

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**pH'A DUYARLI AKILLI MEŞE AĞACI PALAMUDU
NİŞASTASI/HALLOYSİT NANOTÜP/KUERSETİN KOMPOZİT FİLMLEİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Şerife ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**pH'A DUYARLI AKILLI MEŞE AĞACI PALAMUDU
NİŞASTASI/HALLOYSİT NANOTÜP/KUERSETİN KOMPOZİT FİLMLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Şerife ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

pH'A DUYARLI AKILLI MEŞE AĞACI PALAMUDU
NİŞASTASI/HALLOYSİT NANOTÜP/KUERSETİN KOMPOZİT FİLMLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Şerife ÇELİK
KİMYA
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

(Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FYL-2020-5176 nolu proje ile desteklenmiştir.)

ŞUBAT 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

pH'A DUYARLI AKILLI MEŞE AĞACI PALAMUDU
NİŞASTASI/HALLOYSİT NANOTÜP/KUERSETİN KOMPOZİT FİLMLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Şerife ÇELİK
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

pH'A DUYARLI AKILLI MEŞE AĞACI PALAMUDU NİŞASTASI/HALLOYSİT NANOTÜP/KUERSETİN KOMPOZİT FİMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Şerife ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Şubat 2023; 63 sayfa

Bu çalışmada, ülkemizde yaygın olarak yetişen meşe ağacı palamudundan elde edilen nişasta kullanılarak meşe ağacı palamudu nişastası bazlı yeni biyoplastik kompozit filmler hazırlanmıştır. Ayrıca, mor soğan kabuğundan doğal kuersetin maddesi ekstrakte edilmiş ve nişasta filmin pH'a duyarlı hale getirilmesi için film matriksine farklı oranlarda eklenmiştir. Nişasta film matriksinin içerisine biyoplastik filmin mekaniksel ve termal özelliklerini iyileştirmek için halloysit nanotüp (HNT) katkılanması yapılmıştır. 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 gerçekleştirilmiştir. Nişasta film matriksi içerisine HNT ilavesiyle film yüzeyinin pürüzlü hale geldiği gerçekleştirilen SEM analizi ile anlaşılmıştır. HNT içeren pürüzlü nişasta filmlerin içerisine kuersetin eklenmesiyle, film yapısındaki pürüzlülüğün dağıldığı ve filmin daha homojen bir hal aldığı görülmüştür. Gerçekleştirilen opasite ve transmittans analizlerinde, kuersetin ilavesiyle filmlerin opasite değerlerindeki artışın ve % transmittans değerlerindeki azalışın kuersetin miktarı ile paralel bir şekilde gerçekleştiği saptanmıştır. Nişasta film ile karşılaştırıldığında, film matriksi içerisine yapılan %3 HNT ilavesi, Nişasta-%3 HNT filmin ΔE değerinde %31,2 oranında artışa neden olurken, kuersetin ilavesi Nişasta-Kuersetin 1 filmin ΔE değerinde %146,1 oranında bir artışa neden olmuştur. Nişasta film matriksi içerisine kuersetin ilave edilmesi, nişasta filmin su temas açısı değerini 37° 'den 27° 'ye düşürmüştür. Nişasta-Kuersetin kompozit filmler ile karşılaştırıldığında, Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerde su temas açısı değerinin 40° 'ye kadar bir artış gösterdiği bulunmuştur. Nişasta film matriksi içerisine kuersetin ilavesi, nişasta filminin mekaniksel özellikleri üzerinde HNT'nin tersi yönde bir etkiye neden olmuştur. Nişasta filmin mekaniksel özellikleri ile karşılaştırıldığında; film matriksi içerisine kuersetin ilavesi, eklenen kuersetin miktarıyla paralel olarak filmin kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinde bir azalmanın ve maksimum kopma gerinimi değerinde ise bir artmanın gerçekleşmesine neden olmuştur. Elde edilen filmler arasında en yüksek maksimum kopma kuvveti (14,53 MPa) Nişasta-HNT-Kuersetin 1 filminde, en yüksek Young modülü (1413,21 MPa) Nişasta-%3 HNT filminde ve en yüksek maksimum kopma gerinimi (%10,73) Nişasta-Kuersetin 10 filminde kaydedilmiştir. Nişasta film matriksi içerisine kuersetin ve HNT ilavesi, filmlerin termal kararlılığını arttırmıştır. Termal kararlılığı en yüksek olan filmin Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filmi olduğu bulunmuştur. Nişasta film ile karşılaştırıldığında; nişasta film matriksi içerisine

kuersetin ve HNT ilavesi, nişasta filminin su buharı geçirgenlik hızı (WVTR), permeans ve su buharı permeabilite (WVP) değerlerinde bir miktar azalmaya neden olmuştur. Nişasta-HNT-Kuersetin filminin taze tavuk etine uygulanması sonucunda, Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filminin renginde zamanla bir değişim tespit edilmiştir. Bu değişimin tespit edilmiş olması, düşük maliyetli ve doğa dostu Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinin pH'a duyarlı olduğunu ve akıllı gıda ambalajı olarak kullanılabilirmeleri için büyük bir potansiyele sahip olduklarını ortaya koymuştur.

ANAHTAR KELİMELEER: Biyoplastik film, Gıda ambalaj materyali, Halloysit nanotüp, Kompozit film, Kuersetin, Meşe ağacı palamudu nişastası, pH.

JÜRİ: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF pH-SENSITIVE INTELLIGENT OAK TREE ACORN STARCH/HALLOYSITE NANOTUBE/QUERCETIN COMPOSITE FILMS

Şerife ÇELİK

MSc Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

February 2023; 63 pages

In this study, new bioplastic composite films based on oak tree acorn starch were prepared by using starch obtained from oak tree acorns widely grown in our country. In addition, natural quercetin was extracted from purple onion skin and the different amounts of it was added to the film matrix to make the film pH sensitive. Halloysite nanotube (HNT) was doped into the starch film matrix to improve the mechanical and thermal properties of the bioplastic film. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscope (SEM), opacity, color, water contact angle, mechanical strength, thermal gravimetric analysis (TGA) and water vapor permeability analyzes were performed on the prepared bioplastic film samples. It was understood by the SEM analysis performed that the film surface became rough with the addition of HNT into the starch film matrix. With the addition of quercetin into the rough starch films containing HNT, it was observed that the roughness in the film structure was dispersed, and the film became more homogeneous. In the opacity and transmittance analyzes performed, it was determined that the increase in the opacity values of the films and the decrease in the % transmittance values of the films with the addition of quercetin occurred in parallel with the amount of quercetin. Compared to the starch film, the addition of 3% HNT into the film matrix caused an increase of 31.2% in the ΔE value of the Starch-3% HNT film, while the addition of quercetin caused an increase of 146.1% in the ΔE value of the Starch-Quercetin 1 film. The addition of quercetin into the starch film matrix decreased the water contact angle value of the starch film from 37° to 27°. When compared with the Starch-Quercetin composite films, it was found that the water contact angle value exhibited an increase up to 40° in Starch-HNT-Quercetin films. The addition of quercetin into the starch film matrix has an opposite effect compared to HNT on the mechanical properties of the starch film. Compared with the mechanical properties of the starch film; the addition of quercetin to the film matrix caused a decrease in the maximum tensile stress and Young's modulus values of the film and an increase in the maximum tensile strain value in parallel with the amount of added quercetin. Among the prepared films, the highest maximum tensile stress (14.53 MPa) value for the Starch-HNT-Quercetin 1 film, the highest maximum Young's modulus (1413.21 MPa) value for Starch-%3 HNT film and the highest maximum tensile strain (10.73%) for Starch-Quercetin 10 film were recorded. The addition of quercetin and HNT into the starch film matrix increased the thermal stability of the films. It was found that the film with the highest thermal stability was Starch-HNT-

Quercetin 10 film. Compared with starch film; the addition of quercetin and HNT into the starch film matrix caused a slight decrease in the water vapor transmission rate (WVTR), permeance and water vapor permeability (WVP) values of the starch film. As a result of the application of Starch-HNT-Quercetin 5 film to fresh chicken meat, a change in the color of Starch-HNT-Quercetin 5 film over time was detected. The detection of this change has revealed that low-cost and eco-friendly Starch-Quercetin and Starch-HNT-Quercetin films are pH sensitive and have a great potential to be used as intelligent food packaging.

KEYWORDS: Bioplastic film, Composite film, Food packaging material, Halloysite nanotube, Oak tree acorn starch, Quercetin, pH.

COMMITTEE: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ÖNSÖZ

Dünyada, akıllı sistem teknolojisi gün geçtikçe daha da gelişmektedir. Bu tez çalışmasında, meşe ağacı palamudundan yola çıkılarak gıda sektörü için düşük maliyetli, doğa dostu, mekaniksel olarak güçlü ve bir gıda örneğine uygulandıktan sonra, gıdada meydana gelebilecek mikrobiyolojik bozulmalar neticesinde pH'a duyarlı olarak renk değiştirebilen biyoplastik kompozit filmlerin geliştirilmesi ve akıllı gıda paketlenme sektöründe kullanılabilmesi hedeflenmiştir.

Bu tez çalışması, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne "pH'a Duyarlı Akıllı Meşe Ağacı Palamudu Nişastası/Halloysit Nanotüp/Kuersetin Kompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu" başlığı ile sunulmuş, kabul edilmiş ve aynı birim tarafından FYL-2020-5176 nolu proje olarak desteklenmiştir. Tez çalışmama destek veren Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Yaptığı akademik çalışmalarla büyük başarılarla sahip olan, bizlerden çalışmamız esnasında yardım ve bilgilerini esirgemeyen ve hiçbir durumda vazgeçmeyen çok değerli saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sibel TUNÇ'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), bana her konuda destek gösterip yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Osman DUMAN'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi) ve tezim boyunca laboratuvar imkânlarından yararlanmama izin veren tüm hocalarıma ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım. Son olarak çalışmamda desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen ve bana olan güvenlerini hiç kaybetmeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER	vi
AKADEMİK BEYAN	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Plastikler.....	1
1.2. Biyobozunur Filmler	2
1.3. Nişasta	3
1.4. Meşe Ağacı Palamudu.....	4
1.5. Halloysit Nanotüp (HNT)	5
1.6. Akıllı Paketleme.....	6
1.7. Flavonoidler	7
1.8. Flavonoller ve Kuersetin	7
1.9. Kuersetin Ekstraksiyon Yöntemleri	9
1.10. Soğandaki Kuersetin İçeriği.....	9
1.11. Çalışmanın Amacı.....	10
2. KAYNAK TARAMASI	11
3. MATERYAL VE METOT	16
3.1. Materyal	16
3.2. Metot	16
3.2.1. Meşe ağacı palamudundan nişasta eldesi	16
3.2.2. Meşe ağacı palamudundan elde edilen nişastanın saflaştırılması	17
3.2.3. Mor soğan kabuğundan kuersetin ekstraksiyonu	17
3.2.4. Biyoplastikfilmlerin hazırlanması.....	17
3.2.4.1. Nişasta biyoplastik filminin hazırlanması	18
3.2.4.2. Nişasta-%3 HNT filmin hazırlanması	18
3.2.4.3. Nişasta-Kuersetin filmlerin hazırlanması.....	18

3.2.4.4.	Nişasta-HNT-Kuersetinfilmlerin hazırlanması	18
3.2.5.	Biyoplastik filmlerin karakterizasyonu	19
3.2.5.1.	Biyoplastik filmlerin FTIR analizi	19
3.2.5.2.	Biyoplastik filmlerin morfolojik analizi.....	19
3.2.5.3.	Biyoplastik filmlerin opasite ölçümleri.....	19
3.2.5.4.	Biyoplastik filmlerin renk ölçümleri.....	19
3.2.5.5.	Biyoplastik filmlerin su temas açısının ölçülmesi	20
3.2.5.6.	Biyoplastik filmlerin mekaniksel özellik ölçümleri.....	20
3.2.5.7.	Biyoplastik filmlerin termal davranışlarının incelenmesi	20
3.2.5.8.	Biyoplastik filmlerin su buharı geçirgenlik ölçümleri	20
3.2.5.9.	Biyoplastik filmlerin gıdaya uygulanması	21
4.	BULGULAR VE TARTIşMA.....	22
4.1.	Biyoplastik Filmlerin FTIR Analiz Sonuçları.....	22
4.2.	Biyoplastik Filmlerin Morfolojik Analiz Sonuçları	24
4.3.	Biyoplastik Filmlerin Opasite Ölçüm Sonuçları	27
4.4.	Biyoplastik Filmlerin Renk Ölçüm Sonuçları.....	30
4.5.	Biyoplastik Filmlerin Su Temas Açısı Ölçüm Sonuçları	32
4.6.	BiyoplastikFilmlerin Mekaniksel Özellik ÖlçümSonuçları.....	34
4.7.	Biyoplastik Filmlerin Termal Davranışları	37
4.8.	BiyoplastikFilmlerin Su Buharı Geçirgenlik ÖlçümSonuçları	41
4.9.	BiyoplastikFilmlerin Gıdaya Uygulama Sonuçları	47
5.	SONUÇLAR.....	50
6.	KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİş		

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “pH’a Duyarlı Akıllı Meşe Ağacı Palamudu Nişastası/Halloysit Nanotüp/Kuersetin Kompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışmanın, akademik kurallara ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

03/02/2023

Şerife ÇELİK

İmzası

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

g	: Gram
kg	: Kilogram
°C	: Santigrat derece
M	: Molarite
L	: Litre
mL	: Mililitre
dk	: Dakika
m	: Metre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
cm	: Santimetre
N	: Newton
s	: Saniye
Pa	: Pascal
MPa	: MegaPascal
A	: Absorbans
O	: Opasite
%	: Yüzde
µm	: Mikrometre
h	: Saat
w	: Ağırlık

Kısaltmalar

PET : Polietilen tereftalat

PVC : Polivinil klorür

PE : Polietilen

PP : Polipropilen

PS : Polistiren

PA : Poliamid

HNT : Halloysit nanotüp

RFID : Barkod etiketleri ve radyo frekansı tanımlama

vd : Ve diğerleri

ATH : Antosiyanin

SPE : Katı faz ekstraksiyon

UV : Ultraviyole

Vis : Görünür

Log : Logaritma

Abs : Absorbans

WVP : Su buharı permeabilitesi

WVTR: Su buharı geçirgenlik hızı

ΔE : Renk farkı

L : Işık geçirgenlik değeri

CIE : I'Edairage Komisyonu

FTIR : Fourier dönüşümlü kızılötesi

TGA : Termal gravimetrik analiz

AÜ : Akdeniz Üniversitesi

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Polimer zincir tipleri (Fred-Ahmadu vd. 2019).....	2
Şekil 1.2. Amiloz ve amilopektinin kimyasal yapısı (Alp 2021).....	4
Şekil 1.3. Halloysit nanotüpün kimyasal yapısı (Danyliuk vd. 2020).....	5
Şekil 1.4. Flavonoidlerin temel iskelet yapısı (Cook ve Samman 1996).....	7
Şekil 1.5. Flavonoidlerin temel iskelet yapıları ve sınıfları (Panche vd. 2016).....	8
Şekil 4.1. Nişasta ve Nişasta-%3 HNT filmlerinin FTIR spektrumları.....	22
Şekil 4.2. Nişasta ve Nişasta-Kuersetin filmlerinin FTIR spektrumları.....	23
Şekil 4.3. Nişasta ve Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinin FTIR spektrumları.....	23
Şekil 4.4. Nişasta, Nişasta-Kuersetin 1, Nişasta-Kuersetin 5, ve Nişasta-Kuersetin 10 filmlerinin SEM görüntüleri.....	25
Şekil 4.5. Nişasta-%3 HNT, Nişasta-HNT-Kuersetin 1, Nişasta-HNT- Kuersetin 5 ve Nişasta-HNT- Kuersetin 10 filmlerinin SEM görüntüleri.....	26
Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin kompozit filmlerin opasite değerleri.....	27
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-HNT-Kuersetinkompozit filmlerin opasite değerleri.....	28
Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerin % transmittans grafikleri.....	29
Şekil 4.9. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinin su temas açısı değerleri.....	33
Şekil 4.10. Biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma kuvveti değerleri.....	34
Şekil 4.11. Biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma gerinimi değerleri.....	35
Şekil 4.12. Biyoplastik kompozit filmlerin Young modülü değerleri.....	36
Şekil 4.13. Nişasta, Nişasta-%3 HNT ve Nişasta-Kuersetin filmlerinin TGA eğrileri....	38
Şekil 4.14. Nişasta, Nişasta-%3 HNT ve Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinin TGA eğrileri.....	39
Şekil 4.15. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-Kuersetin 5 ve Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filmlerinin TGA eğrileri.....	40

Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin kompozit filmlerin WVTR grafiği.....	41
Şekil 4.17. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerin WVTR grafiği.....	42
Şekil 4.18. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin kompozit filmlerin permeans grafiği.....	43
Şekil 4.19. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerin permeans grafiği.....	44
Şekil 4.20. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin kompozit filmlerin WVP grafiği.....	45
Şekil 4.21. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerin WVP grafiği.....	46
Şekil 4.22. Kuersetin ekstraktının, farklı pH'lardaki tampon çözeltilerine eklenmesi sonucunda oluşan renkler.....	47
Şekil 4.23. Kuersetinin, farklı pH'lardaki kimyasal yapısı ve aldığı renkler.....	47
Şekil 4.24. 4 °C'deki depolama sırasında Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filminin tavuk etine uygulama sürecinin izlenmesi. 0. gün (A), 5. gün (B) ve 10. Gün (C).....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Nişasta filmin ve HNT ve Kuersetin içeren nişasta filmlerinin renk parametreleri.....	31
---	----



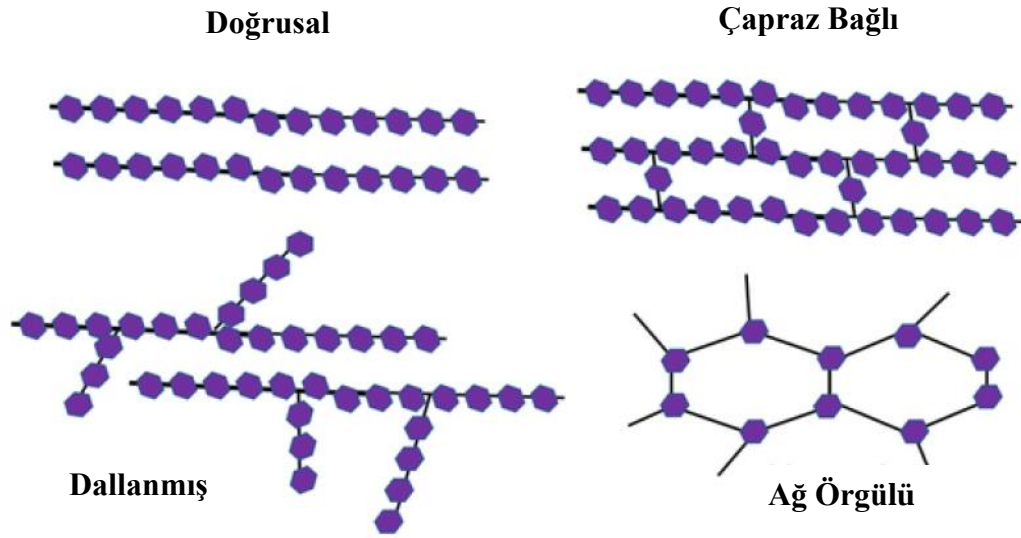
1. GİRİŞ

Plastik bazlı ambalaj üretimi ve kullanımı son yirmi yılda katlanarak artmıştır (Malathy vd. 2014). Plastikler, nispeten düşük maliyetle geniş çapta temin edilebilme avantajına sahiptir ve ayrıca, gıda paketlenme sistemlerine uygun biçimde iyi mekaniksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Yirmi birinci yüzyılın başlarında, plastik üreticileri ve kullanıcıları, gıda şirketleri ve tüketiciler de dahil olmak üzere, plastiğin aşırı derecede kullanımına karşı uygun yeşil çözümler bulmanın önemi konusunda daha büyük bir farkındalık göstermektedirler (Siracusa vd. 2008). Plastik ambalaj malzemeleri her zaman geri dönüştürülemez, çünkü bu tür malzemeler genellikle gıda maddeleri ve/veya biyolojik maddelerle kirlenir. Sonuç olarak, her yıl piyasada dağıtılan 500 milyar adet plastik poşetin %3'ünden daha azı geri dönüştürülmektedir (Malathy vd. 2014). Ayrıca, plastik esaslı ambalaj malzemelerinin büyük bir çoğunluğu düzenli depolama alanlarına atılır ve bu da belediye atık bertaraf sistemleri üzerindeki baskıyı artırır (Kirwan ve Strawbridge 2003).

Nispeten düşük maliyetli olmaları, gerilme ve yırtılma mukavemeti gibi iyi mekaniksel performansları, oksijene, karbondioksit, anhidrit ve aroma bileşiğine, ısıya yapışmaya karşı iyi bir bariyere sahip olmaları nedeniyle, polietilen tereftalat (PET), polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve poliamid (PA) gibi petrokimyasal bazlı plastikler, ambalaj malzemeleri olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır (Sorrentino vd. 2007). Öte yandan, petrokimyasal bazlı plastiklerin çevrede bozunma sürelerinin oldukça uzun yıllar alması nedeniyle, günümüzde plastik üretiminde alternatif yeni hammaddelerin kullanılması giderek önem kazanmaktadır.

1.1. Plastikler

Plastikler, monomer adı verilen tekrar eden birimlerin polimerizasyonu ile oluşturulmaktadır. Katkı maddeleri, polimerlerin işlenmesini kolaylaştırmak, fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirmek üzere polimerlere eklenen kimyasallardır. Karbon, polimerlerin yapılarındaki en kritik elementtir. Bu element, dört değerlik elektronuna sahiptir ve çok çeşitli kovalent bağlar oluşturarak polimerin yapısında stabilite sağlar. En önemlisi, karbon elementi kendisiyle güçlü bağlar oluşturur. Bir polimer üzerindeki fonksiyonel grupların ve doymamış bağların varlığı ve ayrıca, polimerin hidrofobiklik derecesi, polimerin kullanım alanlarını belirleyen önemli faktörlerdir (Kruger vd. 2014). Doğrusal, çapraz bağlı, dallanmış ve ağ örgülü olmak üzere dört farklı polimer zincir tipi bulunmaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Polimer zincir tipleri (Fred-Ahmadu vd. 2019)

Avrupa’da atık plastik miktarını azaltmak için üretilen plastik malzemelerin yeniden kullanımlarının artırılmasına ve bu malzemelerin geri dönüştürülebilirliklerini sağlamak için yeni tasarımların gerçekleştirilmesine yönelik çalışmaların yürütülmesine son yıllarda büyük önem verilmektedir (Ellen MacArthur Vakfı 2017).

Hestin vd. (2017), beş Avrupa Birliği (AB) üyesi ülkesinde atıklardan üretilen ambalaj malzemelerini analiz etmişlerdir. İncelenen tüm ülkelerde; endüstriyel ve ticari atıklarla karşılaştırıldığında, ev tipi ambalaj atıklarının daha düşük kalitede ve daha düşük geri dönüşüm performansına sahip oldukları saptanmıştır. Bu bağlamda; evlerden plastik atık geri kazanımı, yeni teknolojiler gerektiren ve büyümekte olan önemli bir sorun olduğu görülmüştür.

1.2. Biyobozunur Filmler

Biyobozunurluk sadece fonksiyonel bir gereklilik değil, aynı zamanda çevrenin korunması için istenen bir özelliktir. Karbon bazlı doğal polimerler olan nişasta, selüloz ve lignin gibi birçok polimer biyolojik olarak parçalanabilir ve kompostlanabilir özelliğe sahiptir.

Nişasta, bitkilerde bulunan, amiloz ve amilopektinden oluşan doğal bir polisakkarittir. Bu polisakkarit, gelecekteki malzemeler için umut verici bir ajan olarak kabul edilir ve ayrıca, bir film bileşeni olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Öte yandan; nişasta bazlı filmlerin zayıf mekaniksel özelliklere ve yüksek nem duyarlılığına sahip olması, kullanımda bu filmlerin en büyük dezavantajlarıdır (Martin vd. 2001).

Son zamanlarda, biyoyoumlu filmlere dayalı aktif ambalajlama, çevreyle ilgili endişeler nedeniyle giderek artan ilgiye sahiptir. Biyobozunur filmler genellikle kitosan (Beverly vd. 2008), nişasta (Talja vd. 2008), selüloz (Cavallaro vd. 2011) ve pektin bazlıdır (Espitia vd. 2014). Bir pektin/nişasta karışımı, mükemmel oksijen bariyeri özelliğinin yanı sıra çok iyi mekaniksel özellikler gösterir (Coffin ve Fishman 1994,

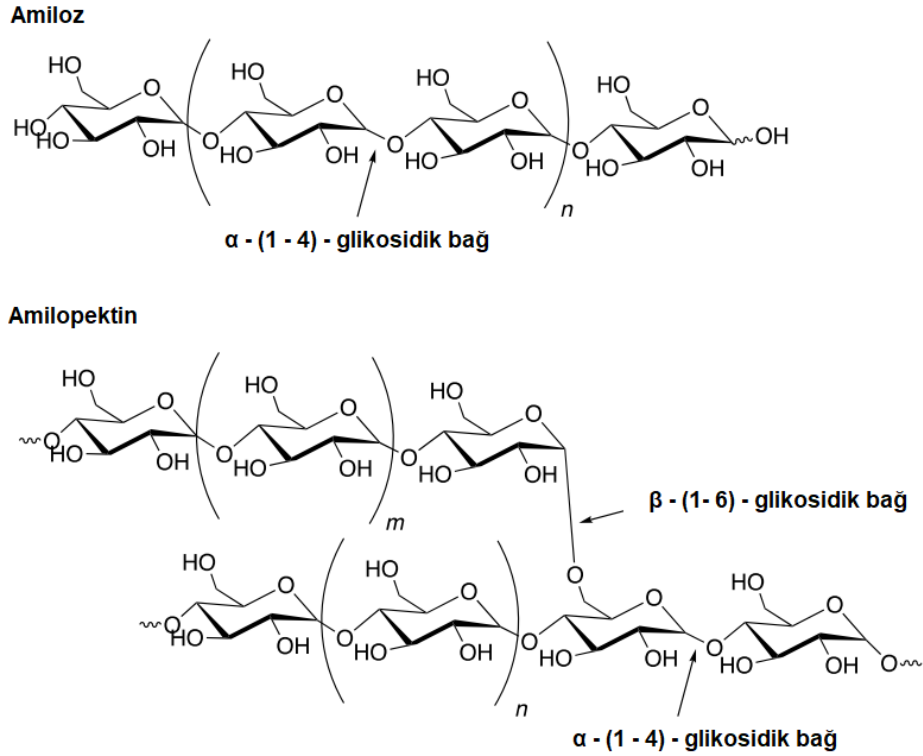
Coffin vd. 1996). Jelatin ve pektin bazlı kompozit filmler, biyobozunur olmayan polimerlere göre daha iyi gerilme özellikleri ve su direnci gösterirler (Farris vd. 2011).

Gıda işleme endüstrisi tarafından her yıl büyük miktarlarda hem sıvı hem de katı atık üretilmektedir. Bu atık malzemeler, esas olarak biyolojik olarak parçalanabilen organik maddeler içerir ve bunların bertaraf edilmesi ciddi çevre sorunları yaratır. Atık işleme tesislerinde, yeni veya modifiye edilmiş işleme yöntemlerinin kullanılması veya tesis içi arıtma ve yeniden kullanım yoluyla atık ürünlerin çevreye bırakılmaları önemli ölçüde azaltılabilir ve bu doğrultuda çeşitli işlemler geliştirilerek atık malzemelerden değerli biyoyürünler elde edilebilir (Dimitris vd. 2007).

1.3. Nişasta

Nişasta, fizikokimyasal özellikleri ve mikro yapısı nedeniyle hem gıda hem de gıda dışı endüstrilerde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Amiloz içeriği ve parçacık boyutu, nişastanın fizikokimyasal özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden ikisidir. Ayrıca; mikro yapı, nişastaların fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Amiloz içeriği, partikül özellikleri ve biyolojik kökenli mikroyapı, nişastanın gıda endüstrisinde bir stabilizatör, jelleştirici veya koyulaştırıcı ajan olarak kullanılıp kullanılamayacağını belirlemektedir (Rengsutthi ve Charoenrein 2011).

Nişasta, esas olarak iki adet D-glikoz polimerinden oluşur (Şekil 1.2). Amiloz, dallanmamış α -1,4 bağlantılı glikoz birimlerinden oluşurken; amilopektin, α -1,4 zincirlerine ve α -1,6 dallanma bağlantılarına sahiptir (Buléon vd. 1998; Pasqualone vd. 2010). Amilopektin, dallanma ile sonuçlanan birbirine bağlı çok sayıda daha kısa zincire sahipken (Manners 1989); amiloz, tekli veya çoklu uzun zincirlerden meydana gelir ve bu nedenle, doğrusal veya hafif dallanmış bir molekül olarak kabul edilir (Takeda vd. 1992). Amiloz ve amilopektin, nişastanın kuru ağırlığının yaklaşık %98-99'unu temsil eder ve nişasta içerisindeki geri kalan kısım az miktarda protein, lipid, mineral ve fosfor içerir (Lindeboom vd. 2004). Mısır, buğday, patates, kasava (manyok kökü) ve pirinç gibi ana nişasta kaynakları, %70-80 amilopektin ve %20-30 amiloz içerir (Jane 2009). Bir nişastanın jelatinleşmesi ve nişastanın termal özellikleri, amilopektin:amiloz oranının yanı sıra amilopektin yapısından etkilenmektedir (Copeland vd. 2009).



Şekil 1.2. Amiloz ve amilopektinin kimyasal yapısı (Alp 2021)

1.4. Meşe Ağacı Palamudu

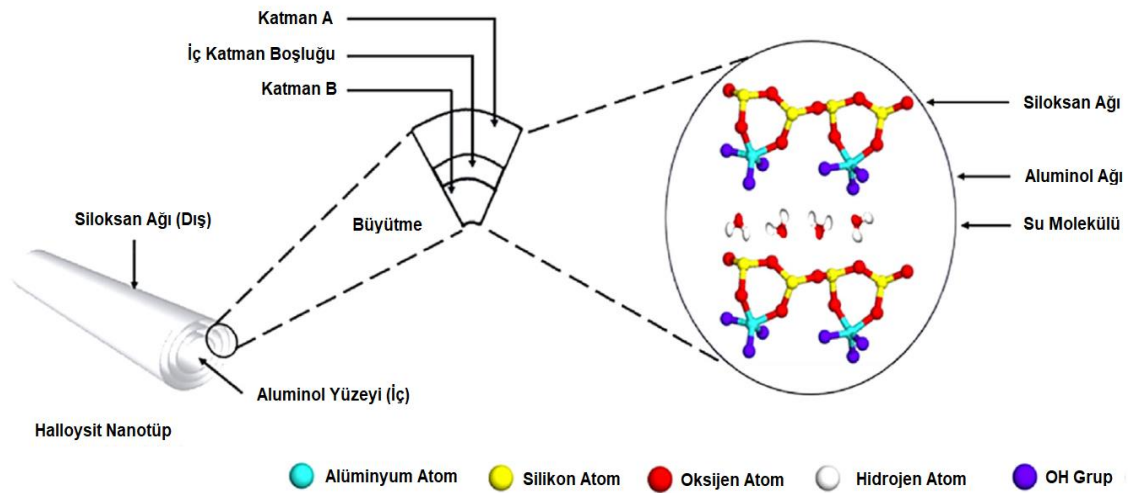
Meşe, tek ağaçlı, yaprak döken, yaprak dökmeyen ağaçlar ve nadiren çalılar dahil olmak üzere dünya çapında 600 türden oluşan *Fagaceae* familyasının önemli bir cinsini temsil eder (Tantray vd. 2017). Bu türler, hem insanlar hem de hayvanlar için hayati önem taşıyan, genellikle meşe palamudu olarak tanımlanan, bir meyve üretirler. Meşe palamudu iyi bir nişasta, protein, yağ, mineral (P, K, Ca ve Mg gibi) ve vitamin (çoğunlukla A ve E) kaynağıdır. Ayrıca, meşe palamudu çok sayıda biyolojik olarak aktif bileşik (tanenler, fenolik asitler ve flavonoidler gibi) içerir. Meşe ağacı palamudu antioksidan, antiinflamasyon, antibakteriyel, antitümör ve dejeneratif hastalıkların önlenmesi gibi çeşitli biyolojik aktiviteler gösterdiği için son zamanlarda, fonksiyonel gıda olarak yoğun ilgi görmüştür (Taib ve Bouyazza 2021).

Meşe ağacı palamudunun içerisinde ana bileşen olarak yüksek miktarda (yaklaşık %55) nişasta bulunması nedeni ile meşe ağacı palamudu nişastası, geleneksel nişastalı ham maddelere potansiyel bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Meşe ağacı palamudu nişastası, dirençli nişasta (RS) (%30,8-41,4) açısından zengindir. Son yıllarda, RS hem potansiyel sağlık yararları hem de fonksiyonel özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Son araştırmalar, meşe ağacı palamudu nişastasının gıda ve gıda dışı uygulamalar için bir bileşen olabileceğini göstermiştir. Meşe ağacı palamudu nişastalarının amiloz içeriğinin yaklaşık olarak %20-39 arasında değiştiği bildirilmektedir. Nem içeriği, hava ile dengelenmiş tahıl nişastalarında amiloz içeriğini %10-12, bazı kökve yumrulara ise %14-18 olarak belirlemişlerdir (Taib ve Bouyazza 2021).

1.5. Halloysit Nanotüp (HNT)

Halloysit nanotüpler (HNT'ler), içi boş bir boru yapısına sahip nano dolgu maddesidir (Pasbakhsh vd. 2013). HNT, biyoyumlu bir malzemedir (Bellani vd. 2016). Bu kil maddesi polimerik materyallerin içerisine katkılандığında, polimerik malzemelerin su buharına karşı zayıf bariyer özelliklerini geliştirir (Sorrentino vd. 2007).

Dünya'da milyonlarca yıl boyunca doğal olarak oluşan HNT'ler, çift katmanlı alüminyum, silisyum, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşan benzersiz ve çok yönlü nanomalzemelerdir. Tipik olarak HNT'ler, çapları 100 nanometreden daha küçük olan ve uzunlukları yaklaşık 500 nanometreden 1,2 mikrometreye kadar değişen ultra küçük içi boş tüplerdir. HNT'ler, bitişik silisyum dioksit ve alüminyum oksit katmanları arasındaki kafes uyumsuzluğunun neden olduğu gerilmenin bir sonucu olarak oluşur. HNT; doğal, toksik olmayan ve biyoyumlu bir kildir. HNT'nin kimyasal formülü, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Halloysit nanotüpün kimyasal yapısı Şekil 1.3'te gösterilmektedir. HNT'ler, sırasıyla katmanlar arasında ve nanotüplerin yüzeyinde bulunan iç ve dış hidroksil grupları olmak üzere iki tip hidroksil grubu içerir. HNT'lerin yüzeyi esas olarak O-Si-O gruplarından ve siloksan yüzeyinden oluşur (Kamble vd. 2012).



Şekil 1.3. Halloysit nanotüpün kimyasal yapısı (Danyliuk vd. 2020)

HNT, iki farklı taban yüzeyine sahip alümino silikat bir malzemedir. HNT'nin dış yüzeyi tetrahedral silikat katmanlarından, iç yüzeyi ise oktahedral Al_2O_3 katmanlarından oluşur. HNT'de dış yüzeyi SiO_2 bağı olan katmanlardan oluştuğu için negatif yüklü, Al_2O_3 içeren katmanlardan oluşan iç kısım ise pozitif yüke sahiptir. Pozitif yüklü iç kısım, negatif yüklü bileşiklerin HNT'ye yüklenmesi için faydalıdır (Duarte vd. 2009). Bununla birlikte, diğer nanokiller ve nanosilika ile karşılaştırıldığında, HNT'nin yüzeyinde oldukça düşük miktarda hidroksil içeriği bulunmaktadır (Liu vd. 2014). Genel olarak HNT, uygun bir ön işleme hem hidrofilik hem de hidrofobik bileşikler yükleyebilir (Kamble vd. 2012).

Kompozit materyal hazırlamada HNT kullanmanın avantajlarından bazıları şunlardır (Kamble vd. 2012):

- (1) Biyolojik olarak uyumludur, toksik değildir ve doğaldır.
- (2) Yüksek spesifik yüzey alanı değerine ve iyi dağılım kabiliyetine sahiptir.
- (3) İşleme sırasında aktif maddeyi tutabilir.
- (4) Birkaç aktif maddeyi aynı anda yükleyebilir.
- (5) Gereken maliyetli aktif madde miktarını azaltabilir.
- (6) Tozların, kremlerin, jellerin, losyonların ve spreylere içerisinde yer alabilir.
- (7) Yüksek yükleme hızına, yüksek kapasiteye ve hızlı adsorpsiyon oranına sahiptir.

1.6. Akıllı Paketleme

Akıllı paketleme; bilgi sağlamak, raf ömrünü uzatmak, güvenliği ve kaliteyi artırmak için paketlenmiş ürünlerin durumunu algılayan, kaydeden ve izleyen bir kavramdır (Ahvenainen 2003; Yam vd. 2005). Akıllı paket cihazları, veri taşıyıcı (barkod etiketleri ve radyo frekansı tanımlama (RFID) gibi) etiketleri ve paket göstergeleri (zaman-sıcaklık, gaz, biyosensörler gibi) olarak sınıflandırılır. Gösterge sistemleri genellikle görsel kolorimetrik değişiklikler yoluyla niteliksel bilgi sağlar. Akıllı cihazlar, ambalaj malzemelerine dahil edilebilir veya bir paketin içine veya dışına yapılandırılabilir (Brody vd. 2008).

Gıda bozulmalarından kaynaklanan ekonomik kayıpların ve sağlık sorunlarının önüne geçebilmek için kalitesini daha uzun süre koruyabilen gıda ürünlerine talep giderek artmaktadır. Gıda ürünlerine koruyucu maddelerin eklenmesi, gıdaların raf ömrünü uzatsa da tüketiciler bu tür kimyasal koruyuculara karşıdır. Gıda ile etkileşime girebilen malzemeleri içeren aktif gıda paketleme sistemleri, bu ikileme bir çözüm getirmektedir. Gıda ambalaj malzemelerine katılanmış aktif bileşenler, bozulmaya neden olan istenmeyen molekülleri uzaklaştırabilir, gıdanın kalitesini artırabilecek molekülleri serbest bırakabilir veya gıdanın tazeliğini ve güvenliğini koruyan uygun koşullar için ambalaj ortamı içindeki atmosferi düzenleyebilir (Brody vd. 2001; Ozdemir ve Floros 2004).

Aktif gıda ambalajlarının bir diğer amacı da oksijen, karbondioksit, su buharı gibi gazlara karşı sınırlı geçirgenlik gösteren, böylece ambalajlı ürünlerin kalitesini ve raf ömrünü uzatan ambalaj malzemelerinin geliştirilmesini sağlamaktır. Çok katmanlı polimerik filmler istenen bariyer özelliklerini sağlarken, bunların üretim maliyetlerinin yüksek olması ve geri dönüşümle ilgili bazı problemlere sahip olması nedeniyle çok katmanlı polimerik filmlerin kullanımı sınırlıdır. Öte yandan, nano dolgu maddelerinin bir polimerik matriks içinde dağıtılmasıyla hazırlanan polimer nanokompozitler, geliştirilmiş bariyer özelliklerine sahip yeni ambalaj malzemelerinin hazırlanması için uygun bir seçenek sunmaktadır. Kompozit film materyali içerisindeki kil ve silikat nanopartikülleri, gaz molekülleri için zorlu bir yol oluşturur ve gaz moleküllerinin matriks boyunca difüzyonlarını bir miktar engeller (Alexandre ve Dubois 2000; Choudalakis ve Gotsis 2009).

Renk bazlı pH göstergeleri, mikrobiyal metabolitlerin göstergeleri olarak potansiyel bir kullanım sunmaktadır (Kerry vd. 2006), çünkü gıda maddesi içinde

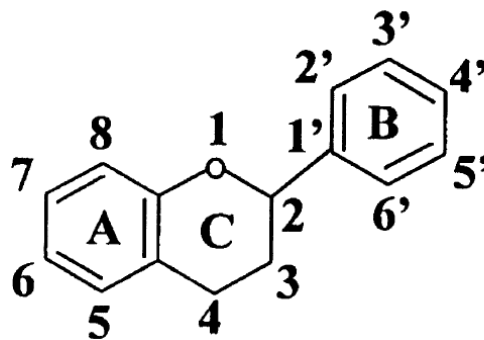
mikrobiyolojik bir büyüme gıdada pH değişikliğine neden olabilir (Smolander 2003). Mills (2005), akıllı paketlenme için ideal bir göstergenin ucuz olması veya pahalı bir analitik cihaz gerektirmemesini öne sürmektedir.

Akıllı paketlenmede pH kolorimetrik göstergesi, gıdanın asidik veya bazik bileşenlerindeki değişikliklerin neden olduğu sezgisel renk değişikliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Prietto vd. 2017). Gıdadaki pH değişikliği, bakteri büyümesinin bilinen kimyasal belirteçlerinden biridir. Bromotimol mavisi, bromokresol yeşili, bromokresol moru gibi yaygın pH göstergelerinin çoğu, kanserojen olan sentetik kimyasal boyalardır (Ma ve Wang 2016). Bu nedenle, akıllı gıda ambalaj materyallerinin üretiminde toksik olmayan pH'a duyarlı doğal boyaların kullanımı, akıllı gıda ambalajlarının hazırlanması için daha umut vaat edicidir.

Şimdiye kadar antioksidanların ve akıllı ambalaj filmlerinin geliştirilmesi için lahana (Liang vd. 2019), bögürtlen (Nogueira vd. 2019), üzüm (Ma ve Wang 2016) ve gül (Zhang vd. 2019) kullanılmıştır. Günümüzde biyopolimerler, mükemmel biyobozunurlukları, yenilebilir özellikleri ve doğaya karışabilirlikleri nedeniyle sentetik plastiklere en iyi alternatif maddeler olarak kabul edilmektedir (Wu vd. 2019).

1.7. Flavonoidler

Flavonoidler, bitkilerde bulunan ve yaygın olarak insanların diyetlerinde tüketilen bir polifenolik sekonder metabolit sınıfıdır. Bugüne kadar bitkilerin yapraklarında, tohumlarında, kabuklarında ve alt kısımlarında yaygın olarak bulunan 4.000'den fazla flavonoid tanımlanmıştır. Bitkilerin yapısında bulunan bu bileşikler, bitkinin ultraviyole radyasyonuna, patojenlere ve otçullara karşı korunmasında oldukça önemli bir rol oynamaktadır (Harborne ve Williams 2000). Flavonoidler, fenolik ve piron halkalarından oluşan benzo-piron türevleridir. Flavonoidlerin temel iskelet yapısında Şekil 1.4'de gösterilen bazı konumlarına gelen çeşitli süstitüentlere göre sınıflandırılır ve adlandırılırlar. Gıdalarda flavonoidler öncelikle 3-O glikozitler ve polimerler olarak bulunurlar (Hammerstone vd. 2000).

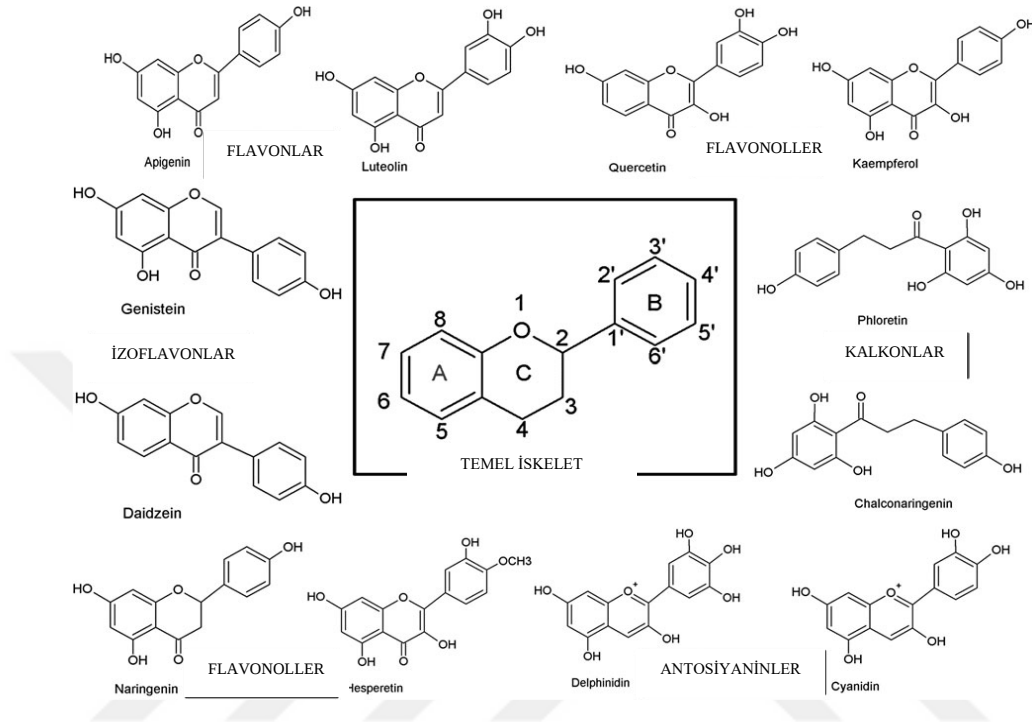


Şekil 1.4. Flavonoidlerin temel iskelet yapısı (Cook ve Samman 1996)

1.8. Flavonoller ve Kuersetin

Flavonoller, bir keton grubuna sahip flavonoidlerdir ve proantosiyanınların yapı taşlarıdır. Flavonoller, çeşitli meyve ve sebzelerde bol miktarda bulunurlar. Üzerinde en

çok çalışılan flavonoller; kaempferol, kuersetin, mirisetin ve fisetindir. Soğan, lahana, marul, domates, elma, üzüm ve yemişler zengin flavonol kaynaklarıdır. Meyve ve sebzelerin yanı sıra çay ve kırmızı şarap da flavonol kaynaklarıdır. Flavonlarla karşılaştırıldığında; flavonoller, C halkasının (Şekil 1.4), 3 konumunda glikosillenmiş bir hidroksil grubuna sahiptir (Iwashina 2013).



Şekil 1.5. Flavonoidlerin temel iskelet yapıları ve sınıfları (Panche vd. 2016)

Kuersetin, birçok bitkisel gıdada bulunan bir flavonoiddir (Iwashina 2013). Yapılan çalışmalarda, kuersetinin insan sağlığına faydalı olduğu rapor edilmiştir (Nijveldt vd. 2001). Kuersetin yüksek miktarda antioksidan aktivitesi göstermektedir (Lemańska vd. 2004). Ayrıca; kuersetinin pişmiş gıdalardaki çeşitli mutajenlerin karsinojenik aktivitesini azalttığı ve çeşitli tümör hücresi tipleri ile ilişkili enzimatik aktiviteleri inhibe ederek antikanser özellik gösterdiği ortaya çıkarılmıştır (Leighton vd. 1992). Kuersetin, aglikon veya glikozitler şeklinde sebze ve meyvelerde bulunan tipik bir flavonoiddir. Ayrıca; günümüzde sentezlenmiş ürünlerden daha çok doğal bileşiklerin tercih edilmesiyle birlikte, bitki kökenli flavonoidler de ilgi görmektedir (Williamson ve Manach 2005).

Soğan, flavonoidlerin en yaygın ve en zengin doğal kaynaklarından biridir (Herrmann 1988). Soğanda bulunan flavonoidler arasında kuersetin iyi bilinen bir ana maddedir (Crozier vd. 1997). Kiassos vd. (2009), soğanın katı atığından fenoliklerin ekstraksiyonunu optimize etmişlerdir. Bu çalışmada, kuersetinin kurutulmuş soğan kabuğundan ekstraksiyonu için pratik yöntemler araştırılmıştır.

Kim ve Kim (2006) yaptıkları çalışmada soğandaki flavonoidlerin çoğunun dış kabukta bulunduğunu bildirmişlerdir. Aslında kırmızı, sarı ve beyaz soğanların büyük

miktarda flavonol içerdiği bilinmektedir. Bu soğan kabuklarındaki flavonollerin büyük bir çoğunluğu, kuersetin ve keampferolün glikoz türevleridir.

Atıkların geri dönüştürülmesi, atık bertarafında sistematik bir azalmanın hem ekonomik hem de ekolojik açılardan kârlı olduğu kabul edildiğinden, her gıda işleme faaliyeti için geri dönüşüm işlemi önemli bir görev haline gelmiştir. Atık malzemelerin farklılaştırılması ve ayrı ayrı işlenmesi gibi kavramlar bu eğilimi desteklemektedir ve bu bağlamda değerli maddelerin geri kazanılmasına özel dikkat çekilmektedir (Laufenberg vd. 2003). Avrupa'da her yıl 450.000 tondan fazla soğan katı atığı ortaya çıkmaktadır (Moure vd. 2001). Yenilebilir nitelikte olmayan soğan kabuklarının polifenolik bileşenler içerdiği rapor edilmiştir (Ly vd. 2005; Ramos vd. 2006). Ayrıca, soğan ekstraktlarının lipid peroksidasyonuna ve tiyobarbitürik asitle reaktif maddelerin oluşumuna karşı etkili bir koruma sağladığı tavuk etinde (Karastogiannidou 1999), kıyılmış sardalyada (Serdaroğlu ve Felekoğlu, 2005), mısır yağında (Navas vd. 2006) ve hindide (Tang ve Cronin 2007) gerçekleştirilen çalışmalar ile gösterilmiştir.

1.9. Kuersetin Ekstraksiyon Yöntemleri

Çözücü ekstraksiyonu, flavonoidler de dahil olmak üzere meyvelerde bulunan çeşitli bileşiklerin ekstraksiyonu için en yaygın yöntem olmuştur. Fenolik bileşikler genel olarak, meyvelerin öğütülmesi, kurutulması ve liyofilize edilmesi aşamalarının ardından solvent ekstraksiyonunun gerçekleştirilmesiyle ekstrakte edilmiştir (Merken ve Beecher 2000). Kuersetinler, polar moleküllerdir ve bu nedenle, kuersetinlerin ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan en yaygın çözücüler sulu etanol, metanol veya aseton karışımlarıdır (Kahkonen vd. 2001). Ekstraksiyon işleminde yaygın kullanılan solventler, asitli metanol veya etanol olarak bildirilmiştir. Bu yöntemlerden metanol ile ekstraksiyon en verimli olanıdır. Üzüm posasından flavonoid ekstraksiyonlarında, metanol ile ekstraksiyon işleminin etanolle olanından %20 ve suyla gerçekleştirileninkinden %73 kadar daha etkili olduğu bulunmuştur. Öte yandan; metanolün toksik etkiye sahip olmasından dolayı, gıda endüstrisinde ekstraksiyon işlemlerinde çözücü olarak etanol tercih edilmektedir. Asitlenmiş flavonoidler bozunabileceğinden (hidroliz reaksiyonu) ve 3-monosit kuersetinler durumunda glikozit bağları tahrip olabileceğinden dolayı, asitlendirilmiş solvent ekstraksiyonlarında, güçlü asit ortamından kaçınmak için özel bir dikkat gösterilmelidir (Kapasakalidis vd. 2006).

1.10. Soğandaki Kuersetin İçeriği

Kang vd. (2018), soğandan kuersetin eldesi için çeşitli yöntemlerin optimum koşullarını araştırmışlardır. Bu konuda gerçekleştirilen birçok çalışma soğanın tamamı kullanılarak gerçekleştirilmiş olsa da Khiari vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada soğan kabuklarından yola çıkılarak yararlı biyoaktif maddelerin elde edilebileceği gösterilmiştir.

Yenilebilir soğan kısmına göre, soğan kabuklarının yaklaşık 2-10 g/kg kadar daha yüksek miktarda flavonoid içerdiği rapor edilmiştir (Suh vd. 1999). Dış kabuklar, soğandaki flavonoidlerin toplam içeriğinin %80'inden fazlasını oluşturan kuersetin türevlerini içermektedir (Furusawa vd. 2003; Takahama ve Hirota 2000; Galdo'n vd. 2008). Kuru soğan kabuğunun iç kısımlara kıyasla, farklı kuersetin türevleri bileşimine sahip olduğu bildirilmiştir. (Wiczowski vd. 2003). Soğanların dış katmanlarındaki

yüksek kuersetin miktarı, muhtemelen güneş ışığına maruz kalmanın bir sonucudur (Higashio vd. 2005).

1.11. Çalışmanın Amacı

Yüksek lisans tez çalışmasının amacı, meşe ağacı palamudunun meyve kısmındaki nişastayı, halloysit nanotüp (HNT) kilini ve mor soğan kabuklarından ekstrakte edilmiş olan kuersetin flavonoidini kullanarak pH'a duyarlı olarak renk değiştirebilen biyobozunur özelliğe sahip katma değeri bir hayli arttırılmış yeni Nişasta-HNT-Kuersetin biyoplastik kompozit filmler hazırlamak ve bunların karakterizasyonlarını gerçekleştirmektir. Ayrıca, çalışma kapsamında hazırlanmış olan Nişasta-HNT-Kuersetin biyoplastik kompozit filmleri bir gıda örneğine uygulandıktan sonra, gıdada meydana gelen mikrobiyolojik bozulmalar neticesinde pH'a duyarlı biyoplastik kompozit filmlerin renginde bir değişim saptanabilmesi çalışmanın bir başka amacıdır.



2. KAYNAK TARAMASI

Sentetik plastiklerin yol açtığı kirlilik sorunu, ham petrolden sentetik polimerlerin sanayileşmeye başlamasıyla birlikte, 1950'lerden bu yana sürmektedir (Ortega-Toro vd. 2014). Petrol bazlı ürünlerin bozunması genellikle bin yıllık süreçten daha uzun bir süre gerektirir. Tüketiciler genellikle daha çevreci ambalajlara ilgi duymaktadır (Kaisangsri vd. 2012). Gıda endüstrisinin plastik ambalajlara yönelik daha büyük bir talebinin olması, atık yönetimi için en büyük küresel zorluğu oluşturmaktadır. Nüfus ve kentleşmenin artışıyla birlikte, işlenmiş gıda tüketimi artmakta ve bu da, plastik malzemelerin kullanımının artmasına yol açmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan fosil bazlı ambalajların biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerle veya yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi, çevreye olan olumsuz etkinin azalmasına yol açabilecektir (Salgado vd. 2008). Düşük maliyeti, bolluğu ve termoplastik davranışı göz önüne alındığında; nişasta, gıda paketleme ambalajı üretimi için en umut verici doğal kaynak olarak kabul edilmektedir (Jimenez vd. 2012). Nişasta, toksik değildir ve biyolojik olarak parçalanabilir. Ambalaj, hem yazılar hem de görseller yoluyla ilgili birçok bilgiyi içerir ve bunların tüketiciye aktarılmasını sağlar. Gıda maddeleri için paket; ürünün miktarını, ağırlığını, hacmini, beslenme özelliklerini, hazırlama yönergelerini veya kullanımına ilişkin talimatların yer aldığı bilginin yanı sıra gıdanın raf ömrü veya son kullanma tarihi bilgisini de içerir. Akıllı paketleme olarak bilinen, tüketicilere nakliye ve depolama sırasında ürün koşulları hakkında gerçek zamanlı bilgi verebilen ambalajlar da bulunmaktadır. Akıllı paketleme materyalleri, gıda ürününün tazelik göstergesi ve ürün kalitesi (mikrobiyal büyüme veya kimyasal değişiklikler) hakkında bilgi sağlar ve bozulabilir ürünlerin kalan raf ömrünü de tahmin edebilir (Vanderroost vd. 2014). Sınırlı doğal kaynaklar ve biyolojik olarak parçalanamayan, plastik bazlı ambalaj malzemesi kullanımının çevreye olan olumsuz etkisi, bilim insanlarını biyopolimer bazlı, biyolojik olarak parçalanabilen yeni ambalaj materyalleri geliştirmeye yöneltmiştir. Nişasta dışında bu amaçla kullanılan biyopolimerlerden bir diğeri kitosandır. Kitosan toksik değildir, biyolojik olarak parçalanabilir ve biyoyumludur. Selüloz dışında doğada en çok bulunan biyopolimer olan kitinin deasetilasyonu ile elde edilir (Shahidi vd. 1999). Kitin, kabukluların ve böceklerin dış iskeletlerinde, mantarların ve mikroorganizmaların hücre duvarlarında bulunan doğal bir biyopolimerdir. Kitosan, iyi mekanik ve gaz bariyer özellikleri ile mükemmel film oluşturma potansiyeline sahip olması nedeniyle bir ambalaj biyopolimeri olarak kullanılır (Rhim vd. 1998; Park vd. 2002; Chung vd. 2005). Son zamanlarda biyopolimer bazlı filmlerin özelliklerini iyileştirmek için nanokompozit teknolojisi geliştirilmiştir. Bir nanokompozit film, genellikle birkaç nanometre kalınlığında ve birkaç yüz nanometre uzunluğunda, kil parçacıkları içeren, bir organik/inorganik hibrit polimer matriksinden oluşan bir kompozittir. Nanokompozit filmler, kil parçacıklarının polimer matris içinde düzgün bir şekilde dağıtılması durumunda benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Bu da nanokompozitlerin çeşitli endüstriyel uygulamalar için kullanımını çekici kılar. Bu tür özellik iyileştirme örnekleri arasında gazlara ve sıvılara karşı azaltılmış geçirgenlik, çözücülere karşı daha iyi direnç, artırılmış termal kararlılık ve iyileştirilmiş mekaniksel özellikler yer almaktadır (Sinha Ray ve Okamoto 2003; Alexandre ve Dubois 2000; Pandey vd. 2005; Sinha Ray ve Bousmina 2005).

Akıllı ambalajlar, gıdanın raf ömrünü uzatabilmek, güvenliğini ve kalitesini arttırabilmek amacı ile paketlenmiş ürünlerin durumunu algılayıp kaydedebilen,

böylelikle tüketiciye bilgi sağlayan yenilikçi malzemelerdir. Bu özelliğinden dolayı, akıllı gıda ambalaj malzemeleri gıda endüstrisi için çok önemlidir. Akıllı ambalajlar; pH'a, mikroorganizmalara ve sıcaklığa karşı duyarlı olabilmektedir. Akıllı ambalajların hazırlanmasının bir yolu, bir ambalaj malzemesi içerisine belirli bir indikatörün dahil edilmesidir. Ambalaj içerisine ilave edilen indikatör, gıda içerisindeki değişime yanıt verip görsel değişim sağlayabilme özelliğine sahiptir. Gıdada meydana gelen bozulma neticesinde paketlenme malzemesinin renk değiştirmesi, buna iyi bir örnektir. Gıdalarda mikrobiyolojik bozulmalar nedeniyle pH değişimi meydana gelmesinden dolayı, pH indikatörleri, akıllı ambalajlarda tazelik belirteci olarak potansiyel kullanıma sahiptir. Sentetik boyarmaddelerin (örneğin, bromofenol mavisi) insan ve çevre sağlığı üzerindeki toksik etkileri nedeniyle, ambalaj malzemesi içerisinde kullanılması uygun olmamaktadır. Bu sebepten dolayı, toksik olmayan ve çevre dostu özellikleri nedeniyle bitki bazlı doğal boyarmaddelerin kullanılması önem arz etmektedir. Bitki bazlı doğal boyarmaddeler arasında yer alan flavonoidler, farklı pH değerlerinde farklı renk verme özelliklerine sahiptirler. Flavonoidler; çiçeklerin, tohumların, meyvelerin ve yaprakların kırmızı, mor veya mavi renklerinden sorumlu olan suda çözünebilen bitki pigmentleridir. Yapısal olarak bu moleküller, flavonoidler ve karbohidrat bileşenleri olan aglikondan oluşan fenil-2-benzopirilium tuzlarının glikozitleridir. Meyve ve sebzelerde genetik ve çevresel faktörlere bağlı olarak farklı konsantrasyon ve kompozisyonlarda bulunabilirler. Flavonoidler, çözeltinin pH'ına bağlı olarak farklı kimyasal formlarda bulunabilirler. pH 1-3 aralığında flavyum katyonu (kırmızı renk), pH 2-4 aralığında kinazal (mavi renk), pH 5-6 aralığında karbinolpsödobaz (renksiz), pH < 7'de kinoidalanhidrobaz (mor renk) ve pH > 8'de yeşil ve sarı renkteki formlarında bulunabilmektedir (Qin vd. 2019; Yoshida vd. 2014; Ma vd. 2018; Ezati vd. 2019; Choi vd. 2017; Castaneda-Ovando vd. 2009). Flavonoidlerin renk değişimi, bu maddelerin farklı pH değerlerindeki yapısal değişiklikleriyle açıklanmaktadır (Zhang vd. 2019).

Antioksidanlar, geleneksel paketlenme sistemlerinde olmayan çeşitli işlevleri sağlamak için paketlenme malzemelerine katılabilir. (Jamshidian vd. 2012; Kanatt vd. 2012). Sentetik antioksidanların toksik etkilerine ilişkin sonuçlar nedeniyle, doğal antioksidanların kullanımına olan ilgi artmıştır (Selani vd. 2011). Bununla birlikte, doğal özler genellikle sentetik antioksidanlardan daha pahalıdır ve daha az etkilidir (Huang vd. 2011). Nar kabuğu, nar suyunun işlenmesi sırasında elde edilen atık bir üründür. Nar kabuğu tozu ekstraktının polifenolik bileşikler içermesi nedeniyle iyi bir antioksidan aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır (Negi vd. 2003).

Doğada bol miktarda bulunan killerin kullanılması ile hazırlanan filmlerin, mekaniksel, termal ve bariyer özelliklerinin iyi olması, killeri filmlere katkılama tercih edilir hale getirmektedir. Bu konu ile ilgili Carvallo vd. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, termoplastik nişasta filminin özellikleri üzerinde kaolinit kil mineralinin etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda, nişasta bazlı film matriksi içerisine kaolinit ilavesinin filmin gerilme ve elastisite modülü değerlerinde bir artışa neden olduğu ve filmin mekaniksel özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Nişasta bazlı filmlere kil katılması konusunda yapılan bir başka çalışmada; Wilhelm vd. (2003), nişasta filminin mekaniksel ve termal özellikleri üzerinde hektoritin etkisini araştırmışlar ve nişasta içeren film matriksinin içerisine hektorit ilavesiyle film materyalinin mekaniksel ve termal özelliklerinde iyileşmeler olduğunu rapor etmişlerdir.

Doğada çeşitli kil mineralleri mevcuttur. Bu kil minerallerinden halloysit nanotüp (HNT), silindirik bir yapıya sahiptir ve ayrıca, kolay bir şekilde değişim yapan yüzey yüklerine sahip olması nedeniyle oldukça popüler olmuştur (Rooj vd. 2010). HNT, polimer matriksleri içerisinde iyi bir dağılım sergilemektedir ve biyouyumludur (Bhagabati vd. 2015; Yah vd. 2012). Bunlar yeşil malzemeler olup, çevre için tehlikeli değildir ve doğal yatlardan fazla miktarda ve ucuza temin edilebilir. HNT'nin yüzeyinde ve tüplerin uç kısımlarında yer alan alümina ve silika grupları, film matriksi içerisinde yer alan bileşenlerle hidrojen bağı oluşturma imkânına sahiptir. Bu nedenle; HNT, biyonanokompozit materyallerinin hazırlanmasında kullanılabilir. Örneğin; Gorrasi vd. (2017) poliprolakton ve HNT kullanarak biyobozunur bir materyal hazırlamış ve bu materyalden sodyum benzoatın salınım kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada, materyal yapısı içerisinde HNT'nin bulunması, materyalin elastiklik modülünü ve termal bozunma derecesini arttırdığı belirtilmiştir.

Sun vd.'nin (2019) çalışmasında, erik suyu içeren K-karagenan ve hidroksipropil metilselüloza dayalı, pH'a duyarlı ve antioksidan aktiviteye sahip bir film hazırlanmıştır. Bu çalışmada, film matriksi içerisine erik suyunun eklenmesi, filmin gerilme mukavemetini, su buharı geçirgenliğini ve antioksidan aktivitesini arttırmıştır. Hazırlanan filmin domuz yağının oksidasyonunu yavaşlatmada ticari polietilen filmde daha etkili olduğu kanıtlanmıştır. TGA sonuçları meyve suyu eklenmesinin filmin termal kararlılığı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Choi vd. (2017), agarı, patates nişastasını ve mor tatlı patatesten ekstrakte edilen doğal boyaları kullanılarak yeni bir kolorimetrik pH indikatör filmi geliştirmişlerdir. Et bozulma sensörü olarak potansiyel kullanımı için bir uygulama testi yapmışlar ve filmlerin domuz etinin bozulması sonucunda filmin, kırmızıdan yeşile değişen rengini gözlemlemişlerdir. Bu nedenle, geliştirdikleri pH indikatör filmlerin, gıda bozulmalarının tespiti için bir teşhis aracı olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Tirtashi vd.'nin (2019) yaptığı bir çalışmada, pastörize sütte bozulmanın izlenmesi amacıyla selüloz-kitosan film matriksine siyah havuç flavonoidleri katkılандırılmış ve böylelikle, pH'a duyarlı bir indikatör film materyali geliştirilmiştir. Flavonoidin kitosan-selüloz filme dahil edilmesiyle, filmlerin suda çözünürlüğünün arttığı görülmüştür. Kolorimetrik pH indikatörü olan bu filmin, farklı pH değerlerinde (pH 2-11) pembeden hakiye belirgin bir renk değişimi gösterdiğini kaydetmişlerdir. Yaptıkları stabilite testleri sonucunda, filmin 20 °C'de bir aylık depolama sırasında kabul edilebilir renk stabilitesine sahip olduğunu kanıtlamışlardır. Gıda denemesinde ise, taze pastörize süt, 20 °C'de 48 saat saklandıktan sonra çıplak gözle rahatlıkla gözlemlenebilen, maviden menekşe gül rengine kadar algılanabilir bir renk değişiminin olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sonuçlara dayanarak, ürettikleri filmlerin sütün tazeliğini/bozulmasını izlemek için biyomateryaller olarak kullanılabileceğini önermişlerdir (Tirtashi vd. 2019).

Kurek vd. (2018), aktif madde olarak yaban mersini ve böğürtlen posası ekstraktları kullanarak kitosan bazlı akıllı filmler geliştirmişlerdir. Genel olarak israf edilen meyve posası miktarının azaltılmasına katkıda bulunmak amacıyla yaban mersini ve böğürtlen posası kullanılarak tamamen çevre dostu olarak kabul edilebilen filmler üretmişlerdir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda, mükemmel antioksidan potansiyeline sahip filmlerin elde edildiği görülmüştür. pH indikatör filmlerin gözle

görülür ve önemli renk değişimlerinin, değişen pH ile meydana geldiğini yaptıkları ölçümler sonucunda kanıtlamışlardır. Filmlerin renginin yaban mersinli filmler için gül pembeden mavi yeşile ve böğürtlenli filmler için kırmızıdan koyu mora doğru değiştiğini kaydetmişlerdir.

Ezati vd. (2019), gökkuşağı alabalığı filetosunun tazeliğini izlemek için alizarin boyarmaddesinin nişasta-selüloz matriksine dahil edilmesiyle pH'a duyarlı yeni bir indikatör film hazırladıklarını bildirmişlerdir. Yaptıkları analiz sonuçlarına dayanarak, filmin sudaki çözünürlüğünün alizarin eklenmesiyle azaldığını, FTIR sonuçlarıyla, selüloz-nişasta matriksine alizarinin uygun bir şekilde dahil edildiğini, SEM ve UV-visible spektrum sonuçları da alizarin indikatörünün bileşenler ile iyi bir uyumluluğa sahip olduğunu kanıtlamışlardır. Balık filetosunda bozulmanın başladığını belirlemek için yapılan gıda uygulaması çalışması sonucunda, alizarin-nişasta-selüloz filmin, turuncudan kırmızımsı kahverengiye renk değişimlerini gözlemlemişlerdir.

Qin vd. (2019), kasava nişastası ve siyah goji flavonoidi içeren pH'a duyarlı ambalaj filmleri geliştirmişlerdir. Siyah goji ekstraktının nişasta filme katılanması sonucu hazırlanan film materyalinin fiziksel, yapısal, antioksidan ve pH'a duyarlı özellikleri üzerinde siyah goji ekstraktının etkisini değerlendirmişlerdir. Ayrıca, domuz etinin tazeliğini izlemek için nişasta-siyah goji ekstraktı içeren filmlere gıda uygulaması testi yapmışlardır. Spektroskopik analiz sonucunda, siyah goji ekstraktının altı çeşit flavonoid içerdiğini kanıtlamışlardır. Siyah goji ekstraktının nişasta filme dahil edilmesi neticesinde, bu ekstraktın film materyalinin su buharı ve UV-visible ışık bariyeri kabiliyeti, gerilme mukavemeti ve antioksidan potansiyeli üzerinde önemli ölçüde etkili olduğunu bildirmişlerdir. Domuz etinin tazeliğini izlemek için hazırlanan film materyali gıdaya uygulandığında, nişasta-siyah goji ekstraktı içeren filmlerin, domuz etinin bozulmasıyla birlikte dikkate değer renk değişimleri sergilediğini kaydetmişlerdir. Sonuç olarak, nişasta-siyah goji ekstraktı içeren filmlerin gıda endüstrisinde aktif ve akıllı ambalaj filmleri olarak kullanılabileceğini önermişlerdir.

Moradi vd. (2019) yaptıkları bir çalışmada, bakteriyel nanoselüloz ve siyah havuç flavonoidine dayalı yeni bir akıllı pH algılama filmi geliştirmiş ve karakterize etmişlerdir. 4 °C'de bekleme sırasında gökkuşağı alabalığı ve sazan filetosunun tazeliğinin/bozulmasının çıplak gözle açıkça ayırt edildiğininve kırmızıdan griye geniş renk farklılıkları olduğunu tespit etmişlerdir.

Literatürde, mor soğan kabuklarından ekstrakte edilen kuersetinin pH'a bağlı indikatör etkisi ve HNT'nin biyopolimer bazlı filmlerdeki fiziksel ve mekanik etkisi araştırılmış olmasına rağmen, film matriksi içerisinde HNT ve kuersetinin beraber bulunması durumunda film materyalinin fiziksel ve mekanik etkilerinin incelenmesini içeren çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada, literatürden farklı olarak meşe ağacı palamudu nişastası bazlı film materyalinde HNT ve kuersetinin birlikte kullanımının etkisi karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Literatürde, HNT ve kuersetinin birlikte kullanımıyla meşe ağacı palamudu nişastası bazlı biyoplastik kompozit filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bu çalışmayla birlikte, literatürde ilk kez meşe ağacı palamudundan nişasta elde edilerek meşe ağacı palamudu nişastası bazlı mekaniksel olarak güçlü, pH'a duyarlı

olma özelliğine sahip, düşük maliyetli ve doğa dostu yeni meşe ağacı palamudu nişastası bazlı Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin biyoplastik kompozit materyaller hazırlanmıştır. Bu çalışma ile elde edilmiş olan biyoplastik malzemelerin, yaygın olarak kullanılan ve zararları bilinen sentetik plastik malzemelere karşı bir alternatif olması hedeflenmektedir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Meşe ağacı palamudundan elde edilen nişastanın saflaştırılması işleminde sodyum hidroksit (Merck), teknik alkol (Alkomed Kimya), aseton (Sigma Aldrich), sodyum metabisüfit (Sigma Aldrich) ve hidrojen peroksit (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Alfa Aesar firmasından temin edilen gliserol, filmlerin hazırlanması sırasında plastikleştirici olarak film çözeltilerine eklenmiştir. Sigma firmasından satın alınan halloysit nanotüp (HNT), biyoplastik kompozit filmlerin mekaniksel özelliklerini geliştirmek amacıyla film çözeltilerine eklenmiştir. Biyoplastik filmlerin koşullandırılması esnasında uygun nem ortamını sağlamak amacıyla Merck marka $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır.

Tartımlar 0,0001 g hassasiyete sahip hassas terazi (Mettler Toledo, ML204) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Meşe ağacı palamudunun öğütülmesi için öğütücü değirmen (Retsch 5657), kurutulması için ise etüv (Mettler) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan diğer malzemeler; manyetik karıştırıcı (YellowLine), 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-soğutmalı inkübatördür (Sanyo MIR 553). Film kalınlıklarını ölçmek amacıyla kalınlık ölçer cihazı (Mitutoyo M820-25) kullanılmıştır. Biyoplastik filmleri istenilen boyutta ve kalınlıkta hazırlamak için Bilge Ar-Ge Tasarım markalı hız ve kalınlık ayarlı çekme kaplama ünitesi kullanılmıştır. Karakterizasyon testlerinde; 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

Çalışmada öncelikle meşe ağacı palamudundan nişasta elde edilmiş ve daha sonra, elde edilen nişastanın saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca; atık mor soğan kabuğu kullanılarak mor soğan kabuğundan doğal kuersetin maddesi ekstrakte edilmiştir. Meşe ağacı palamudundan elde edilen nişasta, HNT ve mor soğan kabuğundan elde edilen kuersetin ekstraktı kullanılarak Nişasta, Nişasta-HNT, Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin biyoplastik film örnekleri hazırlanmıştır. Film materyallerinin hazırlanmasında nişasta ve HNT konsantrasyonları sabit tutularak kuersetin miktarları değiştirilmiş ve ayrıca, nişasta film örneği ile birlikte Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit film örneklerinin karakterizasyon özellikleri belirlenmiştir.

3.2.1. Meşe ağacı palamudundan nişasta eldesi

Meşe ağacı palamutları, Salihli/Manisa'daki Ar-Tu Kimya Salihli Palamut İşletmesi San. ve Tic. A.Ş.'dentemin edilmiştir. Meşe ağacı palamudundan nişasta elde etmek amacıyla ilk aşamada, meşe ağacı palamutlarının kabuk ve meyve kısımları birbirinden ayrılmıştır. Kabuklarından ayrılan ve pelit adı verilen meyveler, 60 °C sıcaklığa ayarlanmış etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurumuş olan pelitler, bir öğütücüde

toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür. Daha sonra, toz halindeki pelitten 1 kg tartılıp beher içerisine alınmış ve ardından, üzerine 0,5 M NaOH çözeltisinden 2 L eklenmiştir. Elde edilen karışım, 5 °C'deki inkübatörde 1 gün süreyle bekletilmiştir. Bir günün sonunda karışım, önce 160 µm'lik elekten ve sonra 106 µm'lik elekten süzölmüştür. Bu işlemin ardından, süzöntü kısmına bir santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüjden sonra oluşan çökelti, önce 25 °C'deki vakum etüvünde kurutulmuş ve daha sonra, öğütücü ile toz haline getirilmiştir.

3.2.2. Meşe ağacı palamudundan elde edilen nişastanın saflaştırılması

Meşe ağacından elde edilen nişastanın saflaştırılması için toz haline getirilen örnek üzerine 0,06 M sodyum metabisüfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) çözeltisinden 250 mL eklenmiş ve elde edilen karışım, bir gün süre ile 5 °C'de bekletilmiştir. Süspansiyon halini almış çözelti süzölmüş ve katı kısım toplanmıştır. Daha sonra; elde edilen katı kısma, 0,25 M'lık NaOH çözeltisinden 250 mL eklenerek hazırlanan süspansiyonun 45 dk oda sıcaklığında bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılması sağlanmıştır. Elde edilen karışım santrifüj işlemi ile ayrılmıştır. Santrifüj işlemi sonrası toplanan çökeltiye tekrar NaOH işlemi uygulanmıştır. Elde edilen son çökeltinin pH'ını nötrlemek amacıyla çökelti, saf su ilavesi ile defalarca yıkanmıştır. Elde edilen süspansiyon 30 dk karıştırıldıktan sonra süzölmüştür. Katı kısım toplandıktan sonra saf su, teknik aseton ve teksole ile ikişer kez yıkanmıştır. Yıkanan çökelti toplanıp 25 °C'deki etüvde kurutulmuş ve öğütücüde toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilmiş katı, %25'lik hidrojen peroksit çözeltisiyle manyetik karıştırıcıda 12 saat süreyle karıştırılmış ve santrifüj edilmiştir. Elde edilen katı, oda koşullarında kurutulmuş ve öğütücü yardımıyla toz haline getirilmiştir. Meşe ağacı palamudundan elde edilen ve saflaştırılan nişasta örneği içerisindeki nişasta miktarı, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi'nde (TÜBİTAK-MAM'da) %95 olarak belirlenmiştir.

3.2.3. Mor soğan kabuğundan kuersetin ekstraksiyonu

Mor soğanlar yerel pazarlardan ve marketlerden temin edilmiş ve derin dondurucuda kullanılıncaya kadar muhafaza edilmiştir. Mor soğan kabuğundan kuersetin ekstraksiyonunu gerçekleştirmek için öncelikle mor soğanların kabukları, çok kalın olmayacak şekilde soyulup küçük parçalara bölünmüştür. Kabuk numuneleri öğütücüde toz haline getirildikten sonra, ekstraksiyon işlemine kadar bir derin dondurucuda saklanmıştır. 10 gram toz kabuk numunesine %0,1 hidroklorik asit içeren %60'lık 100 mL etanol çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen karışım 5 dk vorteks ve 5 dk sonifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından çalkalayıcıda 30 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile çalkalandıktan sonra karışım kaba süzgeç kağıdı ile süzölmüştür. Süzöntü, çözücünün fazlasını uzaklaştırmak amacıyla vakum altında evapore edilmiştir (Jin vd. 2011; Albishi vd. 2013).

3.2.4. Biyoplastik filmlerin hazırlanması

Biyoplastik filmlerin hazırlanmasının ilk aşamasında saflaştırılmış nişastanın (HNT ve kuersetin içermeyen) ve plastikleştirici olarak gliserolün kullanılmasıyla nişasta bazlı biyoplastik film elde edilmiştir. İkinci aşamada, farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit film materyalleri hazırlanmıştır.

3.2.4.1. Nişasta biyoplastik filminin hazırlanması

Nişasta bazlı biyoplastik film hazırlamak için 50 mL saf su bulunan bir beherin içerisine 5 g nişasta eklenmiştir. Bu karışım, jelleşmeyi sağlamak amacıyla 80 °C sıcaklığa kadar ısıtılıp 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi için bir süre beklenmiş ve sonra üzerine 1,25 g gliserol eklenmiştir. Bu çözelti 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, hız ve kalınlık ayarlı çekme-kaplama ünitesi kullanılarak polistiren plakaların üzerine 1 mm kalınlıkta olacak şekilde yayılmış ve oda sıcaklığında bekletilerek kurutulmuştur.

3.2.4.2. Nişasta-%3 HNT filmin hazırlanması

50 mL saf su bulunan bir beherin içerisine 4,85 g nişasta eklenmiştir. Bu karışım, jelleşmeyi sağlamak amacıyla 80 °C sıcaklığa kadar ısıtılıp 30 dk magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi için bir süre beklenmiş ve sonra, üzerine 0,15 g HNT ilavesi yapılmıştır. Çözelti 30 dk magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra üzerine 1,25 g gliserol ilave edilmiştir. Bu çözelti 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve sonrasında hız ve kalınlık ayarlı çekme-kaplama ünitesi ile polistiren plakaların üzerine 1 mm kalınlıkta olacak şekilde yayılmış ve oda sıcaklığında bekletilerek kurutulmuştur.

3.2.4.3. Nişasta-Kuersetin filmlerin hazırlanması

50 mL saf su bulunan bir beherin içerisine 5 g nişasta eklenmiştir. Bu karışım, jelleşmeyi sağlamak amacıyla 80 °C sıcaklığa kadar ısıtılıp 30 dk magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi için bir süre beklenmiş ve sonra, Nişasta-Kuersetin 1 filmin hazırlanması için çözeltiye 1 mL kuersetin, Nişasta-Kuersetin 5 filmin hazırlanması için çözeltiye 5 mL kuersetin ve Nişasta-Kuersetin 10 filmin hazırlanması için çözeltiye 10 mL kuersetin ilave edilmiştir. Çözelti 30 dk magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, üzerine 1,25 g gliserol ilave edilmiştir. Bu çözelti 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, hız ve kalınlık ayarlı çekme kaplama ünitesi kullanılarak polistiren plakaların üzerine 1 mm kalınlıkta olacak şekilde yayılmış ve oda sıcaklığında bekletilerek kurutulmuştur.

3.2.4.4. Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerin hazırlanması

50 mL saf su bulunan beherin içerisine 4,85 g nişasta eklenmiştir. Bu karışım, jelleşmeyi sağlamak amacıyla 80 °C sıcaklığa kadar ısıtılıp 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi için bir süre beklenmiş ve sonra, üzerine 0,15 g HNT ilavesi yapılmıştır. Çözelti 30 dk magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra; Nişasta-HNT-Kuersetin 1 filmin hazırlanması için çözeltiye 1 mL kuersetin, Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filmin hazırlanması için çözeltiye 5 mL kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filmin hazırlanması için çözeltiye 10 mL kuersetin ilave edilmiştir. Çözelti 30 dk magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, üzerine 1,25 g gliserol ilave edilmiştir. Bu çözelti, 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve sonrasında hız ve kalınlık ayarlı çekme kaplama ünitesi kullanılarak polistiren plakaların üzerine 1 mm kalınlıkta olacak şekilde yayılmış ve oda sıcaklığında bekletilerek kurutulmuştur.

3.2.5. Biyoplastik filmlerin karakterizasyonu

Çalışma kapsamında hazırlanmış olan nişasta, Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin biyoplastik filmlerinin karakterizasyonu için yapılan analizler bu bölümde özetlenmiştir.

3.2.5.1. Biyoplastik filmlerin FTIR analizi

FTIR ölçümleri için Bruker marka Alpha II model FTIR cihazı kullanılmıştır. Örneklerin 2 cm^{-1} çözünürlükte ve $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında FTIR spektrumları kaydedilmiştir.

3.2.5.2. Biyoplastik filmlerin morfolojik analizi

Sentezlenen biyoplastik Nişasta, Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin film materyallerinin yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. Analizler ZEISS-LEO marka 1430 model SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.3. Biyoplastik filmlerin opasite ölçümleri

Biyoplastik filmlerin transparanlık göstergesinin bir ölçüsü olan opasite değerleri belirlenmiştir. Filmlerin opasite değerlerini belirlemek için film örneklerinin kalınlıkları Mitutoyo marka M820-25 model mikrometre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Her bir örneğin 3 farklı bölgesinden kalınlık ölçümleri alınmış ve ortalamaları hesaplanarak materyallerin film kalınlıkları belirlenmiştir. Biyoplastik filmlerin 300-800 nm dalga boyu aralığındaki %transmittans değerleri SEM marka Cary100 model UV-Visible spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Eşitlik (3.1)'den yararlanılarak filmlerin 600 nm dalga boyunda ölçülen % transmittans değerleri, absorbans değerlerine dönüştürülmüştür.

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

Ardından Eşitlik (3.2) kullanılarak biyoplastik filmlerin opasite (O) değerleri hesaplanmıştır. Filmlerin opasite ölçümleri, 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

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

Eşitlik 3.2'deki opasite değerini, Abs_{600} film örneğinin 600 nm'deki absorbans değerini ve x film örneğinin kalınlığını (mm cinsinden) ifade etmektedir.

3.2.5.4. Biyoplastik filmlerin renk ölçümleri

Biyoplastik filmlerin renk ve renk farklılıklarının belirlenebilmesi için filmlerin renk değerleri Minolta marka kolorimetre cihazı ile ölçülmüştür. Renk ve renk farklılıklarının enstrümental olarak değerlendirilmesinde, uluslararası I'Eclairage Komisyonunca (CIE) kabul edilen yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, "1976 CIE L^* , a^* , b^* , CIELAB üç nokta ölçüm yöntemi" olarak bilinmektedir. Bu üç nokta ölçüm yönteminde L^*/L , rengin parlaklığını, a^*/a kırmızılığı ($-a^*/a$, yeşillik) ve b^*/b sarılığı ($-b^*/b$, mavilik) ifade etmektedir (Bakker vd. 1986).

Her bir film örneği için eşitlik (3.3) kullanılarak renk farkı (ΔE) değerleri hesaplanarak belirlenmiştir.

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

3.2.5.5. Biyoplastik filmlerin su temas açısının ölçülmesi

Bioline Scientific marka Theta Lite model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak filmlerin su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm için mikro şırınga yardımı ile bir damla su, film örneklerinin üzerlerine damlatılmış ve ardından temas açısı ölçüm cihazında su temas açısı değerlerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Su temas açısı ölçümleri, film örneklerinin 10 farklı bölgesi seçilerek gerçekleştirilmiş ve bu 10 farklı bölgeden alınan değerlerin ortalamaları kullanılmıştır.

3.2.5.6. Biyoplastik filmlerin mekaniksel özellik ölçümleri

Biyoplastik kompozit film örneklerinin mekaniksel özelliklerini test etmek için film örneklerinden 2x15 cm ebatlarında dikdörtgen şeklinde örnekler kesilmiş ve bu örnekler, 25 °C sıcaklığa sahip inkübatörün içerisinde yer alan ve ayrıca, içerisindeki cam kapta doygun $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi bulunan %52'lik bağıl nemdeki desikatör kabının 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.

3.2.5.7. Biyoplastik filmlerin termal davranışlarının incelenmesi

Biyoplastik film örneklerinin termal gravimetrik analizi; azot atmosferi altında, 25°C ile 800°C sıcaklık aralığında ve 10°C/dk'lık sıcaklık artışıyla gerçekleştirilmiştir. Termal gravimetrik analiz ölçümleri; Perkin Elmer marka STA 8000 model termal analiz cihazıyla, Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.8. Biyoplastik filmlerin su buharı geçirgenlik ölçümleri

Biyoplastik film örneklerinin su buharı geçirgenlik ölçümleri gravimetrik yöntemle ASTM E96-95 metodu kullanılarak yapılmıştır (ASTM E96-95, 1995). Test için özel cam kaplar kullanılmış olup, bu kapların içerisine 3'er gram susuz $CaCl_2$ eklenmiştir. Daha sonra, cam kapların üzerine dairesel şekilde kesilmiş film örnekleri yerleştirilerek cam kapların kenarları hava almaması için parafinle kapatılmıştır. Hazırlanan cam kaplar, tabanında doygun $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuz çözeltisi bulunan camdan yapılmış bir desikatöre yerleştirilmiştir. Daha sonra film örnekleri bulunan bu desikatör, sabit bir sıcaklık ortamı oluşturmak için 25,0°C'ye ayarlanmış Sanyo marka MIR 553 model sıcaklık kontrollü inkübatörün (Sanyo marka MIR 553 model) içerisine konulmuştur. Başlangıçta ve 24 saatte bir olmak üzere desikatördeki cam kapların kütleleri hassas terazide 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 durum gözlenmiştir. Eşitlik (3.4) kullanılarak kütle değişim hızının sabit olduğu durumda iken her bir kütle artışına karşı zaman grafiği 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 permeansı ve su buharı permeabilitesi değerlerini hesaplamak için Eşitlik (3.5) ve Eşitlik (3.6) kullanılmıştır.

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

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

Burada ΔP ile gösterilen terim, film örneğinin her iki tarafındaki suyun buhar basıncı farkını ve X ile gösterilen terim ise film örneğinin kalınlığını ifade etmektedir.

3.2.5.9. Biyoplastik filmlerin gıdaya uygulanması

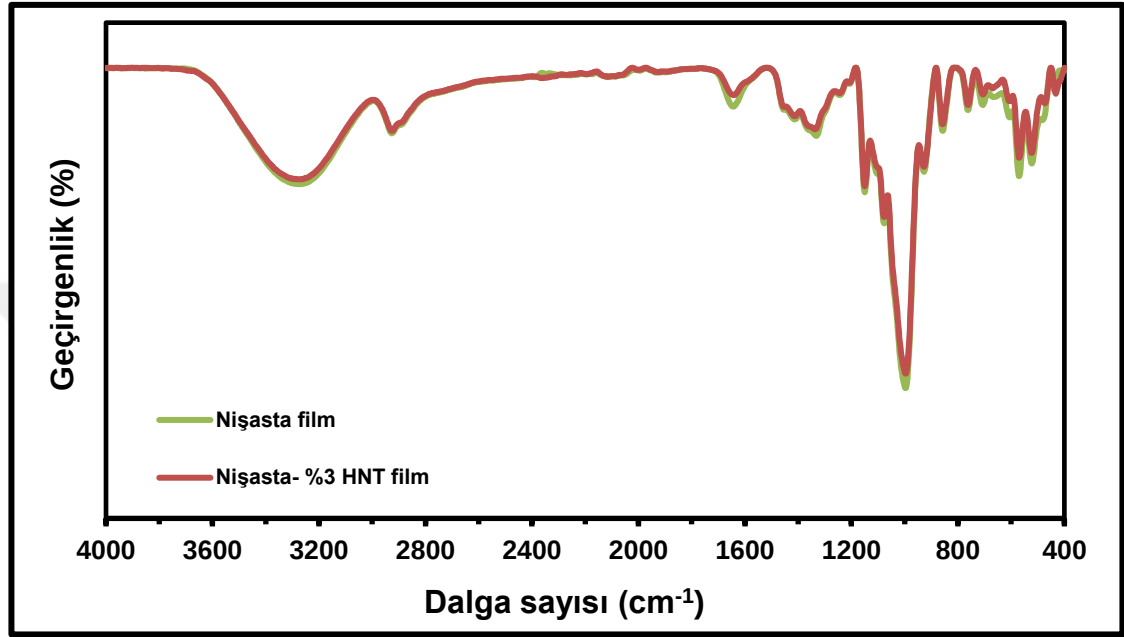
Mor soğan kabuğundan ekstrakte edilen kuersetin, pH aralığı 2 ile 13 arasında değişen farklı pH'daki tampon çözeltiler içerisine eşit miktarda ilave edilmiş ve çözeltilerin renk değişimi fotoğraflanarak kaydedilmiştir.

Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filmi taze tavuk etine uygulanmıştır. Bunun için filmler, 2 cm ebatında kare şeklinde kesilmiştir. Kesilen filmler, 10 g taze tavuk eti içeren kapalı bir petri kabının üst kapağının iç yüzeyine tutturulmuştur. Kontrol amaçlı olarak film içermeyen ve Nişasta filmi içeren petri kapları kullanılmıştır. Daha sonra, petri kapları sabit bir sıcaklık ortamına (4° C) yerleştirilmiştir. Tavuk etinin bozulması sonucunda, filmde gözlemlenen renk değişimi 10 günlük süreçte incelenerek fotoğraflanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Biyoplastik Filmlerin FTIR Analiz Sonuçları

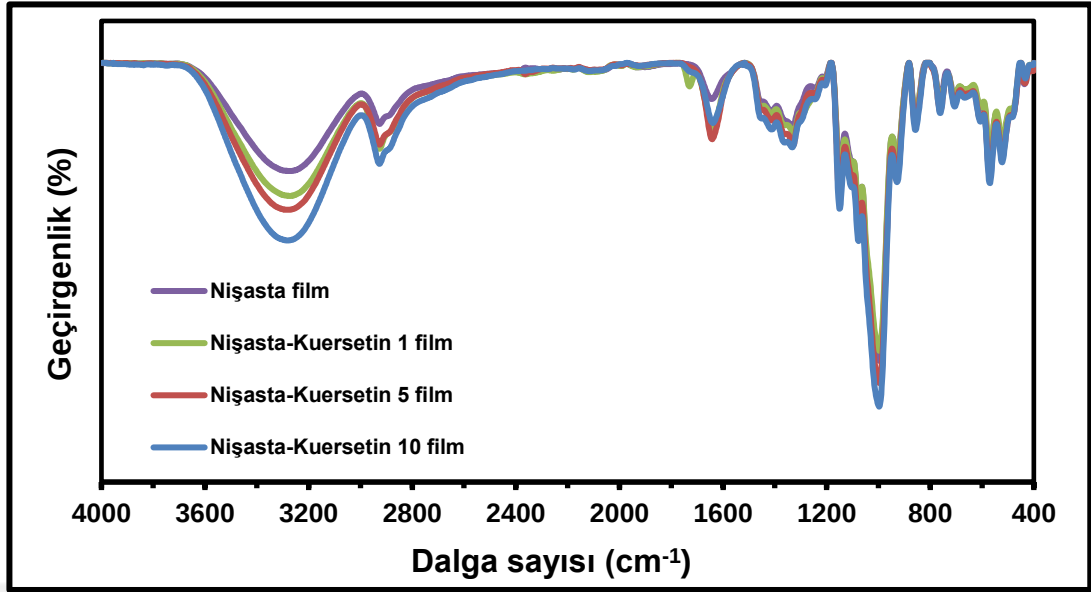
Elde edilen Nişasta ve Nişasta-%3 HNT biyoplastik filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.1’de, Nişasta-Kuersetin filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.2’de ve Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.3’te gösterilmiştir.



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

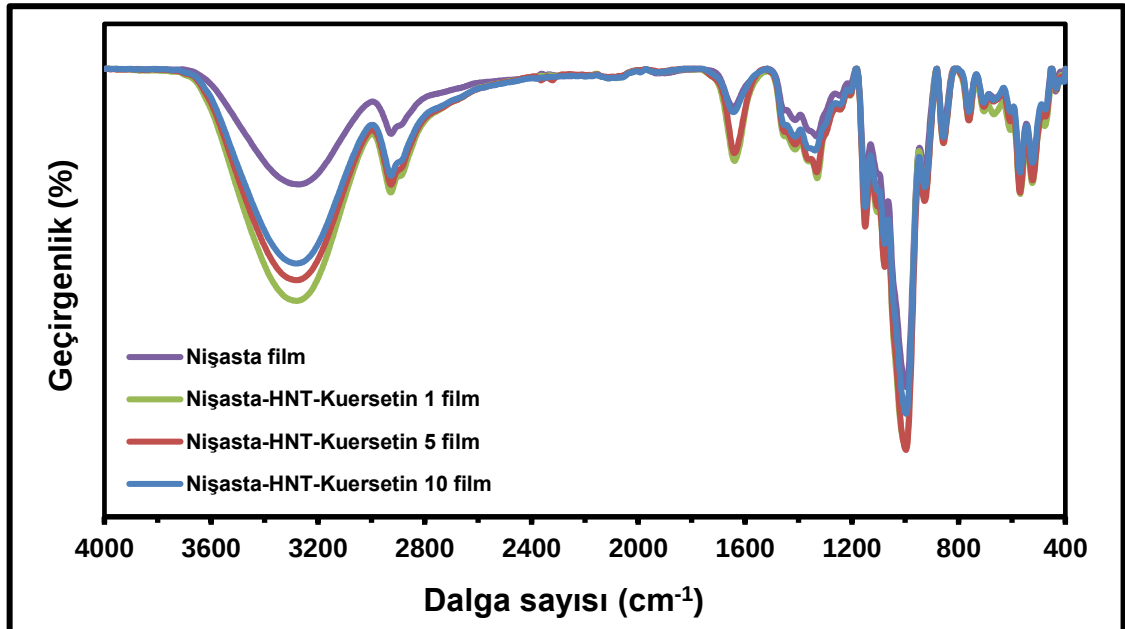
Şekil 4.1 incelendiğinde; 996, 1017, 1079 ve 1152 cm^{-1} ’de bulunan pikler nişastada bulunan -C-O-H- yapısındaki -C-O- bağının gerilme titreşimlerine aittir. Her iki film örneğinin spektrumunda görülen 3291 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, -OH yapısında bulunan O-H bağının gerilme titreşiminden dolayıdır.

798 cm^{-1} dalga sayısında bulunan pik HNT’de bulunan -Si-O-Si gerilme titreşimlerine, 469 ve 540 cm^{-1} dalga sayılarında bulunan pikler ise -Si-O- eğilme titreşimlerine aittir. 534, 692 ve 754 cm^{-1} dalga sayılarında bulunan pikler -Si-O-Al- eğilme titreşimlerine, 711 cm^{-1} dalga sayısında bulunan pik ise Al-O- eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.2. Nişasta ve Nişasta-Kuersetin filmlerinin FTIR spektrumları

Nişasta-Kuersetin spektrumunda 3274 cm^{-1} dalga sayısında -OH piki gözlenmektedir. Nişasta film içerisine katılanan kuersetin miktarı arttıkça 3274 cm^{-1} 'de görülen pikin şiddeti artmaktadır. 650 ve 890 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler, kuersetinde bulunan aromatik halkaların -C=C- absorpsiyon bandına aittir. 1650 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik ise karboksil grubunda bulunan C=O gerilmesini göstermektedir. 2924 ve 2926 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler -C-H- gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.2).



Şekil 4.3. Nişasta ve Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinin FTIR spektrumları

Nişasta-HNT-Kuersetin örneklerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, 2926 ve 2924 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen C-H gerilme titreşimlerine ilişkin pikler, bileşiğin doymamış yapıya sahip olduğunu belirtmektedir. 1609, 1649 ve 1697 cm^{-1} 'deki -C=C- gerilme titreşimleri aromatik yapıyı, 821 ve 795 cm^{-1} 'de gözlenen pikler -C-H- gerilme titreşimlerini göstermektedir. 3250 cm^{-1} 'deki -OH gerilme titreşimine ilişkin bant serbest -OH grubunu temsil etmektedir. Nişasta-HNT matriksine kuersetin eklenmesiyle 3250 cm^{-1} 'de -OH gerilme pikinin şiddetinde azalma gözlemlenmektedir (Şekil 4.3.).

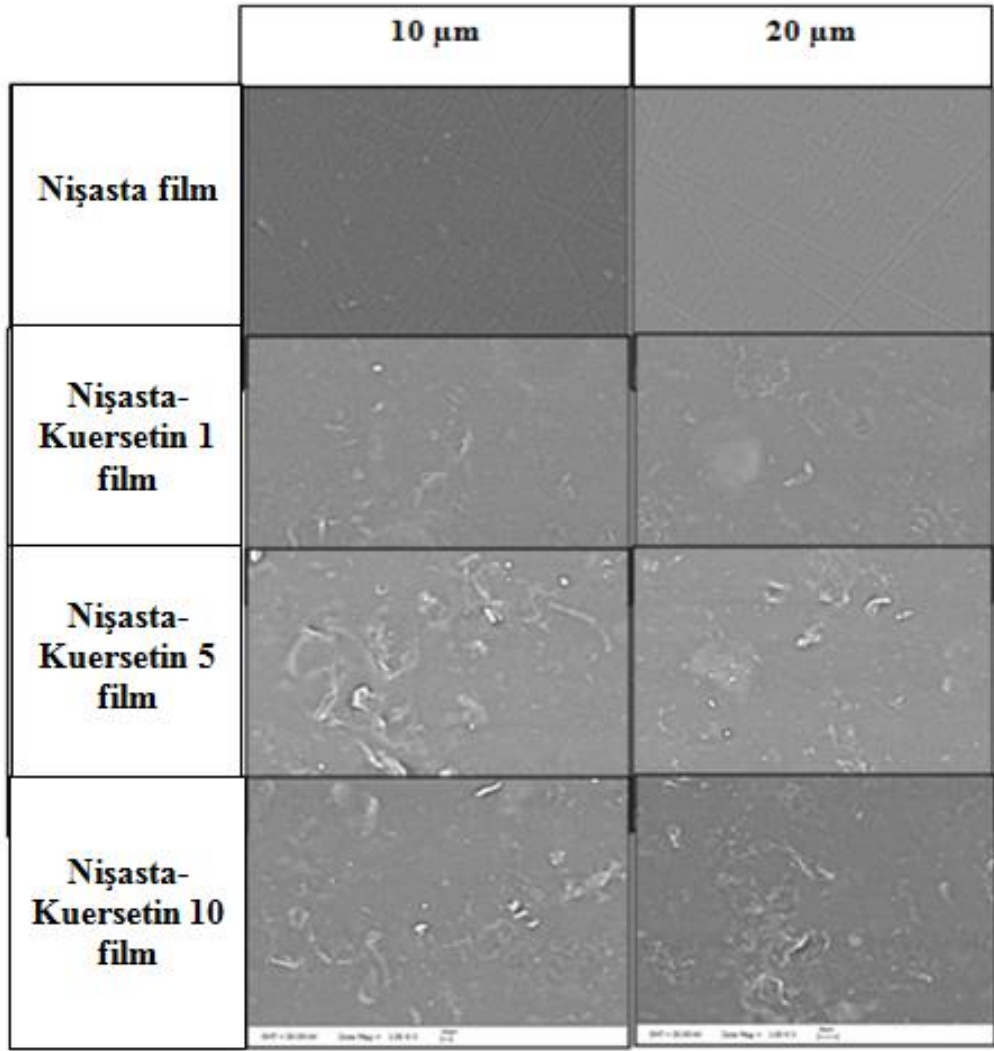
Kuersetin içeren filmlerin FTIR spektrumunda, flavonoidlerin yapısında bulunan aromatik halka gerilmelerine ait piklerin varlığının tespit edilebilmesi, kuersetinin film matriksi içerisine homojen bir şekilde katkılандığını göstermektedir. Flavonoidlerin aromatik halka yapısı polimerlerle etkileşim halindedir (Maciel vd. 2015). FTIR sonuçları, kuersetinin nişasta ile hidrojen bağı etkileşimlerine girdiğini göstermiştir.

Pereira vd.'nin (2015) yaptığı çalışmada, kitosan içerisine kırmızı lahana ekstaktı ekleyerek oluşturdukları filmin FTIR spektrumunda, C=C aromatik halkanın gerilme titreşimlerine karşılık gelen 1603 ve 1517 cm^{-1} 'de güçlü bir absorpsiyon bandı ve flavonoid bileşiklerinin piran halkasına karşılık gelen 1269 cm^{-1} 'de bir absorpsiyon bandı tespit etmişlerdir.

Tirtashi vd.'nin (2019) çalışmasında yaklaşık 1650 cm^{-1} merkezli bandın yoğunluğundaki artışın flavonoid içeriğindeki aromatik C=C'nin gerilmesini gösterdiğini ve siyah havuç flavonoidinin filme başarılı bir şekilde katkılандığının ana kanıtı olarak kabul edildiğini bildirmişlerdir.

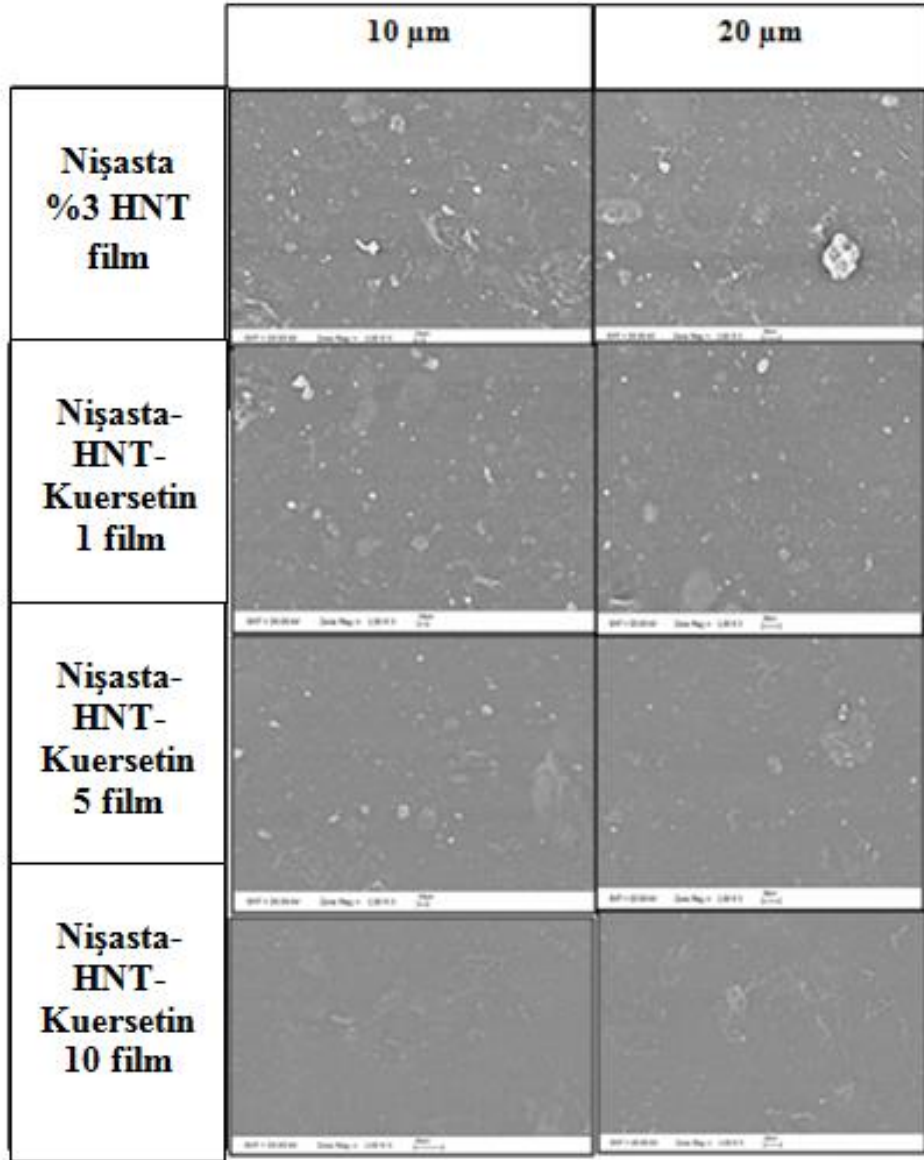
4.2. Biyoplastik Filmlerin Morfolojik Analiz Sonuçları

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



Şekil 4.4. Nişasta, Nişasta-Kuersetin 1, Nişasta-Kuersetin 5 ve Nişasta-Kuersetin 10 filmlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.4'te görüldüğü üzere, nişasta film matriksi içerisine eklenen kuersetin yüzeyde dalgalı bir yapı oluşturarak film yüzey görüntüsünü etkilemiştir. Bu durum, kuersetin miktarı arttıkça daha belirgin ve yoğun hale gelmiştir.



Şekil 4.5. Nişasta-%3 HNT, Nişasta-HNT-Kuersetin 1, Nişasta-HNT-Kuersetin 5 ve Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filmlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi nişasta film matriksi içerisine HNT eklenmesi, yapıyı pürüzlü hale getirmiştir. HNT içeren nişasta filmlerin içerisine kuersetin eklenmesiyle yapıda belirgin olan pürüzlü yapının bozulup daha homojen bir hal aldığı görülmüştür.

HNT'nin mikrometre boyutunda kümeler oluşturma eğiliminde olmasından dolayı, pektin, bir kabakgil türünden ekstrakte edilen flavonoid ve HNT içeren biyonanokompozit filmin yüzey pürüzlülüğünün arttığı bildirilmiştir (Biddecia vd. 2016).

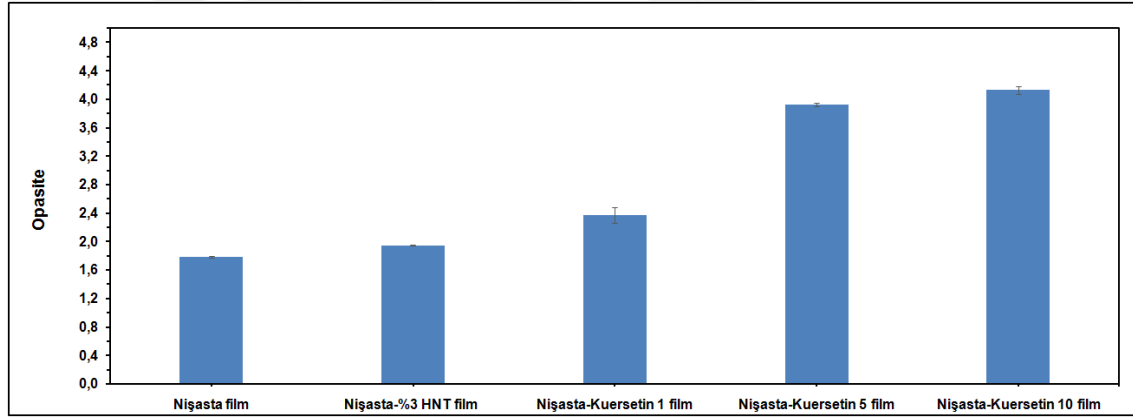
Marmur (2008), bir çalışmada nanopartikül eklenmesinin hidrofobik yüzeyler oluşturarak pürüzlülüğü artırabileceğini belirtmiştir.

Tirtashi vd.'nin (2019) çalışmasında selüloz/kitosan filmlere siyah havuç flavonoidi eklendiğinde filmlerde faz ayrımı olmaksızın neredeyse homojen ve nispeten pürüzsüz bir yüzey ortaya çıktığı rapor edilmiştir. Yine aynı çalışmada kompozit filme çinko oksit eklenmesiyle SEM görüntülerinde beyaz noktaların varlığı tespit edilmiştir. Gözlenen beyaz noktalar, indikatör filmin yüzeyindeki çinko oksit nanoparçacıklarının varlığı ile ilişkilendirilmiş ve bu durum, çinko oksit nanoparçacıklarının indikatör filmlerin polimerik yapısına başarılı bir şekilde gömülmesinin bir kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

Ma vd. (2018) çalışmalarında dut ekstraktı içeren kitosan filmlerin SEM görüntülerinde dalgalanmalar gözlemlendiğini belirtmişler ve bunun sebebinin, kurutma işlemi esnasında dut ekstraktında bulunan suyun buharlaşması sırasında oluşan faz ayrımı ile açıklamışlardır.

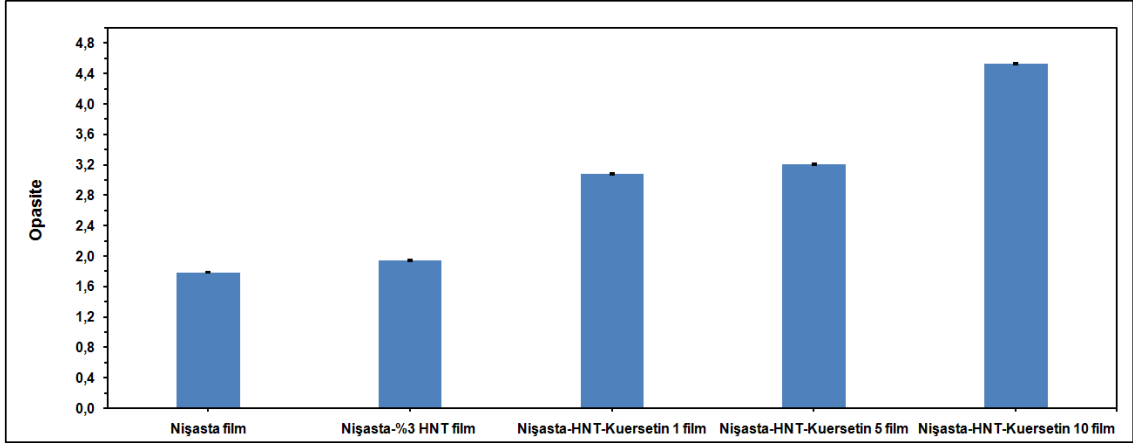
4.3. Biyoplastik Filmlerin Opasite Ölçüm Sonuçları

Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerin opasite grafikleri sırasıyla Şekil 4.6'da ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Ayrıca, filmlerin transmittans değerleri Şekil 4.8'de sunulmuştur.



Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin kompozit filmlerin opasite değerleri

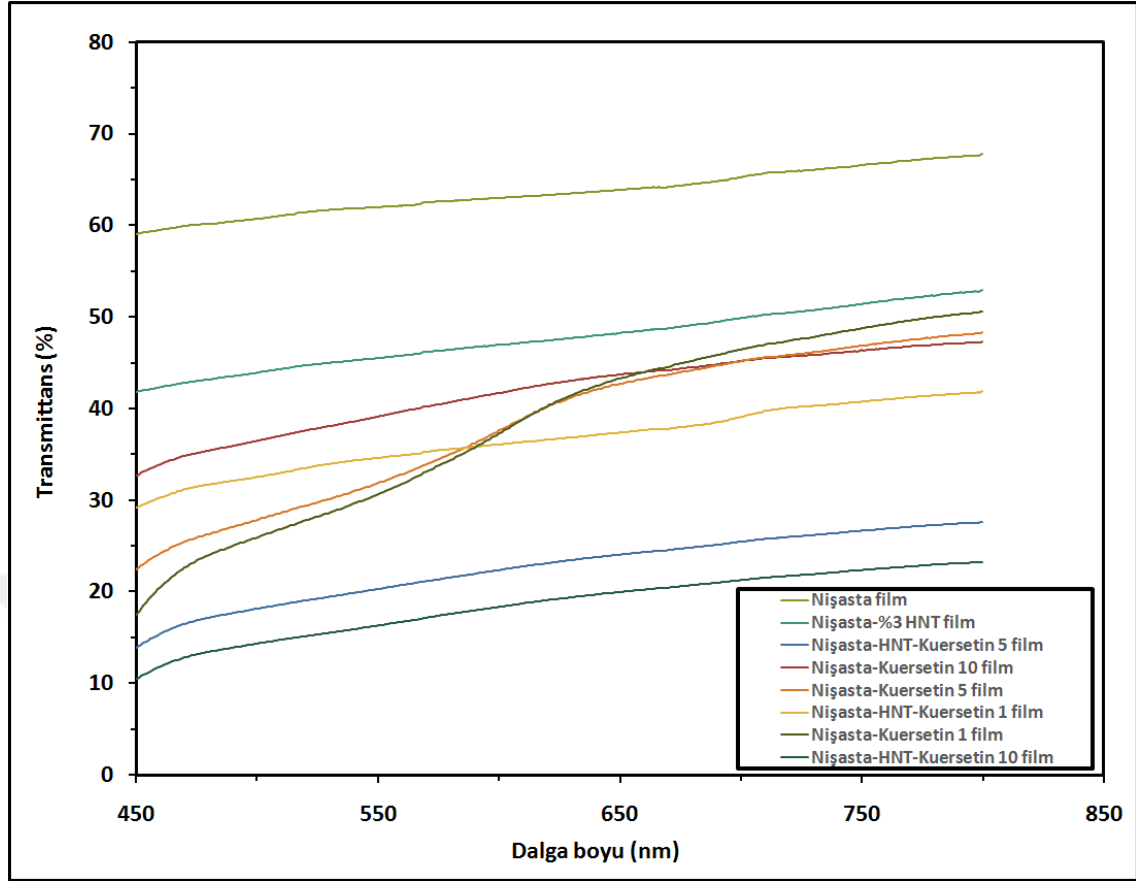
Şekil 4.6'da görüldüğü üzere, nişasta filmin opasite değeri 1,79 olarak belirlenmiştir. Nişasta film matriksi içerisine %3 HNT eklenmesiyle bu değerin 1,95'e çıktığı görülmektedir. Nişasta içerisine farklı oranlarda kuersetin ilavesiyle elde edilen filmlerde ise opasite değerleri; Nişasta-Kuersetin 1 filmi için 2,37, Nişasta-Kuersetin 5 filmi için 3,93 ve Nişasta-Kuersetin 10 filmi için 4,13 olarak saptanmıştır. Kuersetin ilavesiyle filmlerin opasite değerlerindeki artışın kuersetin miktarı ile doğru orantılı olarak artış gösterdiği bulunmuştur. Nişasta filme kıyasla, Nişasta-%3 HNT filminin opasite değerindeki artış %8,93 olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra Nişasta-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmlerinin opasite artışı Nişasta filme kıyasla sırasıyla %32,4, %119,5 ve %130,7 şeklinde belirlenmiştir.



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

Nişasta-%3 HNT film matriksi içerisine farklı oranlarda kuersetin ilave edildiği durumda Nişasta-HNT-Kuersetin 1, Nişasta-HNT-Kuersetin 5 ve Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filmleri için opasite değerleri sırasıyla 3,08, 3,21 ve 4,53 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Kuersetin ilavesiyle filmlerin opasite değerlerindeki artışın, kuersetin miktarı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir.

Şekil 4.6'da ve 4.7'de görüldüğü gibi, Nişasta filme kıyasla en fazla opasite artışı Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filminde görülmüştür. Kuersetinin renkli bir madde olması ve HNT kil taneciklerinin film matriksi içerisinde ışık saçılımına yol açması bu yüksek artışa sebep olmuştur.



Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerin % transmittans grafikleri

Şekil 4.8'e bakıldığında, nişasta film matriksi içerisine %3 HNT ve farklı oranlarda kuersetin eklenmesi ile filmlerin % transmittans miktarlarının azaldığı görülmüştür ve ayrıca, %3 HNT içeren filmlerde film kalınlıklarında bir artış saptanmıştır.

Sun vd.'nin (2019) çalışmasında; hidroksipropil metilselüloz bazlı erik estraktı içeren filmlerde ekstrakt konsantrasyonu arttıkça filmlerin renk yoğunluğu ve opaklığı artmış ve ışık geçirgenliği önemli ölçüde azalmıştır.

Kurek vd.'nin (2018) kitosan bazlı ve böğürtlen/yaban mersini ekstraktı katkılı filmlerle gerçekleştirdiği çalışmada, böğürtlen katkılı filmler, yaban mersini katkılı filmlerinden daha opak olurken, her iki film numunesinde de ekstrakt konsantrasyonu arttıkça film materyalindeki şeffaflık azalmıştır. Qin vd.'nin (2015) kitosan bazlı nar kabuğu özütü katkılı filmlerle yapmış olduğu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kitosan filmlerin ve montmorillonit kili/nar kabuğu özütü ile birleştirilmiş filmlerin opasite sonuçları değerlendirildiğinde, montmorillonit kili ve nar kabuğu özütü miktarı arttıkça filmlerin şeffaflığının önemli ölçüde azaldığı rapor edilmiştir.

Rhim'in (2006) yaptığı çalışmada ise kitosan bazlı montmorillonitkili içeren kompozit nanofilmlerin 660 nm'de geçirgenlikleri ölçülerek belirlenen opaklığı, artan kil içeriği ile birlikte bir miktar azalmıştır. Kompozit filmlerin geçirgenliğindeki azalma miktarının (%2'den az) nanokompozit filmlerin optik geçirgenliğini değiştirecek kadar

önemli olmadığı bildirilmiştir. Bu bulgu, görünür ışığın dalga boyundan daha küçük boyutta olan montmorillonitin, matriks içerisinde moleküler düzeyde dağılımından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Kil malzemesinin matriks içerisinde homojen dağılımının önemli olduğu vurgulanmış ve daha yüksek miktarlarda kil ile hazırlanan filmlerde kil parçacıklarının topaklaşmasından kaynaklı opasitenin azalış gösterdiği sonucuna varılmıştır (Rhim 2006).

4.4. Biyoplastik Filmlerin Renk Ölçüm Sonuçları

HNT ve kuersetin içeren biyoplastik nişasta filmlerin renk ölçüm sonuçları, Nişasta film ile birlikte karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Çizelge 4.1. Nişasta filminin ve HNT ve Kuersetin 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- Kuersetin 1 film	90,264±0,429	0,640±0,096	12,554±0,142	12,338±0,137
Nişasta- Kuersetin 5 film	76,748±0,453	4,416±0,162	27,440±0,126	29,842±0,284
Nişasta- Kuersetin 10 film	68,474±0,149	10,800±0,042	34,722±0,426	41,398±0,246
Nişasta- HNT- Kuersetin 1 film	91,488±0,058	-0,450±0,086	10,778±0,157	11,041±0,007
Nişasta- HNT- Kuersetin 5 film	83,710±0,356	2,626±0,267	26,106±0,027	26,190±0,092
Nişasta- HNT- Kuersetin 10 film	73,620±0,160	10,330±0,161	36,550±0,412	40,021±0,261

Nişasta film ile karşılaştırıldığında; nişasta film matriksi içerisine %3 HNT ilavesi, Nişasta-%3 HNT filmin ΔE değerinde %31,2 oranında artışa neden olurken, nişasta film matriksi içerisine 1 mL kuersetin ilavesi, Nişasta-Kuersetin 1 filmin ΔE değerinde %146,1 oranında bir artışa neden olmuştur. Kuersetin maddesinin mor rengi ΔE değerinde yüksek bir artışa yol açmıştır.

Ayrıca; aynı miktarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin filmler ile Nişasta-HNT-Kuersetin filmler karşılaştırıldığında, Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerin ΔE değerlerinde %3 HNT ilavesiyle düşme gözlemlenmiştir. Nişasta filme kıyasla; Nişasta-Kuersetin 1 filmin ΔE değerinde artış oranı %146,1 olurken, Nişasta-HNT-Kuersetin 1 filmde ise bu artış oranı %120,2 olarak hesaplanmıştır.

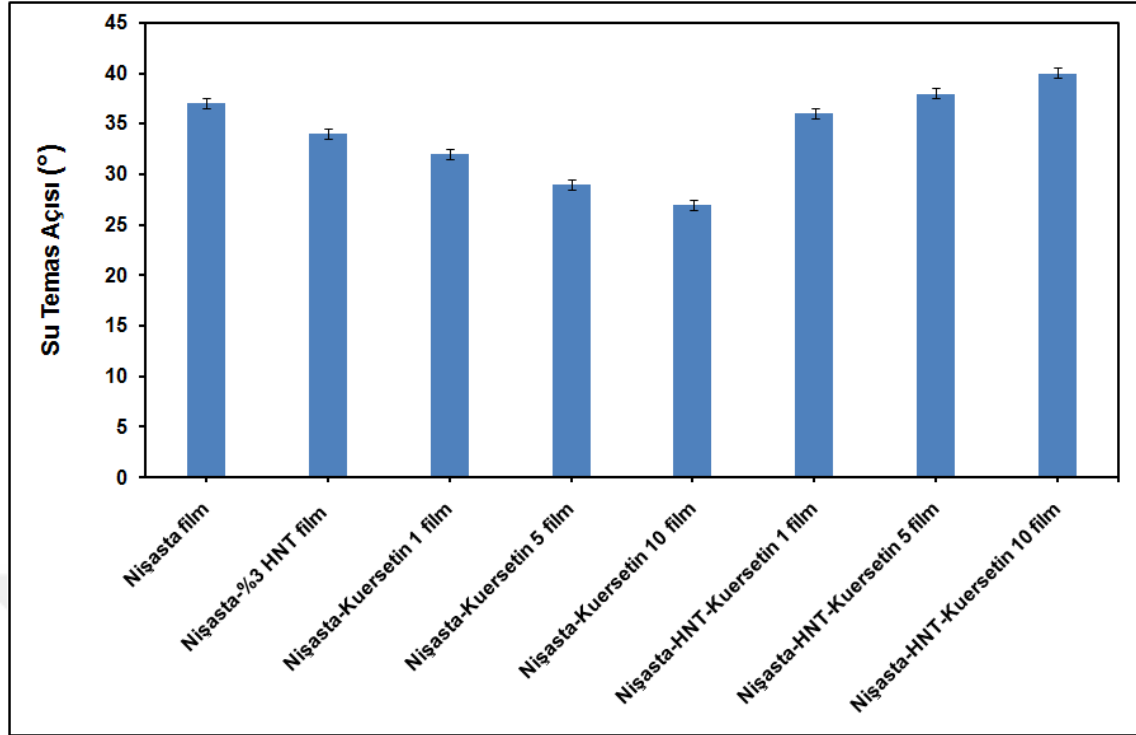
Kim vd.'nin (2012) poliüretanakrilat bazlı filmler ile yapmış oldukları çalışmada, film matriksi içerisine nanopartikül ilave edildiğinde filmlerin L değerlerinde bir artış olduğu bildirilmiştir. Bu durumun, nanopartiküllerin ışığı saçma özelliğinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Kurek vd.'nin (2018) yaptığı bir çalışmada böğürtlen ekstraktı içeren kitosan bazlı filmlerin renk yoğunluğunun ekstrakt konsantrasyonu ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Belirledikleri renk farkının 3'den yüksek olması nedeniyle, numuneler arasında görsel olarak algılanabilir renk farklılığının var olduğunu tespit etmişlerdir (Lee ve Wrolstad, 2004; Luchese vd. 2018).

Ayrıca; $\Delta E > 5$ olması insan gözü tarafından kolayca algılanabilir ve $\Delta E > 12$ olması ise, mutlak bir renk farkı anlamına gelmektedir (Liang vd. 2019).

4.5. Biyoplastik Filmlerin Su Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Filmlerinin su temas açısı ölçüm sonuçları Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinin su temas açısı değerleri

Şekil 4.9 incelendiğinde, Nişasta film için su temas açısı değerinin 37°, Nişasta-%3 HNT film için 34°, Nişasta-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmleri için ise su temas açısı değerlerinin sırasıyla 32°, 29°, 27° olduğu görülmektedir. Nişasta film matrisine artan miktarlarda kuersetin ilavesi filmlerin su temas açısı değerlerinde bir azalmaya neden olmuştur. Nişasta film içerisine HNT ilavesi; filmin su temas açısı değerinde az bir düşüşe sebep olmakla beraber, nişasta filmin içerisine kuersetin ilave edilmesi filmlerin su temas açısı değerlerini daha fazla düşürmüştür.

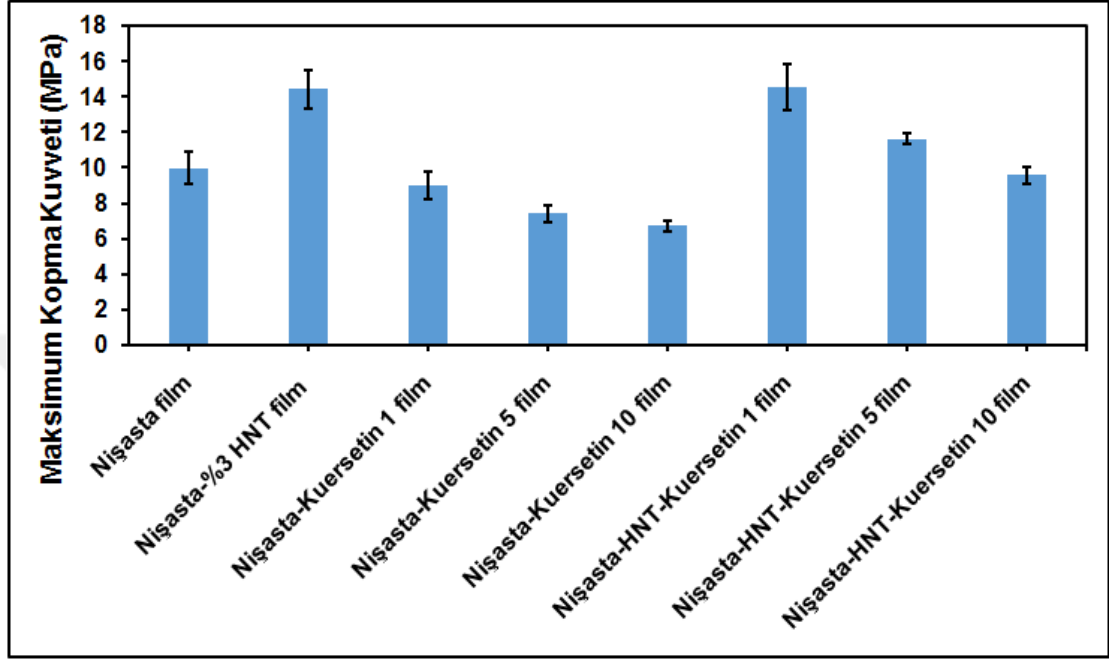
Nişasta-HNT-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmleri için su temas açısı değerleri sırasıyla 36°, 38° ve 40° olarak belirlenmiştir. Nişasta film matrisine artan miktarlarda kuersetin ilavesi filmlerin su temas açısı değerlerini azaltsa da, HNT varlığında kuersetin ilave edildiği durumda filmlerin su temas açısı değerlerinde az bir artış saptanmıştır. HNT ve kuersetinin film yapısında birlikte bulunduğu durumda filmlerin su temas açısı değerlerindeki artış, HNT'nin ve kuersetinin yapısında bulunan –OH gruplarının etkileşime girerek filmin hidrofilik özelliğini artırıcı etkilerinin azalması şeklinde açıklanabilir.

Biddeci vd.'nin (2016) çalışmasında, HNT ve kabakgillerden ekstrakte edilen flavonoid içeren pektin bazlı biyonanokompozit filmlerin su temas açısı değerlerinin, saf pektin filme kıyasla daha yüksek olduğunu saptamışlar ve yüzey hidrofobikliğinde bir artış gözlemlemişlerdir.

Liu vd. (2014), diğer nanokiller ve nanosilika ile karşılaştırıldığında, yüzeydeki düşük hidroksil grubu içeriğinin HNT'yi nispeten hidrofobik yaptığını açıklamışlardır.

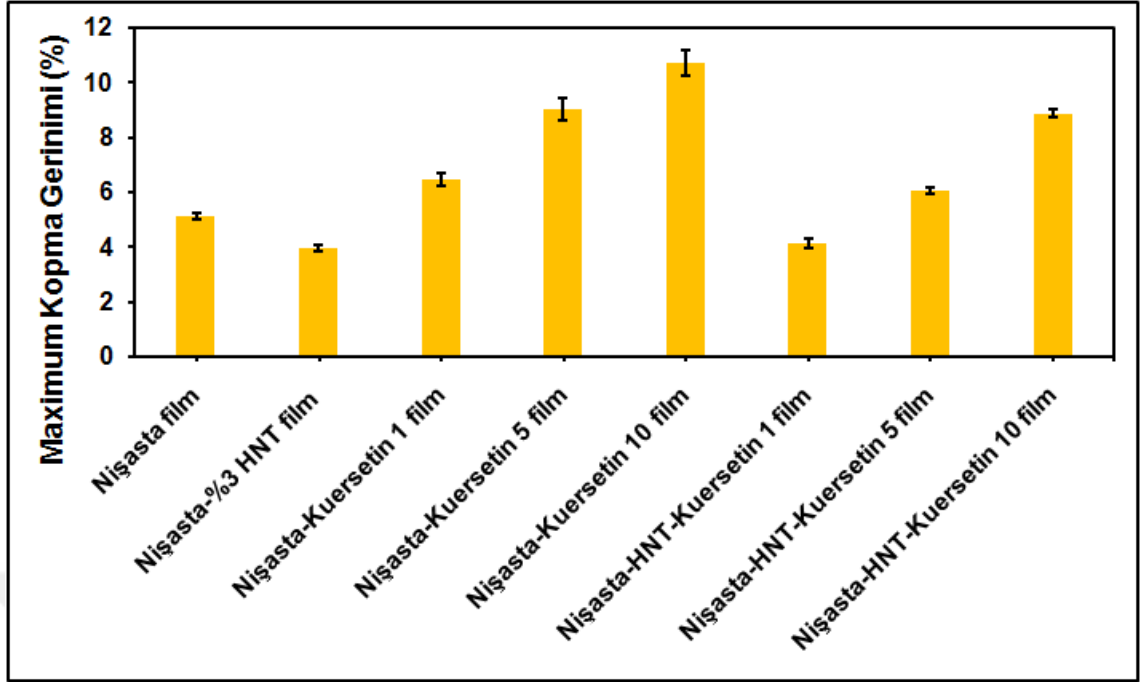
4.6. Biyoplastik Filmlerin Mekaniksel Özellik Ölçüm Sonuçları

Biyoplastik kompozit filmler için elde edilen maksimum kopma kuvveti değerleri Şekil 4.10'da, maksimum kopma gerinimi değerleri Şekil 4.11'de ve Young modülü değerleri Şekil 4.12'de sunulmuştur.



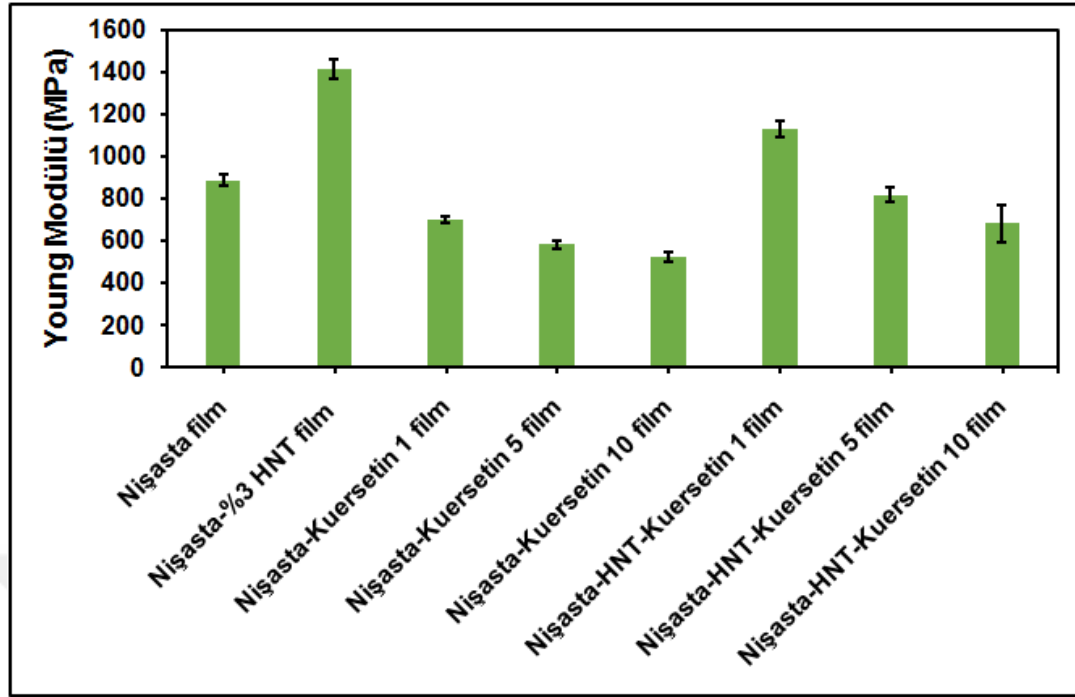
Şekil 4.10. Biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma kuvveti değerleri

Şekil 4.10 incelendiğinde, Nişasta filmin maksimum kopma kuvvetinin 9,98 MPa olduğu görülmektedir. Film matriksi içerisine %3 oranında HNT ilavesi ile bu değer 14,42 MPa'ya çıkmaktadır (%44,5 artış). Bununla birlikte, nişasta filmlerin içerisine farklı oranlarda kuersetin ilavesi maksimum kopma kuvvetini Nişasta filme kıyasla bir hayli düşürmüştür. Nişasta-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmleri için maksimum kopma kuvveti değerleri sırasıyla 9, 7,40 ve 6,73 MPa olarak belirlenmiştir. Nişasta filme kıyasla en fazla düşüş %32,6 oranı ile Nişasta-Kuersetin 10 filminde gözlemlenmiştir. Nişasta-HNT-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmler için maksimum kopma kuvveti değerleri sırasıyla 14,53, 11,61 ve 9,57 MPa şeklindedir. Bu sonuçlara göre %3 HNT içeren nişasta filmlerin içerisine yüksek oranlarda kuersetin ilavesi maksimum kopma kuvvetini azaltıcı yönde bir etki yapmıştır.



Şekil 4.11. Biyoplastik kompozit filmlerin maksimum kopma gerinimi değerleri

Şekil 4.11'deki grafiğe bakıldığında Nişasta filmin maksimum kopma geriniminin %5,14 olduğu görülmektedir. Film matriksi içerisine %3 HNT ilavesi ile bu değer %3,96'ya düşmektedir (%22,9 oranında bir düşüş). Bununla birlikte, farklı oranlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmlerinin maksimum kopma gerinimi değerleri sırasıyla %6,47, %9,05 ve %10,73 şeklinde ölçülmüştür. Nişasta filme kıyasla, bu değerlerde gözle görülür şekilde bir artış saptanmıştır (Nişasta-Kuersetin 10 filmi için %108,8'e varan artış). Nişasta-HNT-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmleri için maksimum kopma gerinimi değerleri ise sırasıyla %4,11, %6,06 ve %8,88 olarak belirlenmiştir. %3 HNT içeren nişasta filmlerin içerisine farklı oranlarda kuersetin ilavesi, filmlerin maksimum kopma gerinimini artırmıştır. Nişasta-%3 HNT filme kıyasla, Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filminde bu artış %124,2 olarak saptanmıştır.



Şekil 4.12. Biyoplastik kompozit filmlerin Young modülü değerleri

Şekil 4.12'deki grafik incelendiğinde, Nişasta filmin Young modülü değerinin 885,35 MPa olduğu görülmektedir. Film matrisi içerisine %3 HNT ilavesi ile bu değer 1413,21 MPa'ya çıkmaktadır (%59,6 oranında bir artış). Nişasta-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmler için Young modülü değerleri sırasıyla 700,02, 581,57 ve 523,24 MPa olarak belirlenmiştir. Nişasta filmlerin içerisine farklı oranlarda kuersetin ilavesi Young modülü değerlerini Nişasta filme kıyasla önemli derecede düşürmüştür. Nişasta-HNT-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmlerin için Young modülü değerleri ise sırasıyla 1132,83, 818,63 ve 682,17 MPa olarak saptanmıştır. %3 HNT içeren nişasta filmlerin içerisine farklı oranlarda kuersetin ilavesi, filmlerin Young modülü değerini azaltmıştır. Nişasta-%3 HNT filme kıyasla, Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filminin Young modülü değerinde bu azalış %51,7 olarak hesaplanmıştır.

Nişasta film içerisine %3 HNT ilavesi, filmin maksimum kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinde bir artmaya neden olurken (Bkz. Şekil 4.10 ve Şekil 4.12), maksimum kopma gerinimi değerinde ise bir azalışa sebep olmuştur (Bkz. Şekil 4.11).

Nişasta film içerisine kuersetin ilavesi, Nişasta filminin mekaniksel özellikleri üzerinde HNT'nin zıttı yönde bir etkiye neden olmaktadır. Nişasta filmin mekaniksel özellikleri ile karşılaştırıldığında; film matrisi içerisine kuersetin ilavesi, eklenen kuersetin miktarıyla paralel olarak nişasta bazlı filmlerin kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinde bir azalmanın (Bkz. Şekil 4.10 ve Şekil 4.12) ve maksimum kopma gerinimi değerinde ise bir artmanın gözlenmesine neden olmaktadır (Bkz. Şekil 4.11).

Eşit miktarda kuersetin içeren Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerinin mekaniksel özellikleri ile Nişasta-Kuersetin kompozit filmlerinin mekaniksel özellikleri

arasında bir karşılaştırma yapıldığında, kopma kuvveti ve Young modülü değerlerinin Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerde daha yüksek olduğu ve maksimum kopma gerinimi değerinin ise Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerde daha düşük olduğu görülmektedir (Bkz. Şekil 4.10-4.12). Bir başka ifadeyle, biyoplastik Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filminin mekaniksel dayanımı, biyoplastik Nişasta-Kuersetin kompozit filminden daha iyidir. Bununla birlikte, biyoplastik Nişasta-Kuersetin kompozit filminin esnekliği, biyoplastik Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filminden daha fazladır.

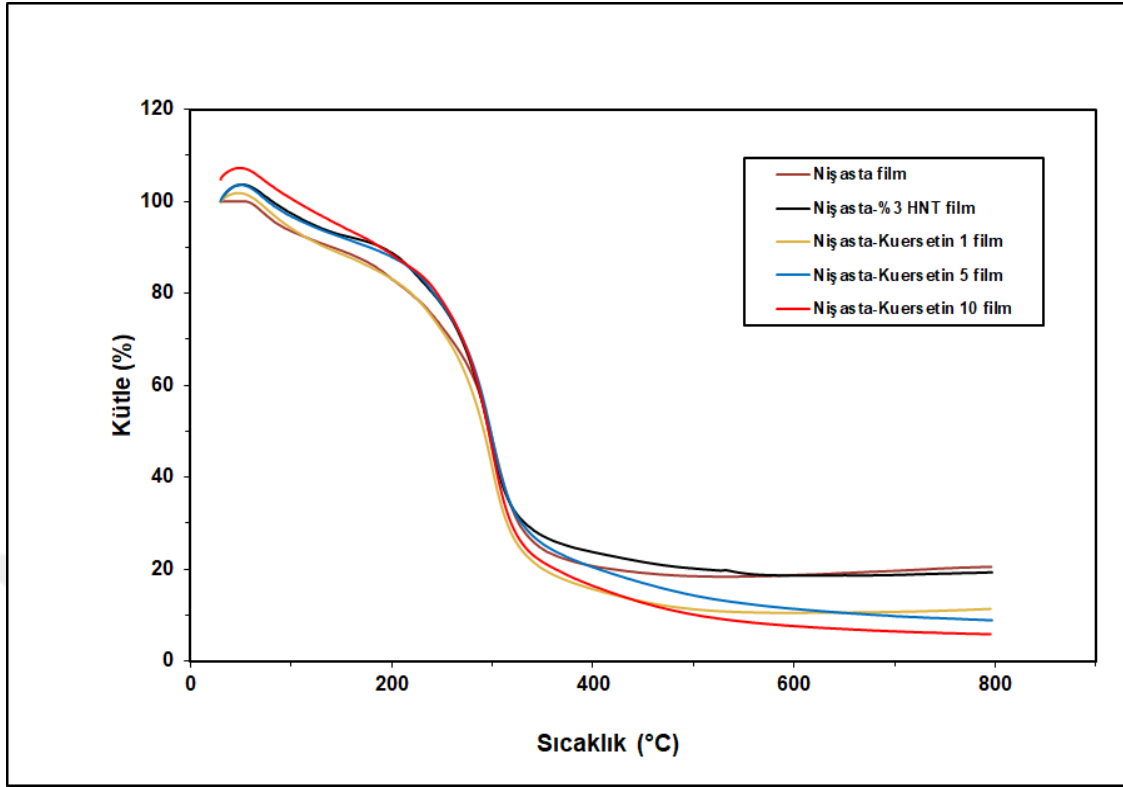
Biddecı vd.'nin (2016) gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, pektin film matriksine HNT eklenmesiyle filmlerin hem elastik modül hem de kopma kuvvetinde bir iyileşme saptanmıştır. Bu sonuç polimer zincirlerinin birbirine karşı kaymasını önleyen pektin/nanofiller etkileşimlerinin bir sonucu olarak kopma noktasındaki uzamanın azalması şeklinde açıklanmaktadır.

Gorrasi'nin (2015) gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, HNT içeren kompozit materyallerde elastik modül değeri saf pektin bazlı filmlere göre önemli ölçüde artmıştır. Bu artışın HNT'lerin güçlendirici etkisinden dolayı olduğu bildirilmiştir. Gliserol ile plastikleştirilen pektin filminin %50'ye kadar uzayabildiği saptanmıştır. Bu uzama değeri, ağırlıkça %5 ve %10 HNT ilave edilmiş kompozit materyaller için neredeyse değişmezken, ağırlıkça %20 HNT içeren kompozit filmlerde uzama değerinin %50'den daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir.

Sun vd.'nin (2019) çalışmasında, K-karagenan içeren hidroksipropil metilselüloz bazlı filmlere eklenen meyve suyundaki flavonoid içeriği arttıkça filmin maksimum kopma kuvveti değeri düşmüş ve maksimum kopma gerinimi değeri önemli ölçüde yükselmiştir. Bu değişimin sebebinin flavonoid moleküllerinin, K-karagenan ve hidroksipropil metilselüloz arasındaki molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri bozması ve her ikisiyle de yeni hidrojen bağları oluşturmamasından kaynaklı olduğunu bildirilmişlerdir. Polimerin orijinal uzama yapısının bozulması, filmin esnekliğini arttırırken, maksimum kopma kuvvetini azaltmaktadır (Saberı vd. 2017).

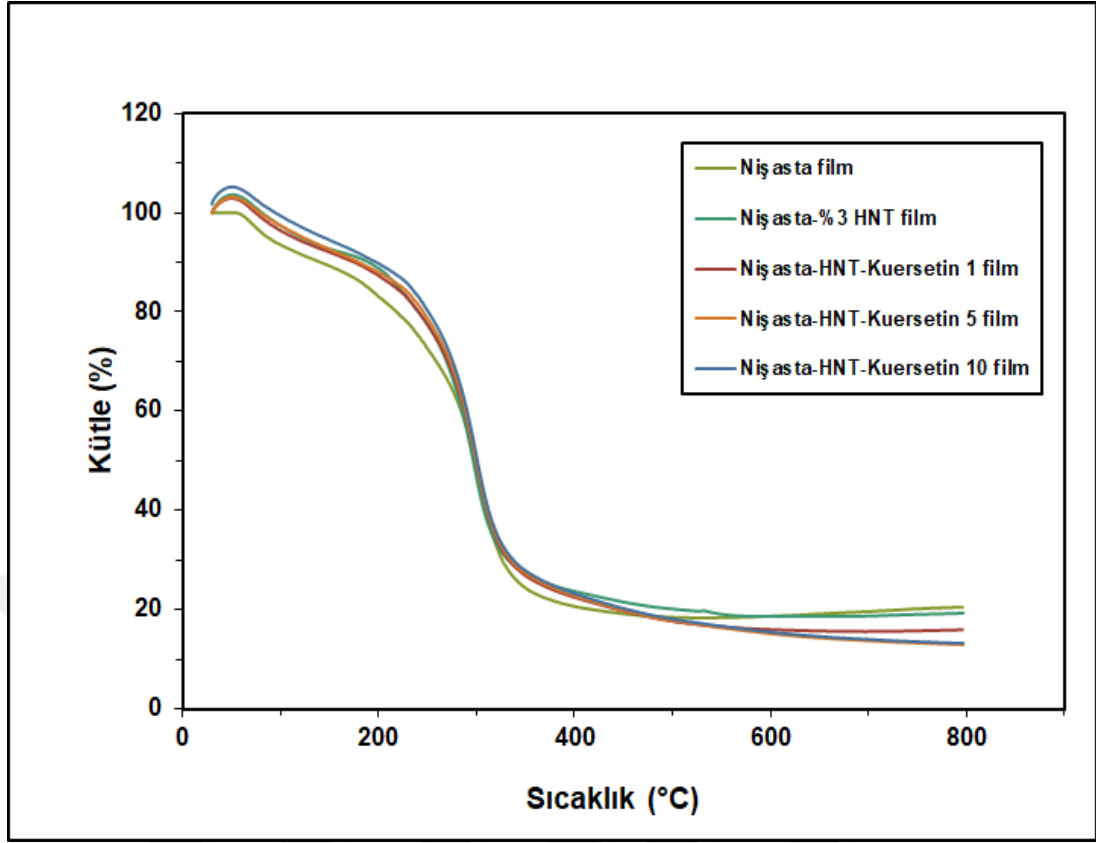
4.7. Biyoplastik Filmlerin Termal Davranışları

Nişasta, Nişasta-%3 HNT ve Nişasta-Kuersetin filmlerin TGA eğrileri Şekil 4.13'te ve Nişasta, Nişasta-%3 HNT ve Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerin TGA eğrileri ise Şekil 4.14'te verilmiştir.



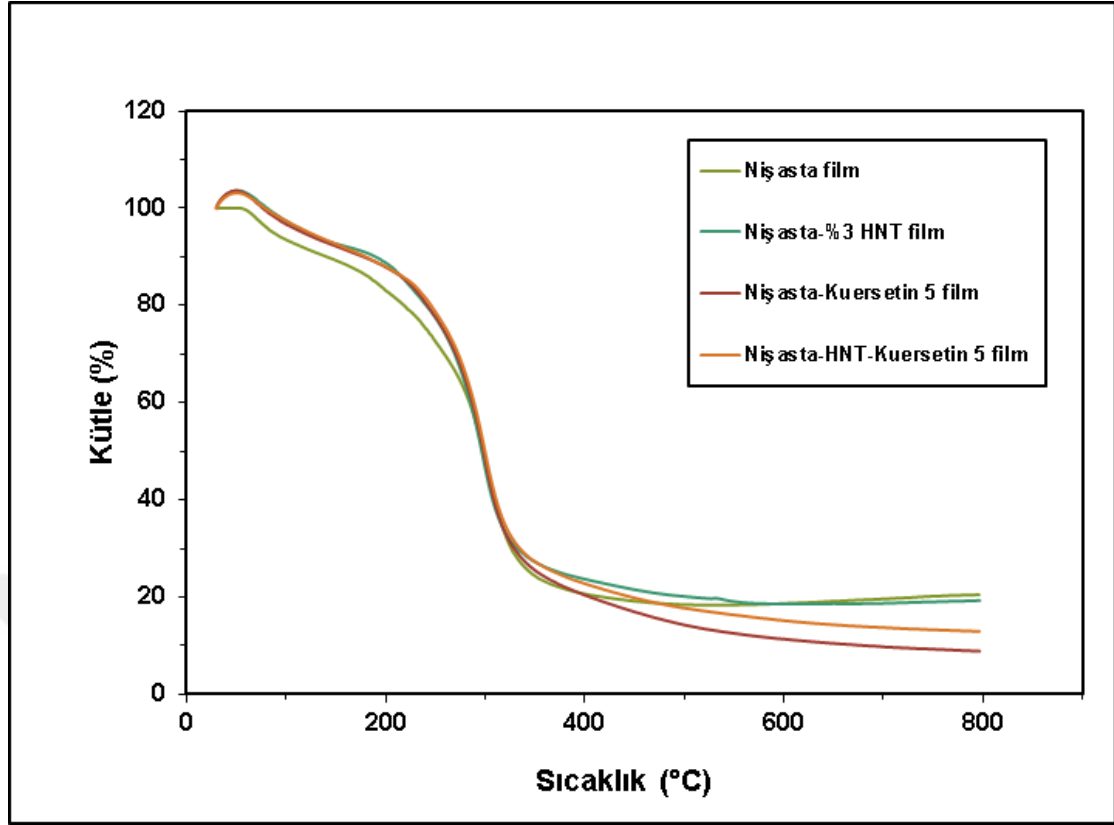
Şekil 4.13. Nişasta, Nişasta-%3 HNT ve Nişasta-Kuersetin filmlerinin TGA eğrileri

Şekil 4.13'e bakıldığında, nişasta film matriksi içerisine HNT ilavesi termal kararlılığı artırmış ve ayrıca filmlerin termal kararlılığı artan kuersetin miktarı ile doğru orantılı olarak artmıştır. Nişasta filmin bozunma sıcaklığı 206°C olarak belirlenirken, Nişasta-%3 HNT filmin bozunma sıcaklığı 219°C olarak tespit edilmiştir. Nişasta filmde 30°C ile 800°C arasında gerçekleşen kütle kaybının %78 olduğu saptanmıştır. Nişasta-Kuersetin 1, Nişasta-Kuersetin 5, Nişasta-Kuersetin 10 filmlerin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 210°C, 215°C ve 227°C olarak tespit edilmiştir. Nişasta-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmleri için 30°C ile 800°C arasında gerçekleşen kütle kayıpları sırasıyla %84,1, %83,7 ve %80,4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.14. Nişasta, Nişasta-%3 HNT ve Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinin TGA eğrileri

Şekil 4.14'teki grafik incelendiğinde, termal kararlılığı Nişasta filme göre artmış olan Nişasta-%3 HNT filmlere kuersetin ilavesi filmlerin termal kararlılığını kuersetin konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artırmıştır. Nişasta-HNT-Kuersetin 1, 5 ve 10 filmlerinin sırasıyla bozunma sıcaklıkları 228°C, 230°C ve 235°C olarak tespit edilirken, 30°C ile 800°C arasındaki kütle kayıplarının %82,9, %81,1 ve %76,5 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-Kuersetin 5 ve Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filmlerinin TGA eğrileri

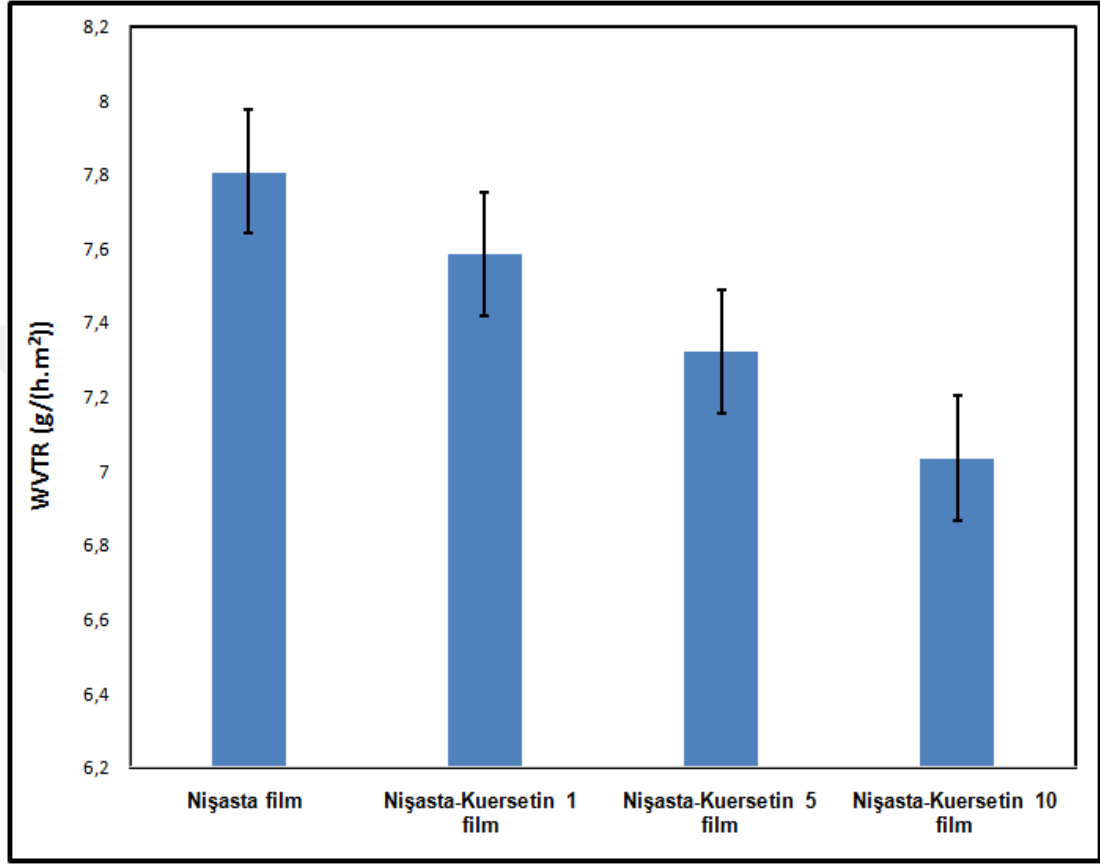
Nişasta filme HNT veya kuersetin ilavesi filmlerin termal kararlılığını artırmıştır. Nişasta, Nişasta-%3 HNT, Nişasta-Kuersetin 5 ve Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filmlerinin termal kararlılığı karşılaştırıldığında, termal kararlılığı en fazla artan filmin Nişasta-HNT-Kuersetin 5 olduğu Şekil 4.15'te görülmektedir.

Kompozit filmlerde nanokil yüzdesi arttıkça termal kararlılığın arttığı, genel olarak HNT'lerin polimerler ve biyopolimerler için alev geciktirici etkiye sahip olduğu ve ısıya karşı kararlılık gösterdiği rapor edilmiştir (Lvov ve Abdullayev 2013).

Koosha ve Hamed (2019), kitosan/PVA kompozit film yapısına siyah havuçtan ekstrakte edilen flavonoid eklenmesinden sonra nanokompozitlerin termal kararlılığının arttığını gözlemlemişlerdir. Bu sonucun, su moleküllerinin buharlaşmasını ve zincirlerin parçalanmasını geciktiren, PVA ve kitosan zincirleri ile güçlü hidrojen bağı etkileşimleri oluşturan flavonoidlerin polifenolik yapıları ile ilgili olabileceğini belirtmişlerdir. Benzer bir çalışmanın kırmızılahanadan ekstrakte edilen flavonoidlerin kitosan/PVA filme eklenmesi sonucunda da saptandığı bildirilmiştir (Rouhi vd. 2017). Literatürde yapılan çalışmalarda, pektinin içerisine nanokil eklenmesinin hazırlanan pektin bazlı materyalin termal stabilitesinde bir artış sağladığı bildirilmiştir (Ali vd. 2011; Cavallaro vd. 2013; Cavallaro vd. 2011).

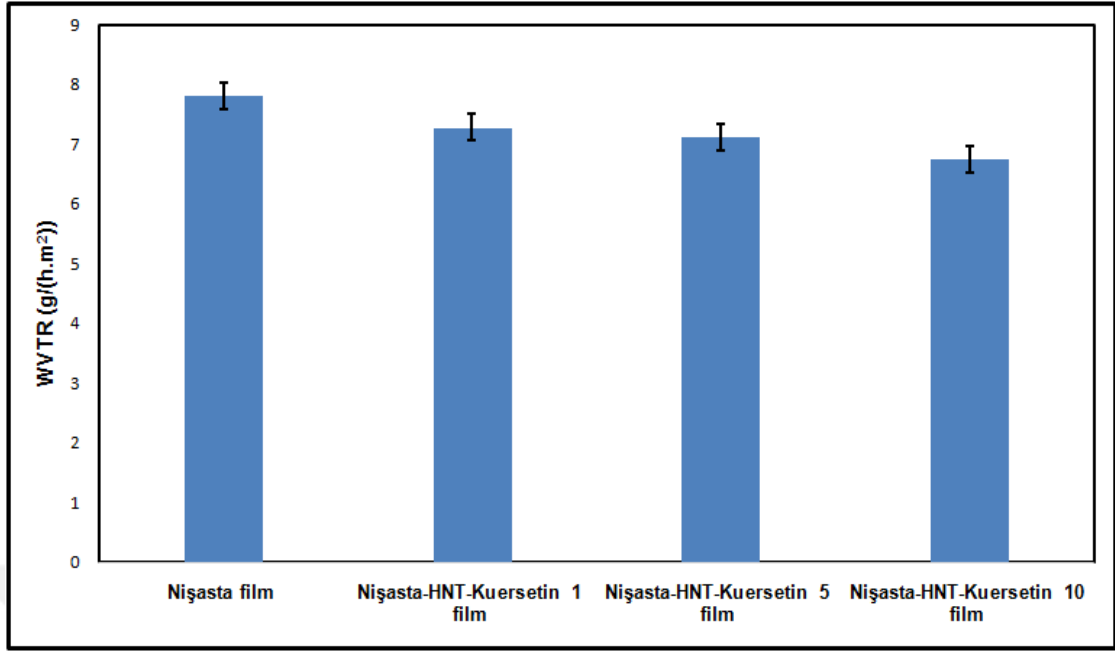
4.8. Biyoplastik Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

Kuersetin ve HNT-Kuersetin içeren nişasta filmlerinin WVTR sonuçları sırasıyla Şekil 4.16’da ve Şekil 4.17’de, permeans sonuçları sırasıyla Şekil 4.18’de ve Şekil 4.19’da ve WVP sonuçları sırasıyla Şekil 4.20’de ve Şekil 4.21’de sunulmuştur.



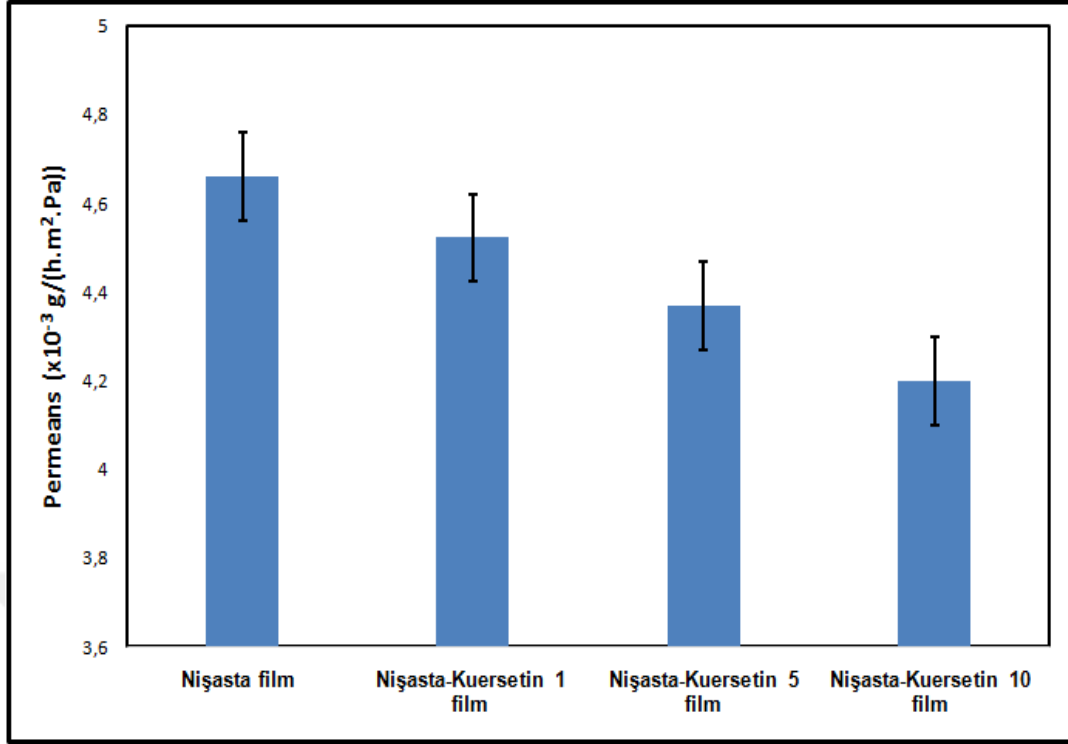
Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kursetin kompozit filmlerin WVTR grafiği

Şekil 4.16’da gösterilen grafikte, su buharı geçirgenlik hızı (WVTR) Nişasta film için 7,81 g/(h.m²) olarak saptanmıştır. Artan miktarlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin 1, Nişasta-Kuersetin 5 ve Nişasta-Kuersetin 10 filmlerinin su buharı geçirgenlik hızları sırasıyla 7,59 g/(h.m²), 7,32 g/(h.m²) ve 7,04 g/(h.m²) olarak bulunmuştur. Nişasta-Kuersetin 10 filminin WVTR değerinde, Nişasta filmi ile kıyaslandığında %9,9 oranında bir azalış tespit edilmiştir.



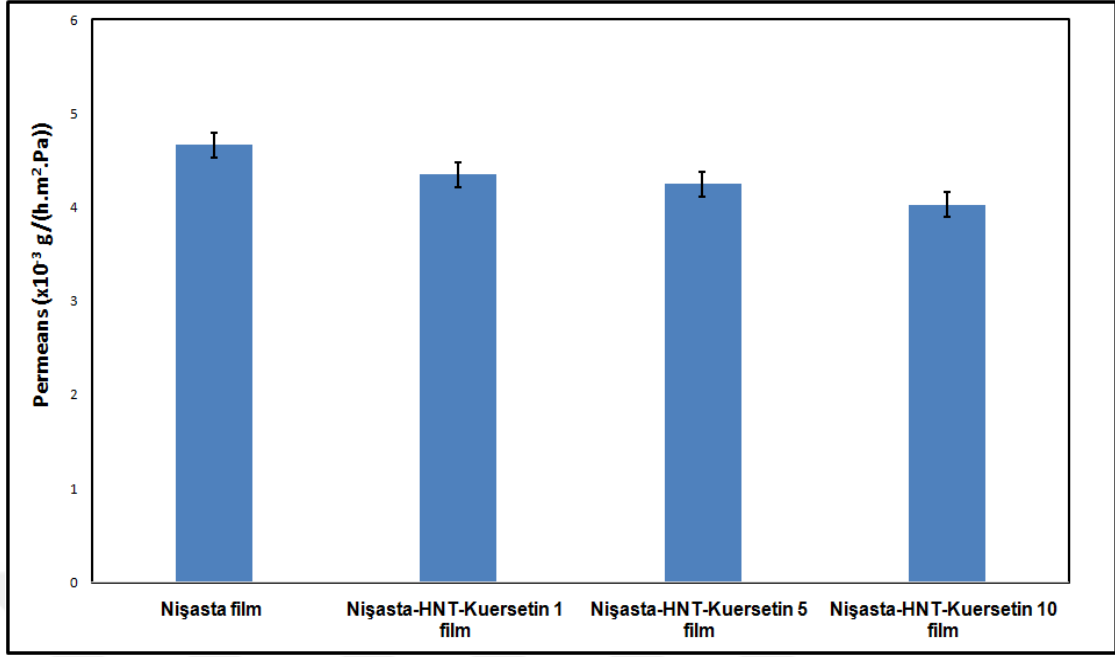
Şekil 4.17. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-HNT-Kursetin kompozit filmlerin WVTR grafiği

Şekil 4.17’de gösterilen grafikte, Nişasta-HNT-Kuersetin 1, Nişasta-HNT-Kuersetin 5 ve Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filmlerinin su buharı geçirgenlik hızları sırasıyla 7,28 g/(h.m²), 7,12 g/(h.m²) ve 6,74 g/(h.m²) olarak saptanmıştır. Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filminin WVTR değerinde, Nişasta filme göre %13,7’lik bir azalış belirlenmiştir.



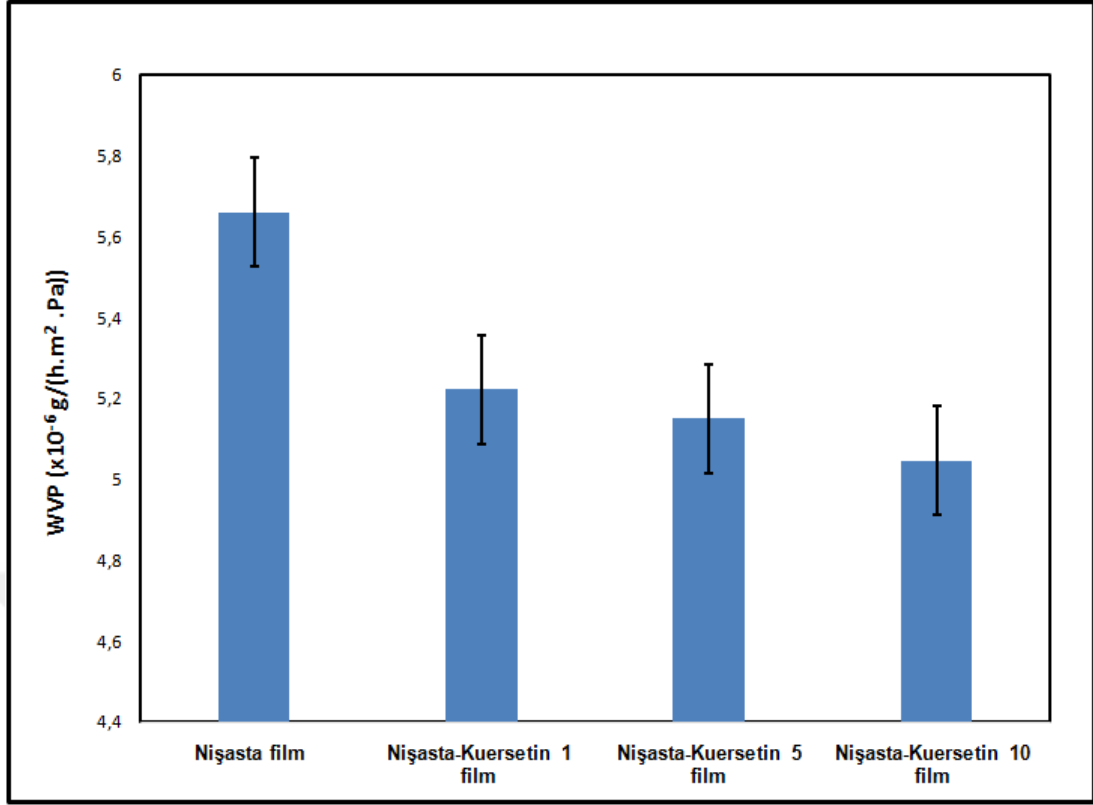
Şekil 4.18. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin kompozit filmlerin permeans grafiği

Şekil 4.18’de verilen grafikte, Nişasta filmin permeans değeri $4,66 \times 10^{-3} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$ olarak belirlenmiştir. Giderek artan miktarlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin 1, Nişasta-Kuersetin 5 ve Nişasta-Kuersetin 10 filmlerinin permeans ölçüm değerleri sırasıyla $4,52 \times 10^{-3} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$, $4,37 \times 10^{-3} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$ ve $4,20 \times 10^{-3} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$ olarak bulunmuştur. Nişasta film ile Nişasta-Kuersetin 10 filminin permeans değerleri karşılaştırıldığında, Nişasta-Kuersetin 10 filmi için %9,9’luk bir azalış tespit edilmiştir.



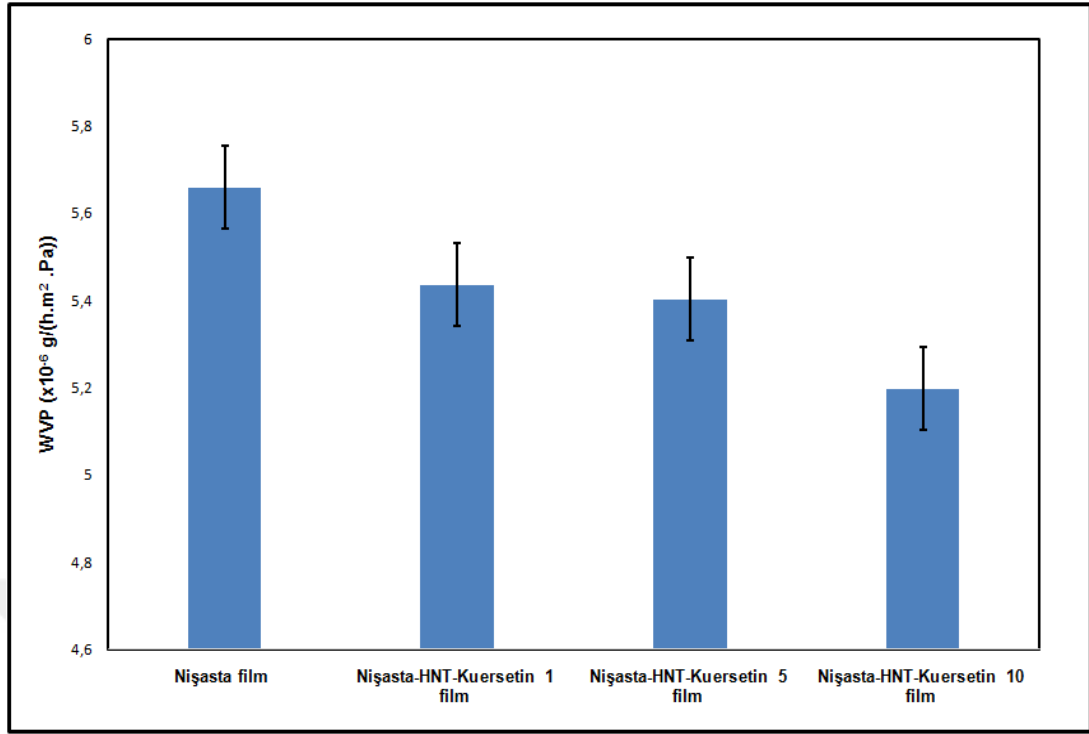
Şekil 4.19. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerin permeans grafiği

Şekil 4.19’da yer alan grafikte görüldüğü gibi, Nişasta-HNT-Kuersetin 1, Nişasta-HNT-Kuersetin 5 ve Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filmlerinin permeans değerleri sırasıyla $4,34 \times 10^{-3} \text{g/(h.m}^2\text{.Pa)}$, $4,25 \times 10^{-3} \text{g/(h.m}^2\text{.Pa)}$ ve $4,02 \times 10^{-3} \text{g/(h.m}^2\text{.Pa)}$ olarak hesaplanmıştır. Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filminin permeans değerinde Nişasta film ile karşılaştırıldığında %13,7’lik bir azalış olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.20. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-Kursetin kompozit filmlerin WVP grafiği

Şekil 4.20’de gösterilen grafikte, Nişasta film için WVP değeri $5,66 \times 10^{-6} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$ olarak belirlenmiştir. Giderek artan miktarlarda kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin 1, Nişasta-Kuersetin 5 ve Nişasta-Kuersetin 10 filmlerinin su buharı permabilitesi ölçüm sonuçları sırasıyla $5,22 \times 10^{-6} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$, $5,15 \times 10^{-6} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$ ve $5,04 \times 10^{-6} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$ olarak tespit edilmiştir. Nişasta film ile Nişasta-Kuersetin 10 filminin WVP değerleri karşılaştırıldığında, Nişasta-Kuersetin 10 filmi için %10,9’luk bir azalış tespit edilmiştir.



Şekil 4.21. Farklı konsantrasyonlarda kuersetin içeren Nişasta-HNT-Kuersetin kompozit filmlerin WVP grafiği

Nişasta-HNT-Kuersetin 1, Nişasta-HNT-Kuersetin 5 ve Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filmlerinin WVP değerleri sırasıyla $5,44 \times 10^{-6} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$, $5,40 \times 10^{-6} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$ ve $5,20 \times 10^{-6} \text{g}/(\text{h.m}^2.\text{Pa})$ olarak bulunmuştur (Bkz. Şekil 4.21). Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filminin WVP değerinde, Nişasta filmin WVP değerine göre %8,1'lik bir azalış olduğu saptanmıştır.

Nişasta film ile karşılaştırıldığında, film matriksi içerisine %3 oranında HNT ile birlikte artan miktarlarda kuersetin ilavesi, film materyallerinin WVTR, permeans ve WVP değerlerinde bir azalmaya neden olmuştur. Fakat HNT içeren kuersetin filmlerde, HNT içermeyenlere göre WVP değerlerinde daha az bir düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin WVP hesaplamaları yaparken permeans değerlerinin film kalınlığı ile çarpılmasının olduğu düşünülmektedir. Çünkü HNT içeren filmlerin film kalınlığı, HNT içermeyenlere göre daha fazladır.

Nanokompozit filmlerin permeans değerinin, artan kil içeriği ile doğru orantılı olarak azaldığı rapor edilmiştir (Yano vd. 1993). Nanokompozit filmlerin nanopartikül içermeyen filmlere kıyasla permeans değerlerindeki düşüşlerin sebebinin, polimer matriksi içinde belli boy oranlarına sahip nanoparçacık katmanlarının dağılması olduğu belirtilmiştir. Bu dağılım, film boyunca hareket eden su buharını, nanoparçacıkları çevreleyen polimer matriks boyunca dolambaçlı bir yol izlemeye zorlayarak difüzyon için yol uzunluğunu arttırmıştır (Rhim 2006).

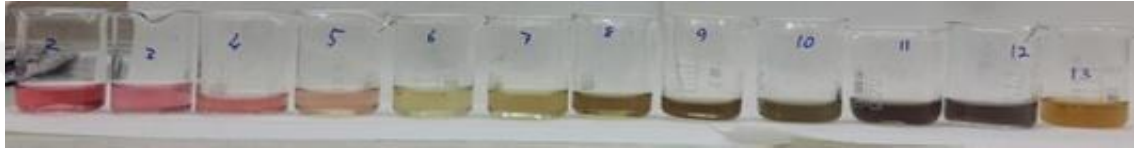
Gennadios vd. (1994), bir filmin su buharı bariyeri ne kadar yüksekse, WVP'sinin teorik bağıl nem değerine o kadar yaklaştığını belirtmişlerdir. WVP'de gözlemlenen azalma, nanokompozit filmlerin gıda paketlenme, koruyucu kaplamalar ve

verimli polimer bariyerlere ihtiyaç duyulan diğer uygulamalarda kullanım için değerlendirilmesinde büyük önem taşımaktadır (Rhim 2006).

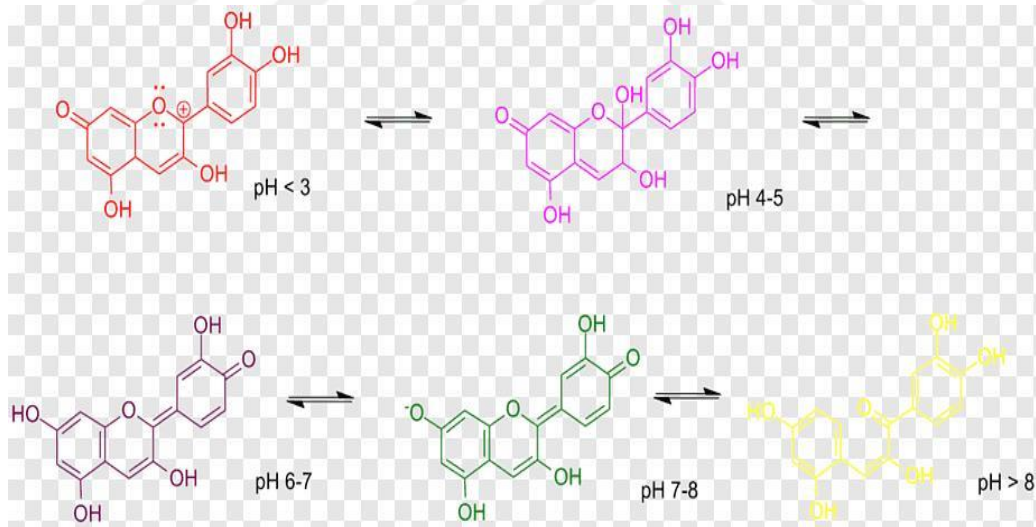
Siripatrawan ve Harte (2010) kitosan bazlı ve yeşil çay ekstraktı katkılı filmler ile yaptığı çalışmada, kitosan ağı ve polifenolik bileşikler arasında oluşan hidrojen bağı ve kovalent etkileşimlerin, hidrofilik grupların varlığını azalttığını ve böylece kitosan filmin su moleküllerine olan ilgisinin azalmasına yol açtığını belirtmişlerdir.

4.9. BiyoplastikFilmlerin Gıdaya Uygulama Sonuçları

Mor soğan kabuğundan elde edilen kuersetin ekstraktının farklı pH'larda hazırlanan tampon çözeltilere eklenmesi sonucunda elde edilen renkler Şekil 4.22'de ve kuersetinin farklı pH'lardaki kimyasal yapıları Şekil 4.23'de gösterilmiştir.



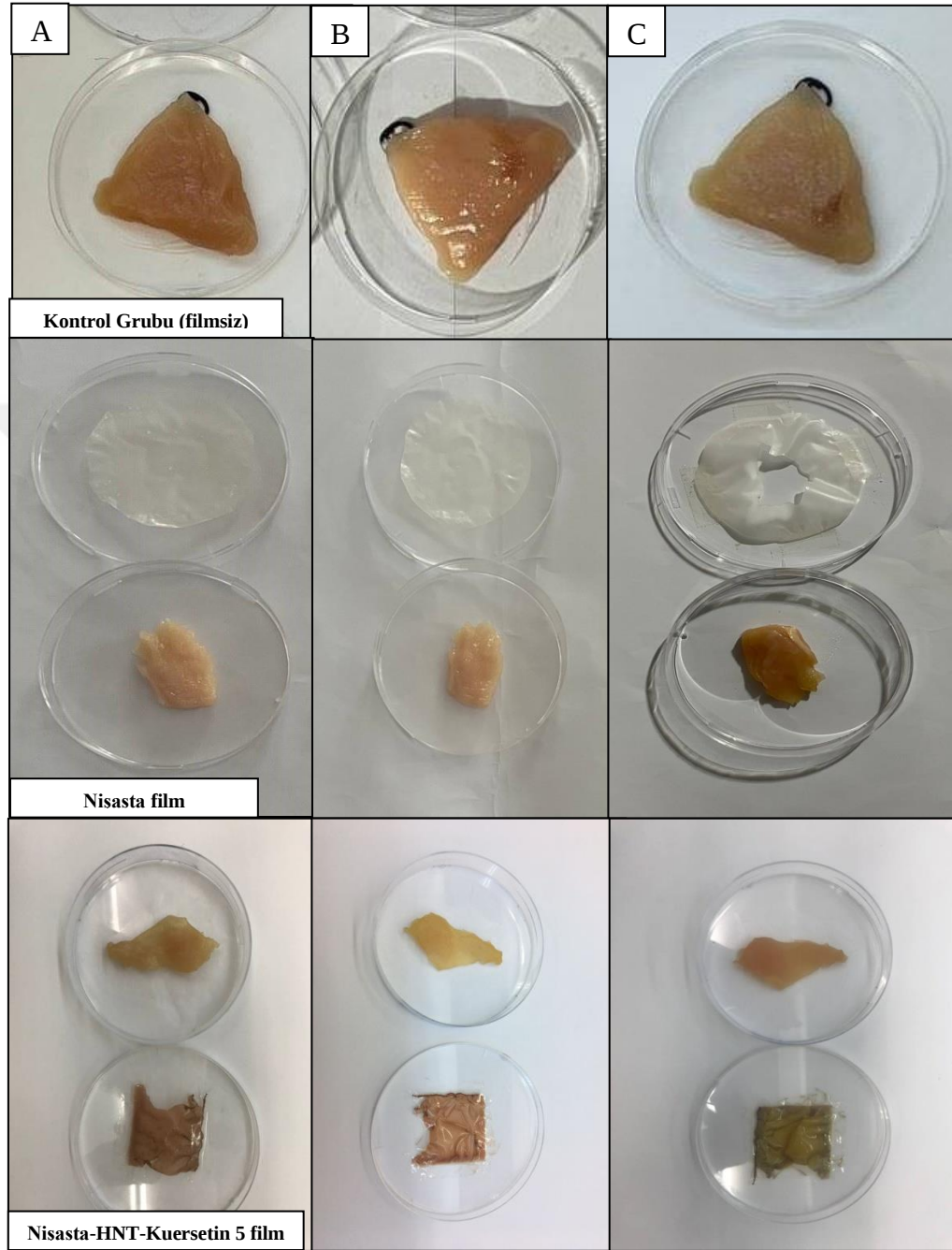
Şekil 4.22. Kuersetin ekstraktının, farklı pH'lardaki tampon çözeltilerine eklenmesi sonucunda oluşan renkler



Şekil 4.23. Kuersetinin, farklı pH'lardaki kimyasal yapısı ve aldığı renkler

Şekil 4.22'de, Kuersetin ekstraktının farklı pH'lardaki tampon çözeltilere eklenmesi sonucunda, renginin pembeden sarıya değiştiği görülmektedir. Tampon çözeltinin pH'ı 5.0'den düşük olduğunda renginin pembenin tonları olduğu, çözeltinin pH'ı 6.0 ile 12.0 aralığında olduğunda açık yeşilden koyu yeşile doğru bir dönüşüm olduğu ve pH 12.0'den büyük olduğunda ise renginin sarıya döndüğü gözlemlenmiştir. Kuersetinin maddesinin, farklı asidik ve bazik ortamlardaki anyon ve katyon halleri (Şekil 4.23), bu renklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Taze tavuk etine uygulanan Nişasta-HNT-Kuersetin 5 ve Nişasta filmlerinin +4°C’de 10 günlük depolama süresince kaydedilen görüntüleri Şekil 4.24’de sunulmuştur.



Şekil 4.24. 4 °C'deki depolama sırasında Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filminin tavuk etine uygulama sürecinin izlenmesi. 0. gün (A), 5. gün (B) ve 10. Gün (C)

Mikrobiyal aktivite ve devamında gelen proteinlerin hidrolizi, et bozulmalarının ana nedenidir (Huang vd. 2014). Proteinlerin hidrolizi sonucu açığa çıkan uçucu bileşenlerin etkisiyle, Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filminin rengi, 10 günlük süreç boyunca aşama aşama değişmiştir. Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filmin renginin, 5 günlük süreç sonunda kırmızı-kahverengiden soluk kahveye ve 10. günün sonunda ise sarımsı-yeşilimsi renge dönüştüğü gözlemlenmiştir.

Nişasta filminin gıdaya uygulanması sonucunda ise, filmde sadece yırtılmalar gözlemlenmiştir. Bu yırtılma, nişasta filmde HNT kilinin olmamasından kaynaklı mekanik özelliklerinin zayıflığı ile yorumlanabilir.

Ezati vd. (2019), nişasta/selüloz bazlı ve alizarin boyası katkılı akıllı filmlerin balık etine uygulanması ve 4 °C’de depolanması sonucunda filmlerin renk değiştirdiğini bildirmişlerdir. Bozulma sırasında uçucu özellikteki alkali bileşiklerin oluşmasından dolayı paketin üst boşluğunda alkali gaz miktarında bir artış olduğunu saptamışlardır. pH değerinin kademeli olarak artışıyla birlikte, film renginin değiştiğini rapor etmişlerdir.

Gıdadaki pH artışı, proteinlerin hidrolizi sonucu uçucu bileşiklerin oluşumuna ve artan mikrobiyal çoğalmaya bağlanabilir (Bouaziz vd. 2015). Bozulma işlemi sırasında, genel olarak TVB-N (toplam uçucu bazik azotlu bileşikler) olarak bilinen düşük molekül ağırlıklı maddeler (özellikle amonyak ve trimetilamin) üretilir. Oluşan bu durum gıdayı olumsuz etkilemektedir. TVB-N değerindeki artış eğilimi, amino asitlerin deaminasyonuna ve uçucu bazın birikmesine neden olan mikrobiyal aktivite ve otolitik enzimler tarafından protein bozulmasına bağlanabilir (Huang vd. 2014).

5. SONUÇLAR

Gıda paketlenme endüstrisinde kullanılabilme potansiyeli olan pH'a duyarlı meşe ağacı palamudu nişastası bazlı Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin biyoplastik kompozit filmler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

Filmlerin SEM analizi görüntüleri sonucunda; Nişasta film ile kıyaslandığında Nişasta-Kuersetin filmlerinde kuersetin miktarındaki artış ile birlikte yüzey dalgalanmalarının arttığı, HNT eklenmesiyle pürüzlülüğün arttığı fakat Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinde kuersetinin farklı miktarlarda eklenmesiyle bu pürüzlülüğün azaldığı gözlemlenmiştir.

Filmlerin opasite analizi sonucuna göre; nişasta film matriksi içerisine %3 HNT eklenmesi, opasite değerinde %8,93 oranında bir artışa neden olmuştur. En fazla artışın, Nişasta filme kıyasla %153,1 oranı ile Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filminde görüldüğü saptanmıştır.

Aynı miktar kuersetin içeren Nişasta-Kuersetin ile Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinin ΔE değerleri karşılaştırıldığında, Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerin ΔE değerlerinde düşme gözlemlenmiştir. Nişasta filme kıyasla; Nişasta-Kuersetin 1 filmin ΔE değerinde artış oranı %146,1 olurken, Nişasta-HNT-Kuersetin 1 filmde ise bu artış oranı %120,2 olarak hesaplanmıştır.

Su temas açısı ölçümleri sonucuna göre; nişasta film matriksi içerisine HNT ilavesi filmin su temas açısında az bir düşüşe sebep olmakla beraber, nişasta film matriksi içerisine kuersetin ilave edilmesi nişasta filminin su temas açısı değerini ilave edilen kuersetin miktarındaki artışla birlikte daha fazla düşürmüştür. HNT varlığında kuersetin ilave edildiğinde ise kuersetin miktarı ile birlikte filmlerin su temas açısı değerlerinde artış olmuştur.

Nişasta film matriksi içerisine HNT ilavesi Nişasta filminin maksimum kopma kuvveti ve Young modülü değerlerini artırmış, kopma gerinimi değerini ise azaltmıştır. Film matriksi içerisine %3 oranında HNT ilavesi, Nişasta filminin maksimum kopma kuvveti değerini 14,42 MPa'ya çıkararak %44,5 oranında ve Nişasta filminin Young modülü değerini 1413,21 MPa'ya yükselterek %59,6 oranında bir artış sağlamıştır. Nişasta filmin içerisine kuersetin ilavesi Nişasta filminin maksimum kopma kuvveti ve Young modülü değerlerini azaltmış, kopma gerinimi değerini ise artırmıştır. Nişasta-Kuersetin 10 filminin kopma gerinimi değerinde Nişasta filme göre %108,8'lik bir artış saptanmıştır.

Termal davranışlarının incelenmesi sonucunda; Nişasta filme %3 oranında HNT ilavesi, Nişasta filminin termal kararlılığını artırmıştır. Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinde artan kuersetin miktarı ile filmlerin bozunma sıcaklığının yükseldiği tespit edilmiştir. Termal kararlılığı en yüksek olan filmin Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filmi olduğu bulunmuştur.

Su buharı geçirgenliği ölçümleri sonucuna göre; Nişasta film ile karşılaştırıldığında, film matriksi içerisine HNT ve artan miktarlarda kuersetin ilavesinin film materyallerinin WVTR, permeans ve WVP değerlerinde bir azalmaya

sebebi olduğu belirlenmiştir. Nişasta film ile kıyaslandığında; Nişasta-Kuersetin 10 filminin su buharı geçirgenlik hızı değerinde %9,9'luk azalış gözlemlenirken, Nişasta-HNT-Kuersetin 10 filminin su buharı geçirgenlik hızı değerinde ise %13,7'lik bir azalış belirlenmiştir.

Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filminin taze tavuk etine uygulanması neticesinde; tavuk etinin bozulması sonucu açığa çıkan uçucu bileşenlerin etkisiyle, Nişasta-HNT-Kuersetin 5 filminin renginde 10 günlük süreç boyunca gözle görülür değişimler kaydedilmiştir. Renk değişiminin tespiti, geliştirmiş olduğumuz biyoplastik kompozit Nişasta-Kuersetin ve Nişasta-HNT-Kuersetin filmlerinin pH'a duyarlı olduğunu ve gıda bozulmalarının tespiti için bir teşhis aracı olarak kullanılabileceğini kanıtlamıştır.



6. KAYNAKLAR

- Ahvenainen, R. 2003. Active and intelligent packaging: An introduction. *Novel Food Packaging Techniques*, Pages 5-21, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- Albishi T., John, J. A., Al-Khalifa A. S. & Fereidoon Shahidi, F. 2013. Antioxidative phenolic constituents of skins of onion varieties and their activities. *Journal of Functional Foods*, 5, 1191-1203.
- Alexandre, M. & Dubois, P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering, Reports*, 28(1-2), 1-63.
- Ali, S. S., Tang, X., Alavi, S. & Faubion, J. 2011. Structure and physical properties of starch/poly vinyl alcohol/sodium montmorillonite nanocomposite films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 12384-12395.
- Alp, E. 2021. Preparation and characterization of starch nanoparticles for delivery of histone deacetylase inhibitor cg-1521 in breast cancer treatment. Doctoral thesis, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 85 p.
- American Society for Testing and Materials (ASTM) E 96. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of materials, 785-792.
- Bakker, J., Bridle, P. & Timberlake, C.F. 1986. Tristimulus measurements (CIELAB 79) of pertwine colour. *Vitis*, 25, 67-78.
- Bellani, L., Giorgetti, L., Riela, S., Lazzara, G., Scialabba, A. & Massaro, M. 2016. Ecotoxicity of halloysite nanotube-supported palladium nanoparticles on *Raphanus sativus* L. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(10), 2503-2510.
- Beverly, R. L., Janes, M. E., Prinyawiwatkula, W. & No, H. K. 2008. Edible chitosan films on ready-to-eat roast beef for the control of *Listeria monocytogenes*. *Food Microbiology*, 25, 534-537.
- Bhagabati, P., Chaki, T. K. & Khastgir, D., 2015. One-step in situ modification of halloysite nanotubes: augmentation in polymer-filler interface adhesion in nanocomposites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 6698-6712.
- Biddeci, G., Cavallaro, G., Di Blasi, F., Lazzara, G., Massaro, M., Milioto, S., Parisi, F., Riela, S. & Spinelli, G. 2016. Halloysite nanotubes loaded with peppermint essential oil as filler for functional biopolymer film. *Carbohydrate Polymers*, 152, 548-557.
- Bouaziz, F., Helbert, C.B., Romdhane, M.B., Koubaa, M., Bhiri, F., Kallel, F., Chaari, F., Driss, D., Buon, L. & Chaabouni, S.E. 2015. Structural data and biological properties of almond gumoligosaccharide: application to beef meat preservation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 472-479.

- Brody, A. L., Bugusu, B., Han, J. H., Sand, C. K. & McHugh, T. H. 2008. Innovative food packaging solutions. *Journal of Food Science*, 73, R107-R116.
- Brody, A. L., Strupinsky, E. P. & Kline, L. R. 2001. Active packaging for food applications. CRC Press: 1st Edition, Boca Raton, 236 p.
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V. & Ball, S. 1998. Starch granules: Structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, 85-112.
- Castaneda-Ovando, A., Pacheco-Hernandez, M. L., Paez-Hernandez, M. E., Rodriguez, J. A. & Galan-Vidal, C. A. 2009. Chemical studies of anthocyanins: a review. *Food Chemistry*, 113, 859-871.
- Cavallaro, G., Donato, D. I., Lazzara, G. & Milioto, S. 2011. Films of halloysite nanotubes sandwiched between two layers of biopolymer: from the morphology to the dielectric, thermal, transparency, and wettability properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 20491-20498.
- Cavallaro, G., Lazzara, G. & Milioto, S. 2011. Dispersions of nanoclays of different shapes into aqueous and solid biopolymeric matrices. Extended Physicochemical Study. *Langmuir*, 27, 1158-1167.
- Cavallaro, G., Lazzara, G. & Milioto, S. 2013. Sustainable nanocomposites based on halloysite nanotubes and pectin/polyethylene glycol blend. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2529-2536.
- Choi, I., Lee, J. Y., Lacroix, M. & Han, J. 2017. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. *Food Chemistry*, 218, 122-128.
- Choudalakis, G. & Gotsis, A. D. 2009. Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *European Polymer Journal*, 45(4), 967-984.
- Chung D., Kim SM., Kim WT., Shin IS. & Park H. 2005. Characteristics of films based on chitosans isolated from *todarodes pacificus*. *Food Science and Biotechnology*, 14: 433-436.
- Coffin, D. R. & Fishman, M. L. 1994. Physical and mechanical properties of highly plasticized pectin/starch films. *Journal of Applied Polymer Science*, 54,1311-1320.
- Coffin, D. R., Fishman, M. L. & Ly, T. V. 1996. Thermo mechanical properties of blends of pectin and poly(vinylalcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 61,71-79.
- Copeland, L., Blazek, J., Salman, H. & Tang, M.C. 2009. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, 23, 1527-1534.
- Cook N. C. & Samman S. 1996. Flavonoids: Chemistry, metabolism, cardio protective effects, and dietary sources. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 7, 66-76.

- Crozier, A., Lean M. E. J., Mc Donald, M.S. & Black, C. 1997. Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce, and celery. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 590-595.
- Danyliuk, N., Tomaszewska, J. & Tatarchuk, T. 2020. Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113077.
- Dimitris, P. M., George, B. & Nikolaos, K. A. 2007. Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 125-132.
- Duarte H. A., Lourenço M. P., Heine T. & Guimarães L. 2009. Clay mineral nanotubes: stability, structure and properties. *Stoichiometry and Materials Science-When Numbers Matter*, pp. 3-25.
- Ellen MacArthur Foundation. 2017. The New Plastics Economy: Catalysing Action. World Economic Forum, pp. 68.
- Espitia, P. J. P., Du, W.-X., Avena-Bustillos, R. D. J., Soares, N. D. F. F. & McHugh, T. H. 2014. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties a review. *Food Hydrocolloids*, 35, 287-296.
- Ezati, P., Tajik, H., Moradi, M. & Molaei, R. 2019. Intelligent pH-sensitive indicator based on starch-cellulose and alizarin dye to track freshness of rainbow trout fillet. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132, 157-165.
- Farris, S., Schaich, K. M., Liu, L., Cooke, P. H., Piergiovanni, L. & Yam, K. L. 2011. Gelatin-pectin composite films from polyion-complex hydrogels. *Food Hydrocolloids*, 25, 61-70.
- Fred-Ahmadua H. O., Bhagwat G., Oluyoye I., Benson N. U., Ayejuyo O. O. & Palanisami P. 2019. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives. *Science of the Total Environment*, 706, 135978.
- Furusawa, M., Tsuchiya, H., Nagayama, M., Tanaka, T., Nakaya, K. & Inuma, M. 2003. Anti-platelet and membrane-rigidifying flavonoids in brownish scale of onion. *Journal of Health Science*, 49, 475-480.
- Galdo'n, R. B., Rodríguez, R. E. M. & Romero, D. C. 2008. Flavonoids in onion cultivars (*Allium cepa* L.). *Journal of Food Science*, 73, C 599-605.
- Gennadios A, Weller C.L. & Gooding CH., 1994. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *Journal of Food Engineering*, 21, 395-409.
- Gorrasi G. 2015. Dispersion of halloysite loaded with natural antimicrobials into pectins: Characterization and controlled release analysis. *Carbohydrate Polymers*, 127, 47-53.

- Gorrasi, G., Attanasio, G., Izzo, L. & Sorrentino, A., 2017. Controlled release mechanisms of sodium benzoate from a biodegradable polymer and halloysite nanotube composite. *Polymer International*, 66, 690-698.
- Hammerstone J.F., Lazarus S.A. & Schmitz, H.H. 2000. Procyanidin content and variation in some commonly consumed foods. *The Journal of Nutrition*, 130, 2086-2092.
- Harborne J. B. & Williams C. A. 2000. Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*, 55, 481-504.
- Herrmann, K. 1988. On the occurrence of flavonol and flavone glycosides in vegetables. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 186, 1-5.
- Hestin, M., Mitsios, A., Said, S.A., Fouret, F., Berwald, A. & Senlis, V. 2017. Deloitte Sustainability Blueprint for plastics packaging waste. *Quality Sorting & Recycling*, 41.
- Higashio, H., Hirokane, H., Sato, H., Tokuda, S. & Urgami, A. 2005. Effect of UV irradiation after the harvest on the content of flavonoid in vegetables. *Acta Horticulturae*, 682, 1007-1012.
- Huang B., He J, Ban X., Zeng H., Yao X. & Wang Y. 2011. Antioxidant activity of bovine and porcine meat treated with extracts from edible lotus (*Nelumbonucifera*) rhizomeknot and leaf. *Meat Science*, 87, 46-53.
- Huang L., Zhao, J., Chen, Q. & Zhang, Y. 2014. Non destructive measurement of total volatile basic nitrogen (TVB-N) in pork meat by integrating near infrared spectroscopy, computer vision and electronic nose techniques. *Food Chemistry*, 145, 228-236.
- Iwashina T. 2013. Flavonoid properties of five families newly incorporated into the order Caryophyllales (Review). *Bulletin of the National Museum of Nature Science*, 39, 25-51.
- Jamshidian M., Tehrany EA., Imran M., Akhtar MJ., Cleymand F. & Desobry S. 2012. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films. *Journal of Food Engineering*, 110, 380-389.
- Jane, J. 2009. Structural features of starch granules II. *Chemistry and Technology*, 193,216.
- Jimenez, A., Fabra, M. J., Talens, P. & Chiralt, A. 2012. Edible and biodegradable starch films: A review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(6), 2058-2076.
- Jin, E. Y., Lim, S., Kim, S., Park, Y. S., Jang, J. K., Chung, M. S., Park, H., Shim, K. S. & Choi, Y. J. 2011. Optimization of various extraction methods for quercetin from onion skin using response surface methodology. *Food Science Biotechnology*, 20,6, 1727-1733.

- Kahkonen, M. P., Hopia, A. I. & Heinonen, M. 2001. Berry phenolics and their antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(8), 4076-4082.
- Kaisangsri, N., Kerdchoechuen, O. & Laohakunjit, N. 2012. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. *Industrial Crops and Products*, 37, 542-546.
- Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S. & Panda, B. K. 2012. Halloysite nanotubes and applications: a review. *Journal of Advanced Scientific Research*, 3(2), 25-29.
- Kanatt SR., Rao MS., Chawla S.P. & Sharma A. 2012. Active chitosan poly vinyl alcohol films with natural extracts. *Food Hydrocolloids*, 29, 290-297.
- Kang, S., Wang, H., Guo, M., Zhang, L., Chen, M., Jiang, S., Li, X. & Jiang, S. 2018. Ethylene-vinyl alcohol copolymer-montmorillonite multilayer barrier film coated with mulberry anthocyanin for freshness monitoring. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66, 13268-13276.
- Kapasakalidis, P. G., Rastall, R. A. & Gordon, M. H. 2006. Extraction of polyphenols from processed black currant (*Ribesnigrum* L.) residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(11), 4016-4021.
- Karastogiannidou, C. 1999. Effects of onion quercetin on oxidative stability of cook chill chicken in vacuum-sealed containers. *Journal of Food Science*, 64, 978-981.
- Kerry, J. P., O'Grady, M. N. & Hogan, S. A. 2006. Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: a review. *Meat Science*, 74, 113-130.
- Khiari, Z., Makris, D. & Kefalas, P. 2009. An investigation on the recovery of antioxidant phenolics from onion solid waste semploying water/ethanol-based solvent systems. *Food Bioprocess Technology*, 2, 337-343.
- Kiassos E, Mylonaki S, Makris D.P. & Kefalas P., 2009. Implementation of response surface methodology to optimise extraction of onion (*Alliumcepa*) solid waste phenolics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10, 246-252.
- Kim, D., Jeon, K., Lee, Y., Seo, J., Seo, K., Han, H. & Khan, S. 2012. Preparation and characterization of UV-cured poly urethane acrylate/ZnO nanocomposite films based on surface modified ZnO. *Progress in Organic Coatings*, 74(3), 435-442.
- Kim, S.J. & Kim, G.H. 2006. Quantification of quercetin in different parts of onion and its DPPH radical scavenging and antibacterial activity. *Food Science and Biotechnology*, 15, 39-43.
- Kirwan, M.J. & Strawbridge, J.M. 2003. Plastics in food packaging. *Food Packaging Technology*, pp. 174-240.

- Koosha, M. & Hamed, S. 2019. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclay with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. *Progress in Organic Coatings*, 127, 338-347.
- Kruger, O., Kalbe, U., Meisner, K. & Sobottka, S., 2014. Sorption effects interfering with the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aqueous samples. *Talanta*, 122, 151-156.
- Kurek M., Garofulić I. E., Bakić M. T., Ščetar M., Uzelac V. D. & Galić K. 2018. Development and evaluation of a novel antioxidant and pH indicator film based on chitosan and food waste sources of antioxidants. *Food Hydrocolloids*, 84, 238-246.
- Laufenberg, G., Kunz, B. & Nystroem, M. 2003. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresource Technology*, 87, 167-198.
- Lee, J. & Wrolstad, R. E. 2004. Extraction of Anthocyanins and Polyphenolics from blueberry processing waste, *Journal of Food Science*, 69 (7), 564-573.
- Leighton, T., Ginther, C., Fluss, L., Harter, WK., Cansado, J. & Notario, V. 1992. Molecular characterization of quercetin and quercetin glycosides in Allium vegetables. *Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health II*, 16, 220-238.
- Lemańska, K., van der Woude, H., Szymusiak, H., Boersma, MG., Gliszczyńska-Świąło, A., Rietjens, IMCM. & Tyrakowska, B. 2004. The effect of catechol O-methylation on radical scavenging characteristics of quercetin and luteolin - A mechanistic insight. *Free Radical Research*, 38, 639-647.
- Liang, T., Sun, G., Cao, L., Li, J. & Wang, L. 2019. A pH and NH₃ sensing intelligent film based on Artemisia phaeocephala Krasch. Gum and red cabbage anthocyanins anchored by carboxymethyl cellulose sodium added as a host complex. *Food Hydrocolloids*, 87, 858-868.
- Lindeboom, N., Chang, P.R. & Tyler, R.T. 2004. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. *Starch-Stärke*, 56, 89-99.
- Liu M., Jia Z., Jia D. & Zhou C. 2014. Recent advance in research on halloysite nanotubes polymer nanocomposite. *Progress in Polymer Science*, 39, 1498-1525.
- Luchese, C. L., Garrido, T., Spada, J. C., Tessaro, I. C. & de la Caba, K. 2018. Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 834-839.

- Lvov, Y. & Abdullayev, E. 2013. Green and functional polymer-Clay nanotube composites with sustained release of chemical agents. *Progress in Polymer Science*, 38, 10-11, 1690-1719.
- Ly, T. N., Hazama, C., Shimoyamada, M., Ando, H., Kato, K. & Yamauchi, R. 2005. Antioxidative compounds from the outer scales of onion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 8183-8189.
- Ma, Q., Liang, T., Cao, L. & Wang, L. 2018. Intelligent poly (vinylalcohol)-chitosan nanoparticles-mulberry extracts films capable of monitoring pH variations. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 576-584.
- Ma, Q. & Wang, L. 2016. Preparation of a visual pH-sensing film based on tara gum incorporating cellulose and extracts from grape skins. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 235, 401-407.
- Maciel, V., B., Yoshida, C. M. P. & Franco, T.T. 2015. Chitosan/pectin polyelectrolyte complex as a pH indicator. *Carbohydrate Polymers*, 132, 537-545.
- Malathy, A.N., Santhosh, K.S. & Nidoni, U. 2014. Recent trends of biodegradable polymer: biodegradable films for food packaging and application of nanotechnology in biodegradable food packaging. *Current Trends in Technology and Sciences*, 3, 73-79.
- Manners, D.J. 1989. Recent developments in our understanding of amylopectin structure. *Carbohydrate Polymers*, 11, 87-112.
- Marmur, A. 2008. From hydrophilic to superhydrophobic: theoretical conditions for making high-contact-angle surfaces from low-contact-angle materials. *Langmuir*, 24, 14, 7573-7579.
- Martin, O., Schwach, E., Averous, L. & Couturier, Y. 2001. Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch-Starke*, 53(8), 372-380.
- Merken, H. M. & Beecher, G. R. 2000. Measurement of food flavonoids by high performance liquid chromatography: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(3), 577-599.
- Mills, A. 2005. Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food. *Chemical Society Reviews*, 34, 1003-1011.
- Moradi, M., Tajik, H., Almasi, H., Forough, M. & Ezati, P. 2019. A novel pH-sensing indicator based on bacterial cellulose nanofibers and black carrot anthocyanins for monitoring fish freshness. *Carbohydrate Polymers*, 222, 115030.
- Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Domínguez, J. M., Sineiro, J., Domínguez, H., Nunez, M. J. & Parajo, J. C. 2001. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72, 145-171.

- Navas, P. B., Carrasquero-Durán, A. & Flores, I. 2006. Effect of black tea, garlic and onion on corn oil stability and fatty acid composition under accelerated oxidation. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 243-247.
- Negi, PS., Jayaprakasha, GK. & Jena, BS. 2003. Antioxidant and antimutagenic activities of pomegranate peel extracts. *Food Chemistry*, 80,393-397.
- Nijveldt, R.J., van Nood, E., van Hoorn, D.E., Boelens, P.G., van Norren, K. & van Leeuwen, P.A. 2001. Flavonoids: A review of probable mechanisms of action and potential applications. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 74, 418-425.
- Nogueira, G. F., Soares, C. T., Cavasini, R., Fakhouri, F. M. & de Oliveira, R. A. 2019. Bioactive films of arrow root starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization. *Food Chemistry*, 275, 417-425.
- Ortega-Toro, R., Jimenez, A., Talens, P. & Chiralt, A. 2014. Properties of starch-hydroxypropyl methylcellulose based film sobtained by compression molding. *Carbohydrate Polymers*, 109, 155-165.
- Ozdemir, M. & Floros, J. D. 2004. Active food packaging technologies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(3), 185-193.
- Panche, A. N., Diwanand, D. & Chandra, S. R. 2016. Flavonoids: an over view. *Journal of Nutritional Science*, 5, 47, 1-15.
- Pandey, J.K., Kumar, A.P., Misra, M., Mohanty, A.K., Drzal, L.T. & Singh, R.P. 2005. Recent advances in biodegradable nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 497-526.
- Park, S.Y., Marsh, K.S. & Rhim, J.W. 2002. Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents. *Journal of Food Science*, 67: 194-197.
- Pasbakhsh, P., Churchman, G. J. & Keeling, J. L. 2013. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science*, 74, 47-57.
- Pasqualone, A., Caponio, F., Summo, C., Paradiso, V.M., Bottega, G. & Pagani, M.A. 2010. Gluten-free bread making trials from cassava (*Manihot esculenta* Crantz) flour and sensory evaluation of the final product. *International Journal of Food Properties*, 13, 562-573.
- Pereira, V. A., de Arruda, I. N. Q. & Stefani, R. 2015. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleracea* (Red Cabbage) as time-temperature indicators for application in intelligent food packaging. *Food Hydrocolloids*, 43, 180-188.

- Prietto, L., Mirapalhete, T. C., Pinto, V. Z., Hoffmann, J. F., Vanier, N. L., Lim, L. T., Dias, A. R. G. & Zavareze, E. R. 2017. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage. *Lwt-Food Science and Technology*, 80, 492-500.
- Qin M. Y., Liu Y., Yong H., Liu J., Zhang X. & Liu J. 2019. Preparation and characterization of active and intelligent packaging films based on cassava starch and anthocyanins from *Lyciumruthenicum*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134, 80-90.
- Qin, Y., Liu, Y., Yuan, L., Yong, H. & Liu, J. 2019. Preparation and characterization of antioxidant, antimicrobial and pH sensitive films based on chitosan, silver nanoparticles and purple corn extract. *Food Hydrocolloids*, 96, 102-111.
- Qin Y.Y., Zhang Z.H., Li L., Yuan M. L., Fan J. & Zhao T. R. 2015. Physio-mechanical properties of an active chitosan film incorporated with montmorillonite and natural antioxidants extracted from pomegranate rind. *Food Science and Technology International*, 52(3),1471-1479.
- Ramos, F. A., Takaishi, Y., Shirotori, M., Kawaguchi, Y., Tsuchiya, K., Shibata, H., Higuti, T., Tadokoro T. & Takeuchi M. 2006. Antibacterial and antioxidant activities of quercetin oxidation products from yellow onion (*Alliumcepa*) skin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54,3551-3557.
- Rengsutthi, K. & Charoenrein, S. 2011. Physico-chemical properties of jackfruit seed starch (*Artocarpus heterophyllus*) and its application as a thickener and stabilizer in chilli sauce. *LWT- Food Science and Technology*, 44(5), 1309-1313.
- Rhim, J. W. 2006. The effect of clay concentration on mechanical and water barrier properties of chitosan-based nanocomposite. *Food Science and Biotechnology*, 15, 6, 925-930.
- Rhim, J.W., Hong, S.I., Park, H.M. & Ng P.K.W. 2006. Preparation and characterization of chitosan based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5814-5822.
- Rhim, J.W., Weller CL. & Ham KS. 1998. Characteristics of chitosan films as affected by the type of solvent acid. *Food Science and Biotechnology*, 7, 263-268.
- Rooj, S., Das, A., Thakur, V., Mahaling, R. N., Bhowmick, A. K. & Heinrich, G. 2010. Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes. *Materials and Design*, 31, 2151-2156.
- Rouhi, M., Razavi, S. H. & Mousavi, S. M. 2017. Optimization of crosslinked poly (vinyl alcohol) nanocomposite films for mechanical properties. *Materials Science and Engineering*, C 71, 1052-1063.

- Saberi, B., Chockchaisawasdee, S., Golding, J. B., Scarlett, C. J. & Stathopoulos, C. E. 2017. Physical and mechanical properties of a new edible film made of pea starch and guar gum as affected by glycols, sugars and polyols. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, A 345-359.
- Salgado, P. R., Schmidt, V. C., Ortiz, S. E. M., Mauri, A. N. & Laurindo, J. B. 2008. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. *Journal of Food Engineering*, 85(3), 435-443.
- Selani, M.M., Contreras-Castillo, C.J., Shirahigue, L.D., Gallo, C.R., Plata- Oviedo, M. & Montes-Villanueva, N.D. 2011. Wine industry residues extracts as natural antioxidants in raw and cooked chicken meat during frozen storage. *Meat Science*, 88, 397-403.
- Serdaroğlu, M. & Felekoğlu, E. 2005. Effects of using rosemary extract and onion juice on oxidative stability of sardine (*Sardina pilchardus*) mince. *Journal of Food Quality*, 28, 109-120.
- Shahidi, F., Arachchi, J.K.V. & Jeon, Y.J. 1999. Food application of chitin and chitosan. *Trends in Food Science and Technology*, 10, 37-51.
- Sinha Ray, S. & Bousmina, M. 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites, Ingreeting the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50, 962-1079.
- Sinha Ray, S. & Okamoto, M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. & Dalla Rosa, M. 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 19, 634-643.
- Siripatrawan, U. & Harte, B. 2010. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 24, 770-775.
- Smolander, M. 2003. The use of freshness indicators in packaging. Cambridge:Woodhead Publishing Ltd., In R. Ahvenainen (Ed.), *Novel Food Packaging Techniques*, pp. 5-21.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G. & Vittoria, V. 2007. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18, 84-95.
- Suh, H.J., Lee, J.M., Cho, J.S., Kim, Y.S. & Chung, S.H. 1999. Radical scavenging compounds in onion skin. *Food Research International*, 32, 659-664.

- Sun, G., Chi, W., Zhang, C., Xu, S., Li, J. & Wang, L. 2019. Developing a green film with pH sensitivity and antioxidant activity based on κ -carrageenan and hydroxypropyl methylcellulose incorporating *Prunus maackii* juice. *Food Hydrocolloids*, 94, 345-353.
- Taib, M. & Bouyazza L. 2021. Composition, physicochemical properties, and uses of acorn starch. *Journal of Chemistry*, 9 pages.
- Takahama, U. & Hirota, S. 2000. Deglucosidation of quercetin glucosides to the aglycone and formation of antifungal agents by peroxidase dependent oxidation of quercetin on browning of onion scales. *Plant and Cell Physiology*, 41, 1021-1029.
- Takeda, Y., Maruta, N. & Hizukuri, S. 1992. Examination of the structure of amylose by tritium labelling of there ducing terminal. *Carbohydrate Research*, 227, 113-120.
- Talja, R. A., Peura, M., Serimaa, R. & Jouppila, K. 2008. Effect of amylose content on physical and mechanical properties of potato-starch-based edible films. *Biomacromolecules*, 9, 658-663.
- Tang, X. & Cronin, D. A. 2007. The effects of brined onion extracts on lipid oxidation and sensory quality in refrigerated cooked turkey breast rolls during storage. *Food Chemistry*, 100, 712-718.
- Tantray, Y. R., Wani, M. S. & Hussain, A. 2017. Genus *Quercus*: an overview. *International Journal of Advanced Research in Science and Engineering*, 6, 1880-1886.
- Tirtashi, F.E., Moradi, M., Tajik, H., Forough, M., Ezati, P. & Kuswandi, B. 2019. Cellulose/chitosan pH-responsive indicator incorporated with carrot anthocyanins for intelligent food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 920-926.
- Vanderroost, M., Ragaert, P., Devlieghere, F. & De Meulenaer, B. 2014. Intelligent food packaging: The next generation. *Trends in Food Science & Technology*, 39, 47-62.
- Wiczowski, W., Nemeth, K., Bucinski, A. & Piskula, M. K. 2003. Bioavailability of quercetin from flesh scales and dry skin of onion in rats. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 12, 95-99.
- Wilhelm, H.M., Sierakowski, M.R., Souza, G.P. & Wypych, F., 2003. Starch films reinforced with mineral clay, *Carbohydrate Polymers*, 52, 101-110.
- Williamson, G. & Manach, C. 2005. Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. II. Review of 93 intervention studies. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 81, 243-255.

- Wrolstad, R. E. 2004. Anthocyanin pigments-bioactivity and coloring properties. *Journal of Food Science*, 69, C419-C425.
- Wu, H., Lei, Y., Zhu, R., Zhao, M., Lu, J., Xiao, D., Jiao, C., Zhang, Z., Shen, G. & Li, S. 2019. Preparation and characterization of bioactive edible packaging films based on pomelo peel flours incorporating tea polyphenol. *Food Hydrocolloids*, 90, 41-49.
- Yah, W.O., Xu, H., Soejima, H., Ma, W., Lvov, Y. & Takahara, A. 2012. Biomimetic dopamine derivative for selective polymer modification of halloysite nanotube lumen. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 12134-12137.
- Yam, K. L., Takhistov, P. T. & Miltz, J. 2005. Intelligent packaging: concepts and applications. *Journal of Food Science*, 70, 1, R1-R10.
- Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. & Kamigaito, O. 1993. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *Journal of Polymer Science, A*, 31, 10, 2493-2498.
- Yoshida, C., Maciel, V., Mendonça, M. & Franco, T.T. 2014. Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations. *LWT –Food Science and Technology*, 55, 83-89.
- Zhang, J., Zou, X., Zhai, X., Huang, X., Jiang, C. & Holmes, M. 2019. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness. *Food Chemistry*, 272, 306-312.
- Zhang, N., Jiang, J. C., Yang, J., Wei, M., Zhao, J., Xu, Z., Xie, J.C., Tong, Y.J. & Yu, L. 2019. Citric acid production from acorn starch by tanin tolerance mutant *Aspergillus niger* AA120. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 188, 1, 1-11.

ÖZGEÇMİŞ

ŞERİFE ÇELİK

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2018-Devam Ediyor	Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2013-2018	Fen Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Antalya

MESLEKİ GÖREVLER

Kimya Öğretmeni	Özel Lara Okyanus Koleji
2022-Devam Ediyor	

ESERLER

Projeler

- 1- Proje Adı: pH'a Duyarlı Akıllı Meşe Ağacı Palamudu Nişastası/Halloysit Nanotüp/Kuersetin Kompozit Filmlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. Yürütücü: Prof. Dr. Sibel TUNÇ, Araştırmacı: Şerife ÇELİK. Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinasyon Birimi, 2020- Devam Ediyor.
- 2- 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.