

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇAPRAZ BAĞLI NIŞASTA ve İKİ TABAKALI POLİLAKTİK ASİT(PLA)
BİYOFİLMLEİNİN HAZIRLANARAK, YAPISAL, MEKANİK ve
KONTROLLÜ KOMPOST ORTAMINDA BİYOBOZUNUMLARININ
İNCELENMESİ**

Nedim GÜRLER

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR
HAZİRAN-2019

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Nedim GÜRLER tarafından yapılan “Çapraz Bağlı Nişasta ve İki Tabakalı Polilaktik Asit (PLA) Biyofilmlerinin Hazırlanarak, Yapısal, Mekanik ve Kontrollü Kompost Ortamında Biyobozunumlarının İncelenmesi” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ŞEKERCİ

Üye : Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Üye : Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

Üye : Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

Üye : Doç. Dr. Medeni AYKUT

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 24/06/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../20..

* Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam kapsamında beni yönlendiren ilgisini ve desteğini esirgemeyen değerli tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e teşekkür ederim.

Tez alışması akışının oluşmasında desteğini esirgemeyen ikinci danışmanım Sayın Prof. Dr. M. Hakkı ALMA'ya teşekkür ederim.

Tez kapsamında atık nişasta temininde yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Mustafa DOLAZ'a teşekkür ederim.

Tez alışması kapsamında her türlü bilgi ve yardımını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Salih PAŐA'ya, aynı zamanda lisansüstü arkadaşım Metin ATLAN'a, SPSS datalarının değerlendirilmesinde yardımını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Gülçin BEKER AKBULUT'a, teşekkür ederim.

Biyobozunum deneyinde temin ettiğim kompost için İstanbul Büyükşehir Belediyesi Atık Yönetim Müdürlüğü (İSTAÇ) 'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmam aşamasında bilgi ve desteklerini eksik etmeyen Munzur Üniversitesi Tunceli Meslek Yüksekokulu mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana verdikleri cesaret ve fedakrlıklarından dolayı anne ve babama, deneysel çalışmalarım ve tez yazma aşamasında her daim desteğini gördüğüm göstermiş olduğu sabır ve manevi destekleri için sevgili eşim Selma ve değerli ailesine, kızlarım Esmâ Nur ve Zümra'ya en içten sevgilerimi sunarım.

Ayrıca tezimiz Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: ECZ.16.004). Desteklerinden dolayı DÜBAP'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
ÇİZELGE LİSTESİ	VII
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
KISALTMA VE SİMGELER	X
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Endüstriyel Atık Patates Nişastası.....	5
2.2. Gıda Ambalaj Filmleri.....	6
2.3. Termoplastikler.....	7
2.4. Biyoplastikler.....	8
2.5. Termoplastik Nişasta.....	9
2.6. Biyopolimerler.....	10
2.6.1. Tarımsal Ürünlerden Elde Edilen Biyobozunur Polimerler.....	11
2.6.2. Biyo türevli monomerlerden sentezlenen biyobozunur polimerler.....	11
2.6.3. Doğrudan Mikroorganizmalar Tarafından Üretilen Biyobozunur Polimerler.....	11
2.6.4. Sentetik Biyobozunur Polimerler.....	12
2.7. Nişasta ve Granül Yapısı.....	12
2.7.1. Nişastanın Jelatinazasyonu ve Retrograsyonu.....	14
2.7.2. Sindirilebilir Nişasta.....	16
2.8. Poli(laktik asit) (PLA).....	17
2.9. Plastikleştiriciler.....	19
2.9.1. İç Plastikleştiriciler.....	20
2.9.2. Dış Plastikleştiriciler.....	20
2.10. Biyobozunma.....	20

2.11.	Nişasta ve PLA'nın Biyobozunması.....	22
2.12.	Su Buharı Geçirgenliği	24
2.13.	Optik Özellikler	24
2.14.	Mekanik Özellikler	25
2.14.1.	Gerilim ve Gerinim.....	26
2.14.2.	Bazı Gerilim-Gerinim İlişkisi Eğrileri.....	30
2.15.	Kompost ve Kompostlama.....	31
2.16.	Önceki Çalışmalar.....	34
3.	MATERYAL ve METOT.....	41
3.1.	Materyal.....	41
3.2.	Metot.....	41
3.2.1.	Endüstriyel Atık Nişastadan Saf Patates Nişasta (SPN) Eldesi.....	41
3.2.2.	Toz Halde Saf Patates Nişastası ile Malonik Asit Sentezi (SPN-MA).....	42
3.2.3.	Toz Halde Saf Patates Nişastası ile 3-(Aminopropil) Trimetoksi silan) sentezi Sentezi (SPN-3-APTMS).....	42
3.2.4.	Çapraz Bağlı ve İki Tabakalı Pla Biyofilmlerinin Hazırlanması.....	43
3.3.	Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi.....	44
3.3.1.	ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared) Spektroskopisi.....	44
3.3.2.	X-Işını Kırınım Deseni (XRD) Spektroskopisi.....	44
3.3.3.	¹³ C ve ¹ H NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Spektroskopisi	44
3.3.4.	TGA/DTA (Termal Gravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analiz) Çalışması.....	44
3.4.	Filmlerin Kalınlığı.....	45
3.5.	Mekanik Özellikler.....	45
3.6.	Su Buharı Geçirgenliği.....	45
3.7.	Opaklık.....	46
3.8.	Su Alma ve Nem İçeriği.....	46
3.9.	Çözünürlük.....	46
3.10.	Biyobozunma Çalışması.....	47

3.11.	İstatiksel Analiz.....	48
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1.	Toz Numunelerin FTIR Spektrumları.....	49
4.2.	Toz Numunelerin ¹³ C ve ¹ H Spektrumları.....	51
4.3.	Toz Numunelerin XRD Kırınım Desenleri.....	53
4.4.	Toz Numunelerin TGA/DTA Analizleri.....	55
4.5.	Filmlerin Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi.....	57
4.5.1.	Filmlerin FTIR Spektrumları.....	57
4.5.2.	Filmlerin XRD Dataları.....	60
4.5.3.	Filmlere Ait TGA Termogramları.....	63
4.6.	Mekanik Test.....	67
4.7.	Su alma ve Nem İçeriği.....	70
4.8.	Çözünürlük	71
4.9.	Filmlerin Optik Özellikleri.....	72
4.10.	Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği (SBG).....	75
4.11.	Filmlerin Biyobozunma Çalışmaları.....	78
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	83
6.	KAYNAKLAR.....	87
	ÖZGEÇMİŞ.....	99

ÖZET

ÇAPRAZ BAĞLI NIŞASTA ve İKİ TABAKALI POLİLAKTİK ASİT (PLA) BİYOFİLMLEİNİN HAZIRLANARAK, YAPISAL, MEKANİK ve KONTROLLÜ KOMPOST ORTAMINDA BİYOBOZUNUMLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Nedim GÜRLER

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2019

Bu çalışmada, casting (dökme) yöntemi ile ambalajlama malzemesi olarak çapraz bağlı ve iki tabakalı nişasta polilaktik asit biyofilmlerinin hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Öncelikle soyma, yıkama ve dilimleme suyundan ayrılan endüstriyel atık patates nişastası, ağartıcı olarak H_2O_2 belli oranlarda NaOH ve HCl ile muamale edilerek saflaştırma işlemi sonucunda saf patates nişastası (SPN) elde edilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak malonik asit ve 3-(aminopropil)trimetoksi silan kullanılarak SPN-MA ve SPN-3-ATPMS toz örnekleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler FTIR, TGA/DTA, XRD, ^{13}C ve 1H NMR ile karakterize edilmiştir.

Plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak çapraz bağlı nişasta filmleri ve çapraz bağlı filmler ile birlikte iki tabakalı SPN-PLA, SPN-MA-PLA ve SPN-3-ATPMS-PLA filmleri hazırlanmıştır. Filmler FTIR, TGA ve XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan filmler mekanik test, çözünürlük, su buharı geçirgenliği, optik, biyobozunma, su alma ve nem içeriği deneyleri yapılmıştır.

Çapraz bağlı ve iki tabakalı filmlerde çözünürlük, su alma ve nem içeriklerinin azaldığı görülmüştür. Çapraz bağlı filmlerde mekanik gerilme 1.298 ve 1.437 MPa iken, iki tabakalı filmlerde 9.414 - 10.918 MPa arasında olduğu görülmüştür. Kopmada uzama ise çapraz bağlı filmlerde görülmezken iki tabakalı filmlerde % 9.34 – 21.94 arasında görülmüştür. Modifiye edilmemiş nişastaya kıyasla çapraz bağlı ve iki tabakalı filmlerde su buharı geçirgenliği azalmıştır. Filmlerin su buharı geçirgenliğine bakıldığında, çapraz bağlı filmlerde $28.96 \times 10^{-7} g s^{-1} m^{-1} Pa^{-1}$ ve $27.08 \times 10^{-7} g s^{-1} m^{-1} Pa^{-1}$ iken, iki tabakalı filmlerde bu değer $10.66 - 15.1 \times 10^{-7} g s^{-1} m^{-1} Pa^{-1}$ arasında değişmektedir. Filmlerin optik özelliklerine bakıldığında modifiye edilmiş nişasta filmlerinin daha opak olduğu görülmüştür.

ISO-14855 standartına göre, 46 günlük biyobozunma deneyi sonucunda SPN filmi %9.30 bozunmaya uğrarken, SPN-MA ve SPN-3-APTMS filmlerinde sırasıyla %3.71 ve %5.46 bozunmaya uğramıştır. İki tabakalı SPN-PLA, SPN-MA-PLA ve SPN-3-APTMS-PLA filmlerinde ise sırasıyla %6.91, %3.48 ve %5.08 olarak değişmektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen bulgular, nişastayı çapraz bağlama ve iki tabakalı PLA biyofilmlerinin hazırlanarak mekanik, fiziksel özelliklerini iyileştirdiği ve yenilenebilir gıda ambalaj materyaline alternatif olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler : Nişasta, Polilaktik Asit, Biyofilm, Mekanik Özellik, Biyobozunma.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, MECHANICAL AND BIODEGRADATION OF CONTROLLED COMPOSTING MEDIA BY PREPARATION OF CROSS-LINKED STARCH AND BILAYER POLYLACTIC ACID (PLA) BIOFILMS

PhD THESIS

Nedim GÜRLER

DICLE UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2019

In this study, the preparation of crosslinked and bilayer starch polylactic acid biofilms as packaging material was carried out by casting method. Firstly, the industrial waste potato starch separated from the stripping, washing and slicing water was treated with certain proportions of NaOH and HCl as H_2O_2 a bleach and purification was achieved by pure potato starch (SPN). SPN-MA and SPN-3-APTMS powder samples were synthesized using malonic acid and 3- (aminopropyl) trimethoxy silane as crosslinkers. The synthesized compounds were characterized by FTIR, TGA / DTA, XRD, ^{13}C and 1H NMR.

Bilayers of SPN-PLA, SPN-MA-PLA and SPN-3-APTMS-PLA films were prepared with crosslinked starch films and crosslinked films using glycerol as plasticizer. The films were characterized by FTIR, TGA and XRD methods. The prepared films were subjected to mechanical testing, solubility, water vapor permeability, optical, biodegradation, water intake and moisture content tests.

Solubility, water uptake and moisture content of films in crosslinked and bilayer films decreased. Mechanical test was found to be between 1.298 and 1.437 MPa in crosslinked films, while it was between 9.414 and 10.918 MPa in bilayer films. While elongation at break was not observed in cross-linked films, bilayer films show an elongation between 9.34 and 21.94%. Compared to unmodified starch, crosslinked and bilayer films was reduced water vapor permeability. When the water vapor permeability of the films was examined, it was found that in the crosslinked films $28.96 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ and $27.08 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, whereas in the bilayer films this value was ranged from 10.66 to $15.1 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Modified starch films were found to be more opaque.

According to the ISO-14855 standard, the SPN film was degraded by 9.30% after 46 days of biodegradation, whereas in SPN-MA and SPN-3APTMS films it was 3.71% and 5.46%, respectively. The bilayer SPN-PLA was 6.91%, 3.48% and 5.08% in SPN-MA-PLA and SPN-3-APTMS-PLA films, respectively.

The results obtained in this study show that the cross-linking of starch and bilayer PLA biofilms can improve mechanical, physical properties and can be used as an alternative to renewable food packaging material.

Key Words: Starch, Polylactic Acid, Biofilm, Mechanical Property, Biodegradation.

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1.	Patates kabuğu ve patates posasının % kimyasal bileşimi oranı (% KB)	5
Çizelge 2.2.	Farklı nişasta kaynaklarının içeriği	14
Çizelge 2.3.	Polimerlerin Dünyada ve Türkiye’de % kullanım alanları	20
Çizelge 3.1.	Biyobozunma işleminde kullanılan kompostun özellikleri	47
Çizelge 4.1.	Filmlerin gerilme direnci (MPa) ve kopmada uzama değerleri (%)	68
Çizelge 4.2.	Çapraz bağlı ve iki tabakalı filmlere ait su alma ve nem içeriği değerleri	71
Çizelge 4.3.	Çapraz bağlı ve iki tabakalı filmlere ait % çözünürlük değerleri	72
Çizelge 4.4.	Farklı dalga boylarındaki absorpsiyon değerleri	73
Çizelge 4.5.	Filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri	76

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	Gıda ambalajlamada kullanılan biyopolimerler	10
Şekil 2.2.	a) Amiloz, b) Glikoz birimi ve c) Amilopektin yapısı	13
Şekil 2.3.	Nişasta granülünün yapısı	13
Şekil 2.4.	Nişastanın jelatinazasyonu ve retrogradasyonu	15
Şekil 2.5.	PLA'nın yaşam döngüsü	18
Şekil 2.6.	Petrol bazlı ve biobazlı polimerlerin karbon döngüsü.	21
Şekil 2.7.	Nişastanın parçalanma ve bozunma mekanizması	23
Şekil 2.8.	PLA'nın parçalanma ve bozunma mekanizması	23
Şekil 2.9.	Elastik deformasyona uğrayan maddelerde çekme testinde gerinim-gerilim ilişkisi	27
Şekil 2.10.	Yük-uzama eğrisi	28
Şekil 2.11.	Gerilim-gerinim eğrisi	29
Şekil 2.12.	Polimerlerde farklı gerilim-gerinim eğrisi	31
Şekil 2.13.	Biybozunmayı etkileyen faktörler	33
Şekil 3.1.	SPN-MA sentezi	42
Şekil 3.2.	SPN-3-APTMS sentezi	43
Şekil 4.1.	a) Atık patates nişastası ve b) SPN toz numunelerine ait FTIR spektrumları	49
Şekil 4.2.	a) SPN-MA ve b) SPN toz numunelerine ait FTIR spektrumları	50
Şekil 4.3.	a) SPN-3-APTMS ve b) SPN toz numunelerine ait FTIR spektrumları	50
Şekil 4.4.	SPN toz numunesine ait ^{13}C ve ^1H NMR spektrumu	51
Şekil 4.5.	SPN-MA toz numunesine ait ^{13}C ve ^1H NMR spektrumu	52
Şekil 4.6.	SPN-3-APTMS toz numunesine ait ^{13}C ve ^1H NMR spektrumu	53
Şekil 4.7.	SPN toz numunesine ait XRD kırınım deseni	53
Şekil 4.8.	a) SPN ve b) SPN-MA toz numunelerine ait XRD kırınım deseni	54
Şekil 4.9.	a) SPN ve b) SPN-3-APTMS toz numunelerine ait XRD kırınım deseni	54
Şekil 4.10.	SPN toz numunesine ait TGA/DTA termogramı	55
Şekil 4.11.	SPN-MA toz numunesine ait TGA/DTA termogramı	56

Şekil 4.12.	SPN-3-APTMS toz numunesine ait TGA/DTA termogramı	56
Şekil 4.13.	a) SPN-MA, b) SPN'ye ait filmlerin FTIR spektrumları	57
Şekil 4.14.	a) SPN-3APTMS, b) SPN'ye ait filmlerin FTIR spektrumları	58
Şekil 4.15.	a) PLA b) SPN-PLA ve c) SPN'ye ait filmlerin FTIR spektrumları	58
Şekil 4.16.	a) PLA, b) SPN, c) SPN-MA ve d)SPN-MA-PLA'ye ait filmlerin FTIR spektrumları	59
Şekil 4.17.	a) PLA, b) SPN, c) SPN-3APTMS ve d) SPN-3APTMS-PLA'ye ait filmlerin FTIR spektrumları	59
Şekil 4.18.	a)SPN, b) SPN-MA filmlerine ait XRD kırınım deseni	61
Şekil 4.19.	a)SPN, b) SPN-3APTMS filmlerine ait XRD kırınım deseni	61
Şekil 4.20.	a)SPN, b) SPN-PLA'ya ait filmlerin XRD kırınım deseni	62
Şekil 4.21.	SPN, SPN-MA, SPN-MA-PLA'ya ait filmlerin XRD kırınım deseni	62
Şekil 4.22.	SPN, SPN-3APTMS, SPN-3APTMS-PLA'ya ait filmlerin XRD kırınım deseni	62
Şekil 4.23.	SPN filmine ait TGA termogramı	64
Şekil 4.24.	SPN ve SPN-MA'ye ait filmlerin TGA termogramı	64
Şekil 4.25.	SPN ve SPN-3APTMS'ye ait filmlerin TGA termogramı	64
Şekil 4.26.	SPN-PLA, SPN-MA-PLA, SPN-3APTMS-PLA ve PLA'ya ait filmlerin termogramları	66
Şekil 4.27.	Filmlere ait gerilim-gerinim eğrileri	70
Şekil 4.28.	Farklı dalga boylarında filmlere ait opaklık değerleri	74
Şekil 4.29.	Su buharı geçirgenliğinde oluşturulan kalibrasyon eğrileri	78
Şekil 4.30.	Biyobozunma düzeneği	79
Şekil 4.31.	Kör numune için açığa çıkan CO ₂ mg miktarı (film içermeyen)	81
Şekil 4.32.	Tek tabakalı filmler için %biyobozunma grafiği	81
Şekil 4.33.	İki tabakalı filmler için % biyobozunma grafiği	82

KISALTMA VE SİMGELER

ASTM	: Amerikan Malzeme Test Derneği
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DAS	: Dialdehit Nişasta
DIA	: Diizodesil Adipat
DMTA	: Dinamik Mekanik Termal Analiz
DS	: Süstitüsyon Derecesi
E	: Young Modülü
EG	: Etilen Glikol
FDA	: Gıda ve İlaç İdaresi
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
GRAS	: Tüketimi Sakıncalı Olmayan Maddeler
LA	: Laktik Asit
MA	: Malonik Asit
MCE	: Mikrokristalli Selüloz
MPa	: Megapaskal
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Pa	: Paskal
PA	: Poliamid
PE	: Polietilen
PET	: Polietilentereftalat
PHA	: Poli (β -hidroksialkanat)
PHB	: Polihidroksibütirat
PHBV	: Polihidroksibutiratvalerat
PCL	: Polikaprolakton
PLA	: Polilaktik Asit
PHBV	: Poli (hidroksibutirat-ko-hidroksivalerat)
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinilklorür
PVOH	: Polivinil alkol

RDS	: Hızlı Sindirilebilir Nişasta
RS	: Dirençli Nişasta
RS1	: Fiziksel Olarak Erişilemeyen Nişasta
RS2	: Granül Nişasta
RS3	: Retrograded Amiloz Veya Yüksek Amiloz Nişastalar
RS4	: Kimyasal Olarak (Modifiye Edilmiş) Değiştirilmiş Nişastalar
SA	: Süksinik Asit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SDS	: Yavaş Sindirilebilir Nişasta
SPI	: İzole Edilmiş Soya Proteini
SPN	: Saf Patates Nişastası
SPN-MA	: Çapraz bağlı Saf Patates Nişastası ile Malonik Asit
SPN-3-APTMS	: Çapraz bağlı Saf Patates Nişastası ile (3-Aminopropil)trimethoksi silan
SPN-PLA	: İki tabakalı Saf Patates Nişastası ile Polilaktik Asit
SPN-MA-PLA	: İki tabakalı Çapraz bağlı Saf Patates Nişastası - Malonik Asit ile Polilaktik Asit/ Polilaktik Asit
SPN-3APTMS-PLA	: İki tabakalı Çapraz bağlı Saf Patates Nişastası-(3-Aminopropil)trimethoksi silan/ Polilaktik Asit
Tg	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
TPDAS	: Termoplastik Dialdehit Nişasta
TPN	: Termoplastik Nişasta
WPV	: Su Buharı Geçirgenliği ($g s^{-1} m^{-1} Pa^{-1}$)
XRD	: X-ışını Difraksiyonu
σ	: Gerilim
ϵ	: Gerinin (uzama)
% BN	: Bağıl Nem
3-APTMS	: (3-Aminopropil)trimethoksi silan

1. GİRİŞ

Şu anda dünyamız atıklardaki artış, enerji tükenmesi ve iklim değişikliği gibi birçok olayla karşı karşıyadır. Buna ek olarak arz ve talep artışı ile yıllık plastik tüketimi 180 milyon tonu aşmaktadır. Bu plastikler, kullanım ömrü sona erdikten sonra katı atıklara dönüşür ve çevrede birikir. Bu nedenle, biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin üretimi, çevre üzerindeki plastik atıkların birikmesini azaltmak için çevre dostu bir bakış açısıyla önemli kılınmaktadır. Petrol bazlı plastik ürünler, nispeten yüksek stabilite ve hidrofobik özelliklerinden dolayı kolay bozunmaz olarak nitelendirilmektedir (Leejarkpai ve ark. 2011).

Plastikler, metal ve cama kıyasla nispeten düşük sıcaklıklarda kontrollü ısı ve basınç kullanılarak çok çeşitli şekillerde oluşturulabilen özel bir polimer grubudur (Shin ve Shelke 2014). Plastikler ucuz, hafif, dayanıklı ve işlenmesi kolay olduğundan dolayı günlük yaşamımızda ürünlerin taşınması ve muhafaza edilmesinde önemli bir role sahiptir. Plastikler petrol bazlı sentetik polimerlerdir. Şu anda petrokimyasal bazlı plastikler yani polietilentereftalat (PET), polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), Polipropilen (PP), polistiren (PS) ve poliamid (PA) gibi maddeler, düşük maliyetli ve iyi mekanik özellikleri (iyi gerilme ve dayanma mukavemeti, oksijene ve karbondioksit'e karşı bariyer özelliği, anhidrid ve aroma bileşiği ve ısı yalıtımı) gibi geniş kullanım alanına sahip olduğundan gıda ambalaj malzemesi olarak kullanımı giderek artmaktadır. Buna karşın çok düşük su buharı geçirgenliği, daha da önemlisi biyolojik olarak parçalanmaması ve mikrobiyal bozulmalara karşı dayanıklı olmasından tamamen geri dönüştürülememesi sonucu ciddi ekolojik problemler (toprak, hava ve su) oluşturmaktadır (Siracusa ve ark. 2008). Bu sorunu bertaraf etmek için kullanılan toprağa gömme işleminde petrokimyasal bazlı plastik ürünler, son on yılda ciddi bir çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Bu kirliliklerinden dolayı araştırmacılar, biyobozunur veya kompostlanabilen yenilenebilir kaynaklardan türetilen biyo-ambalajlama malzemelerini alternatif olarak gelişmesine odaklandılar. Biyozunmayan plastiklere göre, daha doğal ve çevre dostu olarak adlandırılan biyoplastikler, çevresel etki ve petrole bağımlılığını azaltan biyopolimerlerdir (Muller ve ark. 2017a).

Biyoplastik, termoplastik nişasta (TPN) ve polilaktik asit (PLA) gibi yenilenebilir kaynaklar içeren polimerlerdir. Nişasta ve plastikleştiricilerden oluşan

TPN, ticari plastiklere göre ekonomik olarak cazip ve ilgi çekici olmaktadır. TPN üretimi ve geliştirilmesi çok miktardaki plastik atıkların en aza indirilmesinde alternatif olmaktadır (Makhtar ve ark. 2013).

Plastik atıkların sebep olduğu kirliliklerin yarattığı sorunların önüne geçmek için kullanılan biyoparçalanabilen polimerlerin biyobozunmasının belirlenmesinde kullanılan kompostlama dünya çapında plastik atıkların yönetimi için en umut verici teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir. Kompost içindeki mikrobiyal çeşitliliğinin yüksek olması nedeniyle polimer malzemeler için iyi bir potansiyel bozunma kapasitesi gösterir (Du ve ark. 2008).

Nişasta, bol, ucuz, düşük maliyeti ve biyolojik olarak parçalanabilen filmlerin üretiminde termoplastik nişasta (TPN) formundaki potansiyel uygulamasından dolayı ilgi çekici bir biyopolimerdir (Shirai ve ark. 2013). Ancak onun hidrofilik karakterli olması, zayıf nem bariyer özelliklerine ve yüksek su duyarlılığına buna bağlı ortam nemine yol açması onların alternatif paketlemedeki uygulamalarında kısıtlayıcıdır (Seligra ve ark. 2016).

Bitkilerden elde edilen doğal nişasta, yüksek sıcaklık, donma-çözülme döngüleri, güçlü asit ve alkali muameleleri ve yüksek kesiciler gibi aşırı işleme koşullarına her zaman dayanamaz. Bu nedenle, doğuştan gelen nişastayı, yapısal özelliklerini geliştirmek veya inhibe etmek veya endüstri uygulamalarının gereklerini yerine getirmek için spesifik özelliklerini geliştirmek üzere farklı modifikasyon teknikleri kullanılır. Yaygın modifikasyon metotları arasında fiziksel (yüksek basınçlı otoklav, ozmotik basınç işlemi, ekstrüzyon), kimyasal (oksidasyon, esterifikasyon, eterifikasyon, hidroksi propilasyon) ve enzimatik modifikasyonlar (dekstrin) bulunur (Liu ve ark. 2017).

Kimyasal modifikasyon olarak çapraz bağlama işlemi, nişastanın değişik uygulamalarda performansını iyileştirmek için kullanılan yaygın yöntemdir. Nişastanın suya karşı duyarlılığını ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için, nişasta ve türevlerini çapraz bağlamada, fosfor oksoklorit, sodyum trimetafosfat, sodyum tripolifosfat, epiklorohidrin ve 1,2,3,4-diepoksibütan gibi çapraz bağlayıcılarla bağlama yapılır. Karışım filmlerinin mekanik özellikleri ve çözünmesi, çapraz bağlı olmayan filmlere kıyasla önemli bir gelişme göstermektedir (Reddy ve Yang 2010).

En umut verici biyopolimerlerden bir diğeri poli (laktik) asittir. Biyobozunur, yenilenebilir, biyo-uyumlu olması ve biyolojik sıvılarla doğrudan temas için uygulanmasında Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından onaylanması bakımından birçok avantaj gösterir. Poli laktik asit (PLA), mısır, nişasta, şeker vb. % 100 yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir bitki kaynaklarının fermantasyonundan elde edilen, laktik asitten türetilmiş doğrusal bir alifatik termoplastik polyesterdir. PLA, sentetik polimerlerinkine benzer sertlik, çekme mukavemeti ve gaz geçirgenliğine sahip doğrusal polyesterdir. Bununla birlikte, düşük degradasyon oranı, nispeten yüksek maliyet ve yüksek kırılma dayanıklılığı uygulamalarında sınırlamaları olmaktadır. Son derece saydam ve polietilen tereftalat (PET) veya polistiren (PS) gibi petrol bazlı plastikleriyle karşılaştırılabilir iyi su buharı bariyer özellikleri sergiler. Bununla birlikte, PLA, sınırlı bir gaz bariyeri kapasitesine sahip, yüksek oranda hidrofobik ve kırılmandır (Akrami ve ark. 2016), (Muller ve ark. 2017b).

Bu tez çalışmasında, dökme (casting) yöntemi ile saf patates nişastasını (SPN), çapraz bağlayıcılar olarak kullanılan malonik asit (MA) ve 3-(Aminopropil) trimetoksi silan (3-APTMS) ve Polilaktik asit ile iki tabakalı filmler hazırlayıp mekaniksel özelliklerini iyileştirmek ve film oluşturma özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Bu çalışma dört aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, patates cips fabrikasında patatesler yıkanıp temizlendikten sonra dilimleme sonucu ortaya çıkan nişastanın çöktürülüp, ayrılması sonucu elde edilen sıfır değerli endüstriyel atık nişastasından, saf nişasta elde edilmesi (SPN), ikinci aşamada plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak çapraz bağlı film oluşturulması (SPN-MA ve SPN-3APTMS), üçüncü aşamada çapraz bağlı filmlere SPN kuru ağırlığının %20 oranında PLA ile iki tabakalı biyofilmlerinin hazırlanması ve son aşamada ise elde edilen çapraz bağlı ve iki tabakalı nişasta/PLA biyofilmlerinin kontrollü kompost ortamında biyobozunumlarının araştırılması yapılmıştır. Yapılan bu çalışmanın sonucunda,

- Atık nişasta saflaştırılmış ve saf nişasta çapraz bağlı nişasta film üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş,
- Kırılma dayanıklılığına sahip olan PLA, çapraz bağlı filmlerle birlikte iki tabakalı filmleri hazırlanıp, karakterizasyonları gerçekleştirilmiş,

- Hem apraz bağlanma sonucu hem de iki tabakalı film hazırlanması sonucunda geçirgenlik, fiziksel ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş,
- Hazırlanan apraz bağlı ve iki tabakalı filmlerin kontrollü kompost ortamında biyobozunma işlemleri yapılmıştır.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Endüstriyel Atık Patates Nişastası

Patates (*Solanum tuberosum* L.) 2013 yılında 376 milyon ton üretimiyle mısır, buğday ve pirinçten sonra insan tüketimi için en önemli tarımsal bir besin kaynağıdır. Patatesler genellikle işleme sırasında soyulur ve soyma işlemine bağlı olarak bir patates kabuğu atığı biçimindeki üretim kayıplarında % 15 ile 40 arasında değişebilir. Patates soyma atığı sıfır değerli bir yan üründür (Sepelev ve Galoburda 2015).

Patates gıda sektöründe entegre tesislerde işlenmekte ve işlenmeye uygun olmayan (kabuk, posa ve atık su gibi) yan ürünler ortaya çıkmaktadır. Bunlar içerisinde patates posası nişasta, selüloz, hemiselüloz, pektin, protein ve mineraller içermektedir. Patates soyma işlemi sırasında yaklaşık olarak çığ ürünün %20-50'si oranında patates kabuğunu oluşturmaktadır. Soyma sonunda elde edilen patates kabuğunun ve patates posasının kimyasal bileşimi oranları aşağıda Çizelge 2.1.'de verilmiştir (Özdemir ve Basmacıoğlu 2017).

Çizelge 2.1. Patates kabuğu ve patates posasının % kimyasal bileşimi oranı (% KB)

Kimyasal Yapı	Patates kabuğu : Patates posası
Kuru madde	11:17
Organik madde	92:97.4
Protein	17:4.9
Yağ	4:0.6
Kül	8:2.6
Nişasta	22.1:20.6

Patates endüstrisi atık suları yüksek oranda biyoparçalanabilen bileşikler olan nişasta ve proteinler içermektedir. Buna ek olarak yüksek oranlarda kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam askıda asılı katı maddeler içerdiğinde dolayı ciddi çevresel kirliliği sunmaktadır. Patates endüstrisi çok atık meydana getirmektedir. Bir patates işleme tesisine girenlerin dörtte biri atık olarak ortaya çıkıyor. Patates nişasta atığı ve patates soyma atıkları patates endüstrisinin temel atıklarıdır. Patates soymada %15 ila %40 aralığında kayıplara neden olan üretim esnasında buharla(buğulama), aşınma ile ve küllü su soyma ile bağlıdır. Tesislerde patates kızartması, hazır patates ve benzeri ürünlerin bir parçası olarak patatesleri soyarlar. Üretilen atık her 90 kg patatesten 50 kilosu patates kabuğu, 30 kg nişasta ve 10 kg diğer inert(atıl) maddelerdir. Patates cips

sanayisindeki bir diğer problem çok miktarda suyun kullanımudur ve üretilen çok miktarda sıvı atıklardır (Arapogluo ve ark. 2009).

Patates işleme endüstrileri, yıkama, soyma, dilimleme / parçalama ve ağartma sırasında büyük hacimlerde su kullanırlar (Manhokwe ve ark. 2015). Patates cipsi üretimindeki atıksu yüksek miktarda biyokimyasal oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı ve askıda katı maddeler ile ilgili olan karbonhidratlar, nişastalar, pektinler, proteinler, vitaminler ve şekerler içerisinde yüksek konsantrasyonlarda birkaç organik organik bileşikler içerirler. Patates cipsi üretimi sonucunda; malzeme alma, depolama, temizleme, seçme ve kesme, dilimleme, yıkama, kızartma, tuzlama, toplama, kaplama ve ambalajlamayı içeren bir seri patates cipsi üretim sürecinin sonucu olarak çevre kirliliğinde önemli bir kaynaktır (Kobyta ve ark. 2006). 1 ton patates için toplamada 4.78 ton su ister. Bunun için patates yıkama esnasında 0.57 ton, soymada 0.73 ton, su taşınmasında 0.28 ton, kesme ve yıkama esnasında 1.66 ton ve makine ve zemin yıkamada 1.54 ton su harcanmaktadır. Çoğu sektörde, katı atıklar atıksular ile birlikte ayrıldığından herhangi bir nişasta ve geri kazanma yöntemi etkili değildir (Arapogluo ve ark. 2009).

Patates bitkilerinden gelen atıkların işlenmesi, eleme, sınıflandırma, soyma, kırma, dilimleme, ağartma ve parçalanma süreçlerinin bir sonucu olarak üretilir (Sultana ve ark. 2014).

Li ve ark. (2015), Patates nişastası endüstrisi atık suları ve patates kalıntılarını içeren patates nişastası işleme sonucu oluşan atıklar ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Çin'deki patates nişastası fabrikalarından çıkan atık ve patates kalıntıları nehirlerle döküldüğünden ciddi kirliliğe neden olmaktadır. Bu yüzden nişasta işleme tesislerinde daha çevreci tekniklere ihtiyaç duyulması gerektiğini bildirdi.

2.2. Gıda Ambalaj Filmleri

Ambalajlama, optimum masraf ile içine konulduğu gıdayı koruyan, gıdaların tüketiciye bozulmadan ve güvenilir bir şekilde ulaşmasını sağlayan, ürünü taşıma, dağıtım, stoklama açısından işlemleri kolaylaştıran bir malzemedir (Kılınç ve ark. 2017).

Gıda teknolojisi alanında önemli bir disiplin olan gıda ambalajlama, her türlü besin ve ham maddelerin muhafazası, saklanması, oksidatif ve mikrobiyal bozulması

ile ilgilidir. Örneğin poliolefinler, poliesterler poliamitler gibi petrokimyasal bazlı plastikler, iyi gerinim ve mukavemeti, oksijene geçişine engel oluşu ve ısı sızdırmazlığı gibi özellikleri, düşük maliyet ve uygun işlevselliklerinden dolayı ambalajlama malzemeleri olarak giderek daha da artarak kullanılıyor. Buna karşın çok düşük su buharı geçirgenliği, daha da önemlisi biyolojik olarak parçalanmaması ve mikrobiyal bozulmalara karşı dayanıklı olması çevre kirliliğine yol açmaktadır (Tharanathan 2003).

Son yıllarda ambalajlamada plastik kullanımının giderek artması, biyobozunur filmlerin kullanılması ile çevresel kirlilik için bir çözümdür. Yenilebilir, biyolojik olarak parçalanabilen filmler ve kaplamalar, nem, oksijen, karbondioksit, lipidler ve lezzet bileşenlerinin transferini kontrol etmek için engel görevi görerek, kalite zayıflamasını engelleyebilir ve gıda ürünlerinin raf ömrünü artırabilir (Farahnaky ve ark. 2013). Biyolojik olarak parçalanabilen plastikler ve polimerler ilk 1980'lerde tanıtıldı. Sentetik ve doğal polimerlerden biyobozunur plastiklerin birçok kaynağı vardır. Biyolojik bozunma, enzimlerin etkisi ve / veya canlı organizmalarla ilişkili kimyasal bozulma yoluyla gerçekleşmektedir (Tharanathan 2003), (Vroman ve Tighzert 2009).

İyi bir ambalajlama filminin temel önkoşulları:

1. Yavaş ve kontrollü oksijen azalmasına izin verilmesi;
2. Karbondioksit ve su buharı geçişine izin vermesi;
3. Gaz bileşimine göre modifiye edilmiş bir atmosfer yaratılması, böylece olgunlaşma sürecinin düzenlenmesi ve raf ömrünün uzatılmasının sağlanması;
4. Şeker endüstrisinde kullanılan lipidlerin göçünü azaltması;
5. Yapısal bütünlüğü sağlayarak (klorofil kaybını geciktirmede), mekanik kullanımının iyileştirilmesi;
6. Gıda katkı maddelerini (lezzet, renk, antioksidanlar, antimikrobiyal maddeler) dahil etmek için bir araç olarak hizmet eder ve uzun süreli depolama sırasında mikrobiyal bozunmayı azaltmak (Tharanathan 2003).

2.3. Termoplastikler

Termoplastik, ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerlere denir. Polietilen, polipropilen, polivinilklorür, polistiren yaygın kullanılan

termoplastiklerdir. Polietilenden; bidon, poşet, plastik şişe, film vb. polipropilenden; lif, film, boru vb. polistirenden; ambalaj kapları, köpük vb. malzemeler yapılır. Polimerlerin zayıf noktası; düşük mekanik dayanım, yumuşaklık, belli sıcaklık aralıklarında kullanılabilme, uzun süreli yüklemde boy uzaması gibi zayıf yanlar vardır. Polimerlerin bu zayıf yönlerine karşın tüketiminin hızla artmasının sebebi, kolay şekillenebilme, düşük yoğunluk, kimyasal maddelere dayanım, düşük ısı iletimi, ucuzluk, korozyona uğramama, estetik görünüm, düşük elektrik iletimi ve esnekliklerinden dolayıdır (Saçak 2017).

2.4. Biyoplastikler

Plastikler, günlük yaşamımızda çeşitli ürün türlerinde artan bir şekilde kullanılmaktadır: şişeler, konteynerler, arabalar vb. Geleneksel polimerlerin çevresel etkilerini en aza indirmek için çeşitli olasılıklar düşünülmüştür. Önemli bir alternatif, bakteri, mantar veya alg gibi mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen biyolojik olarak çözünebilir polimerlerin kullanılmasıdır. Nişasta, selüloz ve lignin gibi doğal katkı maddeleri, plastiklerin geleneksel formülasyonlarında kullanılır.

Bioplastikteki amaç fosil kaynaklarının, su ve CO₂ üretiminin korunmasını içeren biyokütlenin yaşam döngüsünü katmaktır. Biodegrasyonun hızı mikropların tipi ve sayısına, neme ve sıcaklığa (50-70 °C)'ye bağlıdır. Bozunma bu üç şart olursa hızlı olur (Siracusa ve ark. 2008).

Doğal biyopolimerler, biyo-uyumlulukları nedeniyle yenilebilir ve biyo-bozunabilir filmlerin üretiminde giderek daha fazla ilgi çekmektedir. Yenilebilir bir film, yenilebilir olan ve nem, oksijen ve gıdaların çözünme hareketine karşı bir bariyer oluşturabilen ince bir malzeme tabakası olarak tanımlanmaktadır (Limpisophon ve ark. 2009).

Nişasta, geri dönüştürülebilir ürünlerin geliştirilmesine izin veren bol miktarda bir ham maddedir. Bu malzeme biyolojik olarak parçalandığında veya yakıldığında, CO₂ atmosfere salınır. Bu nişasta özelliği, polimer karışımlarına dahil edilerek geleneksel polimer pazarına güçlü bir ilgi duymaktadır. Ek olarak, kolay işlenmesi, düşük maliyeti, bolluğu, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve yenilebilirliği nedeniyle, nişastanın kullanımı, yenilebilir filmler ve kaplamalar için mükemmel bir alternatiftir. Plastikleştiriciler genellikle küçük ve düşük uçucu moleküllerdir. İşlenebilirliği ve

esnekliği artırmak için polimerik filmlere eklenirler. Nişasta filmlerinde kullanılan plastikleştirici miktarı ve tipi, nişasta filmlerinin işlevsel özelliklerini etkiler. Bu moleküller polimer zinciri ile molekül içi ve moleküller arası kuvvetler (hidrojen bağları) vasıtasıyla etkileşime girer, filmin sertliğini azaltır ve sistemin viskozitesini azaltır. Plastikleştiriciler malzemenin yapısını değiştirmez; ancak, polimer zincirlerinin serbest hacmini arttırmayı mümkün kılar (Cruz ve ark. 2015).

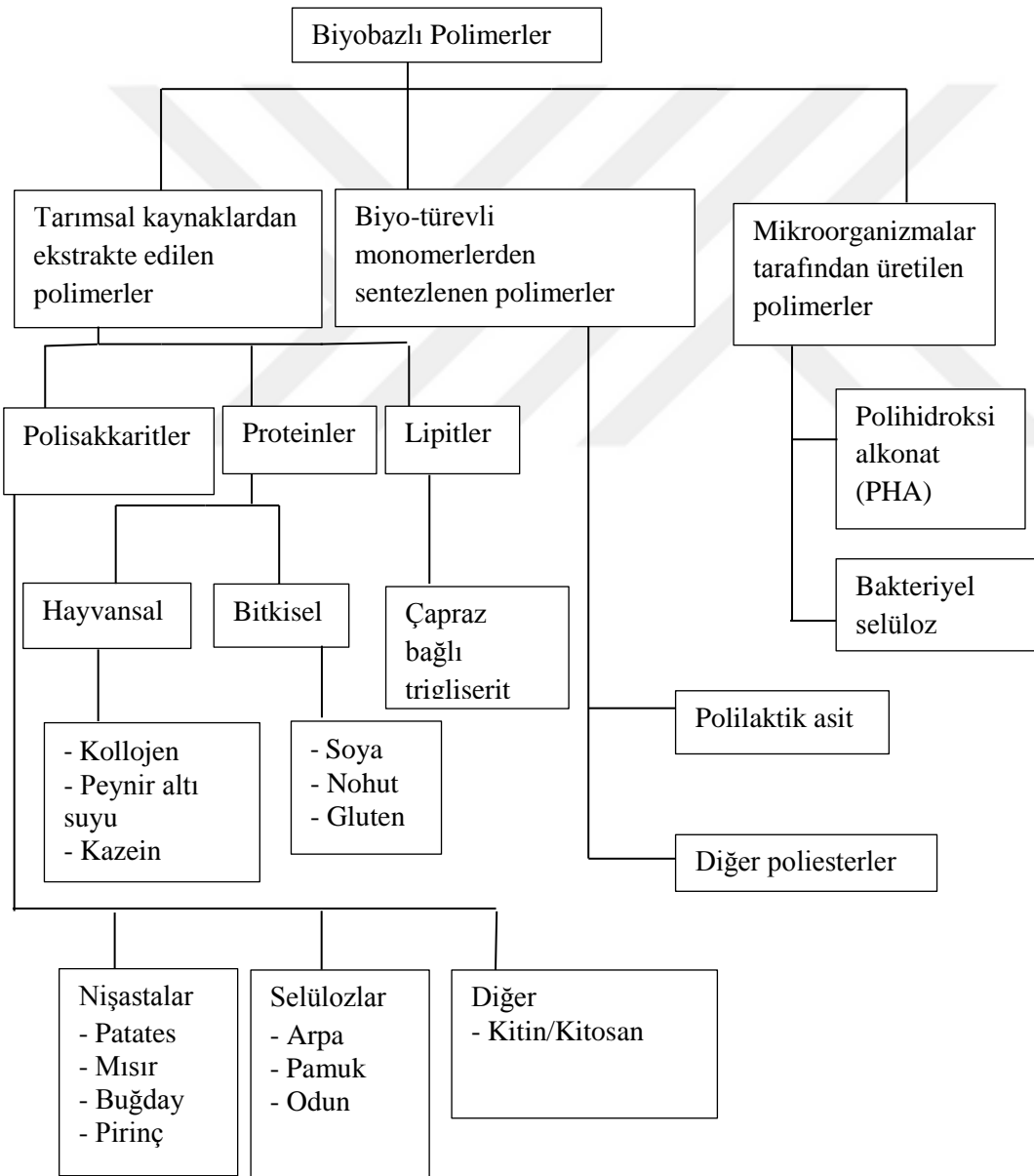
Biyoplastikler “biyolojik temelli, biyolojik olarak parçalanabilir veya her iki özelliğe de sahiptir. Biyoplastikler, yenilenebilir ve biyobozunur olmayan petroplastiklere karşı sürdürülebilir ve çevre dostu alternatiflerdir. Bir dizi biyoplastik sentezlenirken, birçoğunun büyük ölçekli uygulanabilirliği, özellikle petro-plastiklere kıyasla, düşük güçleri ve yüksek su emme özellikleri ile sınırlandırılmıştır. Bu özelliklerin iyileştirilmesi, bunları ambalaj uygulamaları için daha uygun hale getirmek arzu edilmektedir. Çekme mukavemeti, ısıl stabilite ve su alımını azaltmak için çeşitli çapraz bağlayıcılar kullanarak bir dizi biyoplastiğin kimyasal çapraz bağlanması kullanılmıştır. Çapraz bağlama sırasında iki veya daha fazla polimerik zincir / molekül kimyasal olarak bağlanır. Çok fonksiyonlu reaktif gruplara sahip kimyasallar, örneğin dialdehitler, diizosiyanatlar, glisokal, borik asit ve dikarboksilik asitler çapraz bağlama amacıyla yaygın olarak kullanılır (Awadhiya ve ark. 2016).

2.5. Termoplastik Nişasta

Doğada parçalanabilen polimerler arasında en çok ilgi çeken ve son yıllarda piyasaya sunulan ürünlerde kullanılanların başında nişasta gelir. Nişasta yapısal özellikleri ve suya karşı direncinin olmaması nedeniyle modifiye edilmeden kullanılmazlar (Akrami ve ark. 2016). Bunun üstesinden gelmek için, etkili bir yöntem esterleştirme, eterleştirme veya oksidasyon içeren kimyasal modifikasyondur (Du ve ark. 2008). Nişastanın işlenebilirliğini arttırmak için gliserol, su, sitrik asit, sorbitol, üre ve diğer şekerlerle jelatinize olurlar. Jelatinizasyon sırasında plastikleştiriciler, nişasta makromolekülleri arasındaki hidrojen bağlarını ve nişasta omurgasının kısmen depolimerizasyonunu imha ederler (Akrami ve ark. 2016). Modifiye edilmiş (kristalinitesi azaltılmış veya tamamen kaldırılmış) nişasta termoplastik nişasta olarak adlandırılır (Pişkin ve Yavuz 1999).

2.6. Biyopolimerler

Biyobozunur ambalaj malzemelerinin kullanılmasındaki yaygın zorluklar, ürünün raf ömrü boyunca mekanik ve / veya bariyer özelliklerini muhafaza etmede dayanıklılık ve daha sonra ideal olarak elden çıkarıldığında hızlı bir şekilde biyolojik olarak parçalanma yeteneğini sağlamasıdır. Biyo-bazlı biyobozunur polimerler kökenlerine ve üretim yöntemlerine göre üç ana kategoride toplanmaktadır. Biyolojik olmayan fakat sentetik olarak üretilen biyobozunur polimerlerde bulunmaktadır (Şekil 2.1.) (Shin ve Shelke 2014).



Şekil 2.1. Gıda ambalajlamada kullanılan biyopolimerler (Shin ve Shelke 2014)

2.6.1. Tarımsal Ürünlerden Elde Edilen Biyobozunur Polimerler

Niştastadan üretilen polimerler bu sınıfa örneklerdir. Niştasta, düşük maliyetli, yaygın olarak bulunan, çevre dostu bir malzemedir. Mısır şu anda biyoplastikler için en yaygın kullanılan niştasta kaynağıdır. Ancak, patates, buğday, pirinç, arpa ve yulaf niştasta kaynağı olarak da kullanılabilir.

Niştasta bazlı biyoplastiklerin kırılabilirliği, gliserol ve diğer düşük moleküler ağırlıklı polihidroksi bileşikler, polietilenler, vb. dahil olmak üzere biyobozunur plastikleştiriciler kullanılarak azaltılabilir. Selüloz, bitkiler tarafından üretilen en yaygın polisakarit kaynağıdır. Selüloz, çok uzun makromoleküler zincirlere sahip doğrusal bir polimer oluşturan glikoz monomerlerinden oluşur. Selüloz, tüm kristal çözücülerde yüksek oranda kristalli, kırılabilir, yanıcı ve çözünmezdir. Bu özellikler selülozu modifikasyon olmadan işlemeyi imkansız hale getirir. Selofan (şeffaf kağıt) filmler, çözünür hale getirmek için selülozun kimyasal modifikasyonu ile üretilir ve daha sonra selülozun filme dönüştürüldükten sonra yenilenmesi ile üretilir.

2.6.2. Biyo türevli monomerlerden sentezlenen biyobozunur polimerler

Polilaktik asit (PLA), laktik asitten üretilen biyobozunur, termoplastik bir polyesterdir. Laktik asit, mısır veya buğday niştastası, peynir altı suyunda laktoz veya sukroz gibi biyomalzemelerden elde edilen glikozun mikrobiyal fermantasyonuyla ekonomik olarak üretilir. PLA şimdi nispeten büyük ölçekte üretiliyor. PLA genellikle laktik bir asit dimer olan laktitin halka açma yoğunlaşmasından elde edilir. İki monomerik asit formu (D veya L-laktik asit) mevcuttur. PLA'ların özellikleri, iki laktik asit izomerinin (D veya L-) nispi miktarlarının polimerde ayarlanmasıyla değiştirilebilir.

2.6.3. Doğrudan Mikroorganizmalar Tarafından Üretilen Biyobozunur Polimerler

Poli (β -hidroksialkanat) lar (PHA), şekerler veya lipidlerden bakteri tarafından üretilen doğal polyesterlerdir. Aslında hücre yapısında "büyütülürler" ve sonra hasat edilirler. PHA'ların kullanımı, yüksek üretim maliyetlerinden dolayı şu anda sınırlıdır. Performans özellikleri geleneksel plastiklere benzer, ancak polimerler tamamen biyolojik olarak parçalanabilir. Bu nedenle, PHA'lar geleneksel dökme plastikleri için biyolojik olarak parçalanabilen alternatif malzemeler olarak potansiyele

sahiptir. PHA familyasından biri olan polihidroksibutirat (PHB), en yaygın üretilen ve araştırılan biyoplastiktir. PHB yüksek termal dayanıma ve su bariyeri özelliklerine sahiptir. Bununla birlikte, dar bir işlenebilirlik penceresi ve düşük darbe direnci, paketlenme uygulaması için PHB'nin yaygın olarak kullanılmasını engellemiştir.

PHB'nin diğer polimerlerle harmanları özelliklerini geliştirebilir. Örneğin, poli (etilen oksit), poli (vinil bütiral), poli (vinil asetat), poli (vinilfenol), selüloz asetat bütirat, kitin ve kitosan, PHB ile harmanlanmış malzemeler olarak incelenmiştir. PHB'nin işlenebilirliğini arttırmak için başka bir yaygın yöntem, homopolimer yerine ko-polimer oluşturmak için mikroorganizmaları uyarmaktır. Polihidroksibutiratvalerat, PHBV, bunlardan en yaygın olanıdır.

2.6.4. Sentetik Biyobozunur Polimerler

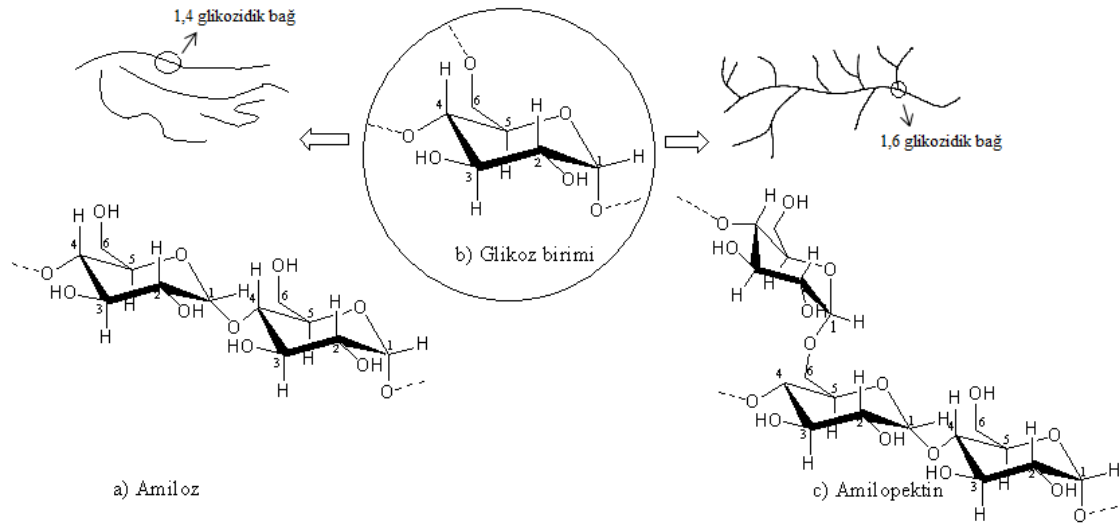
Doğal yüzeylere dayalı biyobozunur plastiklere ek olarak, hidrolitik mikrobiyal saldırılara karşı duyarlı grupları olan petrokimyasal hammaddelerden üretilen sentetik biyobozunur plastikler de vardır. Polikaprolakton (PCL), nispeten düşük bir erime noktasına (60 °C) sahip yarı kristalli bir alifatik polyesterdir. Deniz, yağm, çamur, toprak ve kompost ekosistemlerinde tamamen biyolojik olarak parçalanabilir.

Polivinil alkol (PVOH), suda tamamen çözünür olan başka bir sentetik biyobozunur polimerdir. Biyobozunur bir ambalaj malzemesi olarak nişasta ve PVOH'nin kombinasyonu 1970'den beri çalışılmıştır. Halen, genişletilmiş (polistiren) PS'nin yerine geçen nişasta bazlı gevşek dolgu maddelerinin üretiminde kullanılmaktadır. Diğer sentetik biyobozunur polimerlerin türleri arasında polyesterler, poliamitler, poliüretanlar ve poliüretanlar, poli (amid-enamin)ler, polianhidritler bulunur (Shin ve Shelke 2014).

2.7. Nişasta ve Granül Yapısı

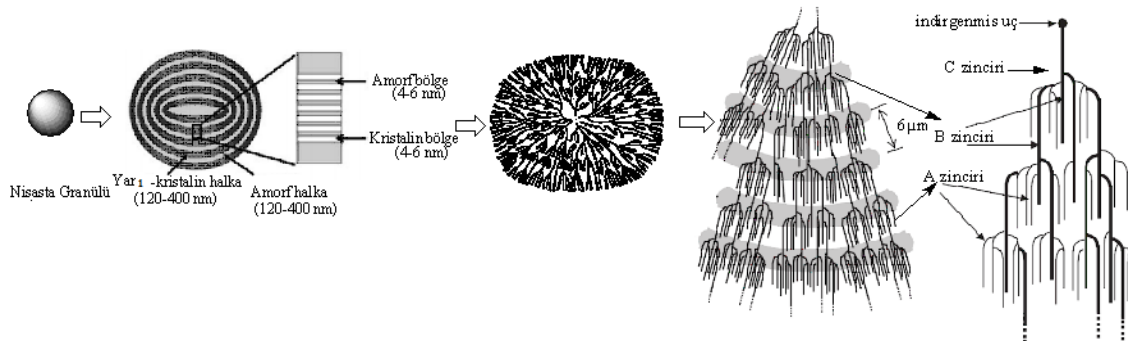
Nişasta, selülozdan sonra, bitkilerde rezerv malzeme olarak üretilen, doğada bulunan ikinci polisakkarittir (Rakshit 1998). Nişasta insan beslenmesindeki başlıca karbonhidrat kaynağıdır. Bitkinin kaynağına bağlı olarak genellikle 1- 100 µm çapında ve birçok bitkinin dokularından oluşmaktadır. Kimyasal olarak, nişasta birbirine bağlı iki molekül olan α -D-(1-4) ile glikoz moleküllerine bağlı, yaklaşık 1000 tane düz zincirli poliglukandan oluşan amilozdan ve α -D-(1-6) bağı ile dallanmış yaklaşık 4000

glukoz birimlerinden oluşan amilopektinin α -D- glukopiranosil birimlerinden oluşan polisakkaritlerdir (Şekil 2.2.). Nişastanın iki kristal yapısı, amilopektinin farklı oranlarını içeren A tipi ve B tipi olarak tanımlandı. B tipi nişastalar yumrular ve amiloz bakımından zengin nişastalarda bulunurken, A tipi nişastalar ise tahıllarda bulunmaktadır. Hem A ve B görünümlü karışımından oluşan C tipi diye adlandırılan üçüncü tip ise bakliyatlarda (Singh ve ark. 2006), (Fuentes-Zaragoza ve ark. 2010) ve V (retrogradasyona uğramış nişasta) tipi şeklinde bulunmaktadır (Shanks ve Kong 2012).



Şekil 2.2. a) Amiloz, b) Glukoz birimi ve c) Amilopektin yapısı (Liu ve ark. 2009)

Başlıca nişasta kaynakları, tahıllar (% 40 ila 90), kökler (% 30 ila 70), yumrular (% 65 ila 85), baklagiller (% 25 ila 50) ve muz veya mango gibi bazı olgunlaşmamış meyvelerde nişasta kuru ağırlığının %70'i kadar içermektedir. Her bitki dokusunda bulunan nişasta granüllerinin birikim modeli, şekli, boyutu, yapısı ve bileşimi her bir botanik türe özgüdür (Şekil 2.3.) (Xie ve ark. 2014), (Alcázar-Alay ve Merreles 2015).



Şekil 2.3. Nişasta granülünün yapısı (Appelqvist ve Debet 1997), (Alcázar-Alay ve Merreles 2015), (O'Neill ve Field 2015)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Nişasta ürünleri, gıda, kağıt, tekstil, plastik, kozmetik, yapıştırıcılar ve farmasötik endüstrisi gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu ve ark. 2017). Nişasta, özellikle işlenmiş gıdalarda bir kalınlaştırıcı madde olarak gıda endüstrisi tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır (Manek ve ark. 2012).

Bitkilerde depolanmış karbonhidratların baskın formu olan nişasta, bir enerji rezervi olarak hizmet ettiği yüksek bitkilerin yapraklarından, gövdelerinden, yumru köklerinden, tohumlarından ve köklerinden izole edilmektedir. Nişastanın en önemli kaynağı mısırdır. Mısır nişastanın dünyadaki payı %83, buğday %7, patates %6 ve tapyoka %4'tür. Granüller, iki glikoz polimeri yanı sıra az miktarda protein, yağ, mineral ve fosfor içermektedir (Çizelge 2.2.) (Molenda ve ark. 2006), (Cabálková ve ark. 2008), (Wilson ve ark. 2010).

Çizelge 2.2. Farklı nişasta kaynaklarının içeriği (Molenda ve ark. 2006)

Nişasta kaynağı	Amiloz (%)	Protein (%)	Yağ (%)	Granül çapı (μm)
Patates	22.5	0.06	0.05	5-100
Buğday	27.1	0.40	0.80	1-45
Mısır	28.0	0.60	0.44	2-30
Tapyoka	17.3	0.10	0.10	4-35

2.7.1. Nişastanın Jelatinizasyonu ve Retrograsyonu

Nişasta granülleri düşük sıcaklıklarda suda çözünmez, fakat ısıtıldığında nişasta granülleri bünyesine su alarak şişer ve belli bir sıcaklıktan sonra nişastanın düzenli bir yapısı bozulur. Şişmeye başladığı bu sıcaklık derecesi, verilen enerjinin amorf ve miseller arasındaki zayıf hidrojen bağlarını koparacak düzeye ulaştığı noktadır (Ertugay ve Kotancılar 1988), (Kotancılar ve ark. 2009). Bu olaya jelatinizasyon denir.

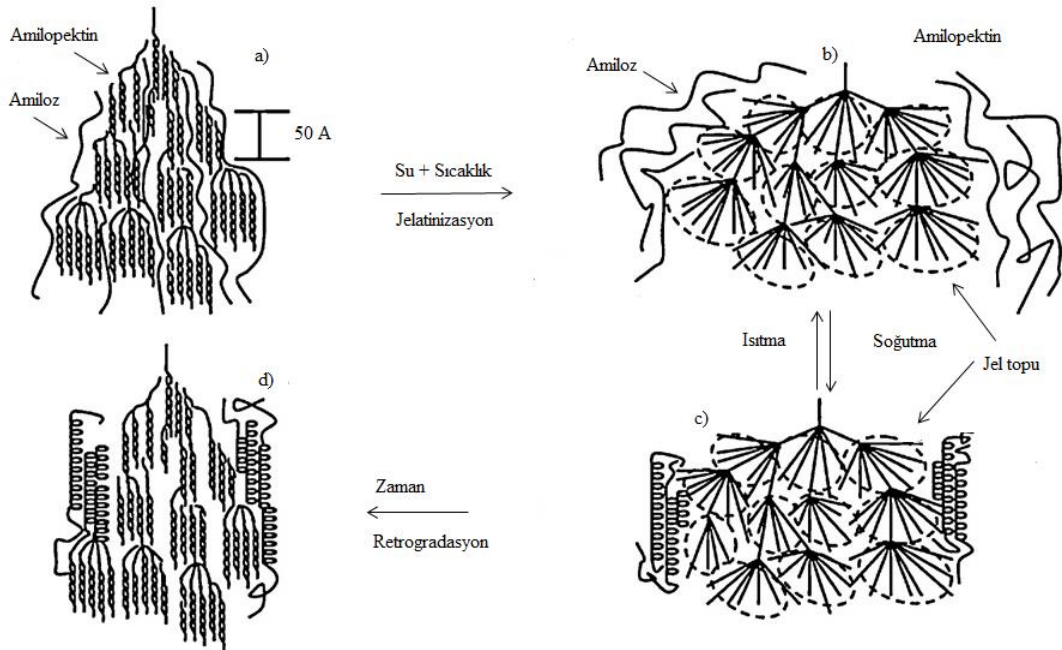
Sulu çözelti ortamındaki amiloz molekülleri birbirine yaklaştığında, glikoz birimlerindeki hidroksil (OH) grupları arasındaki hidrojen bağları sonucu fermuar gibi birleşerek çözünmeyen kristal yapı meydana getirirler. Yani nişasta yeniden kristalize olmuş olur. Bu olaya retrogradasyon denir. Dallı nişasta molekülü (amilopektin), moleküllerinin yanyana biraraya gelip birleşmelerine ve aralarındaki çekim kuvvetinin oluşmasına uygun olmadığından retrograde olmaya meyilli değildir.

Retrogradasyon, nişasta çözeltisinin düşük/yüksek konsantrasyonlarında veya oda sıcaklığında/soğuk ortamda olup olmamasına bağlı olarak, 2 şekilde oluşabilir.

1) Düşük konsantrasyonda hareket halindeki doğrusal moleküller (amiloz), yavaş yavaş birbirlerine yaklaşarak fermuar gibi birleşirler. Böylece sulu ortamda çözünmeyen bir çökelti oluşturup çözeltilerden ayrılırlar.

2) Yüksek konsantrasyonlu nişasta çözeltilerinde ise, doğrusal amiloz molekülleri düzgün bir şekilde birbirine bağlanır ve çökelek oluşumuna zaman bulamaz ve hızlı bir şekilde jel ağı oluştururlar (Ertugay ve Kotancılar 1988).

Fiziksel olarak birçok nişasta %20-45 arasında kristalinitesi olan yarı-kristalindirler. Amiloz ve dallanmış olan amilopektin amorf bölgelerden oluşur. Amilopektin içindeki kısa kollara ayrılmış zincirler, granüler nişastadaki ana kristalin bileşenlerdir. Kristalin bölgeler 5 nm uzunluğu ile çift katlı heliksin oluşumunu temsil etmektedir. Amilopektinin molekül ağırlığı amilozdan 100 kat daha yüksektir. Amiloz ve amilopektin oranları nişastanın kaynağına bağlıdır. Nişastanın jelatinizasyon ve retrogradasyon esnasında faz geçişini temsil etmektedir (Şekil 2.4.)



Şekil 2.4. Nişastanın jelatinizasyonu ve retrogradasyonu (Liu ve ark. 2009)

Nişasta granüllerinin kristalin yapısı su içinde ısıtıldığında tahrip olur. Jelatinleştirilmiş amilopektin başlangıçta küçük bir miktar jelatinize edilmemiş amilopektin olmasına rağmen, amorf bir halde kalır. Amilopektin içindeki kısa dallı zincirlerin oluşturduğu çift sarmal kristal yapı, jelatinizasyon sırasında parçalanmasına rağmen, zincirler düzenli bir kalıpta kalır ve belirli bir “hafızayı” muhafaza eder. Bu

kısa kollara ayrılmış zincirlerin, esas olarak aynı alt-ana zincirden zincirler içeren jel-topları oluşturduğu düşünülmüştür (Şekil 2.4.b) Bir amilopektin molekülü nispeten ayrılmış bir süper küre oluşturabilir. Jel topları ve süper küre arasındaki moleküler karışıklıklar, zincirlerin boyutu ve uzunluğuna bağlı olarak (sadece 4–6 glikoz) lineer polimer zincirleri arasındakilerden çok daha azdır. V-tipi tek sarmal kristallerin (Şekil 2.4.c) ekstrüzyondan hemen sonra oluştuğu bulunmuştur, bu da başlangıçta amiloz açısından zengin materyaller için daha yüksek modül ve akma gerilmesi ile sonuçlanmaktadır. V tipi kristallerin kristallenmesi zamanla artar (Şekil 2.4.d).

Bir nişasta bazlı polimer, bir plastikleştirici veya jelatinleştirme maddesi olmaksızın termal olarak işlenemez, çünkü bozunma(ayırışma) sıcaklığı, jelatinleşme öncesi erime sıcaklığından daha düşüktür. Termal işleme sırasında nişasta jelatinize etmek için çeşitli plastikleştiriciler ve katkı maddeleri geliştirilmektedir. Su, gliserol, glisol, sorbitol gibi. Şekerler, formamid, asetamit, etanolamin, sitrik asit gibi.. (Liu ve ark. 2009).

Nişasta hidrofilik olduğundan dolayı, zayıf nem bariyeri ve suya karşı duyarlılığı kısıtlayıcı engellerden biridir. Bir diğer problem ise depolama esnasında yüksek retrogradasyonudur, bu kristalitesinde değişikliğe neden olur ve böylece doku ve rengi gibi parametreler değişir. Retrogradasyon iki aşamada olur. İlki hızlı ve amilozun retrogradasyonudur ikincisi yavaş ve amilopektinin sıradışı yapısındaki oluşumdan meydana gelir. Çapraz bağlayıcı reaksiyonlar değişik uygulamalarda performansını iyileştirmek ve nişasta retrogradasyon kısıtlamasına yaygın bir yaklaşım olarak görülmektedir. Bu işlem nişasta molekül zincirleri arasında yeni kimyasal bağlara yol açmasına, nişastanın hidroksil grupları ile reaksiyona girmesinde multifonksiyonel grup ajanları (cross-linked ajanlar) kullanılır. Termoplastik nişastanın hidroksil gruplarını ester grupları ile hidrofobik hale dönüştürerek, hidrofilik karakteri azaltılabilir ve retrogradasyon önlenmektedir (Seligra ve ark. 2016).

2.7.2. Sindirilebilir Nişasta

Nişasta, insan diyetinde en önemli karbonhidrat enerji kaynağıdır. Nişasta, bağırsaktaki glikoz salınım oranına göre hızla sindirilebilir nişasta (RDS), yavaş sindirilebilir nişasta (SDS) ve dirençli nişasta (RS) olarak sınıflandırılabilir. RDS ve SDS tamamen sindirilir ve emilir. RDS, alımdan sonra kan şekeri ve insülin

seviyelerinde hızlı bir artışa neden olur. SDS, glikoz salınımını uzatır, böylece hiperglisemi ile ilişkili hastalıkları önler. RS ince bağırsakta sindirime direnç gösterir ve insan bağırsaklarında kalın bağırsakta kısa zincirli yağ asitlerine fermente edilir (Lee ve ark. 2018).

Dirençli nişasta dört sınıfa ayrılmıştır: fiziksel olarak erişilemeyen nişasta (RS1), granül nişasta (RS2), retrograded amiloz veya yüksek amiloz nişastalar (RS3) ve kimyasal olarak (modifiye edilmiş) değiştirilmiş nişastalar (RS4). Hidrotermal, kimyasal ve enzimatik modifikasyonlar dahil RS üretmek için çeşitli modifikasyon teknikleri vardır. Bunlar arasında kimyasal modifikasyon (asit hidrolizi, oksidasyon, eterifikasyon, esterleştirme ve çapraz bağlama) RS üretmenin en etkili yollarından biridir. Nişastanın kimyasal ikameleri, enzim erişimini engelleyerek ve atipik bağlantılar oluşturarak nişastanın sindirimini önleyebilir. Esterifikasyon, nişasta için en önemli kimyasal modifikasyon yöntemlerinden biridir. Asetik, sitrik ve formik asitler genellikle nişastanın kimyasal modifikasyonu için kullanılmıştır. ABD Gıda ve İlaç İdaresi'ne (GRAS) göre sitrik asit, genel olarak gıda maddeleri için Güvenli olarak tanınmaktadır. Diğer maddeler ile karşılaştırıldığında, sitrik asit besleyici olarak zararsızdır ve pankreatin ile esterlenmiş nişastanın sindirim hızı, sitratla süstitüsyon derecesi (DS) arttıkça azalır. Sitrik asit, ısıtıldığında, bir nişasta sitrat eklentisi oluşturmak üzere nişasta ile reaksiyona girecek olan bir anhidrit oluşturmak için dehidre olur. Daha fazla ısıtma, sitrik asidin ilave olarak dehidrasyonuna ve çapraz bağlanmasına neden olabilir (Mei ve ark. 2015), (Lee ve ark. 2018).

2.8 Poli(laktik asit) (PLA)

En umut verici biyopolimerlerden biri, biyolojik olarak parçalanabilir yenilenebilir kaynaklar olan şeker hammaddesi, mısır, vb. nişasta kaynaklarının bakteriyel fermentasyonundan elde edilen ve PLA'nın öncüsü olarak kabul edilen laktik asit monomerinin, kontrollü depolimerizasyonundan elde edilen poli (laktik asit) (PLA)'dır (Şekil 2.5). Yüksek şeffaflık, yüksek moleküler ağırlık, iyi işlenebilirlik ve suda çözünürlük direnci ile geri dönüştürülebilen bir polimerdir. Genel olarak ticari PLA, poli (L-laktik asit) ve poli (D-laktik asit) arasında bir kopolimerdir. L-laktid ve D-laktid oranlarına bağlı olarak PLA özellikleri, yarı kristalden amorf olanlara kadar önemli ölçüde değişebilir (Kale ve ark. 2006), (Karamanlioglu ve Robson 2013). Ancak birçok

2.9. Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, Polimeri yumuşatmak ve işlenebilir hale getirmek için kullanılan maddelerdir. Bunlar polimer molekülleri arasındaki kuvvetleri azaltıp, zincirlerin hareketliliğini artırır, filmlerin mekanik özelliklerini iyileştirir, kırılabilirliği azaltır ve esneklik sağlar. Film oluşturmada kullanılacak olan plastikleştiricilerin polimerler uyumlu olması ve aynı çözücü ortamında çözünebilmesi gerekmektedir. Gliserol, sorbitol ve polietilenglikol nişasta esaslı filmler üzerinde en iyi etkiyi göstermektedir. Ancak bu plastikleştiricilerin katılması sonucu filmlerin hidrofilik özelliği artmaktadır. Filmlerde zincirler arası etkileşimler sonucu gaz bariyer özellikleri iyi olmasına karşın, mekanik ve su buharı geçirgenlikleri zayıf kalmaktadır. Bu yüzden, mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla, genetik modifikasyon (yüksek amiloz içerikli nişasta eldesi), kimyasal modifikasyon (esterifikasyon, eterifikasyon, çapraz-bağlı, biofilms) veya uygun bir malzeme ile harmanlama uygulanması gerekmektedir (Lopez ve ark. 2008), (Gönenç 2012).

Su temel plastikleştiricidir. Ancak TPN için plastikleştirici olarak kullanımı çok geçicidir. Gliserol, pentraeritritol, polioller, şeker alkoller, poly(oxietilen), poli(oxipropilen), iyonik olmayan ve anionik sürfaktanlar daha az uçucu plastikleştiricilerdir. Gliserol gibi su için yüksek bir afiniteye sahip plastikleştiriciler, su içeriğine bağlı olarak düşük konsantrasyonlarda anti-plastikleştirme sergileyebilirler. Anti-plastikleştirici aktivitesi, dioktil ftalat plastikleştirilmiş polivinil klorürün farklı sebepleri için bulunmuştur. Anti-plastikleştirici, su nişastadan daha yüksek bir afiniteye sahip olduğunda oluşabilir. Böylelikle nişasta ile plastikleştirici bağlantısı, nişasta ile hidrojen bağına mevcut toplam yumuşatmayı düşürür. Buda camsı geçiş sıcaklığı, jelatinleşme sıcaklığının artmasına neden olur ve kırılabilirlikte artar (Shanks ve Kong 2012).

Polimer zincirlerinin esnekliği ve moleküller arası etkileşme camsı geçiş sıcaklığını önemli ölçüde değiştirir. Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ortama plastikleştirici ilavesi ile düşürülür, polarite ve diğer ikincil kuvvetlerin artmasıyla artar. Örneğin sert ve kırılabilir olan polivinilklorür'ün Tg'si 80 °C'dir. Buna %2-5 arasında dioktilftalat gibi bir plastikleştirici ilavesi ile Tg değeri 10-15 derece düşürülmektedir. Buradaki plastikleştirici polimer ile kimyasal bağ yapmaz. Polimer zincirleri arasına girerek, zincirlerin hareketliliğini artırır ve Tg düşürülür. Bu tür plastikleştiriciler "dış

plastikleştiriciler'' denir. Bir polimerin Tg'sini düşürmek için yapıya Tg'si düşük komonomerlerde (büten, heksen, okten, etilen vd.) eklenebilir, bu plastikleştiricilerde ''iç plastikleştiriciler'' denir (Pişkin 1987).

Plastikleştiriciler kaynama noktası yüksek olan organik sıvılar veya erime noktası düşük olan katılardır. Plastikleştiriciler iç ve dış plastikleştiriciler diye ikiye ayrılırlar.

2.9.1. İç Plastikleştiriciler

Polimer sentezi esnasında kullanılır. Polimerde Esas yapıyı oluşturan monomere, komonomer olarak bağlanır ve polimer zinciri üzerinde yer alır. Bu amaçla Tg' si düşürülmek istenen polimere monomeri ile tg'si düşük bir monomer kopolimerleştirilir. İstenilen Tg değerlerine ulaşmak için monomerlerin farklı oranları ile düşürülebilir.

2.9.2. Dış Plastikleştiriciler

Polimerlerin işlenmesi sırasında yapıya eklenir. Polimer yapıyı seyreltik hale getirerek, polimer zincirleri arasına girip, ikincil kuvvetlerin etkisi azaltırlar ve yapıyı yumuşatılırlar. İyi bir plastikleştiricinin; plastikleştiricinin polimer ile uyuşabilmesi, toksik olmaması, yanmaz olması, etkisini uzun süre devam ettirebilmesi ve tatsız olması gerekmektedir (Pişkin 1987).

2.10. Biyobozunma

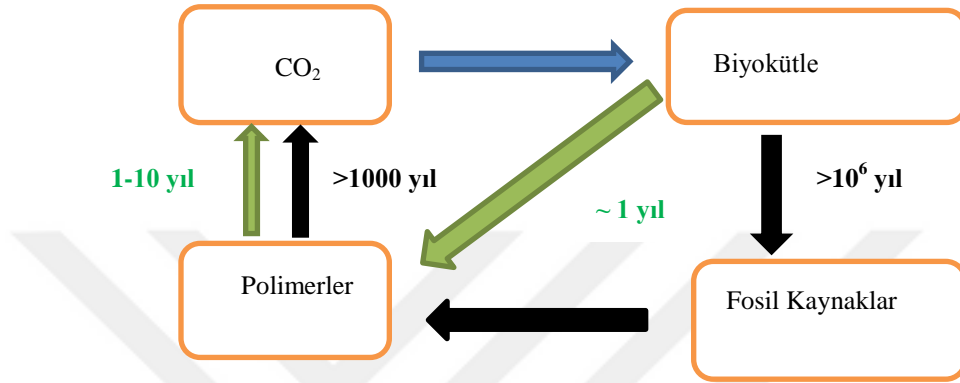
Gelişen endüstri ile petrokimyasal kaynaklı polimerlerin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Çizelge 2.3.'te polimerlerin Türkiye ve Dünyada hangi alanlarla kullanıldığı verilmiştir.

Çizelge 2.3. Polimerlerin Dünyada ve Türkiye'de % kullanım alanları (Pişkin ve Yavuz 1999)

Endüstri Dalı	Dünya	Türkiye
Paketleme	21	43
İnşaat	25	13
Elektrik/Elektronik	15	8
Boya/Kaplama	10	5
Otomobil	7	2
Mobilya	5	2
Tarım	4	15
Diğer	10	12

Geçmişte, plastik polimerik malzemeler bozulmaya dayanacak şekilde tasarlanmıştır. Bununla birlikte, plastik ve ambalaj atıklarını azaltmak için çevresel ve

yasal baskıların artmasıyla birlikte, çevreye uyumlu biyobozunur polimerlere olan talep artmıştır. Yenilenebilir tarım ve biyokütle besleme stoğuna dayalı biyolojik olarak çözünebilir plastikler, şu anda yalnızca petrol ürünlerine dayanan yan ürünlerin hâkim olduğu pazarları rekabet edebilecek ve yakalayabilecek bir dizi sürdürülebilir, ekoverimli ürün için temel oluşturabilmektedir (Mohee ve ark. 2008). Şekil 2.6'da belirtildiği gibi fosil kaynakların ve biyobazlı kaynakların karbon döngüsü verilmiştir.



Şekil 2.6. Petrol bazlı ve biobazlı polimerlerin karbon döngüsü. (Yeşil ok yenilenebilir kaynaklara ait; Siyah ok fosil kaynaklara ait; mavi ok ise her ikisine ait olan ok (Kijchavengkul ve Auras 2008)

Biyobozunur polimer, American Society for Testing Materials (ASTM)' göre doğada bulunan mikroorganizmalar (bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmalar) etkisi ile çözünebilir maddelerdir (Hazer 2011).

Doğada parçalanabilir/bozulan polimerler kullanımları sonunda atıldığında doğada biyotik ve abiyotik şartlar altında parçalanır ve düşük molekül ağırlığındaki oligomer veya monomerlerine dönüşür. Son adımda ise CO₂, H₂O ve/veya CH₄ dönüşürler (Pişkin ve Yavuz 1999). Biyotik koşullarda bozulma, makro/mikroorganizmaların etkisi ile abiyotik koşullarda ise kimyasal (hidroliz, oksidasyon) veya fiziksel/mekanik ajanların (güneş ışınları, radyasyonlar, mekanik stres) etkisi olur. Biyotik bozulma oksijensiz(anaerobik) ortamda veya oksijenli (aerobik) ortamda olabilir. C, H ve O içeren organik bileşiklerin biyotik bozulmasında, aerobik bozulma sonucunda CO₂, H₂O, biyokütle oluşurken, anaerobik bozulmada bunlara ek olarak CH₄ metan gazı oluşur (Pişkin ve Yavuz 1999).

Bozunma hücre içi ve hücre dışı olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Hücre dışı bozunmada anaerobik ve aerobik şartlarda mikroorganizmaların ürettiği endo ve ekzoenzimler katalizlenerek bozunmaya meydana gelir. Endoenzimler polimer

zincirindeki tekrarlayan birimlerinden başlayarak parçalar ve polimerin molekül ağırlığı düşer. Ekzoenzimler ise, polimer molekülünün uç kısımlarından başlayarak parçalar fakat bozunma yavaş ilerler. Enzimler, hidrofilik gruplar taşıyan karboksil (-COOH), hidroksil (-OH) ve amin (-NH₂) gibi yüksek molekül ağırlığına proteinlerdir. Bu yüzden polimer zincirindeki parçalanma enzim etkisiyle, hidrolizlenme yada yükseltgenme mekanizması üzerinden yürür. Biyobozunmadaki hücre içi bozunma ise, hücre içine girebilecek kadar küçülmüş oligomerler mineralize edilir. Mineralizasyon ile organizma enerji kazanır ve CO₂, CH₄, N₂, gibi gazlar, H₂O, tuzlar, mineraller ile organik atıklar oluşur (Hazer 2011).

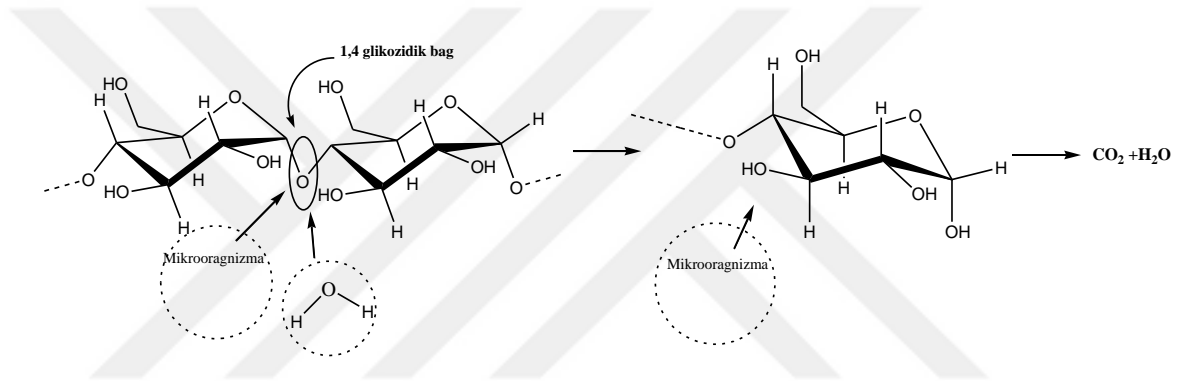
2.11. Nişasta ve PLA'nın Biyobozunması

Plastik ürünlerin geliştirilmesi, genel olarak endüstriyel üretime ve hayata büyük kolaylık sağlamıştır. Ancak, parçalanamayan plastik atıklar da plastik endüstrisinin gelişimi ile birlikte giderek artmaktadır. Plastik atık kirliliğini en aza indirmedeki en önemli metot biyobozunabilen malzemeler kullanmaktır (Zuo ve ark. 2015).

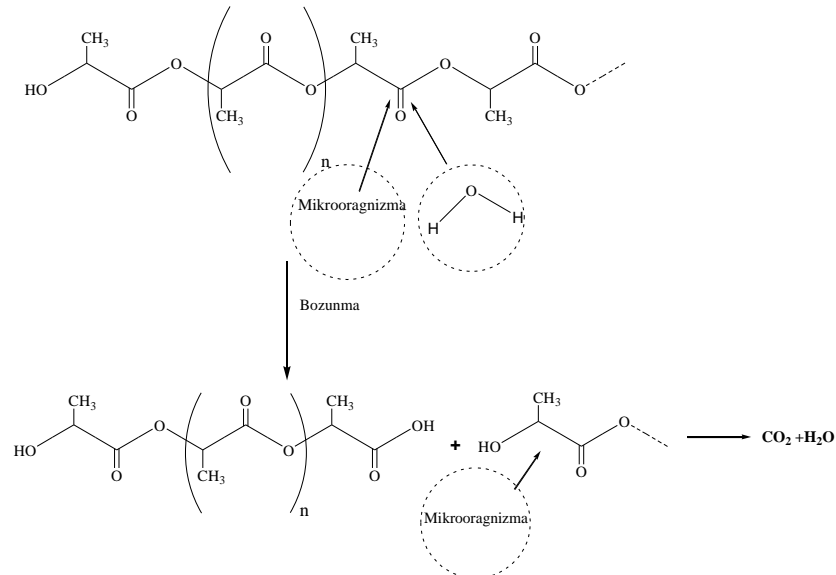
Biyobozunur malzeme terimi, canlı organizmaların yani bakteri, mayalar, mantarlar enzimatik hareketleri sonucu bozunabilen ve bozunmanın son ürünü olarak, aerobik şartlar altında H₂O ve CO₂ ve biyokütle oluşturan, anaerobik şartlar altında ise hidrokarbon metan ve biyokütle oluşturan malzemeler olarak tanımlanır (Avella ve ark. 2005).

Nişasta ve polilaktik asit yenilenebilir ve biyobozunabilen malzemelerdir. Doğal çevre şartlarında mikroorganizmalar ve hidroliz sonucunda parçalanabilirler ve sonucunda H₂O ve CO₂ oluştururlar. Birçok araştırmacı, doğada PLA ve nişastayı azaltabilen bir enzim bulunduğuna inanmaktadır. Şu anda, nişasta ve PLA'nın moleküler zincirleri hidroliz ve enzimoliz yoluyla oligomerlere ayrıldığında nişasta ve PLA'nın bozunma mekanizmasının ortaya çıktığı genel olarak kabul edilir ve mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri sonucu H₂O ve CO₂ oluştururlar. Nişastanın degradesyonu pla ya göre daha yüksektir ve genellikle birkaç aydır. Buna karşın pla'nın degradesyonu yavaştır ve genellikle birkaç yıldır. Nişasta / PLA kompozitlerin bozunma süreci sırasında, nişasta ilk olarak su ve mikroorganizmalar (bakteri ve mantarlar gibi) tarafından parçalanır, bu da kompozitlerin yüzey alanlarının artmasına neden olur; Aynı zamanda, organizmalar tarafından salgılanan enzimler, aktif polimer bölgesine girer ve

ayrışmada rol oynar, bu da polimerlerin mukavemetinin azalmasına neden olur. Nişastanın bozunma işlemi sırasında, PLA aynı zamanda azalır, ancak bozulma oranı daha yavaştır. PLA bozunması süreci iki aşamaya ayrılmıştır. İlk aşamada, su molekülleri PLA'nın amorf bölgelerine yayılır ve moleküler zincirlerdeki ester bağları (C=O) rastgele kırılır. Bozulmamış moleküler zincirler daha fazla yer kazanmış ve yüksek aktivite göstermiş ve moleküler zincirlerin yeniden düzenlenmesi, bir derecede kristallik artışına neden olmaktadır. İkinci aşamada, amorf bölgenin bozunması tamamlandığında, kristal bölgelerin kenarından hidroliz meydana gelir ve kristalleşme merkezine yayılır, bunun bozulması da amorf bölgelerinkinden daha yavaştır. Nişasta ve Pla'nın bozunma şekilleri aşağıdadır (Şekil 2.7. - Şekil 2.8.) (Zuo ve ark. 2015).



Şekil 2.7. Nişastanın parçalanma ve bozunma mekanizması (Zuo ve ark. 2015)



Şekil 2.8. PLA'nın parçalanma ve bozunma mekanizması (Zuo ve ark. 2015)

2.12. Su Buharı Geçirgenliği

Su buharı, ambalajlama uygulamalarında incelenen temel geçirgenlikten bir tanesidir, çünkü polimer ambalaj duvarından iç veya dış çevreden geçerek ürün kalitesinde ve raf ömründe sürekli bir değişime neden olabilir. Gıda maddelerinin ambalaj materyali seçiminde ambalajlanacak ürünün özelliklerine göre gaz, (oksijen, karbondioksit gibi) nem (su buharı), ışık, koku, ısı gibi etmenlerin etkisiyle mikrobiyolojik, biyolojik, kimyasal ve fiziksel bozulmalara uğrayacağı göz önünde bulundurularak ambalaj materyalinin geçirgenlik özelliğinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Bundan dolayı, plastik ambalaj materyallerinin geçirgenlik değerlerinin bilinmesi ve gıda ambalajlamada göz önünde bulundurulması ürün kalitesi ve uzun süreli raf ömrü sağlamak açısından önemlidir (Taş ve Ayhan 2006).

Gıdalarda bulunan su, ambalaj malzemelerinde bozulma hızını etkileyen önemli bir etmenddir. Nem kayıplarının azaltılması veya önlenmesi ile gıdalarda depolama süresini arttırmaktadır. Fiziksel veya kimyasal bozulmaları denge nem içeriğiyle ilgili olan ambalajlanmış ürün için su buharı bariyer özellikleri, raf ömrünü muhafaza etmek veya uzatmak için büyük önem taşır. Su buharı bariyeri, bir ambalaj malzemesinde, birim alan ve zaman başına nüfuz eden su buharı miktarını gösteren su buharı geçirgenlik katsayıları (WVPC) ile ölçülür. Taze gıda ürünleri için dehidrasyondan kaçınmak önemlidir; ekmek veya şarküteri için ise su geçirgenliğini önlemek önemlidir (Siracusa ve ark. 2008).

2.13. Optik Özellikler

Kullanıldıkları alana bağlı olarak, polimerlerin ışığı; iyi düzeyde geçirmesi, geçirmemesi veya kısmen geçirmesi istenebilir. Örneğin ışıktan etkilenen ürünlerin ambalajında, ürününde görünmesi gerekli ise, ışık geçirgenliği düşük aynı zamanda ürünün yeterince seçilebildiği şeffaf filmler kullanılabilir (Saçak 2017).

Işık maruziyeti gıdalar üzerinde bazı olumsuz etkilere yol açabilir. Işık ile katalize edilmiş reaksiyonlar doğada, karmaşık olarak kabul edilmektedir. En belirgin etkiler, kuantum enerjisinin ışığıyla, diğer bir deyişle görünür spektrumun düşük dalga boylarında ve ultra mor (UV) spektrumunda ışık ile gözlemlenir. Işık, vitaminlerin, özellikle de riboflavin (aynı zamanda bir foto-duyarlılaştırıcı olarak işlev görür), A, B-karoten ve C vitaminlerinin kayıplarının yanısıra, serbest amino asitlerin üretilmesi veya

bozunması, peroksit değerinin arttırılması, duyuşsal olarak hoş olmayan uçucu bileşiklerin (metil, aldehitler ve metil ketonlar) oluşumu, ayrıca etlerde miyogloblin gibi renk pigmentlerin bozulması gibi kayıplara sebep olmaktadır (Bekbölet 1990), (Bosset ve ark. 1994). Bu istenmeyen değişimler iki şekilde olabilmektedir. Birincisi gıdada bulunan bileşenlerden biri ışığı absorplanması sonucu kimyasal reaksiyon oluşabilmektedir. İkincisi ise, yine gıdadaki bileşenlerden biri ışığı absorbe etmekte fakat gıda içerisindeki diğer bileşenlerin reaksiyon oluşmasına neden olmaktadır. Bu yüzden gıda ambalaj malzemesi seçilirken ışığa hassas bileşenler içeren gıdaların, ışık geçirgenliği az olan ambalaj malzemesi seçilmelidir (Gönenç 2012).

En uygun ışık bariyeri özelliğine sahip ambalaj malzemesi, gıda kalitesinde bozulmayı önleyebilir. Birçok gıda ürünü, işleme, paketleme, dağıtım ve depolama sırasında ışığa maruz kalmaktadır. Işık, gıda kalitesini azaltabilen oksidasyon süreçlerini tetikleyebilir. Ambalajlama, foto-oksidasyona karşı korunmak için en iyi çözümlerden biridir. Alüminyum folyo gibi opak ve şeffaf olmayan materyallerin ışığa karşı kullanılması önerilir. Alüminyum tabaka ışıktan iyi koruma verirken, birçok çevre sorunları da yaratmaktadır. şimdilerde, gıda endüstrisinde şeffaf ambalaj malzemeleri çokça kullanılmaktadır. Bu tüketicilerin satın almadan önce ürünü daha iyi değerlendirmesine yönelik artan talepten kaynaklanmaktadır. Yüksek ışık geçirgenliğine sahip şeffaf ambalaj kullanımı büyük bir zorluktur. Esas amaç ambalajın şeffaf olduğunda (ışık geçirgenliği az olan) ürünün kalitesini korumaktır (Intawiwat ve ark. 2012).

2.14. Mekanik Özellikler

Mekanik özellikler, maddelerin dışarıdan üzerlerine uygulanan çekme, sıkıştırma gibi kuvvetler karşısında gösterdikleri tepkilerin tamamını kapsar (Saçak 2017).

Deformasyon, yük etkisinde kalan maddelerde gözlenen boyutsal değişimleri, akmayı veya ara davranışları kapsayan terimdir. Katı malzemeler üzerlerine uygulanan kuvvet kaldırıldığında ilk boyutlarına dönebildiği deformasyon türüne tersinir yada elastik deformasyon denir. Katılara büyük kuvvetler uygulandığında uzama, çatılma, kopma vb. kalıcı deformasyona uğrarlar. Sıvılar kuvvet etkisi altında akarlar ve akma, kalıcı bir deformasyondur. Buna tersinmez yada viskoz deformasyon denir.

Bazı maddelerin deformasyonu sıvı ve katılardaki gibi viskoz veya elastik şekilde kesin bir tanım verilemez. Bu tür maddeler kuvvet etkisiyle önce belli bir derecede katılar gibi ani deformasyona uğrarlar, kuvvet uygulandığı sürece deformasyon ilerler, kuvvet kaldırıldığında malzeme ilk şeklini alma yönünde meyil eder. Ancak deformasyonun kazanılması zaman almakta ve madde de kalıcı deformasyon da gözlenebilir. Mekanik özellik açısından sıvılar (kalıcı deformasyon) ve katılar (tersinir deformasyon) arasında davranan bu tür maddelere viskoelastik maddeler denir (Saçak 2017).

2.14.1. Gerilim ve Gerinim

Gerilim, Çekme ve sıkıştırma gibi mekanik testlerden elde edilen sonuçların birim alanı başına uyguladığı kuvvete denir. Gerilim eşitlik 1.1 gibi ifade edilir. Gerilim, çoğu kez Pa (Paskal, N/m²), Megapaskal – MPa (10⁶ Pa), psi (lb/in²) türü birimler kullanılır.

$$\text{gerilim } (\sigma) = \frac{F}{A} \quad \text{Eşitlik 1.1}$$

Buradaki;

F: uygulanan kuvvet

A: birim alan

Yüklemenin malzeme boyutlarında yaptığı değişikliklere gerinim denir yada gerilme sonrası malzeme boyutlarında değişim de denir. Gerinim eşitlik 1.2 gibi ifade edilir.

$$\text{gerinim } (\varepsilon) = \frac{b-b_0}{b_0} = \frac{\Delta b}{b_0} \quad \text{Eşitlik 1.2}$$

Buradaki;

b₀ : malzemenin ilk boyutunu

b : yük uygulandıktan sonraki boyutunu

Δb : malzemenin toplam boyutundaki değişimdir.

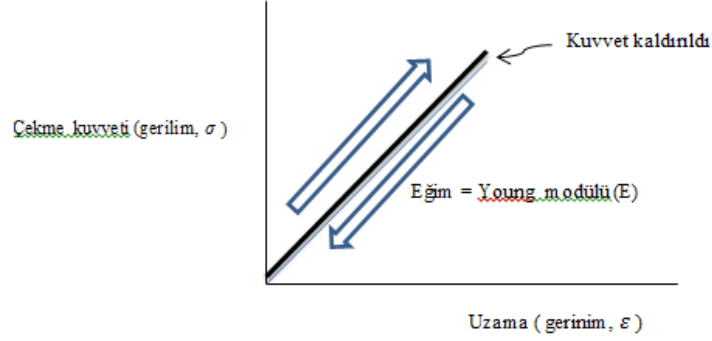
Gerinim birimsizdir. Ancak uygulamada cm/cm, m/m birimleri kullanılır.

Gerilim σ simgesi (çekme gerilimi), gerinim ε simgesi (çekme gerinimi) ile gösterilir. Çekme gerilimi ve çekme gerinimi birbirlerine çekme modülü (çekme elastik modülü) veya Young modülü (E) denilen orantı sabiti ile bağıntılıdır. Eşitlik 1.3 gibi ifade edilir.

$$\sigma = E \varepsilon$$

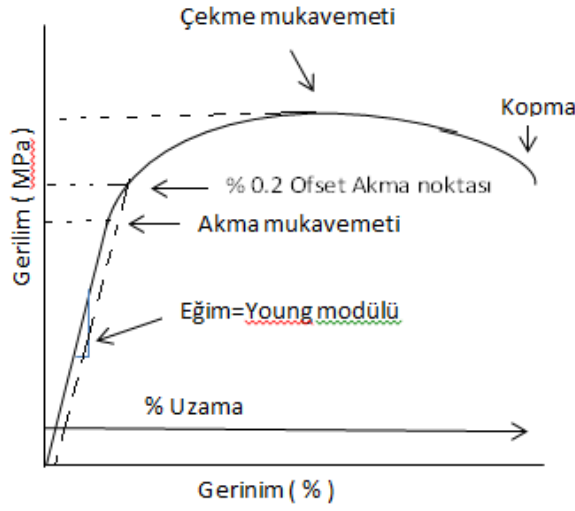
Eşitlik 1.3

Eşitlik 1.3'de görüleceği gibi Young modülü, gerinim-gerilim doğrusunun eğimine eşittir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Elastik deformasyona uğrayan maddelerde çekme testinde gerinim-gerilim ilişkisi

Malzemelerin mekanik davranışlarını incelemek ve yapılarıyla özellikleri arasındaki ilişkileri belirlemek amacıyla mekanik deneyler (en yaygın olanı çekme deneyi) yapılır. Gerilme (çekme) deneylerinde, plastik malzemenin dayanımı göstermek için, örneği iki ucundan kafalara tutturup uzatmak için gerekli güç miktarı belirlenmekte, uzama miktarı ve uygulanan güç ile esneklik/kırılma hakkında sonuca varılmaktadır. Şekil 2.10.'da çekme sonucu elde edilen yük/uzama eğrisi verilmiştir. Burada, eğrinin başlangıçta görülen doğrusal kısmı elastik şekil değiştirme (young modülü) kısmıdır. Deney bu bölge aşılmadan durdurulursa deformasyonun geri dönüşümü mümkün olabilmektedir. Uzama miktarlarının darbe dayanımı göstergesi olup, birim zamana karşı çizilen gerilim eğrilerinin altında kalan alan darbe dayanımı ile orantılıdır. Bu alan ne kadar büyük ise malzeme mekanik açıdan o kadar darbe dayanımlı ve güçlü olduğunu göstermektedir (Taşdemir 2018).



Şekil 2.10. Yük-uzama eğrisi (Taşdemir 2018)

Polimerik malzemelerin mekanik özellikleri denince dış kuvvetlerin etkisiyle ortaya çıkan, uzama, akma, kopma vb. gibi deformasyonlar akla gelir. Polimerik materyallerin en önemli özelliği bu deformasyonların sıcaklık ve zaman bağımlılığı olmaktadır. Kuvvet, deformasyon, sıcaklık ve zaman arasındaki ilişkiler son derece karmaşıktır. Deformasyon elastik, viskoz ve viskoelastik deformasyon olarak üçe ayrılır. Bir dış kuvvetin etkisiyle şekil ve boyut değiştiren malzeme ilk haline dönüyorsa elastik deformasyon (tersinir deformasyon); uygulanan kuvvetin etkisiyle yapıdaki moleküller birbiri üzerinde kayarak tersinmez olarak yer değiştirmekte ve akışkan duruma geçmesine Viskoz deformasyon (tersinmez deformasyon); hem elastik deformasyon hem de viskoz deformasyonun karışımı ise viskoelastik deformasyon olarak tanımlanmaktadır.

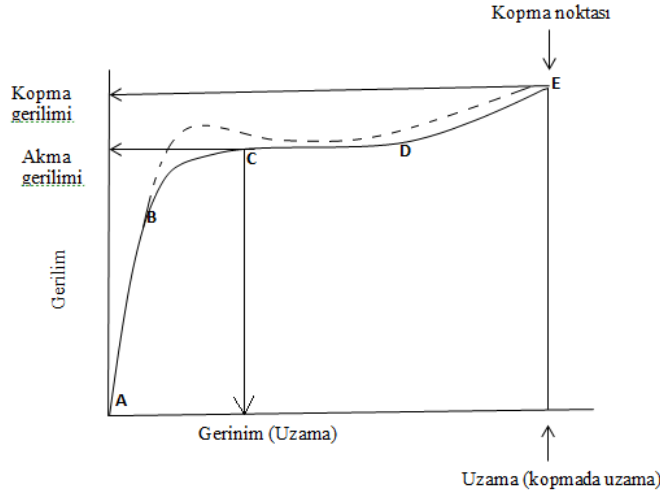
Mekanik deneyinde, bir malzemenin geometrik durumundaki değişim “gerinim (uzama)”, malzeme içinde, dış kuvvetleri dengelemek için oluşan tepki de “gerilim” olarak adlandırılmaktadır.

İzotropik malzemelerde uygulanan kuvvetin türüne göre, üç farklı gerinim (uzama) meydana gelmektedir. Bunlar;

1) Basit çekme : malzeme tek yönde çekilince boyu uzamaktadır. Uzama ile çekme gerilimi arasındaki ilişki Young modülü ile açıklanır.

2) Basit gerinim (uzama) : Burada malzeme hacmi sabit olup, buna karşın malzeme gerilim ile kayma ortaya çıkmaktadır.

3) Eşdeğer sıkıştırma : sıkışmaya neden olan gerilim basınç olup, basınç uygulanması sonucu malzemenin şekli aynı kalırken, hacmi küçülür.



Şekil 2.11. Gerilim-gerinim eğrisi

Şekil 2.11’de verilen gerilim-gerinim eğrisine göre, AB bölgesinde gerilim ile birlikte uzama da artmıştır ve doğrusaldır. Polimerik malzemede elastik deformasyonun olduğu bölgedir. AB bölgesindeki eğim polimerik malzemenin sertliğini gösteren Young modülünü, doğrunun altında kalan alan ise polimerik malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan absorlayabileceği enerji miktarına tekabül etmektedir. BC bölgesinde viskoelastik deformasyon olduğu görülmekte ve malzemede az da olsa kalıcı deformasyon meydana gelmiştir. C noktasına “akma verimi” denir. C noktasının gerilimde karşılık gelen değer, polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan taşıyabileceği yükü gösterir. C noktasından gerinimde karşılık gelen değer ise, polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değeri (akma veriminde uzamayı) vermektedir. CD bölgesinde ise uygulana gerilimin değişmediği fakat malzemenin önemli oranda uzadığı görülmektedir. Birçok plastik malzemede gözlenen ve “Plastik akma” olarak tanımlanan bu bölgede, polimerik yapıda grift halde bulunan polimer zincirlerinin ayrılarak, birbirinin üzerinden kaydığı, aktığı dolayısıyla şiddetli viskoz deformasyonun olduğu söylenmektedir. Plastik akma plastik malzemelerde görülen deformasyondur.

DE bölgesi geriliminde önemli bir artış olduğu, bu artışın polimer zincirlerinin yapı içinde aşırı yönlendirilmesi sonucu sertliğin arttığını ifade etmektedir. E noktasında kopmanın meydana geldiğini, E noktasının gerilime karşılık gelen değerin polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği yükü gösterir ve bu da ‘‘kopma gerilimi’’ olarak adlandırılır. E noktasının geriliminde karşılık gelen değerin ise ‘‘kopmada uzama’’ olarak adlandırılır ve ne kadar büyükse malzeme o kadar dayanıklıdır. ABCDE eğrisinin altında kalan alan ise, sağlamlığın (kırılmazlığın) ölçüsüdür. Bu alanın düşük olması polimerik malzemenin kırılabilir olduğunu, yüksek olması ise sağlam olduğunu ifade etmektedir.

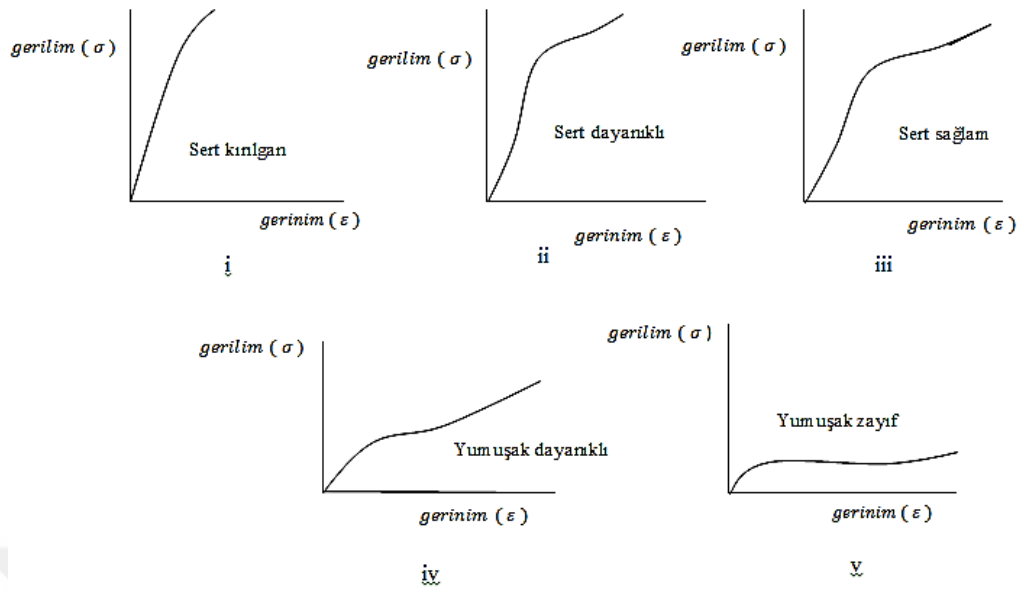
Şekilde kesikli olarak ifade edilen eğri incelenen örnekte plastik akma başlamadan önceki boyun oluşumu, yarı-kristalin polimerlerde Tg'nin üzerinde ve amorf polimerlerde Tg'nin altında yapılan çekme deneylerinde gözlenmektedir. (Pişkin 1987).

Aşağıda bazı önemli yapısal özellikler, mekanik özellikler üzerinde etkilerine bakılacak olursa;

- Molekül ağırlığı: molekül ağırlığının artmasıyla polimer zincirlerinin grifliliği ve moleküler arası çekim kuvvetleri artar. Bunun sonucu olarakda elastik modül artar ve malzeme sertleşir. Aynı zamanda kopma gerilimi ve kopmada uzama da önce artar daha sonrada değişmez.
- Polarite: moleküler arası çekim kuvvetlerinin artması moleküler hareketliliği düşürür, malzeme sert ve sağlam olur ancak kopmada uzama azalır.
- Kristallik: kristallik oranının artmasıyla moleküler hareketlilik azalır malzeme sert ve dayanıklı olur ancak kopmada uzama azalır.
- Plastikleştirici: plastikleştiriciler, elastik modülü düşürür ve yapıyı yumuşatır. Buna karşın kopma gerilimi düşer, kopmada uzama artar (Pişkin 1987).

2.14.2. Bazı Gerilim-Gerinim İlişkisi Eğrileri

Polimerlerde çekme deneyi sonucu yapısal farklılıklara bağlı olarak değişik gerilim-gerinim aşağıda Şekil 2.12.'de verilmiştir.



Şekil 2.12. Polimerlerde farklı gerilim-gerinim eğrileri. (i) sert ve kırılğan, (ii) sert ve dayanıklı, (iii) sert ve sağlam, (iv) yumuşak ve dayanıklı, (e) yumuşak ve zayıf polimerleri gösterir.

- i) Sert ve kırılğan polimerlerin Young modülleri büyüktür, polimer yüksek gerilim ve düşük gerinimlerde (uzamada) kopar.
- ii) Sert ve dayanıklı polimerlerin Young modülleri yüksek sayılabilecek düzeydedir. Ayrıca enerji absorpsiyonları iyi olduğu için dayanıklı polimerlerdir.
- iii) Sert ve sağlam polimerlerin enerji absorpsiyonları yüksektir, kopma dayanımları da yüksek sayılabilir. Akma noktasından sonra belirgin plastik deformasyonuna uğrarlar.
- iv) Yumuşak ve dayanıklı polimerlerin elastik modülleri küçüktür, bu nedenle boyut değiştirmeye yatkındırlar, kopmadan önce yüksek uzama gösterirler. Deformasyonlar genelde kalıcı değildir, elastiktir. Enerji absorpsiyonları yüksek olduğu için belli düzeyde dayanıklıdırlar.
- v) Yumuşak ve zayıf polimerler küçük gerilimlerde koparlar, enerji absorpsiyonları ve elastik modülleri küçüktür. Bu tür polimerlerde genelde tersinir deformasyon gözlenir (Saçak 2017).

2.15. Kompost ve Kompostlama

Geri kazanım ve kompost tesislerinde evsel atıkların içinden geri dönüşümü mümkün olan (alüminyum, plastik, metal, demir, cam, kağıt gibi) atıklar ayrıştırıldıktan sonra geriye kalan kısma kompost denir. Kompost, katı atıkların içindeki organik

kısımları biyokimyasal süreçten geçirildikten sonra mineralize olmuş, stabilize olmuş ve humus yapısındaki maddeye dönüştürülmüş halidir (URL-1).

ASTM kompostlamayı, gübre ve yapraklar gibi biyobozunur malzemelerin, mikroorganizmalar tarafından kontrollü bir biyolojik işlem vasıtasıyla kompost, CO₂, su ve mineraller olarak adlandırılan humus benzeri bir maddeye dönüştürüldüğü bir işlem olarak tanımlar (Kijchavengkul ve Auras 2008).

Biyodegradasyon, ortamdaki organik kimyasalların daha basit bileşiklere dönüştürüldüğü, mineralize olduğu ve karbon, azot ve kükürt döngüleri gibi element döngüleri boyunca yeniden dağıtıldığı doğal bir işlemdir. Kompostlanabilir plastiğin kompoze edilebilirliği, CO₂, su, inorganik bileşikler ve diğer bilinen kompost malzemelerle tutarlı bir oranda biyo-kütle verecek şekilde biyolojik işlemle biyolojik olarak parçalanıp ve toksik kalıntı bırakmayan bir plastiktir. Polimerlerin kompost bir ortamda bozulması, temel olarak mekanik, termal ve kimyasal bozunma ile gerçekleşir (Kumar ve ark. 2016).

Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, mikroplar için karbon ve enerji kaynağı olup, doğal ortamdaki mikroorganizmalar tarafından nihayetinde karbon dioksit (CO₂), biyokütle ve suya (H₂O) biyolojik olarak parçalanabilir (Funabashi ve ark. 2009), (Chinaglia ve ark. 2018).

Araştırmacılar, polimerlerin aerobik biyobozunmasını açıklayan şemayı şu şekilde ifade ettiler;

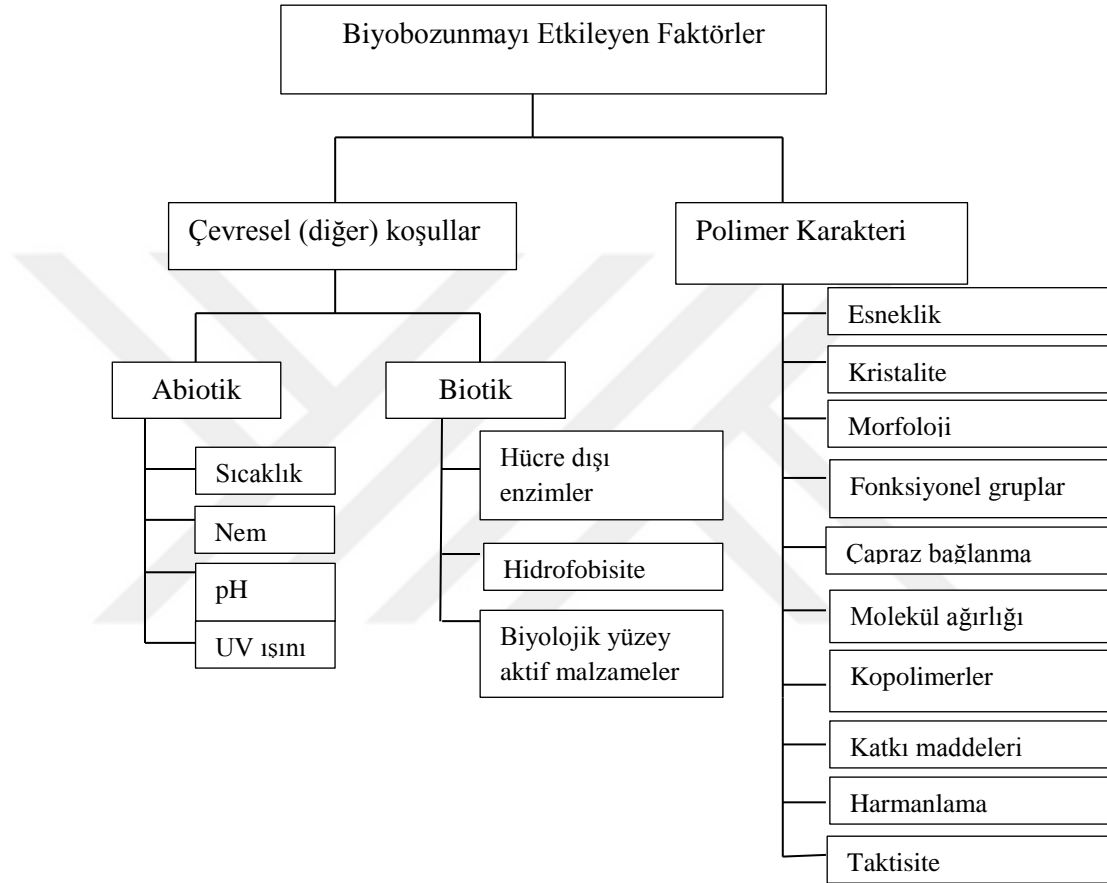
Polimer + oksijen + biyokütle + besin maddeleri (N, P vb.) Bozunma CO₂ + H₂O + biyokütle + düşük moleküler ağırlıklı maddeler + polimer kalıntıları (Kumar ve ark. 2016).

Son zamanlarda, kompostlamada, toprak, deniz, atık su arıtımı ve anaerobik sindirim gibi farklı bertaraf koşullarında biyolojik bozunabilirliği değerlendirmek ve ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. (Mohee ve ark. 2008)

Kompostlama, organik materyalin toprak benzeri bir materyal olan humusa ayrıştırıldığı doğal bir işlemdir. kompost katılan mezofilik ve termofilik mikroorganizmaların ana grubunda bakteriler, mantarlar ve aktinomisetler bulunmaktadır. Bu organizmalar organik maddeyi besin kaynağı olarak ayrıştırırlar. Bu

işlem karbon, azot, su, oksijen ve ısı gerektirir. Organik maddeyi parçalayan organizmalar, hücre yapısını oluşturmak için karbonu enerji ve azot kaynağı olarak kullanırlar. Suyun varlığı, biyolojik bozulma için bir gerekliliktir (Kumar ve ark. 2016).

Kompostlama yapılırken biyobozunmayı etkileyen faktörler polimer karakteri ve çevresel koşullar olarak iki kısma ayrılır (Şekil 2.13.) (Kijchavengkul ve Auras 2008).



Şekil 2.13. Biyobozunmayı etkileyen faktörler

Kompost prosesini etkileyen en önemli çevresel şartlar, su içeriği, dane boyutu, hava, C/N oranı, pH ve sıcaklıktır. Kompost sistemlerinde su içeriğinin %60 dan büyük olması durumunda partiküller arası boşluklar dolarak O₂ girişini engellerken, %40 tan daha az olması halinde mikroorganizmalar çoğalmaları söz konusu olmaz ve reaksiyon yavaşlar. Dane boyutu kompostun gözenekliliği açısından önemlidir. Dane boyutunun azalması ile mikroorganizmalar daha geniş bir alanda faaliyetlerini gösterirler. Aerobik kompostlaştırma sistemlerinde prosesin işleyişini etkileyen en önemli parametrelerden biriside havadır. Teorik olarak anaerobik şartların oluşumunu engellemek ve sıcaklığı kontrol altında tutabilmek için atığa hacimce % 12-20 arasında olacak şekilde hava

vermek gerekir. C/N oranı kompost ürünün olgun ve stabil bir hal alıp almadığını gösterir önemli bir parametredir. Bu oran nihai üründe 10-20 arasında olması istenirken, hammadde de 25-35 arasında bir değere sahip olması beklenir (Yıldız ve ark. 2009).

2.16. Önceki Çalışmalar

Wang ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, Poli (laktik asit) (PLA) ile granül nişasta arasındaki arayüz etkileşimini arttırmak için metilendifenil diizosiyanatın (MDI) kullanılmıştır. Bu araştırmanın amacı, nişasta nem içeriğinin, ağırlıkça % 0.5 MDI içeren eşit ağırlıktaki bir buğday nişastasası ve PLA karışımının arayüzey etkileşimi üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Nişasta nemi (% 10 ila % 20), nişasta ve PLA arasındaki arayüzey bağlanması üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu ve nişasta nem içeriği artmasıyla, gerilme mukavemetinin ve uzamasında azaldığını belirtmişlerdir.

Mali ve ark. (2004), dökme (casting) metot ile farklı kalınlık, farklı konsantrasyonlarında plastikleştirici olarak gliserol ve farklı tatlı patates nişasta miktarları ile filmler hazırlanarak filmlerin geçirgenlik, mekanik ve optik özellikleri analiz edildi. Su buharı ve oksijen geçirgenliği gliserol konsantrasyonu ile arttığını, patates nişastasının şeffaflığı film kalınlıklarına bağlı olduğunu ve daha kalın filmlerde ise numuneler daha şeffaf olduğunu belirttiler. Nişasta oranının %4, gliserol oranının %1.3 ve film kalınlığının 0.11 mm olduğunda en iyi geçirgenlik özelliği olduğunu rapor ettiler.

Du ve ark. (2008) bu çalışmalarında, ISO 14855'e göre kontrollü kompost koşulları altında termoplastik nişastanın (TPS) ve termoplastik dialdehit nişastasının (TPDAS) bozunabilirliğini araştırmışlardır. TPS, kontrollü kompost koşulları altında TPDAS'tan daha hızlı bir şekilde bozulduğu, TPDAS için, bozulma oranı ve son biyobozunurluk yüzdesi, dialdehit nişastanın (DAS) oksidasyon derecesi ile yakından ilgilidir. TPDAS'ın oksidasyon derecesi arttıkça, biyolojik bozulma yüzdesi düştü. TPDAS ile karşılaştırıldığında, TPS en hızlı bozulmayı gösterdi. TPS ve TPDAS'ın biyolojik bozunma süreci, farklı bozunma hızlarında üç aşama sergilemiştir. Birinci fazdaki biyolojik bozulma yavaş, ikinci fazda hızlandırılmış ve üçüncü aşamada seviyelendirilmiştir. Komposttan izole edilmiş modifiye nişasta parçalayıcı suşlar, çoğunlukla aktinomiktir. Aktinomiklerden başka az bir mantar bulunmakta olup, bakteri

ise neredeyse hiç bulunamamıştır. Komposttan izole edilen üç çeşit aktinomisit mikromonospora, nocardia ve streptomycete olarak tanımlandı. TPS ve TPDAS'ın ayrıştırılmasında farklı yetenekler göstermişlerdir, nocardia bu aktinomisinotler içinden en iyi modifiye nişasta parçalayıcı mikroorganizma olduğu belirlenmiştir.

Leejarkpai ve ark. (2011) çalışmalarında, Polietilen (PE), PE / nişasta karışımı (PE / nişasta), mikrokristalli selüloz (MCE) ve Polilaktik asit (PLA) içeren plastik malzemelerin biyolojik olarak parçalanması sırasında C-CO₂ kinetiğini modellimış ve değerlendirmişlerdir. Kontrollü kompostlama koşulları altında aerobik biyobozunurlukları, ISO 14855-1, 2004 'e göre yapıldı. Kinetik modelleme ise, düz gecikmeli faz ile seri olarak birinci dereceden reaksiyona dayanmaktadır. Plastiklerin biyobozunurluğunu ve modelin doğruluğunu onaylamak için biyobozunma testi öncesi ve sonrasında örneklerin yüzey morfoloji ile ilgili SEM çalışmaları yapılmıştır. Çalışma, MCE ve PLA'nın, sırasıyla hidroliz oranı günde 0.338 ve 0.025 iken, hidrolize karbon değerleri % 55.49 ve % 40.17 oranında yüksek miktarda C-CO₂ miktarı üretildi. Oysaki, PE / nişastada, % 97.74'lük orta derecede hidrolize karbon konsantrasyonuna ve 0.00098 günde orta hidroliz oranına sahip olan düşük konsantrasyonda bir C-CO₂ evrimi bulundu. MCE ve PLA'nın 90 günlük süre sonunda biyobozunurluğu sırasıyla % 94,34 ve % 85,75'tir, PE ve PE / nişasta ise sırasıyla % 0,56 ve % 11,5 oranında olduğu belirlenmiştir.

Weng ve ark. (2011) kompost deneyi çalışmasında, poli (hidroksibutirat-ko-hidroksivalerat) (PHBV,% 3 mol HV) ve poli-3-hidroksibutirat-ko-4-hidroksibutirat [P(3HB, 4HB),% 10 mol 4HB] gibi biobazlı ve biyopolimer polihidroksialkanoatlar (PHA's) kullanıldı. PHA biyolojik parçalanma davranışının yapısı üzerindeki etkilerini açıklamak için, poli (hidroksibutirat) (PHB), PHBV (%40 mol HV), PHBV (%20 mol HV), PHBV(%3 mol HV) ve P(3HB,4HB) (%10 mol 4HB) 'nin biyolojik davranışı, ISO 14855-1'e göre kontrollü kompostlama koşulları altında gerçekleştirildi. biyolojik olarak parçalanabilme sırası P(3HB, 4HB) (%40 mol 4HB) PHBV(%40 mol HV)>PHBV(%20 mol HV)>PHBV(%3 mol HV) >PHB bu şekilde olduğunu bildirmişlerdir.

Cadar ve ark. (2012) çalışmalarında, (laktik asit, etilen glikol, malonik asit veya süksinik asit) kopolimerleri (LA-EG-MA) ve (LA-EG-SA) polikondenzasyonla farklı monomer oranları ile sentezlenmiştir. Kopolimerlerin ortalama molekül ağırlığı sayısı ve asit değeri gibi değişik özellikleri bakımından karakterizasyonu yapıldı.

Sentezlenmiş kopolimerler, ticari ve laboratuvar oranında sentezlenmiş olan poly(L-lactic acid) (PLA) kontrollü kompost ortamındaki aerobik (oksijenli) biyobozunurlukları ISO 14855-1:2005'e göre yapılmıştır. Test malzemelerin biyobozunurlukları laktik asit içeriğine göre 50 °C'de 110 günün sonunda metot A (titrasyon metodu) sonucunda %94 ile %43 arasında değişirken, metot B (otomatik yöntem) ile %104 ile %46 arasında değiştiğini rapor ettiler.

Dastidar ve Netravali (2012), çapraz bağlayıcı olarak malonik asit kullanarak mısır nişastası ve patates nişastası ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda kimyasal titrasyon metoduna göre hesaplanan bağlanma derecesine göre patates nişastası mısır nişastasına göre daha yüksek bağlanma derecesine sahip olduğundan, patates nişastasının daha reaktif olduğunu belirtmiştir. Çapraz bağlanmanın malonik asit konsantrasyonu ile arttığını ve nişasta filmlerini daha kırılğan hale getirdiğini fakat Young's modülünün arttığını göstermiştir. Çapraz bağlama ile hidrofilik özelliğinin azalmasının daha yüksek Young's modülüne katkı sunabileceğini ve nişasta filmlerinin endüstriyel uygulamaları için bir avantaj olacağı kanısına varmışlardır.

González ve ark. (2013) izole edilmiş soya proteini (SPI) ve poli (laktik asit) (PLA) iki tabakalı biyobozunur filmlerin hazırlanarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Burada filmlere herhangi bir uyumlaştırıcı bileşen, yapıştırıcı veya film yüzeylerini kimyasal olarak değiştirmeden tabakalar arasında yüksek şeffaflık ve güçlü yapışma olduğunu göstermiştir. SPI filmlerine PLA uygulaması, mekanik özelliklerinin büyük ölçüde arttırdığı görülmüştür. Ayrıca, PLA katmanının hidrofobik olması sebebiyle, suyun dahil olduğu koşullar altında film performansını iyileştirmiş, toplam çözülebilir madde, şişme indeksi ve su buharı geçirgenliğinin miktarını belirgin şekilde düşürmüştür. Toprağa gömme koşullar altında biyolojik bozunması, zamana bağlı olarak kilo azalması ölçerek, PLA katmanına kıyasla protein bileşeni için iki aşamalı bir bozunma ve daha hızlı bir bozunma oranı göstererek değerlendirildi. Hazırlanan filmler, bir antifungal ve bir antibakteriyel maddenin (sırayla natamisin ve timol) SPI tabakasına eklenmesiyle aktif ambalaj olarak değerlendirildi, in vitro mikrobiyolojik analizlerle küf, maya ve iki bakteri suşunun belirgin bir büyüme inhibisyonunu gösterir. Filmlere düşük miktarda aktif madde dahil edilmesi, in vitro bir mikrobiyolojik tahlilde küf, maya ve iki bakteri üremesi önleme suşu için pozitif

sonuçlar göstererek gerçekleştirildi. Bu sonuçlar, bu malzemelerin aktif gıda kaplamaları için biyobozunur bir malzeme olarak oldukça uygun olabileceğini göstermişlerdir.

Termoplastik nişasta (TPS) ve poli (laktik asit) (PLA (70/30 TPS / PLA) karışımları, biyolojik olarak parçalanabilen tabakaların üretilmesi için ısıyla bastırılmıştır. Bu tabakalar çapraz bağlı kitosan ile iki farklı yöntemle kaplandı: püskürtme ve daldırma. Kaplanmış tabakalar, kitosan ağ ile ilişkili olan kaplanmamış numunelerden daha düzensiz bir yüzey sağlamıştır. Kitosan kaplama, daha az higroskopik olmasından dolayı tabakaların suda çözünürlüğü ve su buharı geçirgenliğini azaltmıştır. Çapraz bağlama makromolekülleri kovalent olarak birleştirir ve zincirlerin hareketliliğini azalttığından dolayı, kaplanmış tabakalar kaplanmamış tabakalara göre daha katı ve daha yüksek gerilme mukavemetine sahiptir. TPS'deki daha yüksek gliserol konsantrasyonu, gliserol plastikleştirme etkisine bağlı olarak kopmadaki uzamayı arttırdı. Püskürtme ile kaplama, levha özelliklerinin değiştirilmesinde daldırma ile kaplanmasından daha etkili ve bu teknik, biyolojik olarak parçalanabilen filmlerin hidrofilik karakterini azaltmak ve paketleme malzemeleri olarak kullanılmasını sağlamak için kullanılabileceğini göstermiştir (Soares ve ark. 2013).

Soares ve ark. (2014) Termoplastik nişasta / poli (laktik asit) harmanlama tabakalarına işlem koşullarının (soğutma hızı) ve kaplamanın fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hızlı ve yavaş olmak üzere iki soğutma hızı kullanıldı. İkinci durumda, hem kaplanmamış hem de kaplanmamış tabakalar kitosan ile çapraz bağlanması yapıldı. Genel olarak, yavaş hızda soğutulmuş tabakalar, suda hızlı soğutulanlardan daha kristalin, daha az geçirgen ve daha az çözünmektedir. Yavaş soğutma oranında kaplanan tabakalar, kaplanmayan tabakalardan su içeriğindeki çözünürlüğü daha az ve mekanik özellikleri daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır.

Akrami ve ark. (2016) bu çalışmada poli (laktik asit) / termoplastik nişasta harmanlarının uyumluluğunu geliştirmede maleik anhidrid kullanılmış ve aşılınmış maleik anhidrid polietilen glikol aşılınmış nişasta (mPEG-g-St) sentezlenerek, Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), dinamik mekanik termal analiz (DMTA) ile karakterize edilmiştir. Bu araştırma sonucunda, uyumlaştırıcının varlığı uyumlaştırıcı etkinliği için iyi bir gösterge olabilecek karışım numunelerine, karışımın gerilme

özelliklerinde pozitif sapmaya neden olmaktadır. Uyumlaştırıcı biyobozunurluk davranışını etkilemedi. DMTA analizi, uyumlaştırıcı içeren numuneler için iki fazın tan ϵ_{maks} arasındaki farklarda bir azalma olduğunu rapor etmektedir.

Hu ve ark. (2016), Nişasta / laktik asit aşırı kopolimeri (Nişasta-g-PLA), sodyum hidroksit ile katalize edilen laktik asit ile aşılınmış ve daha sonra kompozit filmler elde etmek için poli (vinil alkol) (PVA) ile karıştırılmış nişasta kopolimerizasyonları hazırlanmıştır. Aşırı kopolimer ve kompozit filmlerin yapıları, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi. Mekanik özellikler, su direnci ve termal stabilite de incelenmiştir. Nişasta-g-PLA ve PVA'nın uyumluluğunun, kompozit filmlerdeki nişasta ve PVA'dan daha iyi olduğu tespit edildi. Nişasta-g-PLA / PVA kompozit filminin gerilme direnci ve kopmada uzama sırasıyla% 69,15 ve% 84,22 artarken, su emme% 50,39 oranında azalmış, bu da nişasta/PVA hidrofiliklik ve zayıf mekanik özelliklerin eksikliklerini aşmıştır. Ayrıca, Nişasta-g-PLA / PVA filminin termal stabilitesinin, Nişasta / PVA filmine kıyasla daha iyi olduğunu göstermiştir.

Müller ve ark. (2016) poli (laktik asit) (PLA) ve termoplastik nişastadan (TPS) oluşan karışımların yapı ve özellikleri incelemek için harmanlanarak hazırlanmıştır. Model hesaplamaları ile desteklenen PLA / TPS harmanları üzerinde elde edilen deneysel sonuçların ayrıntılı bir analize göre iki bileşenin etkileşiminin zayıf olduğunu göstermiştir. Nişasta gliserol ile iki seviyede, ağırlıkça% 36 ve 47'de plastikleştirildi. Plastikleştiricinin çoğunun TPS fazında bulunduğunu ve PLA'ya yayılmadığını gösterdi. Termodinamik modelleme, plastikleştiricinin varlığı ile desteklenen TPS'de PLA'nın bir miktar çözünmesini öngördü, ancak TPS, PLA'da hiç çözülmedi. TPS'de gliserol bakımından zengin bir fazın oluşumu için somut bir kanıt bulunmamıştır, bu fazlara atanan gevşeme geçişi, daha küçük yapısal birimlerindeki nişasta moleküllerinin hareketi ile açıklanmaktadır. Zayıf arayüzeyleşme, arayüz boyunca stres aktarımına izin vermez, bu da düşük mukavemet ve küçük deformasyona neden olur.

Sanyang ve ark. (2016) bu çalışmada, Şeker hurması nişastası (SPS) ve poli (laktik asit) (PLA)'den çevre dostu iki tabakalı filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu yapılmıştır. SPS-PLA iki tabakalı filmlerin fiziksel, mekanik ve su buharı geçirgenlikleri incelendi. % 50 SPS tabakasına % 50 PLA tabakasının (SPS50-

PLA50) eklenmesi, SPS filminin gerilme mukavemetini 7.74'ten 13.65 MPa'ya çıkardığı ancak kopmada uzamasını ise % 46.66'dan 15.53'e düşürdü. PLA tabakasının eklenmesi, PLA tabakasının hidrofobik özelliğine sahip olduğundan iki tabakalı filmlerde su alma ve çözünürlüğünün yanı sıra su buharı geçirgenliğini de önemli ölçüde azaltmıştır. Genel ifade ile PLA katmanının SPS filmlerine katılması, SPS bazlı filmlerin gıda paketlenme için uygunluğunu arttırmaktadır.

Shirai ve ark. (2016), film üretmek için farklı molekül ağırlıklarına sahip adipat esterleri (diizodetil adipat ve dietil adipat) ile plastikleştirilmiş poli (laktik asit) (PLA) ve termoplastik nişasta (TPS) karışımları kullanıldı. Kontrol olarak silindir-ekstrüzyon işlemi kullanıldı ve elde edilen malzemelerin mekanik, bariyer ve morfolojik karakterizasyonu yapıldı. TPS içeriğindeki artış, uzamayı artırıp ve sertliği azaltarak tabakaların mekanik özelliklerini etkiledi. Konfokal lazer mikroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen mikrograflar, farklı oranlarda PLA ve TPS kullanıldığında (dağınık veya birlikte-sürekli yapılar) mekanik ve bariyer özellikleri ile güçlü şekilde ilişkili olan farklı morfolojiler gösterdi. Daha yüksek bir moleküler ağırlığa sahip olan diizodesil adipat (DIA) ile plastikleştirilmiş levhalar, dietil adipat (DEA) plastikleştirilmiş levhalardan daha iyi mekanik ve bariyer özelliklerine sahip olduğunu gösterdi. DIA, PLA'nın kopma uzaması, gerilme mukavemeti, Young modülünün iyi olduğu, düşük su buharı geçirgenliği (WPV)'ye sahip tabakalar için daha iyi plastikleştirici olduğunu belirtmişlerdir.

Basiak ve ark. (2017), bu çalışmalarında nişasta filmlerinde önemli role sahip farklı amiloz ve amilopektinin farklı oranlardaki fiziksel ve kimyasal özelliklerini araştırdılar. Farklı nişasta tipi olarak (buğday, mısır ve patates) kalınlığı, rengi, nemi, ıslanabilirliği, termal, yüzey ve mekanik özellikleri amiloz / amilopektin oranının rolünü yansıtmaktadır. Hazırlanan filmlerdeki daha yüksek amiloz içeriği daha yüksek nem hassasiyetine neden olur ve böylece mekanik ve bariyer özelliklerini etkilemektedir. Patates nişastasından yapılan filmler, buğday ve mısır nişastası filmlerinden daha zayıf mekanik özelliklere sahip olmalarına rağmen, oksijen ve su buharı için daha büyük bir bariyer oluşturur. Filmlerin rengi ve şeffaflığı film kalınlığına bağlıdır. Patates nişastası daha şeffaf iken mısır ve buğday nişastası daha opaktır. En yüksek amilopektin içeriğine sahip olan patates nişastası düşük su buharı, oksijen geçirgenliği ve en düşük çözünürlüğe sahiptir. Genel olarak, en düşük amiloz

içeriği daha iyi bariyer, neme dayanıklı ve iyi mekanik özellik sergilediklerini bildirdiler.

Muler ve ark. (2017b), Termoplastik nişasta ve dökme amorf PLA'dan iki tabakalı filmler, PLA tabakasına sinamaldehit dahil edip etmeyerek sıkıştırma kalıplaması ile elde edildi. Filmler, mikroyapı ve bariyerleri, gerilme ve optik özellikleri ile ısıl davranış, X-ray kırınım deseni ve FTIR spektrumları ile karakterize edildi. Nişastanın yerine yarı kristalli PLA kullanarak, iki tabaka da karşılaştırma amacıyla analiz edildi. İki tabakalı dökme PLA tabakasının düşük oranına rağmen (film kalınlığının yaklaşık 1 / 3'ü), net nişasta filmlerine göre çekme ve su buharı bariyer özelliklerinde büyük bir gelişme sağlanmış, yüksek şeffaflığı ve oksijeni koruyan filmler nişasta filmleri kadar düşük geçirgenlik elde edilmiştir. sinamaldehit, dökme PLA tabakasına dahil edildiğinde, işleme sırasında uçucu aktiflerin kaybı nedeniyle filmler inceltildi, ancak bariyer özelliklerinde iyileşme daha düşük mekanik dirençle korundu. Termal analizler, sinamaldehit veya düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin, dökme PLA katmanından yapışmış katlara (nişasta veya yarı kristalli PLA) difüzyonunu ortaya çıkardı; bu, X-ışını kırınım desenleri tarafından da ortaya konduğu gibi, PLA'nın kristalleşme modelini etkiledi. Elde edilen sonuçlar, aktif bileşik olarak sinamaldehit dahil termoplastik nişasta ve amorf PLA'dan, yüksek bariyere dirençli aktif filmler elde etmek için ilginç bir seçenek sunduğunu bildirdiler.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

Bu tez çalışması 4 kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda atık patates nişastasından saf patates nişastası elde edilmesi, ikinci kısımda elde edilen saf patates nişastası malonik asit ve (3-aminopropil) trimethoksi silan ile çapraz bağlı filmlerin elde edilmesi, üçüncü kısım polilaktik asit ve çapraz bağlı film ile iki tabakalı biyofilmlerin elde edilmesi ve son kısımda ise, çapraz bağlı nişasta ve iki tabakalı PLA biyofilmlerinin kontrollü kompost ortamında biyobozunmalarının gerçekleştirilmesi araştırıldı.

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan materyaller aşağıda sıralanmıştır.

Atık patates nişastası, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Çevre Mühendisliğinden temin edilmiştir. Malonik asit (Alfa-Aesar), (3-aminopropil)trimethoksi silan (Aldrich), gliserol (Acros), etil alkol (Merck), sodyum hipofosfit monohidrat (Acros), sodyum hidroksit (Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (Sigma-Aldrich), asetik asit (Sigma-Aldrich), polilaktik asit (Tekkim), kloroform (Sigma-Aldrich), hidrojen peroksit (Sigma-Aldrich), magnezyum nitrat hekza hidrat (J.T. Baker) ve susuz kalsiyum klorür (Sigma-Aldrich) kimyasalları herhangi bir saflaştırma işlemlerine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2. Metot

Çapraz bağlı ve iki tabakalı PLA biyofilmlerin hazırlanması casting (dökme) yöntemiyle hazırlanmıştır.

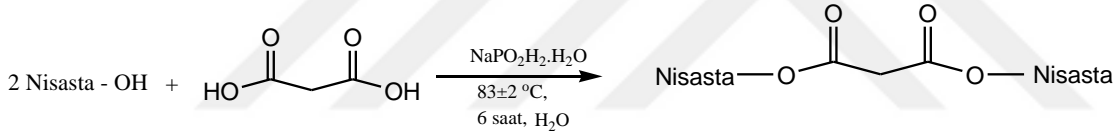
3.2.1. Endüstriyel Atık Nişastadan Saf Patates Nişasta (SPN) Eldesi

Gıda endüstrisinde kullanılan patates, sulu ortamda soyma, yıkama ve dilimleme suyundan ayrılan nişasta endüstriyel atık patates nişasta olarak adlandırılır. Atık patates nişastasından bir behere 60 g alınıp, 360 ml su (1:6 oranında) ilavesi ile oda sıcaklığında ilk önce 60 dakika homojen hale gelinceye kadar 600 rpm'de karıştırıldı. Daha sonra ortama 0.5 M NaOH ilavesi ile pH = 11'e yaklaştırılarak ortam alkaline edildi ve 120 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Selüloz içeren kabuk ve proteinlerden gelen kirlilikleri gidermek için ortama 15 ml H₂O₂ ilave edilerek 90 dakika karıştırılarak

ağartıldı. Son olarak ortama 2 M HCl ilavesi ile ortam nötrale edildi (Dolaz ve ark. 2017). Son aşama olarak sırasıyla 180, 125, 100, 75 ve 25 µm (mikron) elekten geçirildi ve 25 ile 75 mikron arasında kalan kısım, mikroorganizma ve tuzlardan kaçınmak için bol su ile yıkanarak oda sıcaklığında bekletildi ve 60 °C kurutuldu ve saf patates nişastası (SPN) elde edildi.

3.2.2. Toz Halde Saf Patates Nişastası ile Malonik Asit Sentezi (SPN-MA)

16 mmol (2,6 g) SPN 50 °C’de 40 ml su içeren reaksiyon balonuna bırakıldı ve 30 dakika homojenize olması sağlandı. Malonik asit ise 20 ml suda 30 dakika 50 °C’de saf suda çözülerek nişasta çözeltisine ilave edildi. Reaksiyon 0.3 M sodyum hipofosfit monohidrat katalizörü eşliğinde, 83±2 °C’de 6 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan yeni ürünü bir behere alınarak oda sıcaklığında soğutulup üzerine %96’lık etil alkol eklenerek homojen çöktürme işlemi gerçekleştirildi, ve süzgeç kağıdından ile süzülerek 60 °C’de kurumaya bırakıldı. Daha sonra spektroskopik analizlerle yapısı karakterize edildi. Gerçekleşen reaksiyon aşağıda belirtilmiştir (Şekil 3.1.).

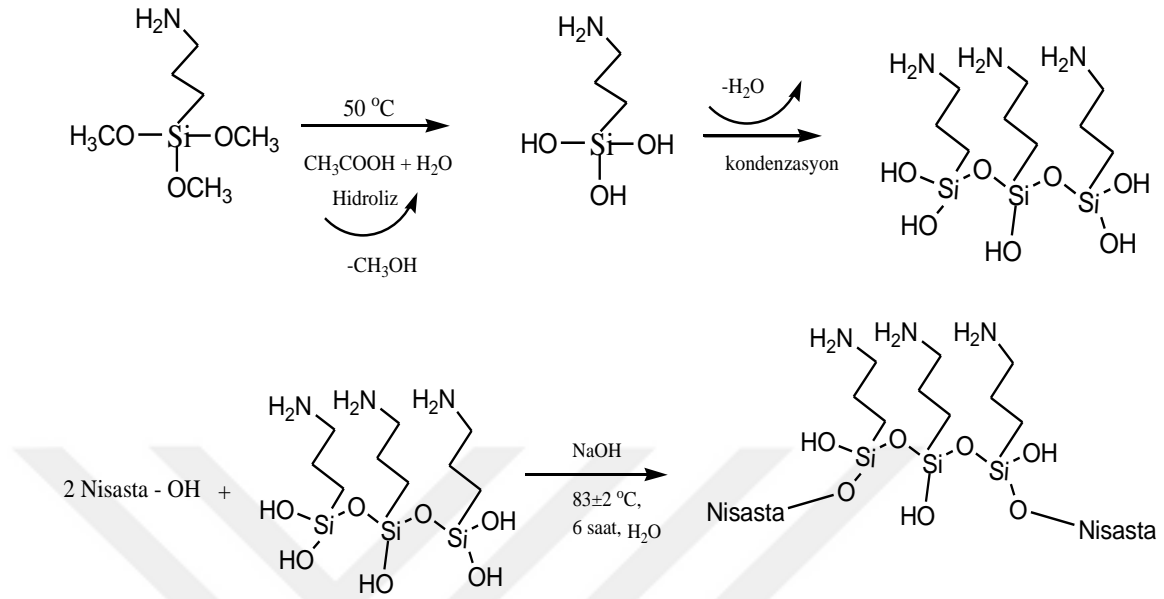


Şekil 3.1. SPN-MA sentezi

3.2.3. Toz Halde Saf Patates Nişastası ile 3-(Aminopropil) Trimetoksi silan sentezi Sentezi (SPN-3-APTMS)

Birinci aşamada, 3-(Aminopropil) Trimetoksi silan (3-APTMS) hidroliz edilerek, kondenzasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 3-APTMS mikropipet yardımı ile 8 mmol alınarak 20 ml su içinde 0.5 M 1 ml asetik asit ile 50 °C’de 15 dakika hidroliz edildi. Bu aşamada metoksi grupları ayrılarak OH grupları silanol haline dönüştürüldü (Şekil 4a.). İkinci aşamada ise 16 mmol (2.6 g) SPN 50 °C’de 40 ml su içeren reaksiyon balonuna bırakıldı ve homojenize olması sağlandı. Bu balona silanol bileşiği alınarak, 0.5 M NaOH katalizör eşliğinde, 83 ± 2 °C’de 6 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan yeni ürünü bir behere boşaltılarak oda sıcaklığında soğutulup üzerine %96’lık etil alkol eklenerek homojen çöktürme işlemi gerçekleştirildi, son aşamada ise, adi süzgeç kağıdında süzülerek 60 °C’de kurumaya bırakıldı. Kurutulan ürünün yapısı

spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Gerçekleşen reaksiyon aşağıda belirtilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. SPN-3-APTMS sentezi

3.2.4. Çapraz Bağlı ve İki Tabakalı Pla Biyofilmlerinin Hazırlanması

SPN-MA ve SPN-3-APTMS'den hazırlanacak filmler, sentez reaksiyonları bitim süresinden sonra ortama gliserol:su (1:20) karışımı ilave edilerek 90 °C'de 30 dakikada karıştırılarak filmler hazırlandı. Reaksiyon bittikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra 85 mm iç çapındaki petri kaplarına 30 mL boşaltılarak 40 °C'de kurutulmaya bırakıldı. İki tabakalı PLA filmleri hazırlamak için ise; önceden nişasta kuru ağırlığının % 20 oranında PLA alınarak kloroform içerisinde 60 °C' de yaklaşık 1 saatte çözüldü ve 85 mm iç çapındaki cam petri kabına aktarıldı ve 60 °C' de 4 saat kurutuldu, daha sonra üzerine 30 ml çapraz bağlı filmler döküldü ve 40 °C' de kurumaya bırakıldıktan sonra iki tabakalı filmler hazırlandı. Filmler FTIR, XRD ve TGA/DTA yöntemleri ile karakterize edildi. Ardından çapraz bağlı ve iki tabakalı filmlerin mekanik özellik, su buharı geçirgenliği, opaklık, su alma, çözünürlük testleri yapılarak kompost ortamında biyobozunma yüzdelerini belirlendi.

3.3. Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi

3.3.1. ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared) Spektroskopisi

Sentezlenen ve üretilen filmlerin karakterizasyonunu yapmak için FTIR spektrumları elde edilmiştir. Bu amaçla 400-4000 cm^{-1} dalga aralığında, 32 tarama ve çözünürlük 4 cm^{-1} olan Jasco 6700 marka ATR-FTIR cihazı ile çalışılmıştır. Toz numune ve filmler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan spektrumları alınmıştır.

3.3.2. X-Işını Kırınım Deseni (XRD) Spektroskopisi

XRD çalışmalarında Rigaku miniflex600 marka cihaz kullanılmıştır. Örnekler Cu K α kaynaklı tüpten, 40 kV voltaj, 15 mA akımda ışınlama yapılmıştır. Dalga boyu $\lambda=1.542 \text{ \AA}$, tarama hızı 2 $^{\circ}$ /dak, tarama açısı $2\theta=5-40^{\circ}$ aralığında olacak şekilde yapılmıştır. Çalışma prensibi, numune üzerine X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verilerin toplanmasıdır.

3.3.3. ^{13}C ve ^1H NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Spektroskopisi

Toz numunelerin NMR çalışmalarında, Bruker AVANCE III 400 MHz marka NMR Spektrometresi cihazı kullanılarak ^{13}C ve ^1H spektrumları belirlenmiştir. NMR spektroskopisi ile bu çalışmamızda nişasta ve nişastaya bağlı çapraz bağlı bileşiklerin, atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerini araştırmak üzere yapılmıştır.

3.3.4. TGA/DTA (Termal Gravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analiz) Çalışması

TGA numune kütlesinin, numunenin sıcaklığına yada zamana göre kütle kaybının ölçümü demektir. Termal analiz çalışmalarında, TA-60WS marka termal analiz cihazı kullanılmıştır. Burada numune sabit hızda ısıtılır ve numunedeki kütle değişimi kaydedilir. Kütlenin kaybının zamana yada sıcaklığa karşı eğrisi çizilir. Sıcaklığa karşı malzemedeki kütle değişimi eğrisinin olduğu aralık malzemenin termal kararlılığını göstermektedir. Numuneler alüminyum kaba bırakılarak sıcaklık artışı 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$, azot akışı 20ml/dak. ve 25-800 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında olacak şekilde analiz edilmiştir. Film numunelerinde ise 25-900 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında analiz edilmiştir.

3.4. Filmlerin Kalınlığı

Filmlerin kalınlığını belirlemede INSIZE marka dijital kumpas (mikrometre) kullanılmıştır. Her film için rastgele sekiz yerden kalınlık ölçümü yapılarak ortalamaları kullanılmıştır. Her film numunesi için kalınlık ölçümü değerleri mekanik ve su buharı geçirgenliği testi hesaplamalarında kullanıldı.

3.5. Mekanik Özellikler

Filmlerin mekanik testleri ASTM D882-02 standartına göre yapılmıştır. Makas yardımıyla 10x70 mm şeritler halinde kesilen filmler, mekanik teste tabii tutulmadan önce 25 °C'de % 52 ±2 bağıl nem oranına sahip olan doymuş Mg(NO₃)₂ çözeltisi ile etüv içerisinde 48 saat şartlandırıldı. Daha sonra Zwick-Roell 5 kN kapasiteli çekme cihazında, 0,5 N ön yük, 2 mm/dak. ve çeneler arası mesafe 30 mm olacak şekilde çekme testi yapıldı ve gerilim-uzama grafiği çizildi. Her bir ayrı film için 5'er tane çekme mukavementi uygulanarak ortalaması alınmış olup, filmlerin çekme mukavementi eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Çekme Mukavementi (MPa)} = \frac{P_{\max}}{a \times b} \quad \text{Eşitlik 3.1.}$$

a=film genişliği (mm)

b= film kalınlığı (mm)

P_{max}= kopma anında uygulanan maksimum yükü ifade etmektedir. (N)

Çekme mukavementi = N/mm² = MPa

3.6. Su Buharı Geçirgenliği

Su buharı geçirgenliği testi, ASTM E 9680 standartına göre yapılmıştır. Yapılan çalışmada ortası delik santrifüj tüpü içerisine yaklaşık 2/3 oranında susuz CaCl₂ olacak şekilde filmler ortası delik kapak ile sıkıştırıldı. 25 °C 'de distile su içeren desikatör içerisinde (%100 bağıl nem ortamında) filmler su buharına maruz bırakılmış ve 10 gün boyunca CaCl₂'ün absorbe ettiği su miktarı belirli periyotlarla tartılarak, kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Sonuç olarak Eşitlik 3.2.'deki formüle göre, su buharı geçirgenliği hesaplanmıştır.

$$\text{Su Buharı Geçirgenliği (SBG)} = \frac{\text{Eğim} \cdot x}{A \cdot \Delta P} \quad \text{Eşitlik 3.2.}$$

Burada;

x = film kalınlığı (m)

Eğim=kalibrasyon eğimi (g/saat)

A=su buharı ile temas eden filmin yüzey alan (m²)

ΔP= Uygulanan basınç farkıdır. (Pa)

3.7. Opaklık

Filmlerin opaklık testinde Shimadzu marka UV1800 spektrometre cihazı kullanılmıştır. Örnekler 10x40 mm boyutlarında kesilerek küvetin iç yüzeyine yerleştirilmiş ve farklı dalga boylarında (500nm, 600nm ve 700nm) ölçümler alınmıştır. Film opaklığı absorbans.dalga boyu (abs.nm) olarak ifade edilmiştir.

3.8. Su Alma ve Nem İçeriği

Nem içeriği testi için kare şeklinde 2×2 cm² şeklinde kesilen filmler, 0,0001 duyarlılığa sahip analitik terazide ilk tartımları alındı (Wi). Daha sonra etüv içerisinde 105 °C’de filmler ilk kuru ağırlığına getirildi (Wk). Her bir numune için 3 defa tekrarlı yapılmıştır. Eşitlik 3.3.’deki gibi nem içerikleri hesaplandı.

$$\text{Nem İçeriği} = \frac{W_k - W_i}{W_i} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.3.}$$

Kuru ağırlığa getirilip tartımı yapılan çapraz bağlı ve iki tabakalı filmler için ASTM D 570 standartına göre su alma testi yapılmıştır. İlk önce 105 °C’de filmler ilk kuru ağırlığına getirildi (Wk). Daha sonra 25 °C’de 30 ml içerisinde saf su bulunan behere filmler bırakılmış ve 24 saat sonra tekrar tartımları alındı (W_{şişme}). Her bir numune için 3 defa tekrarlı yapılmıştır. Eşitlik 3.4’de su alma (şişme) özellikleri hesaplandı.

$$\text{Su Alma} = \frac{W_{\text{şişme}} - W_k}{W_k} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.4.}$$

3.9. Çözünürlük

Filmlerin çözünürlük testi için mavi bant süzgeç kağıdı ve film numunelerinin tam kuru ağırlıkları (etüvde 103±2 °C’de) alındıktan sonra (Wk), 30 mL saf su içerisine filmler bırakılıp 1 saat manyetik karıştırıcı altında yapılmış ve işlem sonrası mavi

süzgeç kağıdından süzildükten sonra, yine tam kuru ağırlıkları 103 ± 2 °C’de kurutulduktan sonra tekrar tartılmıştır (W_c). Eşitlik 3.5.’te çözünürlük hesaplandı.

$$\text{Çözünürlük} = \frac{W_k - W_c}{W_k} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.5.}$$

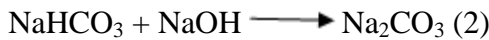
3.10. Biyobozunma Çalışması

Biyobozunma deneyinde, İstanbul Büyükşehir Belediyesi Atık Yönetimi Müdürlüğü (İSTAÇ) tarafından temin edilen evsel atıklardan ayrıştırılan teneke, plastik, cam gibi malzemelerin ayırt edilmesi sonucu 10 mm çapında eleklerden geçirildikten sonra geriye kalan atıkların 2 ay süreyle fermentasyona bırakılması sonucu elde edilen kompost kullanılmıştır. Biyobozunma deneyimizde ISO 14855 standartlarına uygun olacak şekilde 58 ± 2 °C’de deney düzeneği tasarlanarak yapıldı. Biyobozunmada kullanılan kompost özellikleri aşağıdaki Çizelge 3.1.’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Biyobozunma işleminde kullanılan kompostun özellikleri

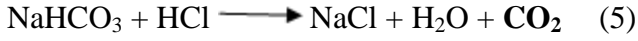
Kimyasal özellik	Sonuç	Standart test metodu
pH	7.72	ISO10390:2005 (su:kompost = 5:1)
%C	26.73	ASTM D5373:2002
% N	2.02	ASTM D5373:2002
Uçucu katılar (kül oranı)	%54,95	APHA 2540 E:1989
Nem içeriği	%25	ISO 11465:1993

Filmler biyobozunum sonucunda açığa çıkan CO_2 , 100 ml’lik 0.2 NaOH çözeltisi içerisinde absorbe edilerek, aşağıdaki 1 ve 2 numaralı reaksiyonlar meydana gelmiştir.



Buradan 100 ml içerisinde 50’şer ml çözeltiler alınarak 0.2 M HCl çözeltisi ile fenolftalein ve metil oranj indikatörü eşliğinde titre edildi. İlk önce 2 damla % 1’lik fenolftalein çözeltisi ilave edildi ve pembe renginden renksiz hal alana kadar 0.2 M HCl ile titre edildi (V_1) ve reaksiyon 3 ve 4 gerçekleşir. Daha sonra 1 damla % 0.5’lik metil oranj ilave edildi. Soğan sarısı renginden kırmızı rengine dönene kadar titrasyon işlemi gerçekleştirildi (V_2) ve reaksiyon 5 gerçekleşir.





Buradan açığa çıkan CO₂ miktarı;

$$\text{CO}_2(\text{g}) = V_2 \times C_{\text{HCl}} \times 44 \times 0,5/50$$

$$\text{Biyobozunma (\%)} = \frac{(\text{CO}_2)_T - (\text{CO}_2)_B}{\text{ThCO}_2} \times 100$$

$$\text{ThCO}_2 = M_{\text{tot}} \times C_{\text{tot}} \times \frac{44}{12}$$

Burada;

44: Karbondioksit molekül ağırlığı

12 : Karbon molekül ağırlığı

V₂ : Metil oranj indikatörü eşliğinde harcanan HCl miktarı (ml)

M_{tot} : Kompost ortamına eklenen madde miktarı (g)

C_{tot} : Eklenen madde miktarındaki karbon oranı

(CO₂)_T: polimerik numunelerde açığa çıkan CO₂ miktarı

(CO₂)_B : kör numunede açığa çıkan CO₂ miktarı.

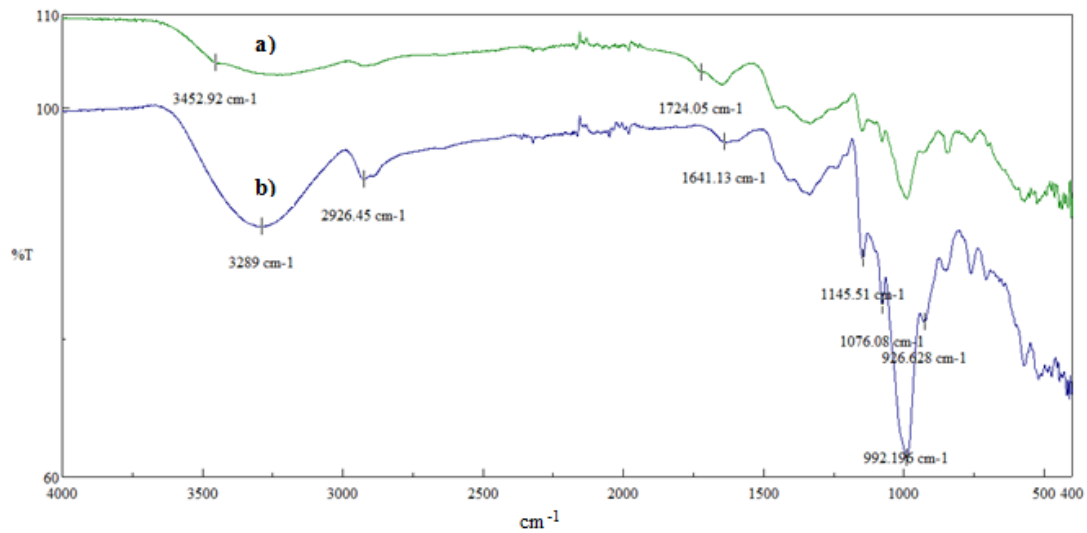
3.11. İstatiksel Analiz

Bu tez çalışması sonunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde IBM SPSS Statics24 programı kullanılarak ANOVA testi yapıldı. Gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları tanımlamak için çoklu karşılaştırmalı Tukey testi yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

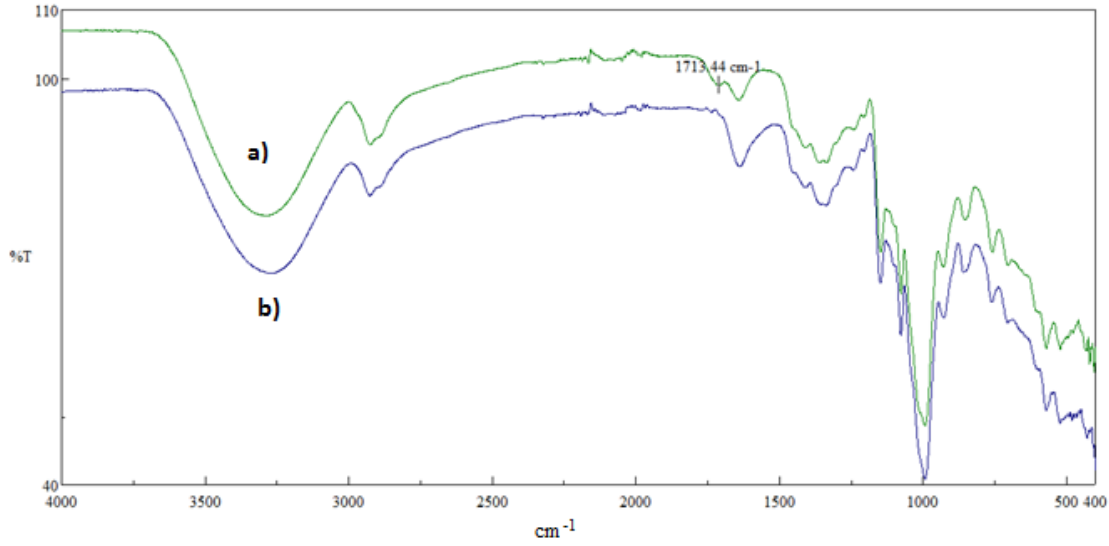
4.1. Toz Numunelerin FTIR Spektrumları

Atık patates nişastası ve SPN'ye ait FTIR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1a.'da atık patates nişastasına ait spektrumdur. Patatesin soyma, dilimleme ve parçalama sonucu yıkama suyuna geçen proteinden kaynaklı 1724.05 cm^{-1} C=O (karbonil) piki, 3452.92 cm^{-1} NH_2 gerilmesi (Pretsch ve ark. 2000) yada su veya OH gruplarına ait gerilmesinden kaynaklı olabilir. Şekil 4.1b.'de ise saflaştırma sonucunda karbonil ve amin piklerinin kaybolduğu görülmektedir. 1641.13 cm^{-1} nişasta molekülünün adsorbe ettiği sudan meydana gelir (Seligra ve ark. 2016). 1406.82 cm^{-1} , 1337.39 cm^{-1} , 1236.15 cm^{-1} ve 1201.43 cm^{-1} nişastadaki C-H gruplarının eğilme ve sallanma pikleridir (Jayasekara ve ark. 2004). 3289 cm^{-1} nişastanın hidroksil gruplarına aittir. 2926.45 cm^{-1} glikoz birimindeki C-H gerilme titreşimidir (Lee ve ark. 2018). 1145.51 ve 1076.08 cm^{-1} nişastadaki C-O-H'daki C-O gerilmesidir (Jiugao ve ark. 2005). 992.196 cm^{-1} , 926.628 cm^{-1} , 853.347 cm^{-1} nişasta yapısındaki C-O-C'deki C-O gerilmesi ve 758.852 cm^{-1} nişasta halkasının C-O-C titreşimidir (Jayasekara ve ark. 2004).



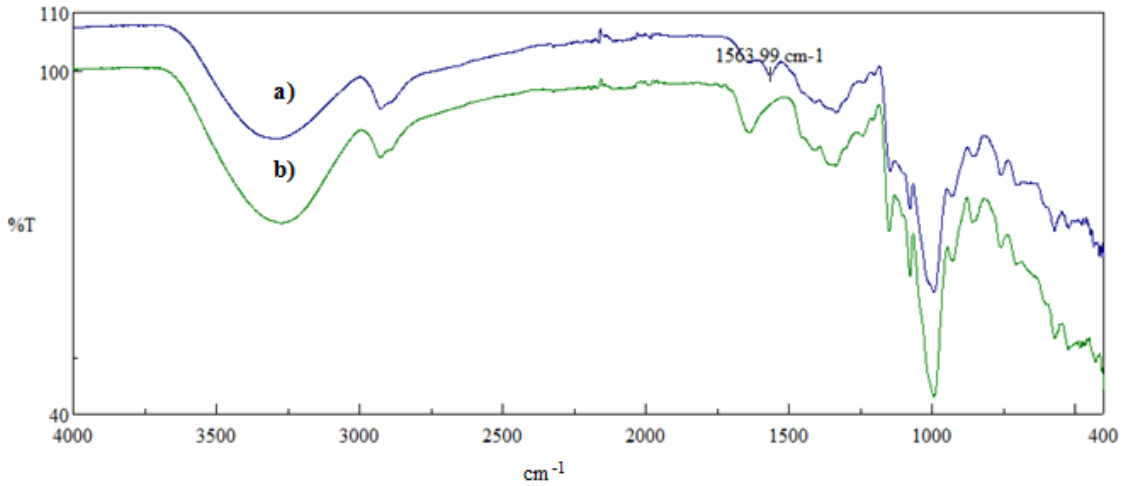
Şekil 4.1. a) Atık patates nişastası ve b) SPN toz numunelerine ait FTIR spektrumları

Şekil 4.2.'de SPN-MA ait FTIR spektrumu verilmiştir. Şekil 4.2.a)'da 1713.44 cm^{-1} malonik asidin nişastaya çapraz bağlanmasını gösteren karbonil (C=O) pikidir. SPN'ye ait 926.628 cm^{-1} C-O pikinin 929.521 cm^{-1} kaydığı ve çapraz bağlanma sonucunda pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.2. a) SPN-MA ve b) SPN toz numunelerine ait FTIR spektrumları

Şekil 4.3.a) SPN-3-APTMS ait FTIR spektrumu verilmiştir. 1563.99 cm^{-1} 3-APTMS yapısındaki N-H eğilme pikidir. Bağlanma sonucunda hidroksil (OH) piklerinde azaldığını 1145 cm^{-1} ve 853 cm^{-1} Si-O-Si ile Si-C pikleri ile nişasta piklerinin, $1145\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ arasında Si-O-CH₂ ile nişasta yapısındaki C-O-C piklerinin örtüştüğü ve pik pik şiddetleri azalmıştır (Pena-Alonso ve ark. 2007), (Jariyasakoolroj ve Chirachanchai 2014).

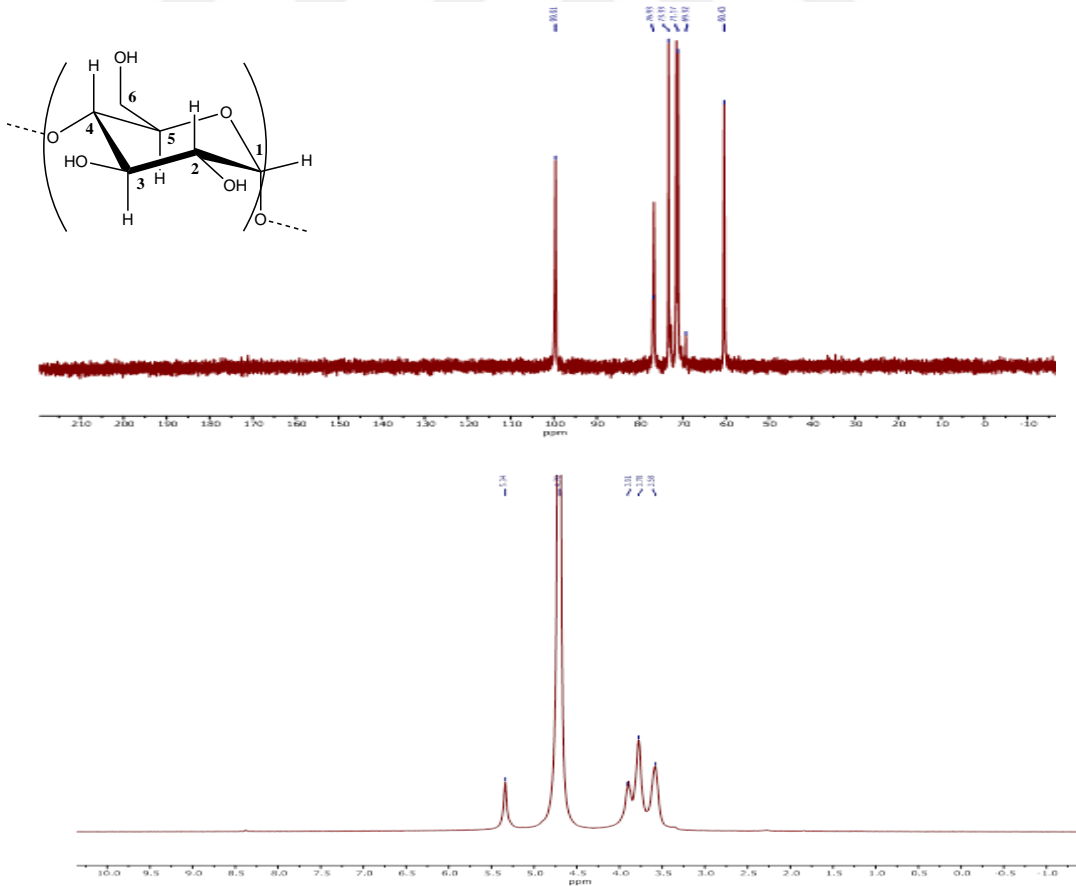


Şekil 4.3. a) SPN-3-APTMS ve b) SPN toz numunelerine ait FTIR spektrumları

Şekil 4.2 ve 4.3'te, SPN'ye göre çapraz bağlanma sonucunda $900\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik şiddetlerindeki düşüş, nişastanın kristalliğinin bozulduğu göstermektedir (Wang ve ark. 2018).

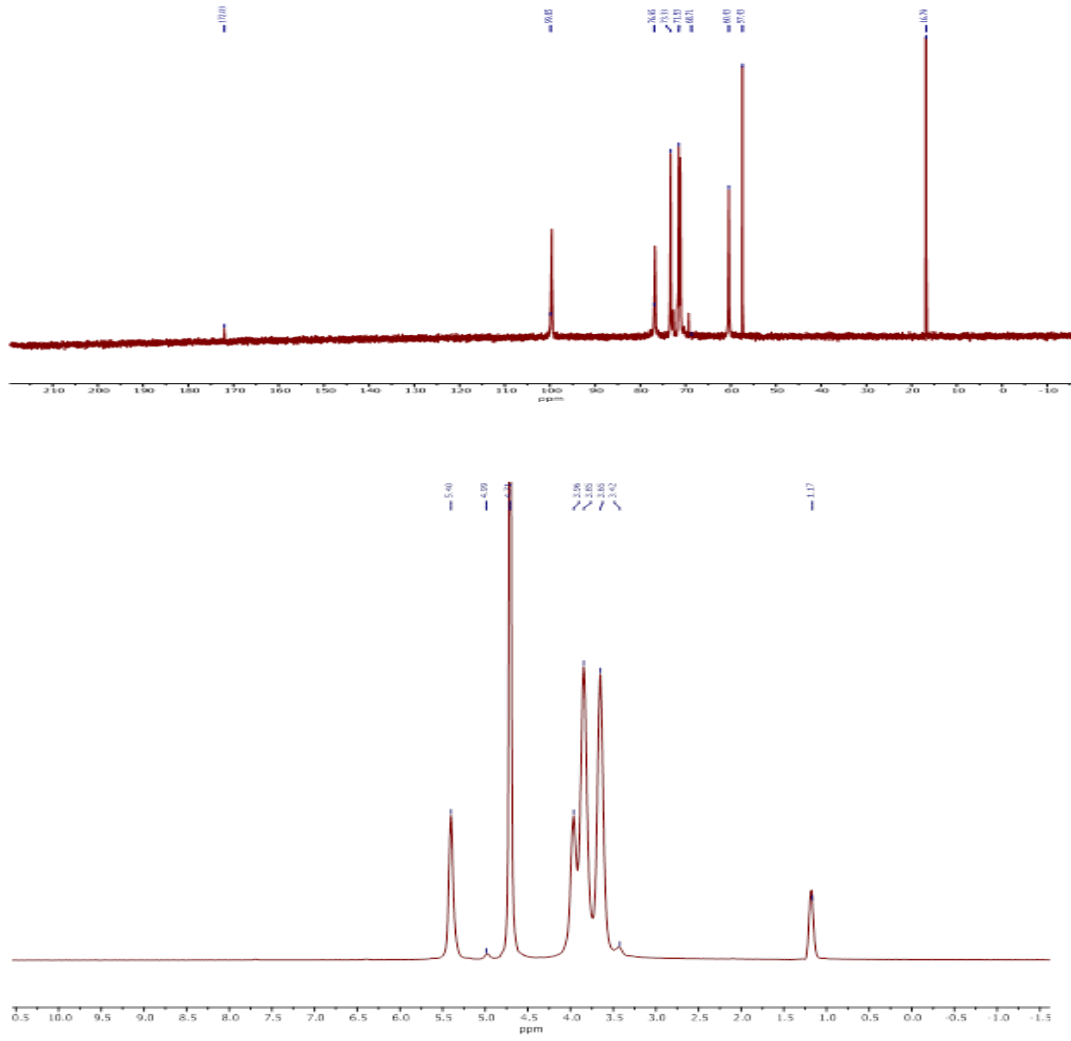
4.2. Toz Numunelerin ^{13}C ve ^1H Spektrumları

Şekil 4.4.'te SPN'ye ait ^{13}C ve ^1H NMR spektrumu verilmiştir. ^{13}C spektrumuna göre; 99.61 ppm C-1, 76.93 ppm C-4, 73.33 ppm C-3, 71.17 ppm C-2, 69.32 ppm C-5 ve 60.43 ppm C-6 aittir (Cheng ve Neiss 2012). 3.58-5.34 ppm arasında patates nişastasındaki anhidroglikoz birimine ait ^1H proton spektrumu görülmektedir (Zarski ve ark. 2016). Şekil 4.5'te 172.03 ppm karbonil (C=O) ve 57.43 ppm malonik asittteki $-\text{CH}_2$ grubundan ileri gelmektedir. Nişastadaki C-1 pikinin 99.85 ppm'e, C-2 71.53 ppm'e, C-4 76.95 ppm'e ve C-5 68.71 ppm'e kaydığı görülmüştür. SPN-MA' ait proton spektrumunda 3.42 ppm'deki çıkan yeni proton spektrumu malonik asitten ($-\text{CH}_2$) kaynaklıdır. Şekil 4.6'da 99.6-60.43 ppm arasında nişasta pikleri olduğu, 57.41-10.12 ppm arasında kalan piklerin ise 3-APTMS'dan kaynaklı $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 'ye aittir. SPN-3APTMS'ye ait proton spektrumunda ise çapraz bağlanma sonucunda 3.5-5.5 ppm arasındaki nişastaya ait spektrumundaki piklerin genişlediği ve çakıştığı görülmektedir. 0.56 ppm ($-\text{CH}_2$), 1.65 ppm ($-\text{CH}_2$), ve 2.84 ppm ($-\text{CH}_2$) APTMS belirtmektedir (Jariyasakoolroj ve Chirachanchai 2014).

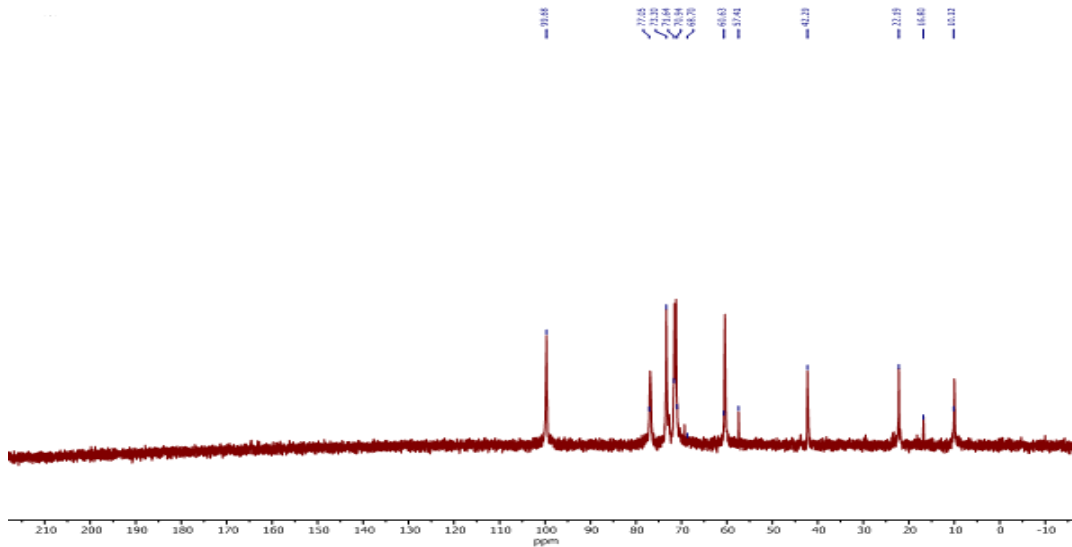


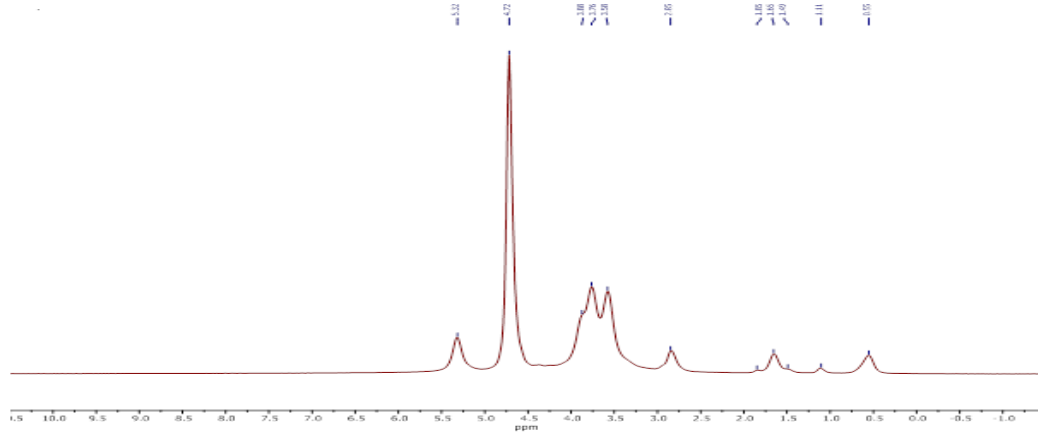
Şekil 4.4. SPN toz numunesine ait ^{13}C ve ^1H NMR spektrumu

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



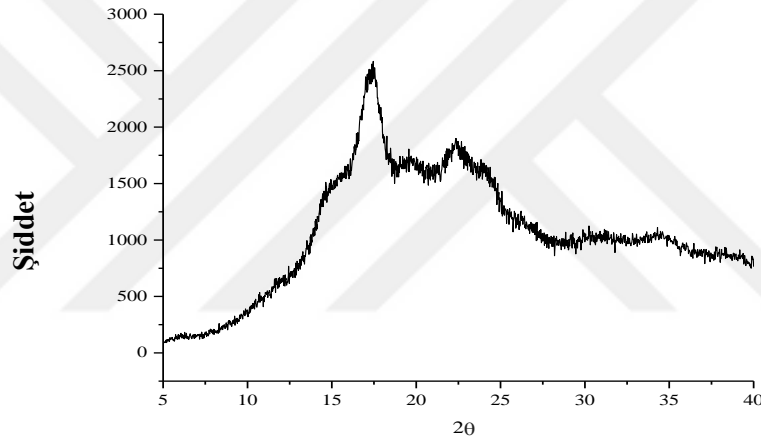
Şekil 4.5. SPN-MA toz numunesine ait ^{13}C ve ^1H NMR spektrumu





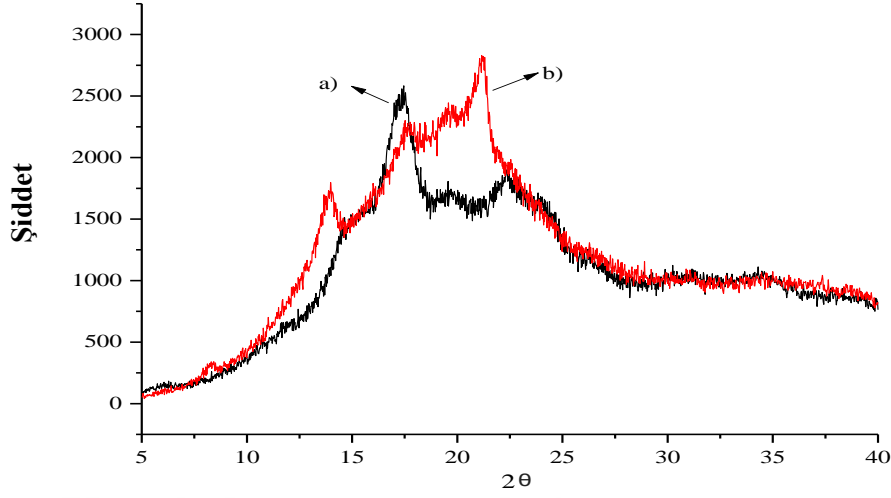
Şekil 4.6. SPN-3-APTMS toz numunesine ait ^{13}C ve ^1H NMR spektrumu

4.3. Toz Numunelerin XRD Kırınım Desenleri



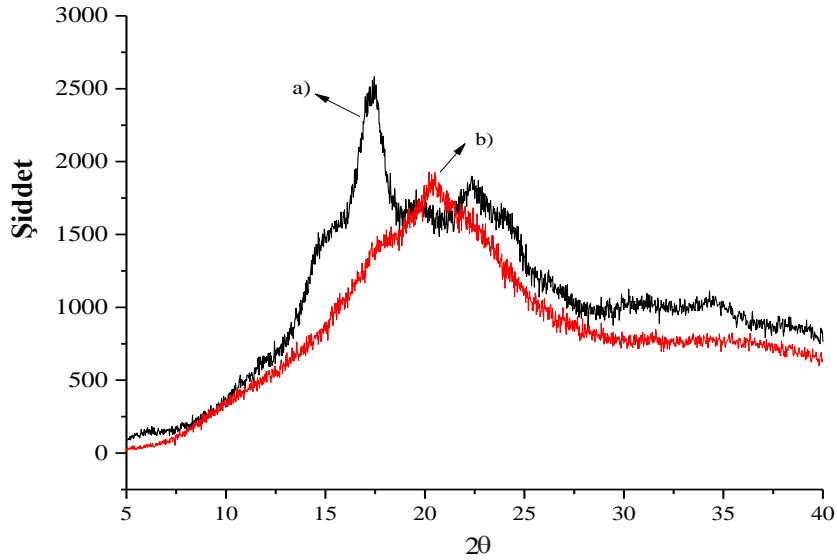
Şekil 4.7. SPN toz numunesine ait XRD kırınım deseni

Nişasta granüllerinin kristal karakterizasyonları genellikle A, B veya C modeli olarak sınıflandırılan X-ışını difraksiyon modellerini kullanarak gerçekleştirilir (Wang ve ark. 2011). Şekil 4.7.'de SPN'ye ait XRD difraktogramları verilmiştir. 17.46° keskin bir pik, 5.52° ve 23.84° zayıf pik, 14.64° omuz şeklinde bir pik ve 19.56° , 22.34° yayvan şeklinde patates nişastasına ait pikler görülmektedir. Patates nişastasının difraktogramında görülen zirveler, B tipi kristal yapının karakteristiği kırınım desenlerine atfedilebilir (Manek ve ark. 2012), (Lee ve Moon 2015), (Lee ve ark. 2018).



Şekil 4.8. a) SPN ve b) SPN-MA toz numunelerine ait XRD kırınım deseni

Şekil 4.8.'de gösterilen SPN-MA kırınım deseninde, nişastanın OH grupları ile malonik asit arasındaki çapraz bağlanma sonucunda 17.46° pik şiddetindeki azalma, 19.56 , 22.34 ve 23.84° 'deki piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bunun sonucunda SPN'nin kristalliğinin etkilendiğini ve nişastanın hidrojen bağının bozulduğunu göstermektedir (Clasen ve ark. 2018). 21.06° çıkan belirgin pik ise çapraz bağlanma sonucunda reaksiyona girmeyen malonik asitten kaynaklı olmaktadır.



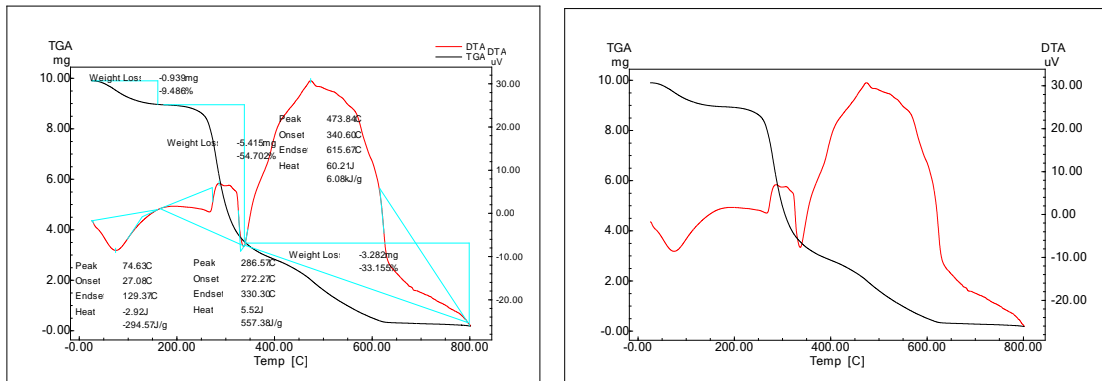
Şekil 4.9. a) SPN ve b) SPN-3-APTMS toz numunelerine ait XRD kırınım deseni

Şekil 4.9.'da SPN-3-APTMS'ye ait XRD kırınım deseninde, genel olarak pik şiddetlerinde azalmalar olmuştur. SPN'ye ait 5.52°, 14.64° omuz şeklindeki piklerin ve 22.34°, 23.84°deki piklerin kaybolduğu görülmektedir. Pik şiddetlerindeki azalma ve nişastaya ait piklerin kaybolması, 3-APTMS (silanol) hidroksil gruplarının nişasta ile çapraz bağlanmasından kaynaklanmaktadır.

4.4. Toz Numunelerin TGA/DTA Analizleri

TGA inert atmosfer ortamında numuneye uygulanan sıcaklığın artması sonucu, numunede azalan kütle miktarını sürekli olarak hassas bir terazide ağırlık ölçümüne dayanmaktadır. DTA ise, sıcaklık artışı sonucu bir numune ile referans numune arasındaki sıcaklık farkını ölçer.

Şekil 4.10.'da SPN'ye ait termogram verilmiştir. SPN toz numunesine ait termogramda ilk aşamada, sıcaklık 129 ° C civarında yükseldiğinde ve bittiğinde hemen başlayan buharlaşma / dehidrasyonu temsil eder. Bu aşamadaki kütle kaybı % 9.486 (0.939 mg) olup, bu değer nişasta numunelerindeki nem içeriğine bağlıdır. DTA'da ise buna karşılık olarak 74.63 °C'ye denk gelmektedir. İkinci kütle kaybı ise nişastanın ilk bozunmaya uğradığı ve % 54.702 (5.415 mg) büyük bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, DTA'da bu 286.57 °C'ye denk gelmektedir. Son aşamada ise nişastanın geri kalanında bozunup tükendiği ve kütle kaybının %33.155 (3.282 mg) olduğu görülmektedir.

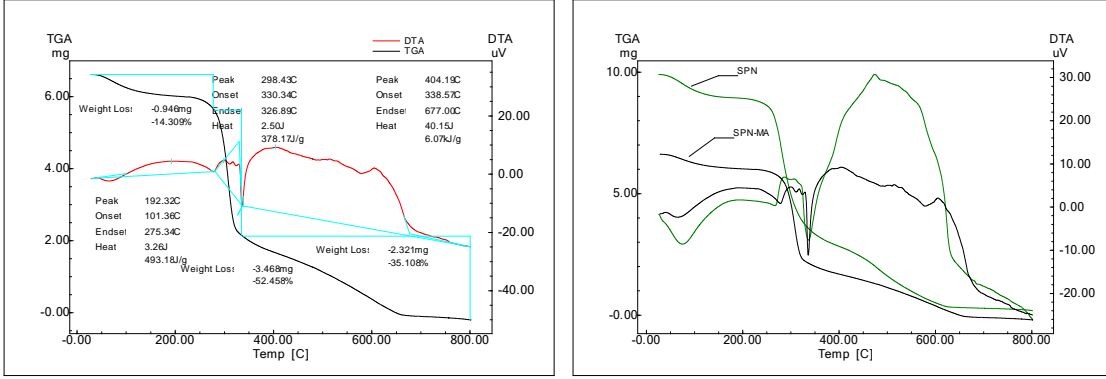


Şekil 4.10. SPN toz numunesine ait TGA/DTA termogramı

Şekil 4.11.'de SPN-MA toz numunesine ait termogram görülmektedir. İlk aşamada % 14.309 (0.946 mg) bozunma sudan kaynaklı olmaktadır. %52.458'lik büyük bozunma, DTA'da 298.43 °C'ye karşılık gelmektedir. Buna göre, SPN-MA bileşiğinin

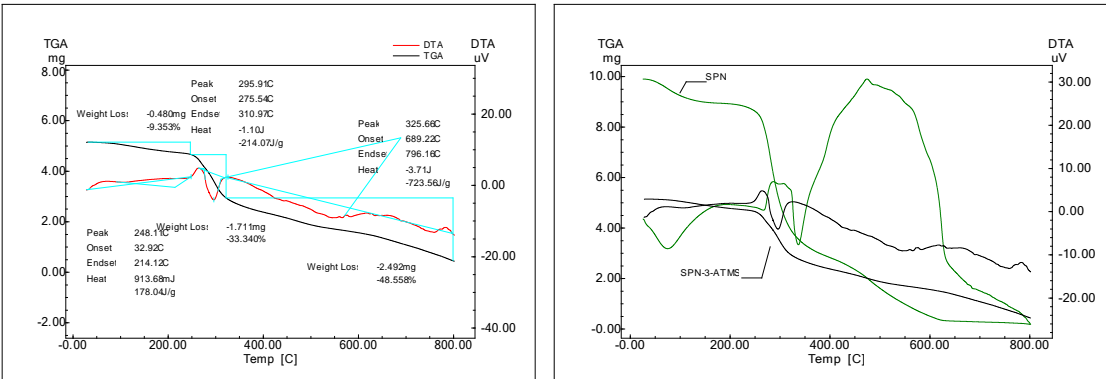
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

çapraz bağ yapmasından dolayı saf patates nişastasına (SPN) göre daha termal kararlılığa sahip olduğu söylenebilir. % 35.108 (2.321 mg) son bozunma gerçekleşip ürün tükenmektedir.



Şekil 4.11. SPN-MA toz numunesine ait TGA/DTA termogramı

Şekil 4.12.'de SPN-3APTMS'ye ait termogram görülmektedir. İlk aşamada sudan kaynaklı bozunma olup, % 9.353 (0.480 mg) olarak gerçekleşmiştir. İkinci bozunma ise, % 33.340 (1.711 mg) olarak gerçekleşmiş olup DTA'da 295.91 °C'ye karşılık gelmektedir. SPN'ye göre kıyaslandığında, daha termal kararlılığa sahiptir. Son aşamada ise % 48.558 (2.492 mg) bozularak tükenmektedir.



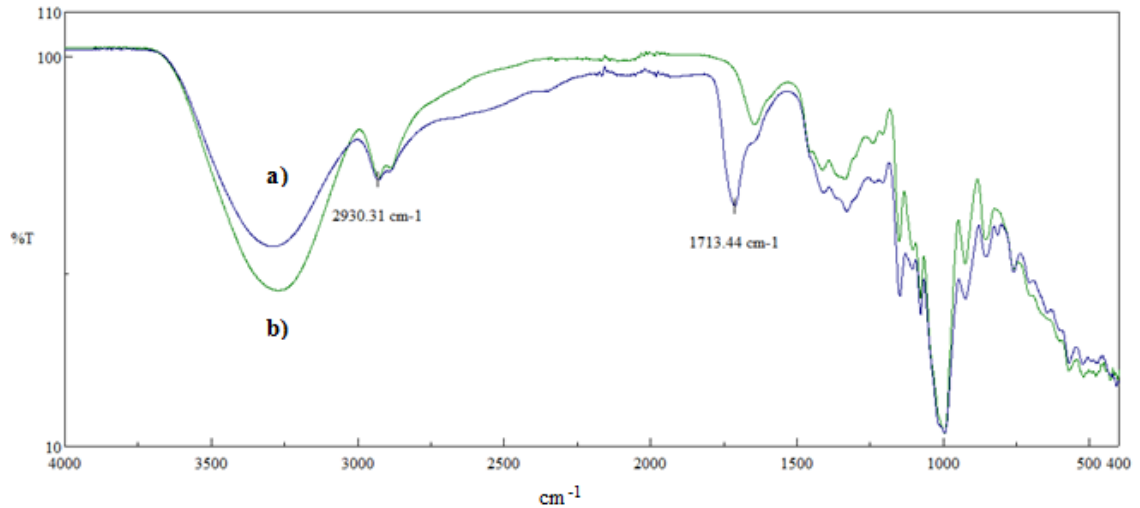
Şekil 4.12. SPN-3-APTMS toz numunesine ait TGA/DTA termogramı

4.5. Filmlerin Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi

4.5.1. Filmlerin FTIR Spektrumları

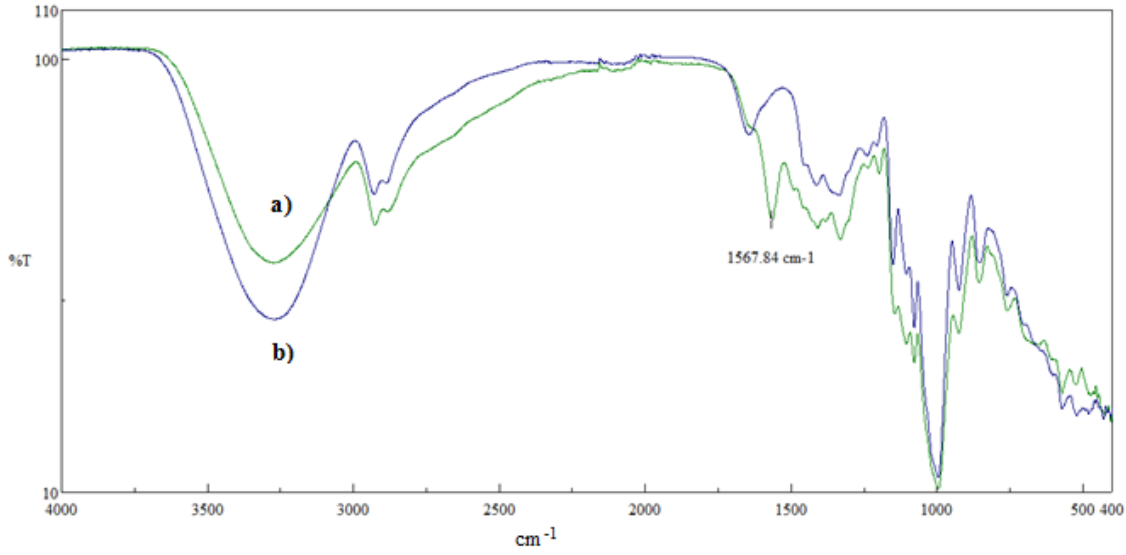
Şekil 4.13'te SPN ve SPN-MA filmlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. 1713.44 cm^{-1} 'de nişasta ile malonik asitin esterifikasyonundan kaynaklı karbonil (C=O) pikine aittir. 2930.31 cm^{-1} ve 2881.88 cm^{-1} nişasta glikoz birimindeki C-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Lee ve ark. 2018). 1644.02 cm^{-1} absorbe edilen sudan kaynaklanmaktadır (Seligra ve ark. 2016). Çapraz bağlanma sonucunda, nişasta halkasında 1150-1050 cm^{-1} C-O, 1000-850 cm^{-1} C-O-C ve 1450-1200 cm^{-1} C-H eğilme ve sallanma gerilmesinde azalma meydana gelmiştir (Jayasekara ve ark. 2004), (Jiugao ve ark. 2005).

Şekil 4.14'de SPN ve SPN-3APTMS'ye ait FTIR spektrumudur. 1567.84 cm^{-1} silan yapısındaki N-H eğilme pikinden kaynaklanmaktadır. Çapraz bağlanma sonucunda 3270 cm^{-1} 'de hidroksil (OH) piklerinde azaldığı, SPN'ye ait 1149.37 ve 1079.94 cm^{-1} piklerinin ise 1145.51 cm^{-1} ve 1076.08 cm^{-1} kaydığı görülmektedir. 1145 cm^{-1} ve 853 cm^{-1} Si-O-Si ile Si-C pikleri ile nişasta piklerinin, 1145-1050 cm^{-1} arasında Si-O-CH₂ ile nişasta yapısındaki C-O-C piklerinin örtüştüğü ve pik şiddetleri azalmıştır (Pena-Alonso ve ark. 2007), (Jariyasakoolroj ve Chirachanchai 2014). Çapraz bağlanma ile nişastaya ait hidroksil gruplarındaki pik şiddetlerinin azalması, absorbe edilen nem içeriğinin azaldığı ve Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'de görülmektedir.



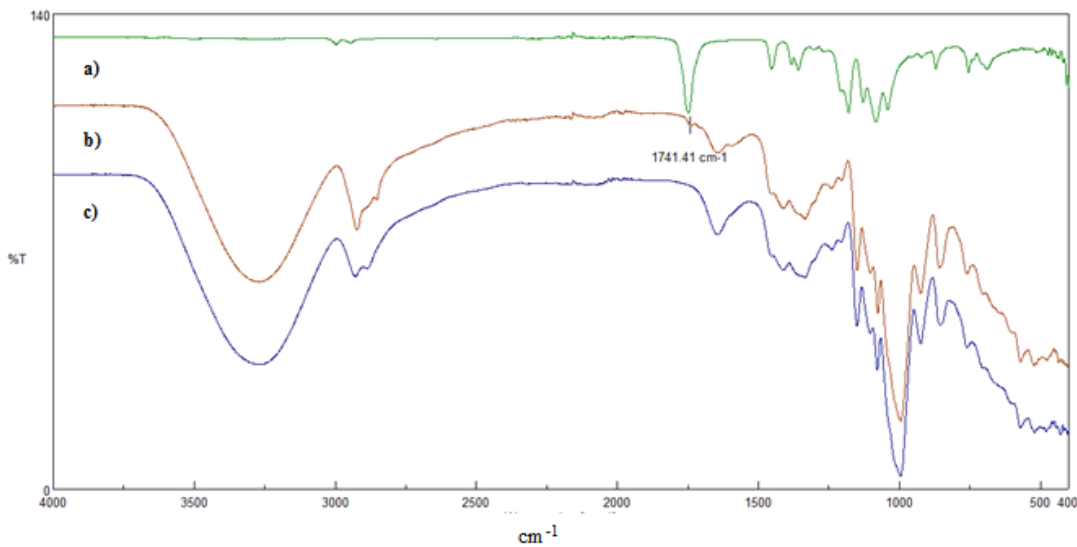
Şekil 4.13. a) SPN-MA, b) SPN'ye ait filmlerin FTIR spektrumları

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.14. a) SPN-3APTMS, b) SPN'ye ait filmlerin FTIR spektrumları

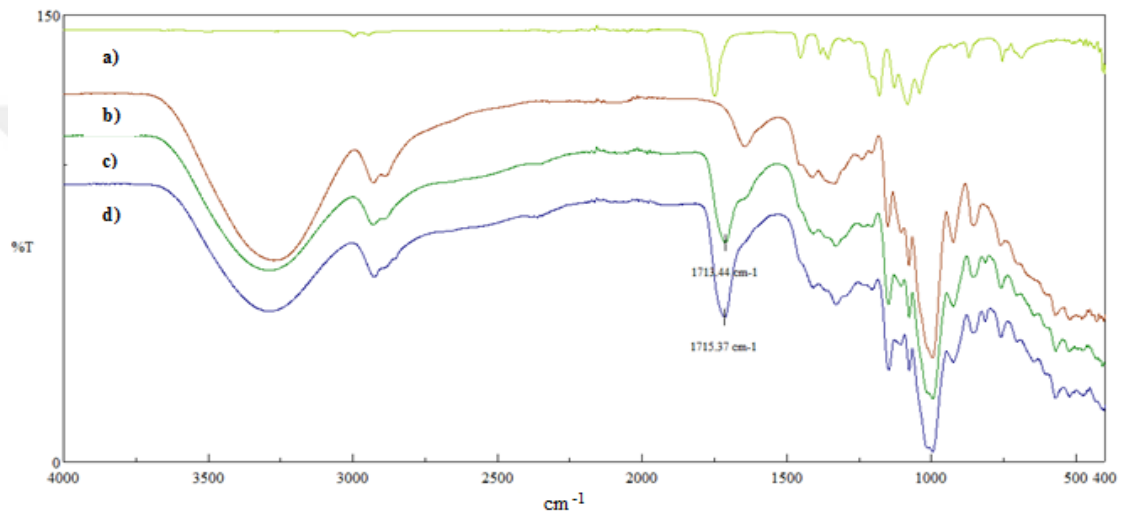
Şekil 4.15a - 4.17.a)'da polilaktik asit (PLA)'ya ait, 2995.87 cm^{-1} ve 2947.66 cm^{-1} $-\text{CH}$ gerilme pikidir. 1750 cm^{-1} karbonil pikine aittir. 1452.14 cm^{-1} , 1382.71 cm^{-1} ve 1302.6 cm^{-1} sırasıyla $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}$ deformasyon ve $-\text{CH}$ eğilme spektrumudur. 1267.97 cm^{-1} kristalin $-\text{C-O-C-}$ gerilmesi, 1180.22 cm^{-1} , 1128.15 cm^{-1} ve 1082.83 cm^{-1} ise amorf bölgedeki $-\text{C-O-C-}$ gerilmesidir. 957.48 cm^{-1} ve 922.77 cm^{-1} $-\text{CH}_3$ sarmal omurganın karakteristik titreşimleridir. 870.73 cm^{-1} ve 756 cm^{-1} sırasıyla $-\text{C-C-}$ amorf faz gerilmesi ve $-\text{C-C-}$ kristalin faz gerilmesine aittir (Auras ve ark. 2004b), (Devin ve ark. 2018). Şekil 4.15.b) iki tabakalı SPN-PLA filmine ait 1741.41 cm^{-1} PLA yapısındaki karbonil (C=O) pikine aittir.



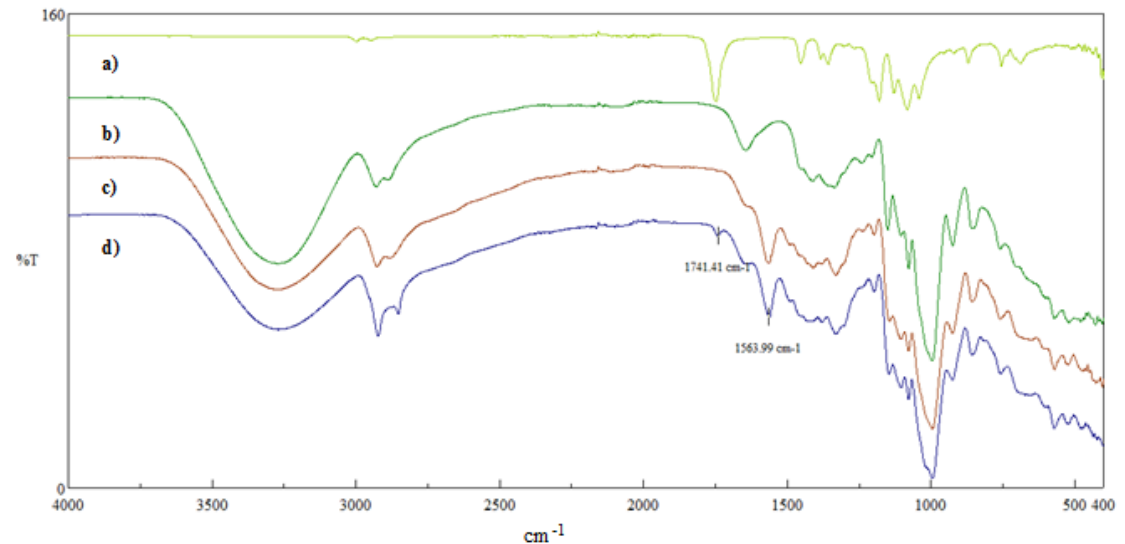
Şekil 4.15. a) PLA b) SPN-PLA ve c) SPN'ye ait filmlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.16c'de SPN-MA filmindeki 1713.44 cm^{-1} karbonil piki, Şekil 4.16d'de iki tabakalı SPN-MA-PLA filmi ile çakıştığı ve pikin 1715.37 cm^{-1} kaydığı görülmektedir. SPN filminde sudan nişastaya absorblanan sudan ortaya çıkan 1644 'de bulunan pikin şiddetinin SPN-MA ve SPN-3APTMS filmlerinde azaldığı, iki tabakalı filmlerinde ise kaybolduğu görülmektedir.

Şekil 4.17c'de SPN-3APTMS 1567.84 cm^{-1} $-\text{NH}_2$ eğilme pikinin, iki tabakalı filmi olan Şekil 4.17d'de 1563.99 cm^{-1} kaydığı görülmektedir. 1741.41 cm^{-1} pik, hazırlanan iki tabakalı PLA'ya ait karbonil pikidir.



Şekil 4.16. a) PLA, b) SPN, c) SPN-MA ve d)SPN-MA-PLA'ye ait filmlerin FTIR spektrumları



Şekil 4.17. a) PLA, b) SPN, c) SPN-3APTMS ve d) SPN-3APTMS-PLA'ye ait filmlerin FTIR spektrumları

4.5.2. Filmlerin XRD Dataları

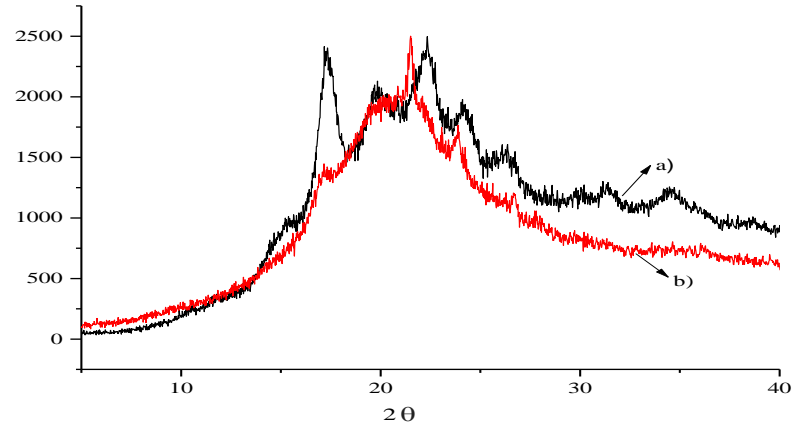
Doğal A ve B tipi kristal kafesler çift sarmal, altı katlı yapılardan oluşur. A ve B tipi kristallik arasındaki fark, birleşik hücrede çift sarmalların paketleme yoğunluğudur. B tipi yapı, altıgen düzenlemenin merkezinde bulunan bir su molekülleri sütunu ile birlikte helezonların daha gevşek bir şekilde paketlenmiş altıgen montajı olarak tanımlanırken, A tipi yapıda, bu su sütunu bir çift sarmal ile değiştirilir. C tipi ise A ve B tipinin bir ara yapısı olduğu düşünülmektedir. Nişasta granülleri işleme sırasında ısı ve kesme kuvveti ile tahrip edildiğinde, esasen doğrusal bir polimer olan amiloz granüllerden ayrışacaktır ve birkaç tek heliksel kristal yapıya (Va, Vh ve Eh tipi) kristalleştiği gösterilmiştir. V ve E tipi yapılar, tahıl nişastasında bulunan amiloz ve lipidler (yani yağ asitleri) arasında oluşan komplekslere tipiktir. Dallanmış bir polimer görevi gören amilopektin, yaşlanma sırasında her zaman B tipi kristallik yapısında kristalleşir (Shi ve ark. 2007). V tipi ise kendi içinde Va(susuz) ve Vh (hidratlanmış) diye iki alt birime ayrılmaktadır (Muller ve ark. 2017b).

Yang ve ark. (2006), Plastikleştirici olarak kullanılan gliserol molekülleri nişasta parçacıklarının arasına girerek, nişasta-moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarının yerini alarak nişastanın kristalliğini bozduğunu bildirdiler.

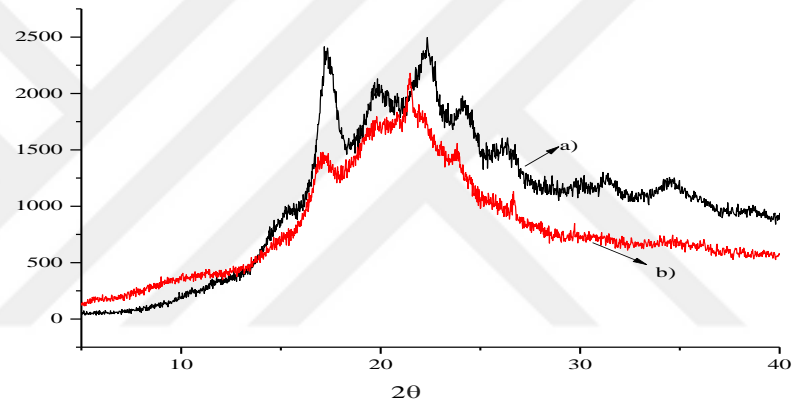
Şekil 4.18a.'da verilen gliserol ile plastikleştirilmiş saf patates nişastasına aittir. Burada; 15.36° omuz şeklinde pik, 17.34°, 19.84°, 22.34°, 24.04°, pikler ve 26.38°, 30.08°, 31.4° ve 34.48° küçük pikler görülmektedir. Vu ve Lumdubwong (2016), gliserolle plastikleştirilmiş mısır nişastası filminde 19.9° kırımına sahip Vh tipi desen olduğunu belirtti. 19.84° belirtilen pik Vh tipi desene aittir.

Şekil 4.18b.'de SPN-MA Filmi için, nişasta molekülündeki hidroksil gruplar çapraz bağlanma sonucunda nem bariyeri kazandığından 19.84° Vh tipi pik şiddetinde azalma meydana gelmiştir. Aynı zamanda 17.34° pik şiddeti ve genişliğinde azalma, 15.36° omuz şeklindeki pikin ve 26.38°, 30.08°, 31.4° ve 34.48° küçük piklerinde kaybolduğu görülmektedir.

Şekil 4.19b.'de SPN-3APTMS ait XRD difraktogramı görülmektedir. Burada, SPN'ye ait 26.38°, 30.08°, 31.4° ve 34.48° piklerin çapraz bağlanma sonucunda kaybolduğu görülmektedir. 17.34° ve 19.84° pik şiddeti ve genişliğinin azaldığı görülmektedir.



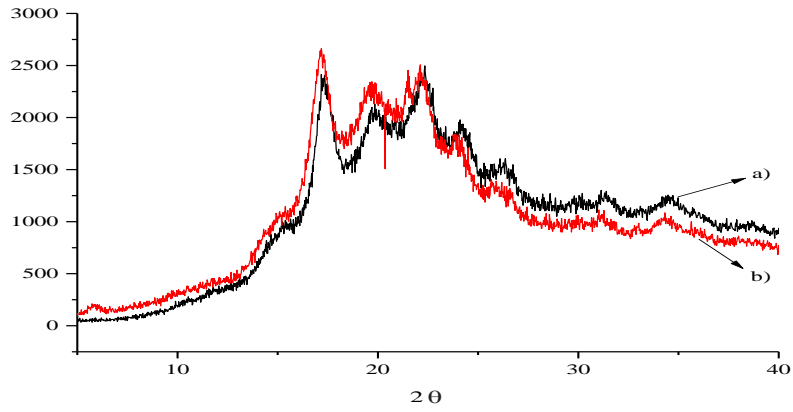
Şekil 4.18. a)SPN, b)SPN-MA filmlerine ait XRD kırınım deseni



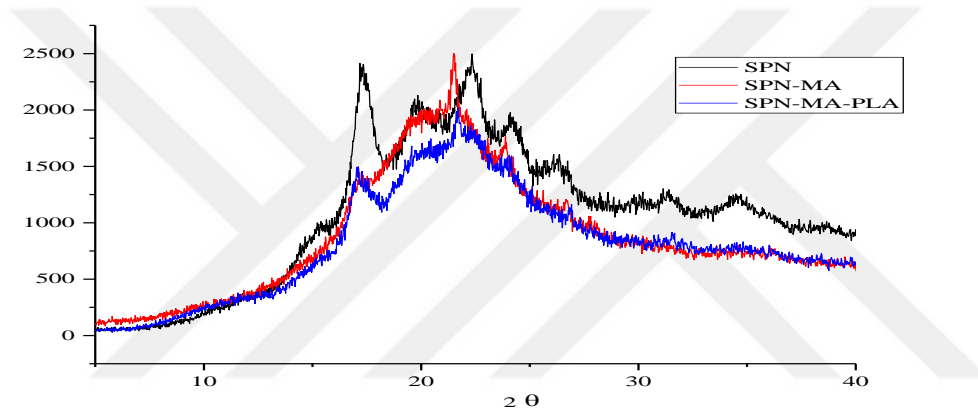
Şekil 4.19. a)SPN, b)SPN-3APTMS filmlerine ait XRD kırınım deseni

Şekil 4.20-4.22'de iki tabakalı filmlere ait XRD kırınım deseni görülmektedir. Şekil 4.20.'de iki tabakalı SPN-PLA filmlerinde tek tabakalı filmlere göre herhangi bir değişim gözlenmediği benzer dağılıma bandları olduğu gözlenebilmiştir.

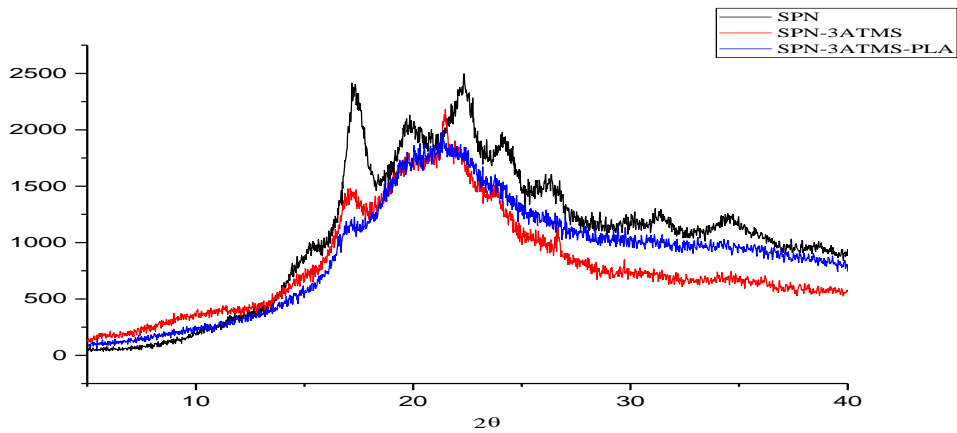
Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de iki tabakalı filmlerde de aynı şekilde SPN'ye ait 26.38° - 34.48° arasındaki piklerin SPN-MA-PLA ve SPN-3APTMS-PLA filmlerinde kaybolduğu görülmüştür. Hidrofobik yapıda PLA katmanının yapıya girmesiyle iki tabakalı filmlerde 19.84° 'deki pikin azaldığı ve omuz şeklini aldığı görülmüştür. SPN filmindeki 17.34° de görülen pikin şiddetinde tek tabakalı SPN-3APTMS'ye göre iki tabakalı SPN-3APTMS-PLA filmlerinde azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.20. a)SPN ve b) SPN-PLA'ya ait filmlerin XRD kırınım deseni



Şekil 4.21. SPN, SPN-MA, SPN-MA-PLA'ya ait filmlerin XRD kırınım deseni



Şekil 4.22. SPN, SPN-3APTMS, SPN-3APTMS-PLA'ya ait filmlerin XRD kırınım deseni

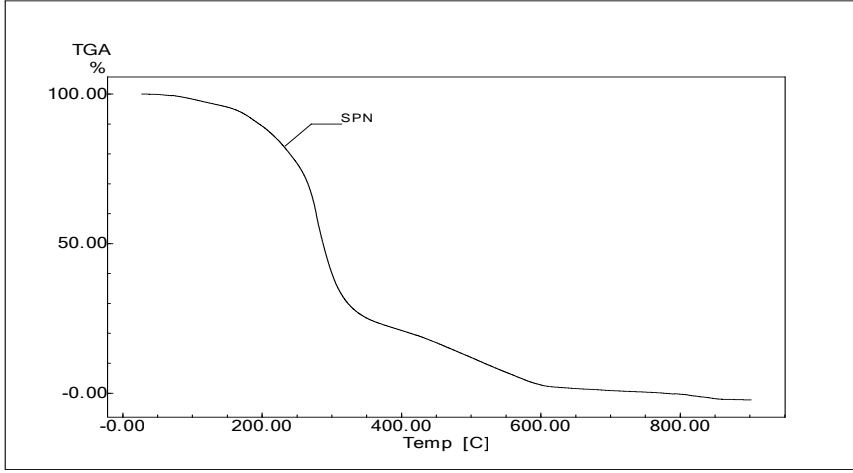
4.5.3. Filmlere ait TGA Termogramları

Çapraz bağlı ve iki tabakalı biyofilmlerin termal özellikler üzerindeki etkisini daha iyi anlamak için termogravimetrik analiz yapılmıştır.

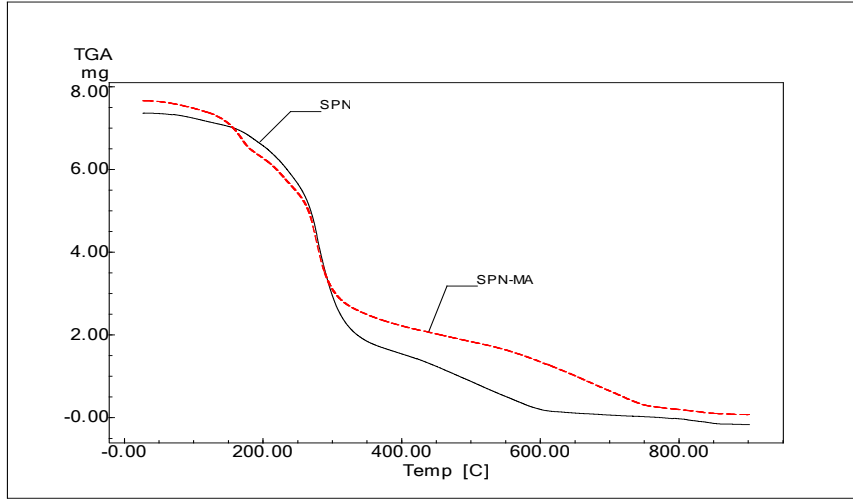
Şekil 4.24.'te SPN ve SPN-MA'ya ait sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafiği verilmiştir. Şekil 4.23. incelendiğinde, nişasta filmi (SPN) için ilk aşamada numunede içerilen adsorbe olmuş suyun buharlaşmasından kaynaklı %3.070 (0.226 mg) bozunma olup, 125.70 °C'ye kadar devam etmiştir. 125.70 - 255.76 °C arasındaki %22.181 (1.633 mg) ikinci bozunma, kimyasal olarak absorbe edilmiş nişasta sakkarit halkasının dehidrasyonundan, depolimerizasyonundan ve plastikleştirici olarak kullanılan gliserolün buharlaşmasından ileri gelmektedir (Basiak ve ark. 2017), (Colussi ve ark. 2017). SPN filminin toplam bozunma yüzdesi 255.76 °C üzerinde olup, 255.76 - 330.71 °C aralığında %46.604 (3.431 mg) üçüncü bozunma 330.71 - 606.27 °C aralığında ise %25.808 (1.9 mg) termal bozunması meydana gelmiş ve toplamda %97.663 madde bozunmuştur (Colussi ve ark. 2017). Geriye kalan ise numunenin saflığını belirtir ve bu da çoğunlukla nişastadan kaynaklıdır (Velásquez-Herrera ve ark. 2017).

SPN-MA filmi için, 125.1 °C'ye kadar devam eden küçük miktardaki (%4.11) kayıp nem absorpsiyonundan kaynaklıdır. 125.1 - 245.62 °C arasındaki %26.63 (2.04 mg) bozunma nişasta sakkarit halkasının ve gliserolün buharlaşmasından ileri gelir. SPN-MA filminin bozunma yüzdesi 255.11 °C'de başlamış olup, 255.11 - 769.43 °C arasında büyük miktarda bozunma, 769.53 - 900 °C arasında %2.298 (0.176) küçük bir bozunma gerçekleşmiştir. SPN-MA yüksek sıcaklık aralığında bozunduğu ve SPN filmine göre daha kararlı bir film haline geldiği görülmektedir.

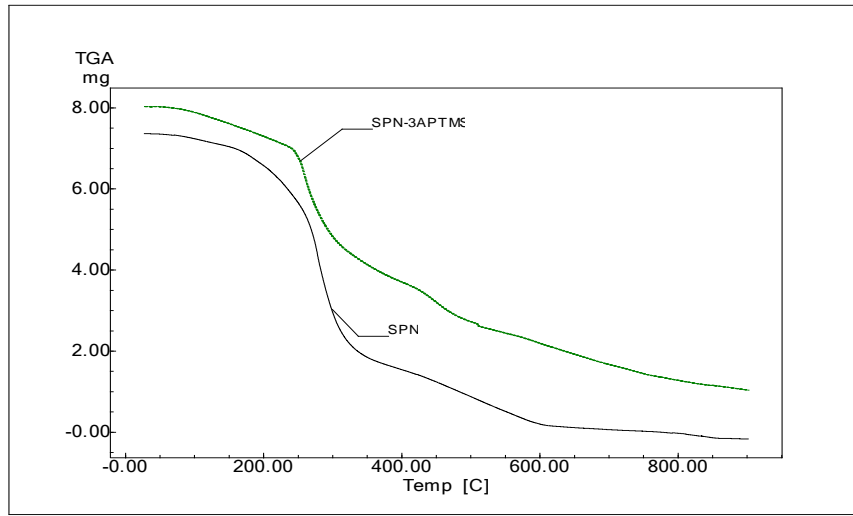
Şekil 4.25.'te SPN-3APTMS için TGA termogramı verilmiştir. Burada, 93.07 °C'ye kadar %1.408 (0.113 mg) nemden kaynaklanmaktadır. 93.07 - 245.62 °C arasındaki %12.842 (1.031 mg) plastikleştiricinin buharlaşmasından ve glikoz birimlerine kimyasal olarak absorbe olmuş nemden kaynaklıdır. 245.62 - 405.67 °C arasında %40.222 (3.229 mg) bozunma, 405.67 - 900 °C arasında ise %32.661 (2.622 mg) bozunma meydana gelmiştir. SPN'ye göre kıyaslandığında çapraz bağlanma sonucu yapının kararlı hale geçtiği ve yüksek sıcaklıklarda bozunduğu görülmektedir.



Şekil 4.23. SPN filmine ait TGA termogramı



Şekil 4.24. SPN ve SPN-MA'ye ait filmlerin TGA termogramı



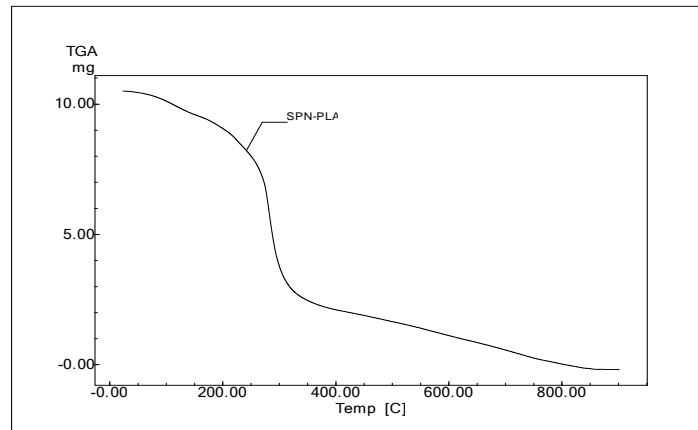
Şekil 4.25. SPN ve SPN-3APTMS'ye ait filmlerin TGA termogramı

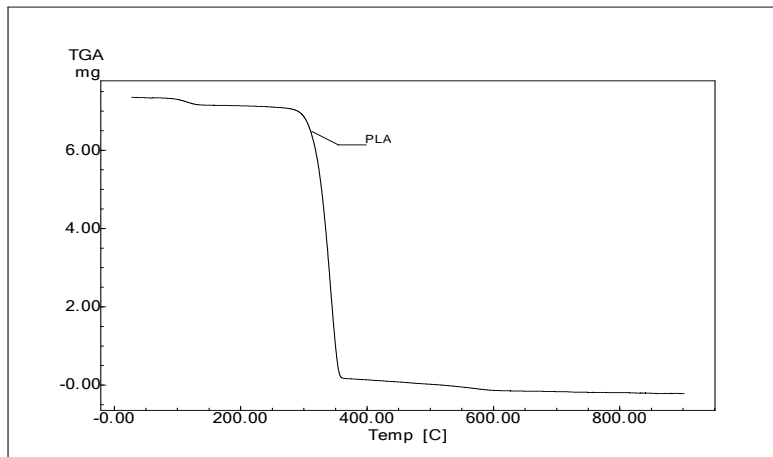
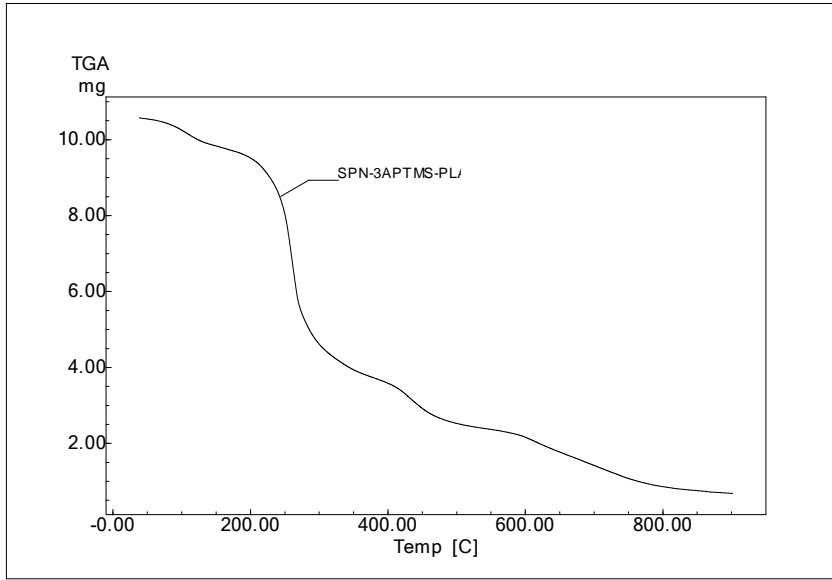
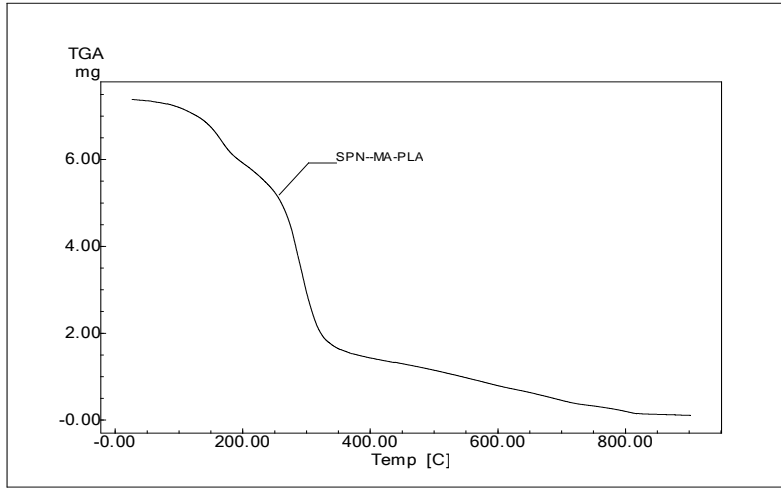
Şekil 4.26.'da SPN-PLA, SPN-MA-PLA, SPN-3APTMS-PLA ve PLA'ya ait termogramlar görülmektedir. SPN-PLA ve SPN-MA-PLA filmlerinde 100 °C altında adsorbe nemden kaynaklı kütle azalımı meydana gelmektedir. SPN-3APTMS filminde ise fiziksel olarak adsorbe olan suyun uzaklaşması 194 °C'ye kadar sürmektedir.

SPN-PLA ve SPN-MA-PLA filmlerinde 97-255 °C aralığındaki sıcaklıklarda sakkarit halkasındaki kimyasal olarak absorbe olmuş sudan ve plastikleştiricinin buharlaşmasından kaynaklı kütle kaybı sırasıyla %21.924 ve %28.105 olmaktadır. SPN-PLA filminde 255 - 324 °C ve 324 - 900 °C arasındaki toplamda kütle kayıpları sırasıyla %47.7 ve %28.8 dir. SPN-MA-PLA filminde ise %44.5 ve %23.18 şeklinde olup, SPN-PLA filmine göre çapraz bağlı iki tabakalı filmlerinin daha termal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir.

SPN-3APTMS-PLA iki tabakalı filmlerinde ise 194.33 °C'ye kadar fiziksel olarak adsorbe nemden kaynaklanmaktadır. 194.33 - 271.82 °C sıcaklık aralığındaki kütle azalımı gliserol buharlaşması ve nişasta halkasına kimyasal olarak absorbe olmuş dehidrasyondan kaynaklıdır. SPN-3APTMS-PLA filminin termal bozunması 271.82 °C sonrasında meydana gelmektedir. 271.82 - 416.35 °C arasında %20.42 bozunma, 416.35 - 582.21 °C arasında %11 bozunma, 582.21 - 900 °C arasında %13.25 bozunma meydana gelmektedir.

PLA kısa sıcaklık aralığında büyük kısmı bozunmaya uğramaktadır. 291.38 °C'de bozunmaya başlamaktadır (Kasa ve ark. 2017). Sıcaklık 358.85 °C'ye ulaştığında hızlı bozunmaya uğramakta ve yaklaşık olarak %92.39 tekabül eden bir bozunma meydana gelmektedir.





Şekil 4.26. SPN-PLA, SPN-MA-PLA, SPN-3APTMS-PLA ve PLA'ya ait filmlerin termogramları

4.6. Mekanik Test

Mekanik test, malzemelerin mekanik davranışlarını incelemek ve yapılarıyla özellikleri arasındaki ilişkileri belirlemek amacıyla çekme deneyi yapılmıştır. Maddelerin dışarıdan üzerlerine uygulanan çekme kuvveti karşısında gösterdikleri tepkidir.

Filmlerin mekanik özellikleri gerilme mukavemeti testleriyle belirlenen gerilme kuvvetleri ile açıklanır. Deneysel gerilme-gerinim eğrileri, filmin gerilme mukavemetini ve kopmada uzamasını hesaplamak için kullanılır. Bu özellikler polimerik zincir paketlemeye, zincir etkileşimlerine ve film kalınlığına bağlıdır. Bu özellikler ise ortamın bağıl neminden etkilenmektedir (Zavareze ve ark. (2012)). Son zamanlarda doğal ve bol bulunan nişastanın mekanik özelliklerini iyileştirmek için birçok çalışma mevcuttur. Kimyasal modifikasyon, plastikleştirici türü, kil eklenmesi ve son zamanlarda popüler olan PLA eklenerek nişastanın mekanik dayanımını artırılması gibi işlem başta gelmektedir.

Çapraz bağlama filmdeki nişasta moleküllerini birbirine bağlamaktadır, bu da nişastanın molekül ağırlığını artırılabilen ve ayrıca moleküller arasında moleküller arası etkileşimler sağlayarak çapraz bağlanmamış nişasta filmlerine kıyasla daha iyi gerilme mukavemetine yol açmaktadır. Literatürlerde bildirilen çapraz bağlanmış nişasta filmlerinin çoğu, çapraz bağlanmış nişastanın sentetik polimerlerle harmanlarından oluşmaktadır. Epiklorohidrin-çapraz bağlı nişasta ve polietilen (1:1) kullanılarak yapılan filmler, değişen miktarlarda epiklorohidrin (% 0.1-2) ile 12 ila 15 MPa arasında değiştiği, % 5'lik sitrik asit çapraz bağlı olduğunda 24 MPa mukavemete sahip olduğu görülmüştür (Reddy ve Yang 2010).

Başka bir çalışmada nişasta-poli(vinil)alkol (PVA) ile hazırlanmış filmlere % 0.5 – % 2.5 arasında çapraz bağlayıcı olarak borik asit eklenmiş, gerilme kuvvetinin 8.85 – 10.11 MPa arasında değiştiğini kopmada uzamanın ise %60 dan % 8'e azaldığı bildirilmiştir (Yin ve ark. 2015).

González ve Igarzabal (2013) tarafından izole edilmiş soya proteini (SPI) ile poli(laktik) asit PLA ile iki katlı biyobozunabilir filmler hazırlanmıştır. PLA eklenmesiyle mekanik dayanımının artarken kopmada uzaması azalmaktadır. Sanyang ve ark. (2016) şeker hurması nişastasının (SPS) ile PLA ile iki katlı biyofilmler

hazırlanmışlardır. SPS için gerilme kuvveti ve kopmada uzama sırasıyla 7.74 MPa ve %46.66 iken, farklı oranlarda PLA eklenmesiyle (% 20-50) gerilme kuvvetinin 10.74 MPa'dan 13.65 MPa arttığı kopmada uzamanın ise % 26.40'tan % 15.53'e doğru azaldığı bildirmişlerdir.

Çapraz bağlama ajanları ve plastikleştiriciler çoğu zaman gerilme özellikleri üzerinde ters etkilere sahiptir. Bunların sonucunda, genel olarak çekme dayanımı artmış ve çapraz bağlama maddesi yüzdesi arttıkça kopma gerilimi azalmıştır. Plastikleştiriciler arttırıldığında, genellikle sonuçlar zıt yönde olduğunu belirtmişlerdir (Ghanbarzadeh ve ark. 2011).

Çizelge 4.1. Filmlerin gerilme direnci (MPa) ve kopmada uzama değerleri (%)

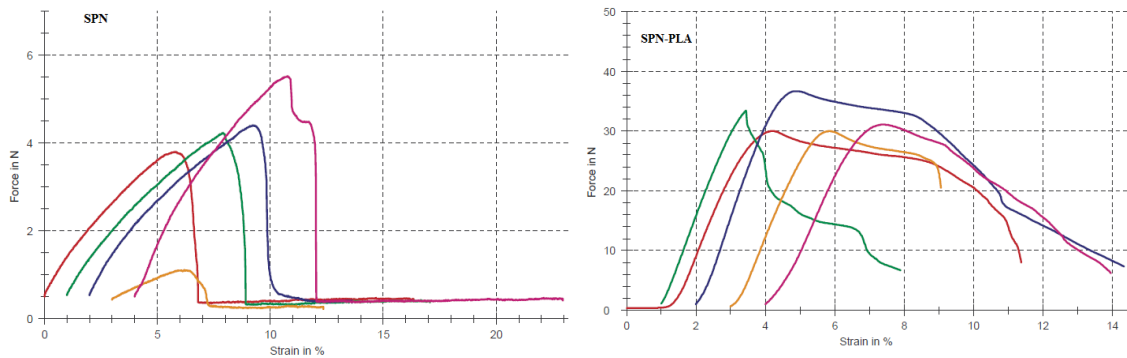
Filmler	Gerilme Direnci (MPa)	Kopmada Uzama (%)
SPN	1.017±0.35 ^a	-
SPN-MA	1.298±0.18 ^a	-
SPN-3APTMS	1.437±0.19 ^a	-
SPN-PLA	9.414±1.53 ^b	9.34±2.73 ^a
SPN-MA-PLA	10.662±2.24 ^b	10.14±2.53 ^a
SPN-3APTMS-PLA	10.918±1.30 ^b	21.94±9.48 ^b
PLA	19.314±1.49 ^c	5.26±1.60 ^a

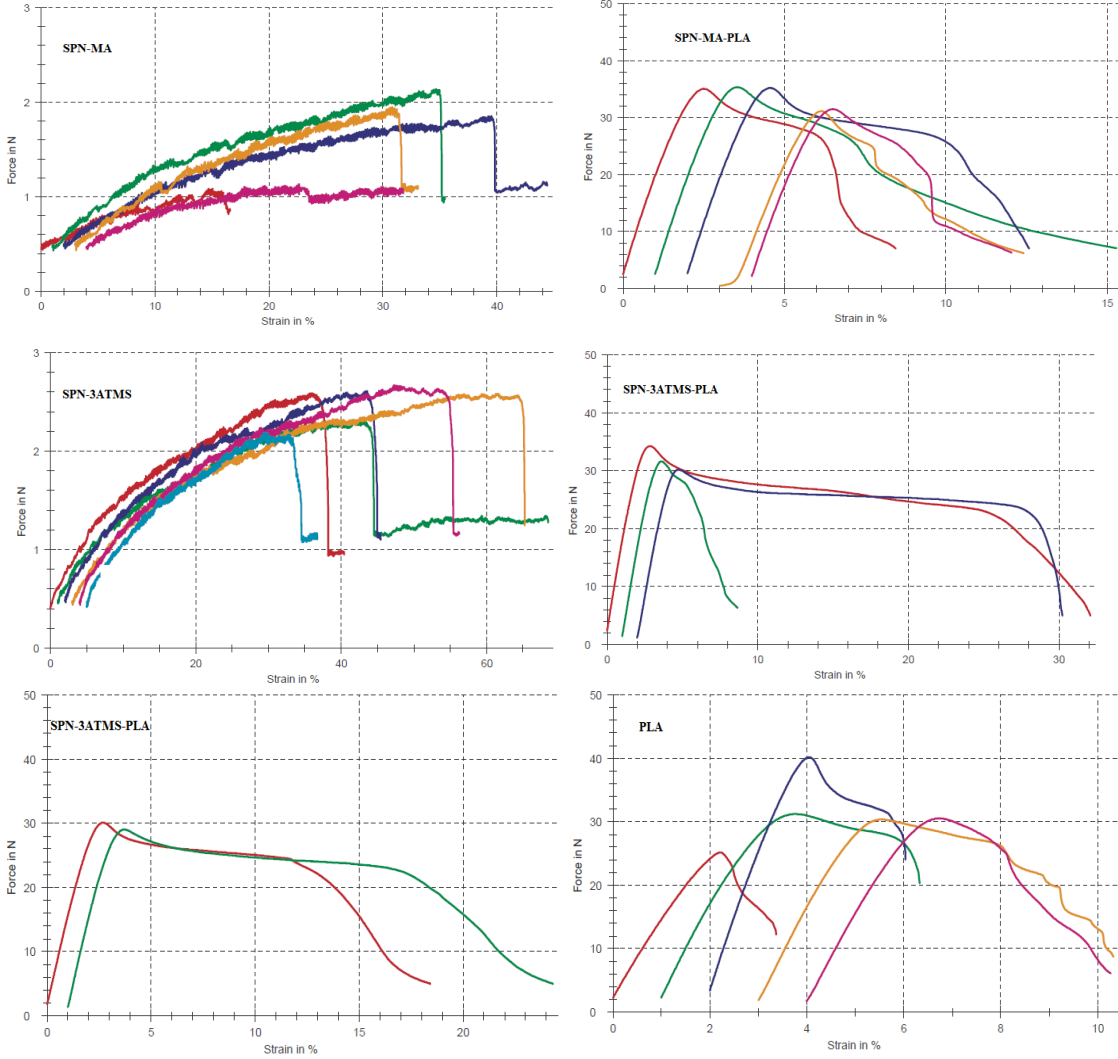
^{a-c}Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Mekanik dayanıklılık plastikleştirici içeriği, film kalınlığı, nem içeriği ve katkı maddelerine bağlıdır (Basiak ve ark. 2017). Öyleki nem içeriği yüksek olan filmlerin mekanik dayanımı daha azdır. Nem içeriği yüksek olan SPN filminin çapraz bağlanmasının nişasta hidroksil grupları ile etkileşmesi sonucu OH gruplarının azalması ile SPN-MA ve SPN-3APTMS filmlerinde mekanik gerilimin arttığı görülmektedir. SPN-MA'nın nem içeriği SPN-3ATPMS'ye göre daha fazla olduğundan dolayı gerilme kuvveti azalmıştır. Çizelge 4.1'de SPN filmlerinin mekanik gerilmesi 1.017±0.357 MPa'dır. Nişasta ile malonik asit ve 3-aminopropil trimetoksi silanol bileşikleri arasında çapraz bağlanmadan dolayı molekül ağırlığındaki artış ve bunun sonucu mekanik gerilmesi saf nişastaya göre arttı. SPN-MA ve SPN-3APTMS filmlerinde sırasıyla mekanik dayanımının % 27.6 ve % 41.3 oranında arttığını, kopmada uzama görülmediğinden filmlerin kırılğan bir yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.27.).

PLA kırılğan bir yapıya sahiptir. PLA-nişasta iki tabakalı filmler mekanik gerilme gücünü arttırarak iyi bir direnç sergilemektedir (Muller ve ark. 2017b). PLA filmlerinin mekanik direnci 19.314 ± 1.49 MPa'dır. PLA'nın hem saf nişasta hem de nişastaya çapraz bağlanmış filmlerdin dökme yöntemiyle, bunların iki tabakalı filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan PLA ve iki tabakalı filmlerde ise mekanik dayanımının SPN'ye kıyasla yaklaşık olarak 9.25-10.73 kat arasında artığı görülmüştür.

Kopmada uzama, film uzunluğunun başlangıç uzunluğundan kopma noktasına kadar uzayabilmesidir. Kopmada uzama, filmlerin esnekliğini ve gerilme yeteneğini belirlemeye yardımcı olur. Biyo-ambalajlama filmlerinde arzu edilen esnekliği, amaçlanan uygulamalarına ve daha sonra paketlenmiş gıdaların taşınmasına ve depolanmasına bağlıdır (Sanyang ve ark. 2015). Zavareze ve ark. (2012) kopma anındaki uzamayı, kopma noktasındaki gerilme-gerilim deneyinde numune uzunluğunun orijinal uzunluğundan artması şeklinde tanımlamaktadır. Film uzamasında gözlenen artış, plastikleştiricilerin nişastadaki amiloz, amilopektin ve amiloz-amilopektin arasındaki moleküler bağları azaltması ve böylece bunları plastikleştirici ve nişasta molekülleri arasında oluşturulan hidrojen bağları ile ikame etmesidir. Bu tür bozulma ve nişasta moleküler zincirlerinin yeniden yapılandırılması, sertliği azaltmakta ve daha fazla zincir hareketliliğine izin vererek filmlerin esnekliğini arttırmaktadır (Sanyang ve ark. 2015). Aynı şekilde, Zavareze ve ark. (2012) polimerik malzemelerin kopmada uzama yüzdesinin, moleküler zincirlerinin hareketliliğine bağlı olduğunu bildirdi. İki tabakalı filmlerde % kopmada uzama değerlerinin %9.34, %10.14 ve %21.94 arasında değiştiği görülmektedir. şekil 4.27.'de filmlere ait gerilim-gerinim grafiği verilmiştir.





Şekil 4.27. Filmlere ait gerilim-gerinim eğrileri

4.7. Su alma ve Nem İçeriği

Niçasta yüksek hidrofilik doğasından dolayı yüksek su alma kapasitesine sahiptir. Çapraz bağlanma ile moleküler arası hidrojen bağı sonucunda niçastadaki OH gruplarının azalmasıyla su alma kapasitesi ve nem içeriği düşmektedir. Suyu karşı direnci artmaktadır. SPN için su alma ve nem içeriği sırasıyla %117.43 ve %22.22 iken, malonik asit ile modifiye edilmiş çapraz bağlı filmlerde bu değerlerde yaklaşık olarak %23 ve %5 oranında azalmalar meydana gelmiştir. 3-Aminopropil trimetoksi silan ile modifiye olan filmlerde ise bu değerler yaklaşık olarak %51 ve %36 oranında azalmıştır.

PLA hidrofobik özelliğinden dolayı iki tabakalı filmlerin hazırlanmasında su alma özelliği ve nem içeriği azalmıştır. SPN filmlerine kıyasla iki tabakalı (SPN-PLA,

SPN-MA-PLA, SPN-3APTMS-PLA) filmler için su alma değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %48, %82 ve %83 oranında azaldığı, nem içeriği değerlerinin ise sırasıyla %57, %82 ve %60 oranında azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.2. Çapraz bağlı ve iki tabakalı filmlere ait su alma ve nem içeriği değerleri

Filmler	Su alma (%)	Nem içeriği (%)
SPN	117.43±2.57 ^d	22.22±3.45 ^d
SPN-MA	90.82±5.01 ^d	21.25±0.84 ^d
SPN-3APTMS	58.03±0.64 ^c	14.25±1.09 ^c
SPN-PLA	61.30±5.57 ^c	9.51±0.89 ^b
SPN-MA-PLA	21.76±2.97 ^b	2.72±0.34 ^a
SPN-3APTMS-PLA	20.56±0.79 ^b	8.91±0.46 ^b
PLA	0.45±0.14 ^a	0.48±0.07 ^a

^{a-d}Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

4.8. Çözünürlük

Su direnci, su aktivitesinin yüksek olduğu gıda koruma uygulamaları veya kaplanmış gıdanın işlenmesi sırasında (örneğin taze veya donmuş ürünlerin dökülmesini önlemek için) filmin suyla temasında biyolojik olarak parçalanabilen veya yenilebilir filmlerin önemli bir özelliğidir. Genel olarak, daha yüksek çözünürlük, daha düşük su direncini demektir. Bununla birlikte filmlerin yüksek çözünürlüğü ambalaj sargısı malzemesi olarak kullanıldığında filmlerin biyobozunurluğunu belirleyen önemli bir faktör olabilmektedir (Bourtoom ve Chinnan 2008).

Suda çözünürlük, malzemelerin potansiyel uygulamalarında gıda muhafazasına yönlendiren bir özelliktir. Suda çözünürlüğü düşük filmler gıda maddelerinin korunması için gereklidir (González ve Igarzabal 2013).

Nişasta hidrofil yapısından dolayı yüksek su çözünürlüğünden etkilenebilmektedir. Bunun için nişastaya kimyasal modifikasyon işlemi (esterifikasyon, eterifikasyon) yapılmaktadır. Özellikle çapraz bağlama nişasta modifikasyonlarından en önemlisidir. Burada nişastaya çapraz bağlayarak su içerisindeki çözünürlüğünü azaltıp gıda ambalaj malzemesi için uygun hale getirmektedir.

Çizelge 4.3.'te SPN filmleri yapısında çok fazla hidroksil grupları içerdiği için su içerisindeki çözünürlüğü daha fazladır. Ancak çapraz bağlı olan SPN-MA filmlerinde çözünürlüğün yaklaşık olarak %77, SPN-3APTMS filmlerinde ise %76 oranında

azalmalarının meydana geldiği görülmektedir. Görüldüğü gibi çapraz bağlanma sonucunda nişasta hidroksil gruplarındaki hidroksil grupların azalarak, çözünürlüğünde düştüğü görülmektedir.

Bir diğer modifiye yöntemi ise PLA ile yapılan iki tabakalı filmlerin hazırlanarak çözünürlüğün azalmasıdır. Bu nedenle, PLA gibi bir hidrofobik yapıdaki maddenin SPN ve SPN-MA ve SPN-3APTMS ile birleştirilmesinin bu sınırlamanın üstesinden gelmesi beklenmektedir. PLA katmanının dahil edilmesinin, gıda ürünlerinin raf ömrünü arttırmak için gıda paketlenme malzemelerinin uygun bir özelliği olan filmlerin su geçirmezlik özelliklerini arttırdığı sonucuna varılabilmektedir (Sanyang ve ark. 2016). Çizelge 4.3.'te iki tabakalı SPN-PLA, SPN-MA-PLA, SPN-3APTMS-PLA filmlerine ait çözünürlük değerleri görülmektedir. SPN filmi için çözünürlük değeri %27.08 iken iki tabakalı filmler için (SPN-PLA, SPN-MA-PLA, SPN-3APTMS-PLA) ise bu değerlerin sırasıyla %63, %87 ve %81 oranında azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. Çapraz bağlı ve iki tabakalı filmlere ait % çözünürlük değerleri

Filmler	Çözünürlük (%)
SPN	27.08±1.08 ^d
SPN-MA	6.48±1.13 ^b
SPN-3APTMS	6.67±0.99 ^{b,c}
SPN-PLA	10.23±0.97 ^c
SPN-MA-PLA	3.66±0.33 ^{a,b}
SPN-3APTMS-PLA	5.06±0.83 ^b
PLA	0.15±0.06 ^a

^{a-d}Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

4.9. Filmlerin Optik Özellikleri

Polimerler içlerinden geçen ışığın bir kısmını absorplarlar. Absorlanan ışık polimerin ısınmasına ve daha sonra bozunmasına neden olabilir. Bozunma sonucunda polimer zincirlerindeki kimyasal bağlar kırılır ve çoğu polimerin şeffaflığı azalarak rengi değişmektedir (Saçak 2017).

Şeffaflık ve opaklık, maddelerin ışık geçirgenlik özelliği bakımından iki uç davranıştır. Şeffaf maddelerin bir tarafından bakıldığında diğer tarafında bulunan cisimler ayrıntılı bir şekilde görülürken opak maddelerde ise diğer tarafındaki cisimleri göstermezler. Yarı-şeffaf filmde, bazı polimer filmlerin diğer tarafındaki cisimler görülebilir, ancak ayrıntıları seçilemeyebilir. Yarı-opak ise ışığın filmin diğer tarafına

geçtiği anlaşılmalı birlikte diğer taraftaki cisim tam görülemez. Polimerlerin opak yada şeffaf olmaları bileşimindeki kristal oranlarına bağlıdır. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) kristal bölge az olduğu için şeffaftır, fakat yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ışığı kısmen yansıttığı için yarı-şeffaftır. Genel olarak amorf yapıdaki polimerler (polistiren, selüloz asetat, polikarbonat, poli metilmetakrilat) şeffaf iken, polipropilen, poli (etilentereftalat), naylon 6 gibi polimerler ise yarı-şeffaftır (Saçak 2017).

İstenmeyen tatlara ve potansiyel toksik reaksiyon ürünlerine yol açacak olan lipit oksidasyonunu önlemek için, gıda endüstrisinde birçok yöntem geliştirilmiştir. UV ışığının 200-280 nm aralığındaki gıda sistemlerindeki yaygın oksidasyon başlatıcılarından biri olduğu iyi bilinmektedir. Lipit oksidasyonunu engellemek için yenilebilir filmlerin UV ışığına karşı bariyer özelliklerinin geliştirilmesi büyük ilgi görmüştür (Ge ve ark. 2015).

Filmlerin saydamlığını değerlendirmek için filmlerde opaklık değerleri kullanılmaktadır. Opaklık bir cismin ışığın ne kadarını absorplayabildiğinin bir ölçüsüdür.

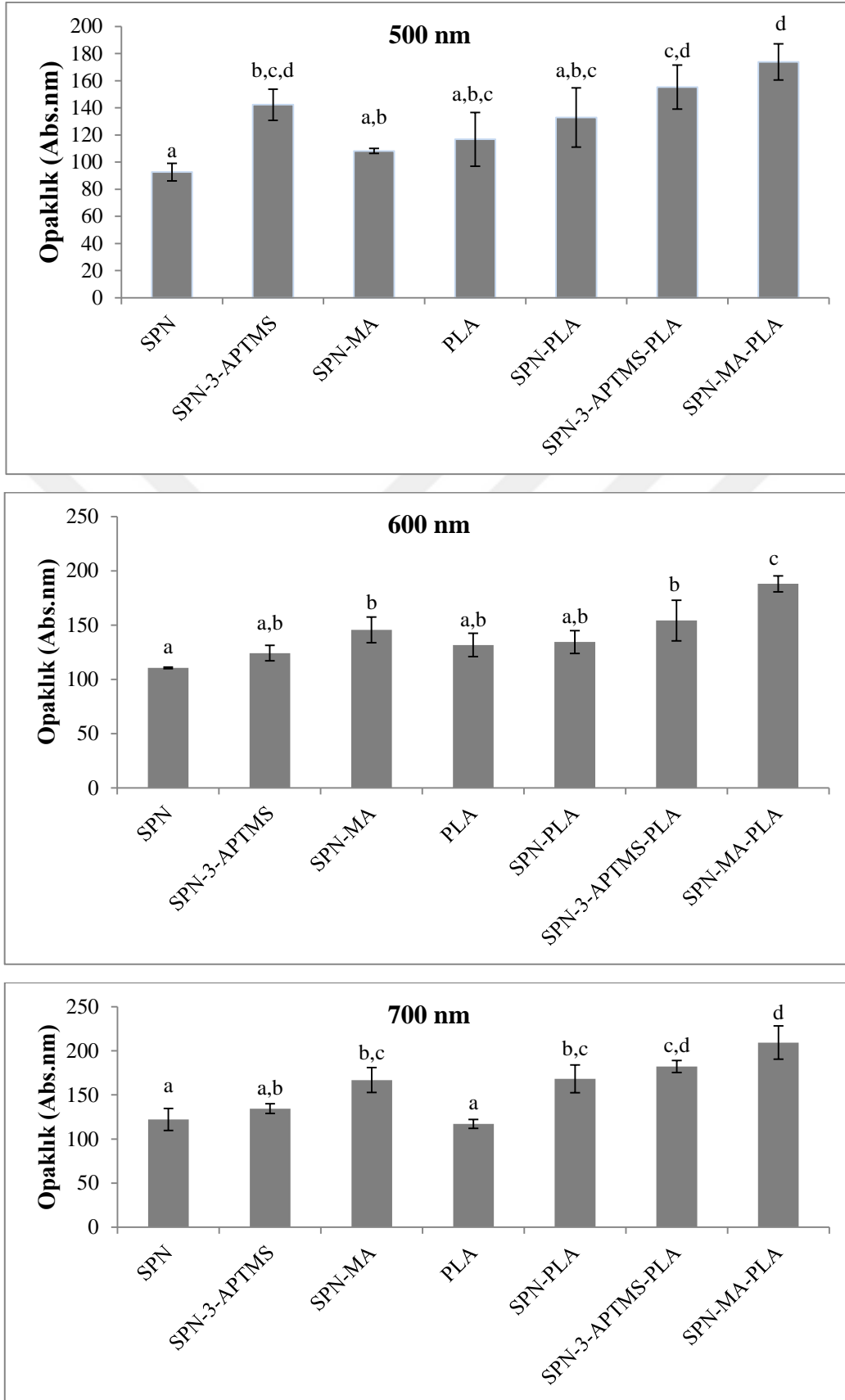
Filmlerin opaklık özelliği, UV-görünür spektrofotometresi ile farklı dalga boylarında absorbe ettiği ışık miktarları esas alınarak yapılmıştır. Buna göre 500 nm, 600 nm ve 700 nm'deki absorbanlar ölçülmüştür (Çizelge 4.4.).

Şekil 4.28. incelendiğinde, farklı dalga boylarında SPN'nin diğerlerine göre daha şeffaf olduğu görülmektedir. Nişasta molekülleri ile çapraz bağlanma sonucu SPN-MA ve SPN-3-APTMS filmlerinde absorbe edilen ışığın arttığı yani SPN'ye göre daha opak olduğu görülmektedir. İki tabakalı PLA filmlerde ise opaklığın arttığı gözükmemektedir.

Çizelge 4.4. Farklı dalga boylarındaki absorban değerleri

Filmler	500 nm (Absorbans)	600 nm (Absorbans)	700 nm (Absorbans)
SPN	0,185±0,013 ^a	0,184±0,001 ^a	0,174±0,017 ^a
SPN-MA	0,217±0,003 ^{a,b}	0,242±0,019 ^b	0,238±0,020 ^{b,c}
SPN-3APTMS	0,284±0,022 ^{b,c,d}	0,207±0,011 ^{a,b}	0,192±0,007 ^{a,b}
SPN-PLA	0,265±0,043 ^{a,b,c}	0,224±0,017 ^{a,b}	0,240±0,022 ^{b,c}
SPN-MA-PLA	0,347±0,026 ^d	0,313±0,012 ^c	0,299±0,026 ^d
SPN-3APTMS-PLA	0,310±0,032 ^{c,d}	0,257±0,031 ^b	0,260±0,009 ^{c,d}
PLA	0,233±0,039 ^{a,b,c}	0,219±0,017 ^{a,b}	0,167±0,007 ^a

^{a-d}Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)



Şekil 4.28. Farklı dalga boylarında filmlere ait opaklık değerleri

4.10. Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği (SBG)

Gıda ambalaj maddelerinde su buharı geçirgenliği önemli parametredir. Gıda paketlenme filmlerinin, yiyecek ve çevresindeki atmosfer arasındaki nem transferini sınırlamak için sıklıkla gerekli olduğu göz önüne alındığında, su buharı geçirgenliği mümkün olduğunca düşük olmalıdır (Seligra ve ark. 2016).

Ochoa-Yepes ve ark. (2018) tarafından, lif açısından zengin mercimek ununu farklı oranlarda (%0, %0.5 ve %1) nişasta ile gliserol kompozitleri yapılmıştır. Termoplastik nişastanın SGB 2.81 ± 0.05 gmsPa⁻¹ iken, mercimek ununun % 0.5 katılmasıyla SBG'nin 1.87 ± 0.05 gmsPa⁻¹, % 1 katılmasıyla 1.61 ± 0.05 gmsPa⁻¹ olarak değiştiğini göstermiştir. SBG'nin azalması, bu filmlerin gıda kaplamaları ve ambalajlama olarak kullanılmasında öneme sahiptir. Çünkü yüksek bariyer, ürün ve çevre arasındaki su buharı transferini azaltabilmektedir.

SBG, filmler arasında uygulanan su buharı basınç gradyanından bağımsız olduğu varsayılan bir orantı sabitidir. Bununla birlikte, protein filmler gibi hidrofilik maddeler, film yapısındaki geçirgen su moleküllerinin kutupsal gruplarla etkileşimi nedeniyle bu ideal davranıştan sapmaktadır. Biyobozunur veya yenilebilir bir filmin ana işlevi çoğu zaman gıda ve çevre atmosfer arasında veya heterojen bir gıda ürününün iki bileşeni arasında nem transferini engellemek olduğundan, SBG mümkün olduğu kadar düşük olmalıdır. Pirinç nişastası ile çitosan farklı oranlarda (2:1, 1.5:1, 1:1, and 0.5:1) filmler hazırlanmıştır. Çitosan içeriğinin (2:1 'den 0.5:1'e) artmasıyla 4.11 g mm/m² day kPa 'den 7.80 g mm/m² day kPa'a su buharı geçirgenliği arttı. Bu artışın çitosandaki yüksek hidrofilik olan NH₃⁺ gruplarından kaynaklandığı görülmektedir (Bourtoom ve Chinnan 2008).

Çapraz bağlandıktan sonra daha sıkı bir yapının oluşması, nişastanın şişmesini önler ve ayrıca moleküllerin hareketini sınırlayarak SBG'nin azalmasına neden olur. Mısır nişastası çapraz bağlayıcı olarak kullanılan sitrik asit ile modifiye edildikten sonra, çapraz bağlı olmayan mısır nişastasına göre kıyaslandığında SBG'nin azaldığını ve sırasıyla kontrol için 33 ± 0.5 g h⁻¹ m⁻² çapraz bağlı filmlerde ise 31 ± 0.8 g h⁻¹ m⁻² olduğunu göstermiştir (Reddy ve Yang 2010).

SBG testinde filmler 0.000118 m² alana maruz bırakılarak işlemler yapılmıştır. Bütün filmlerde doğrusal regresyon sonucunda korelasyon katsayısı R² değeri 0.9908-

0.9973 arasında değişen değerler bulunmuştur (Şekil 4.29). Desikatör içerisinde 25 °C’de distile su ile doymuş suyun buhar basıncı 3169 Pa, film arasında kalan % 0 bağıl nemdeki buhar basıncı 0 Pa’dır (Ge ve ark. 2015).

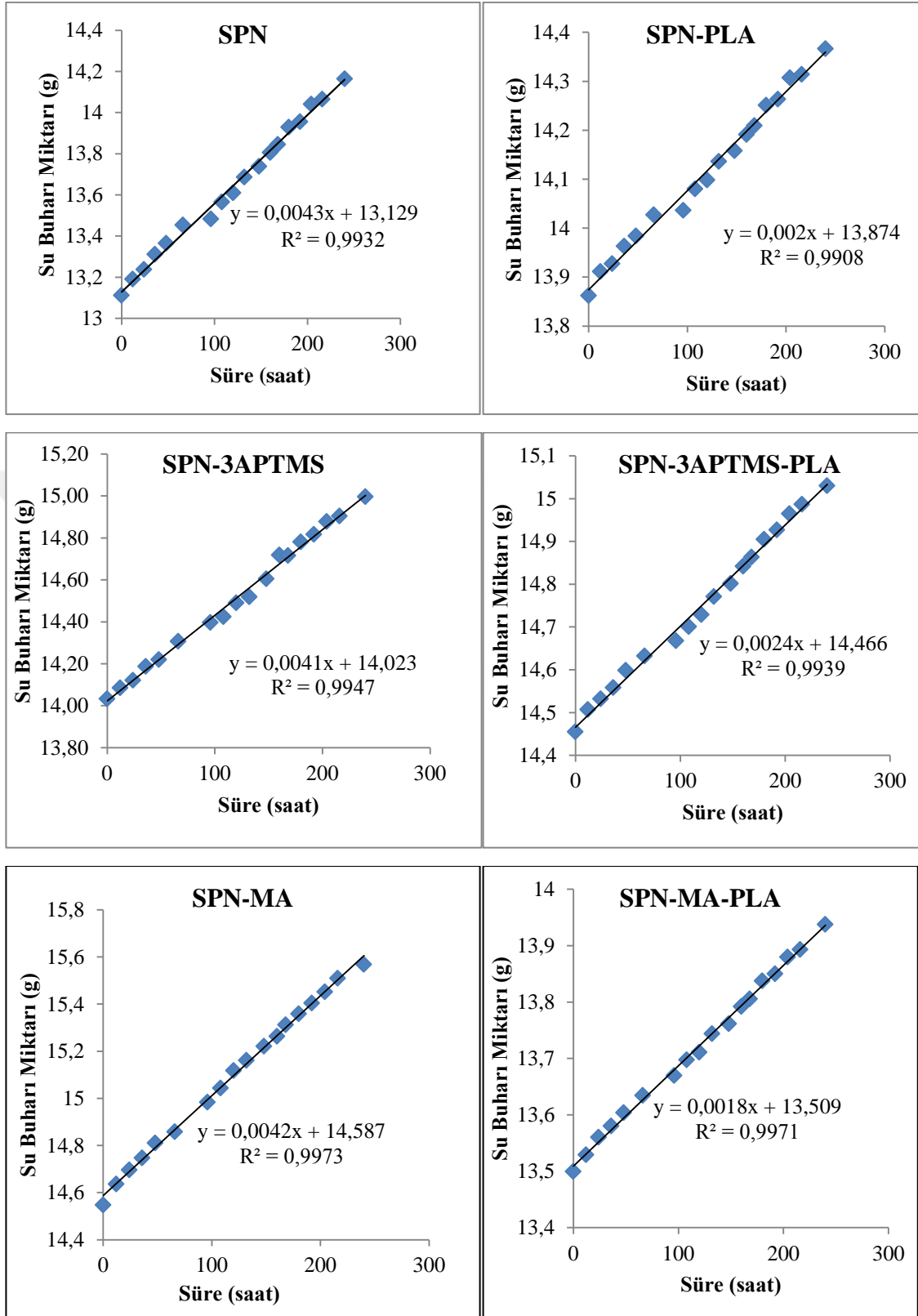
Çizelge 4.5’te filmlerin SBG değerleri verilmiştir. Buradan nişasta nem bariyeri çok düşük olması ve hidrofilik karakteri sebebiyle SPN’ye ait SBG değeri $31.69 \pm 0.43 \times 10^{-7}$ iken, çapraz bağlı filmlerde SPN-MA için $27.8 \pm 2.68 \times 10^{-7}$ ve %12.3’lük bir azalmanın meydana geldiği, SPN-3APTMS için ise $28.96 \pm 0.44 \times 10^{-7}$ olduğu ve %8.7’lik SBG’nin azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın nişasta hidroksil (OH) gruplarına çapraz bağlanma sonucunda, polimer zincirleri arasındaki boşlukların azalarak sıkı bir yapının oluşmasına ve polimerlerin hareketini sınırlayarak SBG’nin düşmesine neden olmuştur (İsmail ve Zaaba 2012). Çapraz bağlı olan SPN-3APTMS’nin SPN-MA’ya göre SBG’nin yüksek olması silan moleküllerindeki hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır.

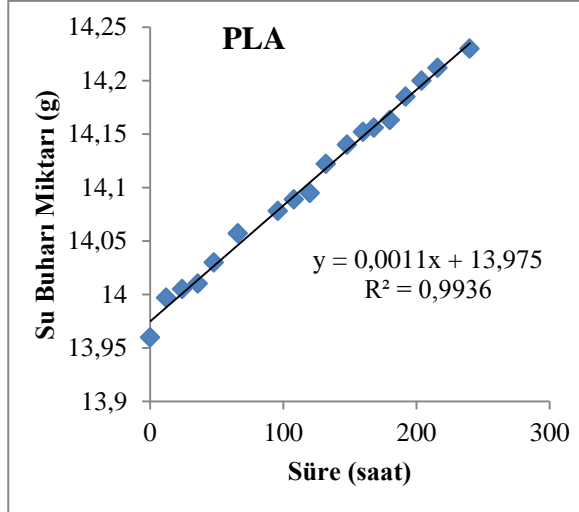
İki tabakalı filmlerde ise PLA hidrofob yapısından dolayı iyi bir su buharı geçirgenliğinden dolayı (Sanyang ve ark. 2016) SBG’nin SPN ve çapraz bağlı olanlar ile kıyasla yaklaşık olarak %61.7-%50.8 arasında SBG’nin azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.5. Filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri

Filmler	Su Buharı Geçirgenliği $\times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$
SPN	31.69 ± 0.43^e
SPN-MA	27.8 ± 2.68^d
SPN-3APTMS	$28.96 \pm 0.44^{d,e}$
SPN-PLA	15.1 ± 2.0^c
SPN-MA-PLA	10.66 ± 0.56^b
SPN-3APTMS-PLA	$14.26 \pm 0.37^{b,c}$
PLA	4.14 ± 0.23^a

^{a-d}Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)





Şekil 4.29. Su buharı geçirgenliğinde oluşturulan kalibrasyon eğrileri

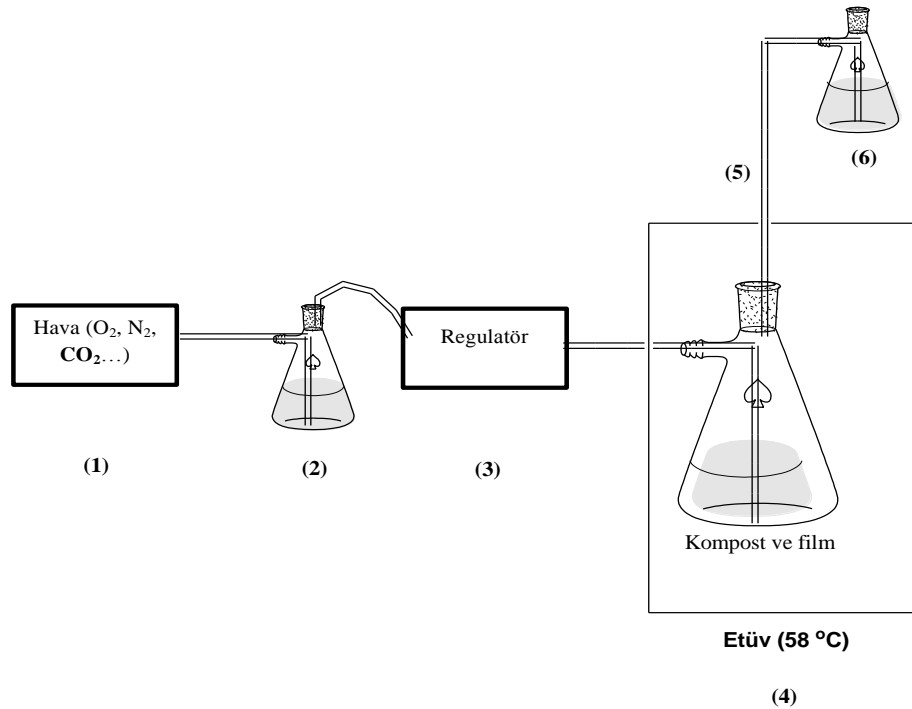
4.11.Filmlerin Biyobozunma Çalışmaları

Şu anda dünyamız atık akışındaki artış, enerji tükenmesi ve iklim değişikliği gibi birçok zorlukla karşı karşıyadır (Leejarkpai ve ark. 2011). Dünyada petrol bazlı çok çeşitli sentetik polimerler üretilir ve bu polimerlerin çoğu ekosisteme endüstriyel atık olarak eklenmektedir. Plastikler mikrobiyal saldırılara karşı dirençlidir, çünkü doğada var olan mikroorganizmaların kısa sürede sentetik polimerleri parçalayabilecek yeni enzimatik yapılar bulunmamaktadır. Petrol kaynakları yerine biyolojik, yani yenilenebilir polimerler geliştirilerek bu durum hafifletilebilir. Bu nedenle hem ekonomik olarak hem de atık yönetimi ve karbon emisyonu açısından yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyobozunur polimerlerin üretimi ve kullanımına ilgi artmaktadır. Biyobozunurluk, çeşitli mikroorganizma türlerinin etkisi altında kimyasal ve morfolojik yapısını değiştirme özelliğine sahip bir malzemenin (polimerik dahil) özelliğidir (Tănase ve ark. 2016).

Nişasta ve polilaktik asit doğal ve biyobozunur polimerlere örnektir. Ancak nişasta hidrofilik doğasından dolayı yüksek nem ortamlarında kullanımını kısıtlamaktadır. Nişasta modifiye edilerek ambalaj malzemeleri için kullanımında avantaj sağlamaktadır. Biyobozunma deneyimizde nişasta hem çapraz bağlayıcılarla modifiye edilerek hem de hidrofob yapıdaki PLA ile modifiye edilerek kompost ortamında %biyobozunması hesaplanmıştır.

Kompost, katı atıkların içindeki organik kısımları biyokimyasal süreçten geçirildikten sonra mineralize olmuş, stabilize olmuş ve humus yapısındaki maddeye dönüştürülmüş haline denilmektedir. Kompostlama işlemi ise mikroorganizmaların ortamın oksijenini kullanarak atık içerisindeki organik maddeleri biyokimyasal olarak ayrışması olayıdır.

Biyobozunma deneyi, kontrollü kompost ortamında ISO-14855 standardına göre 46 gün sonunda açığa çıkan karbondioksit miktarı belirlenerek %biyobozunma hesabı yapılmıştır. Kompost düzeneği Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Bu düzenekte, (1) ile belirtilen kısımda ortamın havası alınarak (2) numaralı bölümde bulunan NaOH çözeltisine bırakılır. NaOH iyi bir CO₂ (karbondioksit) tutucu olduğundan dolayı (3) numaralı regülatör kısma karbondioksit içermeyen havayı gönderir. (3) Regülatör yardımıyla hava akışı 10-40 ml/dak. olacak şekilde (4) nolu düzeneğe (Etüv içerisinde 58 °C'ye ayarlanmış kompost ve film içeren) hava akışı sağlanmıştır. Etüv içerisinde mikroorganizmalar enzim salgılayarak film üzerinde biyolojik bozunma gerçekleşmiştir. Biyobozunma sonucunda açığa çıkan CO₂ (5), (6) numaralı içinde NaOH içeren düzeneğe aktarımı sağlanmıştır. Burada Eşitlik 1-2 reaksiyonları gerçekleşerek, her iki günde bir fenolftalein ve metiloranj indikatörü eşliğinde titrasyon işlemi yapıldı. 46 günlük deney sonucunda %biyobozunma hesaplandı.



Şekil 4.30. Biyobozunma düzeneği

ISO 14855 standartına göre, Şekil 4.31’de kör numune için yani film içermeyen kompostta açığa çıkan CO₂ miktarı verilmiştir. Film ve kompost (kör) içeren numunelerden açığa çıkan CO₂ miktarından film içermeyen kör numunede açığa çıkan CO₂ arasındaki fark filmlerin açığa çıkardığı CO₂ miktarları hesaplanmıştır. Şekil 4.32.-4.33. tek tabakalı ve iki tabakalı filmlere ait % biyobozunma verilmiştir.

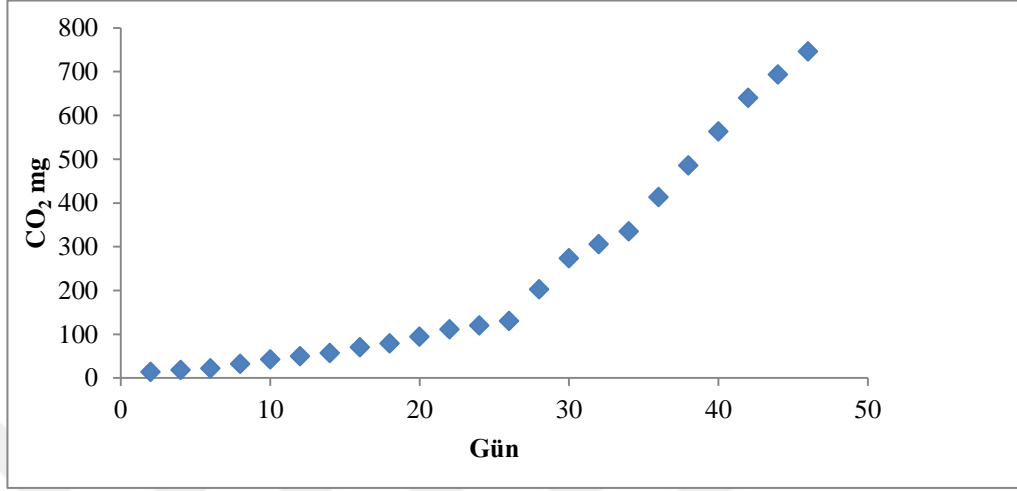
Şekil 4.32.’de SPN’ye ait filmlerde %9.30 bozunma meydana gelmişken, çapraz bağlı olan SPN-3APTMS ve SPN-MA filmlerinde sırasıyla %5.45 ve %3.70 olarak bozunmaya uğramışlardır. SPN-3APTMS filminde ilk 18. güne kadar bozunma devam ederken, 18-24. günler arasında bozunmanın stabil olarak kaldığı, 24-36. günler arası tekrar artmaya başladığı 36-46. gün arasında yavaş bir şekilde bozunduğu görülmektedir. SPN-MA filmleri için ise, 0-14. günler arası bozunmanın arttığı, 14-26. günler arasında ise bozunmanın stabil olarak devam ettiği, 28-38. günler arası arttığı ve sonra yavaş bozunma meydana geldiği görülmektedir.

Du ve ark. (2008), Termoplastik nişastanın (TPS) biyobozunmasının çapraz bağlanmış olan termoplastik dialdehit nişasta (TPDAS)’ya göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. TPDAS biyobozunma hızının düşük olmasının sebebi oksidasyon sonucunda çapraz bağlanan DAS’ın molekül arası ve molekül içi çapraz bağlanmadan kaynaklı olabileceğini rapor ettiler. DAS’ın molekül içi bağlanması sonucunda polimerin daha hidrofobik olmasına sebep olmakta ve bu da mikroorganizmaların nişasta molekülüne duyarlılığını azaltmaktadır.

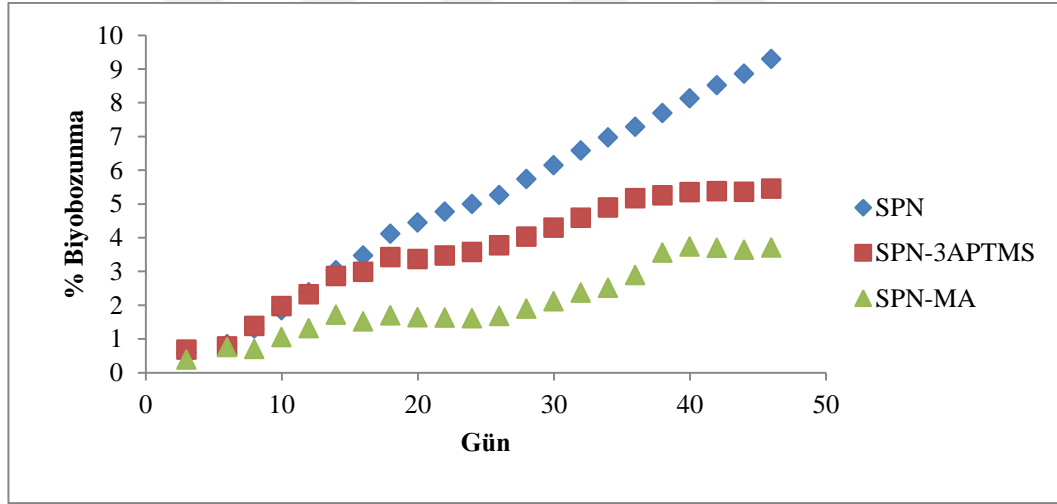
SPN filmleri hidrofil yapıda olduğundan su bariyeri çok düşüktür. Mikroorganizmalar film üzerinde saldırı sonucu enzim salgılayarak besin olarak yerler. Modifiye edilmeyen SPN filmlerindeki bozunma yüksek olurken, molekül içi ve molekül arası çapraz bağlanma sonucu oluşan filmlerde, mikroorganizmaların saldırı alanı kısıtlı olduğundan bozunma hızı da daha az olmaktadır.

Şekil 4.33.’te iki tabakalı filmlere ait %biyobozunmaları verilmiştir. SPN-PLA, SPN-3APTMS ve SPN-MA filmlerinin bozunma yüzdesi sırasıyla %6,91, %5.05 ve %3.48 olarak gerçekleşmiştir. SPN-PLA filminde 0-14. günler arasında doğrusal şekilde bozunma meydana geldiği, 14-20. gün arasında bozunmanın stabil olduğu ve 20. günden sonra bozunmanın artarak devam ettiği görülmektedir. SPN-3APTMS-PLA ve SPN-MA-PLA filmlerinde ise 0-16. günler arası doğrusal bir şekilde bozunma meydana geldiği, 16-22. gün arası bozunmanın yavaşladığı, 22. günden sonra ise yavaş bir

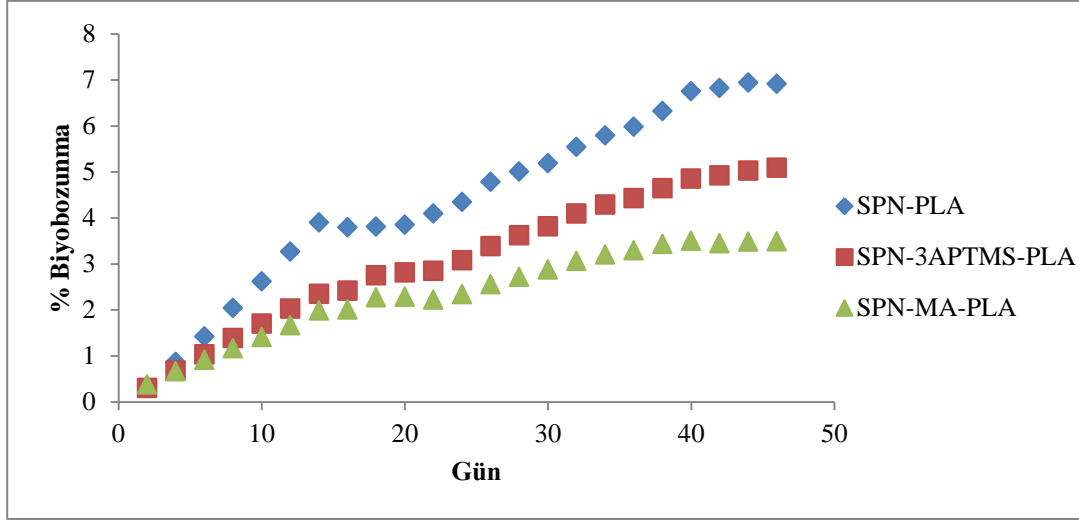
şekilde artarak bozunmaya uğradığı görülmektedir. İki tabakalı filmlerde tek tabakalı filmlere göre daha düşük %biyobozunmaya uğramasının sebebi hidrofob yapıdaki PLA'nın daha yavaş bozunmaya uğramasıdır.



Şekil 4.31. Kör numune için açığa çıkan CO₂ mg miktarı (film içermeyen)



Şekil 4.32. Tek tabakalı filmler için %biyobozunma grafiği



Şekil 4.33. İki tabakalı filmler için %biyobozunma grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, çapraz bağlı film ve bu çapraz bağlı filmlerin PLA ile iki tabakalı biyofilmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin ISO-14855 standartına göre kontrollü kompost ortamında biyobozunumu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, gıda endüstrisinde kullanılan patates, sulu ortamda soyma, yıkama ve dilimleme suyundan ayrılan nişasta, belli oranda NaOH ile alkalize edilip daha sonra H₂O₂ ile ağartıldıktan sonra HCl ile nötralize edilip farklı mesh numarasına sahip eleklerden (180, 125, 100, 75 ve 25 µm) geçirildikten sonra 25 ile 75 mikron üstünde kalan nişasta bol su ile yıkandı ve 60 °C’de kurutuldu ve SPN elde edildi.

Toz halde, FTIR spektrumuna göre patatesin soyma, dilimleme ve parçalama sonucu yıkama suyuna geçen proteinden kaynaklı 1724.05 cm⁻¹ C=O (karbonil) piki, 3452.92 cm⁻¹ NH₂ gerilmesi gerilmesidir. Saflaştırma sonucunda karbonil ve amin piklerinin kaybolduğu görülmektedir. 1713 cm⁻¹ çıkan pik malonil asitteki karbonilden (C=O)’den kaynaklanmaktadır. 1563.99 cm⁻¹ 3-APTMS yapısındaki N-H eğilme pikidir. Bağlanma sonucunda hidroksil (OH) piklerinde azaldığını 1145 cm⁻¹ ve 853 cm⁻¹ Si-O-Si ile Si-C pikleri ile nişasta piklerinin, 1145-1050 cm⁻¹ arasında Si-O-CH₂ ile nişasta yapısındaki C-O-C piklerinin örtüştüğü ve pik şiddetleri azaldığı görülmektedir.

Toz numunelerin karakterizasyon işleminde bir diğeride ¹³C ve ¹H NMR spektrumudur. SPN’ye ait ¹³C spektrumunda 99.61 ppm C-1, 71.17 ppm C-2, 73.33 ppm C-3, 76.93 ppm C-4, 69.32 ppm C-5 ve 60.43 ppm C-6 aittir. 3.58-5.34 ppm arasındaki spektrum ise patates nişastasına ait spektrumdur. 172.03 ppm karbonil (C=O) grubu yani malonik asitten ileri gelmektedir. 3.42 ppm de proton spektrumunda malonik asit teki -CH₂’den kaynaklanmaktadır. ¹³C spektrumunda SPN-3-APTMS için ise 57.41-10.12 ppm arasında olduğu, ¹H spektrumunda ise 0.56-2.84 arasında 3-APTMS’den kaynaklı -CH₂ gruplarının protonlarından olduğu görülmektedir.

Toz numunelerin XRD difraktogramında ise patates nişastasının difraktogramında görülen zirvelerin yapısı, B tipi kristal yapının karakteristiğidir. SPN-MA difraktogramında, çapraz bağlanma sonucunda 17.46° pik şiddetindeki azalma, 19.56, 22.34 ve 23.84°’deki piklerin kaybolduğu görülmektedir. SPN-3-APTMS’ye ait XRD difraktogramında, SPN’ye ait 5.52°, 14.64° omuz şeklindeki piklerin ve 22.34°, 23.84°’deki piklerin kaybolduğu görülmektedir. Pik şiddetlerindeki azalma ve nişastaya

ait piklerin kaybolması, 3-APTMS (silanol) hidroksil gruplarının nişasta ile çapraz bağlanması söz konusudur.

Elde edilen SPN ile malonik asit (SPN-MA) ve 3-(Aminopropil) trimetoksi silan (SPN-3APTMS) ile plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak çapraz bağlı filmler elde edilmiştir. Bu filmlerin FTIR spektrumu incelendiğinde, SPN-MA için 1713 cm^{-1} civarında karbonil pikinin çıktığı, SPN-3-APTMS için ise 1567 cm^{-1} civarındaki piklerin çıktığı, çapraz bağlanma sonucunda $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ civarındaki hidroksil (OH) pik şiddetinde azalma olduğu, $1150\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ ve $1000\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ arasındaki sırasıyla nişasta halkasındaki C-O ve C-O-C gerilmesinde azalmalar meydana geldi.

Filmlerin XRD difraktogramları incelendiğinde SPN'ye ait 15.36° omuz şeklinde pik, 17.34° , 19.84° , 22.34° , 24.04° , pikler ve 26.38° , 30.08° , 31.4° ve 34.48° küçük pikler görülmektedir. Çapraz bağlanma sonucunda pik şiddetlerindeki azalma yada kaybolma nişasta OH grupları arasında bağlanma olduğunu göstermektedir. İki tabakalı PLA filmlerinde ise çapraz bağlı XRD difraktogramları ile hemen hemen aynı olduğu görüldü.

Filmlerin TGA termogramlarına bakıldığında, çapraz bağlı ve iki tabakalı filmlerde termal kararlılığın SPN'ye göre artış olduğu görüldü.

Mekanik dayanıklılık plastikleştirici içeriği, film kalınlığı, nem içeriği ve katkı maddelerine bağlıdır. Öyleki nem içeriği yüksek olan filmlerin mekanik dayanımı daha azdır. Film örneklerinin mekanik test SPN filmine ait gerilme direncinin 1.017 MPa , çapraz bağlı filmlerde gerilmenin arttığı bu değer SPN-MA ve SPN-3APTMS filmlerinde sırasıyla 1.298 ve 1.437 MPa olduğu görülmektedir. İki tabakalı filmlerde ise $9.414 - 10.918\text{ MPa}$, % kopmada uzaman değerleri ise % $9.34 - 21.94$ arasında değiştiği görülmektedir. Kopmada uzama, filmlerin esnekliğini ve gerilme yeteneğini belirlemeye yardımcı olmaktadır. Çapraz bağlı olan iki tabakalı filmlerde gerilme direnci daha yüksek olduğundan dolayı % kopmada uzama değeri SPN-PLA filmlerine kıyasla daha fazla olduğu görüldü.

Filmlerin su alma (şişme) ve nem içeriği özelliği SPN hidrofilik yapıda olduğundan nem içeriği ve su alma kapasitesi yüksek değerdedir. Çapraz bağlanma ile moleküler arası hidrojen bağı sonucunda SPN'nin su alma kapasitesi ve nem içeriğinde azalma olmuştur. Çapraz bağlı filmlerde su alma kapasitesi SPN'ye kıyasla %23 ve

%51 azalmışken, nem içeriğinde %5 ve %36 azalmıştır. İki tabakalı filmlerde ise PLA hidrofobik yapısından dolayı su alma ve nem içeriği azalmıştır. SPN filmlerine kıyasla iki tabakalı filmlerde su alma kapasitesi %48 ile %83 arasında azalma meydana gelmişken, nem içeriğinde %57 ile %82 oranında azaldığı görülmüştür.

Ambalaj filmlerinin suda çözünürlüğü düşük olan filmlerde gıda maddelerinin korunması için gereklidir. Biyolojik kaynaklı doğal nişastayı modifiye ederek yada PLA ile karışımlarının hazırlanması gıda ürünlerinde raf ömrünü arttırmak için önemlidir. SPN filmlerinin hidrofil yapısı suda çözünürlüğü arttırırken, çapraz bağlanma ve hidrofob yapısındaki PLA ile filmlerin hazırlanması sonucunda çözünürlüklerin azaldığı görülmektedir.

Filmlerin saydamlığını değerlendirmede opaklık değerleri kullanılır. Bir cisim ne ışığı ne kadarını absoralayabilmesi opaklığın göstergesidir. Şeffaflık ve opaklık iki uç davranıştır. Şeffaf maddelerde bir taraftan bakıldığında diğer tarafındaki cisimler görülürken, opak maddeler cisimleri göstermezler. Farklı dalga boylarında ölçülen absorbans değerlerine bakıldığında, modifiye edilmemiş SPN'nin diğer filmlere kıyasla daha şeffaf olduğu görülmektedir.

Filmlerin SBG değerlerine bakıldığında SPN için $31.69 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ iken çapraz bağlı filmlerde $28.96 - 27.08 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ arasında değişmektedir. Çapraz bağlandıktan sonra daha sıkı bir yapının oluşması, nişastanın şişmesini önler ve ayrıca moleküllerin hareketini sınırlayarak SBG'nin azalmasına neden olur. İki tabakalı filmlerinde ise bu değerler $10.66 - 15.1 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ arasında değişmekte olup, SBG azalmıştır.

ISO-14855 standartına göre yapılan ve İstanbul Büyükşehir Belediyesi Atık Yönetim Müdürlüğü İSTAÇ tarafından temin edilen kompost ile filmlerin kontrollü kompost ortamında biyobozunma özellikleri incelenmiştir. Kompost katı atıkların (çöp) içerisindeki organik kısımları ayırıp, biyokimyasal süreçten geçirildikten sonra mineralize ve stabil hale getirilmiş humus yapıdaki maddeye denir. SPN filmlerinde su alma kapasitesi yüksek olduğundan modifiye edilmeyen filmlerde bozunma yüksek olur. Fakat çapraz bağlanma sonucunda mikroorganizmalar için düşük nem içeriği, su alma sahip olduğundan saldırı alanının kısıtlı olması bozunma hızı da düşük olmaktadır. Çapraz bağlı filmlerde 46 günlük deney sonucunda SPN filmlerinde %9.3

bozunmuşken, çapraz bağlı SPN-MA ve SPN-3-APTMS filmlerinde ise sırasıyla %3.71 ve %5.46 bozunmaya meydana gelmiştir. İki tabakalı filmlerde ise PLA yavaş bozduğundan filmlerin biyobozunma sürecinde çapraz bağlı filmlere kıyasla az gerçekleşmiştir. SPN-PLA, SPN-MA ve SPN-3-APTMS filmlerinde sırasıyla %6.91, %3.48 ve %5.08 olarak gerçekleşmiştir.

Sonuç olarak hidrofil yapıdaki saf patates nişastasını çapraz bağlama ve hidrofob yapısındaki PLA ile iki tabakalı biyofilmleri hazırlanmıştır. Bu filmlerin mekanik, su buharı geçirgenliği, çözünürlük, su alma (şişme), nem içeriği ve optik özelliklerini iyileştirildiği anlaşılmıştır. Aynı zamanda bol, ucuz, doğal ve mekanik olarak dayanıksız olan saf patates nişastasının biyobozunmasının azaldığı ve doğada biyolojik olarak parçalanan gıda ambalajlama materyali olarak kullanılmasında alternatif bir biyopolimer olduğu anlaşılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Akrami, M., Ghasemi, I., Azizi, H., Karrabi, M., Seyedabadi, M. 2016. A new approach in compatibilization of the poly (lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. *Carbohydrate polymers*, 144, 254-262.
- Alcázar-Alay, S. C., Meireles, M. A. A. 2015. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology (Campinas)*, 35(2), 215-236.
- Appelqvist, I. A., Debet, M. R. 1997. Starch-biopolymer interactions—a review. *Food Reviews International*, 13(2), 163-224.
- Arapoglou, D., Vlyssides, A., Varzakas, T., Haidemenaki, K., Malli, V., Marchant, R., Israilides, C. (2009, September). Alternative ways for potato industries waste utilisation. In Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Science and Technology, Chania, Crete, Greece (pp. 3-5).
- Auras, R., Harte, B., Selke, S. 2004a. Effect of water on the oxygen barrier properties of poly (ethylene terephthalate) and polylactide films. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(3), 1790-1803.
- Auras, R., Harte, B., Selke, S. 2004b. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835-864.
- Avella, M., De Vlieger, J. J., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., Volpe, M. G. 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, 93(3), 467-474.
- Awadhiya, A., Kumar, D., Verma, V. 2016. Crosslinking of agarose bioplastic using citric acid. *Carbohydrate Polymers*, 151, 60-67.
- Basiak, E., Lenart, A., Debeaufort, F. 2017. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98, 348-356.
- Bekbölet, M. 1990. Light effects on food. *Journal of Food Protection*, 53(5), 430-440.

Bosset, J. O., Gallmann, P. U., Sieber, R. 1994. Influence of light transmittance of packaging materials on the shelf-life of milk and dairy products—A review. *Food Packaging and Preservation* (pp. 222-268). Springer, Boston, MA.

Bourtoom, T., Chinnan, M. S. 2008. Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. *LWT-Food science and Technology*, 41(9), 1633-1641.

Cabálková, J., Příbyl, J., Skládal, P., Kulich, P., Chmelík, J. 2008. Size, shape and surface morphology of starch granules from Norway spruce needles revealed by transmission electron microscopy and atomic force microscopy: effects of elevated CO₂ concentration. *Tree Physiology*, 28(10), 1593-1599.

Cadar, O., Paul, M., Roman, C., Miclean, M., Majdik, C. 2012. Biodegradation behaviour of poly (lactic acid) and (lactic acid-ethylene glycol-malonic or succinic acid) copolymers under controlled composting conditions in a laboratory test system. *Polymer Degradation and Stability*, 97(3), 354-357.

Cheng, H. N., Neiss, T. G. 2012. Solution NMR spectroscopy of food polysaccharides. *Polymer Reviews*, 52(2), 81-114.

Chinaglia, S., Tosin, M., Degli-Innocenti, F. 2018. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. *Polymer Degradation and Stability*, 147, 237-244.

Clasen, S. H., Müller, C. M., Parize, A. L., Pires, A. T. 2018. Synthesis and characterization of cassava starch with maleic acid derivatives by etherification reaction. *Carbohydrate Polymers*, 180, 348-353.

Colussi, R., Pinto, V. Z., El Halal, S. L. M., Biduski, B., Prietto, L., Castilhos, D. D., Dias, A. R. G. 2017. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. *Food Chemistry*, 221, 1614-1620.

Cruz, L. C. D., Miranda, C. S. D., Santos, W. J. D., Gonçalves, A. P. B., Oliveira, J. C. D., José, N. M. 2015. Development of Starch Biofilms Using Different Carboxylic Acids as Plasticizers. *Materials Research*, 18, 297-301.

- Dastidar, T. G., Netravali, A. N. 2012. 'Green'crosslinking of native starches with malonic acid and their properties. *Carbohydrate Polymers*, 90(4), 1620-1628.
- Devin, T. P., Ahmadi, Z., Taromi, F. A. 2018. Investigation on Crystallinity Behavior of the Polylactic Acid and Poly-3-hydroxybutyrate Bio-based Polymers in the Presence of the Pyromellitic Anhydride. *Journal of Applied Biotechnology Reports*, 4(3), 661-668.
- Dolaz, M., Zıba, C. A., Celikci, N. 2017. Atık Patates Nişastasından Yapıştırıcı Sentezi ve Karakterizasyonu: Karton Masura Üzerine Uygulamaları. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(4), 30-36.
- Du, Y. L., Cao, Y., Lu, F., Li, F., Cao, Y., Wang, X. L., Wang, Y. Z. 2008. Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions. *Polymer Testing*, 27(8), 924-930.
- Ertugay, Z., Kotancılar, G. 1988. Nişastanın bazı fizikokimyasal özellikleri ile ekmek içi sertliği arasındaki ilişkiler. *Gıda Dergisi*, 13(2).
- Farahnaky, A., Saberi, B., Majzoobi, M. 2013. Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films. *Journal of Texture Studies*, 44(3), 176-186.
- Fuentes-Zaragoza, E., Riquelme-Navarrete, M. J., Sánchez-Zapata, E., Pérez-Álvarez, J. A. 2010. Resistant starch as functional ingredient: A review. *Food Research International*, 43(4), 931-942.
- Funabashi, M., Ninomiya, F., Kunioka, M. 2009. Biodegradability evaluation of polymers by ISO 14855-2. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(8), 3635-3654.
- Ge, L., Li, X., Zhang, R., Yang, T., Ye, X., Li, D., Mu, C. 2015. Development and characterization of dialdehyde xanthan gum crosslinked gelatin based edible films incorporated with amino-functionalized montmorillonite. *Food Hydrocolloids*, 51, 129-135.

- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Entezami, A. A. 2011. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 229-235.
- González, A., Igarzabal, C. I. A. 2013. Soy protein–Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 33(2), 289-296.
- Gönenç, İ. 2012. Glutaraldehit Kullanarak çapraz bağlı mısır nişastası esaslı filmlerin üretimi ile bu filmlerin geçirgenlik, mekaniksel ve yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 24.
- Hazer, B., 2011. Biyobozunur Plastik Ambalaj Malzemeleri. Çerçeve Çalışması, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi. 2-7.
- Hu, Y., Wang, Q., Tang, M. 2013. Preparation and properties of Starch-g-PLA/poly (vinyl alcohol) composite film. *Carbohydrate Polymers*, 96(2), 384-388.
- Intawiwat, N., Myhre, E., Øysæd, H., Jamtvedt, S. H., Pettersen, M. K. 2012. Packaging materials with tailor made light transmission properties for food protection. *Polymer Engineering & Science*, 52(9), 2015-2024.
- Ismail, H., Zaaba, N. F. 2012. Tensile properties, degradation behavior, and water absorption of sago starch plastic films. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 18(4), 235-240.
- ISO 14855. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions method by analysis of evolved carbon dioxide.
- Jariyasakoolroj, P., Chirachanchai, S. 2014. Silane modified starch for compatible reactive blend with poly (lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 106, 255-263.
- Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Christie, G. B. Y., Lonergan, G. T. 2004. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. *Polymer Testing*, 23(1), 17-27.
- Jiugao, Y., Ning, W., Xiaofei, M. 2005. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch-Stärke*, 57(10), 494-504.

- Kale, G., Auras, R., Singh, S. P. 2006. Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(3), 317-334.
- Karamanlioglu, M., Robson, G. D. 2013. The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly (lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polymer Degradation and Stability*, 98(10), 2063-2071.
- Kasa, S. N., Omar, M. F., Abdullah, M. M. A. B., Ismail, I. N., Ting, S. S., Vac, S. C., Văzureanu, P. 2017. Effect of Unmodified and Modified Nanocrystalline Cellulose Reinforced Polylactic Acid (PLA) Polymer Prepared by Solvent Casting Method. *Materiale Plastice*, 54(1), 91.
- Kılınç, M., Tomar, O., Çağlar, A. 2017. Biyobozunur Gıda Ambalaj Malzemeleri. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 17, 988-996.
- Kijchavengkul, T., Auras, R. 2008. Compostability of polymers. *Polymer International*, 57(6), 793-804.
- Kobyay, M., Hiz, H., Senturk, E., Aydiner, C., Demirbas, E. 2006. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 190(1-3), 201-211.
- Kotancılar, H. G., Gerçekaslan, K. E., Karaoğlu, M. M., Boz, H. 2009. Besinsel lif kaynağı olarak enzime dirençli nişasta. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40(1), 103-107.
- Kumar, B. M., Noobia, S., Mythri, S. 2016. Studies on Biodegradation of Plastic Packaging Materials in Soil Bioreactor. *Indian Journal of Advances in Chemical Science SI*, 297, 299.
- Leejarkpai, T., Suwanmanee, U., Rudeekit, Y., Mungcharoen, T. 2011. Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions. *Waste Management*, 31(6), 1153-1161.

- Lee, C. J., Moon, T. W. 2015. Structural characteristics of slowly digestible starch and resistant starch isolated from heat–moisture treated waxy potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 125, 200-205.
- Lee, S. Y., Lee, K. Y., Lee, H. G. 2018. Effect of different pH conditions on the in vitro digestibility and physicochemical properties of citric acid-treated potato starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1235-1241.
- Li, Y., Liu, B., Song, J., Jiang, C., Yang, Q. 2015. Utilization of potato starch processing wastes to produce animal feed with high lysine content. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25(2), 178-184.
- Limpisophon, K., Tanaka, M., Weng, W., Abe, S., Osako, K. 2009. Characterization of gelatin films prepared from under-utilized blue shark (*Prionace glauca*) skin. *Food Hydrocolloids*, 23(7), 1993-2000.
- Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., Li, L. 2009. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12), 1348-1368.
- Liu, G., Gu, Z., Hong, Y., Cheng, L., Li, C. 2017. Structure, functionality and applications of debranched starch: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 63, 70-79.
- Lopez, O. V., Garcia, M. A., Zaritzky, N. E., 2008. Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*. 73, 573-581.
- Makhtar, N. S. M., Rais, M. F. M., Rodhi, M. N. M., Bujang, N., Musa, M., Hamid, K. H. K. 2013. Tacca Leontopetaloides starch: new sources starch for biodegradable plastic. *Procedia Engineering*, 68, 385-391.
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N., Zaritzky, N. E. 2004. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 129-135.
- Manek, R. V., Builders, P. F., Kolling, W. M., Emeje, M., Kunle, O. O. 2012. Physicochemical and binder properties of starch obtained from *Cyperus esculentus*. *Aaps Pharmscitech*, 13(2), 379-388

- Manhokwe, S., Parawira, W., Zvidzai, C. 2015. Aerobic mesophilic treatment of potato industry wastewater. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, 7(7), 92-100.
- Mei, J. Q., Zhou, D. N., Jin, Z. Y., Xu, X. M., Chen, H. Q. 2015. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. *Food Chemistry*, 187, 378-384.
- Mohee, R., Unmar, G. D., Mudhoo, A., Khadoo, P. 2008. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Management*, 28(9), 1624-1629.
- Molenda, M., Stasiak, M., Horabik, J., Fornal, J., Blaszcak, W., Ornowski, A. 2006. Microstructure and mechanical parameters of five types of starch. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 15(2), 161.
- Muller, J., González-Martínez, C., Chiralt, A. 2017a. Combination of poly (lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. *Materials*, 10(8), 952.
- Muller, J., González-Martínez, C., Chiralt, A. 2017b. Poly (lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding. *European Polymer Journal*, 95, 56-70.
- Müller, P., Bere, J., Fekete, E., Móczó, J., Nagy, B., Kállay, M., Gyarmati, B. Pukánszky, B. 2016. Interactions, structure and properties in PLA/plasticized starch blends. *Polymer*, 103, 9-18.
- Ochoa-Yepes, O., Medina-Jaramillo, C., Guz, L., Famá, L. 2018. Biodegradable and Edible Starch Composites with Fiber-Rich Lentil Flour to Use as Food Packaging. *Starch-Stärke*, 70(7-8), 1700222.
- O'Neill, E. C., Field, R. A. 2015. Underpinning starch biology with in vitro studies on carbohydrate-active enzymes and biosynthetic glycomaterials. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 3, 136.

Özdemir, P. Malayoğlu, H.B. 2017. Patates İşleme Endüstrisi Yan Ürünleri ve Hayvan Beslemede Değerlendirilmesi. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(1): 93-97.

Park, J. W., Im, S. S., Kim, S. H., Kim, Y. H. 2000. Biodegradable polymer blends of poly (l-lactic acid) and gelatinized starch. *Polymer Engineering & Science*, 40(12), 2539-2550.

Pena-Alonso, R., Rubio, F., Rubio, J., Oteo, J. L. 2007. Study of the hydrolysis and condensation of γ -Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 42(2), 595-603.

Pişkin, E. 1987. Polimer Teknolojisine Giriş. İnkılap Kitabevi.

Pişkin, E., ve Yavuz, H. 1999. Doğada Parçalanabilen Polimerler. *Plastik malzemeler ve Teknolojileri Konferansı*, Yayın no (241).

Pretsch, E., Buehlmann, P., Affolter, C., Pretsch, E., Bhuhlmann, P., Affolter, C. 2000. Structure Determination of Organic Compounds (p. 108). Berlin: *Springer-Verlag*.

Rakshit, S. K. 1998. Utilization of starch industry wastes. *Bioconversion of Waste Materials to Industrial Products* (pp. 293-315).

Reddy, N., Yang, Y. 2010. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, 118(3), 702-711.

Reddy, R. L., Reddy, V. S., Gupta, G. A. 2013. Study of bio-plastics as green and sustainable alternative to plastics. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 3(5), 76-81.

Sanyang, M., Sapuan, S., Jawaid, M., Ishak, M., Sahari, J. 2015. Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch. *Polymers*, 7(6), 1106-1124.

- Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., Sahari, J. 2016. Development and characterization of sugar palm starch and poly (lactic acid) bilayer films. *Carbohydrate Polymers*, 146, 36-45.
- Saçak, M., 2017. Polimer Teknolojisi. Gazi Kitapevi. Ankara
- Seligra, P. G., Jaramillo, C. M., Famá, L., Goyanes, S. 2016. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*, 138, 66-74.
- Sepelev, I., Galoburda, R. 2015. Industrial potato peel waste application in food production: a review. *Research for Rural Development*, 1, 130-136.
- Shanks, R. 2012. Thermoplastic starch. *Thermoplastic elastomers*. InTech.
- Shi, R., Liu, Q., Ding, T., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., Tian, W. 2007. Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 574-586.
- Shin, J., Selke, S. E. 2014. Food Packaging.
- Shirai, M. A., Olivato, J. B., Demiate, I. M., Müller, C. M. O., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F. 2016. Poly (lactic acid)/thermoplastic starch sheets: effect of adipate esters on the morphological, mechanical and barrier properties. *Polímeros*, 26(1), 66-73.
- Singh, V., Ali, S. Z., Somashekar, R., Mukherjee, P. S. 2006. Nature of crystallinity in native and acid modified starches. *International Journal of Food Properties*, 9(4), 845-854.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Dalla Rosa, M. 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 634-643.
- Soares, F. C., Yamashita, F., Müller, C. M., Pires, A. T. 2014. Effect of cooling and coating on thermoplastic starch/poly (lactic acid) blend sheets. *Polymer Testing*, 33, 34-39.

- Soares, F. C., Yamashita, F., Müller, C. M., Pires, A. T. 2013. Thermoplastic starch/poly (lactic acid) sheets coated with cross-linked chitosan. *Polymer Testing*, 32(1), 94-98.
- Sultana, J., Siddique, M. N. E. A. 2014. Organic Potato Processing Status, Problem and Potentials in the Netherlands: A Review. *Journal of Science, Technology & Environments Informatics*, 1(01), 36-44.
- Tănase, E. E., Popa, V. I., Popa, M. E., Râpă, M., Popa, O. 2016. Biodegradation study of some food packaging biopolymers based on PVA. *Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies*, 73(1), 1-5.
- Taş, E., Ayhan, Z. 2006. Gıda-plastik ambalaj sistemlerinde geçirgenlik ve geçirgenliği etkileyen faktörler. Türkiye 9. Gıda Kongresi; 24-26 Mayıs 2006, Bolu.
- Taşdemir, M., Plastik Malzemelerin Test Teknikleri. Şeçkin Yayıncılık, Yayın No:257, Sayfa: 141-142. Ankara.
- Tharanathan, R. N. 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14(3), 71-78.
- URL-1(<https://atikyonetimi.ibb.istanbul/hizmetlerimiz/kompost-ce-geri-kazanim-tesisi/> - Erişim tarihi 12.09.2018.
- Velásquez-Herrera, J. D., Lucas-Aguirre, J. C., Quintero-Castaño, V. D. 2017. Physical-chemical characteristics determination of potato (*Solanum phureja* Juz. & Bukasov) starch. *Acta Agronómica*, 66(3), 323-330.
- Vroman, I., Tighzert, L. 2009. Biodegradable polymers. *Materials*, 2(2), 307-344.
- Vu, H. P. N., Lumdubwong, N. 2016. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, 154, 112-120.
- Yang, J. H., Yu, J. G., Ma, X. F. 2006. Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS). *Carbohydrate Polymers*, 66(1), 110-116.

- Yıldız, Ş., Ölmez, E., Kiriş, A. 2009. Kompost teknolojileri ve İstanbul'daki uygulamaları. *Kompostlaştırma sistemleri ve kompostun kullanım alanları çalıştayı*, 18-19 Haziran.
- Yin, Y., Li, J., Liu, Y., Li, Z. 2005. Starch crosslinked with poly (vinyl alcohol) by boric acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(4), 1394-1397.
- Xiao, L., Wang, B., Yang, G., Gauthier, M. 2012. Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology*. 247-282.
- Xie, F., Luckman, P., Milne, J., McDonald, L., Young, C., Tu, C. Y., Halley, P. J. 2014. Thermoplastic Starch. *Journal of Renewable Materials*, 2(2), 95-106.
- Wang, H., Sun, X., Seib, P. 2002. Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly (lactic acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(4), 133-138.
- Wang, Y., Zhang, L., Li, X., Gao, W. 2011. Physicochemical properties of starches from two different yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) residues. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54(2), 243-251.
- Wang, P., Sheng, F., Tang, S. W., ud-Din, Z., Chen, L., Nawaz, A., Xiong, H. 2018. Synthesis and characterization of corn starch crosslinked with oxidized sucrose. *Starch-Stärke*, 1-8.
- Weng, Y. X., Wang, X. L., Wang, Y. Z. 2011. Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions. *Polymer Testing*, 30(4), 372-380.
- Williams, C. K. 2007. Synthesis of functionalized biodegradable polyesters. *Chemical Society Reviews*, 36(10), 1573-1580.
- Wilson, J., Hardy, K., Allen, R., Copeland, L., Wrangham, R., Collins, M. 2010. Automated classification of starch granules using supervised pattern recognition of morphological properties. *Journal of Archaeological Science*, 37(3), 594-604.

Zarski, A., Ptak, S., Siemion, P., Kapusniak, J. 2016. Esterification of potato starch by a biocatalysed reaction in an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 137, 657-663.

da Rosa Zavareze, E., Pinto, V. Z., Klein, B., El Halal, S. L. M., Elias, M. C., Prentice-Hernández, C., Dias, A. R. G. 2012. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. *Food Chemistry*, 132(1), 344-350.

feng Zuo, Y., Gu, J., Qiao, Z., Tan, H., Cao, J., Zhang, Y. 2015. Effects of dry method esterification of starch on the degradation characteristics of starch/polylactic acid composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 391-402.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Nedim GÜRLER
Doğum Yeri : Nurdağı / GAZİANTEP
Doğum Tarihi : 15.03.1986
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Adres : Munzur Üniversitesi, Tunceli MYO, Aktuluk Kampüsü
TUNCELİ
E-mail : nedim2721@gmail.com

Eğitim Bilgileri

Lise : Şahinbey 19 Mayıs Lisesi – GAZİANTEP (2001 – 2004)
Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
DİYARBAKIR (2005 – 2010)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – ANKARA (2010-2012)
Doktora : Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü - DİYARBAKIR

İş Tecrübesi

2012 – halen : Öğretim Görevlisi Munzur Üniversitesi, Tunceli M.Y.O.



DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTEHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ

ADI VE SOYADI	NEDİM GÜRLER
ÖĞRENCİ NO	12803502
EĞİTİM - ÖĞRETİM YILI	2018-2019
YARIYIL	<input type="checkbox"/> Güz <input checked="" type="checkbox"/> Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	Doktora
TEZ KONUSU	Çapraz Bağlı Nişasta ve İki Tabakalı Polilaktik Asit (PLA) Biyofilmlerinin Hazırlanarak, Yapısal, Mekanik ve Kontrollü Kompost Ortamında Biyobozunumlarının İncelenmesi

İNTEHAL RAPORU BİLGİLERİ

RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	113
BENZERLİK ORANI	%19
RAPORLAMA TARİHİ	12/07/2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 113 sayfalık kısmına ilişkin, 12/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 19 'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- Kabul/Onay sayfaları hariç,
 Kaynakça hariç
 Alıntılar hariç/dâhil
 Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Nedim GÜRLER
12/07/2019

Prof. Dr. Hamdi TEMEL
Tez Danışmanı
12/07/2019)

Prof. Dr. Haluk AYDIN
Anabilim Dalı Başkanı
12/07/2019

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.

KGK-FRM-340/00