

T.C.
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**BİYOPOLİMER-POSS ESASLI GIDA AMBALAJ
FİLMLERİNİN SENTEZİ VE MİGRASYON ANALİZLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Faik DOĞAN

**Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Gıda Mühendisliği Programı**

Temmuz, 2019

T.C.
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**BİYOPOLİMER-POSS ESASLI GIDA AMBALAJ
FİLMLERİNİN SENTEZİ VE MİGRASYON ANALİZLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Faik DOĞAN
(Y1813.040003)**

**Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Gıda Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Gülay BAYSAL

Temmuz, 2019

ONAY FORMU



T.C.
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

Yüksek Lisans Tez Onay Belgesi

Enstitümüz Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Gıda Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı Y1813.040003 numaralı öğrencisi Faik DOĞAN 'ın "BİYOPOLİMER POSS ESASLI GIDA AMBALAJ FİMLERİNİN SENTEZİ VE MİGRASYON ANALİZLERİ" adlı tez çalışması Enstitümüz Yönetim Kurulunun 26/06/2019 tarih ve 2019/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Başarılı ile Tezli Yüksek Lisans tezi olarak Kabul edilmiştir.

Öğretim Üyesi Adı Soyadı

İmzası

Tez Savunma Tarihi : 17/07/2019

1) Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Gülay BAYSAL

2) Jüri Üyesi : Prof. Dr. Zeynep Dilek HEPERKAN

3) Jüri Üyesi : Doç. Dr. Esra KASAPBAŞI

[Handwritten signature of Gülay Baysal]
.....
[Handwritten signature of Zeynep Dilek Heparan]
.....
[Handwritten signature of Esra Kasapbaşı]
.....

Not: Öğrencinin Tez savunmasında **Başarılı** olması halinde bu form **imzalanacaktır**. Aksi halde geçersizdir.



YEMİN METNİ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Biyopolimer-Poss Esaslı Gıda Ambalaj Filmlerinin Sentezi Antimikrobiyal ve Migrasyon Analizleri” adlı çalışmanın, tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurulmaksızın yazıldığını ve yararlandığım eserlerin Bibliyografya’da gösterilenlerden oluştuğunu, bunlara atıf yapılarak yararlanılmış olduğunu belirtir ve onurumla beyan ederim. (.../.../20..)

Faik DOĞAN



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi sürecinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Dr. Öğr. Üyesi Gülay Baysal'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Teşekkürlerin yetersiz kalacağı diğer üniversite hocalarımın hepsine, bana 4 yıllık lisans ve 2 yıllık yüksek lisans eğitimim boyunca kazandırdıkları her şey için ve beni gelecekte söz sahibi yapacak bilgilerle donattıkları için teker teker teşekkür ediyorum.

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve varlığına her daim şükür edeceğim aileme sonsuz teşekkür ederim.

Nisan, 2019

Faik DOĞAN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT.....	xx
1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Gıda Ambalajlamada Nanoteknoloji.....	1
1.3 Nanokompozit Nanopartiküllerin Ambalaj Malzemesi Üretimindeki Artıları ..	2
1.4 Biyopolimerler	3
1.4.1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması.....	4
1.4.2 Biyopolimerlerde esansiyel yağ ve doğal ekstraktların önemi	4
2. GIDA AMBALAJLAMADA KULLANILAN NANOKOMPOZİT BİLEŞENLER	7
2.1 Killer.....	7
2.1.1 Killerin sınıflandırılması	8
2.1.2 Bentonit ve Montmorillonit	8
2.1.3 Organokil nanokompozitler	9
2.1.4 Kil-polimer Nanokompozitlerin Kullanım Alanları	10
2.2 Nişasta	11
2.2.1 Nişasta ve metal nanopartiküllerin ilişkisi	11
2.3 Sarımsak yağı	12
2.4 Kurkumin	13
2.5 POSS	13
2.5.1 POSS ve Nişasta.....	14
3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	15
3.1 Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR).....	15
3.2 X – Işını Kırınımı Cihazı (XRD).....	16
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	16
4. MATERYAL VE METOT	17
4.1 Kullanılan Alet Ve Cihazlar.....	17
4.1.1 Homojenizatör.....	17
4.1.2 Isıtıcıly manyetik karıştırıcı	17
4.1.3 Vakumlu etüv	17
4.1.4 Ultrasonik karıştırıcı	17
4.1.5 X-Işını kırınım cihazı (XRD).....	17
4.1.6 Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR).....	18
4.1.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	18

4.2 Metodlar	18
4.2.1 Film sentezlenmesi	18
4.2.2 Karakterizasyon Analizleri Metodları	19
5. BULGULAR	22
5.1 FTIR Analiz Sonuçları	22
5.2 Yüzey Aktif Analizi Sonuçları	26
5.3 XRD Analiz Sonuçları.....	30
5.4 Migrasyon analizi sonuçları	31
5.5 SEM analizi sonuçları.....	32
6. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	35
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	43



KISALTMALAR

TGK	: Türk Gıda Kodeksi
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X- Işınımı Kırınımı Cihazı
ISO	: Uluslararası Standartlar Organizasyonu
TS	: Türk Standartları
EN	: Avrupa Kriteri
POSS	: Polyhedral Oligomerik Silseskioksan





ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1: Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS ürünlerinin Salmonella ve Staphylococcus aureus bakterileri zon sonuçları	26
Çizelge 5.2: Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS ürünlerinin E.coli, Salmonella, S. Aureus ve L. Monositogenes bakterilerine karşı oluşturdukları yüzey aktiflik etkileri.....	30
Çizelge 5.3: Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS 2-theta açıları sonuçları.....	31
Çizelge 5.4: Migrasyon sonuçları sayısal değerler	32



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: MMT yapısı	9
Şekil 2.2: Nişasta yapısı	11
Şekil 2.3: Sarımsak yağı yapısı	12
Şekil 2.4: Kurkuminin molekül yapısı	13
Şekil 2.5: POSS molekül yapısı	14
Şekil 3.1: Moleküllerin titreşim hareketleri	15
Şekil 5.1: Mısır nişastası FTIR görüntüsü	22
Şekil 5.2: Ag ⁺ Mt-POSS-CC-CS (a), Mt-CC-CS (b) ve Mt-GC-CS (c) kompozit filmlerinin FTIR spektrumları	23
Şekil 5.3: Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS Salmonella ve Staphylococcus (a,b), Mt-CC-CS Salmonella ve Staphylococcus (c,d), Mt-GC-CS Salmonella ve Staphylococcus bakterilerine karşı oluşturduğu zon görüntüleri	25
Şekil 5.4: Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria (a,c,e,g) bakterileri 0. Gün görüntüleri, Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus ve Listeria (b,d,f,h) bakterileri 1. Gün görüntüleri	27
Şekil 5.5: Mt-CC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria (a,c,e,g) bakterileri 0. Gün görüntüleri, Mt-CC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria (b,d,f,h) bakterileri 1. Gün görüntüleri	28
Şekil 5.6: Mt-GC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria (a,c,e,g) bakterileri 0. Gün görüntüleri, Mt-GC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria (b,d,f,h) bakterileri 1. Gün görüntüleri	29
Şekil 5.7: Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS(a), Mt-CC-CS(b) ve Mt-GC-CS(c) XRD analiz sonucu görüntüleri	30
Şekil 5.8: Migrasyon (sulü simulant) analizi sonuçları	31
Şekil 5.9: Tenax migrasyonu analiz sonuçları	32
Şekil 5.10: Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS(a), Mt-CC-CS(b) ve Mt-GC-CS(c) SEM analizi görüntüleri	33



BİYOPOLİMER-POSS ESASLI GIDA AMBALAJ NANOFİLMLERİNİN SENTEZİ, ANTİMİKROBİYAL VE MİGRASYON ANALİZLERİ

ÖZET

Gıdaların raf ömrünün uzatılması ve kalite kriterlerinin korunabilmesi konusu giderek önem kazanmaktadır. Bunun nedeni artan nüfus ve buna bağlı olarak gıda ihtiyacının artmasıdır. Gıdaların kaliteli bir şekilde, daha uzun süre saklanabilmesi amacıyla çeşitli ambalaj sistemleri üzerine çalışmalar yapılmakta ve bu durum nanoteknolojiye olan ilgiyi arttırmaktadır. Petrol türevlerinin gıda ambalajlarında kullanılmasına alternatif olarak, biyopolimer esaslı, çevre dostu nanoparçacıklar giderek önem kazanmaktadır. Nanokompozit filmlerin üretilmesinde kil, protein ve polisakarit malzemelere ek olarak bitki ekstraktları da ilave edilerek antibakteriyel özelliği daha kuvvetli, dayanıklı ve gaz geçirgenliği azaltılmış filmler üretilmektedir.

Bu çalışmada gıda ambalajlarında kullanılmak üzere antimikrobial ve yüzey aktif özellik taşıyan nanokompozit filmler sentezlendi. Öncelikle nano ölçekli taneciklere sahip sodyum montmorillonit (Mt) kili antibakteriyel özellik taşıyan zerdeçal bitkisi ekstraktı curcuma longa (cc) ve sarımsak bitkisi ekstraktı garlık (gc) bileşikleriyle modifiye edilerek organokil sentezlendi. Bunun yanısıra kil tabakalarına polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) bağlanarak etkileri incelendi. Sentezlenen organokil mısır nişastası (CS) polimeri ile etkileştirildi ve antibakteriyel ve yüzey aktif nanokompozit filmler elde edildi. Bu çalışmada Ag⁺Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS olmak üzere 3 farklı nanokompozit filmi sentezlenmiştir.

Sentezlenen antibakteriyel ve yüzey aktif mısır nişastası / organokil nanokompozit filmler X ışını kırınımı (XRD), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile analiz edildi. Daha sonra mısır nişastası nanofilmlerinin Salmonella ve Staphylococcus aureus (S. Aureus) bakterilerine karşı antibakteriyel dirençleri ve Staphylococcus aureus, E. coli, Listeria Monositogenes ve Salmonella bakterilerine karşı yüzey aktif özellikleri incelendi. Sentezlenen nanokompozit filmlerin, gıda ambalaj filimlerinde önemli bir kriter olan migrasyon analizleri yapıldı ve sonuçları karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: *migrasyon, biyopolimer, gıda ambalajı, antibakteriyel, nanokompozitler*





SYNTHESIS OF BIOPOLYMER-POSS BASED FOOD PACKAGING NANOFILMS ANTIMICROBIAL AND MIGRATION ANALYSIS

ABSTRACT

Extending the shelf life of foods and maintaining the quality criteria are becoming increasingly important. The reason for this is the increasing population and consequently the increase in the need for food. In order to keep food in good quality for a longer period, various packaging systems are being worked on and this increases the interest in nanotechnology. As an alternative to the use of petroleum derivatives in food packaging, biopolymer-based, environmentally friendly nanoparticles are becoming increasingly important. In the production of nanocomposite films, in addition to clay, protein and polysaccharide materials, plant extracts can be added to produce stronger, durable and gas permeable reduced films. This study synthesized nanocomposite films with antimicrobial and surface-active properties to be used in food packaging. Firstly, organoclay was synthesized by modifying sodium montmorillonite (Mt) clay with nano-scale grains with turmeric extract curcuma longa (cc) with antibacterial properties and garlic extract (gc). In addition to this, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) was bound to clay layers, and its effects were investigated. The organoclay that was synthesized was activated with corn starch (CS), and antibacterial and surface-active nanocomposite films were obtained. In this study, 3 different nanocomposite films as Ag⁺Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS and Mt-GC-CS were synthesized.

The antibacterial and surface-active corn starch / organoclay nanocomposite films that were synthesized were analyzed by using the methods of X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). After this, the antibacterial resistances of the corn starch nanofilms against the bacteria Salmonella and Staphylococcus aureus (S. Aureus) and their surface-active properties against the bacteria Staphylococcus aureus, E. coli, Listeria Monositogenes and Salmonella were examined. The synthesized nanocomposite films were subjected to migration analyses, which are an important criterion for food packaging films, and their results were compared.

Keywords: *migration, biopolymer, food packaging, antibacterial, nanocomposites*



1. GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

Günümüzde aktif ambalajlama kavramına olan ilgi giderek artmaktadır. Sürekli büyüyen dünya nüfusuyla doğru orantılı olarak gıda talebi de artış göstermektedir. Aktif paketlenme sistemlerinin gelişmesi, ürün kalitesinin artması, raf ömrünü koruyan ve uzatan katkı maddelerinin kullanıldığı ambalajlar, gıda bozulmaları, yiyeceklerin geri kazanımı ve gıda kaynaklı görülen hastalıkların azalması konularında büyük katkılar sağlamaktadır.

Tüketiciye kaliteli ve güvenli gıdanın ulaştırılması, üretim aşamalarının yanında, paketlenme ve saklama koşullarının da gerekliliklerinin sağlanmasıyla mümkün olmaktadır. Gıdanın stabil hale getirilmesi ve kalitesinin korunması amacıyla; sterilizasyon, basınç vs. gibi birçok işlem geliştirilmiştir [1]. Geliştirilen bu gibi işlemlerin yanında, ürünün yapısına uygun bir ambalaj ile paketlenmesi ile gıdanın raf ömrü uzamakta ve kalite kriterlerine uygunluğu arttırılabilmektedir. Son yıllarda geleneksel olarak uygulanan ambalajlama tekniklerine ek olarak, yenilenebilir, biyobozunur, doğada daha kısa sürede parçalanabilen ambalajların üretilmesi üzerine çeşitli nanoteknolojik sistemler üzerine yoğunlaşmaktadır.

1.2 Gıda Ambalajlamada Nanoteknoloji

Birçok alanda yeni tekniklerle, faydalanılabilirliği geliştirilmiş ürünler yaratan nanoteknoloji sağlık, otomotiv, gıda gibi birçok sektörde fayda sağlamaktadır. Gıda sektöründe nanoteknoloji uygulamaları her ne kadar önemli olsa da, günümüzde hala sınırlı ölçüdedir. Giderek artan gıda ihtiyacı nedeniyle aktif

ambalajlama, biyobozunur malzemeler, antibakteriyel özellikteki ambalajlar üzerine yapılan çalışmalar gıdanın raf ömrünün uzatılması, kimyasal ve fiziksel stabilitenin korunması konusunda destek sağlamaktadır [2]. İlişkili polimerlerle, ambalajlanacak gıdaya uygun bir kompozit oluşturulması çeşitli gıda koruma işlevlerini sağlayabilmektedir. Gıda paketlenme alanındaki bazı araştırmalar, oluşturulması sırasında bazı nanokompozitlerin eklenmesiyle, malzemelerin özelliklerinin geliştirilebildiğini göstermektedir. Gıda ambalaj malzemeleri, nanopartiküllerin kullanımı konusunda gıda sektöründeki en büyük kategori olarak değerlendirilmektedir [3].

1.3 Nanokompozit Nanopartiküllerin Ambalaj Malzemesi Üretimindeki Artıları

Ambalaj malzemesinin bariyer özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla; nanopartiküller (SiO_2 , montmorillonit vb.) sentetik veya biyopolimer esaslı ambalaj ürünlerinin üretilmesinde kullanılarak, oluşturulan ambalajın bariyer ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılabilmektedir.

Aktif ambalaj malzemelerinin oluşturulmasında; oksijen emici özellikte veya antimikrobiyel özelliklere sahip nanoparçacıkların (Ag, ZnO, TiO_2 vb.) eklenmesiyle, aktif ambalaj malzemelerinin geliştirilmesinde nanopartiküllerden faydalanılmaktadır.

Nanosensörlerin üretilmesi ve akıllı ambalajların geliştirilmesi; depolama sırasında gıdaların maruz kaldığı mikroorganizma kontaminasyonu, gazları, tazelik durumunu gösteren belirteçlerin geliştirilmesinde nanopartiküllerden faydalanılabilmektedir [4].

Nanokompozit paket elde edilirken, polimerin yapısına katılan kil (montmorillonit, hektorit, vermikülit, sepiolit vb.), silika parçacıklar [4,5] karbon nanotüpleri [6,7] , nişasta nanokristalleri [8,9], kitin nanopartiküller [10,11], alışılagelmiş polimer yapılarıyla üretilen ambalaj malzemeleriyle

karşılaştırıldıklarında, gaz geçirgenliği daha az olan, mekanik ve termal özellikler açısından daha iyi filmler elde edildiği görülmüştür [12,13].

Örneğin; bira ve gazlı içecekler, taşıma sırasındaki avantajları sebebiyle plastik ambalajlarda saklanmaktadır. Yapılan araştırmalar, biranın raf ömrünü 18 aya çıkarabilecek nanokompozit plastik şişelerin kullanılabilir hale geleceğini göstermektedir [14].

Vakumlu veya modifiye atmosfer ambalaj üretiminde çok katlı ambalaj malzemesi kullanılmaktadır. Koesktrüzyon üretim yöntemiyle elde edilen çok katlı filmler koruyucu gaz eşliğinde paketleme sistemlerine dâhil edilmektedir [15]. Yapılan çalışmalarda, nanoparçacık ilave edilen filmlerin gaz geçirgenliğinin daha az olduğu görüldüğünden, çok katlı ambalaj malzemelerinin kullanımına bir alternatif olabilmektedirler. Böylece, çok katlı ambalajların üretimindeki maliyetin düşürülebileceği, depolama koşulları nedeniyle yaşanan gıda kayıp miktarının azaltılabileceği düşünülmektedir [16].

Nano boyutta üretilen gümüş, çinko oksit vb. metal parçacıkların antimikrobiyel özelliğın gelişmesine katkıda bulunduğu görülmüştür. Ayrıca optik ve katalitik aktiviteler gösterdikleri belirtilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı, organik ve inorganik parçacıklar giderek daha kapsamlı olarak çalışmalara dâhil edilmektedir [17].

1.4 Biyopolimerler

Biyopolimerler, yenilenebilir biyolojik esaslı polimerler olarak tanımlanmaktadır [18]. Bu polimerlerin elde edilmesinde proteinlerden (kazein, peyniraltı suyu, kollajen), lipidlerden (yağ asitleri, mumlar) ve polisakkaritlerden (pektin, nişasta vb.) yararlanılmaktadır [19]. Bunun yanında, selüloz, ksantan vb. gibi mikroorganizma kaynaklı maddelerden de faydalanılmaktadır [18].

1.4.1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması

Biyopolimerlerin sınıflandırılmaları konusunda çeşitli yaklaşımlar bulunmaktadır.

İlk yaklaşıma göre üç kategoride incelenirler:

- Hidroksi- bütirat vs. gibi mikroorganizmalardan yararlanılarak elde edilenler,
- Biyolojik türevli monomerlerden kimyasal sentez sonucu elde edilenler,
- Nişasta, selüloz ve protein gibi doğal maddelerden ekstraksiyon yoluyla elde edilenler olmak üzere üç temel kategoride sınıflandırılmaktadırlar [20].

Bir diğer yaklaşıma göre ise:

- Biyolojik olarak sindirilebilen biyopolimerler,
- Biyokimyasal olarak ayrıştırılan biyopolimerler olmak üzere iki ana kategoride incelenmektedir [21].

Son yıllarda yapılan araştırmalar ve artan ilgi nedeniyle biyopolimerler, gıda ambalaj sektöründe uzun yıllardır kullanılan petrol esaslı plastiklere alternatif olma yolunda ilerlemektedir [18].

1.4.2 Biyopolimerlerde esansiyel yağ ve doğal ekstraktların önemi

Gıdalara uygulanan işlemlerin temel amacı, tüketiciye tat, koku, aroma, görünüm gibi kalite kriterlerinin ve besin değerinin korunduğu ürünlerin ulaştırılmasıdır. Bunun yanında, son yıllarda daha da önem kazanan taze veya az işlem görmüş gıdaya olan ilginin artması nedeniyle ürün kayıplarının görülme sıklığı artmaktadır. Bu sorunlar nedeniyle, az işlenmiş gıdaların korunması konusunda ambalaj sektörünün önemi giderek artmaktadır. Yapılan araştırmalara göre; ambalajların yapısına katılan çeşitli doğal ekstraktlar ve

esansiyel yağlar, gıdanın tat, görünüm ve diğer kalite özelliklerini etkilemeden, gıdanın daha uzun süre korunmasına yardımcı olabilmektedir. Ayrıca, doğal ekstraktlar ve esansiyel yağlar, toksik özellikte olmamaları, antibakteriyel ve antioksidan etkiye sahip olmaları ve doğal yapıda olmaları nedeniyle gıda işleme sırasında gıdaya katılan sentetik yapıdaki çeşitli koruyucu ve katkı maddesine alternatif olmaktadır [22,23]. Esansiyel yağlar ve doğal ekstraktlar bileşimleri ve bileşen sayılarına bağlı olarak, bakteri, maya ve küf gelişiminde koruyucu ve gelişimi engelleyici etkiler göstermektedirler [22].





2. GIDA AMBALAJLAMADA KULLANILAN NANOKOMPOZİT BİLEŞENLER

2.1 Killer

Topraktaki tanecik boyutu 2 μm ' den küçük olan parçacıklar, sulu ortamda plastikleşme eğilimi bulunduran, toprağın en küçük hali [24] ve kolloidal özellikteki yüklü partiküllerden oluşan kristal yapılar olarak tanımlanmaktadır [21]. Yapılan araştırmalarda, kil minerallerinin yapısında ağırlıklı olarak silika, alüminyum, su ve alkali metaller bulunduğu görülmüştür [6]. Kil mineralleri su moleküllerinin absorbe ettikçe, hacim olarak genişlemektedirler. Bu durum killerin şişme özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Kil tabakaları arasında boşluklar bulunur ve bu boşluklara galeri denmektedir. Tabakalar arasında van der waals kuvvetleri etkili ve genellikle negatif yüklüdürler. Bu nedenle galerilerde katyonlar bulunmaktadır. Su ve organik moleküller bu galeri denilen boşluklara girer ve hacmin genişlemesi gözlenmektedir [7,12]. Bunun yanında bazı kil çeşitleri kalsit, prit, dolomit, kuvars gibi mineralleri de içerebilmektedirler. Killeri kayalardan ayıran özelliklerin başında, killerin çok küçük kristal yapılarında olmaları gelmektedir. Ayrıca geniş bir yüzey alanı ve adsorbsiyon özelliği bulunmaktadır [25].

Killer kolayca temin edilebilir, ucuz ve çevreye duyarlı bir materyal olduğundan çeşitli nanokompozitlerin eldesinde tercih edilen maddelerdir [8]. Kil minerali tabakaları arasında Ca^{+2} , Fe^{+2} , Na^{+} , Mg^{+2} veya Al^{+3} vs. iyonları bulunması killerin özelliklerini etkilemektedir [9].

2.1.1 Killerin sınıflandırılması

Kil ile ilgili yapılan çalışmaları incelediğimizde, kilin kimyasal ve mineorolojik tanımlanması, iç yapısının incelenmesi ve sudaki şişme özelliklerinin incelenmesi ile alakalı oldukları görülmektedir [26,27]. Kil mineralleri başlıca iki temel atomik kristal yapıdan (oktahedral ve tetrahedral) oluşmaktadır.

- Oktahedral yapı; üçer oksijen veya hidroksilden oluşan tabakalar arasında alüminyum, demir veya magnezyum katyonlarının bulunduğu bir yapıdır. Bu yapıya gipsit adı verilmektedir.
- Tetrahedral yapı; ortasında bulunan bir silikon atomunun etrafına düzgün dörtyüzlü şekilde yerleşmiş oksijen atomlarının bulunduğu bir yapıdır. SiO₂ olarak adlandırılmaktadır.

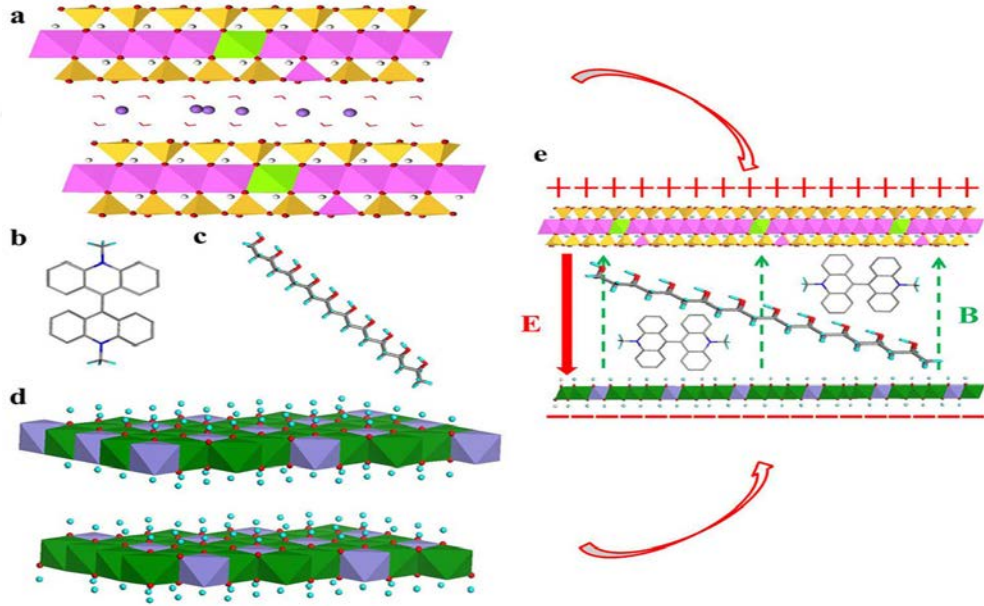
Kil mineralleri bu yapıların üst üste geldiği değişik kombinasyonlara göre de sınıflandırılmaktadır. Bu tabakalar;

- 1:1 tabakalı killer: bir tetrahedral ve bir oktahedral yapı
- 2:1 tabakalı killer: iki tetrahedral ve bir oktahedral yapı
- 2:1+1 tabakalı killer: iki oktahedral, bir tetrahedral ve bir oktahedral yapı tabakalardır [26,28].

2.1.2 Bentonit ve Montmorillonit

Yüzey halinde (700-800 m²/g), yaklaşık 1 nm kalınlığında plakalar halinde istiflenmiş silika tabakalarından oluşmuş bir mineral tabakasıdır. Bentonit ve Montmorillonit, simektit grubu kil minerallerindedir. ABD Whyoming eyaleti Fordbenton yakınlarında bulunmuştur. Plastikleşme özelliği yüksek ve kolloidal yapıdadır. Daha sonra aynı özellikteki başka bir kil ise Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuştur. Bu nedenle de bulunan bu kile Montmorillonit adı verilmiştir. Beyaz, yeşil, sarımsı yeşil renklere bulunabilmektedir. Yoğunluğu ortalama 2,35 gr/cm³ olarak belirlenen montmorillonit, diğer minerallerden çok

daha fazla su emme özelliğine sahiptir [11]. Endüstride oldukça geniş bir kullanım alanı olan bentonit, Montmorillonit kilinin ticari ismi olarak bilinmektedir [25]. Bu yapının nanoparçacıkları, kompozit malzemelerin yapısına katıldığında ise mekanik ve fiziksel birçok özelliğin gelişmesine katkı sağlamaktadır [29]. Son yıllarda yapılan çalışmalarla beraber, içerisinde Montmorillonit bulunan nanokompozitlerde termal, su bariyeri ve gaz geçirgenliği [30] özelliklerinde gelişme sağlandığı görülmüştür. Montmorillonit'in antioksidan ve antimikrobiyal özellikte olması ayrıca lipid oksidasyonundan ve mikroorganizma büyümesinin azalmasından sorumlu fenolik bileşiklere bağlanması [31] nedeniyle, gıdalarda kullanılan sentetik katkı maddelerine bir alternatif olarak düşünülmekte ve gıdaların besin değeri ve duyusal özelliklerinde değişiklik olmadan raf ömrünün artırılması amaçlanmaktadır [32].



Şekil 2.1: MMT yapısı [21]

2.1.3 Organokil nanokompozitler

Kil-polimer nanokompozitler birbirinden farklı iki çeşitte malzemenin (organikler ve mineraller) karışmasıyla oluşmaktadır. Kil-polimer nanokompozitlerinin tarihsel gelişimi incelendiğinde, 1930'larda kil

tabakalarının su ile genişlediği, 1950'lerde ise bu genişlemenin kuatern amonyum tuzlarıyla daha fazla olduğu belirlenmiştir. 1950 yılında Carter vd. [33], latekse organokil karıştırmıştır. 1961 yılında ise Blumstein vinil monomerini organokil ile polimerize etmiştir [34]. İlk kil- polimer nanokompozitini ise 1976 yılında Fujiwara ve Sakamoto, kil tabakaları arasını amonyum tuzlarıyla genişleterek elde etmiştir [35]. Bu konudaki uygulamalar ilk olarak Toyota araştırma laboratuvarlarında yapılmış ve bu malzemelerin saf polimerlere kıyasla daha iyi mekanik ve termal özelliklere sahip olduğu görülmüştür [36]. Elde edilen ürünün ilk kullanım alanı ise Toyota Carmy modeli otomobilindeki emniyet kemerleridir. Berraklığında bir değişim görülmeyen polimerin; elastiklik, gerginlik ve ısı dirençlerinde artış, termal genleşme katsayısı, gaz geçirgenliği, su duyarlılığı gibi özelliklerinde ise azalma gözlenmiştir. Devam eden çalışmalarda da saf polimere eklenen nanokompozitin ateşe dayanıklılık özelliği kazandırdığı belirlenmiştir [33].

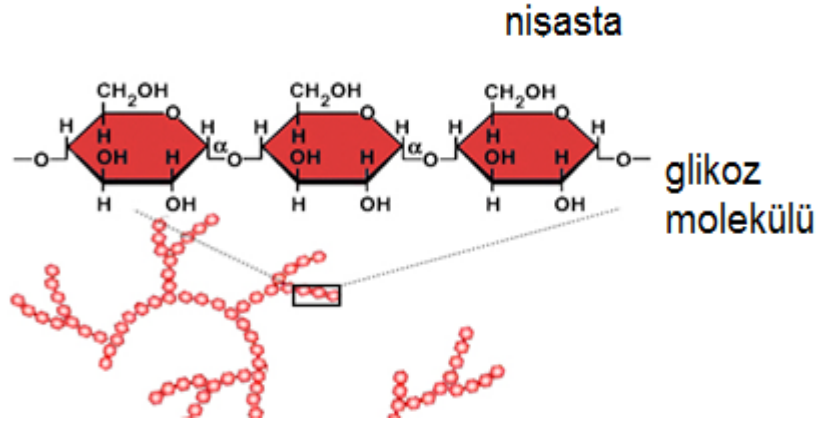
2.1.4 Kil-polimer Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Kil- polimer nanokompozitler;

- İnşaat sektörü; termal ve mekanik dayanımı artırma özellikleri nedeniyle dış cephe, borular ve panellerde,
- Otomotiv sektörü; mekanik dayanımı artırma özelliği nedeniyle yakıt tankları ve tamponlarda,
- Elektrik elektronik sektörde; ateşe dayanım, iletkenlik özellikleri nedeniyle devreler ve elektrik bileşenlerinde,
- Gıda sektörde; düşük gaz geçirgenlikleri, antibakteriyel özellikleri, ısı dayanımı, mekanik dayanım özellikleri nedeniyle kutu, şişe, kap ve filmlerde kullanılmaktadır [14].

2.2 Nişasta

Nişasta, kolay temin edilebilir, ucuz, yenilebilir özellikte bir madde olduğu için gıda ambalajı olarak kullanılmakta ve antimikrobiyal ambalajlama sistemlerinde tercih edilmektedir [37,38,39]. Nişastanın toksik yapıda olmaması da tercih edilmesinde, plastik esaslı polimerlere göre avantaj sağlamaktadır ve nişasta esaslı filmlere olan ilgiyi arttırmaktadır [40,41]. Yapılan çalışmalara göre, nişasta kullanılarak elde edilen ambalajlarda, mekanik direnç, gaz geçirgenliği ve iyi bir gerginlik özelliği saptanmış olmasına rağmen, nişasta hidrofilik yapıdadır ve gıdada bulunan sudan etkilenmektedir. Yapılan çalışmalarda; Nişastanın suya/neme karşı dayanıklılığını geliştirmek amacıyla, hidroksil gruplarındaki anhy-droglucose yapılarına C-2 ve C-3 pozisyonunda hidroksil gruplar oluşturularak dialdehit nişastası elde edilmiştir. Bu nişasta türü, gıda ambalaj sektöründe nişasta kullanımının önünü açmaktadır [42].



Şekil 2.2: Nişasta yapısı [40]

2.2.1 Nişasta ve metal nanopartiküllerin ilişkisi

Nişastanın antimikrobiyal özelliklerini geliştirmek amacıyla, nişastaya gümüş, bakır, çinko gibi metaller bağlanmış fakat kullanılan bu maddeler insanların üzerinde toksik etki göstermesi nedeniyle sektörde tercih edilmemektedir ve AB’de kullanımları sınırlandırılmıştır [43,44].

2.3 Sarımsak yağı

Doğal maddelerden elde edilen esansiyel yağlar ve ekstraktlar, antimikrobiyal etkileri ve gıdalarda kullanılan yapay katkı maddelerine alternatif olmaları sebebiyle gıda sektöründe geniş bir kullanım alanına sahiptirler [45,46].

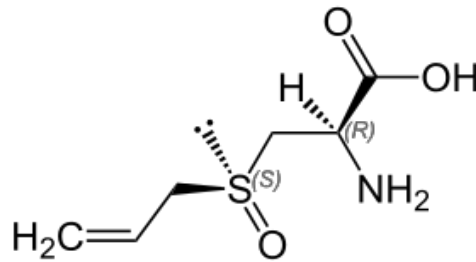
Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre sarımsak yağı, mikroorganizma büyümesinin engellenmesi veya kontrolü için en etkili esansiyel yağlardandır.

Sarımsak yağının farklı konsantrasyonlarıyla yapılan çalışmalarda, Escherichia coli, Listeria mono-sitogenler, Salmonella enteritidis, Staphylococcus aureus bakteri suşlarında mükemmelleştirici etkilere sahip olduğu sonucuna varılmıştır [47,48].

Yapılan başka bir araştırmada sarımsak yağı, dilimlenmiş tava ekmeği numunesi ambalaj üretiminde kullanılmış, etkili bir antioksidan olmasının yanı sıra, mantar etkilerini önemli ölçüde engellediği saptanmıştır [49]. Sarımsak yağının antimikrobiyal etkisinin nedeni içerisindeki sülfür bileşiklerinin varlığıdır [50,51].

Sarımsak yağının antimikrobiyal özellikleri her ne kadar kuvvetli olsa da, sıcaklık, ışık, nem, oksijen gibi etkiler nedeniyle bozulmaya meyilli bir yapıya sahiptir [46,52,53].

Allisin, sarımsakta bulunan allinin enzimatik dönüşümüyle ortaya çıkan bir organosülfür yapısıdır. Allisin, sarımsak yüksek basınç veya sıcaklıklarda işlem gördüğünde uçucu kükürt bileşiklerine ayrışarak kaybolmaktadır [54,55].



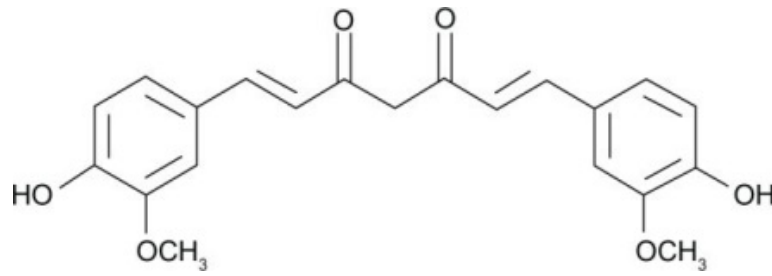
Şekil 2.3: Sarımsak yağı yapısı [54]

2.4 Kurkumin

Kurkumin, *curcuma longa* L'dan elde edilen polifenolik özellikte bir bileşiktir. Antioksidan ve antimikrobiyal etkileriyle ilgili olumlu sonuçlar elde edilmiştir [56]. Gıda boyası, ambalaj materyali, antimikrobiyal ajan olarak gıda endüstrisinde yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır [57].

Yapılan araştırmalara göre, insanlardaki günlük yüksek kullanım dozlarında (12 g/ gün) bile güvenli olduğu sonucu elde edilmiştir [56]. Ayrıca antibakteriyel, antifungal ve antiviral etkileri nedeniyle ilaç sektöründe de geniş bir kullanım alanına sahiptir [58,59,60].

Çoğu gıda ürününün bozulmasının temel nedeni, ambalaj içindeki lipid oksidasyonu ve mikrobiyal yükün artmasıdır. Raf ömrünü uzatmak amacıyla antioksidan veya antimikrobiyal katkı maddeleri, gıdalara eklenmektedir. Gelişen yeni yaklaşımla beraber, bu ürünlerin ambalajlara eklenmesi ve aktif/kontrollü salınım yoluyla raf ömrünün uzatılması önem kazanmaktadır [61,62].

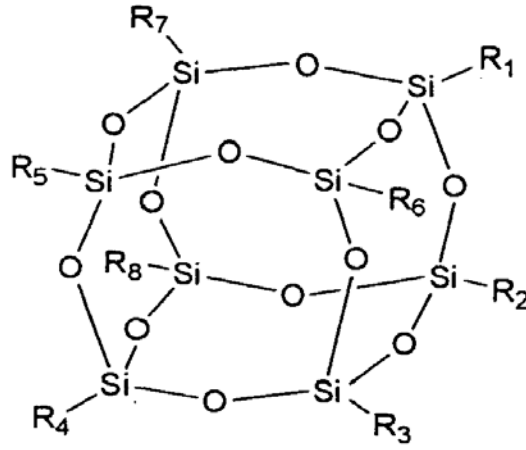


Şekil 2.4: Kurkuminin molekül yapısı [56]

2.5 POSS

POSS bileşikleri, işlevsel olarak kullanılabilir bir esnekliğe sahip olması nedeniyle çeşitli polimer kompozisyonlarında yüksek uyumluluk yeteneğine sahiptir [63]. POSS bileşiklerinin polimer zincirleri arasında oluşturduğu çapraz bağlarla üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturulabilir. Bu sayede polimerler sıcaklığa,

mekanik özelliklere daha dayanıklı yapılar elde edilebilmektedir. POSS bileşikleri kullanımıyla, optik (şeffaflık vs.) özellikleri ile opaklık düzeyinin azaltılması da geliştirilebildiğinden elektronik sektöründe tercih edilen bir yapıdır [64]. Gıda endüstrisinde ise, gıda ambalajında kullanıldıklarında, gaz ve buhar(su) geçirgenliğini azaltması ve yapıyı iyileştirmesi nedenleriyle tercih edilmektedir.



Şekil 2.5: POSS molekül yapısı [63]

2.5.1 POSS ve Nişasta

Nişasta esaslı filmler, gıda ambalajlama sektöründe oksijen ve karbondioksit geçirgenliğini azaltma özellikleri yönünden tercih edilse de, suya ve su buharına karşı, yapılarındaki hidroksil gruplar nedeniyle daha dayanıksızdır [65,66]. Bu nedenle nişasta esaslı filmlerin performanslarını arttırmak için POSS bileşiklerinden faydalanmak alternatif bir yaklaşım yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. POSS nanoparçacıklarının, esnek ve düşük yoğunluklu yapıda olmaları da bu tür uygulamalarda tercih edilmelerini desteklemektedir [67].

3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

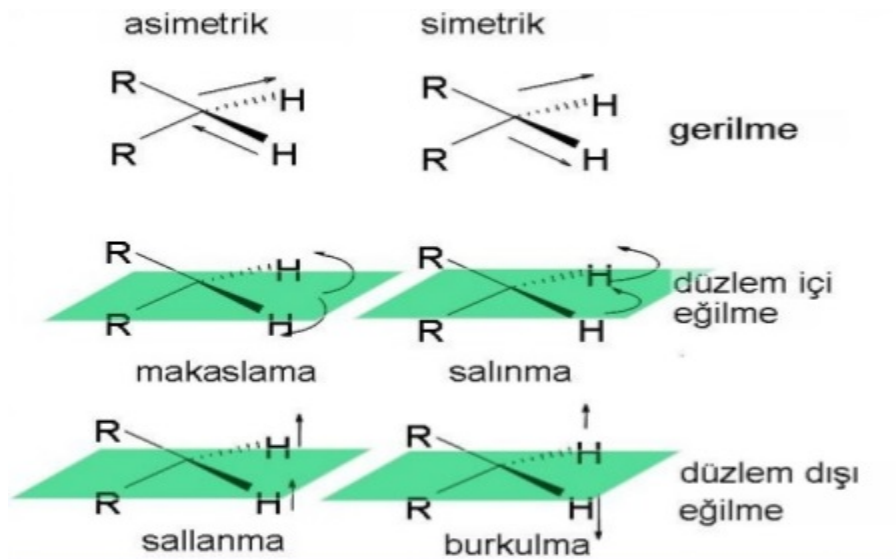
3.1 Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi, numune kaybı yaşatmayan, hızlı sonuçların elde edilebildiği, uygulanması kolay bir analiz olduğundan, maddelerin saflık/ içerik kompozisyonlarının belirlenmesinde tercih edilen bir yöntemdir.

İnfrared bölgeleri yakın infrared, infrared ve uzak infrared bölgeleri olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Organik yapıları maddelerin karakterizasyonunda, infrared bölgesi fayda sağlamaktadır. FTIR analizindeki temel prensip, moleküllere titreşim kuvvetinin uygulanmasıdır. Bu kuvvetin şiddeti, moleküller arası bağları bozmaz, moleküllerin spesifik özelliklerine göre değişen genleşme etkileri yaratmaktadır.

Gerilme ve eğilme titreşimleri olmak üzere iki çeşit molekül hareketi bulunmaktadır.

Eğilme titreşimi ise kendi içinde dört farklı gruba ayrılmaktadır. Bu titreşimler aşağıda gösterilmiştir [68].



Şekil 3.1: Moleküllerin titreşim hareketleri [68]

3.2 X – Işını kırınımı cihazı (XRD)

XRD analizi, kil ve organokil yapı özelliklerinin ve bu maddelerin, oluşturulan polimer yapıdaki durumlarını, dağılımlarını, kil tabakaları aralıklarını incelemeye yararlanan yaygın yöntemlerdendir.

Çoğu katı madde kristal yapıdadır. Kristal, birçok düzlemin çeşitli açılarla birleşerek oluşturduğu bir örgü yapısı olarak tanımlanabilmekte ve bu kristal yapılar arasındaki açılar her maddeye göre değişkenlik göstermektedir. XRD analizinde, belirli dalga boyundaki ışınlar, bu kristal yüzeylere gönderilir ve bu ışınların yansıma, kırınım açılarından yola çıkılarak veriler elde edilmektedir [68].

3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, optik kolon, elektronik devreler ve vakum sisteminden oluşan bir mikroskop türü olarak değerlendirilebilmektedir. Optik kolondan çıkan elektron demeti, örnek üzerine gönderilir. Örneğe gönderilen bu elektron demeti ile örnek arasında bir takım etkileşimler oluşmakta ve örnek üzerinden elektron demeti yansımaktadır. Buharlaştıran bileşenler içeren örnekler öncelikle kurutulmalıdır. Mikroskoptan elde edilen yüzey morfolojisi görüntülerinin parlaklığı ile örnekten yansıyan elektronlar arasında doğru orantı bulunmaktadır. Daha kaliteli görüntü elde etmek amacıyla örnek kuvvetli iletken olmayan (altın, karbon vb.) maddelerle kaplanmakta ve yansıyan elektron demeti miktarı arttırılmaktadır [68].

4. MATERYAL VE METOT

Curcuma longa, garlik, sodyum borhidrid, polihedral oligomerik silseskioksan ve gümüş nitrat Sigma-Aldrich tarafından temin edildi. Mısır nişastası yerel bir üretici firma tarafından temin edildi (Turkey). Na⁺-Montmorillonit, Southern Clay Products Inc (U.S.A.) tarafından temin edildi.

4.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar

4.1.1 Homojenizatör

IKA markası, yellowline DI25 modeli homojenizatör, oluşturulan polimeri homojen hale getirmek amacıyla kullanılmıştır.

4.1.2 Isıtıcı manyetik karıştırıcı

Heidolph MR Hei model manyetik karıştırıcı, kil-nişasta karışımını homojen bir şekilde karıştırmak ve uygulanan metoda uygun olarak sıcaklık ayarının kontrolü amacıyla kullanılmıştır.

4.1.3 Vakumlu etüv

Wtv Binder model etüv, elde edilen modifiye kili ve son ürün polimerini kurutmak amacıyla kullanılmıştır.

4.1.4 Ultrasonik karıştırıcı

Bandelin Sonorex model ultrasonik karıştırıcı, homojen bir şekilde karışan polimerin içerisinde kalan hava kabarcıklarını uzaklaştırmak amacıyla kullanılmıştır.

4.1.5 X-Işını kırınım cihazı (XRD)

Ürünlerin ölçümleri, Rigaku- Xtalab Mini model XRD cihazı ile yapılmış ve Organokillerin mısır nişastası içinde dağılımları X-ışını difraksiyon

ölçüleriyle (XRD) incelendi. Kil tabakaları arasındaki mesafeleri Bragg Yasası kullanılarak hesaplandı.

4.1.6 Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Ürünlerin analizleri, Nanocompozit filmler üzerindeki organik grupların tespit edilmesi ve incelenmesi için FTIR kullanıldı. Kızılötesi spektrumlar 4000-400 cm^{-1} dalga boyunda potasyum bromür disk tekniği kullanılarak Mattson 1000 kızılötesi spektrofotometresinde izlendi.

4.1.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Ürünlerin analizleri, FEİ marka, QUANTA FEG 250 model cihaz ile tamamlanmıştır.

4.2 Metodlar

4.2.1 Film sentezlenmesi

Ag⁺-Montmorillonitin Modifikasyonu

1.0 gr sodyum montmorillonit, 50 ml 0,05 molarlık gümüş nitrat çözeltisine ilave edildi ve karanlık ortamda 3 saat boyunca 25 °C'de karıştırıldı. Daha sonra karışım 3000 rpm de 15 dk süreyle santrifüjlendi. Elde edilen üründen sıvı faz dekante edilerek çöküntü nitrat iyonlarını uzaklaştırmak için distillenmiş su ile yaklaşık 4-5 defa yıkandı. Elde edilen son ürün karanlık ortamda oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

Organokil Sentezi

1.0 gr montmorillonite kili, 100 ml deiyonize edilmiş su-etanol karışımıyla v/v (1:1) oranında 25 °C 1 saat boyunca karıştırıldı. Diğer taraftan 1.0 gr curcumin ve garlic ekstraktları tartıldı ve 50 ml ml deiyonize edilmiş su-etanol karışımıyla v/v (1:1) oranında 1 saat süreyle oda koşullarında karıştırıldı. Daha sonra 1 saat süreyle karıştırılmış kil ve ekstrakt çözeltileri birleştirilerek 24 saat süreyle oda koşullarında karıştırıldı. 24 saat sonunda karışım süzgeç kağıdında süzülerek 10 defa deiyonize edilmiş su-etanol karışımıyla yıkandı ve süzgeç kağıdında süzüldü. Elde edilen son ürün 70 °C'de 8 saat süreyle etüvde

kurutuldu ve desikatörde saklandı. Kil modifikasyonu için katyon değiştirme metodu kullanıldı.

Ag⁺-Montmorillonite-Curcumin ekstraktı-POSS hazırlanması

3 gr Ag⁺-Montmorillonite 250 ml saf suda 2 saat boyunca oda koşullarında karıştırıldı. Daha sonra 10 ml susuz etanole 3 gram POSS ve 3 gr curcumin ilave edilerek 5 dakika karıştırıldıktan sonra 2 ml asetik asit ilave edildi ve 70 °C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen ürün 3500 rpm de 15 dk boyunca santrifüjlenerek süzüntü dekante edildi. Elde edilen çökelti deiyonize edilmiş su-etanol karışımıyla v:v (1:1) 3 defa yıkandı ve süzöldükten sonra oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

Film hazırlanması

10 gr mısır nişastası tartıldı ve 100 ml sulu çözeltili hazırlandı. Mısır nişastası tamamen çözüne kadar 70-80 °C 'de 30 dk boyunca karıştırıldı. Daha sonra sulu mısır nişastası çözeltilisine %5 organokil ilave edilerek 15 dk karıştırma işlemine devam edildi. Çözelti 10 dk boyunca homojenizatörde karıştırılarak 1 saat boyunca oda sıcaklığında ultrasonic proba sonike edildi. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra film kompozitlerinin sentezi aşamasına geçildi. Organokil/nişasta çözeltilisine 5 ml 05 mM gümüş nitrat çözeltili ilave edilerek 5 dk boyunca karıştırıldıktan sonra 5ml 0.5 indirgenme ajanı sodyum borhidrür çözeltili ilave edildi ve tüm karışım 5 dk boyunca kaynatıldı. Sentezlenen organokil/nişasta çözeltili cam plakalara (7.0 × 1.5 cm) yayıldı ve daha sonra çözeltili oda sıcaklığında 52 saat boyunca kurumaya bırakıldı.

4.2.2 Karakterizasyon Analizleri Metodları

Antibakteriyel analizler

Bu çalışmada anti bakteriyel analizler için kuyu difüzyon metodu uygulandı. Staphylococcus aureus ve Salmonella bakterileri, Nutrient agar üzerine aşıldı ve aerobik bir ortamda 37 ° C'de 24 saat inkübe edildi. Daha sonra, hücreler aynı ortamda dağıtıldı ve 24 saat sonra, nanokompozit numunenin inhibitör konsantrasyonlarının uygulandığı disk etrafında inhibisyon zonları oluşturup oluşturmadığı gözlemlendi. İnhibisyon zonlarının yarıçapı mm cinsinden ölçöldü ve mikroorganizmanın anti bakteriyel maddelere duyarlılığı belirlendi.

Yüzey aktif analizleri

Staphylococcus aureus, *E.coli*, *Listeria Monositogenes* ve *Salmonella* bakterileri, Nutrient agar üzerine aşılandı ve aerobik bir ortamda 37 ° C'de 24 saat inkübe edildi. Daha sonra, hücreler aynı ortamda dağıtıldı ve 24 saat sonra, nanokompozit numunenin inhibitör konsantrasyonlarının uygulandığı disk etrafında bakteri sayılarında anlamlı azalmalar görüntülendi. Mikroorganizma sayısındaki anlamlı azalmalar, mikroorganizmaların nanokompozit film numunelerine ne kadar duyarlı olduklarını ve yüzey aktif özellik taşıdıklarını göstermektedir.

Migrasyon analizleri

Temas Analizi

Gıdalarla temas eden veya etme ihtimali olan plastik madde ve malzemeler için, gıdalara uygunluğun belirlenmesi amacıyla migrasyon analizleri yapılmaktadır. TS EN 1186-1 standardından faydalanılarak gerekli hazırlıklar yapıldı ve maddeye uygun metod seçimi gerçekleştirildi. İlk basamak olarak ürünün hangi gıdalara temas edeceği göz önüne alınarak uygun simulant seçimi gerçekleştirildi. (TGK 2013/34)

- %95 ethanol ve isooktan; yağlı gıdalar yerine geçen simulantlar,
- %50 ethanol; süt ve süt ürünleri yerine geçen simulant,
- %10 ethanol; sulu gıdalar yerine geçen simulantlar,
- %3 asetik asit; asitli gıdalar yerine geçen simulantlar,
- Tenax; kuru gıdalar yerine geçen simulanttır.

Bu çalışmada TS EN 1186-3 Daldırma metodu (%95 ethanol, %50 ethanol, %10 ethanol, %3 asetik asit, isooktan) analizleri uygulandı. Film halindeki numunenin alanı dm^2 cinsinden hesaplanarak film halindeki numune cam migrasyon kabına yerleştirildi. Kabın üzerini tamamen kapatacak miktarda simulant dolduruldu ve kabın ağzı cam ile kapatıldı. Numune 40 °C de 10 gün süre ile etüvde bekletildi. Bekleme süresi dolduğunda simulant, önceden sabit tartıma getirilmiş alüminyum petrielerde uçuruldu ve tekrar sabit tartıma getirilerek son tartımı alındı (%3 asetik asit simulantı cam beherde uçuruldu). Yapılan hesaplama sonucu, TGK 2013/34 madde 8'de yer alan “ Plastik madde ve malzemelerin bileşenlerinin gıda benzerlerine geçişi, gıda ile temas eden

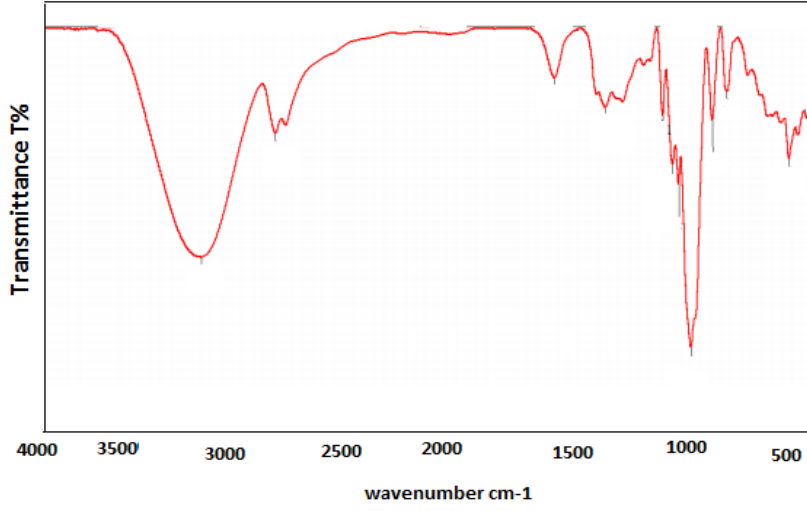
yüzeyin her desimetrekaresi için 10 miligramı (10 mg/dm²) geçmeyecektir. Ancak, 1/11/2007 tarihli ve 26687 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Bebek ve Küçük Çocuk Ek Gıdaları Tebliği, 4/9/2008 tarihli ve 26987 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Bebek Formülleri Tebliği ve 4/9/2008 tarihli ve 26987 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Devam Formülleri Tebliğinde tanımlanan küçük çocuk veya bebek gıdalarıyla temas eden veya temas etmesi öngörülen madde ve malzemelerde toplam migrasyon limiti 60 mg/kg’ı geçmeyecektir.’’ ifadesi göz önünde bulundurularak uygunluğu değerlendirildi. Bu işlemler, antibakteriyel analizinde en kuvvetli sonucu veren sarımsak yağı içeren nanokompozit filmler için gerçekleştirildi.

Tenax Analizi (TS EN 1186-13)

Film şeklindeki numune düz bir cam yüzeye yerleştirildi ve 0,5 gr tenax tartılarak metal bir halka ile alanı belirlenmiş numunenin üzerine yayıldı. Numune 40 °C de 10 gün süre ile etüvde bekletildi. Bekleme süresi dolduktan sonra etüvden çıkarılan toz numuneden ayrıldı ve süzgeç kâğıdında süzüldü. Numune 40 °C de 10 gün süre ile etüvde bekletildi. Bekleme süresi sonrasında numune sabit tartıma getirilmiş cam balonun üzerine yerleştirilerek, 3 defa 15 ml dietileter ile yıkandı. Süzme işlemi bittikten sonra, süzüntü evaporatörde uçuruldu ve son kalıntı tespit edildi. Tekrar sabit tartıma getirilen cam balonun son tartımı alındı ve hesaplamalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar TGK 2013/34 madde 8’de yer alan ‘’ Plastik madde ve malzemelerin bileşenlerinin gıda benzerlerine geçişi, gıda ile temas eden yüzeyin her desimetrekaresi için 10 miligramı (10 mg/dm²) geçmeyecektir. Ancak, 1/11/2007 tarihli ve 26687 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Bebek ve Küçük Çocuk Ek Gıdaları Tebliği, 4/9/2008 tarihli ve 26987 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Bebek Formülleri Tebliği ve 4/9/2008 tarihli ve 26987 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Devam Formülleri Tebliğinde tanımlanan küçük çocuk veya bebek gıdalarıyla temas eden veya temas etmesi öngörülen madde ve malzemelerde toplam migrasyon limiti 60 mg/kg’ı geçmeyecektir.’’ ifadesine göre uygunluğu değerlendirildi.

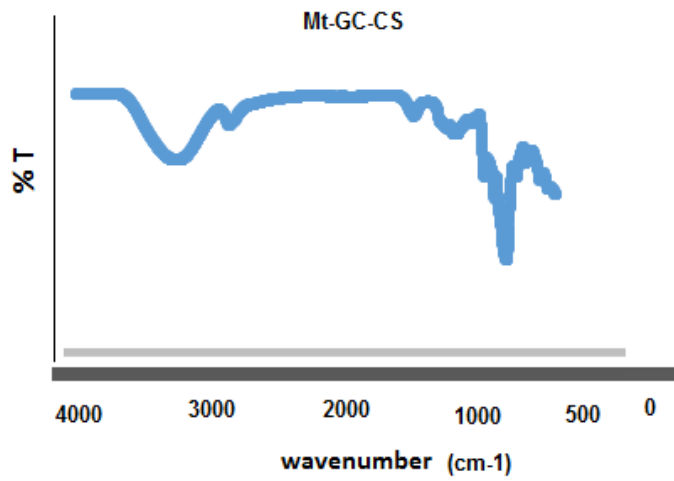
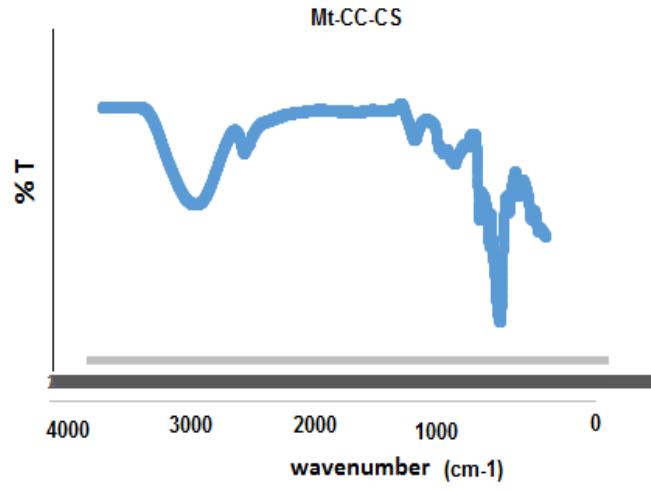
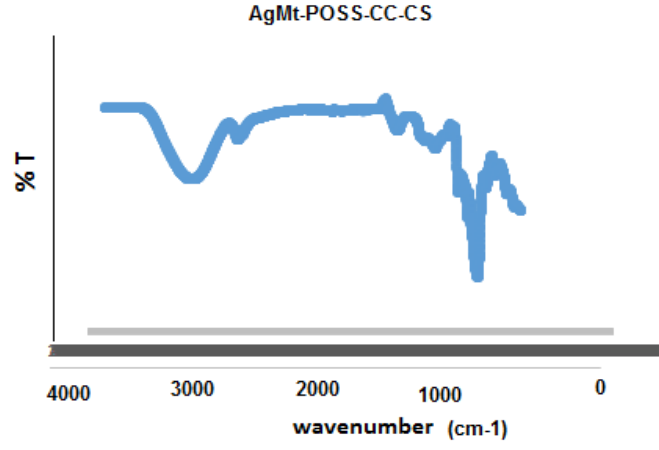
5. BULGULAR

5.1 FTIR Analiz Sonuçları



Şekil 5.1: Mısır nişastası FTIR görüntüsü

Mısır nişastası filminin spektrumunda (şekil 5.1) $1178-1021\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki pikler C-O-C gruplarında C-O'nun gerilme titreşimlerini göstermektedir. 3272 cm^{-1} ' de ortaya çıkan geniş bant, hidrojenle bağlanmış hidroksil gruplarını ifade etmektedir. 1649 cm^{-1} ' de ortaya çıkan karakteristik pik ise yapıya bağlı olan su moleküllerini temsil etmektedir. Mısır nişastası / organokil kompozit filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 5.2 a, 5.2 b ve 5.2 c'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Ag⁺Mt-POSS-CC-CS (a), Mt-CC-CS (b) ve Mt-GC-CS (c) kompozit filmlerinin FTIR spektrumları

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi görüldüğü gibi 1541-1543-1540 cm^{-1} ’de görülen belirgin pik kilin modifikasyonunda kullanılan curcuma longa ve garlik ekstraktlarının kille modifikasyonu sonucu nişasta ile etkileşiminden kaynaklanan pikler görülmektedir. Bu pikler ayrıca nişasta ile organokil etkileşimi sonucu sentezlenen film kompozitlerinin, nişastanın saf haline kıyasla yapılarına bağlanan su moleküllerinin mevcudiyetini göstermektedir. Bu sonuç XRD sonuçlarıyla karşılaştırıldığında eksfoliye yapıların gerçekleştiğine işaret etmektedir. Ag^+ Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS numunelerine ait spektrumlara bakıldığında her 3 spektrumunda 3289-3291 ve 3293 cm^{-1} ’de olmak üzere nişastadaki molekül içi hidrojen bağlarının karakteristik pikleri görülmektedir. Aynı zamanda 3300 cm^{-1} civarındaki belirgin pikler N-H gerilme bantlarını temsil etmektedir. Ayrıca 2928-2941-2820-2863 cm^{-1} ’de bulunan piklerin şiddetinin nişastanın doğal yapı spektrumundan daha fazla olması curcuma longa ve garlik ekstraktlarıyla modifikasyonun başarılı olduğu ve yapılarda bulunan alifatik C-H bağ etkileşimlerinin göstergesi olarak modifikasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Mikrobiyolojik Analiz Sonuçları

Sentezlenen Ag^+ -Mt-POSS-CC-CS nişasta/organokil nanokompozit filmlerinin sırasıyla Salmonella ve Staphylococcus aureus bakterilerine karşı oluşturdukları inhibisyon zon analiz sonuçları şekil 5.3 ’de görülmektedir.



a



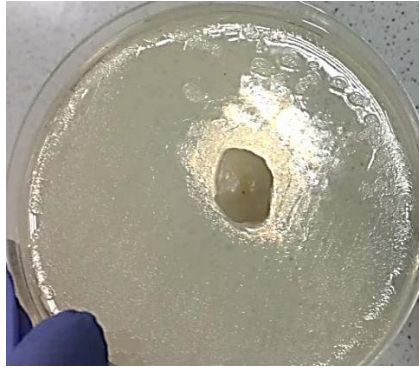
b



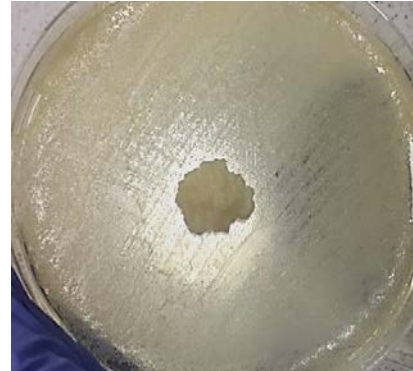
c



d



e



f

Şekil 5.3: Ag⁺-Mt-POSS-CC-CS Salmonella ve Staphylococcus (a,b), Mt-CC-CS Salmonella ve Staphylococcus (c,d), Mt-GC-CS Salmonella ve Staphylococcus bakterilerine karşı oluşturduğu zon görüntüleri

Şekil 5.3-a'da ve Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi Ag⁺-Mt-POSS-CC-CS nişasta/organokil nanokompozit filmi Salmonella ve Staphylococcus aureus bakterilerine karşı anlamlı bir direnç oluşturmadı. Aynı durum şekil 5.3-b'de Mt-CC-CS nişasta/organokil nanokompozit filmi içinde gözlenmektedir ve anlamlı inhibisyon zonlarına rastlanılamadı. Ancak şekil 5.3-c'de Mt-GC-CS

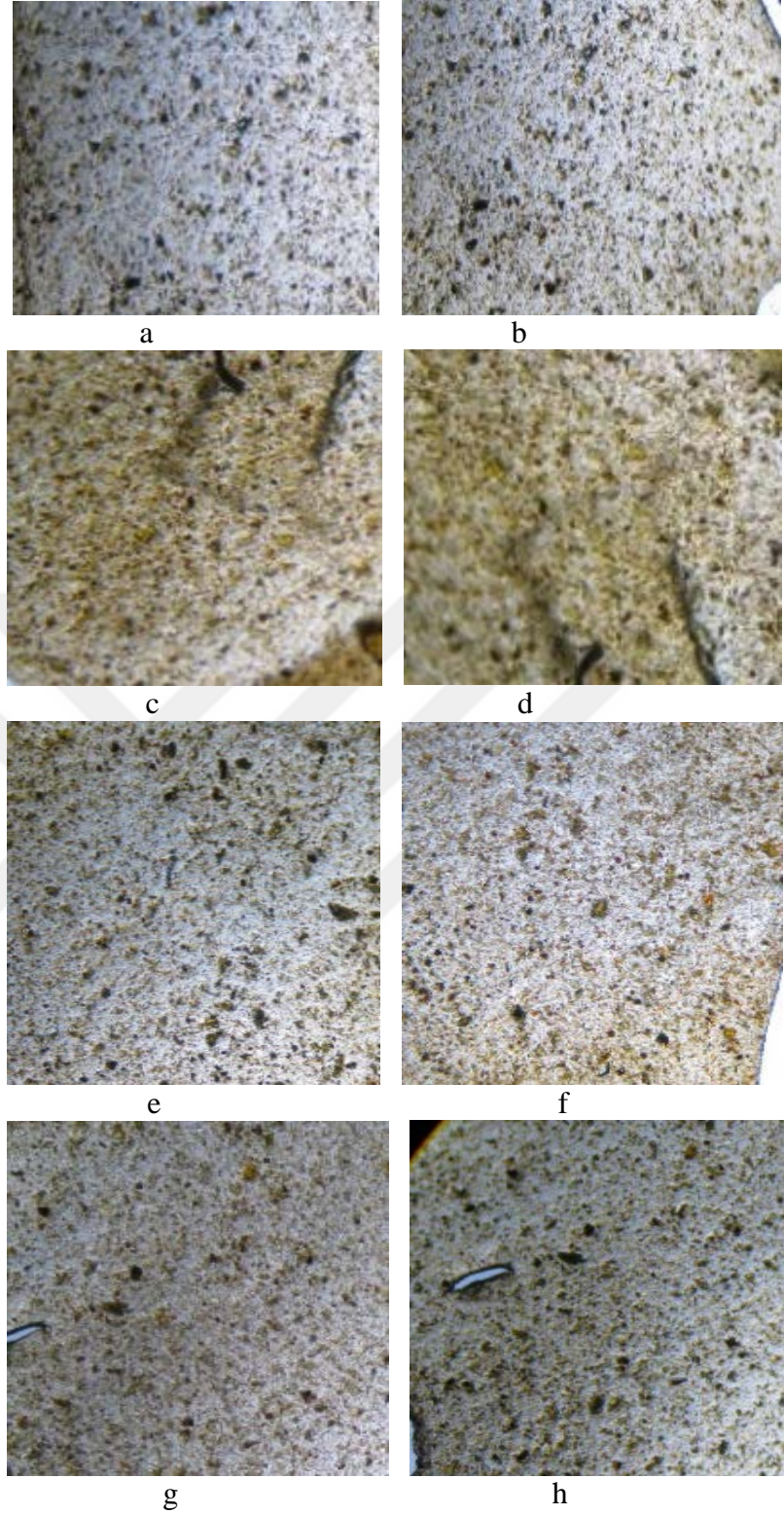
nişasta/organokil nanokompozit filminin antibakteriyel analiz sonuçlarında sırasıyla salmonella bakterisine karşı 804 mm², Staphylococcus aureus bakterisine karşı ise 201 mm² inhibisyon zonları oluştuğu görülmektedir. Bu sonuca göre kullanılan bitki ekstraktlarından garlik ekstraktının nanokompozit filmlerinde curcuminden daha fazla antibakteriyel direnç gösterdiğini söyleyebiliriz.

Çizelge 5.1: Ag⁺-Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS ürünlerinin Salmonella ve Staphylococcus aureus bakterileri zon sonuçları

Numune	Salmonella'ya karşı inhibisyon zonu (mm ²)	Staphylococcus aureus'a karşı inhibisyon zonu (mm ²)
Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS	-	-
Mt-CC-CS	-	-
Mt-GC-CS	804	201

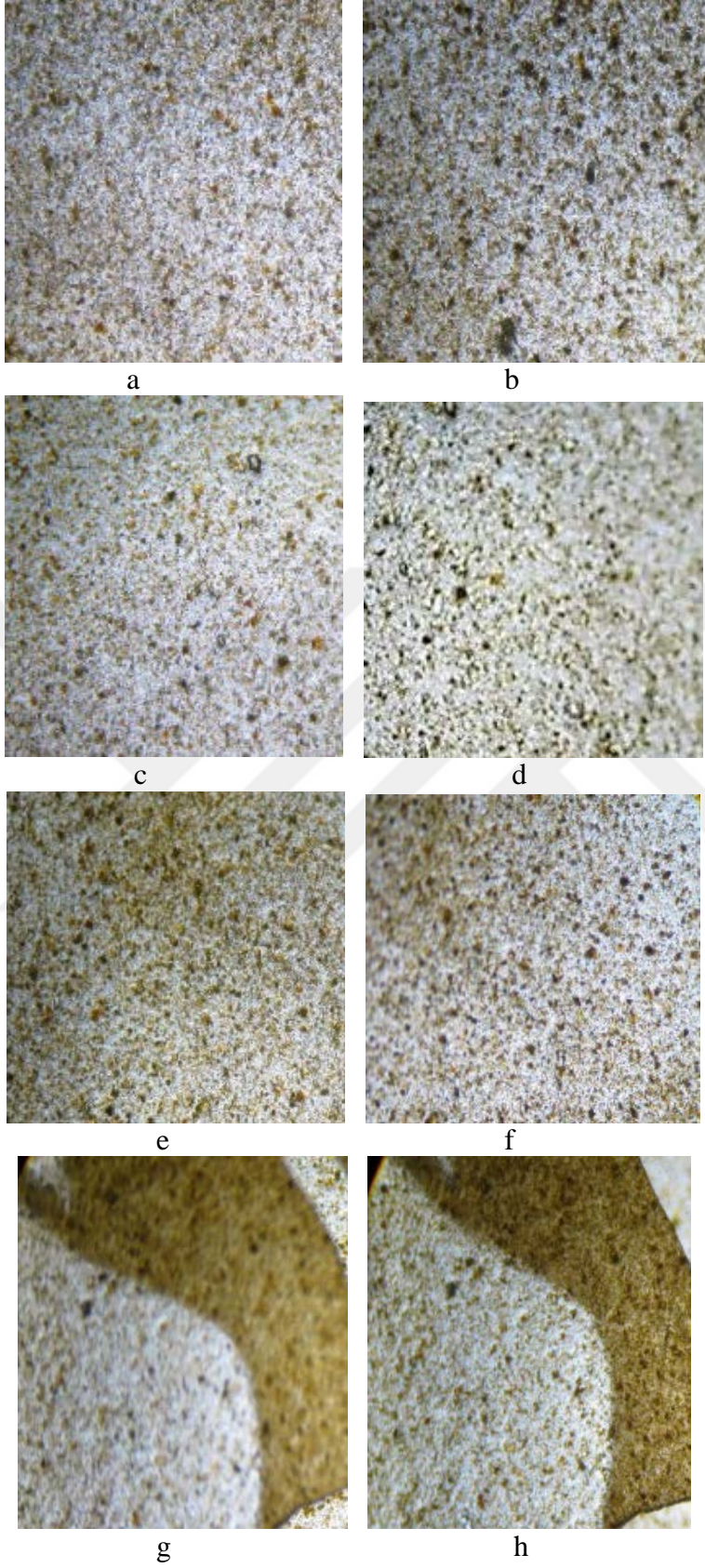
5.2 Yüzey Aktif Analizi Sonuçları

Sentezlenen Ag⁺-Mt-POSS-CC-CS nişasta/organokil nanokompozit filmlerinin sırasıyla E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria Monositogenes bakterilerine karşı yüzey aktiflik analiz sonuçları şekil 5.4'de görülmektedir.



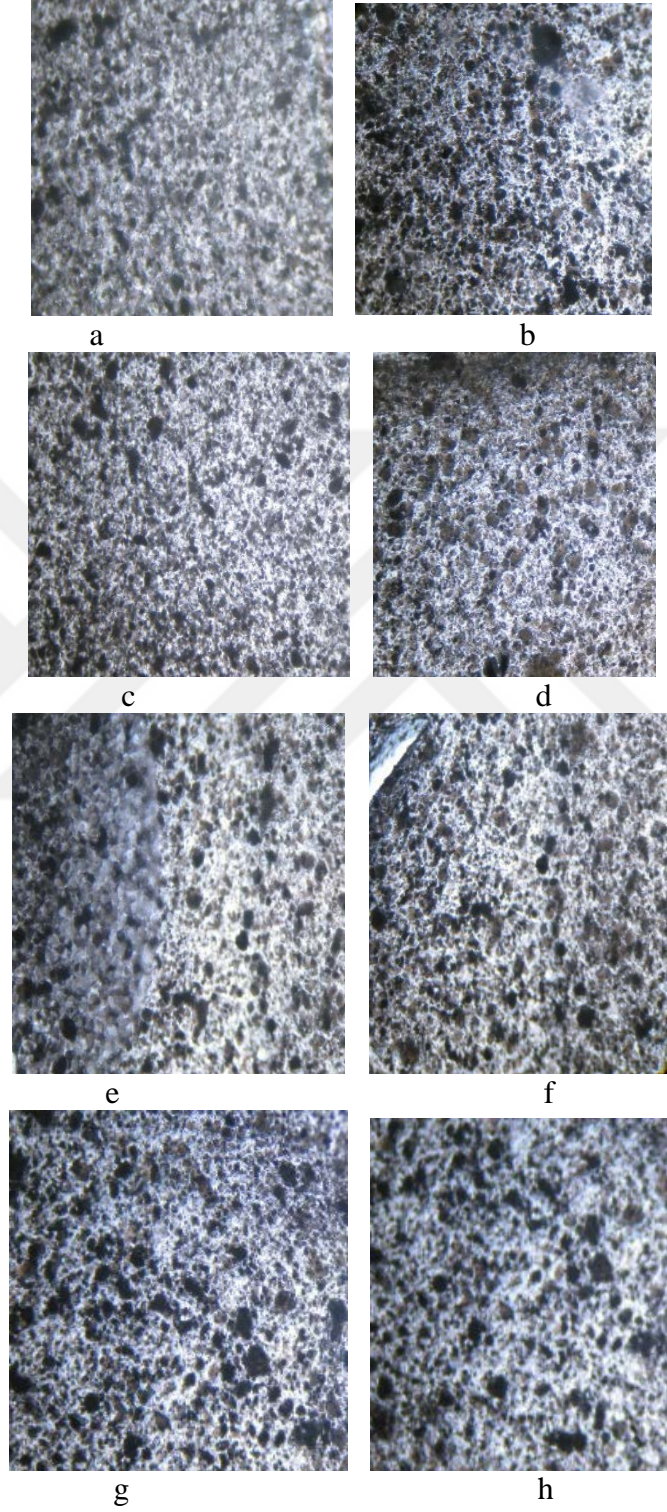
Şekil 5.4: Ag^+ -Mt-POSS-CC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria (a,c,e,g) bakterileri 0. Gün görüntüleri, Ag^+ -Mt-POSS-CC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus ve Listeria (b,d,f,h) bakterileri 1. Gün görüntüleri

Mt-CC-CS nanokompozitleri için yapılan yüzey aktiflik analiz sonuçları sırasıyla E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria Monositogenes bakterileri için şekil 5.5' de gösterilmektedir.



Şekil 5.5: Mt-CC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria (a,c,e,g) bakterileri 0. Gün görüntüleri, Mt-CC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria (b,d,f,h) bakterileri 1. Gün görüntüleri

Mt-GC-CS nanokompozit filmine ait yüzey aktif analiz sonuçları sırasıyla E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria Monositogenes bakterilerine için şekil 5.6' de gösterilmektedir.



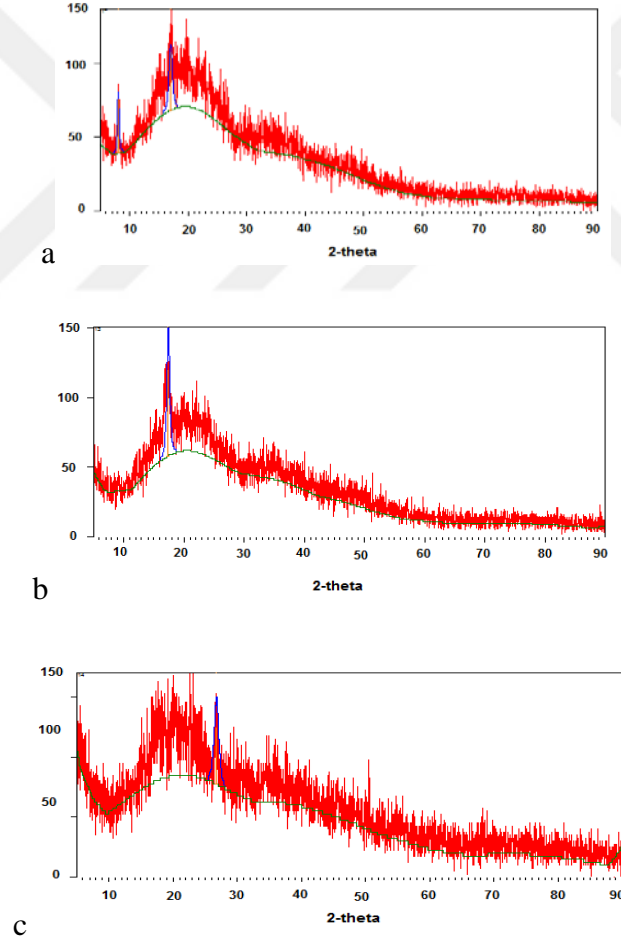
Şekil 5.6: Mt-GC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria (a,c,e,g) bakterileri 0. Gün görüntüleri, Mt-GC-CS E.coli, Salmonella, Staphylococcus aureus ve Listeria (b,d,f,h) bakterileri 1. Gün görüntüleri

Çizelge 5.2: Ag⁺-Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS ürünlerinin E.coli, Salmonella, S. Aureus ve L. Monositogenes bakterilerine karşı oluşturdukları yüzey aktiflik etkileri

Numune	E. coli	Salmonella	S. aureus	L. monositogenes
Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS	Etkili	Etkisiz	Etkili	Etkisiz
Mt-CC-CS	Etkisiz	Etkili	Etkili	Etkisiz
Mt-GC-CS	Etkisiz	Etkisiz	Etkisiz	Etkisiz

5.3 XRD Analiz Sonuçları

Şekil 5.7’de Ag⁺-Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS nişasta/organokil nanokompozit filmlerinin Bragg Yasasının uygulandığı x-ray diffraction analiz pikleri gözlenmektedir.



Şekil 5.7: Ag⁺-Mt-POSS-CC-CS(a), Mt-CC-CS(b) ve Mt-GC-CS(c) XRD analiz sonucu görüntüleri

Şekil 5.7 (a, b ve c)' de görülen XRD piklerinin 2-theta açıları aşağıdaki Çizelge 5.3'de yer almaktadır. Piklerde amorf yapıyı temsil eden pikler gözlenmekle beraber kristal yapıların bozulduğu sentezlenen nanokompozit filmlerinin tümünün eksfoliyeye yapı gösterdiği sonucu açığa çıkmaktadır. Buda etkili bir harmanlamanın söz konusu olduğunu göstermektedir. Elde edilen eksfoliyeye yapıları kompozisyon bağlarının güçlü etkileşimlerini göstermekte olup nişastada bulunan hidroksil gruplarının kil tabakalarına ilgisinin, bu dağılmış ve birbirine karışmış yapının oluşmasına anlamlı katkısı olduğu söylenebilmektedir. Tablodaki değerlere bakıldığında;

Çizelge 5.3: Ag⁺-Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS 2-theta açıları sonuçları

Örnek	2-theta	Tabakalar arası uzaklık (Å°)
Ag ⁺ -Mt-POSS-CC-CS	17,0162	5,21081
Mt-CC-CS	17,4143	5,08836
Mt-GC-CS	26,7510	3,32984

5.4 Migrasyon analizi sonuçları

SİMULANT KİMYASAL TÜKETİM (L)	ETANOL%95	%3 A.ASİT	ETANOL%10	ISOOKTAN	ETANOL%50
NUMUNE ALANI (dm ²)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
KOŞULLAR (°C/saat)	40°C/10 gün	40°C/10 gün	40°C/10 gün	20°C/2 gün	40°C/10 gün
T.MİGRASYON 1 mg/dm ²	4,57	5,57	1,86	4,86	3,00
T.MİGRASYON 2 mg/dm ²	4,71	5,86	2,14	4,86	2,86
T.MİGRASYON 3 mg/dm ²	4,43	5,86	2,00	4,57	2,57
ORTALAMA MG/DM2	4,57	5,76	2,00	4,76	2,81

Şekil 5.8: Migrasyon (sulu simulant) analizi sonuçları

SİMULANT	MPPÖ
KİMYASAL TÜKETİM (G)	0,5
NUMUNE ALANI (dm²)	0,1256
KOŞULLAR (°C/saat)	40°C/10 gün
TARTIMLAR ARASI FARK	0,001
T.MİGRASYON 1 mg/dm²	3,35
T.MİGRASYON 2 mg/dm²	3,32
T.MİGRASYON 3 mg/dm²	3,37
ORTALAMA MG/DM2	3,35

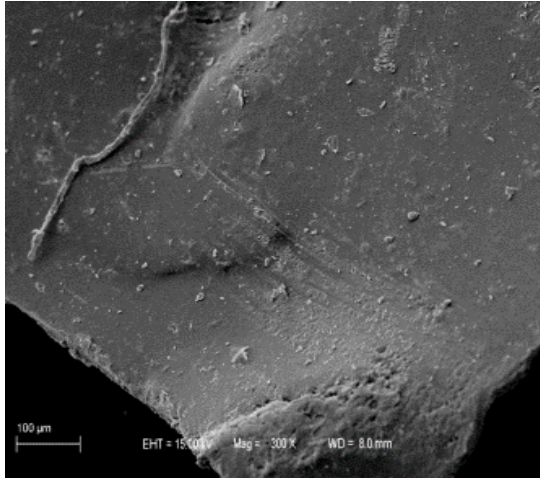
Şekil 5.9: Tenax migrasyonu analiz sonuçları

Çizelge 5.4: Migrasyon sonuçları sayısal değerler

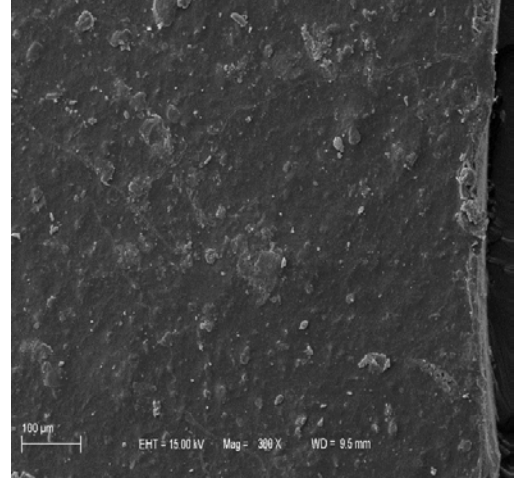
Ürün	%95 Ethanol	%50 Ethanol	%10 Ethanol	İsooktan	%3 A. Asit	Tenax
Sonuç	4,57 mg/dm ²	2,81 mg/dm ²	2,00 mg/dm ²	4,76 mg/dm ²	5,76 mg/dm ²	3,35 mg/dm ²

5.5 SEM analizi sonuçları

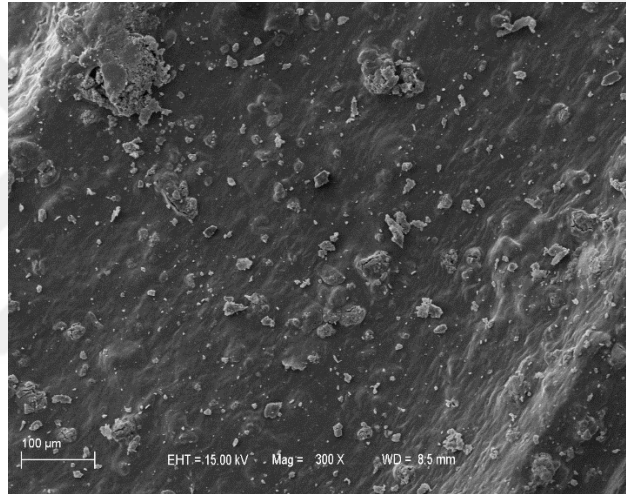
Ag⁺-Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS nişasta/organokil nanokompozit filmlerinin SEM görüntü analizleri yapılarak, 100 µm büyütme oranında yüzey morfolojileri incelendi.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.10: Ag⁺-Mt-POSS-CC-CS(a), Mt-CC-CS(b) ve Mt-GC-CS(c) SEM analizi görüntüleri

Şekilde görüldüğü gibi, Ag⁺Mt-POSS-CC-CS (a), Mt-CC-CS (b) ve Mt-GC-CS (c) nanokompozit filmlerinin yüzey görüntülerinde homojen ve pürüzsüz bir yapı elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, matris olarak kullanılan mısır nişastasına, organokil ilavesinin uyumlu bir etkileşim gösterdiğini kanıtlamaktadır. Yüzey ihmal edilebilecek çok az gözenek yapısına sahip olup, düzgün yüzeyler ve kompakt bir yapı elde edilmiş ve sentezlenen nanokompozit filmlerde aglomerasyona rastlanılmamıştır. Buda polimer ve organokil etkileşim oranlarının yüksek ve optimum konsantrasyonlarda olduğunu ispatlamaktadır [69].



6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada Ag⁺Mt-POSS-CC-CS, Mt-CC-CS ve Mt-GC-CS olmak üzere 3 farklı nişasta/organokil nanomokpozit filmi sentezlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda modifikasyonun ve polimer/organokil sentezinin başarılı olduğunu FTIR, SEM ve XRD sonuçları göstermekte olup eksfoliye bir yapı elde edilmiştir. Yüzey aktif sonuçlarına bakıldığında curcuma longa bitki ekstraktının garlik ekstraktına göre daha etkili olduğu sonuçları görülmekte iken, antimikrobiyal çalışma sonuçlarına göre garlik bitki ekstraktı curcuma longa bitki ekstraktına göre daha fazla bakterilere karşı direnç oluşturma potansiyeli göstermiş ve anlamlı zonlar elde edilmiştir. Aynı zamanda migrasyon analizleri TS EN 1186'ya uygun olarak yapılmış olup tenax %95 etanol, %50 etanol ve %10 etanol, isooktan ve %3 asetik asit simulantlarında çalışılmış olup TGK-2013-34 madde/8'e uygun sonuçlar elde edilmiştir.

Sonuç olarak sentezlenmiş olan nanokompozit filmlerinin yüzey aktif, antimikrobiyal özellik gösteren ve migrasyon analizleri sonucunda gıda ambalajlarında kullanılmaya uygun olduğu görülmektedir. Elde edilen başarılı sonuçlar, çalışmanın literatüre anlamlı kazançlar sağlayacağı sonucunu desteklemektedir.



KAYNAKLAR

- [1] **Debeaufort F, Quezada-Gallo JA, Voilley A.** (1998). Edible films and coatings: tomorrow's packaging: a review. *Critical Rev Food Sci*, 38 (4): 299-313.
- [2] **Jafari, S. M., Assadpoor, E., Bhandari, B., He, Y.** (2008). Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Food Research International*, 41(2), 172–183.
- [3] **Espitia, P., Soares, N. F., Coimbra, J. S. R., Andrade, N. J., Cruz, R. S., Medeiros, E. A. A.** (2012). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocesses Technology*, 5(5), 1447–1464.
- [4] **Jia X, Li Y, Cheng Q, Zhang S, Zhang B.** (2007). Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/ silica nanocomposites derived from copolymerization of vinyl silica nanoparticles and vinyl acetate. *Eur Polym J*, 43 (4) 1123-1131.
- [5] **Wang N, Zhao C, Shi Z, Shao Y, Li H, Gao N.** (2009). Co-incorporation of MMT and MCM-41 nanomaterials used as fillers in PP composite. *Mater Sci Eng: B*, 157,(1-3), 44-47.
- [6] **Kim JY, Han SI, Kim SH.** (2007). Crystallization Behaviors and Mechanical Properties of Poly(ethylene 2,6-naphthalate)/Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites. *Polym Eng Sci*, 47 (11) 1715-1723.
- [7] **Prashantha K, Soulestin J, Lacrampe MF, Krawczak P, Dupin G, Claes M.** (2009). Masterbatch based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties. *Compos Sci Technol*, 69 (11-12),1756-1763.
- [8] **Chen Y, Cao X, Chang PR, Huneault MA.** (2008). Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. *Carbohydr Polym*, 73,(1)8-17.
- [9] **Kristo E and Biliaderis CG.** (2007). Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. *Carbohydr Polym*, 68,(1) 146-158.
- [10] **de Moura MR, Aouada FA, Avena-Bustillos RJ, Mchugh TH, Krochta JM, Mattoso LHC.** (2009). Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. *J Food Eng*, 92 (4), 448-453.
- [11] **de Moura MR, Lorevice MV, Mattoso LHC, Zucolotto V.** (2011). Highly Stable, Edible Cellulose Films Incorporating Chitosan Nanoparticles. *J Food Sci*, 76 (2), N25-N29.
- [12] **Lee JH, Jung D, Hong CE, Rhee KY, Advani SG.** (2005). Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer. *Compos Sci Technol*, 65 (13), 1996–2002.
- [13] **Dadbin S, Nofaresti M, Frounchi M.** (2008). Oxygen Barrier LDPE/LLDPE/Organoclay NanoComposite Films for Food Packaging. *Macromol Symp*, 274, 22–27.

- [14] **Sinha, S.R., Bousmina, M., Okamoto K.** (2003). Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite, *Macromolecular Materials*, 290, 759–768.
- [15] **Üçüncü, M.** (2007). *Gıda Ambalajlama Teknolojisi, Meta Basım, İzmir, Türkiye.* 879 p.
- [16] **Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K.** (2002). Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material. *Nano Lett*, 2 (10), 1093-1096.
- [17] **Premanathan, M., Karthikeyan, K., Jeyasubramanian, K., Manivannan, G.** (2011). Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomedicine*, 7 (2), 184-192.
- [18] **Comstock, K., Farrell, D., Godwin, C., Xi, Y.** (2004). From hydrocarbons to carbohydrates: food packaging of the future.
- [19] **Weber, C.J., Haugaard, V., Festersen, R., Bertelsen, G.** (2002). Production and applications of biobased packaging materials for the food industry. *Food Add Contamin*, 19: 172-177.1
- [20] **Cha, D.S. and Chinnan, M.S.** (2004). Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review. *Critical Rev Food Sci Nutr*, 44: 223-227.
- [21] **Alemdar, A.** (2001). Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **de Martino, L., de Feo, V., Nazzaro, F.** (2009). Chemical composition and in vitro anti-microbial and mutagenic activities of seven lamiaceae essential oils. *Molecules*, 14,4213–4230.
- [23] **Knezevic, P., Aleksic, V., Simin, N., Svircev, E., Petrovic, A., Mimica-Dukic, N.** (2016). Antimicrobial activity of Eucalyptus camaldulensis essential oils and their interactions with conventional antimicrobial agents against multi-drug resistant *Acinetobacter baumannii*. *Journal of Ethnopharmacology*, 3(178), 125–136.
- [24] **Güngör, N.** (1981). Bentonit kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonlarının etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.
- [25] **İşçi, S.** (2002). Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorbsiyonunun reolojik özellikleri üzerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] **Grim, R. E.** (1953). *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill book, New York.
- [27] **Van Olphen, H.** (1977). *Introduction to Clay Chemistry*, Willey, New York.
- [28] **Searle, A. B., Grimshaw, R.A.** (1960). *The Chemistry and Physics of Clays and other Ceramic Materials*, Ernest Benn limited, London.
- [29] **Rhim, J. W. and Ng, P. K. W.** (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411–433.
- [30] **Abdollahi, M., Rezaei, M., Farzi, G.** (2012). A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. *Journal of Food Engineering*, 111(2), 343–350.
- [31] **Siripatrawan, U. and Harte, B. R.** (2010). Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 24(8), 770–775.

- [32] **Ribeiro-Santos, R., Andrade, M., de Melo, N. R., Sanches-Silva, A.** (2017). Use of essential oils in active food packaging: Recent advances and future trends. *Trends in Food Science & Technology*, 61, 132–140.
- [33] **Carter, L.W., Hendricks, J.G., Bolley, D.S.**, (1950). United States Patent No. 2531396.
- [34] **Blumstein, A.**, (1965). Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers, *Journal of Polymer Science A*, 3, 2665-2673.
- [35] **Utracki, L.A.**, (2004). *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology Limited, United Kingdom.
- [36] **Pinnavaia, T.J. and Beall, G.W.**, (2000). *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley Series in Polymer Science, New York.
- [37] **Cazon, P., Velaquez, G., Ramirez, J. A., Vaquez, M.** (2017). Polysaccharide based films and coatings for food packaging: A review, 68, 136-148
- [38] **M. Li, P. Liu, W. Zou, L. Yu, F. Xie, H. Pu, H. Liu, L. Chen**, Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents, *J. Food Eng.* 106 (1) (2011) 95–101.
- [39] **Mathew, A. P. and Dufresne, A.** (2002). Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 3(3), 609–617.
- [40] **Liu H., Fengwei X., Long Y., Ling C., Lin L.**, Thermal processing of starch-based polymers, *Prog. Polym. Sci.* 34 (12) (2009) 1348–1368.
- [41] **Vasconez, M.B., Flores, S.K., Campos, C.A., Alvarado, J.** Gerschenson, Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings, *Food Res. Int.* 42 (7) (2009) 762–769.
- [42] **Martucci, J. F. And Ruseckaite, R. A.** (2009). Tensile properties barrier properties and biodegradation in soil of compression- molded gelatin-dialdehyde starch films. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(4), 2166-2178.
- [43] **Marvzadeh, M.M., Oladzadabbasabadi, N., Mohammadi, N., Jokar, M.** Preparation and characterization of bionanocomposite film based on tapioca starch/bovine gelatin/nanorod zinc oxide, *Int. J. Biol. Macromol.* 99 (2017) 1–7
- [44] **Hartemann, P., Hoet, P., Proykova, A., Fernandes, T., Baun, A., De Jong, W., Filser, J., Hensten, A., Kneuer, C., Maillard, J., Norppa, H., Scheringer, M.**, Nanosilver: safety, health and environmental effects and role in antimicrobial resistance, *Mater. Today* 18 (3) (2015) 122–123.
- [45] **Calo, R., Crandall, P., O'Bryan, C.** Essential oils as antimicrobials in food systems: a review, *Food Control* 54 (2015) 111–119.
- [46] **Hill, L., Gomes, C., Taylor, M.** Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing essential oils (trans-cinnamaldehyde, eugenol, cinnamon bark, and clove bud extracts) for antimicrobial delivery applications, *Food Sci. Technol.* 51 (2013) 86–93.
- [47] **Sung S. Y., Sin I. T., Tee T. T., Bee S. T., Rahmat A. R., Rahman W. A.** Control of bacteria growth on ready to eat beef loaves by antimicrobial plastic packaging incorporated with garlic oil, *Food Control* 39 (2014) 214-221.
- [48] **. Fratianni, M.N. Ombra, A. Cozzolino, R. Riccardi, P. Spigno, P. Tremonte, R. Coppola, F.** Phenolic constituents, antioxidant, antimicrobial

and anti-proliferative activities of different endemic Italian varieties of garlic (*Allium sativum*L.), *J. Funct. Foods* 21 (2016) 240–248.

- [49] **Ross, Z. M., Qara, E. A., Hill, D. J., Maslin, D. J.,** (2001). Antimicrobial properties of garlic oil against human enteric bacteria: evaluation of comparisons with garlic oil sulfides and garlic powder. *Appl. Environ. Microbiological* 67, 475-480.
- [50] **Agarwal, K. C.,** 1996. Therapeutic actions of garlic constituents. *Med. Res. Rev.* 16, 111-124.
- [51] **Chen, G. W., Chung J. G., Hsieh, C. I., Lin, J. G.,** (1998). Effects of the garlic components diallyl sulfide and diallyl disulfide on arylamine N-acetyltransferase activity in human colon tumour cells. *Food Chem. Toxicol.* 36, 761-770
- [52] **Ayala-Zavala, F., Soto-Valdez, H., González-Leon, A., Álvarez-Parilla, A., Martín-Belloso, O. González-Aguilar,** Micrencapsulation of cinnamon leaf (*Cinnamomum zeylanicum*) and garlic (*Allium sativum*) oils in β -cyclodextrin, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 60 (2008) 359–368.
- [53] **Sarekha, W. and Rangrong, Y.** Eugenol-loaded chitosan nanoparticles: I. thermal stability improvement of eugenol through encapsulation, *Carbohydr. Polym.* 96 (2013)578–585.
- [54] **Corzo- Martinez., M., Corzo, N., Villamici, M.,**2007. Biological properties of onions and garlic. *Trends Food Sci. Technol.* 18, 609-625.
- [55] **Borlinghaus, J., Albrecht, F., Gruhlke, M., Nwachukwu, I., Slusarenko, A.,** (2014). Allicins chemistry and biological properties. *Molecules* 19, 12591.
- [56] **Zorofchian Moghadamtousi S., Abdul Kadir H., Hassandarvish P., Tajik Abubakar S., Zandi K.** A review on bactericidal, antiviral and antifungal activity of curcumin. *BioMed Res Int* (2014), Article ID 186864; 1-12
- [57] **Hu Q., Gao, I., Rao, S. Q., Yang Z. Q., Li, T., & Gong, X.** (2019). Nitrogen and chlorine dual-doped carbon nanodots for determination of curcumin in food matrix via inner filter effect. *Food Chemistry*, 194, 1266-1274
- [58] **Wang Y., Lu Z., Wu H., Lv F.** Study on antibiotic activity of curcumin against foodborne pathogens. *Int J Food Microbiol* (2009).
- [59] **Chen D. Y., Shien J. H., Tiley i., Chiou S., Wang S. Y., et al.** Curcumin inhibits influenza virus infection and haemagglutination activity. *Food Chem* (2010);119(4): 1346-51
- [60] **Sharma M., Manoharnal R., Shukla S., Puri N., Prasad T., Ambudkar S., et al.** Curcumin modulates efflux mediated by yeast ABC multidrug transporters and is synergistic with antifungals. *Antimicrob Agents Chemotherapy* 2009;53(8); 3256-65.
- [61] **Gargiulo, N., Attianese, I., Buonocore, G. G., Caputo, D., Lavorgna, M., Mensitieri, G., & Lavorgna, M.** (2013). A- tocopherol release from active polymer films loaded with functionalized SBA-15 mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 10-15.
- [62] **De Moura M.R., Mattoso L.H., Zucolotto V.** Development of cellulose- based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. *J Food Eng.* (2012); 109(3):520-4.
- [63] **Paul D.R. and Robeson L.M.** Polymer nanotechnology:nanocomposites. *Polymer* 2008;49:3187-202
- [64] **Yang, M., Cao, K. Q., Yeom, B., Thouless, M., Waas, A., Arruda, A.M., et al.** Aramid nanofiber transparent nanocomposites. *J Com Mat* 2015;49:1873-9

- [65] **Wiacek, A. E.** (2015). Effect of surface modification on starch biopolymer wettability. *Food Hydrocolloids*, 48, 228–237
- [66] **Stevens, C., and Kabasci, S.** (2013). *Bio-based plastics: Materials and applications*. John Wiley & Sons
- [67] **Bastola, K. P., and Vaidyanathan, R. K.** (2015). System and method for synthesis of poss-starch derivatives as effective fillers for developing high performance composites. Google Patents
- [68] **Baysal, G.,** (2010). İyonik Sıvılarla Modifiye Edilmiş Montmorillonitle Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır.
- [69] **Baysal, G. and Çelik, B.Y.** (2018). Synthesis and Characterization Of Antibacterial Bionano Films For Food Packaging, *Journal Of Environmental Science And Health, Part B*. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1530546>

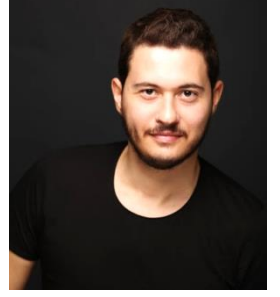




ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Faik DOĞAN

Doğum Tarihi ve Yeri: 06/07/1990 –
Sofya/BULGARİSTAN



E-posta: faik_fd@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi / Gıda Mühendisliği Bölümü

TECRÜBELER

Haziran 2013- Temmuz 2013 : İntertek Test Hizmetleri/ Stajyer.

Ağustos 2013- Eylül 2013 : Bel-Karper Group/ Stajyer.

Eylül 2014- Haziran 2018 : İntertek Test Hizmetleri / Gıda ile Temas Eden
Maddeler-Ambalaj Birimi / Analist.

Ocak 2016- Haziran 2018 : İntertek Test Hizmetleri / Gıdalarda Fiziksel Analizler
Birimi / Birim Şefi

