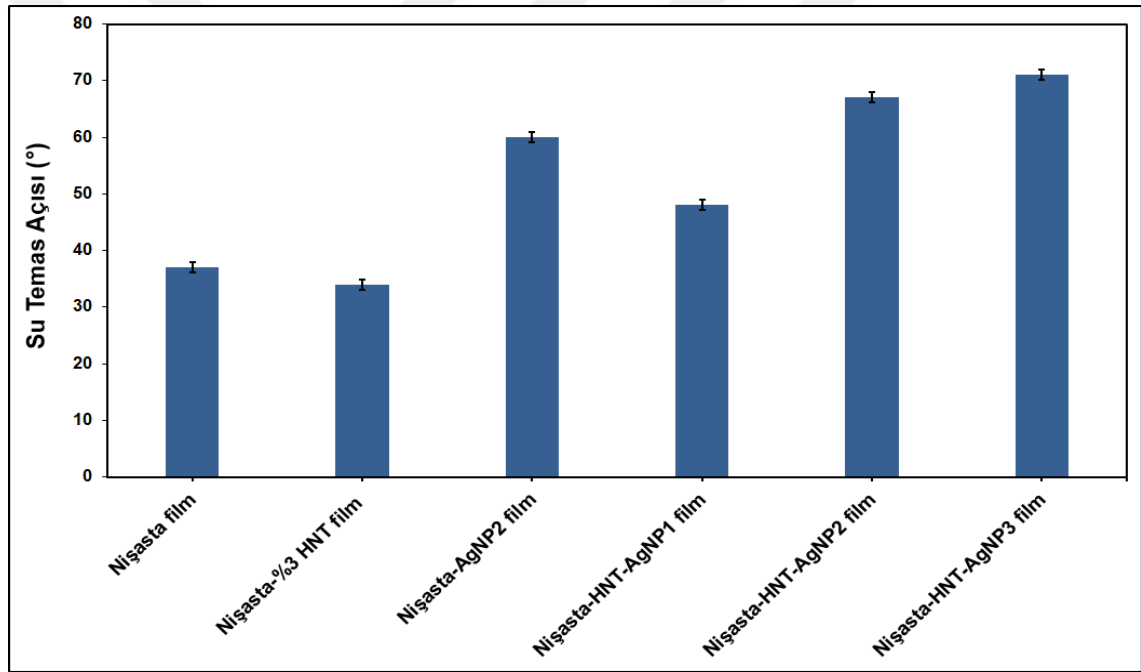


Şekil 4.10. Nişasta, Nişasta-%3HNT, Nişasta-%5 CEO, Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin su temas açısı değerleri

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere Nişasta film ile Nişasta-%3 HNT filminin su temas açısı değerleri sırasıyla 37° ve 34° olarak ölçülmüştür. Nişasta film matrisine HNT ilavesi sonucu su temas açısı değerinin azaldığı görülmekte olup, bu durum, HNT'nin nispeten hidrofilik doğaya sahip olması ile açıklanabilir. HNT'nin hidroksil grupları,

filmlerin hidrofilik özelliğinin az da olsa artmasına neden olmuştur. Nişasta-%5 CEO filmin su temas açısı değeri 43° olup Nişasta film ile karşılaştırıldığında su temas açısı değerinde %16,22'lik bir artış belirlenmiştir. Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin su temas açısı değerleri sırasıyla 35° , 43° ve 52° olarak ölçülmüştür. Nişasta-HNT-%1 CEO ve Nişasta-HNT-%5 CEO filmlerinin su temas açısı değerleri arasında %22,86'lık bir artış görülürken, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin su temas açısı değerleri arasında %20,93'lük bir artış tespit edilmiştir. Nişasta film matrisine CEO eklenmesi filmlerin su temas açısı değerini artırmış olup, bu artış, CEO'nun hidrofobik özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Noshirvani vd.'nin (2017), selüloz bazlı filmler ile yaptıkları çalışmada tarçın ve zencefil esansiyel yağları ayrı ayrı film yapısına eklendiğinde, su temas açısı değerlerinde önemli derecede artış gözlemlenmiştir. Yüzey hidrofobikliğindeki artışın zencefile göre tarçında daha yüksek olduğu saptanmıştır.



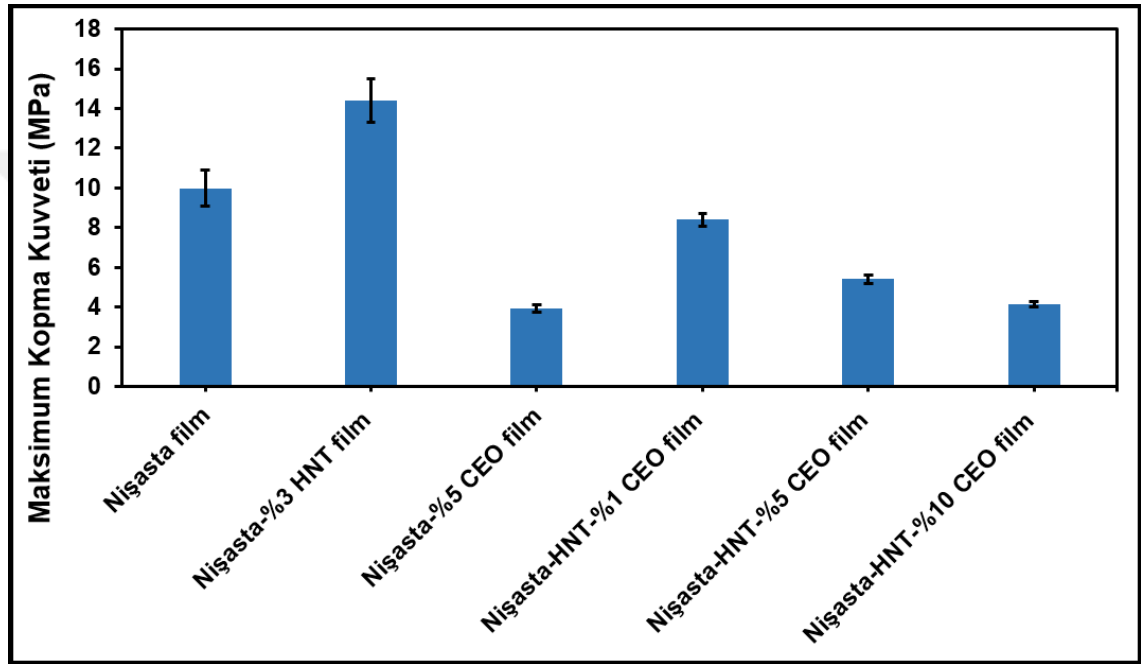
Şekil 4.11. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-AgNP2, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin su temas açısı değerleri

Nişasta film matrisine AgNP eklenmesi filmlerin su temas açısı değerlerinin artmasına neden olmuştur. Nişasta-AgNP2 filmin su temas açısı değeri 60° olarak ölçülmüş ve Nişasta filmin su temas açısı değerine göre %62,16'lık bir artış saptanmıştır. (Bkz. Şekil 4.11). Film yapısında AgNP miktarı arttıkça biyoplastik filmlerin su temas açısı değerleri artmıştır. Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin su temas açısı değerleri sırasıyla 48° , 67° ve 71° olarak ölçülmüştür. Nişasta-HNT-AgNP1 ve Nişasta-HNT-AgNP2 filmlerinin su temas açısı değerleri arasında %39,58'lik bir artış görülürken, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmleri arasında %5,97'lik bir artış saptanmıştır.

Yapılan benzer çalışmalarda da AgNP'nin film yapısına dâhil edilmesinden sonra film materyalinin su temas açısı değerinin önemli ölçüde arttığı belirtilmiştir. Nanokompozit filmin matriksinde bulunan metalik gümüş nanopartiküllerin hidrofobik özellikte olması bu artışın nedeni olarak açıklanmıştır (Kanmani ve Rhim, 2014).

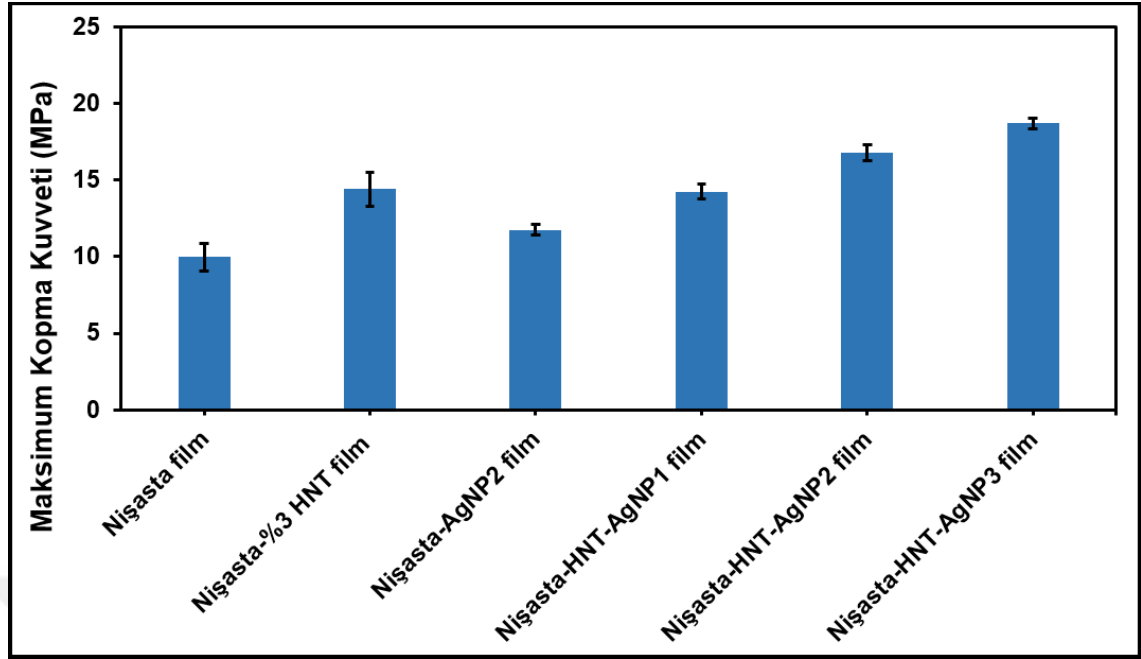
4.6. Biyoplastik Filmlerin Mekaniksel Özellik Ölçüm Sonuçları

Biyoplastik kompozit filmler için elde edilen maksimum kopma kuvveti değerleri Şekil 4.12'de ve Şekil 4.13'te, maksimum kopma gerinimi değerleri ise Şekil 4.14'de ve Şekil 4.15'te verilmiştir. Young modülü değerleri ise Şekil 4.16'da ve Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



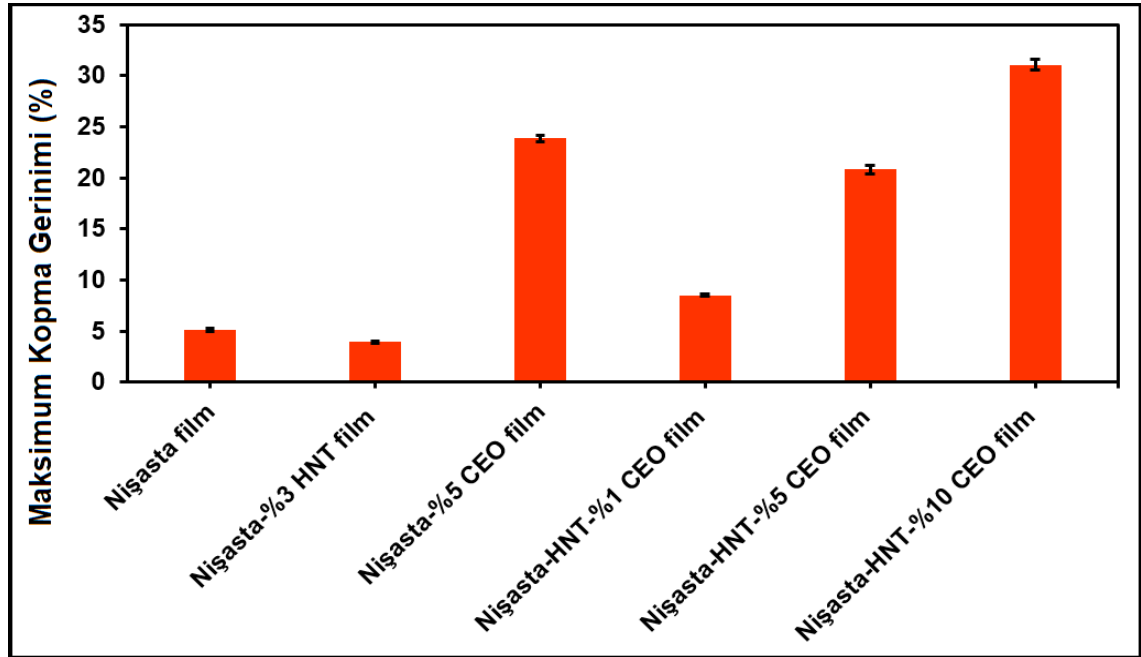
Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma kuvveti değerleri

Şekil 4.12'deki grafikte görüldüğü gibi maksimum kopma kuvveti Nişasta, Nişasta-%3 HNT ve Nişasta-%5 CEO filmleri için sırasıyla 9,98, 14,42 ve 3,93 MPa olarak belirlenmiştir. Nişasta film içerisine %3 HNT ilave edildiğinde %44,49'luk bir artış görülürken, %5 CEO ilave edildiğinde %60,62'lik azalış gözlemlenmiştir. CEO içeren filmlerin maksimum kopma kuvveti değeri CEO konsantrasyonundaki artış ile birlikte azalmıştır. Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmleri için maksimum kopma kuvveti değerleri sırasıyla 8,41, 5,41 ve 4,14 MPa olarak belirlenmiştir.



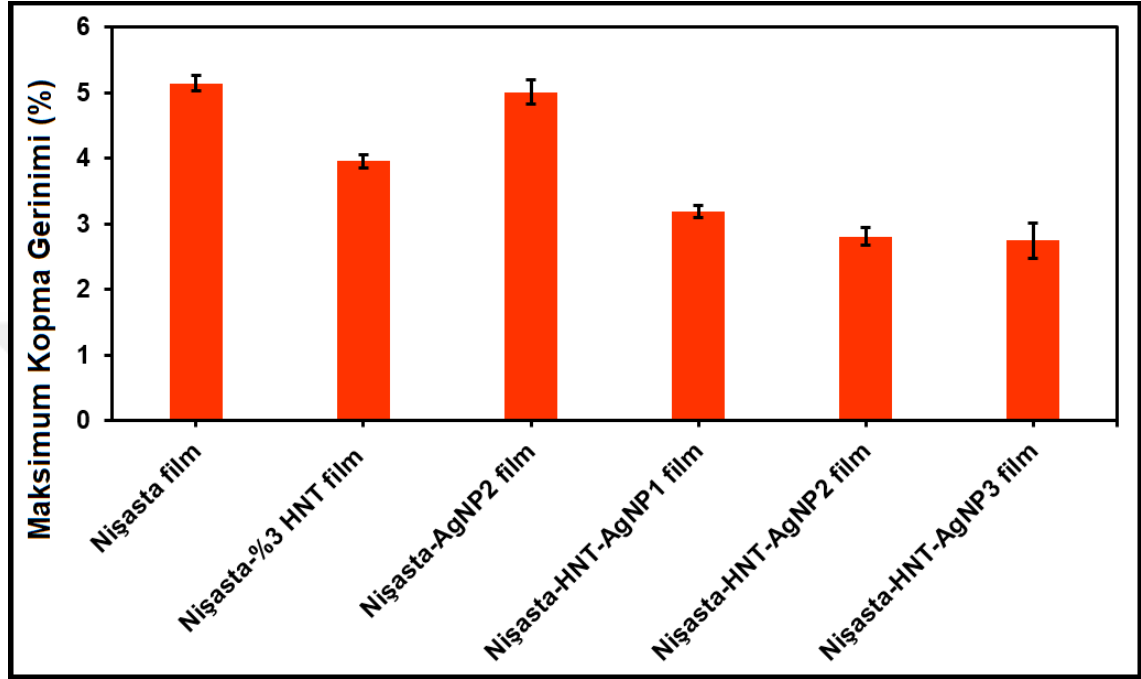
Şekil 4.13. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma kuvveti değerleri

Nişasta-AgNP2 filmin maksimum kopma kuvveti 11,76 MPa olarak bulunurken; Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin maksimum kopma kuvvetleri sırasıyla 14,25, 16,79 ve 18,71 MPa olarak saptanmıştır. Film matriksi içerisinde AgNP konsantrasyonu arttıkça filmlerin maksimum kopma kuvveti değerinde bir artış belirlenmiştir (Şekil 4.13).



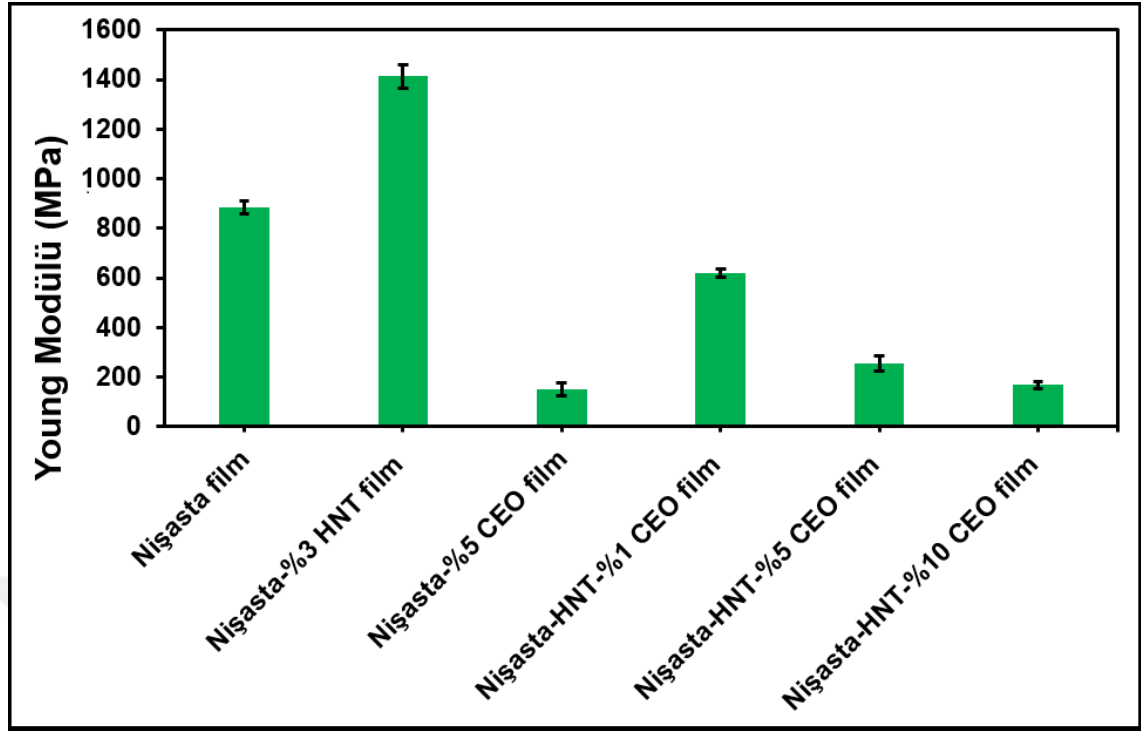
Şekil 4.14. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma gerinimi değerleri

řekil 4.14'te maksimum kopma gerinimi Niřasta filmde %5,14 iken, Niřasta-%3 HNT filmde bu deęer %3,96'ya dūřmūřtır. Niřasta-%5 CEO filminde ise %23,88 olarak saptanmıřtır. Niřasta-HNT-%1 CEO, Niřasta-HNT-%5 CEO ve Niřasta-HNT-%10 CEO filmlerinin maksimum kopma gerinimleri sırasıyla %8,53 %20,82 ve %31,09 olarak tespit edilmiř ve film matriksi içerisindeki CEO miktarındaki artıř ile birlikte belirgin bir yūkseliř gōstermiřtir. Niřasta filminin esneklięini HNT azaltırken, CEO artırmıřtır.



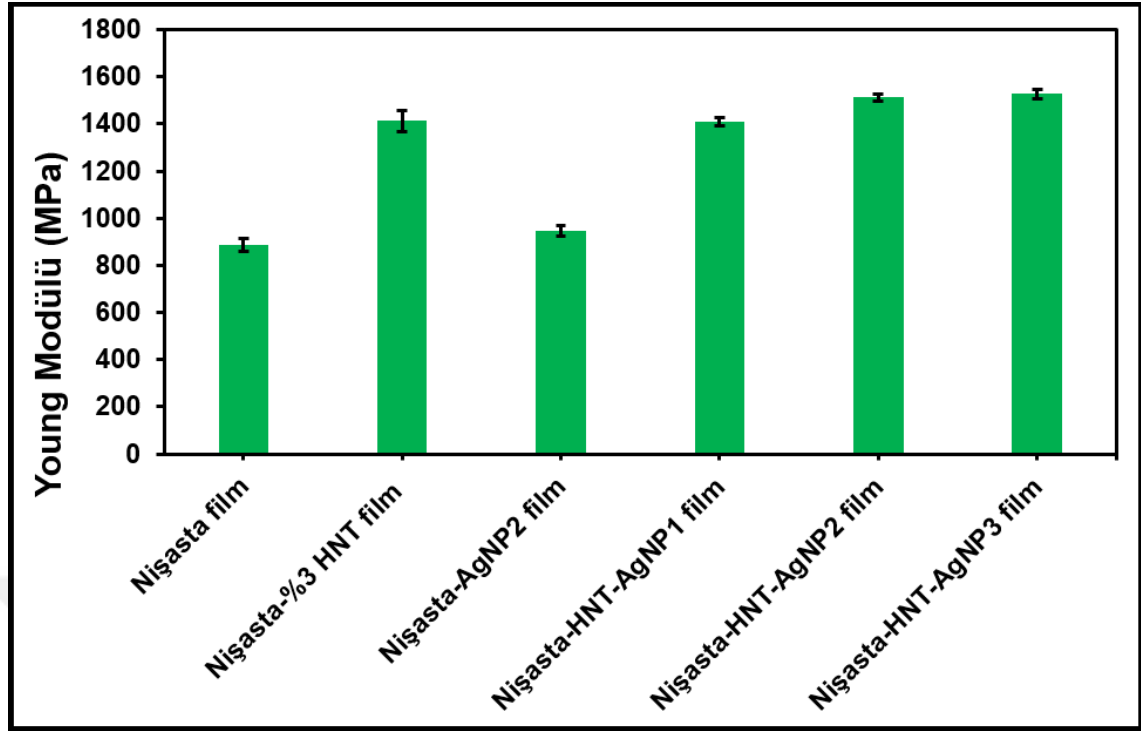
şekil 4.15. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma gerinimi değerleri

Maksimum kopma gerinimi değerleri Nişasta-AgNP2 filmde %5,01, Nişasta-HNT-AgNP1 filmde %3,19, Nişasta-HNT-AgNP2 filmde %2,81 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmde %2,75 olarak belirlenmiştir (şekil 4.15). Film matriksi içerisinde AgNP konsantrasyonu arttıķa maksimum kopma gerinimi değerlerinde bir miktar azalmanın olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO biyoplastik kompozit filmlerin Young modülü değerleri

Nişasta filmin Young modülü değeri 885,35 MPa iken, bu değer Nişasta-%3 HNT filmde belirgin bir artış ile 1413,21 MPa'ya çıkmıştır (Şekil 4.16). Nişasta-%5 CEO filminin ise Young Modülü değeri 149,23 MPa olarak ölçülmüştür. CEO, Nişasta filminin Young Modülü değerinde belirgin bir azalışa neden olmuştur. Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin Young modülü değerleri sırasıyla 618,11, 255,07 ve 167,80 MPa olarak belirlenmiştir. CEO miktarındaki artışla birlikte filmlerin Young modülü değerlerinde bir azalma olduğu saptanmıştır.



Şekil 4. 17. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP biyoplastik kompozit filmlerin Young modülü değerleri

Şekil 4.17’de görüldüğü üzere, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin Young modülü değerleri sırasıyla 1409,74, 1512,06 ve 1527,14 MPa olarak ölçülmüştür. AgNP miktarındaki artışla birlikte filmlerin Young modülü değerinin bir miktar arttığı tespit edilmiştir.

Nişasta film matriksi içerisine HNT ilavesi biyoplastik nişasta filmlerinin maksimum kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinde belirgin bir artışa yol açarken (Bkz. Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.16, ve Şekil 4.17), maksimum kopma gerinimi değerlerinde ise bir azalmaya neden olmuştur (Bkz. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15).

Sadegh-Hassani ve Nafchi’nin (2014) yaptıkları bir çalışmada, patates nişastası matriksine HNT ilave edilmesiyle elde edilen biyonanokompozitlerin mekaniksel özelliklerinde bir iyileşmenin olduğu rapor edilmiştir. Bu durum, nanopartiküller ile nişasta arasındaki moleküler bağları güçlendiren H bağı oluşumuna atfedilmiştir.

Nişasta film matriksi içerisine CEO ilavesi, nişasta filminin mekaniksel özellikleri üzerinde HNT’nin tam tersi yönde bir etkiye neden olmuştur. Nişasta filminin mekaniksel özellikleriyle karşılaştırıldığında, film matriksi içerisine CEO ilavesi nişasta filminin kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinde belirgin bir azalmanın (Bkz. Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17) ve maksimum kopma gerinimi değerinde ise belirgin bir artmanın gerçekleşmesine neden olmuştur (Bkz. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15). Nişasta-%3 HNT film matriksi içerisine CEO ilavesi, eklenen esansiyel yağ konsantrasyonu ile paralel olarak Nişasta-HNT-CEO filmlerinin mekaniksel özellikleri üzerinde benzer bir etkiye neden olmuştur. Haghighi vd. (2019), tarafından yapılan bir çalışmada, kitosan-jelatin film matriksi içerisine eklenen kekik esansiyel yağının filmlerin maksimum kopma

kuvvetinde bir azalmaya yol açtığı görülmüştür. Bu durum, esansiyel yağın polimer içerisindeki kohezyon kuvvetlerini azaltmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca, kitosan-jelatin molekülleri arasındaki güçlü etkileşimlerin daha zayıf polimer-yag etkileşimlerinin varlığı ile etkinliğinin azalması ve hidrofobik bir bileşik olarak kekik esansiyel yağının, biyopolimerlerin yeniden düzenlenmesiyle heterojen film ağına ve süreksiz mikro yapıya neden olmasıyla ilişkilendirilmiştir (Haghighi vd. 2019).

Hosseini vd. (2015), ambalaj filmlerinin maksimum kopma kuvveti için konvansiyonel standart değerini 3.5 MPa olarak belirlemiştir. Şekil 4.12'deki ve Şekil 13.'deki veriler incelendiğinde, biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma kuvveti değerlerinin konvansiyonel standardın üzerine olduğu görülmektedir.

Nişasta ve Nişasta-HNT film matriksi içerisine AgNP ilavesi kompozit filmlerinin kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinde bir artış, kopma gerinimi değerlerinde az miktarda bir azalışa neden olmuştur (Bkz. Şekil 4.12-4.17). Eklenen AgNP miktarıyla birlikte bu etki paralel olarak artmaktadır.

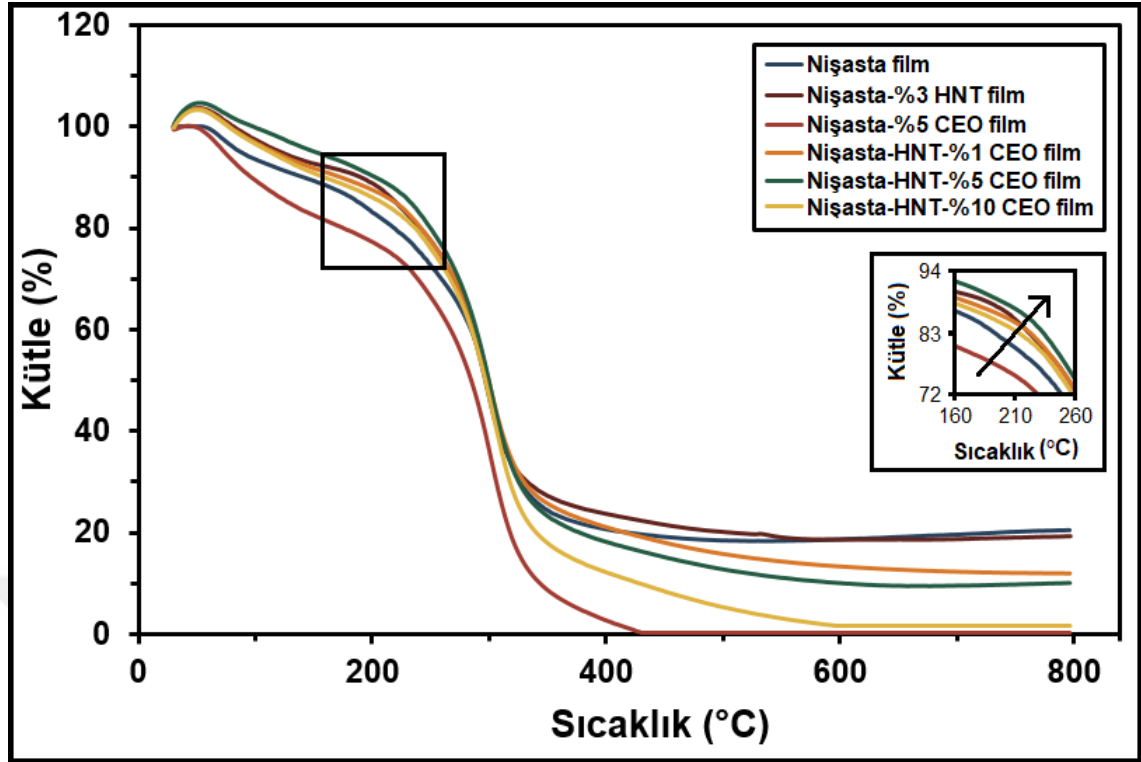
Abdullah ve Dong (2018), yapmış oldukları çalışmada polivinil alkol ve nişasta bazlı film matriksi içerisine HNT ilavesinin mekaniksel dayanımı iyileştirdiğini ortaya koymuşlardır.

Hem nanokristallerin hem de nanoparçacıkların polisakkarit bazlı filmlere dâhil edilmesinin filmlerin mekaniksel özelliklerini etkilediği bildirilmiştir. Film matriksinde nanopartiküllerin varlığı, polisakkarit ağı içinde sürekliliğe sahip kompakt bir yapı oluşturarak kopma geriniminin azalmasına yol açmaktadır. Örneklerin mekaniksel özelliğinin iyileştirilmesi, nanoparçacıkların film matriksinde homojen şekilde dağılımının bir sonucu olabilmektedir (Rhim vd. 2011).

AgNP'lerin nanokompozit filmlerin mekaniksel direncini geliştirme üzerindeki etkisi, polimerin film matriksindeki nanoparçacıklarla kısmen yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır (De Moura vd. 2012).

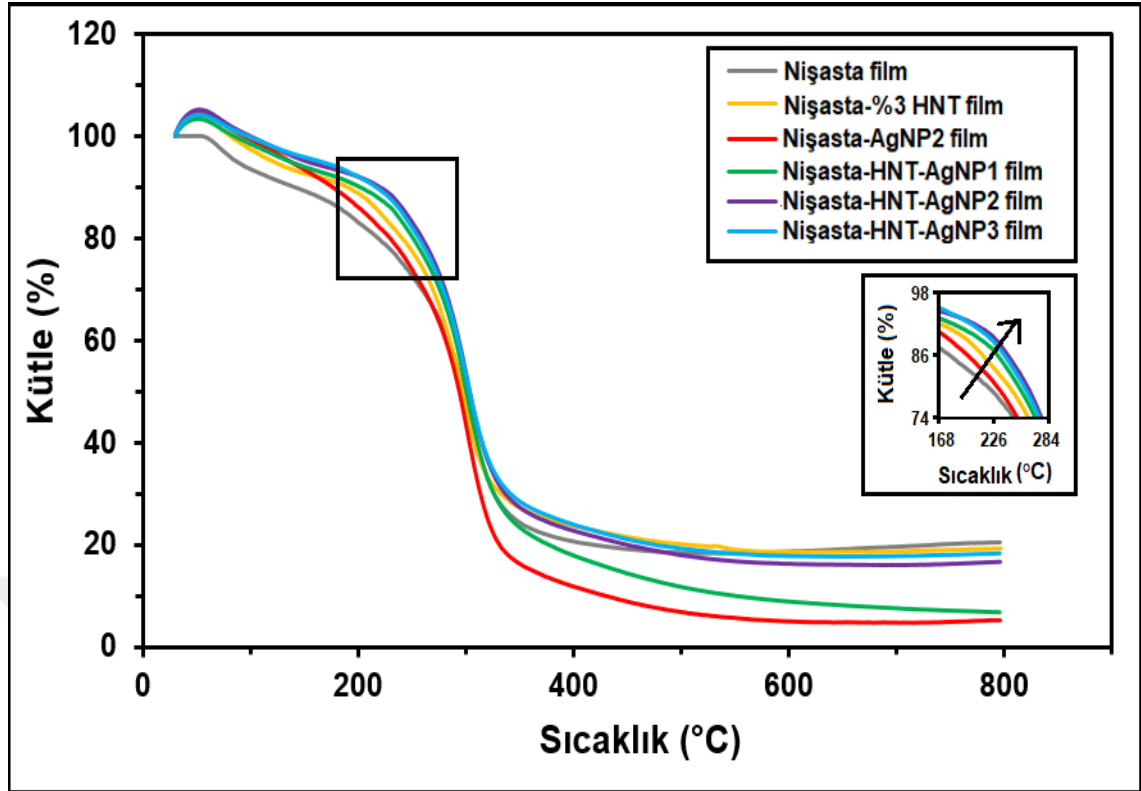
4.7. Biyoplastik Filmlerin Termal Davranışları

Nişasta, HNT ve CEO içeren filmlerin TGA eğrileri Şekil 4.18'de ve nişasta, HNT ve AgNP içeren filmlerin TGA eğrileri ise Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.18. Nişasta, HNT ve CEO içeren filmlerin TGA eğrileri

Şekil 4.18'den görüldüğü üzere Nişasta film matrisi içerisine HNT ilavesi filmlerin termal kararlılığını artırmıştır. Nişasta film matrisi içerisine CEO ilavesi filmlerin termal kararlılığını azaltsa da CEO ile birlikte HNT ilavesi filmlerin termal kararlılığı tekrar artırmıştır. Nişasta filmin bozunma sıcaklığı 206 °C olarak tespit edilirken, Nişasta-%3 HNT ve Nişasta-%5 CEO filmleri için bozunma sıcaklığı sırasıyla 219 °C ve 194 °C olarak belirlenmiştir. Bozunma sıcaklığının Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmleri için sırasıyla 218 °C, 221 °C ve 214 °C'de olduğu saptanmıştır. Nişasta filmde 30 °C'den 800 °C'ye kadar oluşan kütle kaybının %78 olduğu görülmüştür. Nişasta-%3 HNT filmde ise kütle kaybı %66 olarak gerçekleşmiştir. Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmleri için kütle kaybı sırasıyla %72, %77 ve %81 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.19. Nişasta, HNT ve AgNP içeren filmlerin TGA eğrileri

Şekil 4.19'daki görüldüğü gibi nişasta film matriksi içerisine AgNP ilavesinin Nişasta-AgNP2 filminin termal kararlılığını bir miktar artırdığı ve film yapısında AgNP ile HNT'nin birlikte bulunması durumunda ise termal kararlılığın daha fazla arttığı belirlenmiştir. Nişasta filmin bozunma sıcaklığı 206 °C olarak ölçülürken, bu sıcaklık değeri Nişasta-%3 HNT ve Nişasta-AgNP2 filmleri için sırasıyla 219 °C ve 213 °C olarak belirlenmiştir. Bozunma sıcaklığının, Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmleri için sırasıyla 226 °C, 233 °C ve 229 °C'de olduğu görülmüştür. Nişasta-%3 HNT filminin kütle kaybı %66 olarak gözlemlenirken, Nişasta-AgNP2 filminin kütle kaybı %78 olarak gerçekleşmiştir. Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmleri için kütle kaybı değerleri sırasıyla %80, %73 ve %70 olarak belirlenmiştir.

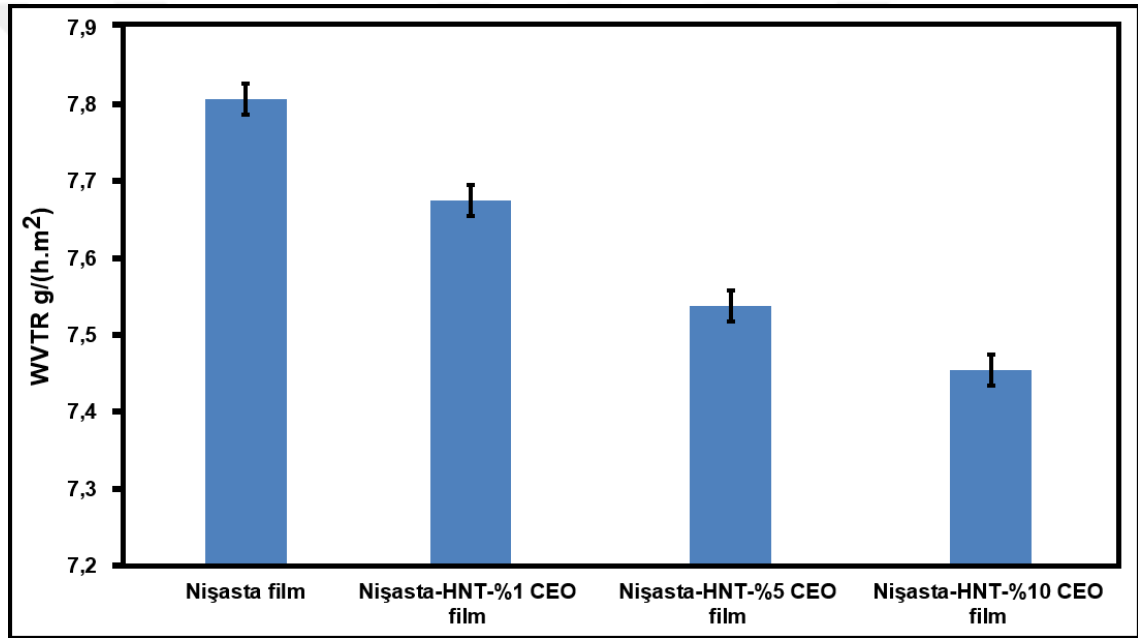
HNT ve AgNP varlığında termal kararlılığın artması; HNT, AgNP gibi nanotüplerin ve nanopartiküllerin, matriks içinde homojen bir dağılım sergilemesine ve polimerle etkileşen dolgu yüzey alanının genişlemesi nedeniyle polimer-dolgu arasında oluşan maksimum etkileşimlere bağlanabilir. Bu etkileşimler polimer zincir hareketlerinin kısıtlanmasına yol açarak, bozunan ürünlerin difüzyonunu zorlaştırarak bozunmayı yavaşlatmaktadır (Chang vd. 2010).

Hosseini vd.'nin (2015), kitosan bazlı kekik esansiyel yağı içeren biyoplastik filmler ile gerçekleştirdikleri termal analiz sonuçlarında; kitosan-kekik esansiyel yağı filmlerinin kitosan filme kıyasla daha düşük termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Diğer bir çalışmada ise kitosan filme kıyasla kitosan-tarçın esansiyel yağı filmlerinin termal kararlılığının daha düşük olduğu bildirilmiştir (Ferreira vd. 2021). Ayrıca,

nonapartikül katkıli biyoplastik filmler incelendiğinde, film matriksine yapılan nanopartikül katkılmasının hazırlanan kompozit filmlerin termal kararlılığını iyileştirdiği görülmektedir (Paul ve Robenson 2008; Jeon ve Baek 2010;). CEO'nun filmlerin termal kararlılığını azaltma nedeni, %95 uçucu bileşenlere sahip olmasıyla, uçucu yağın moleküler yapısı ile açıklanmaktadır. (Keller vd. 2004). HNT'nin filmlerin termal kararlılığını artırma nedeni ise, matriks içerisinde iyi dağılım gösteren HNT'lerin ısı bozunma sırasında uçucu bileşenlerin uzaklaşmasını engelleyen bariyer gibi davranmasına ve polimer moleküllerin hareketlerini kısıtlamasına bağlanmaktadır (Mishra vd. 2009).

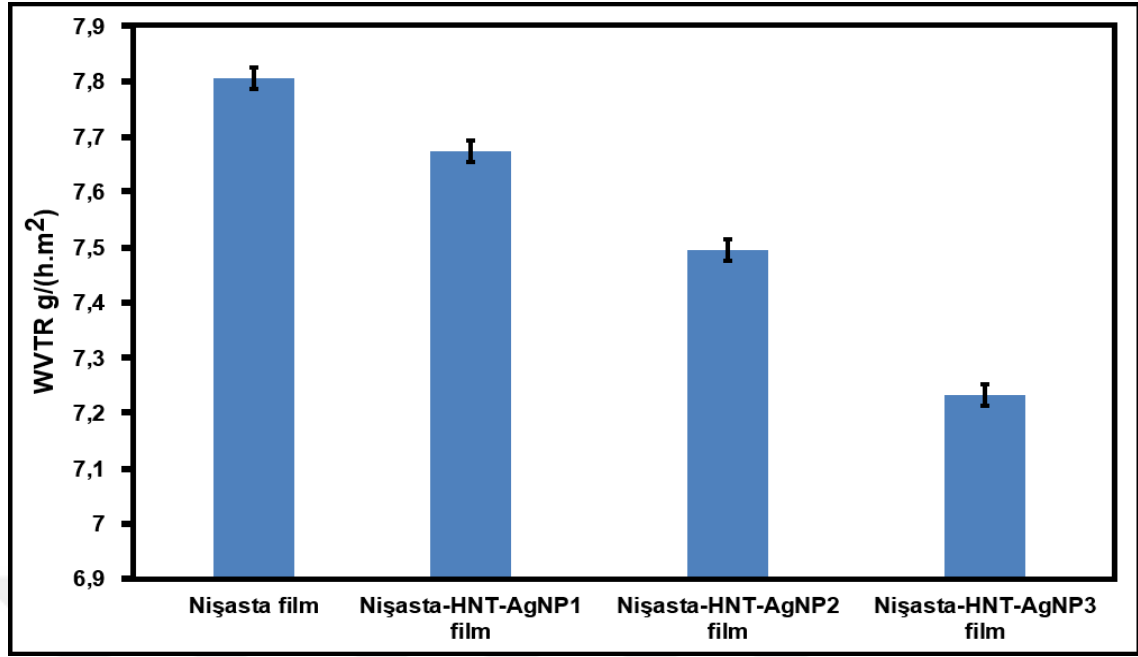
4.8. Biyoplastik Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

CEO ve AgNP içeren nişasta filmlerinin WVTR ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.20'de ve Şekil 4.21'de; permeans ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.22'de ve Şekil 4.23'te ve WVP ölçüm sonuçları ise sırasıyla Şekil 4.24'te ve Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



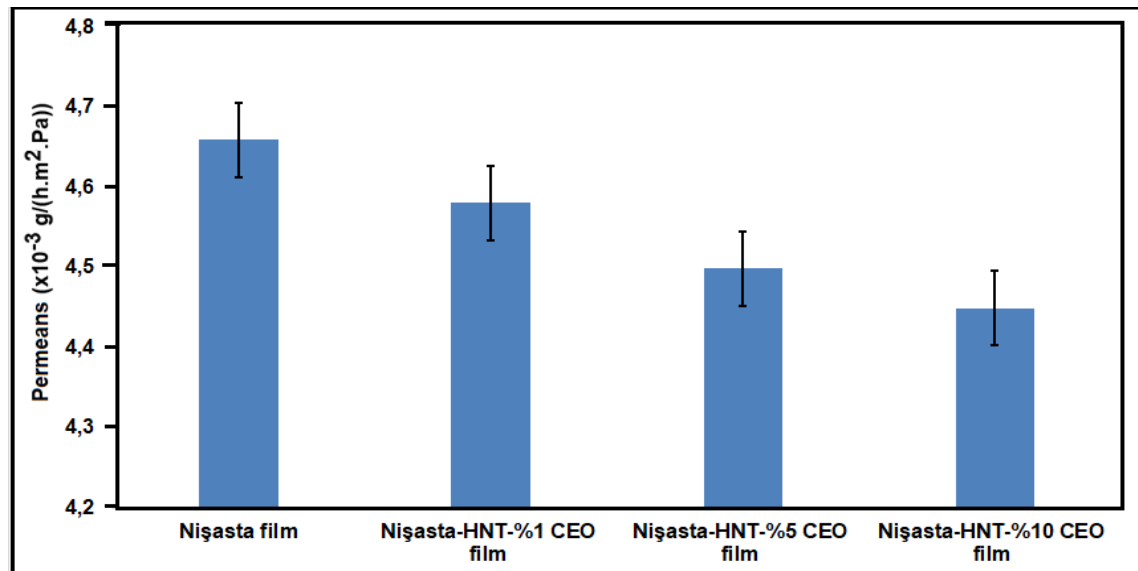
Şekil 4.20. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin WVTR grafiği

Su buharı geçirgenlik hızı Nişasta film için 7,81 g/(h.m²), Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinde ise sırasıyla 7,68 g/(h.m²), 7,54 g/(h.m²) ve 7,45 g/(h.m²) olarak hesaplanmıştır (Bkz. Şekil 4.20). Nişasta filme göre Nişasta-HNT-%1 CEO filminin WVTR değerinde %1,66'lık bir azalma görülmüştür. Nişasta-HNT-%1 CEO ile Nişasta-HNT-%5 CEO filmlerinin WVTR değerleri arasında %1,82'lik bir azalış görüldükçe, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin WVTR değerleri arasında ise bu azalış miktarı %1,19 olarak belirlenmiştir.



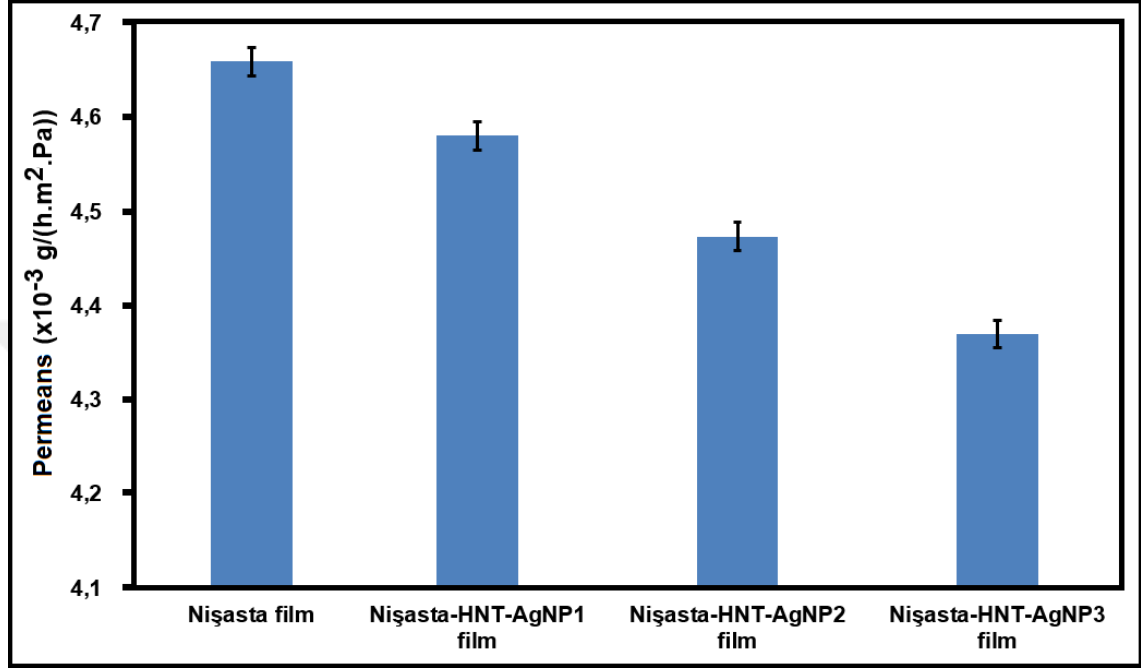
Şekil 4.21. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin WVTR grafiği

Şekil 4.21’de görüldüğü üzere Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmleri için WVTR sırasıyla 7,68 g/(h.m²), 7,50 g/(h.m²) ve 7,23 g/(h.m²) olarak belirlenmiştir. Nişasta film ile Nişasta-HNT-AgNP1 filminin WVTR değerleri arasında %1,66’lık bir azalış görülürken, Nişasta-HNT-AgNP1 ve Nişasta-HNT-AgNP2 filmlerinin WVTR değerleri arasında %2,34’lük bir azalış, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin WVTR değerleri arasında ise %3,60 oranında bir azalış olduğu tespit edilmiştir.



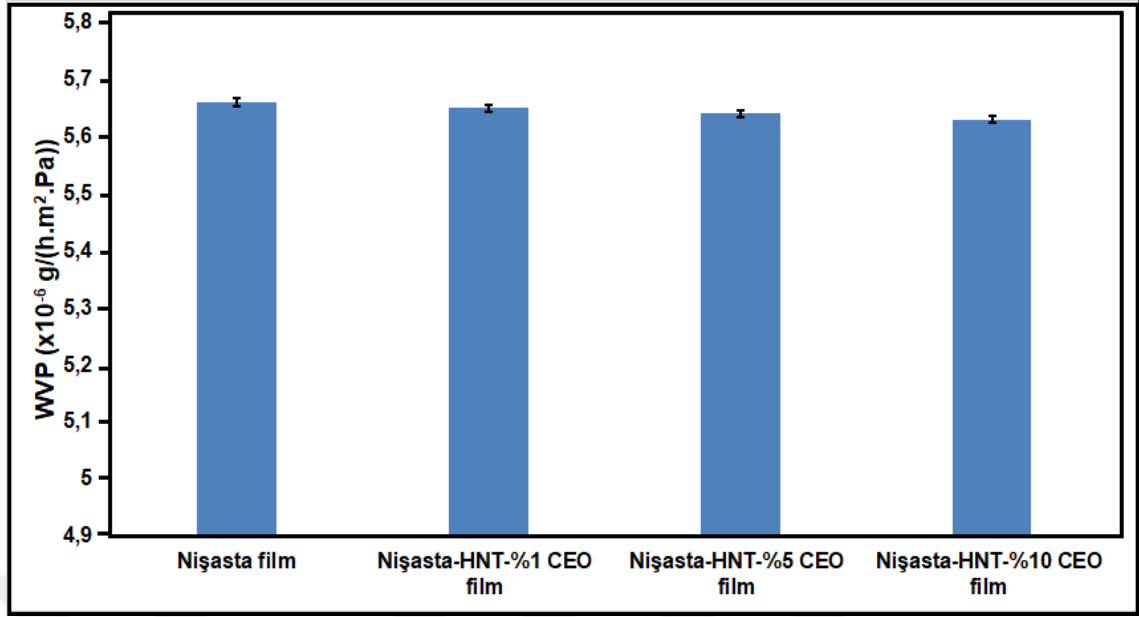
Şekil 4.22. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin permeans grafiği

Nişasta filminin permeans değeri $4,66 \times 10^{-3} \text{ g/(h.m}^2.\text{Pa)}$ olarak saptanmıştır (Bkz. Şekil 4.22). Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin permeans değerleri sırasıyla $4,58 \times 10^{-3} \text{ g/(h.m}^2.\text{Pa)}$, $4,50 \times 10^{-3} \text{ g/(h.m}^2.\text{Pa)}$ ve $4,45 \times 10^{-3} \text{ g/(h.m}^2.\text{Pa)}$ olarak belirlenmiştir. Nişasta filmi ile Nişasta-HNT-%10 CEO filminin permeans değerleri karşılaştırıldığında, %4,51 oranında bir azalma olduğu görülmektedir.



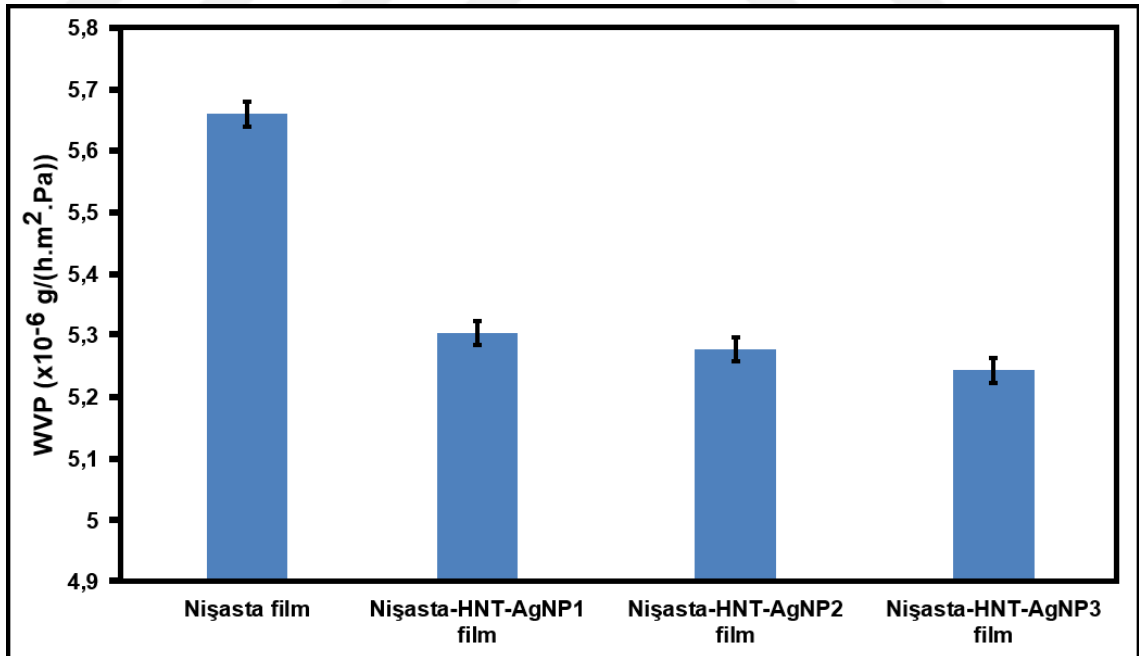
Şekil 4.23. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin permeans grafiği

Şekil 4.23'te görüldüğü üzere Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin permeans değerleri sırasıyla $4,59 \times 10^{-3} \text{ g/(h.m}^2.\text{Pa)}$, $4,48 \times 10^{-3} \text{ g/(h.m}^2.\text{Pa)}$ ve $4,38 \times 10^{-3} \text{ g/(h.m}^2.\text{Pa)}$ olarak saptanmıştır. Nişasta-HNT-AgNP3 filminin permeans değeri Nişasta filminin permeans değeri ile kıyaslandığında Nişasta-HNT-AgNP3 filminin permeans değerinde %6,01'lik bir azalış olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.24. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin WVP grafiği

Şekil 4.24'te görüldüğü gibi Nişasta filminin su buharı permabilite değeri $5,66 \times 10^{-6}$ g/(h.m².Pa) olarak hesaplanmıştır. Nişasta-HNT-%1 CEO, Nişasta-HNT-%5 CEO ve Nişasta-HNT-%10 CEO filmlerinin permabilite değerleri sırasıyla $5,65 \times 10^{-6}$ g/(h.m².Pa), $5,64 \times 10^{-6}$ g/(h.m².Pa) ve $5,63 \times 10^{-6}$ g/(h.m².Pa) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.25. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin WVP grafiği

Nişasta-HNT-AgNP1, Nişasta-HNT-AgNP2 ve Nişasta-HNT-AgNP3 filmleri için su buharı permabilite değerleri sırasıyla $5,31 \times 10^{-6}$ g/(h.m².Pa), $5,28 \times 10^{-6}$ g/(h.m².Pa) ve $5,25 \times 10^{-6}$ g/(h.m².Pa) olarak saptanmıştır (Bkz. Şekil 4.25). Nişasta filminin WVP değeri ile karşılaştırıldığında, Nişasta-HNT-AgNP3 filminin permabilite değerinde %7,24'lük bir azalış görülmüştür.

Nişasta filmi ile karşılaştırıldığında; film matriksi içerisine HNT ve artan miktarlarda CEO ve AgNP ilavesinin yapılması, filmlerin WVTR, permeans ve WVP değerlerinde bir azalmaya neden olmuştur.

Patates nişastası ve HNT kullanılarak biyoplastik film materyali üretilen bir çalışmada, HNT'nin nişasta matriksine ilave edilmesinin filmlerin su buharı geçirgenliğini önemli ölçüde azalttığı görülmüştür. Bu durum, makromolekül yapısındaki gözenekleri dolduran nanokillerin homojen bir şekilde dispersiye olması ile açıklanmıştır (Sadegh-Hassani ve Nafchi 2014).

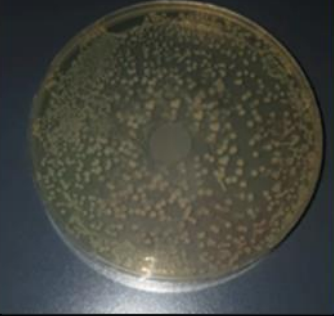
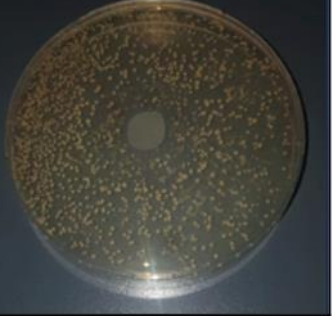
Sánchez-González vd. (2009), tarafından lipid sınıfı bileşikler olan esansiyel yağların, hidrofobik yapıları sebebiyle polimer bazlı filmlerin su buharı geçirgenlik özelliklerini geliştirdiği bildirilmiştir. Yağların hidrofobik yapısından dolayı, lipid içeren filmler nem bariyeri olarak içermeyen filmlere göre daha etkilidir.

Ulyarti vd. (2021), kitosan, nişasta ve karanfil esansiyel yağından oluşan biyoplastik filmler geliştirmişlerdir. Film matriksi içerisindeki karanfil esansiyel yağı konsantrasyonundaki artışla birlikte film materyalinin su buharı permabilitesinde bir azalma tespit edilmiştir. Bu durum, hidrofilik özellik taşıyan film matriksine, hidrofobik özellik gösteren karanfil esansiyel yağının katkılandırılması ile ilişkilendirilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise, kitosan bazlı film matriksine AgNP'lerin dâhil edilmesi, kitosan filminin WVP'sini azaltmıştır (Rhim vd. 2013). Bu durum; su geçirimi oldukça az olan gümüş partiküllerinin, su buharı difüzyonu için gerekli olan materyal içindeki yol uzunluğunu arttırarak permabiliteyi azaltması ile açıklanmıştır AgNP'lerin, kitosan bazlı nanokompozit filmlerin su buharı geçirgenliğini azaltmada sinerjik bir etkiye sahip olduğu, polimer zincirleri arasındaki etkileşimi artıran dolgu etkisi ve zincirlerin moleküler hareketliliğini azaltan polimer matriksindeki serbest hacmin azalması şeklinde iki mekanizmadan kaynaklandığı rapor edilmiştir (Rhim vd. 2013). Bajpai vd. (2010), çinko oksit nanopartikül katkılı kitosan filmler hazırlamışlar ve çinko oksit katkılı kitosan filmlerin su buharı geçirgenliğinin, kitosan filmlere kıyasla önemli ölçüde azaldığını bildirmişlerdir.

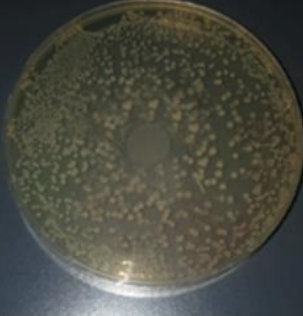
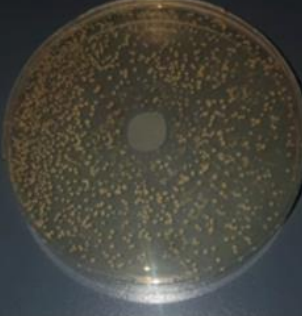
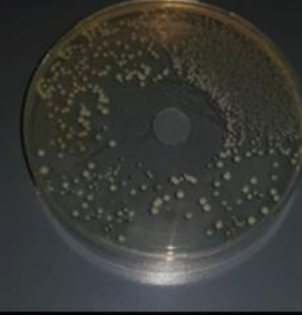
4.9. Biyoplastik Filmlerin Antibakteriyel Test Sonuçları

Farklı konsantrasyonlarda CEO ve AgNP içeren biyoplastik film örneklerinin antibakteriyel aktivite testlerinde elde edilen görüntüler Şekil 4.26'da ve Şekil 4.27'de verilmiştir.

Film örneği	Bakteri	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Nişasta film		
Nişasta-HNT-%1 CEO film		
Nişasta-HNT-%5 CEO film		
Nişasta-HNT-%10 CEO film		

Şekil 4.26. Farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin antibakteriyel test sonuçlarına ait fotoğraflar

Şekil 4.26’da yer alan fotoğraflar incelendiğinde, farklı konsantrasyonlarda CEO içeren Nişasta-HNT-CEO kompozit filmlerin tamamının iki farklı bakteriye (*E. coli*’ye ve *S. aureus*’a) karşı da antibakteriyel etki oluşturduğu açıkça görülmektedir.

Film örneği	Bakteri	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Nişasta film		
Nişasta-HNT-AgNP1 film		
Nişasta-HNT-AgNP2 film		
Nişasta-HNT-AgNP3 film		

Şekil 4.27. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin antibakteriyel test sonuçlarına ait fotoğraflar

Şekil 4.27’de yer alan fotoğraflar incelendiğinde, farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren Nişasta-HNT-AgNP kompozit filmlerin tamamının iki farklı bakteriye (*E. coli*’ye

ve *S. aureus*'a) karşı da antibakteriyel etki oluşturduğu belirgin bir şekilde görülmektedir.

Gerçekleştirilen antibakteriyel test sonuçlarını kantitatif olarak ifade edebilmek amacıyla her bir film örneği için antibakteriyel testler gerçekleştirildikten sonra, oluşan inhibisyon zon çapları ölçülmüştür. Antibakteriyel test ölçümleri gerçekleştirilen tüm biyoplastik film örnekleri için elde edilen ortalama inhibisyon zon çap değerleri Çizelge 4.2'de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Biyoplastik kompozit filmlerin *E. coli* ve *S. aureus* için inhibisyon zon çapları

Film örneği	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
	İnhibisyon zon çapı (mm)	İnhibisyon zon çapı (mm)
Nişasta film	Zon yok	Zon yok
Nişasta-HNT-%1 CEO film	24,7±0.5	25,3±0.5
Nişasta-HNT-%5 CEO film	26,9±0.5	27,3±0.5
Nişasta-HNT-%10 CEO film	28,3±0.5	29,7±0.5
Nişasta-HNT-AgNP1 film	29,3±0.5	30,2±0.5
Nişasta-HNT-AgNP2 film	31,0±0.5	33,3±0.5
Nişasta-HNT-AgNP3 film	37,6±0.5	39,7±0.5

Çizelge 4.2'de yer alan antibakteriyel test sonuçları incelendiğinde, CEO ve AgNP içermeyen biyoplastik film örneklerinin herhangi bir antibakteriyel özelliğe sahip olmadığı görülmektedir. Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP kompozit film örneklerinde artan CEO ve AgNP konsantrasyonu ile birlikte her iki bakteri türü için zon inhibisyon değerlerinde bir artış meydana gelmiştir.

Ayrıca, çalışılan biyoplastik kompozit filmlerde, AgNP'lerin inhibisyon zon çap değerlerindeki artışa etkisi CEO'ya göre daha fazla olup, aktif biyoplastik film örnekleri arasında en fazla antibakteriyel özelliğe sahip filmlerin Nişasta-HNT-AgNP3 kompozit filmler olduğu saptanmıştır.

Gümüş; moleküller üzerinde bulunan kükürt, oksijen veya nitrojen gibi elektron verici gruplara güçlü bir şekilde bağlanarak yüksek antibakteriyel özellik gösterir (Boomi vd. 2013). Ghaffari-Moghaddam ve Eslahi'nin (2014) yaptığı bir çalışmada, düşük gümüş nanopartikül konsantrasyonlarında bakteri hücre duvarı ile etkileşimin az olduğu gözlemlenirken, artan gümüş nanopartikül oranı ile birlikte filmlerin antibakteriyel özelliğinin artmış olduğu saptanmıştır.

Gümüş nanoparçacıkların mikroorganizmalara karşı antibakteriyel aktivitesi, pozitif yüklü gümüş iyonlarının negatif yüklü nükleik asitler ve biyomakromoleküler bileşenlerle (fosfat ve disülfid veya enzimlerin sülfidril grupları) etkileşimi ile ilgilidir ve yapısal değişikliklere, protein denatürasyonuna ve bakteri hücre duvarlarında deformasyona ve hücre parçalanmasına neden olur (Youssef vd. 2015). Bununla birlikte, antibakteriyel aktivite Gram-negatif bakterilerde Gram-pozitif bakterilerden daha fazladır (Li vd. 2010; 2011). Gram-pozitif bakterilerin üç boyutlu kalın peptidoglikan tabakası (~20–80 nm), nanopartiküllerin sitoplazma içine nüfuz etmesini engellediğinden, AgNP'lerin antimikrobiyal etkisi sınırlıdır ve bakteri yüzeyleri ile etkileşim veya yakalanması ile ilgilidir (Salari vd. 2018). Çünkü Gram-negatif bakteriler, AgNP'lerin kolayca nüfuz etmesini kolaylaştıran ince peptidoglikan tabakasından (~7–8 nm) oluşur (Fortunati vd. 2014; Kanmani ve Rhim, 2014).

Esansiyel yağların antibakteriyel etkisi kimyasal bileşenlerine atfedilebilir; bunlar bakteri hücre zarının lipid yapısını bozarak içerisine nüfuz edip yıkımına yol açmaktadır (Turina vd. 2006). Benzer sonuçlar tarçın esansiyel yağı, limon esansiyel yağı ve kekik esansiyel yağı için de gözlemlenmiştir (Fisher ve Phillips 2006; Ojagh vd. 2010; Peng ve Li 2014).

Ojagh vd. (2010), CEO içeren kitosan bazlı biyoplastik filmlerin antibakteriyel test sonuçlarında, CEO konsantrasyonu arttıkça inhibisyon zon çapı değerinin arttığını bildirmişlerdir. CEO'nun antibakteriyel etki göstermesinde en etkin bileşenin sinnamaldehit olduğunu belirtmişlerdir. CEO'nun aktif bileşeni olan sinnamaldehit, CEO'nun %60'ından fazlasını oluşturmaktadır (Matan vd. 2006). Sinnamaldehitin, amilaz ve proteaz üretimini engellemesi sonucu bakterilerin çoğalmasını engellediği tespit edilmiştir (Thoroski vd. 1989).

Karanfil esansiyel yağının nişasta ve kitosan matriksine dahil edildiği başka bir çalışmada, karanfil esansiyel yağının *S. aureus*'a karşı daha etkin bir antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Ulyarti vd. 2021). Bu durum, karanfil esansiyel yağı içerisinde aktif bileşen olarak öjenolün baskın olması ile ilişkilendirilmiştir (Ulyarti vd. 2021).

5. SONUÇLAR

Gıda paketlenme endüstrisinde kullanılabilme potansiyeli olan antibakteriyel özelliğe sahip meşe ağacı palamudu nişastasız bazlı biyoplastik kompozit filmler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

Biyoplastik filmlerin morfolojik analizi sonucunda; film matriksi içerisinde CEO ve AgNP miktarlarındaki artış ile beraber Nişasta HNT-CEO ve Nişasta HNT-AgNP filmlerde pürüzsüzlüğün arttığı gözlemlenmiştir.

Biyoplastik filmlerin opasite ölçüm sonuçları, %3 oranında HNT katkısının Nişasta filminin opasite değerinde bir artışa neden olduğunu göstermiştir. Nişasta-HNT-AgNP filmlerinin Nişasta-HNT-CEO filmlerine kıyasla daha düşük opasite değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Nişasta filmin opasite değeri ile karşılaştırıldığında, Nişasta-HNT-%10 CEO filmin opasite değerinde %104,47'lik bir artış gözlemlenirken, Nişasta-HNT-AgNP3 filmin opasite değerinde ise %48,60'lık bir artış saptanmıştır.

Biyoplastik filmlerin renk ölçümleri sonucunda; Nişasta-HNT-CEO filmlerde CEO konsantrasyonu arttıkça L ve ΔE değerlerinin azaldığı, Nişasta-HNT-AgNP filmlerde ise AgNP konsantrasyonu arttıkça L ve ΔE değerlerinin arttığı görülmüştür.

Nişasta-HNT-CEO içeren filmlerde CEO konsantrasyonu arttıkça filmlerin su temas açısı değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Nişasta-HNT-AgNP film örneklerinde de benzer şekilde AgNP konsantrasyonu arttıkça filmlerin su temas açısı değerlerinde bir artış saptanmıştır. Nişasta film ile Nişasta-HNT-%10 CEO filminin su temas açısı değerleri arasında %40,54'lük bir artış olurken, Nişasta film ile Nişasta-HNT-AgNP3 filmlerinin su temas açısı değerleri arasında %91,89'luk bir artış gerçekleşmiştir. En yüksek su temas açısı değeri, Nişasta-HNT-AgNP3 filminde 71° olarak ölçülmüştür.

Biyoplastik filmlerin mekaniksel özellik ölçümleri sonucunda; film matriksi içerisine; HNT ilavesi kompozit filmlerinin kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinde belirgin bir artışa, kopma gerinimi değerlerinde ise azalışa neden olmuştur. AgNP ilave edildiğinde de benzer bir etki gözlenmiş olmakla beraber, HNT'nin etkisinin daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Film matriksi içerisine CEO ilavesi, nişasta filminin kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinde belirgin bir azalmanın ve maksimum kopma gerinimi değerinde ise artışın gerçekleşmesine yol açmıştır.

Biyoplastik filmlerin termal davranışlarının incelenmesi sonucunda; Nişasta film matriksi içerisine HNT ilavesi ile bozunma sıcaklığının 206°C'den 219°C'ye yükseldiği ve termal kararlılığın arttığı tespit edilmiştir. CEO ilavesi ile bozunma sıcaklığının 206°C'den 194°'ye düşmesi ile termal kararlılığın azaldığı saptanmıştır. Nişasta film matriksi içerisine AgNP ilave edildiğinde ise bozunma sıcaklığının 206°C'den 213°C'ye çıkması ile termal kararlılığın arttığı belirlenmiştir.

Nişasta film ile karşılaştırıldığında, film matriksi içerisinde CEO ve AgNP konsantrasyonu arttıkça Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP filmlerinin WVTR, permeans ve WVP değerlerinde bir miktar azalma saptanmıştır. Nişasta filmin WVTR değeri ile karşılaştırıldığında, Nişasta-HNT-AgNP3 filminin WVTR değerinde %7,43'lük bir azalış gözlemlenirken, Nişasta-HNT-%10 CEO filminde bu azalış %4,61 olarak

saptanmıştır. Nişasta filminin permeans değerine göre, Nişasta-HNT-AgNP3 filminin permeans değerinde, %6,01'lik bir azalış görülürken, Nişasta-HNT-%10 CEO filminin permeans değerinde %4,51'lik bir azalış meydana gelmiştir. Nişasta-HNT-AgNP3 filminin WVP değerinde, Nişasta filmin WVP değerine kıyasla %7,24'lük bir azalış saptanmıştır.

Biyoplastik filmlerin antibakteriyel özelliklerinin test edilmesi sonucunda, farklı konsantrasyonlarda CEO ve AgNP içeren biyoplastik kompozit filmlerin tamamının iki farklı bakteriye (*E. coli*'ye ve *S. aureus*'a) karşı da antibakteriyel etki oluşturduğu görülmüştür. Nişasta-HNT-CEO ve Nişasta-HNT-AgNP kompozit film örneklerinde artan CEO ve AgNP konsantrasyonu ile birlikte her iki bakteri türü için zon inhibisyon değerlerinde en az 0,5 mm'lik bir artış oluşmuştur. Ayrıca, biyoplastik kompozit filmlerde AgNP konsantrasyonunun zon inhibisyon değerindeki artışa etkisi CEO'ya göre daha büyük olmuştur. En yüksek antibakteriyel özelliğe sahip filmlerin, 37,6 mm ile 39,7 mm'lik zon inhibisyon değerleriyle, Nişasta-HNT-AgNP3 kompozit filmler olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Abdollahi, M., Rezaei, M. and Farzi, G. 2012. Improvement of active chitosan film properties with rosemary essential oil for food packaging. *International Journal of Food Science and Technology*, 47(4), 847-853.
- Abdullah, Z. W. and Dong, Y. 2018. Preparation and characterisation of poly (vinyl) alcohol (PVA)/starch (ST)/halloysite nanotube (HNT) nanocomposite films as renewable materials. *Journal of Materials Science*, 53(5), 3455-3469.
- Abdullayev, E., Price, R., Shchukin, D. and Lvov, Y. 2009. Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1(7), 1437-1443.
- Aguilar-González, A. E., Palou, E. and López-Malo, A. 2015. Antifungal activity of essential oils of clove (*Syzygium aromaticum*) and/or mustard (*Brassica nigra*) in vapor phase against gray mold (*Botrytis cinerea*) in strawberries. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 32, 181-185.
- Alp, E. 2021. Preparation and Characterization of Starch Nanoparticles for Delivery of Histone Deacetylase Inhibitor CG-1521 in Breast Cancer Treatment. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 85 s.
- Alvarez-Chavez, C. R., Edwards, S., Moure-Eraso, R. and Geiser, K. 2012. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. *Journal of Cleaner Production*, 23(1), 47-56.
- Alves, V.D., Rocío Castelló, R., Ferreira, A.R., Costa N., Fonseca, I.M. and Coelho, I.M. 2011. Barrier Properties of Carrageenan/Pectin Biodegradable Composite Films, 11th International Congress on Engineering and Food (ICEF11), *Procedia Food Science*, 1, 240-245.
- American Society for Testing and Materials (ASTM) E 96. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of materials, 785-792.
- Arikan, E. B. and Ozsoy, H. D. 2015. A review: investigation of bioplastics. *Journal of Civil Engineering and Architecture*, 9(2), 188-192.
- Arrieta, M. P., López, J., Hernández, A. and Rayón, E. 2014. Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*, 50, 255-270.
- Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C. G., Ogawa, H. and Kawasaki, N. 1998. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, 36(2-3), 89-104.
- Atares, L., Bonilla, J. and Chiralt, A. 2010. Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, 100(4), 678-687.
- Augado, J. and Serrano, D. 1999. Feedstock Recycling of Plastic Wastes. Royal Society of Chemistry Yayinevi. Cambridge, 111 s.
- Avella, M., Bonadies, E., Martuscelli, E. and Rimedio, R. 2001. European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation. *Polymer Testing*, 20(5), 517-521.

- Averous, L. and Boquillon, N. 2004. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 111-122.
- Averous, L. and Pollet, E. 2012. Biodegradable polymers. *Environmental silicate nano-biocomposites*, 13-39.
- Azapagic, A., Emsley, A. and Hamerton, I. 2003. John Wiley and Sons Yayınevi. *Polymers: the environment and sustainable development*. Chichester, 232 s.
- Bajpai, S. K., Chand, N. and Chaurasia, V. 2010. Investigation of water vapor permeability and antimicrobial property of zinc oxide nanoparticles-loaded chitosan-based edible film. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(2), 674-683.
- Bakker, J., Bridle, P. and Timberlake, C.F. 1986. Tristimulus measurements (CIELAB 79) of pertwine colour. *Vitis*, 25, 67-78.
- Benavides, S., Villalobos-Carvajal, R. and Reyes, J.E. 2012. Physical, mechanical and antibacterial properties of alginate film: Effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration. *Journal of Food Engineering*, 110(2), 232-239.
- Beykaya, M. ve Çağlar, A. 2016. Bitkisel özütler kullanılarak gümüş-nanopartikül (AgNP) sentezlenmesi ve antimikrobiyal etkinlikleri üzerine bir araştırma. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(3), 631-641.
- Bhagabati, P., Chaki, T.K. and Khastgir, D. 2015. One-step in situ modification of halloysite nanotubes: augmentation in polymer-filler interface adhesion in nanocomposites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(26), 6698-6712.
- Boomi, P., Prabu, H. G. and Mathiyarasu, J. 2013. Synthesis and characterization of polyaniline/Ag–Pt nanocomposite for improved antibacterial activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 103, 9-14.
- Cao, N., Fu, Y. and He, J. 2007. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*, 21(7), 1153-1162.
- Chang, P. R., Jian, R., Zheng, P., Yu, J. and Ma, X. 2010. Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydrate Polymers*, 79(2), 301-305.
- Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Zhang, J. and Frost, R. L. 2010. Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite–potassium acetate intercalation compound. *Thermochimica Acta*, 511(1-2), 124-128.
- Chiou, B.S., Yee, E., Glenn, G.M. and Orts, W.J. 2005. Rheology of starch-clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 59(4), 467-475.
- Coles, R., McDowell, D. and Kirwan, M. J. 2003. Food packaging technology (Vol. 5). CRC press. Oxford, 346 s.
- Danyliuk, N., Tomaszewska, J. and Tatarchuk, T. 2020. Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113077.
- Dash, K. K., Ali, N. A., Das, D. and Mohanta, D. 2019. Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin based-edible films with nano-titania

- inclusions for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 449-458.
- Dashipoura, A., Razavilar, V, Hosseini, H., Shojaee-Aliabadi, S., Germand, J.B., Ghanati, K., Khakpour, M. and Khaksar, R. 2015. Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing Zataria multiflora essential oil, *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 606-613.
- De Carvalho, A.J.F., Curvelo, A.A.S. and Agnelli, J.A.M. 2001. A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin, *Carbohydrate Polymers*, 45, 189-194.
- De Dicastillo, C. L., Bustos, F., Guarda, A. and Galotto, M. J. 2016. Cross-linked methyl cellulose films with murta fruit extract for antioxidant and antimicrobial active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 60, 335-344.
- De Moura, M. R., Mattoso, L. H. and Zucolotto, V. 2012. Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. *Journal of Food Engineering*, 109(3), 520-524.
- Di Franco, C.R., Cyras, V.P., Busalmen, J.P., Ruseckaite, R.A. and Vazquez, A. 2004. Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 95-103.
- Donsi, F., Annunziata, M., Sessa, M. and Ferrari, G. 2011. Nanoencapsulation of essential oils to enhance their antimicrobial activity in foods. *LWT-Food Science and Technology*, 44(9), 1908-1914.
- Dufresne, A., Dupeyre, D. and Vignon, M. R. 2000. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(14), 2080-2092.
- Duman, O., Diker, C. Ö. and Tunç, S. 2021. Development of highly hydrophobic and superoleophilic fluoro organothiol-coated carbonized melamine sponge/rGO composite absorbent material for the efficient and selective absorption of oily substances from aqueous environments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105093.
- Duncan, T. V. 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1), 1-24.
- Dutta, P. K., Tripathi, S., Mehrotra, G. K. and Dutta, J. 2009. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry*, 114(4), 1173-1182.
- EB European Bioplastics. 2022. Material coordinate system of bioplastics. <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> [Son erişim tarihi: 20.12.2022].
- Echeverria, I., Eisenberg, P. and Mauri, A.N. 2014. Nanocomposite films based on soy proteins and montmorillonite processed by casting, *Journal of Membrane Science*, 449, 15-26.
- El-Asbahani, A., Miladi, K., Badri, W., Sala, M., Addi, E. A., Casabianca, H., Mousadik, A. E., Hartmann, D., Jilale, A., Renaud, F. N. R. and Elaissari, A. 2015. Essential

- oils: From extraction to encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, 483(1-2), 220-243.
- Eroğlu, H., Aktan, M. and Akkaya, G. 2011. Artificial neural network (ANN) modeling and analysis of radioactive gallium-67 adsorption from aqueous solution with waste acorns of *Quercus ithaburensis*, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, 1910-1917.
- Fabunmi, O. O., Tabil, L. G., Chang, P. R. and Panigrahi, S. 2006. Developing biodegradable plastics from starch. In *ASABE/CSBE North Central Intersectional Meeting* (p. 1). American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- Fejer, I., Kata, M., Erős, I. and Dékány, I. 2002. Interaction of monovalent cationic drugs with montmorillonite. *Colloid and Polymer Science*, 280, 372-379.
- Felix, M., Perez-Puyara, V., Romero, A. and Guerrero, A. 2017. Development of protein-based bioplastics modified with different additives. *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 45430.
- Ferreira, R. R., Souza, A. G., Quispe, Y. M. and Rosa, D. S. 2021. Essential oils loaded-chitosan nanocapsules incorporation in biodegradable starch films: A strategy to improve fruits shelf life. *International Journal of Biological Macromolecules*, 188, 628-638.
- Fisher, K. and Phillips, C. A. 2006. The effect of lemon, orange and bergamot essential oils and their components on the survival of *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli* O157, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus* and *Staphylococcus aureus* in vitro and in food systems. *Journal of Applied Microbiology*, 101(6), 1232-1240.
- Fortunati, E., Rinaldi, S., Peltzer, M., Bloise, N., Visai, L., Armentano, I., Jiménez, A., Latterini, L. and Kenny, J.M. 2014. Nano-biocomposite films with modified cellulose nanocrystals and synthesized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 101, 1122-1133.
- Gadhav, R. V., Das, A., Mahanwar, P. A. and Gadekar, P. T. 2018. Starch based bioplastics: The Future of Sustainable Packaging. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 8, 21-33.
- Gao, W., Dong, H., Hou, H. and Zhang, H. 2012. Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch-clay nanocomposites by film blowing. *Carbohydrate Polymers*, 88(1), 321-328.
- Geyer, R., Jambeck, J. R. and Law, K. L. 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782.
- Ghaffari-Moghaddam, M. and Eslahi, H. 2014. Synthesis, characterization and antibacterial properties of a novel nanocomposite based on polyaniline/polyvinyl alcohol/Ag. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(5), 846-855.
- Gilbert, J., Ricci, M. and Tang, J. 2015. Biodegradable Plastics. An Overview of the Compostability of Biodegradable Plastics and its Implications for the Collection and Treatment of Organic Wastes. *International Solid Waste Association*. 1-34.
- Gimenez, B., Gómez-Estaca, J., Alemán, A., Gómez-Guillén, M. C. and Montero, M. P. (2009). Physico-chemical and film forming properties of giant squid (*Dosidicus gigas*) gelatin. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 585-592.

- Goda, E. S., Gab-Allah, M. A., Singu, B. S. and Yoon, K. R. 2019. Halloysite nanotubes based electrochemical sensors: A review. *Microchemical Journal*, 147, 1083-1096.
- Goda, E. S., Yoon, K. R., El-sayed, S. H. and Hong, S. E. 2018. Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review. *Thermochimica Acta*, 669, 173-184.
- Gomes, T. A., Elias, W. P., Scaletsky, I. C., Guth, B. E., Rodrigues, J. F., Piazza, R. M., Ferreira, L. C. S. and Martinez, M. B. 2016. Diarrheagenic *escherichia coli*. *Brazilian Journal of Microbiology*, 47, 3-30.
- Gorrasi, G., Attanasio, G., Izzo, L. and Sorrentino, A. 2017. Controlled release mechanisms of sodium benzoate from a biodegradable polymer and halloysite nanotube composite. *Polymer International*, 66(5), 690-698.
- Graf, C., Vossen, D. L., Imhof, A. and van Blaaderen, A. 2003. A general method to coat colloidal particles with silica. *Langmuir*, 19(17), 6693-6700.
- Guo, B., Zou, Q., Lei, Y., Du, M., Liu, M. and Jia, D. 2009. Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 484(1-2), 48-56.
- Guimaraes, J.L., Wypych, F., Saul, C.K., Ramos, L.P. and Satyanarayana, K.G. 2010. Studies of the processing & characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. *Carbohydrate Polymers*, 80, 130-138.
- Gülçin, İ., Elmastaş, M. and Aboul-Enein, H. Y. 2012. Antioxidant activity of clove oil—A powerful antioxidant source. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 489-499.
- Hadidi, M., Pouramin, S., Adinepour, F., Haghani, S. and Jafari, S. M. 2020. Chitosan nanoparticles loaded with clove essential oil: Characterization, antioxidant and antibacterial activities. *Carbohydrate Polymers*, 236, 116075.
- Haghighi, H., Biard, S., Bigi, F., De Leo, R., Bedin, E., Pfeifer, F., Siesler, H. W., Licciardello, F. and Pulvirenti, A. 2019. Comprehensive characterization of active chitosan-gelatin blend films enriched with different essential oils. *Food Hydrocolloids*, 95, 33-42.
- Ham-Pichavant, F., Sèbe, G., Pardon, P. and Coma, V. 2005. Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications. *Carbohydrate Polymers*, 61(3), 259-265.
- Han, J. H. 2005. Antimicrobial packaging systems. In *Innovations in food packaging*. Academic Press, pp. 80-107.
- Han Y.Y., Yu, M. and Wang, L.J. 2017. Physical and antimicrobial properties of sodium alginate/carboxymethyl cellulose films incorporated with cinnamon essential oil. *Food Packaging and Shelf Life*, 15, 35-42.
- Haro-González, J. N., Castillo-Herrera, G. A., Martínez-Velázquez, M. and Espinosa-Andrews, H. 2021. Clove essential oil (*Syzygium aromaticum* L. Myrtaceae): Extraction, chemical composition, food applications, and essential bioactivity for human health. *Molecules*, 26(21), 6387.
- He, Y., Kong, W., Wang, W., Liu, T., Liu, Y., Gong, Q. and Gao, J. 2012. Modified

- natural halloysite/potato starch composite films. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2706-2711.
- Holley, R.A. and Patel, D. 2005. Improvement in shelf-life and safety of perishable foods by plant essential oils and smoke antimicrobials. *Food Microbiology*, 22(4), 273-292.
- Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M. and Farahmandghavi, F. 2015. Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 44, 172-182.
- Jafari, H., Pirouzifard, M., Khaledabad, M.A. and Almasi, H. 2016. Effect of chitin nanofiber on the morphological and physical properties of chitosan/silver nanoparticle bionanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 461-466.
- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R. and Law, K. L. 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768-771.
- Jeon, I. Y. and Baek, J. B. 2010. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. *Materials*, 3(6), 3654-3674.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D. and Delvaux, B. 2005. Halloysite clay minerals-a review. *Clay Minerals*, 40, 383-426.
- Kanmani, P. and Rhim, J. W. 2014. Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay. *Food Hydrocolloids*, 35, 644-652.
- Keller, L., Decker, C., Zahouily, K., Benfarhi, S., Le Meins, J. M. and Miehle-Brendle, J. 2004. Synthesis of polymer nanocomposites by UV-curing of organoclay-acrylic resins. *Polymer*, 45(22), 7437-7447.
- Kıyga, O. 2022. Biyoplastiklerin Dünyada ve Türkiye'de Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 13 s.
- Kim, D., Jeon, K., Lee, Y., Seo, J., Seo, K., Han, H. and Khan, S. 2012. Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite films based on surface modified ZnO. *Progress in Organic Coatings*, 74(3), 435-442.
- Kumar, S., Shukla, A., Baul, P. P., Mitra, A. and Halder, D. 2018. Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 16, 178-184.
- Lagarón, J. M., Ocio, M. J. and López-Rubio, A. 2011. Antimicrobial packaging polymers. A general introduction. *Antimicrobial Polymers*, 1-22.
- Le, V. 2020. Bio-plastics production from starch. Centria University of Applied Sciences Thesis.
- Lenz, R. W. and Marchessault, R. H. 2005. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules*, 6(1), 1-8.
- Li, W. R., Xie, X. B., Shi, Q. S., Zeng, H. Y., Ou-Yang, Y. S. and Chen, Y. B. 2010. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), 1115-1122.

- Li, W. R., Xie, X. B., Shi, Q. S., Duan, S. S., Ouyang, Y. S. and Chen, Y. B. 2011. Antibacterial effect of silver nanoparticles on *Staphylococcus aureus*. *Biometals*, 24(1), 135-141.
- Liu, M., Jia, Z., Jia, D. and Zhou, C. 2014. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in Polymer Science*, 39(8), 1498-1525.
- Lörcks, J. 1998. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3), 245-249.
- MacLeod, M., Arp, H. P. H., Tekman, M. B. and Jahnke, A. 2021. The global threat from plastic pollution. *Science*, 373(6550), 61-65.
- Maiti, S. and Jana, T. 2005. Biodegradable Polymers Polymer Recycle and Waste Management. Anusandhan Prakashan Yayinevi. Midnapore, 250 s.
- Maran, J.P., Sivakumar, V., Sridhar, R. and Immanuel V.P. 2013. Development of model for mechanical properties of tapioca starch based edible films. *Industrial Crops and Products*, 42, 159-168.
- Marichelvam, M. K., Jawaid, M. and Asim, M. 2019. Corn and rice starch-based bioplastics as alternative packaging materials. *Fibers*, 7(4), 32.
- Marsh, K. and Bugusu, B. 2007. Food packaging-roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, 72(3), 39-55.
- Martinez-Camacho, A., Cortez-Rocha, M., Ezquerra-Brauer, J., Graciano Verdugo, A., Rodriguez-Félix, F., Castillo-Ortega, M., Yépiz Gómez, M. and Plascencia-Jatomea, M. 2010. Chitosan Composite Films: Thermal, Structural, Mechanical and Antifungal Properties, *Carbohydrate Polymers*, 82, 305-315.
- Matan, N., Rimkeeree, H., Mawson, A. J., Chompreeda, P., Haruthaithanasan, V. and Parker, M. 2006. Antimicrobial activity of cinnamon and clove oils under modified atmosphere conditions. *International Journal of Food Microbiology*, 107(2), 180-185.
- McGillicuddy, E., Murray, I., Kavanagh, S., Morrison, L., Fogarty, A., Cormican, M., Dockery, P., Prendergast, M., Rowan, N. and Morris, D. 2017. Silver nanoparticles in the environment: Sources, detection and ecotoxicology. *Science of the Total Environment*, 575, 231-246.
- Minolta, K. 2007. Precise color communication. Konica Minolta Photo Sensing Inc., Japan.
- Mishra, R. S., Mishra, A. K. and Raju, K. V. S. N. 2009. Synthesis and property study of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate/ZnO hybrid coatings. *European Polymer Journal*, 45(3), 960-966.
- Mose, B.R. and Maranga, S.M. 2011. A review on starch based nanocomposites for bioplastic materials. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 1, 239-245.
- Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Gardrat, C., Rezaei, M. R., Hashemi, M., Le Coz, C. and Coma, V. 2017. Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. *Food Hydrocolloids*, 70, 36-45.

- Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H. and Hosseini, S. M. H. 2010. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry*, 122(1), 161-166.
- Önder, S., Günal, Ç. ve Dinçel, A. S. 2020. Plastikleri Attığımızda Ne Oluyor? Mikroplastikler. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 3(4), 181-186.
- Özcan, T. 2007. Characterization of Turkish Quercus L. taxa based on fatty acid compositions of the acorn. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 653-662.
- Paul, D. R. and Robeson, L. M. 2008. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187-3204.
- Peng, Y. and Li, Y. 2014. Combined effects of two kinds of essential oils on physical, mechanical and structural properties of chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 36, 287-293.
- Perumal, A. B., Sellamuthu, P. S., Nambiar, R. B. and Sadiku, E. R. 2018. Development of polyvinyl alcohol/chitosan bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals isolated from rice straw. *Applied Surface Science*, 449, 591-602.
- Petchwattana, N. and Naknaen, P. 2015. Utilization of thymol as an antimicrobial agent for biodegradable poly (butylene succinate). *Materials Chemistry and Physics*, 163, 369-375.
- Pinto, L., Bonifacio, M. A., De Giglio, E., Santovito, E., Cometa, S., Bevilacqua, A. and Baruzzi, F. 2021. Biopolymer hybrid materials: Development, characterization, and food packaging applications. *Food packaging and shelf life*, 28, 100676.
- Pirhaji, J. Z., Moeinpour, F., Dehabadi, A. M. and Ardakani, S. A. Y. 2020. Synthesis and characterization of halloysite/graphene quantum dots magnetic nanocomposite as a new adsorbent for Pb (II) removal from water. *Journal of Molecular Liquids*, 300, 112345.
- Polat, S. ve Fenercioğlu, H. 2014. Gıda ambalajlamasında nanoteknoloji uygulamaları: İnorganik nanopartiküllerin kullanımı. *Gıda*, 39(3), 187-194.
- Premraj, R. and Doble, M. 2005. Biodegradation of polymers. *Indian Journal of Biotechnology*, 4(2), 186-193.
- Quintavalla, S. and Vicini, L. 2002. Antimicrobial food packaging in meat industry. *Meat Science*, 62(3), 373-380.
- Qureshi, M. S., Oasmaa, A., Pihkola, H., Deviatkin, I., Tenhunen, A., Mannila, J., Minkkinen, H., Pohjakallio, M. and Laine-Ylijoki, J. 2020. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 152, 104804.
- Raquez, J. M., Nabar, Y., Narayan, R. and Dubois, P. 2011. Preparation and characterization of maleated thermoplastic starch-based nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(1), 639-647.
- Rawtani, D. and Agrawal Y. K. 2012. Multifarious applications of halloysite nanotubes: A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 30, 282-295.
- Ren, J., Dang, K. M., Pollet, E. and Avérous, L. 2018. Preparation and characterization

- of thermoplastic potato starch/halloysite nano-biocomposites: effect of plasticizer nature and nanoclay content. *Polymers*, 10(8), 808.
- Rhim, J. W., Lee, S. B. and Hong, S. I. 2011. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite films: the effect of clay type. *Journal of Food Science*, 76(3), N40-N48.
- Rhim, J. W., Park, H. M. and Ha, C. S. 2013. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in polymer science*, 38(10-11), 1629-1652.
- Rhim, J. W., Wang, L. F. and Hong, S. I. 2013. Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. *Food Hydrocolloids*, 33(2), 327-335.
- Rico, D., Martin-Diana, A. B., Barry-Ryan, C., Frias, J. M., Henehan, G. T. and Barat, J. M. 2008. Use of Neutral Electrolysed Water (EW) For Quality Maintenance and Shelf-Life Extension of Minimally Processed Lettuce, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9, 37-48.
- Ritchie, H. and Roser, M. 2018. "Plastic Pollution", Our World in Data. <https://ourworldindata.org/plastic-pollution> [Son erişim tarihi: 20.12.2022].
- Rooj, S., Das, A., Thakur, V., Mahaling R.N., Bhowmick A. K. and Heinrich G. 2010. Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes. *Materials and Design*, 31, 2151-2156.
- Rouger, J. and Mutje, P. 1984. Correlation between the cellulose fibers beating and the fixation of a soluble cationic polymer. *British Polymer Journal*, 16(2), 83-86.
- Roy, S., Shankar, S. and Rhim, J.W., 2019. Melanin-mediated synthesis of silver nanoparticle and its use for the preparation of carrageenan-based antibacterial films. *Food Hydrocolloids*, 88, 237-246.
- Rubilar, J. F., Cruz, R. M., Silva, H. D., Vicente, A. A., Khmelinskii, I. and Vieira, M. C. 2013. Physico-mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract. *Journal of Food Engineering*, 115(4), 466-474.
- Sadegh-Hassani, F. and Nafchi, A. M. 2014. Preparation and characterization of bionanocomposite films based on potato starch/halloysite nanoclay. *International Journal of Biological Macromolecules*, 67, 458-462.
- Sahraee, S., Milani, J. M., Ghanbarzadeh, B. and Hamishehkar, H. 2017. Physicochemical and antifungal properties of bio-nanocomposite film based on gelatin-chitin nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 97, 373-381.
- Salari, M., Khiabani, M.S., Mokarram, R.R., Ghanbarzadeh, B. and Kafil, H.S. 2018. Development and evaluation of chitosan based active nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 84, 414-423.
- Sánchez-González, L., Vargas, M., Gonzalez-Martínez, C., Chiralt, A. and Cháfer, M. 2009. Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2102-2109.
- Schmitt, H., Prashantha, K., Soulestin, J., Lacrampe, M. F. and Krawczak, P. 2012.

- Preparation and properties of novel melt-blended halloysite nanotubes/wheat starch nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 89(3), 920-927.
- Shamsuddin, I. M., Jafar, J. A., Shawai, A. S. A., Yusuf, S., Lateefah, M. and Aminu, I. 2017. Bioplastics as better alternative to petroplastics and their role in national sustainability: a review. *Advances in Bioscience and Bioengineering* 5(4), 63.
- Shankar, S., and Rhim, J. W. 2015. Amino acid mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial agar/silver nanoparticles composite films. *Carbohydrate Polymers*, 130, 353-363.
- Shiratsuchi, H., Chang, S.N., Wei, A., El-Ghorab, A.H. and Shibamoto, T. 2012. Biological activities of lowmolecular weight compounds found in foods and plants. *Journal of Food and Drug Analysis*, 20, 359-365.
- Singh, R.P., Pandey, J.K., Rutot, D., Degee, P.H. and Dubois, P.H. 2003. Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer. *Carbohydrate Research*, 338, 1759-1769.
- Siracusa, V. 2012. Food packaging permeability behaviour: A report. *International Journal of Polymer Science*, 2012.
- Soykeabkaew, N., Supaphol, P. and Rujiravanit, R. 2004. Preparation and characterization of jute-and flax-reinforced starch-based composite foams. *Carbohydrate Polymers*, 58(1), 53-63.
- Söğüt, E. ve Seydim, A. C. 2017. Biyobazlı nanokompozitler ve gıda ambalajlamadaki uygulamaları. *Gıda*, 42(6), 821-833.
- Statista 2021. 2021 yılı Avrupa'da plastiklerin sektöre göre dağılımı. <https://www.statista.com/statistics/869554/plastics-converter-demand-european-union/> [Son erişim tarihi: 27.12.2022].
- Stuart, B. H. 2008. Polymer analysis. John Wiley & Sons Yayınevi. Avustralya, 28 s.
- Sultan, N. F. K. and Johari, W. L. W. 2017. The development of banana peel/corn starch bioplastic film: A preliminary study. *Bioremediation Science and Technology Research*, 5(1), 12-17.
- Sun, L., Sun, J., Chen, L., Niu, P., Yang, X. and Guo, Y. 2017. Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. *Carbohydrate Polymers*, 163, 81-91.
- Şengezer, E. ve Güngör, T. 2008. Esansiyel yağlar ve hayvanlar üzerindeki etkileri (derleme). *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 48(2), 101-110.
- Tarhan, İ. 2021. A robust method for simultaneous quantification of eugenol, eugenyl acetate, and β -caryophyllene in clove essential oil by vibrational spectroscopy. *Phytochemistry*, 191, 112928.
- Tharanathan, R. N. 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14(3), 71-78.
- Thoroski, J., Blank, G. and Biliaderis, C. 1989. Eugenol induced inhibition of extracellular enzyme production by *Bacillus subtilis*. *Journal of Food Protection*,

52(6), 399-403.

- Tunç, S. ve Duman, O. 2011. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. *LWT-Food Science and Technology*, 44, 465-472.
- Turina, A. D. V., Nolan, M. V., Zygodlo, J. A. and Perillo, M. A. 2006. Natural terpenes: self-assembly and membrane partitioning. *Biophysical Chemistry*, 122(2), 101-113.
- Ulyarti, U., Lavlinesia, L., Surhaini, S., Siregar, N., Tomara, A., Lisani, L. and Nazarudin, N. 2021. Development of Yam-Starch-Based Bioplastics with the Addition of Chitosan and Clove Oil. *Makara Journal of Science*, 25(2), 5.
- Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., Fries, E., Grosbois, C., Klasmeier, J., Marti, T., Rodriguez-Mozaz, S., Urbatzka, R., Vethaak, A. D., Winther-Nielsen, M. and Reifferscheid, G. 2014. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe*, 26(1), 1-9.
- Wang, S.F., Chen, L. and Tong, Y.J. 2006. Structure-property relationship in chitosan-based biopolymer/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 44(1), 686-696.
- Wang, W., Zhang, H., Jia, R., Dai, Y., Dong, H., Hou, H. and Guo, Q. 2018. High performance extrusion blown starch/polyvinyl alcohol/clay nanocomposite films. *Food Hydrocolloids*, 79, 534-543.
- Wilhelm, H.M., Sierakowski, M.R., Souza, G.P. and Wypych, F. 2003. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, 52(2), 101-110.
- Wikipedia, 2022. Acorn, https://en.wikipedia.org/wiki/Acorn#cite_note-17 [Son erişim tarihi: 28.12.2022].
- Wittaya, T. 2009. Microcomposites of rice starch film reinforced with microcrystalline cellulose from palm pressed fiber. *International Food Research Journal*, 16, 493-500.
- Yah, W.O., Xu, H., Soejima, H., Ma, W., Lvov, Y. and Takahara, A. 2012. Biomimetic dopamine derivative for selective polymer modification of halloysite nanotube lumen. *Journal of the American Chemical Society*, 134(29), 12134-12137.
- Ying J. C. 2014, Bioplastics and their role in achieving global sustainability. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6 (1), 226-231.
- Youssef, A. M., Abou-Yousef, H., El-Sayed, S. M. and Kamel, S. 2015. Mechanical and antibacterial properties of novel high performance chitosan/nanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 76, 25-32.
- Zhang, C., Hu, Z. and Deng, B. 2016. Silver nanoparticles in aquatic environments: Physiochemical behavior and antimicrobial mechanisms. *Water Research*, 88, 403-427.
- Zheng, Y., Yanful, E. K. and Bassi, A. S. 2005. A review of plastic waste biodegradation. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25(4), 243-250.
- Zia, F., Zia, K. M., Zuber, M., Kamal, S. and Aslam, N. 2015. Starch based polyurethanes:

A critical review updating recent literature. *Carbohydrate Polymers*, 134, 784-798.

Zuraida, A., Yusliza, Y., Anuar, H. and Muhaimin, R. M. K. 2012. The effect of water and citric acid on sago starch bio-plastics. *International Food Research Journal*, 19(2), 715-719.



ÖZGEÇMİŞ

SELİN SAĞDIÇ

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2018 – 2023	Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2014-2018	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya

MESLEKİ GÖREVLER

Kimya Öğretmeni	Özel İstek Antalya Lara Fen Lisesi
2019-Devam Ediyor	

ESERLER

Projeler

- Proje Adı: Meşe Ağacı Palamudu Nişastası Bazlı Antibakteriyel Özelliğe Sahip Biyoplastik Nişasta/Halloysit Nanotüp/Karanfil Esansiyel Yağı ve Biyoplastik Nişasta/Halloysit Nanotüp/Gümüş Nanopartikül Kompozit Materyallerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yürütücü: Prof. Dr. Sibel TUNÇ, Araştırmacı: Selin SAĞDIÇ. Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinasyon Birimi, 2020-2023.
- Proje Adı: Meşe Ağacı Palamudu Nişastası Bazlı Yeni Fonksiyonel Biyoplastik Kompozit Filmler. Yürütücü: Prof. Dr. Sibel TUNÇ, Araştırmacı: Prof. Dr. Osman DUMAN, Selin SAĞDIÇ, Şerife ÇELİK. Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinasyon Birimi, 2020-2022.