ATIK ÇAY POSASINDAN BİYOBOZUNUR VE ANTİMİKROBİYAL POLİMERİK JEL-FİLM ÜRETİMİ VE KARAKTERİZAYONU

Yük. Müh. Şeyda TAŞAR

Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ahmet ÖZER
Mayıs-2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK ÇAY POSASINDANBİYOBOZUNUR VE ANTİMİKROBİYAL POLİMERİK JEL-FİLM ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Şeyda TAŞAR

(112118201)

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimyasal Teknolojiler

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ahmet ÖZER**
Diğer Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Dursun ÖZER**
	Prof. Dr. Mehmet ERDEM
	Prof. Dr. Selahattin SERİN
	Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 28 Mayıs 2018

MAYIS-2018

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında değerli bilgi, görüş, deneyimlerinden yararlandığım, huzurlu, mutlu araştırma yapma ve düşünme ortamı oluşturan, tez sürecinde attığım tüm akademik küçük adımlarımı destekleyerek, güven kazanmamı ve kendimi geliştirmemi sağlayan saygı değer hocam Prof. Dr. Ahmet ÖZER'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

2211 C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında tezimin gerçekleşmesine destek sağlayan TÜBİTAK'a ve MF-16.11 No`lu Doktora Tezi Projesi kapsamında tezim için gerekli malzemelerin temininde maddi olarak destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tez kapsamında gerçekleştirdiğim polimerik jel filmlerin antimikrobiyal analizi sürecinde değerli bilgi birikimi ve laboratuvar imkanlarından yararlandığım Prof. Dr. Dursun ÖZER'e, ve antimikrobiyal analizlerinin gerçekleştirilmesi sürecinde emek harcayan Arş. Gör. Meltem ÇAKMAK'a teşekkür ederim.

Tezimin ve hayatımın her aşamasında yanımda olan, dua ve maddi/manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim aileme teşekkürlerimi sunarım. 04.11.2015 tarihinde aramızdan ayrılan, tüm yaşamım boyunca en büyük destekçim ve manevi annem olan teyzeme (Halime ÇELİK), Allah'tan rahmet dilerim.

Şeyda TAŞAR

ELAZIĞ-2018

ÖZET

Petrol esaslı polimerik malzemelerin çevresel zararları (örneğin küresel ısınmaya neden olmak veya aşırı CO_2 emisyonu, biyobozunur olmamaları), canlılar üzerindeki toksik etkileri ve petrol rezervinin sınırlı oluşu nedeni ile yakın gelecekte enerji darboğazı ile karşılaşılma ihtimali; polimerik mamullerin üretimi için alternatif ve sürdürülebilir hammadde arayışını doğurmuştur. Bu sebeple, son zamanlarda bitkisel ve hayvansal esaslı sürdürülebilir kaynaklardan biyobozunur ve çevre dostu polimerik mamullerin üretim yöntemlerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar artmaktadır. Üretilen biyopolimerlerin petrol esaslı polimerik mamullerle ticari alanda rekabet edebilmeleri için, mekanik/elastik/su dayanım özelliklerinin artırılmasına yönelik spesifik çalışmalar sürdürülmekle birlikte, ticari-teknik-ekonomik ve sürdürülebilir kaynaklar konularındaki mevcut soru işaretleri yerini korumaktadır.

Bu çalışmada, daha önce polimerik malzeme üretiminde değerlendirilmemiş evsel atık nitelikli bir biyokütle kaynağı olan çay posası kullanılarak; mekanik/su dayanımı yüksek, nem tutma kapasitesi ve su buharı geçirgenliği düşük (su buharı bariyeri gibi davranan), çevresel uyarıcılara (pH, sıcaklık) duyarlı, biyobozunur, antimikrobiyal polimerik jel film üretilmesi amaçlanmıştır. Üretilen polimerik jel filmin çevresel pH değişimine cevabı, geleneksel akıllı polimerlerik jellerin aksine şişme ve büzülme hareketi ile değil, pH değişimi ile jel filmin renk değişimi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Polimerik jel filmin pH ve sıcaklığa karşı duyarlılığı, antimikrobiyal ve mekanik dayanımı sırasıyla polimerik yapıya katılan doğal bitkisel pH indikatörü (mor lahana ekstraktı), komonomerler, bitkisel uçucu yağlar (nane, biberiye, kekik, ardıç vb.) ve doğal katkı maddeleriyle (kitin, kitosan, montmorillant, bentonit) sağlanmıştır. Jel filmin su dayanımı ise polimerik jelin çapraz bağlı ağ yapısı ile sağlanmıştır.

Çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, yerel piyasadan temin edilen çay posası uygulanan ön işlemleri takiben ekstraksiyon yöntemi ile temel bileşenlerine (selüloz-hemiselüloz-lignin) ayrıştırıldı ve elde edilen bileşenler uygun enstrümantal yöntemler (FTIR, XRD ve H-NMR) kullanılarak karakterize edildi. İkinci aşamada, üretilen polimerik jel filme pH duyarlılığı kazandırmak için mor lahanadan renk pigmenti su ile ekstrakte edildi ve yapısı FTIR ile analiz edildi. Üçüncü aşamada, ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen ve karakterize edilen hemiselülozun polimerizasyonu ile pH ve sıcaklık duyarlı polimerik jel film üretilerek karakterize edildi.

Jel film çözelti döküm tekniğine uygun olarak üretildi. Üretilen jel filmlerin fizikokimyasal özellikleri ve çevresel uyarıcılara duyarlılığı üzerine; komonomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcının tür ve miktarı, doğal indikatörün miktarı, antimikrobiyal bitkisel ürünlerin türünün etkisi incelendi. Sentezlenen polimerik jel filmlerin yapısal, morfolojik, fizikokimyasal, termal ve optik özellikleri belirlenerek karakterizasyonları sağlandı. Bu amaçla, sentezlenen jel filmlerin FTIR, SEM ve DSC analizleri yapılarak, su buharı geçirgenlik testi, nem tutma kapasitesi testi, denge ve dinamik şişme testleri, ışık geçirgenlik testleri gerçekleştirildi.

Hemiselüloz bazlı jel filmlerin %100 bağıl nem içeren ortamda maksimum %1, nem sorbe ettiği belirlenmiştir. Tez kapsamında üretilen polimerik filmlerin ortalama çözünürlük değerlerinin, yaklaşık olarak % 0.4 ile % 1.8 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Üretilen filmler içinde en düşük su buharı geçirgenliğine ($5.88x10^{-10}$ g/sn.Pa.m) sahip filmin, kitosan katkılı film olduğu saptanmıştır. Mor lahana ekstratı ekleyerek hazırlanan jel filmlerin farklı pH ortamlarına konduğunda geri dönüşümlü bir renk değişimi gösterdiği gözlenmiştir. Hemiselüloz esaslı polimerik jel filmlerin ışık geçirgenliğinin yaklaşık % 45 ila % 65 arasında değiştiği ve opaklık/kalınlık değerlerinin 0.0027-0.0011 μm^{-1} aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında üretilen biberiye, kekik, karanfil ve ısırgan uçucu yağları içeren polimerik filmlerin antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu ve E-coli üzerinde önemli bir inhibitör etkisi olduğu gösterilmiştir. Sentezlenen hemiselüloz bazlı jel filmlerin beklendiği gibi biyobozunur olduğu belirlenmiştir. Farklı koşullar altında üretilen polimerik filmlerin, 60 gün sonra toprakta % 80-98 oranında bozulduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyobozunur, antimikrobiyal, polimer, jel film, çay posası, alkali oksidatif ekstraksiyon, doğal indikatör, pH ve sıcaklığa duyarlı polimerler.

SUMMARY

Production and Characterisation of Biodegradable and Antimicrobial Gel Film from Waste Tea Pulp

The possibility of encountering an energy bottleneck in the near future due to the environmental impacts of petroleum based polymeric materials (caused by global warming or excessive CO_2 emission, lack of biodegradability), having toxic effects on living beings and the limited availability of oil reserves; led to the search for alternative and sustainable raw materials for the production of polymeric products. For this reason, studies have recently been increasing on the development of methods for the production of biodegradable and environmentally friendly polymeric materials from plant and animal based sustainable sources. While there are specific studies to improve the mechanical/elastic/water resistance properties of the produced biopolymers in order to compete with the petroleum-based polymeric products in the commercial field, there are ongoing question marks on commercial-technical and sustainable economic resource.

In this study, it was aimed to produce polymeric gel films which is highly mechanical/water resistant and low in water vapor permeability and moisture uptake capacity (which acts as an water vapor barrier), responsive to environmental effects (pH, temperature) biodegradable and antimicrobial from tea pulp, which is a qualified domestic field and has previously not been evaluated for the production of polymeric materials. Unlike conventional smart polymeric gels, the response of produced polymeric gel films to environmental pH change was achieved not by swelling and shrinkage but the change in the color of gel with the change in pH. The sensitivity of polymeric gel films to pH and temperature, antimicrobial and mechanical resistance properties are determined by adding to the polymeric structure the natural herbal pH indicator (extract of purple cabbage), comonomers, herbal essential oils (mint, rosemary, thyme, juniper etc.) and natural additives, (chitin, chitosan, montmorillonite, bentonite). The water resistance of the polymeric gel has been achieved with the cross-linked network structure of the gel.

The study was carried out in three stages. In the first phase of the study, the waste tea pulp obtained from the local market was separated into its basic components (cellulose-hemicellulose-lignin) by extraction method followed by the pretreatment applied and then the components obtained from the tea pulp were characterized using suitable instrumental methods (FTIR, XRD and H-NMR) .In the second stage, the color pigments, which was

used to provide a pH-sensitive to the polymeric gels, was extracted by water from purple cabbage and then the extract was characterized by FTIR spectrometry. In the third stage, the polymeric gel film, which was pH and temperature sensitive, was produced by polymerization from hemicellulose extracted from waste tea pulp and characterized. Polymeric gel films were produced in accordance with solution-casting technique. The influence of type and amount of co-monomer, cross-linker and initiator, the amount of natural indicator and the type of antimicrobial plants were investigated on the physicochemical properties of the gel films produced and their sensitivity to environmental stimulants. The synthesized polymeric gel films were characterized by determining the structural, morphological, physicochemical, thermal and optical properties of them. For this purpose, FTIR, SEM and DSC analyzes of the synthesized gel films were carried out. Water vapor permeability test, moisture retention capacity test, equilibrium and dynamic swelling tests, light permeability tests of the gel films were performed.

Hemicellulose based gel films were absorbed maximum 1% in 100% relative humidity environment. It has been determined that the average solubility values of the polymeric films produced within the scope of the thesis vary between approximately 0.4 % and 1.8 %. Among the films, the lowest water vapor permeability (WVP) value (5.88×10-g/sn.Pa.m) was measured for the hemicellulose based film which is contained chitosan. It was observed that gel films prepared by adding purple cabbage extract showed reversible color change when put in different pH environments. It has been determined that the optical transparency of hemicellulose based polymeric gel films varies from about 45 % to 65 % and the opacity/thickness values are from 0.0027-0.0011 μm^{-1}. Polymeric films which were contained rosemary, thyme, carnation and nettle volatile oil produced within the scope of this study have been shown to have antimicrobial activity and a significant inhibitory effect on E-coli. The synthesized hemicellulose based gel films were found to be biodegradable as expected. Polymeric films produced under different conditions were determined to degradased by 80-98 % in the soil after 60 days.

Keywords: Biodegradable, antimicrobial, polymer, gel film, waste tea pulp, alkaline oxidative extraction, natural indicator, pH and temperature-sensitive polymers.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **I**
ÖZET ..... **II**
SUMMARY ..... **IV**
İÇİNDEKİLER ..... **VI**
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **X**
TABLOLAR LİSTESİ ..... **XV**
KISALTMALAR ..... **XV**
1. GİRİŞ **20**
2. GENEL BİLGİ **5**
2.1. Polimerler **5**
2.2. Polimerik Jeller **6**
2.2.1. Jellerin şişme davranışı* 7
2.2.2. Jellerin faz geçişi** 10
2.2.3. Jellerin görünümü 12
2.3. Akıllı Polimerik Jeller **13**
2.3.1. Hidrojeller ve özellikleri 14
2.3.1.1. Hidrojellerin su tutması 14
2.3.1.2. Mekanik dayanımı ve elastikiyet 15
2.3.1.3. Biyolojik uyumu 16
2.3.2. Hidrofilik jellerde suyun konumu 17
2.3.3. Jellerin şişme davranışı 17
2.3.3.1. Şişme kinetiği 21
2.3.4. Hidrojellerin tepki hızı 22
2.3.5. Hidrojellerin sınıflandırılması 22
2.3.5.1. Zincirin yapısına göre hidrojeller 24
2.3.5.2. İçerdikleri yan gruplara göre hidrojeller 26
2.3.5.3. Fiziksel yapılarına göre hidrojeller 29
2.3.5.4. Sentez yöntemlerine göre hidrojeller 31
2.3.5.5. Polimerlerizasyon işleyiş mekanizmasına göre hidrojeller 32

2.3.5.6. Polimerizasyon sürecine göre hidrojeller 33
2.3.5.7. Kaynaklarına göre hidrojeller 34
2.3.5.8. Oluşumuna göre hidrojeller 34
2.3.5.9. Uyarı türüne göre hidrojeller 35
2.4. Lignoselülozik Yapılı Biyokütle Kaynaklarının Temel Bileşenleri ve Temel Bileşenlerin Yapıları 42
2.4.1. Hemiselüloz 44
2.4.2. Selüloz 46
2.4.3. Lignin 48
2.4.4. Ekstrakte edilebilen maddeler ve kül 51
2.5. Lignoselülozik Yapılı Biyokütle Kaynaklarının Hidrolizi Ve Uygulanan Ön İşlemler 51
2.5.1. Fiziksel ön işlemler 53
2.5.2. Kimyasal ön işlemler 53
2.5.3. Fizikokimyasal ön işlemler 57
2.5.4. Biyolojik ön işlemler 60
2.6. Çay Bitkisi* 62**
2.6.1. Çay bitkisinin yapısı ve özellikleri 62
2.6.2. Çay türleri ve etkin maddeleri 63
2.6.3. Çay bitkisinin tıbbi yönü 65
2.6.4. Siyah kuru çay üretimi 65
2.6.5. Türkiye'de çayın tarihi gelişimi 66
2.6.6. Türkiye'de çay üretimi, sanayisi ve ticareti 67
2.7. Literatür Özeti 69
2.8. Çalışmanın Özgünlüğü 79
2.8.1. Çalışmanın konu ve kapsamı 80
2.8.2. Çalışmanın amacı ve hedefleri 81
2.8.3. Çalışmanın özgün değeri 82
2.8.4. Çalışmanın yaygın etkisi 83
3. MATERYAL VE METOD 85
3.1. Çay Posasının Temini ve Karakterizasyonu 86
3.1.1. Hammadde temini ve ön işlemler 86
3.1.2. Proximate analizi 86

3.1.3. Elementel analiz 87
3.1.4. Kimyasal Analiz 87
3.1.5. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumu 89
3.1.6. SEM analizi 90
3.1.7. BET Analizi 90
3.1.8. Termal analiz 90
3.2. Polimerizasyon Öncesi Hazırlık ve Polimerik Jel Filmin Sentezi 90
3.2.1.Çay Posasının temel bileşenlerine ayrıştırılması ve temel bileşenlerin karakterizasyonu 91
3.2.2. Doğal indikatörün elde edilmesi ve karakterizasyonu 95
3.2.3. Polimerik jel filmin sentezlenmesi 96
3.3. Polimerik jel filmin karakterizasyonu 97
3.3.1. Filmin kalınlık tayini 97
3.3.2. Nem içeriği tayini 98
3.3.3. FTIR analizi 98
3.3.4. Denge ve kinetik şişme testi 98
3.3.5. Biyobozunurluk testi 98
3.3.6. Antimikrobiyal analiz 99
3.3.7. Morfolojik analiz (SEM) 100
3.3.8. Işık geçirgenlik testi 100
3.3.9. Jel filmlerin renk skalasının belirlenmesi 101
3.3.10. pH duyarlılık testi 101
3.3.11. Filmlerin nem tutma kapasitesi testi 101
3.3.12. Filmlerin su buharı geçirgenliği testi 101
3.3.13. Termal analiz 102
3.3.14. Film çözünürlüğünün belirlenmesi 102
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 104
4.1. Çay Posasının Temini ve Karakterizasyonu 104
4.2. Polimerizasyon Öncesi Hazırlık ve Polimerik Jel Filmin Üretimi 110
4.2.1. Temel bileşenlerin ekstraksiyonu ve karakterizasyonu 110
4.2.2. Dogal pH indikatörünün kazanımı ve karakterizasyonu 125
4.2.3. Polimerik jel filmlerin sentezi 126
4.3. Üretilen Jel Filmlerin Karakterizasyonu 131

4.3.1-2. Jel filmlerin kalınlık ve nem tayini 131
4.3.3. FTIR analiz sonuçları 133
4.3.4. Jel filmlerin denge ve kinetik şişme analizi 137
4.3.5. Biyobozunurluk testleri ve biyobozunma kinetiği 153
4.3.6. Antimikrobiyal analiz sonuçları 159
4.3.7. Morfolojik analiz (SEM) 164
4.3.8-9. Filmlerin ışık geçirgenlik testi ve renk skalası analizi 168
4.3.10. Jel filmlerin pH duyarlılıkları (halokromik özellikleri) 173
4.3.11. Jel Filmlerin nem tutma kapasiteleri 175
4.3.12. Jel filmlerin su buharı geçirgenliği 177
4.3.13. Termal analiz 182
4.3.14. Jel filmlerin çözünürlüğü 186
5. SONUÇ ve ÖNERİLER 189
6. KAYNAKLAR 192
EK-1. YASAL İZİN BELGESİ 221
EK-2. SELÜLOZ H-NMR PİK RAPORU 222
EK-3. HEMİSELÜLOZ H-NMR PİK RAPORU 224
EK-4. LİGNİN H-NMR PİK RAPORU 225
EK-5. DENGE ŞİŞME DENEYİ VERİLERİ 228
EK-6. KİNETİK ŞİŞME DENEY VERİLERİ 230
EK-7. BİYOBOZUNURLUK ANALİZ HESAPLAMASI 231
EK-8. ANTİMİKROBİYAL ANALİZ SONUCUNUN GÖRÜNTÜ ANALİZİ İÇİN YAZILAN MATLAB PROGRAMI 234
EK-9. IŞIK GEÇİRGENLİĞİNİN HESAPLAMASI 235
EK-10. NEM TUTMA KAPASİTESİNİN HESABI 237
EK-11. SU BUHARI GEÇİRGENLİĞİNİN HESAPLAMASI 238
EK-12. BİYOGRAFİ 242

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2. 1. Polimerik yapı 5
Şekil 2. 2. Polimerik jel yapısı 6
Şekil 2. 3. Agar polimeri 7
Şekil 2. 4. Agar Agar jelinin petrideki görseli 7
Şekil 2. 5. Kuru ve kısmen şişmiş hidrojellerin şişme davranışı. 8
Şekil 2. 6. Hidrofilik jel yapısında görülen dört temel moleküler etkileşim 11
Şekil 2. 7. Hidrojen köprülerinin şematize edilmesi a; Kovalent bağ ≈1Å, b; Hidrojen bağı ≈ 2,7Å 11
Şekil 2. 8. Hidrojellerin görünümü 13
Şekil 2. 9. Hidrojellere ait genel bir şematik gösterim 14
Şekil 2. 10. Hidrojelin ağ yapısı arasına su moleküllerinin absorbe edilmesi 15
Şekil 2. 11. Jellerin mekanik dayanımı 16
Şekil 2. 12. Jellerin elastik özelliği 16
Şekil 2. 13. Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma halleri 17
Şekil 2. 14. Hidrojellerin şişmesi 18
Şekil 2. 15. Polimerik jellerin sınırlı ve sınırsız şişme davranışı 19
Şekil 2. 16. Hidrojellerin sınıflandırılması 23
Şekil 2. 17. IPN ve SIN sentezinin şematik gösterimi 25
Şekil 2. 18. Tam IPN ve Yarı-IPN yapıları 26
Şekil 2. 19. Non-iyonik hidrojel sentezinde kullanılan nötral hidroksi alkil metakrilat monomerleri 27
Şekil 2. 20. Anyonik hidrojel sentezinde kullanılan akrilik asit monomerleri 28
Şekil 2. 21. Katyonik hidrojel sentezinde kullanılan aminoetil metakrilat monomerleri 28
Şekil 2. 22. Spesifik pH değerlerinde askıdaki grupların iyonizasyonuna uygun bir katyonik hidrojel genişlemesi 28
Şekil 2. 23. pH'nın fonksiyonu olarak anyonik ve katyonik hidrojellerin şişme davranışı 29
Şekil 2. 24. Poliamfoterik hidrojel sentezinde kullanılan monomerler; (a) maleik anhidrit ve (b) 2-vinil piridin 29
Şekil 2. 25. Amorf polimerlerin bağ yapılarının görünümü 30

Şekil 2. 26. Yarı kristal polimerlerin bağ yapılarının görünümü 31
Şekil 2. 27. Çevresel uyarılara duyarlı hidrojellerin şişmesi..... 35
Şekil 2. 28. Polimer çözeltilerinde faz diyagamı 36
Şekil 2. 29. pH-duyarlı anyonik ve katyonik hidrojellerin şişmesi 39
Şekil 2. 30. Elektriksel alan duyarlı hidrojelin davranışı 41
Şekil 2. 31. Biyokütlenin bileşenleri 43
Şekil 2. 32. Lignoselülozik materyalin yapısı. 43
Şekil 2. 33. Hemiselüloz temel bileşenleri (a) makro moleküler yapısı (b)..... 45
Şekil 2. 34. Selüloz kimyasal yapısı..... 47
Şekil 2. 35. Selüloz zincirlerindeki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları. 47
Şekil 2. 36. Lignin makro molekülü..... 49
Şekil 2. 37. Ligninin aromatik yapısı 49
Şekil 2. 38. Lignin/fenolik/karbonhidrat kompleksleri 50
Şekil 2. 39. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçleri 52
Şekil 2. 40. Ön işlem sürecinin şematize edilmiş hali..... 52
Şekil 2. 41. Çay bitkisi ve yaprak görseli..... 62
Şekil 2. 42. Çay bitkisinin çiçek ve tohum görseli..... 63
Şekil 2. 43. Çay türlerinin genel bileşenleri 64
Şekil 2. 44. Dünyada yıllık kişi başı kuru çay tüketimi (kg)..... 68
Şekil 3. 1. Gerçekleştirilen çalışmanın şematize edilmiş özeti 85
Şekil 3. 2. Metod 1- Çay posasının temel bileşenlerine alkali ve oksidatif proseslerle ayrıştırılma süreçleri 93
Şekil 3. 3. Metod 2-Çay posasının temel bileşenlerine delignifikasyon prosesi ile ayrıştırılma süreçleri..... 94
Şekil 4. 1. Çalışmada kullanılan çay posasına ait görseller..... 104
Şekil 4. 2. Çay Posasının FTIR spektrumu. 108
Şekil 4. 3. Çay Posasının SEM görüntüleri. 108
Şekil 4. 4. Çay Posasının TGA termogramları..... 109
Şekil 4. 5. Çay Posasının ekstraktif madde ekstraksiyonu üzerine toluen/etanol (v/v) oranının etkisi. 111
Şekil 4. 6. Çay posasının ektraksiyonu sonucu elde edilen katı ürünler. 115
Şekil 4. 7. Çay posasının estraksiyonu ile elde edilen selülozun FTIR spektrumu..... 116
Şekil 4. 8. Çay posasının ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselülozun FTIR spektrumu. 117

Şekil 4. 9. Çay posasının ekstraksiyonu ile elde edilen ligninin FTIR spektrumu..... 118
Şekil 4. 10. Çay posasının alkali ekstraksiyonu ile elde edilen ligninin H-NMR spektrumu 119
Şekil 4. 11. Çay posasının alkali ekstraksiyonu ile elde edilen Selülozun H-NMR spektrumu.120
Şekil 4. 12. Çay posasının alkali ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselülozun H NMR spektrumu. 121
Şekil 4. 13. Çay posasının ekstraksiyonu ile elde edilen selülozun XRD spektrumu. 122
Şekil 4. 14. Çay posasının ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselülozun XRD spektrumu. 123
Şekil 4. 15. Çay posasının ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselülozun TGA/DTA termogramı. .. 124
Şekil 4. 16. Morlahana (a) - morlahana tozu (b) – morlahana ekstraktı (c) 125
Şekil 4. 17. Doğal pH indikatörünün (mor lahana) pH renk skalasını. 125
Şekil 4. 18. Mor lahana ekstraktının FTIR spektrumu 126
Şekil 4. 19. Başlatıcı oranının (amonyum persülfatın(APS)) etkisinin incelendiği jel filmler... 127
Şekil 4. 20. Çapraz bağlayıcı (N,N'-metilenbisakrilamid) oranının etkisinin incelendiği jel filmler 127
Şekil 4. 21. Akrilamid (AAm) oranının etkisinin incelendiği jel filmler 128
Şekil 4. 22. N-izopropilakrilamid (NIPAAm) oranının etkisinin incelendiği jel filmler. 128
Şekil 4. 23. Katkı maddesi türünün etkisinin incelendiği jel filmler..... 128
Şekil 4. 24. Katkı maddesi (Kitosan) oranının etkisinin incelendiği jel filmler..... 129
Şekil 4. 25. Antimikrobiyal katkı maddesi olarak uçucu bitkisel yağların etkisinin incelendiği jel filmler..... 129
Şekil 4. 26. Doğal pH indikatörü olarak mor lahana ekstraktı içeren ve komonomer oranının etkisinin incelendiği jel filmler 129
Şekil 4. 27. Doğal pH indikatörü olarak mor lahana ekstraktı içeren ve çapraz bağlayıcı oranının etkisinin incelendiği jel filmler 129
Şekil 4. 28. Sentezlenen jel filmlerin yıkama süreci 130
Şekil 4. 29. Sentezlenen jel filmlerin kurutma süreci..... 130
Şekil 4. 30. Sentezlenen jel filmlerin analiz süreçleri için eşit çaplarda hazırlanması süreci .. 130
Şekil 4. 31. Kurutulmuş jel film örnekleri 130
Şekil 4. 32. Farklı başlatıcı miktarı ile sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu 134
Şekil 4. 33. Farklı çapraz bağlayıcı miktarı ile sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu..... 134
Şekil 4. 34. Farklı Akrilamid (AAm) miktarı ile sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu.... 135
Şekil 4. 35. Farklı N-izopropilakrilamid (NIPAAm) miktarı ile sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu..... 135
Şekil 4. 36. Farklı kitosan miktarı ile sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu..... 136

Şekil 4. 37. Farklı antimikrobiyal uçucu yağ kullanılarak sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu 136
Şekil 4. 38. Komonomer türü ve oranının denge şişme oranı üzerine etkisi 138
Şekil 4. 39. Antimikrobiyal uçucu yağ türünün denge şişme oranı üzerine etkisi 138
Şekil 4. 40. Çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (BİS) oranının denge şişme oranı üzerine etkisi. 138
Şekil 4. 41. Katkı maddesi Kitosan oranının denge şişme oranı üzerine etkisi. 139
Şekil 4. 42. Hemiselüloz(HC)-Akrilamid(AAm) esaslı jel filmlerin sıcaklık ve zamana bağlı su sorpsiyonu 144
Şekil 4. 43. Hemiselüloz**(**HC)-Akrilamid(AAm) esaslı jel filmlerin t/S-t eğrileri 145
Şekil 4. 44. Hemiselüloz(HC)-Akrilamid(AAm) esaslı jel filmlerin lnF – lnt eğrileri. ... 146
Şekil 4. 45. Hemiselüloz(HC)-NIPAAm esaslı jel filmlerin sıcaklık ve zamana bağlı su sorpsiyonu 148
Şekil 4. 46. Hemiselüloz(HC)-NIPAAm esaslı jel filmlerin t/S-t eğrileri 149
Şekil 4. 47. Hemiselüloz(HC)-NIPAAm esaslı jel filmlerin lnF – lnt eğrileri 150
Şekil 4. 48. Çapraz bağlayıcı miktarının biyolojik bozunma hızı üzerine etkisi 154
Şekil 4. 49. Antimikrobiyal uçucu yağ türünün biyolojik bozunma hızı üzerine etkisi ... 154
Şekil 4. 50. Kitosan miktarının biyolojik bozunma hızı üzerine etkisi 154
Şekil 4. 51. Komonomer türü (KM) ve oranının biyolojik bozunma hızı üzerine etkisi . 155
Şekil 4. 52. Antimikrobiyal analiz sürecine ilişkin görseller. 160
Şekil 4. 53. Farklı başlatıcı oranlarında sentezlenen jel filmlerin SEM görselleri 164
Şekil 4. 54. Farklı Akrilamid (AAm) oranlarında sentezlenen jel filmlerin SEM görselleri. .. 165
Şekil 4. 55. Farklı N-izopropil akrilamid (NIPAAm) oranlarında sentezlenen jel filmlerin SEM görselleri 166
Şekil 4. 56. Farklı kitosan oranlarında sentezlenen jel filmlerin SEM görselleri 167
Şekil 4. 57. Sentezlenen nihai jel filmlerin SEM görselleri 167
Şekil 4. 58. Hemiselüloz esaslı şeffaf/transparan jel filmin görüntüsü. 169
Şekil 4. 59. Hemiselüloz esaslı akrilamid katkılı şeffaf/transparan jel filmin görüntüsü. 169
Şekil 4. 60. Farklı pH değerlerine sahip ortamlar ve halokromik test görseli 174
Şekil 4. 61. Jel filmin asidik-nötral-bazik pH ortamındaki renk ön deneme testi 174
Şekil 4. 62. Farklı pH ortamlarında bekletilmiş jel filmlerin test sonrası renk görselleri 174
Şekil 4. 63. Jel filmlerin ve referans malzemelerin su buharı geçirgenlik grafikleri. 179
Şekil 4. 64. HC/BŞ (w/w) oranı farklı jellerin DSC spektrumu 183

Şekil 4. 65. Kitosan/Monomer oranı farklı jellerin DSC spektrumu 183
Şekil 4. 66. HC/AAm oranı farklı jellerin DSC spektrumu 184
Şekil 4. 67. HC/NIPAAm oranı farklı jellerin DSC spektrumu..... 184
Şekil E. 1. Nane uçucu yağı içeren jel filme ait örnek bir g(α)-t grafiği..... 233
Şekil E. 2. AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/Mon. (w/w):0.2/1 (Y4) filmne ait örnek bir SBG-zaman grafiği 240

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2. 1. Akrilamid türevli sıcaklık-duyarlı hidrojeller..... 38
Tablo 2. 2. pH duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler..... 39
Tablo 2. 3. pH duyarlı hidrojellerin şismesinde etkili olan faktörler ve etkileri..... 40
Tablo 2. 4. İyonlara duyarlı polimerler..... 42
Tablo 2. 5. Bazı biyokütle türlerini selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri (ağırlıkça)... 44
Tablo 2. 6. Ön işlem süreçlerinin karşılaştırılması 61
Tablo 2. 7. Bir fincan siyah ve yeşil çayda bulunan bileşenlerin oranları 64
Tablo 2. 8. Farklı çay tiplerinin fenolik madde bileşimi..... 64
Tablo 2. 9. İl ve yıllara göre çaylık alan miktarları 68
Tablo 2. 10. ÇAYKUR & özel sektör döneminde satın alınan yaş çay ve üretilen kuruçay . 68
Tablo 2. 11. Dünya kuruçay üretimi 68
Tablo 2. 12. Türkiye'de çay üretim, iç tüketim ihracat ve ithalat değerleri 69
Tablo 3. 1. Doğal indikatör özelliği gösteren sebze,-meyve ve çiçekler……. 95
Tablo 3. 2. Flavilyum iyonu, Antosiyanidin temel yapı taşı..... 95
Tablo 3. 3. İncelenen polimerizasyon parametreleri ve aralıkları 96
Tablo 4. 1. Çay posasının proximate analizi (% ağırlıkça) ……105
Tablo 4. 2. Kuru temel üzerinden çay posasının elementel analizi 105
Tablo 4. 3. Çay Posasının kimyasal analizi (% ağırlıkça). 106
Tablo 4. 4. Çay Posasının morfolojik özellikleri. 106
Tablo 4. 5. Hemiselülozun kazanımına yönelik gerçekleştirilen ekstraksiyon süreçlerinde elde edilen hemiselüloz verimleri 112
Tablo 4. 6. Başlatıcı miktarının (Amonyum persülfat (APS)) etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri..... 131
Tablo 4. 7. Çapraz bağlayıcı (N,N'-metilenbisakrilamid (BİS)) miktarının etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri 132
Tablo 4. 8. Komonomer türü ve miktarının etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri 132
Tablo 4. 9. Katkı maddesi türünün etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri..... 132
Tablo 4. 10. Katkı maddesi (Kitosan) miktarının etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri 132

Tablo 4. 11. Komonomer içeren jel filmlerde çapraz bağlayıcı miktarının jel film özeliklerine etkisi 133
Tablo 4. 12. Antimikrobiyal katkı maddesi türünün etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri... 133
Tablo 4. 13. Jel filmlerde gözlemlenen temel pikler ve gözlemlendiği bölgeler. 137
Tablo 4. 14. Hemiselüloz-Akrilamid esaslı jel filmlerin difüzyon üstelleri, sabitleri, şişme değerleri. 147
Tablo 4. 15. Hemiselüloz-N-izopropilakrilamid esaslı jel filmlerin difüzyon üstelleri, sabitleri, şişme değerleri 151
Tablo 4. 16. Katı faz dönüşüm teorik modelleri. 157
Tablo 4. 17. Biyolojik bozunma sürecini en iyi temsil eden model eşitlikleri, regresyon katsayıları ve doğru denklemleri. 158
Tablo 4. 18. Antimikrobiyal analiz sonuçları 162
Tablo 4. 19. Jel filmlerin renk skalası. 170
Tablo 4. 20. Jel filmlerin ışık geçirgenlik değerleri. 171
Tablo 4. 21. Jel filmlerin opaklık/kalınlık verileri 172
Tablo 4. 22. Jel filmlerin nem tutma kapasiteleri. 176
Tablo 4. 23. Biyobozunur filmlerin nem tutma kapasiteleri 177
Tablo 4. 24. Jel filmlerin ve referans malzemelerin su buharı geçirgenlik değerleri. 180
Tablo 4. 25. Biyobozunur ve biyobozunur olmayan filmlerin SBG değerleri 182
Tablo 4. 26. Jel filmlerin DSC termogram verileri 185
Tablo 4. 27. Jel filmlerin saf su ortamındaki çözünürlük sonuçları 187
Tablo E. 1. Komonomer türünün denge şişme değeri üzerine etkisi…….....228
Tablo E. 2. Çapraz bağlayıcı (BİS) miktarının denge şişme değeri üzerine etkisi 228
Tablo E. 3. Antimikrobiyalkatkı maddelerinin denge şişme değeri üzerine etkisi..... 228
Tablo E. 4. Katkı maddesi (kitosan) miktarının denge şişme değeri üzerine etkisi 229
Tablo E. 5. Komonomer türü, oranı ve sıcaklığın dinamik şişme değerleri üzerine etkisi 230
Tablo E. 6. Çapraz bağlayıcı miktarının biyolojik bozunma üzerine etkisi 232
Tablo E. 7. Komonomer türünün biyolojik bozunma üzerine etkisi 232
Tablo E. 8. Antimikrobiyal türünün biyolojik bozunma üzerine etkisi 232
Tablo E. 9. Kitosan miktarının biyolojik bozunma üzerine etkisi 232
Tablo E. 10. Excel programı kullanılarak anitimikrobiyal nane uçucu yağı içeren film için elde edilen sayısal veriler ve doğru denklemi; 233
Tablo E. 11. Jel filmerin absorbans değerleri 236

Tablo E. 12. Jel filmlerin ve referans malzemelerin subuharı geçirgenlik deney verileri 241

KISALTMALAR

A: Absorbans değeri

AAm: Akrilamid

AM: Antimikrobiyal uçucu yağ

APS: Amonyum persülfat

b: Örnek kabının kalınlığı(cm)

B%: Bozunma yüzdesi

BİS: N-N methylene bisacrylamide

BŞ : Başlatıcı

C: İntegral sabiti

C: Su buharının konsantrasyonu (g/m^3)

c: Konsantrasyon (mol/lt)

ÇB:Çapraz bağlayıcı

ÇP: Çay posası

D: Difüzyon katsayısı (m^2/s),

EGDM: Polietilenglikol dimetaklirat

f(*α*): Katı faz bozunma teorik model eşitliğidir.

***F*:** Jel filmin t anında içerdiği çözücü miktarının dengede içerdiği çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır.

G: Glutaraldehid

HC: Hemiselüloz

HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate

I_0: Örneğe giren ışık şiddeti

I: Örnek kabını terk eden ışık şiddeti

J: Su buharının kütlesel akısı ($g/m^2.s$),

***k*:** Jel filmin ağ yapısına bağlı olarak değişen bir sabiti,

k_s: Şişme hız sabitini göstermektedir.

k(T): Hız sabiti

K: Katkı maddesi

KM: Komonomer

M: Monomer

RGB: Red green blue

NIPAAm:N-izopropilakrilamid

NSBG: Normalize edilmiş su buharı geçirgenliği

NTK: Nem tutma kapasitesi

PPS: Potasyum persülfat

***n*:** Çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli,

p: Su buharının kısmi basıncını (Pa)

***r*:** Şişmiş durumdaki jelin yarıçapı,

S: Su buharının jel filmdeki çözünürlüğü ($g/m^3.Pa$),

***S_{max}*:** Polimerik jel filmin denge anındaki şişme değerini,

***S*:** t anındaki şişme değerini

SBG: Su buharı geçirgenliği

t: Zaman,

T_b: Nem buharlaşma sıcaklığı

T_g:Faz geçiş sıcaklığı

T_a: Ayışma sıcaklığı

T_{pb}: Polisakkaritlerin bozunma sıcaklığı

T: Geçirgenlik

α: Dönüşüm kesri

ε: Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)

x: Jel filmin kalınlığını (m)

1. GİRİŞ

Plastik Sanayicileri Federasyonu-PLASFED (2013) verilerine göre; Türkiye'nin 8.1 milyon ton üretim kapasitesi ile Avrupa'nın ikinci büyük plastik üreten ülkesi konumuna yükseldiği, kişi başına düşen plastik mamul tüketiminin 2013 yılı sonunda 74 kg seviyesine ulaştığı belirtilmektedir. Raporda mevcut plastik mamul üretiminin toplam değerinin 34 milyar 364 milyon dolar olarak ölçüldüğü ifade edilmektedir. Petrol menşeili polimerik mamullerin büyük bir bölümünün doğaya atık olarak döndüğü ve doğada bozunmadan uzun yıllar kaldığı, bunun sonucu olarak ekosistemi olumsuz yönden etkilediği bir gerçektir (Shimao 2001, Davis ve Song, 2005, Sorrentino vd. 2007, Shah vd. 2008). Mevcut atık miktarı dikkate alındığında petrol esaslı plastiklerden doğan çevre kirliliğinin, yakın gelecekte en önemli çevre problemlerinden biri haline geleceği öngörülmektedir. Bunun yanı sıra petrol rezervlerinin sınırlı olması, plastik üretiminde yalnız petrol kaynaklı polimerlerin kullanımının gelecekte önemli bir enerji-hammadde dar boğazına neden olacağı düşünülmektedir. Ayrıca polimerik malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan, petrol menşeili organik kimyasalların toksik etkileri nedeniyle son zamanlarda her türlü endüstriyel malzeme üretiminde, özellikle de insan ve canlı sağlığına olumsuz etkileri olabilecek yerlerde kullanılmaları kaygılara yol açmaktadır. Artan çevre bilinci ile birlikte uçucu organik kimyasalların havadaki konsantrasyonu konusunda artan endişeler, beraberinde özellikle bazı alanlarda (gıda-ilaç kutularında, ambalajlarda vb.) petrol ürünlerinin kullanımına sınırlamalar getirmiştir.

Özellikle son on beş yıldır, gerek hammadde rezerv darboğazını aşmak, gerekse petrol esaslı polimerik mamullerin kullanımına dayalı oluşan çevresel problemleri azaltabilmek için polimer mamullerin üretiminde yeni ve sürdürülebilir kaynak arayışlarına girilmiştir. Bu amaçla doğada var olan kaynakların değerlendirilmesi ile biyobozunur niteliğe sahip, çevre dostu doğal polimerik malzemelerin üretilmesi yönünde çalışmalar yoğunlaşmıştır (Wan vd. 2003, Wu ve Liao 2005, Siracusa vd. 2008, Leja ve Lewandowich 2010, Pivsa-Art vd. 2014).

Yapılan çalışmalar, doğal kaynaklar kullanılarak üretilen polimerik ürünlerden doğan atıkların, toprak ortamında bakteri tarafından salgılanan enzimlerle kısa sürede parçalanarak temel bileşenlerine (karbondioksit ve suya) dönüşebildiği ortaya konulmuştur. Biyobozunur polimerlerin, doğal biyolojik çevrimlerinin sonucu olarak, 6-12

hafta içerisinde ekolojik karbon çevrimini tamamladığı ve ekstra bir karbondioksit salınımının olmadığı, yani global ısınmaya yol açmadıkları ifade edilmektedir (Siracusa vd. 2008). Ayrıca doğal menşeili polimerik mamullerin üretim sürecinde, hammadde kaynaklarının düşük erime sıcaklıkları sayesinde daha az enerji sarf edilmekte, geleneksel polimerik mamullere oranla üretim sürecinde yaklaşık olarak % 65 oranında enerji tasarrufu sağlanabilmektedir.

Son yıllarda üzerinde yoğun olarak araştırma yapılan, doğal menşeili biyobozunur polimerik mamuller dört grupta toplanabilir (kaynakları ve sentezlerine göre) (Tharanathan 2003, Averous ve Boquillon 2004, Bordes vd. 2009, Vieira vd. 2011). Bunlar;

- **Biyokütle menşeili polimerler:** (tarımsal atıklardan polimer üretimi gibi)
  - ✓ Nişasta gibi polisakkaritler (Garcia vd. 2000, Nagasawa vd. 2004, Bergo vd., 2008), lignoselülozik ürünler (Shaikh vd. 2009), pektin (Mangiacapra vd. 2005), kitin/kitosan ve gumı (zamk) (Suyatma vd. 2005) kapsayan gruptur.
  - ✓ Protein (Bourtoom, 2009) ve lipidler (Li vd. 2003, Park vd. 2004, Narine ve Kong 2005, Andjelkovic vd. 2005, Güner vd. 2006, Xia ve Larock 2010, Alemdar vd. 2010, Hazer vd. 2010). Hayvansal kaynaklı olanlar; jelatin (Zheng vd., 2002; Bergo ve Sobral 2007), kollajen, albümin, fibrinojen, kazein (Audic ve Chaufer 2005), resilin ve ipektir. Bitkisel esaslı olanlar ise; zeyin, soya, buğday gluteni gibi maddelerdir.
- **Mikrobiyal üretimle elde edilen polimerler:** Bu gruba polihidroksialkonatlar (PHA), polihidroksibutirat (PHB) vepolihidroksibutirat-kohidroksivalerat (PHBv) örnek olarak verilebilir (Gnanavel vd. 2012).
- **Tarımsal kaynaklardan elde edilen monomerler kullanılarak elde edilen polimerler:** Doğal monomerlerden sentezlenen polimerlerin en tipik örneği polilaktik asit (PLA) olup, polisakkaritlerin fermantasyonu sonucu üretilen biyokütle kökenli laktik asit (laktid) monomerinin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. (Wan vd. 2003; Pivsa-Art vd. 2014).
- **Fosil kaynaklardan elde edilen monomer ve polimer kullanılarak elde edilen polimerler:** Bu gruba polikaprolakton (PC), poliesteramid (PEA), alifatik kopoliester (PBSA) ve aromatikkopoliester örnek olarak verilebilir.

Günümüzde ticari olarak sınırlı da olsa kullanım alanı bulan biyobozunur plastikler içinde en yaygın olanları nişasta temelli biyobozunur plastiklerdir. Nişastanın, doğal ve yenilenebilir bir niteliğe sahip olması, nişastadan elde edilen plastiklerin mukavemetinin

bu alanda kullanılan en yaygın petrol menşeili polimer olan polietilene yakın olması nedeniyle çalışmalar ilk aşamada nişasta temelli polimerik mamul üretiminde yoğunlaşmış ve bu konuda oldukça fazla çalışma yapılmıştır. (Garcia vd. 2006; Bergo vd. 2008; Liu vd. 2009; Abd Elgadir vd. 2012).

Nişasta temelli plastiklere kıyasla daha az kullanım sahası bulan ancak biyobozunur polimerler arasında önemli yer tutan bir diğer polimer de polilaktik asittir. Yapılan çalışmalarda laktik asitten elde edilen polimerik malzemelerin oldukça iyi mukavemete sahip olduğu ve çeşitli polimerik malzeme uygulamaları için de istenilen optik özellikleri gösterdiği ifade edilmektedir. Ancak polilaktik asit üretiminin çoğunlukla nişasta bazlı glikoza dayandığı ve genellikle mısırdan elde edilen nişastadan üretilen bu tür polimerik mamullerin (nişasta temelli plastik, poliakrilik asit temelli plastik) kullanımı yaygınlaştıkça, en temel besin maddelerinden biri olan nişastanın, gıdasal işlevi ile rekabete gireceği düşünülmektedir.

Gelecekte doğabilecek muhtemel ve ciddi gıda dar boğazı kaygıları nedeniyle, Ar-Ge çalışmaları, biyobozunur plastiklerin gıdasal işleve sahip olmayan doğal kaynaklardan elde edilmesi yönüne kaymıştır. Bu amaçla, tarımsal atıkların doğal kaynak olarak değerlendirilmesi çerçevesinde araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Tarımsal atıkların ekonomik değerlerinin son derece düşük olması ve gıdasal herhangi bir işlevlerinin olmaması, biyobozunur plastik mamullerin üretiminde bu tür kaynakların kullanılması yönünde çalışmaların yapılmasına zemin hazırlamıştır (Satyanarayana, 2010; Song vd. 2015).

Biyobozunur polimerik mamul üretmek için lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarının (özellikle tarımsal atıkların) değişik kısımlarının (gövdeleri ve sapları gibi) kullanılması mümkündür. Bitki hücre duvarının temel hammadde kaynağı olarak ele alındığı süreçte, lignoselülozik yapı, çeşitli ekstraksiyon süreçleri ile üç temel bileşenine (selüloz, hemiselüloz ve lignin) ayrıştırılmaktadır. Ayrıştırma ürünleri olan selüloz ve hemiselülozun polimerizasyonu ile yeni nesil polimerik mamul üretimine yönelik araştırma geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir. Bu çalışmada, atık çay posasından hemiselülozun ekstraksiyonu ve elde edilen hemiselüloz kullanılarak jel film üretimi ve üretilen filmin karakterisayonuna ilişkin çalışmaların yapılması hedeflenmiştir. Gerçekleştirilen çalışma 4 temel adımda yürütülmüştür;

(1). Adım: Atık biyokütle kaynağının (çay posası) temini ve karakterizasyonu sürecini takiben, lignoselülozik yapıya sahip biyokütle kaynağının alkali, alkali-oksidatif ve

delignifikasyon ekstraksiyon prosesleri ile temel bileşenlerine ayrıştırılmıştır. Ayrıştırılan her bir temel bileşenin uygun enstrümantal analiz metotları kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ekstraksiyon prosesleri hemiselüloz verimi ve safiyeti yönüyle birbiri ile kıyaslanmıştır.

(2). Adım: Doğal pH indikatörü özelliği gösteren, renk pigmenti içeren mor lahana, distile su ile muamele edilmiş ve ekstraksiyon sonucu elde edilen pigment çözeltisi uygun enstrümantal analiz metotlar ile karakterize edilmiştir.

(3). Adım: Elde edilen ve karakterize edilen hemiselüloz monomer kaynağı olarak kullanılıp, kimyasal polimerizasyon tekniği ve döküm metodu ile biyobozunur polimerik jel film üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen polimerik jel filme sıcaklık duyarlılığı yapıya komomomer ilevesi ile, pH duyarlılığı ekstrakte edilen renk pigmenti ilavesi ile, antimikrobiyal özellik ise yapıya katılan uçucu bitkisel yağlar (nane, karanfil, ısırgan vb.)

Tez kapsamında yürütülen çalışmanın amacı; **v**vsel nitelikli bitkisel atıktan (çay posası) yola çıkarak, mevcut ticari polimerlere alternatif olabilecek, çevre dostu ve biyobozunur nitelikte, polimerik yapıya katılan bitkisel esaslı doğal pH indikatörü vasıtası ile çevresel pH değişimlerine renk değişimi ile cevap verebilen, polimerik yapıya ilave edilen sıcaklık duyarlı komonomerler vasıtası ile çevresel sıcaklık değişimine duyarlı olan, polimerik yapıya katılan katkı maddeleri sayesinde fiziksel ve su dayanımı özellikleri yüksek olan, **p**olimerik yapıya katılan bitkisel uçucu yağlar sayesinde antimikrobiyal özellik gösteren, ağ yapılı polimerik jel film üretimini gerçekleştirmektir.

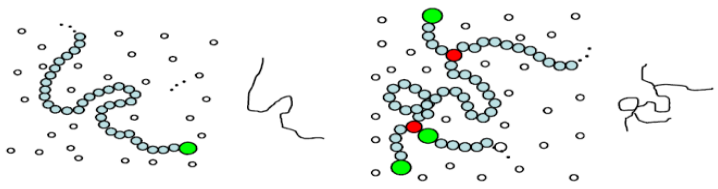
Çalışma sonucu elde edilen polimerik jel filmlerin; su dayanımının yüksek olması, su buharı geçirgenliğinin düşük olması, fiziksel dayanımının yüksek olması, ışık geçirgenliğinin iyi olması, şeffaf olması, çevresel uyarıcılara (pH, sıcaklık) duyarlı olması, çevresel pH değişimine renk değişimi şeklinde cevap verebilmesi, uyarıcılara tepki hızının yüksek olması (cevap verme hızının yüksek olması), biyobozunur nitelikte olması, antimikrobiyal özellik göstermesi hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Polimerler

Terim olarak tanecik anlamına gelen *-poly* ve küçük anlamına gelen *–meros* kelimelerinden türetilmiş olan, **polimer**ler, çok sayıda monomer biriminin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşan makro moleküler yapılardır (Saçak, 2004). Polimer molekülünde, yüzlerce, binlerce ve bazen daha fazla monomer birimleri birbirine bağlanabilir (Şekil 2.1). Polimer molekülünde bulunan ortalama monomer biriminin sayısına **polimerizasyon derecesi**, monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin oluşması ile sonuçlanan reaksiyonlara ise **polimerizasyon reaksiyonları** denilir. Polimerizasyon reaksiyonları sonucu lineer, dallanmış veağ yapılı polimer molekülleri oluşabilir (Basan, 2001).

Polimerler kolay şekillendirilebildikleri, hafif, inert ve korozyona dayanıklı oldukları için çok farklı kullanım sahalarına uygun fiziksel dayanımları oldukça yüksek ucuz maddelerdir. Genellikle avantaj teşkil eden özelliklerinden dolayı yalnız kimya alanında değil; fizik, makine, tekstil, gıda gibi çeşitli bilim dalları ve çeşitli endüstri dallarının da yoğun ilgisini çeken malzemelerdir (Saçak, 2004). Bu sebeple, polimerler, günümüzde insan yaşamının hemen her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Gündelik yaşam için üretilen ve endüstride çok temel uygulama alanlarına sahip polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalarda, biyotıp alanında; yapay organ yapımında, tarımsal alanda; gübrelerin kontrollü salınımlarında ve kontakt lens yapımı gibi çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Son yirmi yılda daha da artan bu kullanım alanlarına gerek üniversitelerde, gerekse endüstride yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının etkisi büyüktür. Yapılan Ar-Ge çalışmaları ile gelişen polimer bilimi içinde son zamanlarda polimerik jeller; özellikle hidrofilik özellik gösteren polimerik jeller öne çıkmaktadır (Küçük, 2002).



Şekil 2. 1. Polimerik yapı

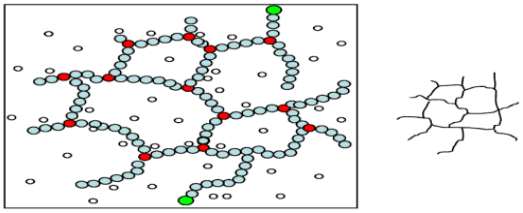
2.2. Polimerik Jeller

Hermans 1949'da jellerin en eski tanımlarından birini ortaya koymuştur. Hermans yaptığı tanımda; bir sistemi jel olarak nitelendirmek için üç temel özelliğe sahip olması gerektiğini ileri sürmüş ve bu üç özelliği şu şekilde özetlemiştir: **(i)** Katı bir madde sıvı bir faz içerisinde tamamen dispers olmalı veya çözünmelidir. **(ii)** Mekanik kuvvet altında katı benzeri bir davranış göstermelidir. **(iii)** Dispers olmuş bileşen ve dispers ortam, sistemin bütününde sürekli bir şekilde kendi kendine uzama hareketi yapmalıdır (Şenkal vd., 2009).

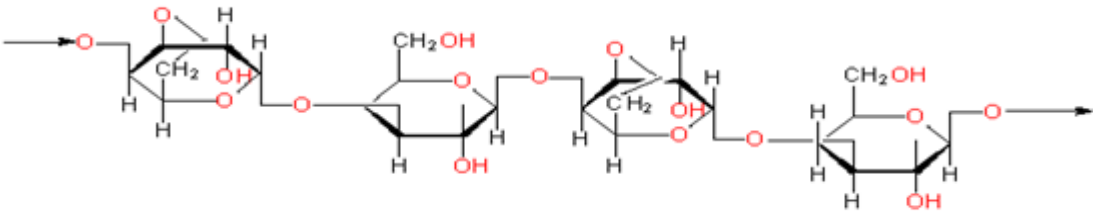
Jeller ile ilgili çalışmaların artmasıyla beraber jel tanımları da çeşitlenmiştir. Mevcut tanımlar içerisinde kabul görenleri aşağıda özetlenmiştir.

- ✓ Polimer kimyası açısından, sıvı molekülleri absorplamış çapraz bağlı polimerlere jel adı verilir. Çapraz bağ yoğunluğu belirli bir değere ulaşınca, polimerizasyon karışımı akıcılığını yitirir, polimerizasyon ortamı jel görüntüsü almaya başlar ve bu durum jelleşme noktası olarak ifade edilir (Saçak, 2004).
- ✓ Jeller sıvı ortamlarda şişebilme özelliğine sahip çapraz bağlı bir polimerik örgüden oluşan yapılardır (Şekil 2.2). Sıvı ortam, polimer örgüsünün büzüşmesini önler, polimer ağ ise boşluklarında sıvıyı tutarak şişer. Jellerin özellikleri bu iki temel bileşenin (polimer ile ortam) etkileşimine dayalıdır (Arı 1998, Tanrıverdi, 2007).

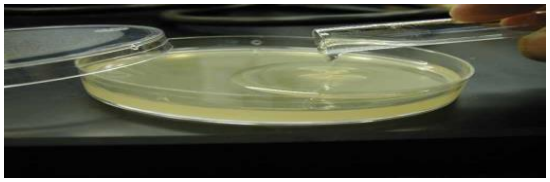
Jel, ısısal hareketlerle bozulmayacak kadar sağlam bağlarla bağlı ağ yapılı polimer-çözücü sistemidir ve genel olarak sıvısı çok fazla olan katı veya katıya yakın olan bir sistemi ifade eder. Buna en bilindik örnek jeletin jeli ve agar agardır. Jelatin jeli yalnızca %1 jelatin, %99 oranında su içerdiği durumda bile mevcut şeklini muhafaza edebilmektedir. Aynı şekilde ***Agar-agar*** jeli, yalnız % 0.2 katı ve % 99.8 su içeren bir polisakkarittir (Basan 2001, Tüzün 1984, Tanrıverdi 2007). Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'de sırasıyla agar polimerinin molekül yapısı ve petri içinde agar agar jelinin fotoğrafı verilmektedir.



Şekil 2. 2.Polimerik jel yapısı



Şekil 2. 3. Agar polimeri



Şekil 2. 4. Agar Agar jelinin petrideki görseli

Jeli çözeltiden ayıran tek özellik, jelin ısısal hareketler ile bozulmayacak kadar sağlam bağlar ile bağlanmış ağ yapıya sahip bir polimer-çözücü sistemi olmasıdır. Eğer sıcaklığın değişmesi ile ağ yapıdaki bağlar zayıflar ve ısısal hareketler ile ağ yapı bozulabilirse jel çözeltiye dönüşebilir. Bu sürece jel erimesi adı verilir. Jeller genel olarak sıcaklık etkisi ile gösterdiği davranışa göre tersinir ve tersinmez jeller olarak iki gruba ayrılmaktadır.

Tersinmez Jeller: I. tip jeller moleküller arasındaki kimyasal bağlar ile meydana gelen ağ yapıdaki polimer-küçük moleküllü sıvı sistemleridir. Bağlar ısıtılınca kırılmaz ve bu jeller herhangi bir sıcaklıkta erimez. Böyle jeller belli bir sıcaklıktan daha yüksek sıcaklığa kadar ısıtılırsa tüm sistem tersinmez bir şekilde bozunur. Bu yüzden, bu jellere ısısal olarak tersinmez jeller adı verilir (Basan, 2001).

Tersinir Jeller: II. tip jeller, moleküller arası fiziksel bağlar ile oluşan ağ yapılı sistemlerdir. Bu bağlar belli koşullar altında kararlıdır fakat sıcaklık, sıvı cinsi gibi koşullar değişince kırılabilir. Bu durumda, homojen gerçek bir çözelti meydana gelir. Sistem ilk koşullara döndüğü zaman zincirler arasındaki kuvvetli bağlar yeniden oluşur ve sistem jelleşir. Bu jellere ise ısısal olarak tersinir veya elastik jeller adı verilir (Basan , 2001).

2.2.1. Jellerin şişme davranışı[1]*

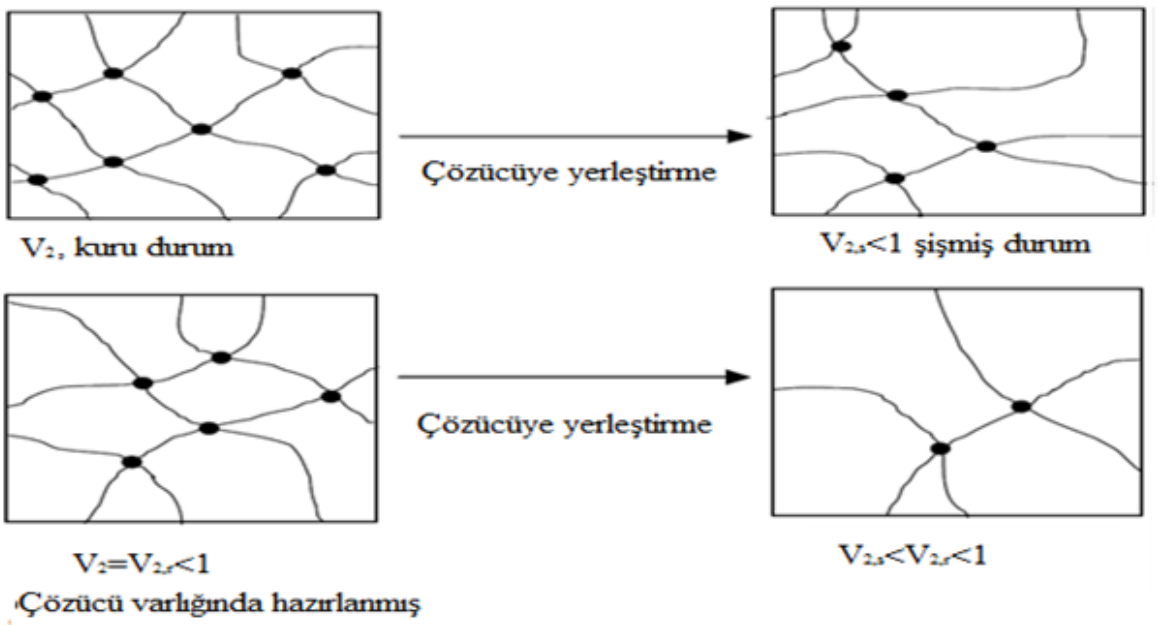
Hidrojellerin su sorbe etme hızı ve sorpsiyon kapasitesi, yüzey özelliklerini ve optik özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojelin özellikleri ise hidrojelin

[1] Bu bölümdeki bilgiler (Öz, 2005)'den özetlenmiştir.

kullanım alanının belirlenmesinde ve amaca uygun jel sentezinde önem teşkil eder. Hidrojellerin şişme denge derecesinin çözünme difüzyon katsayısı ile ilişkili olduğu, dolayısıyla polimerlerin şişme bilgilerinin belirlenmesinin önem arz ettiği bilinmektedir.

Çapraz bağlı yapıların, çözücülerde çözünmeyip çözücü ortamında şişebildiği ve şişme oranının (derecesinin), çapraz bağ yoğunluğu ve hidrofilik karakter ile değiştiği bilinmektedir. Çapraz bağlar arasında tekrarlanan ortalama monomer birimi sayısı ***Çapraz bağ yoğunluğu*** olarak ifade edilir. Çapraz bağ yoğunluğu düştükçe, potansiyel şişme kabiliyeti artış gösterir, ancak jelin deforme olabilirliği de o oranda yükselir. Polimer zincirleri arasındaki kovalent bağlarla oluşan sonsuz üç boyutlu ağ yapı çapraz bağlanmanın en basit halidir. ***Hidrofilik özellik*** gösteren ve polielektrolit olarak da bilinen jeller, hidrofil gruplar içeren ve suda iyonlaşma özelliği olan monomerlerden hazırlanır. Jelin hidrofilik özelliğinin genelde, -OH, -COOH, $-CONH_2$, $-SO_3H$ gibi suda çözünen grupların varlığı ile arttığı bilinmektedir.

Hidrojellerin en önemli fiziksel davranışı, su ile temas halinde bırakıldıklarında gösterdikleri şişme hareketidir. Şekil 2.5'te şişmenin olası iki şekli görülmektedir. Burada V_2; kuru polimer örneğinin hacim kesridir. $V_{2,s}$; kuru polimer örneği hacminin, bir çözücüde şişmiş hacmine oranıdır. $V_{2,r}$ ise bir çözücü ortamında hazırlanan polimer örneğinin çapraz bağlanmadan sonra, ancak bir çözücüde şişmeden önceki hacim kesridir.



Şekil 2. 5. Kuru ve kısmen şişmiş hidrojellerin şişme davranışı.

Polimer jellerin şişmesi başlıca üç enerji terimi ile belirlemektedir,

1. Karışma sonucu Gibbs serbest enerji değişimi:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \tag{2.1}$$

Polimer ve çözücünün karışmaları sırasındaki entropi değişimi daima pozitiftir ve jeli şişmeye zorlar. Ancak entalpi değişimi genelde pozitiftir ve şişmeye karşı koyar.

2. Elastik deformasyon sonucu Gibbs serbest enerji değişimi:

$$\Delta G_e = \Delta H_e - T\Delta S_e \tag{2.2}$$

Jel şiştikçe polimer zincirlerinin olası zincir konformasyon sayısı azalır. Dolayısıyla entropi azalır ve jel şişmeye karşı koyar.

3. Elektrostatik etkileşme sonucu Gibbs serbest enerji değişimi:

$$\Delta G_1 = -T\Delta S_1 \tag{2.3}$$

Buradaki serbest enerji terimi iyonların jel içi ve jel dışı konsantrasyon farkı ile oluşmaktadır ve şişme yönündedir.

Bu eşitliklerde; ΔG: Gibbs serbest enerji değişimini, ΔH: entalpi değişimini, ΔS: entropi değişimini ve T: Kelvin cinsinden sıcaklığı simgelemektedir.

Çapraz bağlı ağ yapının geri çekme kuvvetinin, termodinamik şişme kuvvetini dengelediği, belli bir sıcaklık ve çözücüde iki kuvvet eşit olduğunda denge durumuna ulaşıldığı bilinmektedir. Termodinamik olarak denge, kimyasal potansiyelin toplam değişiminin $(\Delta\mu)_{top}$, sıfıra eşit olduğu durumdur. Kimyasal potansiyelin toplam değişimi ise kimyasal potansiyeldeki karışma $(\Delta\mu)_{mix}$ ve elastik kuvvetlerin $(\Delta\mu)_{el}$ etkilerini içerir. Böylece denge durumu denklem (2.4) ile ifade edilir.

$$(\Delta\mu)_{top} = (\Delta\mu)_{mix} + (\Delta\mu)_{el} \tag{2.4}$$

Eğer ağ anyonik ya da katyonik olarak yüklenmişse iyonik etkileşimlerden kaynaklanan $(\Delta\mu)_{iyon}$ ilave bir etki düşünülmelidir. Bu durumda denklem (2.5) yazılabilir.

$$(\Delta\mu)_{top} = (\Delta\mu)_{mix} + (\Delta\mu)_{el} + (\Delta\mu)_{iyon} \quad (2.5)$$

İki ardışık çapraz bağ arasında bir uçtan diğer uca uzaklığın başlangıç değeri (r_o), hidrojelin zincir şişme oranı (α) olmak üzere, şişmiş durum için hidrojelin iki ardışık çapraz bağı arasında bir uçtan diğer uca uzaklığın yeni değeri (r_s) eşitlik (2.6) kullanılarak hesaplanır.

$$r_s = \alpha r_0 \quad (2.6)$$

Şişme hacim oranı, Q, şişmiş haldeki bir örneğin gerçek hacminin kuru hacmine oranını ifade edilmektedir.

$$Q = {v_{2s}}^{-1} = \alpha^3 \quad (2.7)$$

Ancak şişme oranı farklı şekillerde de ifade edilebilmektedir. Özellikle biyomedikal uygulamalarda, bazı araştırmacılar , şişme oranını (q); şişmiş örnek ağırlığının ($w_{ıslak}$) kuru örnek ağırlığına (w_{kuru}) oranı olarak tanımlamış ve kullanmışlardır.

$$q = \frac{w_{ıslak}}{w_{kuru}} \quad (2.8)$$

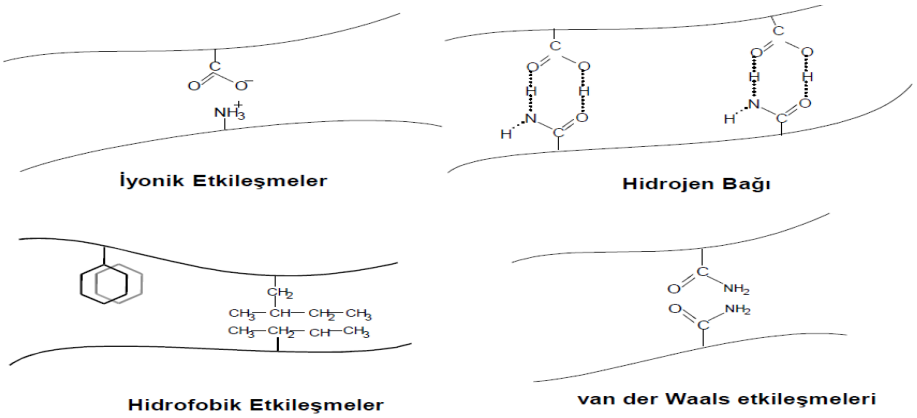
2.2.2. Jellerin faz geçişi[2]**

Jelin faz geçişi, polimerin şişmesi ile bunu karşılayan elastik kuvvetlerin dengesinin bir sonucu olarak gerçekleşmektedir. Jelin faz geçişi göstermesi polimer ile ortam arasındaki etkileşimin sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Faz geçişinin polimerin konfigürasyonuna ve polimer-polimer etkileşimine önemli oranda bağlı olduğu bilinmektedir.

Makro moleküllerin yapısının ve spesifik fonksiyonlarının belirlenmesinde ve yorumlanmasında dört temel faktör (hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri ve iyonik etkileşimler) önemli rol oynar. Polimerik yapılarda çözünme, geçirgenlik, sorpsiyon, deformasyon vb. gibi birçok önemli özelliği kontrol eden ve ikincil

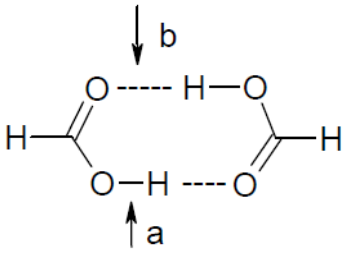
[2] Bu başlık altındaki bölüm Kaçmaz 2005 ve Dalaran 2009 dan özetlenmiştir.

kuvvetler tarafından oluşturulan bağlardır (Sezgin, 2007). Bu etkileşmeler Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmeye çalışılmıştır.



Şekil 2.6. Hidrofilik jel yapısında görülen dört temel moleküler etkileşim

Hidrojen bağları: Polimer molekülleri arasındaki etkileşimin en önemlilerinden biri hidrojen bağlarıdır. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi hidrojen bağı, oksijen ve azot gibi elektronegatifliği yüksek atomlara kovalent bağlı hidrojenin, şekilde açıklandığı gibi başka bir moleküldeki oksijen ve azot gibi çiftleşmemiş elektronlara sahip atomlarla etkileşerek bir hidrojen köprüsü oluşturması şeklinde ortaya çıkar. Hidrojellerdeki hidrojen bağları, su moleküllerinin hidrojelin hidrofil grupları ile yaptığı köprülerdir. Bu durum hidrojelin su absorplama kapasitesinde etkili rol oynar. Bir hidrojelde hidrofil grup sayısı artarsa su absorpsiyonu da artar. Hidrojen bağları sıcaklığın artmasıyla zayıflar ve kırılır. Belli bir noktadan sonra polimer-su etkileşimleri yerini polimer-polimer ve su-su etkileşimlerine bırakır. Böylece hidrojelin faz geçişine yardımcı olur.



Şekil 2. 7. Hidrojen köprülerinin şematize edilmesi a; Kovalent bağ ≈1Å, b; Hidrojen bağı ≈ 2,7Å

Hidrofobik etkileşimler: Hidrofob gruplar bilindiği gibi suyu sevmeyen yani suyu iten gruplardır. Polar olmayan bu gruplar sıcaklığın artmasıyla birbirini çeker. Dolayısıyla büzülme yönünde etki yapar. Belirli bir sıcaklıkta bu etkileşimler su-hidrofil gruplar arası etkileşimlerine baskın çıkar ve jel büzülmeye başlar. Bu etkileşim hidrojellerin faz geçişinde büzülme yönünde itici gücü oluşturur.

Van der Waals etkileşimleri: Hidrojen bağından sonra polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen ikincil kuvvetler van der Waals etkileşimleri de denilen dipol kuvvetleri, indüksiyon kuvvetleri ve dispersiyon kuvvetleridir (Basan, 2001). Bu etkileşim polimer-polimer etkileşimidir ve büzülme yönündedir ve kısa mesafelidir. Dipol-dipol, dipol-uyarılmış dipol ve dispersiyon kuvvetleri adı altında üç başlıkta incelenir. Bu kuvvetler kuru jelde çözücü moleküllerinin polimer zincirleri arasına difüze olmasını zorlaştırır. Şişmiş jelde ise suyun hidrojel dışına atılmasına yani, büzülmeye yardımcı olur.

İyonik etkileşimler: Hidrojeli oluşturan monomerlerin üzerinde bulunan iyonize olabilen fonksiyonel gruplardan kaynaklanan ve jellerin faz geçişi üzerine en kuvvetli etkiye sahip olan etkileşim türüdür. İyonize durumda zıt veya aynı yüklü iyonların, çekme veya itme kuvvetleri sonucu, büzülme veya şişmeye katkı sağlayabilir. Bu etkileşim şekli, jelin ortam pH'ına duyarlılığı olarak da açıklanabilir. Çapraz bağlı poliakrilik asitin bazik pH'larda, asidik pH'lardan daha fazla su absorplaması bu etkileşime örnek olarak verilebilir. Çapraz bağlı poliakrilik asidin karboksil grubunun bazik pH'larda iyonize durumda olması, aynı yüklü iyonların birbirini itmesine yol açmakta, dolayısı ile jelde genleşme/şişme gözlemlenmektedir.

2.2.3. Jellerin görünümü

Jeller, polimerizasyon sıcaklığı, komonomer yapısı ve miktarı, çapraz bağlayıcı cinsi ve miktarı gibi değişikliklere bağlı olarak saydam, yarı saydam veya opak görünüme sahip olabilir (Şekil 2.8).

Polimerizasyon sıcaklığı, sentezlenen jellerin saydam, yarı saydam veya opak görünmesine sebep olabilir. 18 ºC ve bu sıcaklığın altında hazırlanan PNIPAAm (poly (n-izopropilakrilamid) jelleri tamamen saydam görünümüne sahipken, daha yüksek sıcaklıklarda hazırlanan jeller, jel silindirinin iç kısımlarından başlayarak daha opak, 23 ºC ve daha yüksek sıcaklıklarda hazırlanan jeller ise tamamen opak görünüme sahiptir. Jelin görünümündeki bu farklılığın, jelin iç kısımdan başlayarak opaklaşmasının,

polimerizasyon ısısı nedeniyle iç kısımlarda daha yüksek bir sıcaklığa ulaşılmasından kaynaklandığı şeklinde ifade edilmektedir (Rathjen vd. 1995).

Komonomer yapısının, jelin görünümü üzerine etkisine en bilinen örnek, NIPAAm (n-izopropilakrilamid)-IA (itakonik asit) jelidir. NIPAAm ile molce %5 IA ve %10 MA (maleik asit) kullanılarak hazırlanan kopolimerik jellerin yüksek hidrofilite ve iyonize olabilen komonomer içeriği nedeniyle saydam görünüşe sahip olduğu belirlenmiştir. Saydam görünümün seyrelme etkisiyle reaksiyon hızı ve ısısının azalmasına, hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimler yardımıyla jelin içerisinde su içeriğinin artmasından kaynaklanmaktadır (Erbil vd. 1999).

Başka bir çalışmada da, N-ter-butilakrilamid (TBA) ve akrilamid (AAm)'den oluşan hidrojellerde; %20'den fazla TBA içeren **komonomer komposizyon**larında polimer saydam görünümde, %20'ye eşit ve %20'den az TBA içeren komonomer bileşimlerinde hazırlanan jellerin ise opak görünümünde olduğu belirtilmiştir. Bu durum polimerizasyonun yapıldığı ortamda (metanol) jel oluşumu sırasında mikro faz ayrımının meydana gelmesiyle açıklanmıştır (Öztürk ve Okay, 2002).



Şekil 2. 8. Hidrojellerin görünümü

2.3. Akıllı Polimerik Jeller

Bünyelerine kendi kütlelerinin % 20'sinden çok daha fazla çözücüyü alarak şişme yeteneği gösteren çapraz bağlı homo/kopolimerler **kserojel** (xerogel) olarak adlandırılırlar. Çözücü su olduğunda ise çapraz bağlı bu yapılara **hidrojel** adı verilmektedir (Üzüm, 2008).

Hidrojeller su ortamında çözünmeyip, belirli bir denge hacmine kadar şişebilen yani temasta tutuldukları suyun büyük kısmını sorbe ederken mevcut şekillerini de muhafazada edebilen üç boyutlu polimerik şebekelerdir (Öz, 2005).

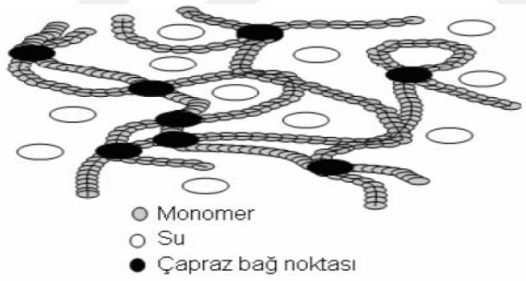
Hidrojellerin yapısındaki kimyasal ya da fiziksel çapraz bağlar hidrojelin çözünmemesine, ağ şeklindeki gözenekli yapısı ve hidrofilik karakteri çok miktarda suyu bünyesine alabilmesine yol açmaktadır.

Hidrojeller katı ve sıvıbenzeri özelliklerinin her ikisini de gösterebilen yapıda olup, kuru durumunda hidrojel katı gibi davranırken, çözücüyü absorbe ederek şişme denge değerine ulaşması durumunda sıvı benzeri özellik göstermektedir.

Hidrojellere ait genel bir şematik gösterim Şekil 2.9'da sunulmuştur. Suyu seven makro moleküllü yapılar olmaları nedeniyle hidrojeller hidrofilik polimerler olarak da adlandırılırlar. Hidrofillik özellikleri yapılarında bulunan -OH, -COOH, $-CONH_2$, $-SO_3H$ vb. gibi hidrofil grupların varlığından kaynaklanmaktadır (Öz, 2005; Üzüm, 2008).

Hidrojellerin üç boyutlu yapısının, kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşimler, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla oluştuğu Bölüm 2.2.2'de anlatılmıştı.

.



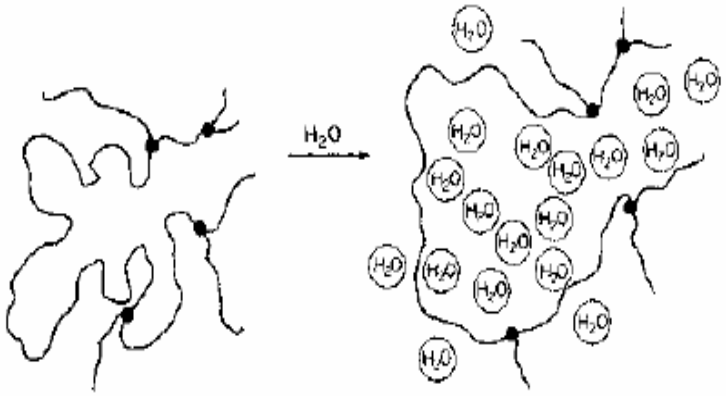
Şekil 2. 9. Hidrojellere ait genel bir şematik gösterim

2.3.1. Hidrojeller ve özellikleri

2.3.1.1. Hidrojellerin su tutması

Hidrojel için en karakteristik özellik sulu ortamda şişmesi, su yokluğunda ise büzülmesidir (Şekil 2.10). Hidrojeller hidrofilik homopolimerlerin ve kopolimerlerin kovelent veya iyonik olarak çapraz bağlanmalarıyla meydana gelen üç boyutlu, şişebilen şebekelerdir ve hidrojellerin geçirgenliği ve şişme davranışı ağ yapılarına, morfolojilerine ve polimerik yapılarına bağlıdır (Kulicke ve Nottelmann, 1989; Karaca, 2007).

Hidrojeller çevresel değişikliklere göre şişme veya büzülme davranışları kontrollü olarak gerçekleştirilebilecek şekilde dizayn edilebilir. İyonik kuvvet, elektromanyetik alan, pH ve sıcaklık gibi dış çevre koşullarının farklılaşmasıyla birlikte hacim azalması veya artması ile sonuçlanan faz geçişleri meydana gelir. Sulu ortamda tuz ilavesi, çözücü kullanımı, fotoelektirik uyarım ve gerilim yaratacak bir şiddet uygulanması hidrojelin performansını önemli ölçüde etkiler. Dış çevre faktörlerinin ayrı ayrı veya kombinasyonu ile tasarlanan değişim uygulamaları ile hidrojellerin şişme ve büzülme davranışları kontrol altına alınabilir.



Şekil 2. 10. Hidrojelin ağ yapısı arasına su moleküllerinin absorbe edilmesi

2.3.1.2. Mekanik dayanımı ve elastikiyet

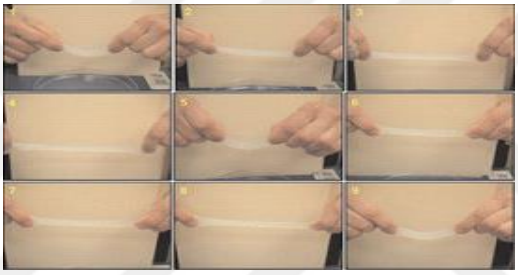
Biyomedikal uygulamaları için hidrojelin fiziksel ve mekanik bütünlüğünün koruması esastır. Fiziksel ve mekanik bütünlüğünü etkin olarak koruyabilen bir hidrojel ancak biyomateryal olarak kullanılabilir (Karaca, 2007). Özellikle tedavi amaçlı kullanımları için hidrojellerin mekanik dayanımları önemli bir parametredir. Hidrojellerde su içeriği çok yüksek değerlere ulaşınca mekanik özelliklerde azalma görülebildiği ifade edilmektedir. Hidrojellerin mekanik dayanımının (Şekil 2.11), çapraz bağ yoğunluğu ve komonomer yapısına bağlı olarak değiştiği bilinmekte, hidrojellerin mevcut mekanik özelliklerinin iyileştirilebilmesi için kimyasal ve fiziksel çapraz bağların artırılması gerektiği yapılan çalışmalarda öne sürülmektedir (Sezgin, 2007). Ancak çapraz bağlanma yoğunluğu için optimum bir değer olduğu ve optimum değerin üzerindeki çapraz bağlanma derecelerinin ise, düşük elastikliğe ve kırılganlığa yol açtığı ifade edilmektedir (Karaca, 2007).

Hidrojellerin çapraz bağlar arasındaki esnekliği (Şekil 2.12), biyoaktif maddelerin hidrojellerin içine nüfus etme sürecini kolaylaştırdığı için önemli bir parametre olarak

değerlendirilmektedir. Bu yönüyle çapraz bağ yoğunluğunun hidrojelin kullanım amacına, kullanım yerine uygun olarak ayarlanması, hidrojelin mekanik dayanım ile esneklik özellikleri optimum olacak şekilde kıyaslamalar yapılarak en etkin oran spesifik olarak belirlenmelidir (Karaca, 2007).



Şekil 2. 11. Jellerin mekanik dayanımı



Şekil 2. 12. Jellerin elastik özelliği

2.3.1.3. Biyolojik uyumu

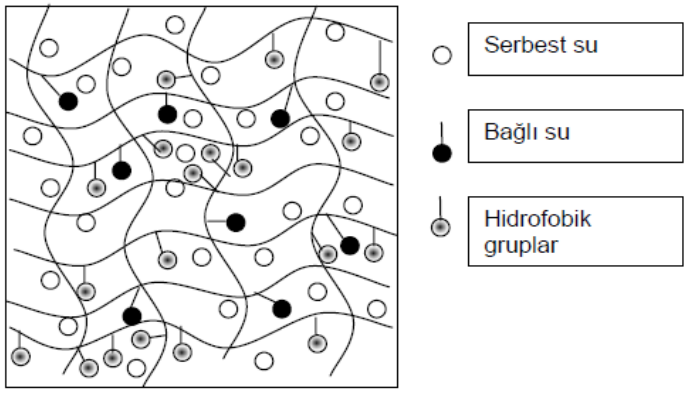
Hidrojellerin, biyomedikal alanda kullanılabilmeleri için toksik olmamaları ve biyolojik olarak uyumlu (biyouyumlu) olmaları gereklidir. Biyomedikal uygulamalar için kullanılacak polimerik malzemelere, hidrojellere sitotoksitize ve in-vivo toksitize testlerini yapmak ve biyomedikal olarak kullanım uygunluğunu ortaya koymak gereklidir. Hidrojellerin toksitite probleminin, polimerizasyon sürecinde reaksiyona girmemiş monomerler, oligomerler ve başlatıcılardan ileri geldiği, bu sebeple hidrojelin sentezinde kullanılan bütün maddelerin sahip oldukları toksitize değerlerinin, hidrojellin biyomedikal uygulamalar için uygunluğunu etkilediği ifade edilmektedir (Karaca, 2007) .

Hidrojellerin toksik etkilerini azaltmak için foto başlatılmış radikal polimerizasyonunun kullanılabileceği, başlatıcılardan kaynaklanan toksititenin elimine edilebileceği ön görülmektedir. Yapılan çalışmalarda sentez sonrası toksik maddelerin polimerik yapıda az kalabilmesi için, polimerizasyon reaksiyonlarının yüksek dönüşüm oranları ile gerçekleştirilmesi hedeflenmekte, olabildiğince reaksiyona girmemiş

monomerlerden ve yan ürünlerden kaçınılmaktadır. Bunun yanında hidrojellerin sentez sonrası toksik maddelerden arındırılması için etkin bir şekilde yıkama işlemine tabi tutulması gerektiği bilinmektedir (Karaca, 2007).

2.3.2. Hidrofilik jellerde suyun konumu

Yapılarında –OH, -NH_2, -COOH, -COOR, vb. gibi polar ve su sever fonksiyonel grupları içeren hidrojeller, bu gruplar sayesinde su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar (Peppas and Khare, 1993; Okay ve Sayıl, 2001). Su molekülleri tarafından çevrilen, hidrofilik özellik gösteren bu polar gruplardan dolayı hidrofilik jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Jel yapısındaki hidrofilik grupların artması şişme denge değerini de arttırır (Basan, 2001). Şekil 2.13'de şematize edilen denge şişme değerine ulaşmış bir hidrofilik jelde su üç şekilde bulunmaktadır. Bu; **bağlı su** (polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan su), **ara yüzey suyu** (polimerin hidrofobik grubu çevresinde toplanan su) ve **serbest sudur** (polimerin gözeneklerini dolduran bu su normal su gibi davranır ve polimerle etkileşmez).



Şekil 2. 13. Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma halleri

2.3.3. Jellerin şişme davranışı

Polimerik jellerin yapısındaki belirli bir hacmin ani genişlemesi olarak tanımlanan şişme olayı, küçük moleküllü sıvıların, polimerik jeller tarafından soğurulması sürecinde polimerik jelin hacminde zamanla meydana gelen değişimi ifade etmektedir (Şekil 2.14). Çözücü molekülleri öncelikle polimerik jelin yapısal boşluklarına girer buna yapılar arası şişme denir. Çözücü molekülleri yapısal boşluklara girdikten sonra, polimerin süper

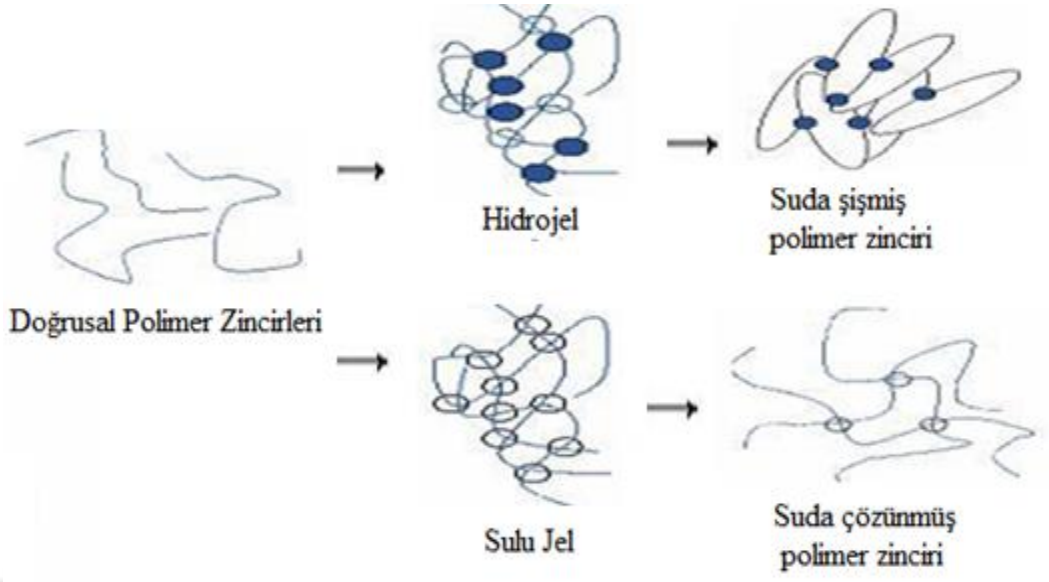
moleküler yapılarının arasını zorla açar, moleküllerin yapıları içine girer, makro moleküller zorla açılır buna da yapı içi şişme denir. Hidrojel bünyesinde zamanla çözücü içeriği artarken, polimer yapısı yavaş yavaş birbirinden ayrılır ve çözeltide içinde çözücü bulunan oynak bir polimerik ağ yapı meydana gelir (Basan, 2001; Demirkol, 2006). Şişme sınırlı veya sınırsız olarak gerçekleşebilir.

Sınırsız şişme; kendiliğinden çözeltiye dönüşen şişme sürecidir ve bu olaya genel olarak çözünme denir. Polimer ve çözücü moleküllerinin büyüklük bakımından birbirlerinden oldukça farklı olmaları ve bu nedenle farklı hareketliliğe sahip olmaları, polimerin çözünmesine neden olan temel etmendir. Çünkü küçük molekül yapılı bir sıvının hareketliliği çok yüksekken, makro moleküllü polimerin hareketliliği ise aksine çok düşüktür. Bu yüzden büyük moleküller çözücü fazına geçmekte zorlanır ve çözünmeden önce bünyesine çok miktarda sıvı alarak şişer, sınırsız şişme ağ yapının kırılması ve bir süre sonra çözünme ile sonlanır.

Sınırlı şişme; küçük moleküllü sıvılar ile polimerlerin etkileşmesi sürecidir, sıvıların polimer tarafından tutulma aşaması sınırlandığı zaman, polimerin kendiliğinden çözünmesi mümkün olmaz yani polimer zincirleri birbirinden tam olarak ayrılamazlar. Sonuç olarak iki faz bir arada bulunur, bu fazlar; küçük moleküllü sıvının polimerdeki çözeltisi ve saf haldeki küçük moleküllü sıvıdır. İki faz açıkça gözle görülebilir bir ara yüzey ile ayrılmış ve dengededir. Doğal bir polimer zincirinin şişmesi ve çözünmesi arasındaki fark Şekil 2.15'de şematize edilmeye çalışılmıştır (Gupta vd. 2002; Demirkol, 2006).



Şekil 2. 14. Hidrojellerin şişmesi



Şekil 2. 15. Polimerik jellerin **s**ınırlı ve sınırsız şişme davranışı

Polimerlerin şişme veya çözünme yeteneği; polimer ve çözücünün kimyasal yapısına, polimerin mol kütlesine, polimer zincirinin esnekliğine, makro moleküllerin istiflenme yoğunluğuna, faz haline, zincirin kimyasal yapısındaki heterojenliğe, ağ yapının varlığına ve yoğunluğuna, ortamın sıcaklığına bağlıdır (Basan, 2001; Tanrıverdi, 2007).

- **Polimer ve çözücünün kimyasal yapısı:** Maddelerin karşılıklı çözünürlüğü temas ettirilen bileşenlere bağlıdır ve benzer benzeri çözer ilkesine dayanır. Eğer sıvılar sıfır dipol momente sahipse yani polar değilse ve sıvılar arasında dispersiyon kuvvetleri etkinse, bu sıvılar genellikle geniş bir sıcaklık aralığında birbirleri içerisinde iyice karışır. Bu bakış açısı ile poliizobütilen, poliizopren gibi amorf haldeki polar olmayan hidrokarbon polimerlerin, doymuş küçük moleküllü hidrokarbonlar ve onların karışımlarında çözünmesi; aseton gibi polar sıvılarda ve özelliklede su ve küçük mol kütleli alkol gibi hidrojen bağı yapabilen sıvılarda çözünmemesi ve şişmesi gerekmektedir. Tersine selüloz nitrat gibi polar gruplar içeren bir polimerin de polar olmayan sıvılarda çözünmemesi, benzer polariteye sahip olan sıvılarla etkileşmeye girme eğiliminde olması beklenmektedir (Tanrıverdi, 2007).
- **Polimerin mol kütlesi:** Herhangi bir polimer homolog serisinde polimerin mol kütlesi arttıkça polimerlerin çözünme yeteneği azalır. Bir serinin küçük moleküllü üyeleri sıvıda sınırsız bir şekilde çözünürken, yüksek moleküllü olanlar sadece sınırlı olarak şişer. Bu durum tüm zincir uzunluğu boyunca ortaya çıkan etkileşme enerjisinin büyüklüğünden ve

kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlanmış zincir birimlerinin sınırlı hareketliliğinden ileri gelmektedir. Polimer homologlarının farklı çözünme yeteneği onların fraksiyonlarına ayrılmasında kullanılmaktadır (Basan , 2001; Tanrıverdi 2007).

- **Makro moleküllerin istiflenme yoğunluğu:** Etkileşme enerjisi moleküller arası uzaklığa bağlı olduğundan dolayı, polimer moleküllerinin seyrek istiflenmesi yani istiflenme yoğunluğunun düşük olması zincirler arası etkileşmeyi zayıflatır ve çözünürlüğün artmasına neden olur (Basan, 2001; Tanrıverdi, 2007).
- **Sıcaklık:** Sıcaklık artışı ile polimerin çözünürlüğü, artış veya azalış gösterebilir; aynı sıcaklık aralığında, bazı polimerler ısıtıldığı zaman daha iyi çözünürken/şişerken; diğerleri aynı çözücüde soğutulduğu zaman daha iyi çözünebilir/şişebilir (Basan, 2001; Tanrıverdi, 2007).
- **Zincirin kimyasal yapısındaki heterojenlikler:** Hazırlanma koşullarına bağlı olarak polimerin kimyasal bileşimi birbirlerinden farklılık göstermektedir. Selüloz nitrat'ın farklı örnekleri farklı nitrolama derecesine, selüloz asetat'ın farklı örnekleri farklı asetillenme derecesine sahip olabilir. Zincirlerinde farklı miktarda asetat ve nitro grupları bulunan bu tip polimerlerin çözünürlük değerleri de birbirinden farklılık gösterir. (Basan 2001; Tanrıverdi, 2007).
- **Polimerlerin faz hali:** Kristalin polimerleri çözmek için kristal örgülerinin bozulması gerekir ve bu büyük bir enerji gerektirir. Bu nedenle, kristalin polimerlerin, benzer polaritelere sahip olan sıvılarda bile, oda sıcaklığında çözünemediği bilinmektedir. Örneğin, polietilen n-hekzanda 20 °C'de sınırlı bir şekilde şişer, ancak biraz ısıtılırsa çözünebilir (Basan, 2001; Tanrıverdi, 2007).
- **Ağ yapının varlığı ve yoğunluğu:** Çapraz bağların varlığı, polimerik zincirin birbirlerinden ayrılmasını ve çözünmesini engeller. Bir polimeri çözünmez hale getirmek için, her iki zincir arasında en az bir çapraz bağın oluşturulması gerekmektedir. Polimerizasyon ortamına eklenen çapraz bağlayıcı miktarının artırılmasıyla, yapıdaki çapraz bağ yoğunluğu artacağından, önemli miktarda çapraz bağlayıcı eklenmesiyle polimerin herhangi bir çözücüdeki çözünürlüğü engellenebilir. Eğer polimerdeki ağ yapı zincirleri oldukça uzunsa yani çapraz bağ miktarı nispeten az ise, küçük moleküllü maddelerin molekülleri polimer fazının içine girebilir, bu durumda komşu zincirler birbirlerinden kısmen uzaklaşır sonuç olarak çapraz bağlı polimerler sınırlı miktarda şişer. Ağ yapı zincirleri çok kısa olduğu zaman yani çapraz bağ yoğunluğunun artması durumunda, küçük moleküllü sıvıların bile polimerik zincirler arasına absorplanma

yeteneği azalır ve polimer şişme özelliğini tamamen kaybeder. Doğrusal yapıya sahip olan resolik fenol formaldehit polimeri, aseton ve alkolde kolayca çözünürken, ağ yapılı resitol bu çözücülerde sadece sınırlı bir şekilde şişer ve resit ise bu çözücülerde hiç şişmez (Basan, 2001; Tanrıverdi, 2007).

- **Polimerin zincir esnekliği:** Polimerlerin çözünme mekanizması, çözücü moleküllerinin polimerik zincirlerin arasına difüzlenip, zinciri birbirlerinden ayrılması ile sonuçlanan bir süreçtir. Bu süreç zincir esnekliği ile ilişkilidir. Oda sıcaklıklarında, polimerik birimlerin çözücü molekülleri ile etkileşme enerjisi zincirleri tamamen ayırmak için gereken enerjiden daha yüksek değildir. Ancak sert zincirli polimerik yapılar kısmi hareket yapamadıklarından dolayı iki sert zincirin birbirinden ayrılması için daha büyük miktarda enerji gerekmektedir. Genel bir kural olarak apolar grupların varlığından dolayı esnek zincirli polimerler genellikle apolar sıvılarda çözünebilirler. Polar grupların varlığından dolayı zincir sertliğine sahip olan amorf doğrusal polimerler kuvvetli polar sıvılarda kolayca şişer, fakat bir kural olarak oda sıcaklıklarda onların içinde çözünmez. Sert polimerik zincirleri çözmek için, polimer ve çözücü arasında çok kuvvetli etkileşimlerin olması gerekir (Basan, 2001; Tanrıverdi, 2007).

2.3.3.1. Şişme kinetiği

Ağ yapılı (çapraz bağlı) polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türünün ve mekanizmasının aydınlatılabilmesi için önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Uygun çözücüye konulan polimerik jelin kütlesi veya hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi için şişme eğrileri oluşturulur. % Şişme değeri Eşitlik 2.9 ile hesaplanır.

$$\%\ şişme = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \qquad (2.9)$$

Bu eşitlikte m_o; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, m_t; t süre sonrasındaki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında, şişmiş hidrojel en yüksek şişme değerine sahiptir (Sezgin, 2007).

2.3.4. Hidrojellerin tepki hızı

Hidrojellerin en önemli karakteristik özelliklerinden biri olan ve jelin kullanım sahalarını belirleyen tepki hızı; hidrojelin boyutuna, gözenekliliğine ve polimerik zincir yapısına bağlıdır. Tepki hızı, jel boyutunun karesiyle ters orantılı olduğundan küçük boyuttaki jeller, dıştan gelen uyarılara büyük boyuttaki jellere göre daha çabuk tepki verir (Oh vd., 1998; Tanaka ve Fillmore, 1979)Gözenekli hidrojellerde, gözenekli olmayan jellere nispeten çözücü difüzyonu kolay olduğundan adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri daha hızlı gerçekleşir (Okay ve Sayıl, 2001) Tarak tipi aşılanmış polimerik zincirler içeren jeller dıştan gelen uyarılar sırasında kolaylıkla büzülme ve şişme davranışı gösterir bu nedenle tepki hızları daha yüksektir. Tepki hızı jelin kullanım sahasına bağlı olarak yukarıda ifade edilen bu üç parametrenin fonksiyonu olarak ayarlanabilir.

2.3.5. Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojeller, zincirin yapısına, uyarı türüne, kaynaklarına, sentez sürecine, içerdikleri yan gruplara, su içeriklerine, fiziksel yapılarına, oluşumlarına, sentez mekanizmasına, kimyasal kararlılıklarına, sentez yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma sistematiği şematik olarak Şekil 2.16'da ifade edilmiş ve alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

Hidrojellerin sınıflandırılması

Zincirin yapısına göre hidrojeller
- Homopoli mer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller
- Çoklu polimer hidrojeller
- IPN hidrojeller

İçerdikleri yan gruplara göre hidrojeller
- Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller
- İyonik hidrojeller
  - Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller
  - Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller
  - Poliamfolerik hidrojeller

Uyarı türüne göre hidrojeller
- Sıcaklığa duyarlı hidrojeller
- pH'a duyarlı hidrojeller
- İyonlara duyarlı hidrojeller
- Kimyasal maddelere duyarlı hidrojeller
- Işığa duyarlı hidrojeller
- Elektrik alana duyarlı hidrojeller
- Manyetik alana duyarlı hidrojeller
- Biyomoleküle duyarlı hidrojeller
- Çözücü duyarlı hidrojeller

Su içeriklerine göre hidrojeller
- Düşük şişme dereceli (20-50 %) hidrojeller
- Orta şişme dereceli (50-90 %) hidrojeller
- Yüksek şişme dereceli (90-99,5 %) hidrojeller
- Süper-absorbant (>99,5 %) hidrojeller

Fiziksel yapılarına göre hidrojeller
- Amorf hidrojeller
- Yarı-kristal hidrojeller
- Hidrojen bağlı hidrojeller

Kaynaklarına göre hidrojeller
- Organik hidrojeller
- İnorganik hidrojeller

Oluşumlarına göre hidrojeller
- Doğal hidrojeller
- Sentetik hidrojeller

Sentez sürecine göre hidrojeller
-Kütle polimerizasyonu
-Çözelti polimerizasyonu
-Emilsüyon polimerizasyonu
-Süspansiyon polimerizasyonu

Sentez mekanizmasına göre hidrojeller
-Basamaklı Polimerizasyon
-Katılma Polimerizasyonu

Kimyasal kararlılıklarına göre hidrojeller
- Biobozunur hidrojeller
- Biobozunmayan hidrojeller

Sentez yöntemlerine göre hidrojeller
-Fiziksel Olarak Çapraz Bağlanma
İyonik Etkileşimlerle Çapraz Bağlanma
Kristalizasyon ile Çapraz Bağlanma
Hidrojen Bağları ile Çapraz Bağlanma
Protein Etkileşimi ile Çapraz Bağlanma
-Kimyasal Olarak Çapraz Bağlanma
Kondenzasyon Polimerizasyonu İle Hidrojel Sentezi
Fotobaşlatılmış Polimerizasyon İle Hidrojel Sentezi

Şekil 2. 16. Hidrojellerin sınıflandırılması

2.3.5.1. Zincirin yapısına göre hidrojeller

- **Homopolimer hidrojeller:** Tek tür hidrofilik monomerden çıkılarak sentezlenen hidrojellerdir (Saçak, 2004).

- **Kopolimer hidrojeller:** En az bir tanesinin hidrofilik karaktere sahip olması şartı ile kimyasal yapısı farklı iki monomer biriminin çapraz bağlanması ile hazırlanırlar. Kopolimerik hidrojellerde çapraz bağlanma kovalent yada iyonik olarak gerçekleşebilir (Park vd, 1993; Demirkol, 2006; Saçak 2004; Brazel ve Peppas, 1999; Ende ve Peppas, 1997). Monomer moleküllerinin kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimi, uygulanan polimerizasyon sentez yöntemi ve polimerleşme mekanizmasından etkilenir. Kopolimerin hazırlanmasında A ve B gibi iki farklı monomer kullanıldığında elde edilecek polimerin ana zincirinde, genel olarak aşağıda verilen dört düzenlenme beklenir (Saçak, 2004)

a) **Rastgele kopolimer:** Rastgele dizilime sahip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur ve polimerik özellikleri kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden genellikle farklıdır (Saçak, 2004).

b) **Ardışık kopolimer:** Ardışık kopolimerlerde, A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır ve kopolimerlerin özellikleri homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır (Saçak 2004).

c) **Blok kopolimer:** Blok kopolimerleri, kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında B monomer bloğu bulunur. Blok kopolimerlerin birçok özelliği kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır (Saçak 2004).

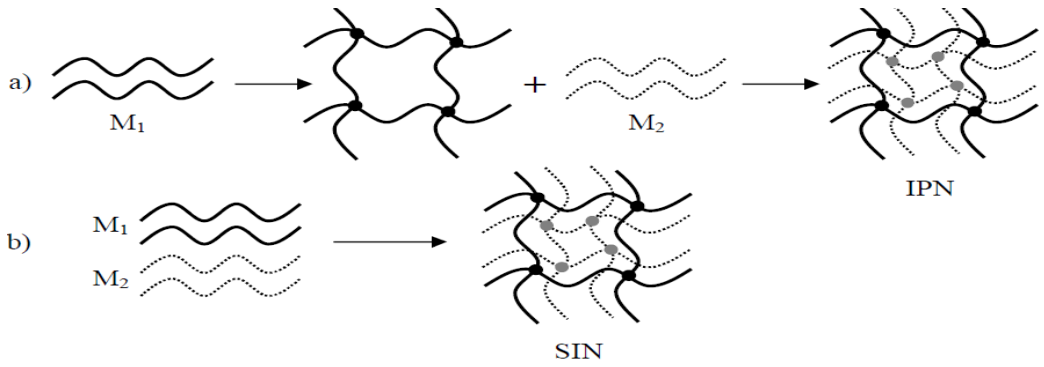
d) **Aşı kopolimeri:** Aşı kopolimerleri kimyasal yapıları farklı iki polimer zincirinin, zincir sonları dışında bir bölgeden birbirlerine bağlanmaları sonucu oluşur ve aşı kopolimerlerinin özellikleri genelde homopolimerlerinin özelliklerinin arasına düşer. Bağlanma noktalarının (aşılama noktalarının) sayısı az ya da çok olabilir (Saçak, 2004).

- **Çoklu polimer hidrojeller:** Üç veya daha fazla monomerden oluşan yapılardır (Uysal, 2001). Bu tür hidrojellere, hem pH ya hem de sıcaklığa duyarlı olan poli(N-izo-propilakrilamid-ko-AA-ko-HEMA) ve poli(NIPA-ko-AA-ko-HEMA) örnek olarak verilebilir (Vakkalanka vd., 1996; Bag vd., 2004; Demirkol, 2006).

- **İç içe geçmiş ağ yapılı hidrojeller (IPN):** IPN'ler kendisini oluşturan polimerlerden birisinin ya da tümünün çapraz bağlı olduğu, üç boyutlu ağ yapılardır. IPN'i oluşturan her bir ağ yapı aynı anda ya da sonradan oluşturulabilir ve IPN'deki ağ yapılar kimyasal olarak birbirlerine bağlanabilirler. IPN'lerden hazırlanan materyaller içerdikleri her bir polimerik ağ yapının özelliklerini gösterirler (Bischoff ve Cray 1999; Kosmala vd. 2000; Bajpai vd. 2001; Mishra vd. 2007; Wei vd. 2007; Üzüm, 2008). IPN'ler sentez yöntemine göre iki alt gruba ayrılırlar:

a) Ardışık iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler: Ağ yapılı polimeri oluşturacak bileşenlerden ilki çapraz bağlı olarak sentezlendikten sonra diğer bileşenin monomeri, çapraz bağlayıcısı ve başlatıcısı eklenerek ilk polimer içinde sentezlenir (Şekil 2.17.a) (Üzüm, 2008).

b) Eş zamanlı içi içe geçmiş ağ yapılı polimerler (SIN): Ağ yapılı polimeri oluşturacak her iki bileşenin; monomerleri, çapraz bağlayıcıları ve ihtiyaç duyulan başlatıcı eklenerek aynı anda polimerleşmeleri sağlanır (Şekil 2.17.b) (Üzüm, 2008).

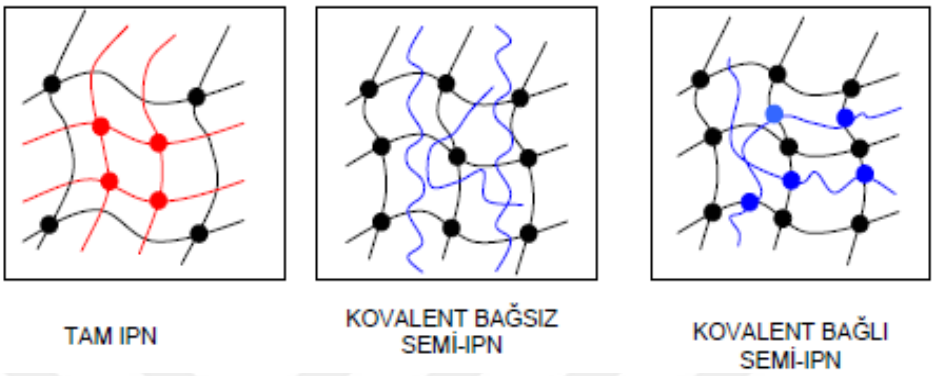


Şekil 2. 17. IPN ve SIN sentezinin şematik gösterimi

IPN'ni oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşumu sağlayabilir (Park vd., 1993; Swami, 2004). IPN'ni oluşturan iki polimerik örgünün birbiriyle uyumlu olmasının IPN oluşumunu arttırdığı, faz ayrımını engellediği bilinmektedir. Ayrıca IPN

yapısında hidrofobik özellik taşıyan ikinci polimerin kullanımının hidrojelin mekanik dayanıklılığını artırdığı ifade edilmektedir (Park vd, 1993).

Yapılarına göre IPN'ler beş gurupta toplanabilir (Üzüm, 2008). IPN hidrojellerin tüm tiplerine ait bir şematik gösterim Şekil 2.18'de sunulmuştur.



Şekil 2. 18. Tam IPN ve Yarı-IPN yapıları

a) ***Tam IPN:*** IPN yapısında tüm bileşenler ağ yapıda ise tam Tam IPN olarak adlandırılır.

b) ***Yarı-IPN'ler (semi IPN):*** IPN'i oluşturan polimerlerden bir tanesi ağ yapılı olmak yerine düz zincirli yapıda bulunursa bu tür yapılar yarı-IPN denilir ve her iki yöntemle de sentezlenebilirler. Bu tür hidrojellerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı veya kovalent bağsız olarak yer alabilirler (Zhang ve Peppas, 2002).

c) ***Termoplastik IPN'ler***: Fiziksel çapraz bağların kimyasal çapraz bağlardan daha çok olduğu IPN türleridir.

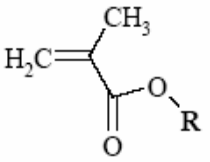
d) ***Lateks IPN'ler:*** Çekirdek-kabuk yapısını gösteren lateks parçacıkları şeklinde elde edilen yapılardır.

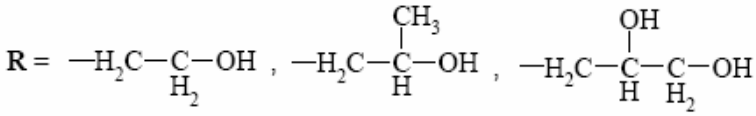
e) ***Gradient IPN'ler***: Çapraz bağ yoğunluğunun ya da bileşiminin, bir bölgeden diğerine geçildiğinde sırasıyla her bir bileşenin özelliğini gösterdiği yapılar olarak tanımlanmaktadır (Bischoff ve Cray, 1999).

2.3.5.2. İçerdikleri yan gruplara göre hidrojeller

- **Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller:** Yapılarında yüklü gruplar bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik hidrojellerdir. Nötral hidrojellerde şişme ve büzülme davranışı genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak oluşmaktadır (Swami, 2004; Ostroha vd., 2004; Demirkol 2006). Nötral polimerler sentezinde nötral hidroksi

alkil metakrilat, akrilamit, n-vinil pirolidin, n-vinil kaprolaktam, 2,4-pentadien-1-ol, hidrofobik akrilik, monomerleri kullanılmaktadır (Şekil 2.19) (Ratner ve Hoffman 1976; Karaca, 2007).





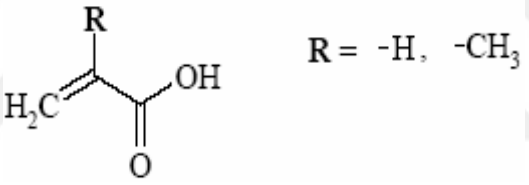
Şekil 2. 19. Non-iyonik hidrojel sentezinde kullanılan nötral hidroksi alkil metakrilat monomerleri

- **Polielektrolit (İyonik) hidrojeller:** İyonik yüklü monomerlerden hazırlanan iyonik hidrojeller, monomer yüklerinin pozitif yada negatif olmasına göre katyonik ve anyonik hidrojeller olarak adlandırılırlar. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojeller de mevcuttur (Sutani vd., 2002; English vd., 1998; Demirkol, 2006). İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması çevresel pH değişimine jelin duyarlılığını artırdığı bilinmektedir. Uygun pH ya da iyonik şiddetteki sulu ortamlarda yüklü grupların iyonize olduğu ve jelde sabit yükler oluşturduğu ifade edilmektedir (Am Ende vd., 1995; Demirkol, 2006). Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda, ağ yapı içerisine daha çok çözücünün girebildiği ve denge şişme derecelerinin nötral hidrojellere oranla arttığı yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (Demirkol, 2006).

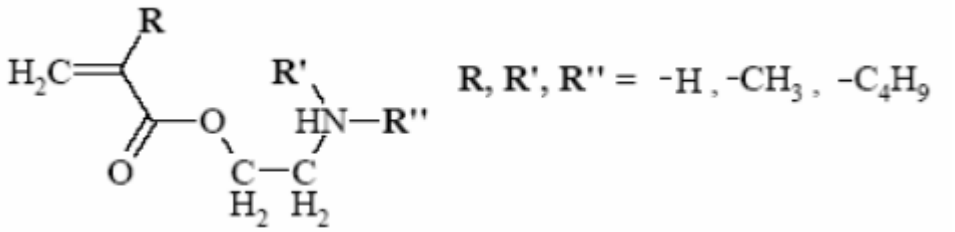
Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller: Genellikle anyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir anyonik monomerle bir nötral monomerin kopolimerinden oluşurlar (Am Ende vd., 1995; Peppas ve Khare, 1993; Demirkol, 2006). Anyonik hidrojellerin hazırlanmasında en fazla kullanılan monomerler krotonik asit, akrilik asit, sodyum stiren sülfonat ve itakonik asittir (Şekil 2.20) (Ratner ve Hoffman, 1976; Karaca 2007; Swami, 2004; Demirkol, 2006). Jelin temasta bulunduğu ortamın pH değeri, jel yapısındaki iyonlaşabilen grubun pK_a değerinin üzerinde olduğu zaman, jel üstündeki yüklü grupların sayısı artar ve bunun sonucu olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme

kuvvetleri güçlenir. Bu durum polimerik ağ yapının hidrofilik özelliğini arttırır ve yüksek denge şişme değerlerine ulaşmasına sebep olur (Peppas vd., 2000; Demirkol, 2006).

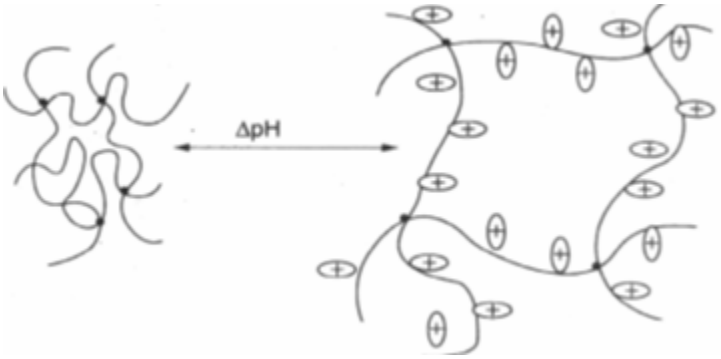
Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller: Genellikle katyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötral monomerin kopolimerinden oluşurlar. Aminoetil metakrilat ve türevleri, 4-vinil piridin katyonik hidrojellerin hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan monomerlerdir (Şekil 2.21) (Swami, 2004; Demirkol, 2006; Karaca, 2007). Jelin temasta bulunduğu ortamın pH değeri, jel yapısındaki iyonlaşabilen grubun pK_b değerinin altında olduğu zaman, jel üstündeki yüklü grupların sayısı artar ve bunun sonucu olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri güçlenir. Bu durum polimerik ağ yapının hidrofilik özelliğini arttırır ve yüksek denge şişme değerlerine ulaşmasına sebep olur (Şekil 2.22) (Peppas vd., 2000; Demirkol 2006). Katyonik ve anyonik hidrojellerin temasta bulundukları ortamların pH değerindeki değişim karşısında gösterdikleri şişme ve büzülme davranışları Şekil 2.23'de şematize edilmiştir.



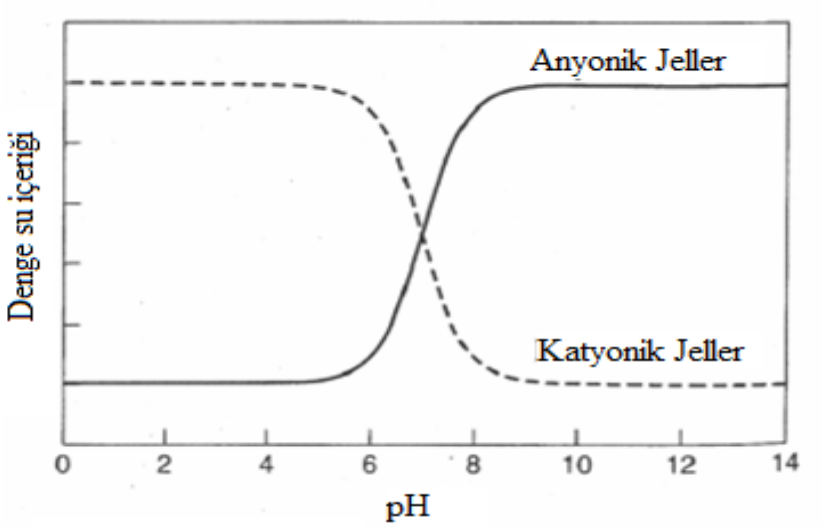
Şekil 2. 20. Anyonik hidrojel sentezinde kullanılan akrilik asit monomerleri (Karaca 2007)



Şekil 2. 21. Katyonik hidrojel sentezinde kullanılan aminoetil metakrilat monomerleri (Karaca 2007)

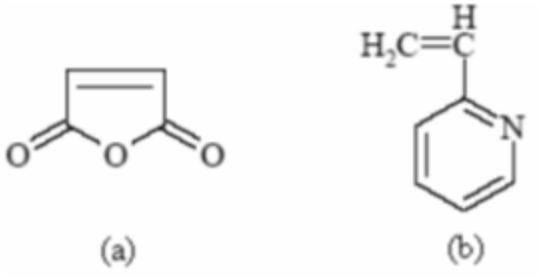


Şekil 2. 22. Spesifik pH değerlerinde askıdaki grupların iyonizasyonuna uygun bir katyonik hidrojel genişlemesi



Şekil 2. 23. pH'nın fonksiyonu olarak anyonik ve katyonik hidrojellerin şişme davranışı

Poliamfoterik hidrojeller: Poliamfoterik hidrojeller hem pozitif hem de negatif yükleri bir arada bulunduran makro moleküllerdir. Poliamfoterik özellik gösteren hidrojellerde net yükün monomerik bileşenlerin ve bu bileşenlerin oranlarının değiştirilmesiyle değiştiği bilinmektedir. Akrilik asit, 2-vinil piridin, maleik anhidrid, akrilik asit, 2-(dietilamino)etil 2-metakrilat poliamfoterik hidrojelleri sentezinde yaygın olarak kullanılan monomerlerdir (Salamone ve Rice, 1985; Karaca, 2007) (Şekil 2.24). Poliamfoterik hidrojellerde zıt yükler arasındaki çekim kuvvetleri molekül içi ve moleküller arası güçlü etkileşimlere (Van der Waals etkileşimlerinden daha güçlü fakat kovalent bağlardan daha zayıf) neden olmaktadır.



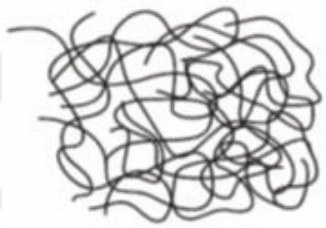
Şekil 2. 24. Poliamfoterik hidrojel sentezinde kullanılan monomerler; (a) maleik anhidrit ve (b) 2-vinil piridin

2.3.5.3. Fiziksel yapılarına göre hidrojeller

Polimerik hidrojeller fiziksel yapılarına göre amorf, yarı kristal ve hidrojen bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Polimerlerin fiziksel yapılarına göre sınıflandırılmasında camsı

geçiş sıcaklığı ve bu sıcaklıktaki davranışının bilinmesinin önemi büyüktür. Polimer bağlarının camsı yapıdan kauçuk yapıya geçtikleri sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (Tg) denir. Camsı geçiş sıcaklığının altında düzenli şekilde sıralanan polimer zincirleri Tg değerine gelinmesiyle birlikte gelişigüzel hareket etmeye başlarlar.

- **Amorf hidrojeller:** Hidrojellerin çoğu biçimsiz (amorf) katılardır. Biçimsiz haldeki katılarda atomlar ve moleküller belirli bir desen oluşturacak biçimde dizilmemiştir (Şekil 2.25) (Peppas ve Mikos 1986; Karaca, 2007). Sert ve mekanik olarak sağlam olan camsı yapıdaki bağların çözülmesiyle yumuşayan yapı sıcaklık yükseldikçe tüm bağların gevşemesiyle sıvılaşarak akmaya başlar ve malzeme esneklik kazanır. Camsı geçiş sıcaklığı altında bu malzemeler esnekliklerini kaybederler (Karaca, 2007). Camsı saydam yapı amorf hidrojellere optikçe aktif özellik katmakta dolayısıyla biyouygulama materyallerinde kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Bu alanda tıbbi görüntüleme teknikleri, mercek ve lens yapı malzemesi gibi özel kullanım alanları oluşturmaktadır.



Şekil 2. 25. Amorf polimerlerin bağ yapılarının görünümü

- **Yarı-kristal hidrojeller:** Yarı kristal hidrojeller düzensiz, amorf ve düzenli, yoğun kristal bloklardan oluşan karmaşık yapılardır (Şekil 2.26). Kristallenme sırasında katlanarak kristal forma giremeyen kısa zincirler, amorf yapıları oluştururlar ve bu şekilde polimer ağı kesintisiz /sürekli amorf ve kristal bölgelerden oluşur. Polimerlerin seyreltik sistemlerde kristalleştirilmesi yarı kristal hidrojelleri hazırlamak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Polimerin kristallenmeye karşı yatkınlıkları polariteleri ve düzenlilikleri ile arttırılabilir (Haudin ve Meeten, 1986; Karaca, 2007). Yarı kristal hidrojellerde jelin mekanik özellikleri istenilen şekilde kontrol edilebilir. Hidrojel bünyesindeki kristal yapı jele sertlik ve amorf bölge elastik özellik kattığından hidrojeldeki kristal bölge miktarı değiştikçe jelin mekanik özellikleri de paralel biçimde değişiklik göstermektedir. Yarı kristal hidrojellerde kristal bölgelerin şişme ve difüzyona olan etkisi, ilaç salınım sistemleri açısından büyük önem taşımakta ve kontrollü ilaç salınımı uygulamalarında değerlendirilmektedir.



Şekil 2. 26. Yarı kristal polimerlerin bağ yapılarının görünümü

- **Hidrojen bağlı hidrojeller:** Hidrojen bağlı hidrojellerde üç boyutlu ağ yapı hidrojen bağları sayesinde meydana gelmiştir. Hidrojen bağlarının varlığı suda çözünebilir makro molekülerin moleküller arası etkileşimlerin güçlü olmalarına sebep olur. Suda çözünebilen iki makro molekül arasında oluşan hidrojen bağları, IPN hidrojenlerde de olduğu gibi, hidrojelin fiziksel olarak çapraz bağlanmış ağ yapıdan daha kuvvetli olmasını sağlar (Park vd., 1993; Karaca, 2007). Çünkü hidrojen bağları (<10 Kcal/mol) kovalent bağlardan zayıf (>100Kcal/mol), ancak Van der Walls (~1 Kcal/mol) bağlarından daha kuvvetlidir.

2.3.5.4. Sentez yöntemlerine göre hidrojeller

Hidrojellerin üç boyutlu ağ yapılarını oluşturabilmek için polimerik bağ yapısı kimyasal, fiziksel veya yüksek enerjili ışınlar ile çapraz bağlı olarak sentezlenebilir.

- **Kimyasal Olarak Çapraz Bağlanma:** Doğrusal veya dallanmış homopolimer ya da kopolimerin az miktarda çapraz bağlayıcı kullanarak doğrudan çapraz bağlanması ile kimyasal çapraz bağlı hidrojeller hazırlanır (Asıl, 2006). Kimyasal çapraz bağlanma en az iki fonksiyonel gruba sahip küçük molekül ağırlıklı bir çapraz bağlayıcının kullanılması ile gerçekleştirilir. Çapraz bağlayıcı, sahip olduğu iki veya daha fazla fonksiyonel grupla, iki yüksek molekül ağırlıklı zinciri birbirine bağlar (Emik, 2003). Gluteraldehit, formaldehit, maleik asit, etilenglikol dimetakrilat ve N,N-metilen bisakrilamid en çok kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanmasında başlatıcı olarak genellikle radikalik başlatıcılar kullanılır. Amonyum persülfat, potasyum persülfat ile benzoil peroksit en çok kullanılan radikalik başlatıcılardır.
- **Fiziksel Olarak Çapraz Bağlanma:** Kimyasal olarak çapraz bağlanma ile hidrojel sentezinde, kullanılan çapraz bağlama ajanların çoğunun toksik ve zehirli olması, sentez sonrasında çapraz bağlanmaya katılmayan yani fazla kullanılan çapraz bağlayıcı ajanların jel bünyesinden yıkanarak uzaklaştırılmasını gerekir. Fakat çapraz bağlama ajanlarını

jellerden uzaklaştırırken jel yapıları zarar görebilir, deforme olabilir. Bu nedenle fiziksel çapraz bağlanma daha avantajlıdır ve son zamanlarda fiziksel çapraz bağlı jeller üzerine ilgi artmaktadır (Karaca, 2007). Fiziksel çapraz bağlanma iyonik etkileşimler, kristalizasyon, hidrojen bağları, proteinle etkileşim gibi metotlar kullanılarak gerçekleştirilir. (Karaca, 2007).

- **Yüksek enerjili ışınlar ile çapraz bağlanma:** Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma α, β ve γ ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır. Bu yönteminin üstünlükleri, polimerleşmenin katı, sıvı, gaz fazlarından istenen fazda yapılabilmesi ve başka yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan monomerlerin kolayca polimerleştirilebilmesidir (Basan, 2001; Demirkol, 2007; URL-1).

2.3.5.5. Polimerlerizasyon işleyiş mekanizmasına göre hidrojeller

Hidrojeller genel işleyiş mekanizmaları açısından iki temel polimerizasyon tepkimesinden yararlanılarak sentezlenebilirler, bu tepkimeler; basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonudur. Basamaklı polimerizasyonla elde edilen hidrojele basamaklı polimerik jel, katılma polimerizasyonuyla elde edilen polimerlere katılma polimerik jel denir. İstenilen karakteristikleri taşıyan ve belirli türde hidrojel üretimi için polimerizasyon kinetiğinin yani zamanla polimerizasyon mekanizmasındaki değişimin bilinmesi önemlidir (Sezgin, 2007).

- **Basamaklı Polimerizasyon:** Micheal, Friedel-Crafts ve Diels-Alder tepkimeleri basamaklı polimerizasyon tepkimeleri içerisinde en sık kullanılanı kondenzasyon tepkimeleridir. Bu sebeple, kondenzasyon polimerizasyonu kavramı, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu zaman tercih edilmektedir. Kondenzasyon tepkimeleri, fonksiyonel grupları (genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$) bulunan iki molekülün aralarından H_2O, HCl, NH_3 gibi küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde ilerler (Sezgin, 2007). Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zincirin büyümesinde rol oynar.

- **Katılma Polimerizasyonu:** Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Polimer zincirinin hızlı büyümesinden dolayı, polimerizasyon ortamında, tepkimeye girmemiş monomerler ve yüksek mol kütleli polimer bulunur. Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi serbest radikallerden yararlanmaktır. Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel

etkenlerden yararlanarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Katılma polimerizasyonu radikaller dışında iyonik karakterli aktif merkez üzerinden de gerçekleştirilebilir. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne bağlı olarak anyonik katılma polimerizasyonu ve katyonik katılma polimerizasyonu olarak gruplandırılır. Katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında gerçekleşir (Saçak, 2004; Sezgin, 2007).

2.3.5.6. Polimerizasyon sürecine göre hidrojeller

Polimerik jellerin, tepkime mekanizmaları birbirinden farklı olduğundan başlama sıcaklığı, tepkime hızı, viskozite gibi polimerizasyon süreç parametrelerine bağlı olarak uygun polimerizasyon sürecinin seçimi önemlidir. Polimerizasyon süreçleri; kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu olarak dört grupta ele alınabilir (Sezgin, 2007).

- **Kütle polimerizasyonu:** Bu tür polimerizasyonda, içine uygun bir başlatıcı ilave edilen monomer belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Oldukça saf polimerlerik jeller üretilebilmesi bu sürecin en önemli avantajı iken, polimerizasyon esnasında ortaya çıkan ısının ortamdan kolay kolay uzaklaştırılmayışı ve dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olması sürecin en önemli dezavantajıdır. Polimerik jel bünyesindeki yerel sıcaklık artışları jelin bozulmasına, monomerin kaynamasına ve bunun sonucu olarak da gaz oluşumuna hatta şiddetli patlamalara neden olabilmektedir (Sezgin, 2007).
- **Çözelti polimerizasyonu:** Polimerizasyon süreci kütle polimerizasyonunda ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldırmak için, uygun bir çözücü ya da seyreltici faz içerisinde gerçekleştirilir. Monomerin kendisi de çoğu zaman seyreltici bileşen gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Çözelti polimerizasyonunun en önemli dezavantajları; çözücünün varlığı nedeniyle polimerizasyon hızının yavaş olması, molekül ağırlığı düşük jeller sentezlenebilmesi, çözücünün ürünlerden ayrılması için yardımcı işlemlere gerek duyulması ve bunun da polimerizasyon maliyetlerini artırmasıdır (Sezgin, 2007).
- **Süspansiyon polimerizasyonu:** Uygun bir dağıtma ortamında (genellikle su ortamında) süspansiyon haline getirilen monomer ve monomer damlacıkları içerisinde çözünmüş başlatıcının bulunduğu ortamı sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonunun devamlılığı sağlanır. Süspansiyon stabilizörleri ve emülsifiye edicilerle süspansiyonun kararlılığı

desteklenirken, polimerizasyon sürecine uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının polimerik jeller haline dönüşmesi sağlanır. İyi bir karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün mükemmel olarak sağlanabilmesi süspansiyon polimerizasyonunun en önemli avantajı iken, sürekli karıştırma maliyeti, süzme, yıkama, kurutma gibi yardımcı işlemler içermesi, ürünün yüzeyine adsorbe olan stabilizörler ve diğer katkı maddeleri nedeniyle ürünün kirlenmesi sürecin en önemli dezavantajlarını teşkil etmektedir (Sezgin 2007).

- **Emülsiyon polimerizasyonu: S**u içinde dağılmış monomerlerin uygun emülsiyon yapıcılar (bir ucu suda bir ucu da monomerde çözünebilen kimyasal) yardımıyla polimerleştirilmesi sürecidir. Emülsiyon yapıcı maddeler su ortamında çözündüğünde hidrofilik kısımları suya, hidrofobik kısmı içe dönük olarak yan yana dizilerek misel şeklini alır. Emisyon yapıcı maddeye bağlı olarak misel çapı ve şekli değişir. Bu ortama katılan, monomer molekülü suyun içinde damlalar halinde dağılır ve kısmen çözünerek misellerin içine girer. Polimerizasyon süreci suda çözünen başlatıcı ajanlar yardımı ile misel içindeki monomerler üzerinden yürütülür. Polimerizasyon süreci ilerledikçe su ortamda bulunan monomer damlaları da, miselin içine girer ve polimerleşir. Polimerleşme belli bir miktara ulaştığında misellerin orijinal boyutu bozulur ve ortamdaki emülsiyon yapıcının tümü polimer-su arasında toplanarak polimerin suda asılı kalmasına yardımcı olur (Sezgin, 2007).

2.3.5.7. Kaynaklarına göre hidrojeller

Kaynağına göre polimerler, organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Organik monomerlerden sentezlenen polimerlere organik polimerler denir. Polimerler arasında en çok üretilen ve kullanım alanı en geniş olan polimer grubu organik polimerlerdir. İnorganik polimerler ana zincirinde karbon içermeyen, moleküler iskeleti karbona dayalı olmayan polimerlerdir. İnorganik polimerler, organik polimerlere göre genellikle ısıya daha dayanıklıdırlar ve daha serttirler.

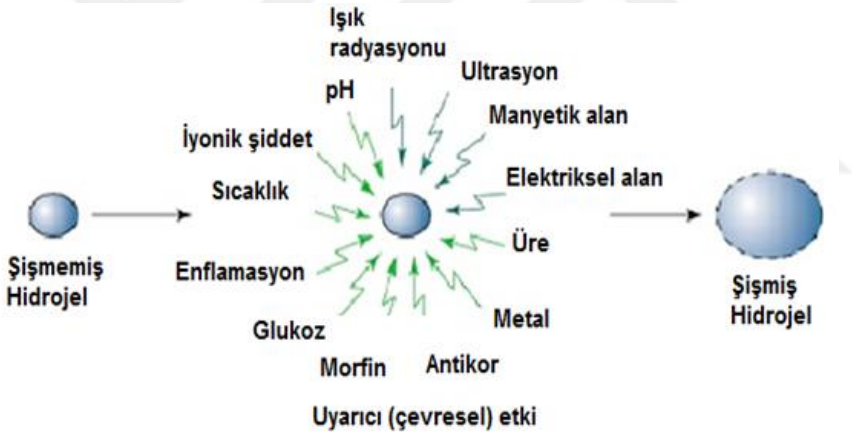
2.3.5.8. Oluşumuna göre hidrojeller

Oluşumuna göre polimerler doğal polimerler, yarı sentetik polimerler ve sentetik polimerler olmak üzere üç grup altında ele alınır. Canlı veya cansız bünyelerde doğal olarak kendiliğinden oluşan polimerler doğal polimerler grubunu oluşturur. Son yıllarda uygulama alanlarının artması nedeniyle biyolojik aktifliğe sahip olan doğal polimerlere

biyopolimerler de denilmektedir. Yarı sentetik polimerler, kimyasal tepkimeler yardımı ile doğal polimerlerden elde edilen polimerlerdir. Sentetik polimerler ise monomer denen küçük moleküllü bileşiklerden çeşitli polimerleşme tepkimeleri ile sentezlenen polimerler oluştururlar.

2.3.5.9. Uyarı türüne göre hidrojeller

Dış ortamdan gelen herhangi bir uyarı sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler gösteren polimerlere "uyarı-cevap polimerleri" ya da "akıllı polimerler" adı verilmektedir (Demirkol, 2006; Tanrıverdi, 2007) (Şekil 2.27). Polimerik jelin gösterdiği tersinir değişim, belli bir uyarıcı varlığında yavaş yavaş gerçekleşebileceği gibi, ani/keskin bir şeklinde de gözlemlenebilir. Bu olay termodinamik olarak hacim faz geçişi "volume phase transition" (VPT) olarak adlandırılır ve polimerik jelin tepki süresi ile ilişkilidir (Emik, 2003; Tanrıverdi, 2007).



Şekil 2. 27. Çevresel uyarılara duyarlı hidrojellerin şişmesi

Genel olarak hidrojeller aşağıdaki temel uyarı türlerine duyarlılıklarına göre sınıflandırılabilirler;

* Sıcaklığa duyarlı hidrojeller
* pH'a duyarlı hidrojeller
* İyonlara duyarlı hidrojeller
* Kimyasal maddelere duyarlı hidrojeller
* Işığa duyarlı hidrojeller
* Elektriksel alana duyarlı hidrojeller

* Manyetik alana duyarlı hidrojeller

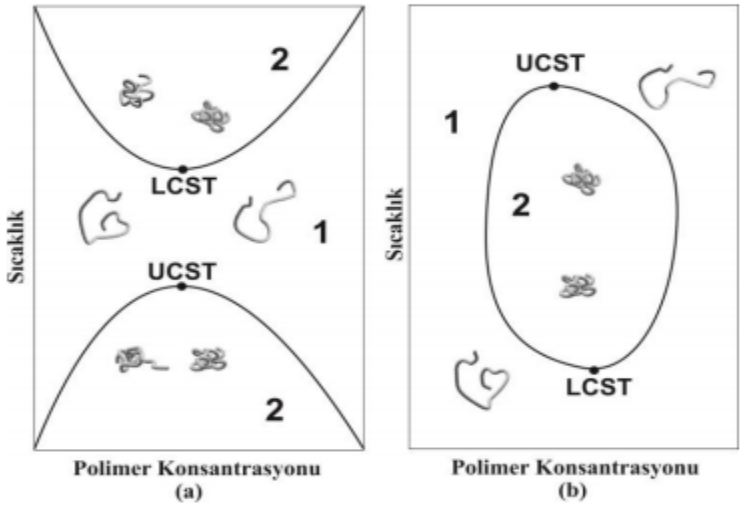
* Biyomoleküler duyarlı hidrojeller

* Çözücü duyarlı hidrojeller

Bazı hidrojeller tek bir uyarı türüne değil birden fazla uyarıcıya karşı duyarlıda olabilirler. Örneğin, sıcaklık-pH duyarlı hidrojeller, iyon-pH duyarlı hidrojeller gibi. Akıllı polimerlerik jellerin, etkileşimde bulundukları çevreden gelen uyarılara karşı tepkileri; şekilsel, mekaniksel; yüzey enerjisi, faz, elektriksel alan, reaksiyon hızı, çökme hızı ve moleküler dizilim değişimleri şeklinde ortaya çıkabilir.

- **Sıcaklığa duyarlı hidrojeller**: Polimerik jellerin veya polimer çözeltilerinin sıcaklığa duyarlılığı, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Kaçmaz, 2005; Öztürk ve Okay, 2002). Çevresel sıcaklık değişiminin hidrofilik ve hidrofobik gruplar arasındaki dengenin değişimine, hidrojelleri oluşturan hidrofilik ve hidrofobik grupların su ile etkileşimi sonucu sıcaklığa bağlı olarak hacim-faz değişmelerine sebep olduğu bilinmektedir (Topal, 2001; Bae 1997; Demirkol, 2006; Asıl, 2006). Sıcaklık değişimi ile sudaki şişme derecesinde belirgin bir değişiklik gösteren sıcaklık duyarlı bir hidrojel elde etmek için, jeli oluşturan bileşenlerinden en az birinin belli bir sıcaklığın (kritik sıcaklık) altında veya üstünde çözücüde çözünmez olması gerekmektedir.

Çözücü moleküllerinin polimer içine difüzlenme/geri difüzlenme dengesi ortam şartları ile yakından ilgilidir. Ortam şartlarından biri sıcaklıktır. Sıcaklık duyarlı (thermoresponsive) polimerin çözücü fazındaki davranışları Şekil 2.28'de verilmiştir. Polimerler ısıtıldığında da soğutulduğunda da faz ayrılmasına uğrayabilirler.



Şekil 2. 28. Polimer çözeltilerinde faz diyagamı (a) da UCST < LCST dir. (b) LCST < UCST dir. (1 nolu bölgede sistem tek fazlı; 2 nolu bölgede sistem çift fazlıdır)

Şekil 2.28 (a) de görüldüğü gibi davranış gösteren bir polimer söz konusu ise sistemin sıcaklığı üst kritik çözünme sıcaklığının (Upper Critical Solution Temperature, UCST) altına indiğinde polimer çöker ve çözelti ortamında bulutlanma meydana gelir. Sıcaklık arttırılırsa bulutlanma kaybolur. Polimer zincirleri çözelti içinde açılırlar. Sıcaklık artırılır ve sıcaklık alt kritik çözünme sıcaklığının (Lower Critical Solution Temperature, LCST) üzerine çıkarsa yeni bir bulutlanma noktasına ulaşılır. Polimer molekülleri yeniden çöker. Eğer polimer çözünemeyen bir yapıya sahipse yani ağ yapılı bir polimer (polimerik jel) ise sistem sıcaklığı UCST ve LCST arasında bulunduğunda polimer en şişkin halinde bulunur (1 nolu bölge). LCST'nin üzerindeki sıcaklığa çıkıldığında veya UCST'nin altındaki sıcaklığa inildiğinde çözücü dışarı difüzlenir ve polimer hacmi küçülür (2 nolu bölge).

Şekil 2.28 (b)'dekigibi davranış gösteren bir polimer-çözücü sisteminde ise LCST'nin üzerindeki ve UCST sıcaklıkları arasında yer alan polimer molekülleri çökelmiş haldedir (2 nolu bölge). Sistem sıcaklığı UCST'nin üzerine çıkartıldığında veya LCST'nin altına indiğinde polimer çözücüde çözünür (1 nolu bölge). UCST'nin üzerine çıkıldığında ya da LCST'nin altına inildiğinde polimer çözücü ile şişer. LCST ve UCST sıcaklık aralığında polimer hacmi en küçük değerindedir.

LCST değerinin, polimerdeki hidrofobluğun artmasıyla azaldığı ifade edilmektedir (Öztürk ve Okay 2002; Özmen ve Okay, 2003; Yuk vd, 1997; Kaçmaz, 2005). Komonomer miktarı ve türü, (Öztürk ve Okay, 2002; Liu vd., 1999; Kaçmaz, 2005) çapraz bağlayıcı miktarı (Cho vd., 1999; Kaçmaz, 2005), alkil grubu uzunluğu (Öztürk ve Okay 2002, Kaçmaz 2005), düz zincirli polimer çözeltisinin konsantrasyonu ve ölçüm sırasındaki ısıtma hızı (Liu 1999; Kaçmaz 2005) vs gibi parametreler LCST değerini etkiler.

Sıcaklık duyarlı hidrojeller AAm, AA, ve N-metilakrilamid, N,N-dimetilakrilamid gibi monomerler kullanılarak da sentezlenebilirler (Bulut, 2005; Demirkol, 2006; Asıl, 2006). Sıcaklık duyarlı hidrojeller sıcaklık duyarlı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak da yapılabilirler. Sıcaklık duyarlı hidrojel yapılarında sıklıkla kullanılan akrilamid türevlerine Tablo 2.1'de örnekler verilmiştir (Özdemir, 2006).

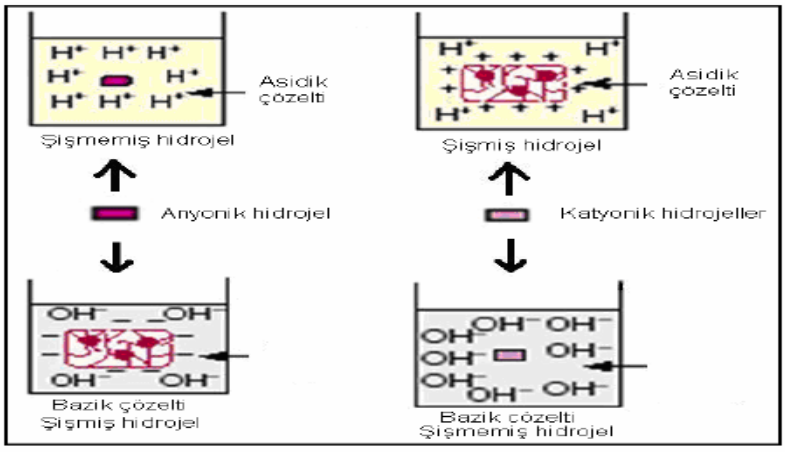
Tablo 2. 1 Akrilamid türevli sıcaklık-duyarlı hidrojeller

Polimer	Kritik sıcaklık (^{o}C)
Poli(N-etil akril amid)	72.0
Poli(N-metakrilamid)	50.0
Poli(N-N propil akril amid)	21.5
Poli(N-n propil metakrilamid)	28.0
Poli(N-N izopropil akrilamid)	30.9
Poli(N-izopropilmetakrilamid)	44.0
Poli(N-siklopropilakrilamid)	45.5
Poli(N-siklopropilmetakrilamid)	59.0
Poli(N-metil-N-etilakrilamid)	56.0
Poli(N,N-dimetilakrilamid)	32.0
Poli(N-metil-N-izopropilakrilamid)	22.3

- **pH'a duyarlı hidrojeller**: Polimer zincirinde veya çapraz bağlarda bir veya daha fazla sayıda iyonik veya iyonlaşabilen monomer içeren hidrojellerdir. Kopolimerizasyon nötral hidrofilik veya hidrofobik monomerlerle sağlanır (Gümüşderelioğlu, 2001). Yapılarında karboksilik asit ve primer aminler gibi pendant asidik, bazik gruplar veya sülfonik asit ve kuaterner amonyum tuzları gibi kuvvetli asit ve bazlar içeren jellerin çevresel pH değişimi ile jel özellikleri değişir (Arı, 1998; Tanrıverdi 2007). Polielektrolit yapısında olan pH-duyarlı hidrojeller, ortam pH'sına bağlı olarak tersinir iyonlaşma özelliği gösterirler. İyonlaşma, polimerin polaritesini ve fonsiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirdiğinden polimer özellikleri değişir (Bulut, 2005; Orhan, 2004; Siegel ve Firestone, 1988; Demirkol, 2006).

Asidik grup içeren hidrojellerin ortam pH değerinin artmasıyla, bazik grup içerenlerde ise ortam pH değerinin azalmasıyla birlikte denge şişme değeri artış gösterir. -COOH grupları içeren jeller pH değerinin artması ile yani bazik ortamda $–COO^-$ iyonlarına dönüşür. Ortamdaki $–COO^-$ iyonları birbirlerini iter ve jelde şişme gözlemlenir (Küçük, 2002; Tanrıverdi, 2007).

Anyonik hidrojellerin asılı grupları, polimerik ağın pKa değerinin altında iyonlaşmaz, üstünde iyonlaşır. İyonların varlığıyla yüksek ozmotik şişme gücü yüzünden polimer pKa değerinin üstündeki pH değerlerinde hidrojel şişme davranışı gösterir. Katyonik hidrojeller için ise tam tersi olup, polimerik ağın pKa değerinden daha düşük pH'da şişme söz konusudur. İyonik hidrojellerin; asidik ve bazik tamponlardaki farklı şişme davranışları Şekil 2.29'da gösterilmiştir (Asıl, 2006; Demirkol, 2006).

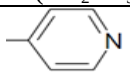


Şekil 2. 29. pH-duyarlı anyonik ve katyonik hidrojellerin şişmesi

Pek çok uyarı-cevap jelinde olduğu gibi pH-duyarlı jellerde de hidrofobik monomerler yapıya mekanik dayanım kazandırmak amacıyla eklenir (Xue vd., 2002; Tanrıverdi, 2007). Monomer türü, çapraz bağlayıcı ajan türü ve miktarı değiştirilerek istenen özelliklerde hidrojeller sentezlenebilir. Tablo 2.2'de pH'ya duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan monomerlere örnekler verilmiştir.

pH-duyarlı hidrojellerin denge şişme derecesi; iyonik monomerlerin yüklerine, iyonlaşabilen grupların pKa değerlerine, iyonlaşma derecesine, ağ yapıdaki iyonlaşan grupların konsantrasyonlarına, çapraz bağ yoğunluğuna, polimer zincirlerinin yapısına, pH'a, iyonik şiddete ve şişme ortamına bağlıdır (Yılmaztürk, 1998; Tanrıverdi, 2007). Tablo 2.3'de pH duyarlı hidrojellerin şişmesinde etkili olan faktörler ve etkileri özetlenmiştir (Özdemir, 2006; Yıldız, 2001; Tanrıverdi, 2007).

Tablo 2. 2. pH duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler

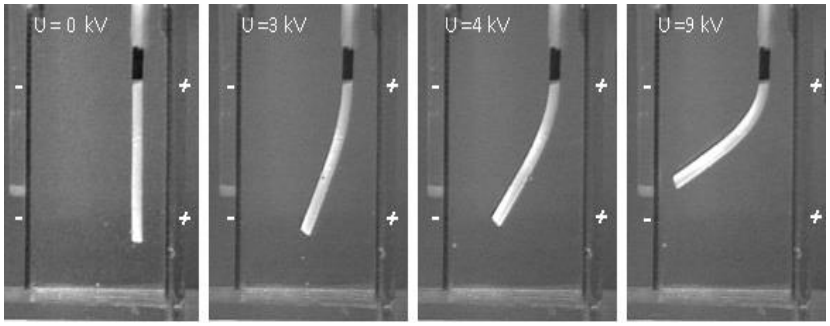
Tür	**Monomer**	**pH duyarlı Grup**
Asidik (Katyonik)	Akrilik asit	-COOH
	Metakrilik asit	-COOH
	Sodyum stiren sülfonat	$-SO_3^-Na^+$
	Sülfoksietil metaklirat	$-SO_3H$
Bazik (Anyonik)	Amino etilmetaklirat	$-NH_2$
	N,N-dimetilaminoetil metaklirat	$-N(CH_3)_2$
	N,N- diaminoetil metaklirat	$-N(CH_2CH_3)_2$
	Vinil piridin	
	Vinilbenzil trimetilamonyum klorit	$-N(CH_3)_3^+CI^-$

Tablo 2.3. pH duyarlı hidrojellerin şismesinde etkili olan faktörler ve etkileri

Faktör	**Etki**
İyonik monomerlerin yükü	Asidik: pH(arttıkça) iyonlaşma(artar) Bazik: pH(arttıkça) iyonlaşma(artar)
İyonik monomerlerin pKa	pKa (arttıkça) pH (artar)
İyonlaşma derecesi	İyonlaşma (arttıkça) şişme(artar)
İyonik monomerin konsantrasyonu	Konsantrasyon (arttıkça) iyonlaşma durumu, şişme(artar)
Çapraz bağ yoğunluğu	Yoğunluk (artıkça) şişme (azalır)
pH	Asidik: pH(arttıkça) şişme (artar) Bazik: pH(arttıkça) şişme(artar)
İyonik güç	İyonik güç (arttıkça) jele uygulanan osmotik basınç(azalır) Şişme(azalır)

- **Manyetik alana duyarlı hidrojeller**: ***Ferrojel*** olarak bilinen manyetik alan duyarlı hidrojeller hazırlanırken özel bir monomer seçimi yapılmaz, çapraz bağlı yapının oluşturulması yeterlidir. Jel sentezi gerçekleştirildikten sonra yapıya katılan dolgu maddeleriyle jele manyetik özellik kazandırılmaktadır. Dolgu maddesi olarak genellikle çözelti ortamında elde edilen Fe_3O_4 kullanılır. Bu tip jellerde yapıya katılan dolgu maddesi ve çapraz bağ yoğunluğu jelin özelliklerini belirleyen unsurlardır. Bu tür jellerin şişme ve büzülme davranışlarından yararlanılarak ilaçların kontrollü salınım ve yapay kas uygulamalarında kullanılmaktadır (Varga vd., 2005; Tanrıverdi, 2007).

- **Elektriksel alana duyarlı hidrojeller**: Akıllı polimerlerin şişme ve büzülme davranışları elektriksel alan kontrolü ile de gerçekleştirilebilir. Manyetik alana duyarlı hidrojellerde olduğu gibi, elektrik alana duyarlı hidrojellerde de özel bir monomer seçimi yoktur. Ancak elektrik alan duyarlı hidrojeller genellikle IPN hidrojeli şeklinde hazırlanır (Kim vd., 2003; Tanrıverdi, 2007). Kitosan/poli(allilamin) IPN jeli, Kitosan/poli(akrilonitril) yarı-IPN jeli, Poli(PVA)/poli(akrilik asit) IPN jelleri üzerinde yaygın olarak çalışılan elektrik alana duyarlı jellerdir. TiO_2 gibi bazı katı materyaller elektrik alan altında yüklenirler. Bunlar iletken olmayan bir polimer matriksinin içerisine yerleştirilir ve elektrik alana sokulursa elektronlar yüzeyden kaçar ve parçacıklar pozitif yüklü olurlar. Sonuç olarak jel elektrik alanda Şekil 2.30'daki gibi etkileşir. Elektriksel alana duyarlı yarı IPN jel membrana benzer şekilde gözenekli olarak hazırlanırsa, jel şiştiğinde gözenekler açılır ve içerdeki moleküllerin dışarı çıkmasına izin verir. Bu tür jel moleküllerin büyüklüklerine göre ayırmaya olanak sağlar, yeni nesil membranların üretiminde değerlendirilebilir (Sözmen, 2008; Ringsdorf vd., 1982).



Şekil 2. 30. Elektriksel alan duyarlı hidrojelin davranışı

- **Işığa duyarlı hidrojeller**: Bu tür polimerler yapılarında, yan veya ana zincire bağlanmış durumda ya da polimer ile fiziksel karışım halinde veya polimerik yapıda çapraz bağ oluşturmuş durumda fotokromik maddeler içerirler. Fotokromik maddeler, ışığa karşı fonksiyonel özellik gösterebilen gruplardan oluşmuş olup, ışık ile etkileşimleri sonucu tersinir yapısal değişiklikler gösterirler. Azobenzen, spiropiran ve trifenil metan fotokromik maddelere örnek olarak verilebilir. Işığa duyarlı polimerler mikro sistemlerde, optik, veri depolama, güvenlik kontrollü bant uygulamaları ve doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmaktadır. Dokuların yakın IR'ye karşı transparan özellik göstermeleri biyomedikal araştırmalar için önemlidir. Kanserli hücrelerin kırılma indisinin normal hücrelerden farklı olduğu düşünülürse, yakın IR bölgesindeki ışığa cevap verebilen materyallerle tümörler görüntülenebilir (Jeong ve Gutawska, 2002; Sözmen, 2008). Işığa duyarlı polimerik jellerin özellikle tümör görüntüleme ve tedavisinde umut vadetmektedir.

- **Biyokimyasallara duyarlı hidrojeller:** Belirli bir kimyasal madde ile etkileşim sonucunda tersinir yapı değişimine uğrayabilen polimerlerdir. Bu tür polimerlerik jellere örnek olarak;

(i) Polietilenoksit-polimetakrilik asit kompozit membranı verilebilir. Bu membran, çözünenin geçiş hızını kimyasal bir vana gibi davranarak kontrol edebilmektedir (Osada ve Takeuchi, 1981; Sözmen 2008).

(ii) İçerisinde concanavalin A (Con A) enziminin bulunduğu çapraz bağlı PNIPAAm jelleri örnek verilebilir.Bu jelin sakkaridlere, sodyum dekstran sülfat (SDS) ve a-metil-Dmannopiranosid'e (MP) duyarlı olduğu tespit edilmiştir (Tanaka, 1992; Öz, 2005).

- **Çözücü duyarlı hidrojeller:** Günümüzde yaygın olmamakla beraber; çözücü bileşiminin değiştirilmesi ile faz geçişine uğrayan hidrojeller sentezlenmektedir. Jelin çözücüye olan duyarlılığı jel yapısındaki gruplar ile çözücü molekülleri arasındaki benzerliğe

dayanmaktadır. Benzer grupların varlığı jelin çözücüye olan duyarlılığını artırmaktadır (Küçük, 2002; Tanrıverdi, 2007; Arı, 1998).

- **İyonlara duyarlı hidrojeller:** Polielektrolit yapısında olup, bir tür polimerik membranın özelliği gösterirler vedış ortamdaki iyonları uyarı aracı olarak kullanılarak jel özelliklerinde tersinir değişim/cevap oluştururlar. Ca^{++}, Mg^{++}, Ba^{++}, Na^{+}, Cu^{++} iyonları uyarı için yaygın olarak kullanılan katyonlardır. Tablo 2.4'de çeşitli iyonlara duyarlı polimerik sistemler ve uyarı sonucunda polimerik yapının gösterdiği cevaplara örnekler verilmiştir (Atillasoy, 2006).

Tablo 2.4. İyonlara duyarlı polimerler

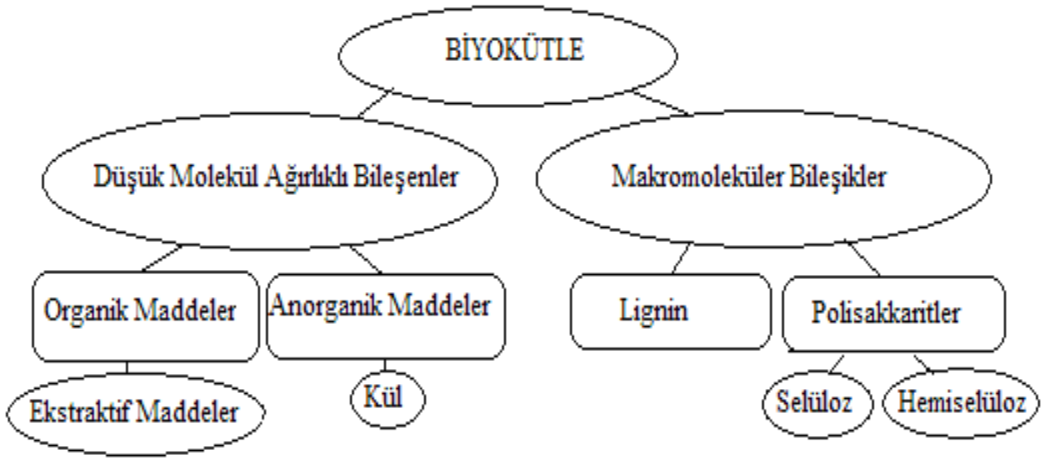
İyon	**Polimerik sistem**	**Değişen Özellik**
Ca^{++}, Mg^{++}	Poliakrilik asit-polivinil alkol Polimetakrilik asit-polivinil alkol	Boyut değişimi
Na^{+}, Ba^{++}	Alkol	Boyut değişimi
Ca^{++}	Kollojen	Geçirgenlik değişimi
Ca^{++}	Naylon kaplı membran	Geçirgenlik değişimi
Cu^{++}	Çapraz bağlı polivinil alkol	Boyut değişimi
Katyonlar	Polilakton membran	Aktif trasport
Anyonlar	Polipridin membran	Aktif trasport

2.4. Lignoselülozik Yapılı Biyokütle Kaynaklarının Temel Bileşenleri ve Temel Bileşenlerin Yapıları

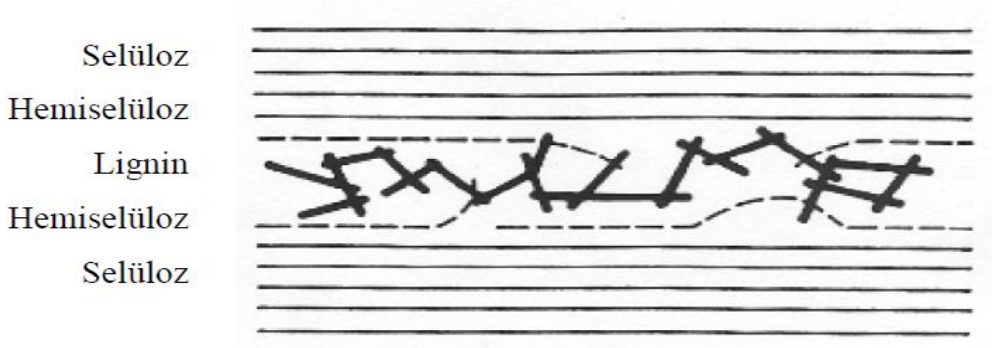
Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak düşünülse de, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, gübre, gıda endüstri atıkları, orman yan ürünleri ile kentsel atıkları da kapsayan organik maddelerin tümü biyokütle kapsamı içerisine girmektedir (Kirveli, 2007; Gürleyik, 2006; Angın, 2005; Taşar 2011).

Biyokütle kaynaklarının kimyasal bileşimleri ve morfolojik yapıları birbirlerinden oldukça farklıdır. Ancak genel olarak biyokütle kaynaklarının tümünün yüksek oranda oksijen içeren organik polimerik yapılardan oluştuğu söylenebilir. Biyokütlenin yapısındaki temel bileşenler Şekil 2.31'de şematize edildiği gibi iki temel grupta ele alınabilir; Bunlaryüksek molekül ağırlıklı polisakkaritler (selüloz, hemiselüloz) ve lignin ile düşük molekül ağırlıklı organik maddeler (ekstraktifler) ileanorganik (kül) maddeleri içermektedir

Şekil 2.32'de üç temel makro molekülden (lignin, hemiselüloz ve selülozdan) oluşan biyokütle materyalinin yapısı ifade edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 2. 31. Biyokütlenin bileşenleri



Şekil 2. 32. Lignoselülozik materyalin yapısı (Palonen, 2004; Usal, 2014).

Lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarının fiziksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra kimyasal bileşimleri de farklılık göstermektedir. Biyokütle kaynaklarının, yapısı, yaşı ve yetişme koşullarına (iklim ve çevresel faktörlere) bağlı olarak farklı bileşim oranlarında hemiselüloz, selüloz ve lignin içerdiği bilinmektedir (Mohan vd., 2006; Taşar, 2011). Bileşimi değişse de biyokütlenin toplam kuru ağırlığın yaklaşık % 90'ını makro moleküller, geri kalan %10'luk franksiyonu ise proteinler, yağlar ve kül oluşturmaktadır (Hasyierah vd., 2008; Balat, 2011; Usal, 2014). Tablo 2.5'de lignoselülozik biyokütle kaynaklarının hücre duvarında bulunan bu temel bileşenlerin biyokütle türlerinde bulunma yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 2.5. Bazı biyokütle türlerini selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri (ağırlıkça)
(Heinze ve Liebert, 2001; Brienzo vd, 2009; Brinchi vd., 2013; Averous ve Digabel, 2006; Evkaya , 2014).

Kaynak Materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktif maddeler (%)
Yumuşak ağaç	40-44	25-29	25-31	1-5
Pirinç kabuğu	35-45	19-25	20	14-17
Sert ağaç	43-47	25-35	16-24	2-8
Buğday sapı	38-51	15-31	12-20	0-7
Şeker pancarı	40-55	16-30	19-24	1-10
Hint keneviri	61-72	13-20	12-14	0.5-2
Pamuk	93-95	2-3	0-0.9	0.4-1

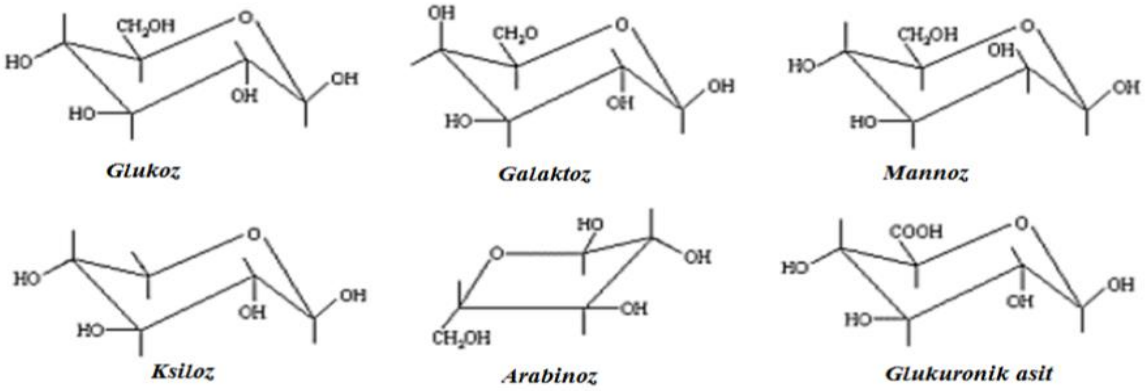
2.4.1. Hemiselüloz

Hemiselüloz $(C_5H_8O_4)_n$, genel olarak bitki hücre duvarlarında selüloz ve pektinle birlikte bulunan karmaşık yapılı bir makro moleküldür. Heteropolisakkarit olan hemiselüloz genel olarak, 5 karbonlu pentoz şekerler (ksiloz, arabinoz gibi) ile 6 karbonlu heksoz şekerler (mannoz, glikoz, galaktoz gibi) ve şeker asitlerinden meydana gelmektedir (Şekil 2.33) (Varol, 2007; Mohan vd., 2006; Taşar 2011). Polimerizasyon derecesi selüloza göre oldukça düşük (DP:50-300) olup, biyokütle bünyesinde selüloz mikrofibrillerine destekleyici matriks görevi görür.

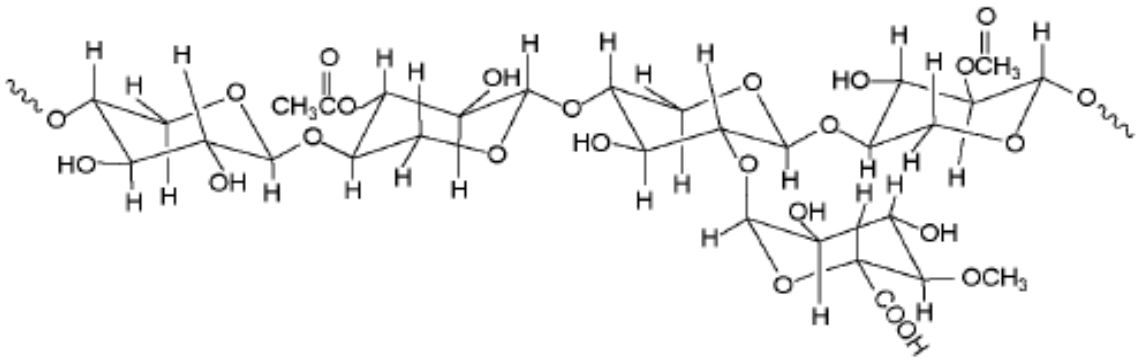
Selülozun aksine amorf yapıda olduğu için çözünürlüğü selülozdan daha fazladır. Seyreltik asit ve alkalide çözünebilen higroskopik bir polisakkarittir ve ekstraksiyon işlemi ile biyokütle yapısından kolaylıkla izole edilebilir (Mckendry, 2002; Yaman, 2004; Taşar 2011). Hemiselülozun hidrolizi sonucu odun şekeri olarak adlandırılan, ksiloz ve arabinoz ile asetik asit ve metanol gibi maddeler elde edilmektedir (Yaman, 2004; Cuoci vd., 2007; Mohan vd., 2006; Taşar, 2011).

Hemiselülozun yapısı biyokütle türüne bağlı olarak (sert odunsu ve yumuşak odunsu bitkiler) değişlik göstermekle birlikte, kaynağına göre glikomannan ya da ksilan yapısında bulunmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989; Pasha vd., 2013; Usal, 2014). Yumuşak odunsu bitkilerin hemiselülozik yapısı büyük oranda mannanlardan oluşurken, sert odunsu bitkilerin hemiselülozları büyük oranda ksilanları içermektedir (Saha, 2003; Usal, 2014).

Mannan tipli polisakkaritler; glikomannan ve galaktomannanlardan oluşmaktadır. Galaktoglikomannalar, β-D-glikopiranozil ve β-D-mannopiranozil ünitelerinin birbirlerine β-1-4 bağlı bir omurga oluşturması ile teşekkül ederler. Bu omurgaya D-galaktopiranoz birimleri α-1,6 glikozidik bağı ile bağlanmıştır. Galaktoglikomannanlar suda ve alkalide çözünebilirler (Palonen, 2004; Girio vd., 2010; Peng vd., 2012; Usal, 2014).



(a)



(b)

Şekil 2. 33. Hemiselüloz temel bileşenleri (a) makro moleküler yapısı (b) (Morf, 2001, Taşar 2011).

Ksilan tipi polisakkaritler; heteroksilan ve homoksilan şeklinde iki gruba ayrılmaktadır. Homoksilanın β -1,3 veya β-1,3;1,4 glikozidik bağı ile birbirine bağlanmış D-ksilopiranoz ünitelerinden oluşan iskelet kısmı vardır ve sadece deniz yosunlarında görülmektedir (Girio vd., 2010; Usal 2014). Heteroksilan yapılarında ise ksiloz, arabinoz, glikuronik asit veya onun 4-O-metil eteri, asetik, ferulik ve p-kumarik asitler ve az da olsa glikomannan bulunmaktadır. İfade edilen bu yapıların sıklık ve kompozisyonu ksilan kaynağına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Ramos, 2003; Saha, 2003; Usal 2014). Heteroksilanlar, yapısında bulundurduğu şekerlere bağlı olarak glikuronoksilan, arabinoglikuronoksilan ve glikuronoarabinoksilan olarak adlandırılır.

Arabinoglikuronoksilan ve glikuronoarabinoksilan ksiloz ana iskeletinin 2. ve 3. pozisyonlarına sırasıyla 4-O-metil-D-glikuronik asit ve α-L-arabinofuranozun bağlanması ile oluşmaktadır (Girio vd., 2010; Usal, 2014). Bunun yanı sıra L-arabinofuranozun C-5 pozisyonu ferulik ve p-kumarik gibi fenolik asitlerle esterleşmiş halde de bulunabilir. Her iki yapı birbirine benzer olmasına rağmen glikuronoarabinoksilan yaklaşık on kat daha

fazla arabinoz içermektedir. Arabinoglikuronoksilan yapısı daha çok iğne yapraklı bitkilerde görülmektedir ve mısır koçanı ve buğday saplarından elde edilmektedir. Glikuronoarabinoksilan yapısı, mısır, buğday, pirinç kepeği ve tahıl tanelerinin endosperm dışındaki dokularında bulunmaktadır (Girio vd., 2010; Peng vd., 2012; Usal, 2014).

Son yıllarda hemiselülozun yakıt ve kimyasal üretimi, kağıt pulpunun delignifikasyonu, hayvan yeminin sindirilebilirliğinin arttırılması için katkı maddesi, meyve suyu klarifikasyonu, bira kıvamının iyileştirilmesi gibi çeşitli sanayi uygulamalarında kullanımına yönelik çalışmalar dikkat çekmektedir. Hemiselülozu parçalayan ya da parçalanmasına yardım eden enzimlerin ağartıcı özellik göstermesi, hemiselülozun kağıt ve pulp endüstrisinde kullanılmasına yol açmıştır (Saha, 2003; Usal, 2014).

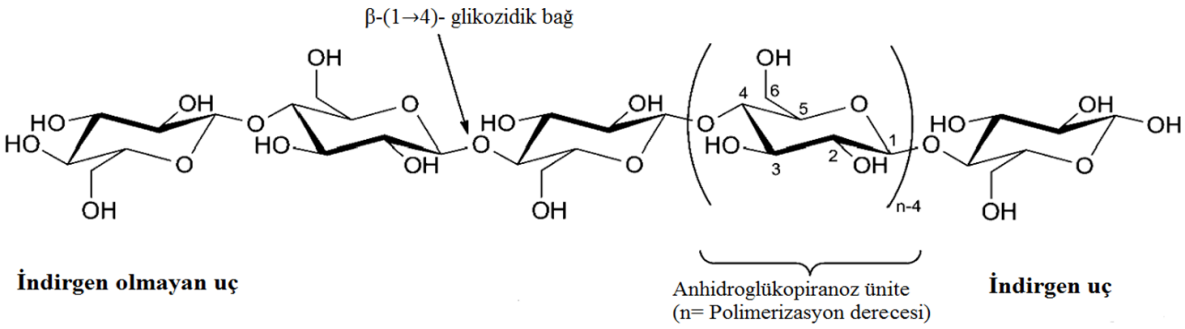
Hemiselüloz biyobozunur bir polimerdir, özellikle son yıllarda çevre bilincinin de artması ile gelişen çevre dostu plastiklerin üretimi için uygun hammadde olduğu düşünülmektedir. Araştırmalar sonucu hemiselülozdan üretilen filmlerin, oksijen geçirgenliğine sahip olduğunun tespiti, gıda ambalajlanmasında ve alışveriş poşetleri yapımında işlevsel olarak kullanılabileceği öngörüsünü doğurmuştur (Göksu vd., 2007; Hansen ve Plackett, 2008; Bahçegül, 2011; Usal, 2014).

Hemiselülozun parçalanması sonucu, ksiloz, arabinoz, glikoz, galaktoz, arabinoz, mannoz gibi şekerler açığa çıkmakta ve açığa çıkan parçalanma ürünleri etil alkol, ksilitol, laktik asit, 2,3-bütilen glikol gibi değerli kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır (Saha, 2003; Usal, 2014; Max vd., 2010; Saito vd., 2012; Parajó vd., 1998; Sabancı, 2012; Sapcı, 2012). Hemiselülozun bir diğer değerli parçalanma ürünü ise ksilooligosakkaritlerdir ve bu ürünler ksiloz üniteleri içeren ve prebiyotik etkiye sahip oligomerlerdir. Bu özelliğinden dolayı ksilooligosakkaritler gıda endüstrisinde fonksiyonel gıdaların yani prebiyotiklerin üretiminde kullanılmaktadır (Akpınar vd., 2011a-20011b-2012; Peng vd., 2012; Usal, 2014).

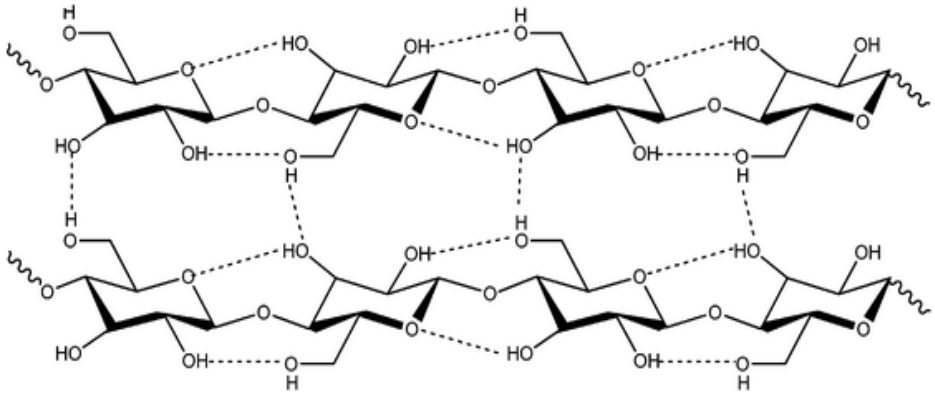
2.4.2. Selüloz

Selüloz, β-1, 4-D glukopiranoz düz zincirlerini içeren, ortalama molekül ağırlığı 300.000-500.000 arasında değişiklik gösteren lignoselülozik yapılı biyokütle türlerinin temel bileşenidir (Şekil 2.34). Saf selülozun kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilmekte olup, formülde "n" polimerizasyon derecesini belirtmektedir (Yaman, 2004). Büyük bitki dokularının önemli bölümünü oluşturduğu için doğada en çok rastlanan

homopolisakkarittir ve hidroliz ürünü glikozdur (McKendry 2002; Yaman, 2004). Her bir glukopiranoz birimindeki 3 hidroksi (-OH) grubunun (C2, C3 ve C6) farklı konum ve polariteye sahip olması sayesinde molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağı yapabilme yeteneği kazanmış olan selüloz zincirleri, bu hidrojen bağları sayesinde tabakaya benzer bir halde düzenlenir (Şekil 2.35).



Şekil 2. 34. Selüloz kimyasal yapısı (Morf, 2001; Taşar, 2011).



Şekil 2. 35. Selüloz zincirlerindeki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları.

Selülozun yüksek gerilme mukavemeti ve çoğu çözücülerde çözünmemesi gibi tipik özellikleri, paralel yapıda paketlenmiş sıkı lif yapısından kaynaklanmaktadır (Sun Run-Cang, 2010; Evkaya, 2014). Hidrojen bağları sayesinde, hemiselülozun aksine selüloz su, seyreltik asit ve seyreltik alkalide çözünmez, derişik asit ve derişik alkalilerde çözünür. (Yaman, 2004; Demirbaş, 2004; Cuoci vd., 2007; Mohan vd., 2006, Taşar, 2011). Ayrıca yapısındaki hidrojen bağları sayesinde molekül içinde kristal ve amorf bölgeler teşekkül eder. Kristal kısımların uzunluğu 50-60 nm'dir. Selüloz molekülünde, kristal bölgeler

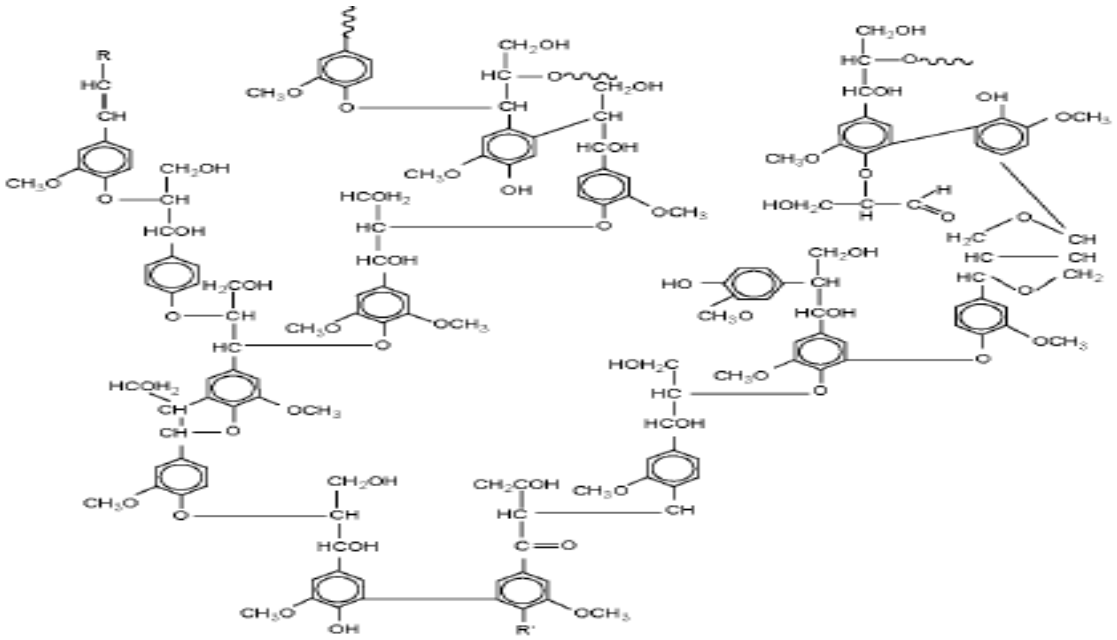
amorf bölgelere oranla az ise, yani molekül düşük kristalliğe sahipse, daha kolay türevlendirilebilmektedir (Ünlü, 2009; Evkaya, 2014).

Selüloz tekstil, kağıt, mobilya, ilaç, kozmetik ve gıda sanayinde kullanılmaktadır (Sun vd., 1997; Usal, 2014). Toz formda; dolgu maddesi olarak, diyet gıdalar ve tıbbi tabletlerde bağlayıcı, jel formda ise; viskoziteyi düzenleyici, pasta ve krema gibi ürünlerde emülsifiye edici olarak kullanılmaktadır (Laka ve Chernyavskaya, 2007; Usal, 2014). Ayrıca selüloz, glikoza hidrolize edilerek mikrobiyal veya kimyasal yöntemlerle çeşitli değerli ürünlere dönüştürülebilmektedir. Bu ürünlere etanol başta olmak üzere bütanol, organik asitler, aseton ve gliserol örnek verilebilir (Howard vd., 2003; Sasaki vd.,2012; Usal, 2014). Son dönemlerde selüloz kullanımının tuvalet kağıdı, havlu vb ürünlerin üretiminde yaygınlaştığı görülmektedir (Ruiken vd., 2013; Usal, 2014).

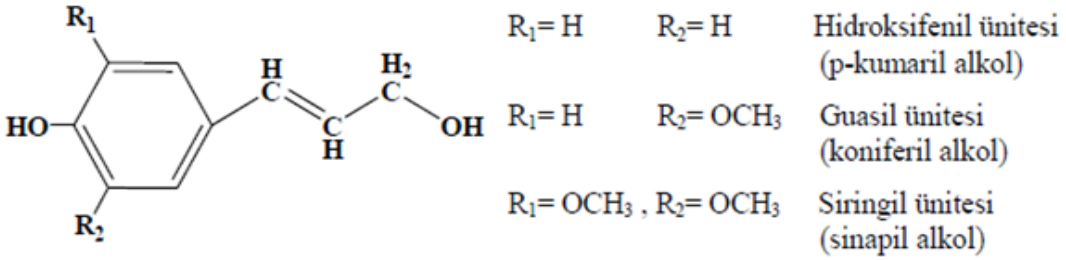
2.4.3. Lignin

Lignin, tüm biyokütle kaynaklarında selüloz ve hemiselülozdan sonra en yaygın bulunan kompleks yapılı bir makro moleküldür (Lu ve Ralph, 2012; Buranov ve Mazza, 2008; Usal, 2014). Hücre duvarının temel bileşeni olan ligninin hücre duvarına direnç kattığı, mikroorganizma saldırılarına karşı bitkilerin dayanıklılığı artırdığı, bitkilerin yaprak ve kökleri arasında gerçekleşen su ve besin dolaşımına yardımcı olduğu bilinmektedir (Buranov ve Mazza, 2008; Hasyierah vd. 2008; Ghaffar ve Fan, 2013; Usal, 2014). Ayrıca lignin, selüloz çeperleri üzerinde birikerek, bitkiyi uygun olmayan çevre şartlarından koruduğu ifade edilmektedir (Büyükdere, 2011).

Lignin, Anselme Payne tarafından odunun nitrik asit ve alkali çözeltileriyle reaksiyonu sonucu 1838 yılında keşfedilmiştir (Schulze 1932; Büyükdere, 2011). Kompleks yapılı bir glikozit olan lignin molekülü (Şekil 2.36), üç aromatik bileşiğin, glukan, galaktan, ksilan, ve araban gibi karbonhidratlara glikozit bağlarıyla bağlanmasıyla oluşmuştur. Bu üç aromatik bileşik, hidroksifenil ünitesi içeren propenol (p-kumaril alkol), guasil ünitesi içeren propenol (koniferil alkol) ve şiringil ünitesi içeren propenol (sinapil alkol)'dür (Şekil 2.37). Bu aromatik yapılı birimler çeşitli ester, eter ve karbon-karbon bağlarıyla birbirine bağlıdır. En baskın bulunan bağ β-O-4 bağıdır (Castro, 1994; Ghaffar ve Fan, 2013; Pasha vd., 2013; Usal, 2014).



Şekil 2. 36. Lignin makro molekülü (Morf, 2001; Taşar 2011).



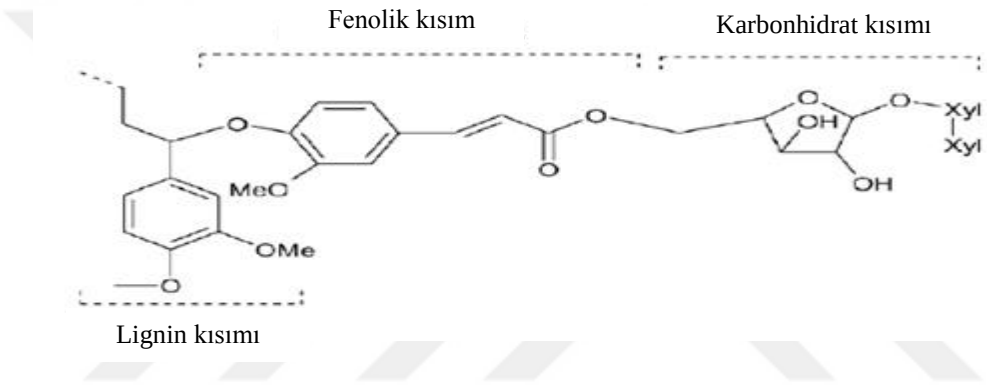
Şekil 2. 37. Ligninin aromatik yapısı

Ligninin bileşimi ve yapısı biyokütle türleri arasında önemli ölçüde farklılık göstermektedir (Max vd., 2010; Usal, 2014). Yumuşak odunsu bitkilerin ligninlerinin sadece guasil birimleri, sert odunsu ligninler çoğunlukla guasil ve şiringil birimleri içerdiği bilinmektedir (Sun vd., 1997; Palonen, 2004; Sabancı, 2012; Usal, 2014). Tüm ligninler p-kumaril alkol içermektedir, fakat çimensi lignindeki p-kumaril alkol miktarı sert odunsu bitkilerdeki ligninden daha fazla olduğu ifade edilmektedir (Ghaffar ve Fan, 2013, Usal 2014). Lignin yapısında bulunan fenolik asitler, hidroksisinamik ve hidroksibenzoik türevleri halinde bulunmaktadır.

Hidrofobik ve partükül yapıya sahip olan lignin biyopolimeri, globüler formda yapılar ve amorf bölgeler içermektedir (Palonen, 2004; Usal 2014). Yapısında bulunan

hidroksil ve metoksil grupları sayesinde, hidrofobik karakterine rağmen selüloz mikrofibrilleriyle etkileşime girebilir. Optikçe aktif değildir (Lu ve Ralph, 2012; Usal 2014) ve yapısında fenolik gruplar bulundurduğundan antioksidan aktivite göstermektedir (Silva vd., 2013; Usal 2014).

Lignin molekülü biyokütle yapısında her zaman hemiselülozla kompleks halde bulunmaktadır (Şekil 2.38). (Sun vd. 1997, Buranov ve Mazza, 2008; Ghaffar ve Fan, 2013; Usal, 2014). Baskın hidroksisinamik asitlerinden ferulik asit lignine eter ve ester bağlarıyla, polisakkaritlere ise ester bağlarıyla; p-kumarik asit ise lignine ve polisakkaritlere ester bağlarıyla bağlı olarak bulunur (Sun vd., 1997; Usal, 2014).



Şekil 2. 38. Lignin/fenolik/karbonhidrat kompleksleri (Buranov ve Mazza, 2008**,** Usal 2014)

Kompleks aromatik yapısından dolayı ligninden pek çok değerli kimyasal üretilebilir. Yüksek molekül ağırlıklı lignin, karbon lifler, polimer tamamlayıcı, yapıştırıcı ve reçine üretiminde kullanılabilir (Silva vd., 2013; Usal 2014). Parçalanma ürünleri ise gıda, ilaç, kozmetik sanayisinde kullanılan fenolik bileşiklerin üretimi için potansiyel bir kaynaktır. Fenolik bileşikler özellikle insan sağlığına olumlu etkilerinden dolayı son yıllarda oldukça popüler hale gelmiş ve antioksidan olarak değerlendirilmelerine yönelik çalışmalara hız verilmiştir (Buranov ve Mazza, 2008; Usal, 2014). Ayrıca endüstride en çok kullanılan lignin türevi lignosülfonatlardır. Lignosülfonatlar endüstrilerde bağlayıcı, emülsiye ve dispers edici, akışkanlaştırıcı ve kenetleyici özelliklerinden dolayı önem teşkil etmektedirler (Silva vd., 2013; Usal, 2014).

2.4.4. Ekstrakte edilebilen maddeler ve kül

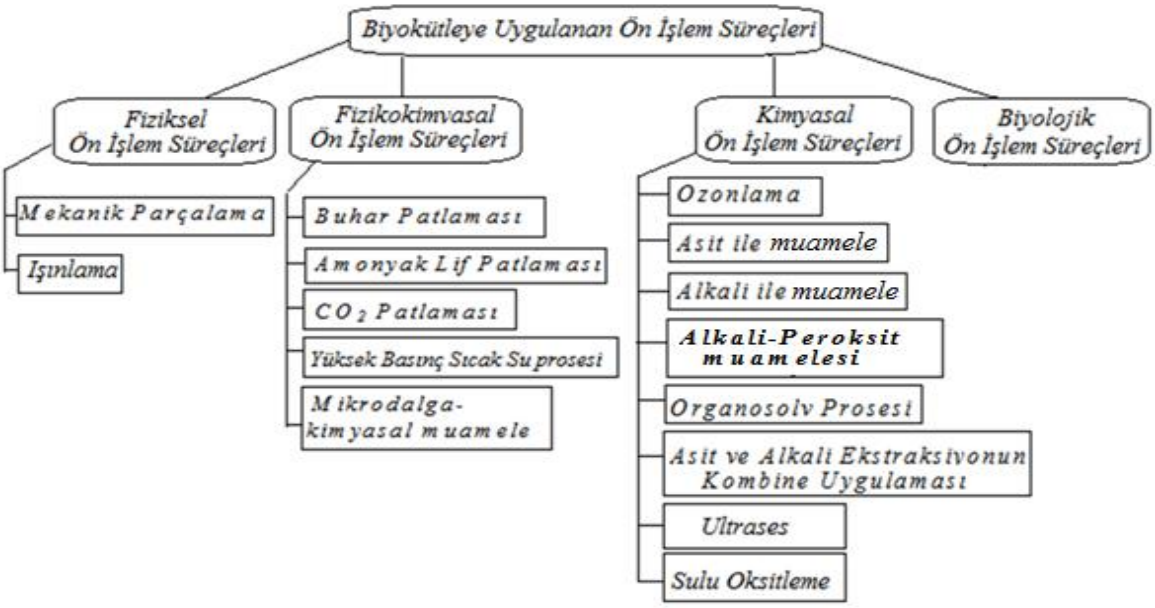
Biyokütle bileşenleri arasında sayılabilecek son kısım ekstraktif maddeler ve küldür. Reçine, vaks, tanen, şeker, nişasta, boya maddeleri, pektin, protein, zamk, organik asitler, terpenler, yağlar, alkaloidler, fenolik bileşikler ve nişasta gibi organik bileşikler ekstrakte edilebilen maddeler arasında sayılabilir (Varol, 2007; Mohan vd., 2006; Sarıoğlu, 2007; Tiftik, 2006,; Yaman, 2004; Taşar, 2011). Organik ekstraktif maddeler su veya alkol gibi polar veya tolüen ve hegzan gibi apolar çözücüler ile biyokütleden ekstrakte edilebilirler (Tiftik, 2006; Taşar, 2011).

2.5. Lignoselülozik Yapılı Biyokütle Kaynaklarının Hidrolizi Ve Uygulanan Ön İşlemler

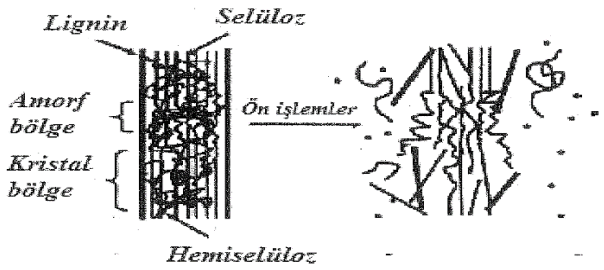
Lignoselülozik biyokütle kaynaklarının temel yapı taşı olan polisakkaritlerin hidrolizi ile oluşan beş ve altı karbonlu monomerik şekerlerin uygun mayalar ile fermente edilerek biyoyakıtlara, biyoürünlere dönüştürülmesi, son zamanlarda en çok araştırılan konuların başında yer almaktadır. Fakat lignoselülozik biyokütle kaynaklarının fermente edilebilir şekere ve biyoürüne dönüşüm süreci oldukça zor ve karmaşıktır (Jørgensen vd., 2007; Wang vd., 2014).Çünkü lignoselülozik yapıya sahip biyokütle kaynaklarının yapısı oldukça komplekstir ve genel olarak enzimatik hidrolize oldukça dirençlidir.

Lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarının biyoürüne dönüşüm proseslerinin geliştirilmesi ve süreç/ürün verimliliği üzerine yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu biyokütle kaynaklarından biyoürün ve biyoyakıt üretimi için gerekli olan enzimatik hidroliz sürecinde verimin, büyük oranda biyokütle yapısında bulunan lignin içeriğine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple özellikle lignin içeriği yüksek biyokütle kaynaklarından enzimatik hidroliz işlemi ile biyoürün üretimi prosesleri öncesinde, enzimatik hidrolizin verimini arttırmak için yapılması gereken ön işlem süreçleri oldukça önem arz emektedir (Saha, 2003; Usal, 2014). Enzimatik hidroliz süreci öncesinde, lignoselülozik yapılı hammadde kaynaklarının lignin, selüloz ve hemiselülozdan oluşan karbonhidrat-lignin kompleksinin kırılıp, delignifikasyon süreçleri ile makro moleküler yapısını değiştirerek, selüloz ve hemiselülozun enzim hidrolizini arttıracak ön işlem basamaklarına ihtiyaç duyulmaktadır (Barakat vd., 2014; Buranov ve Mazza, 2008; Usal, 2014). Lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarının temel bileşenlerini (selüloz, hemiselüloz ve lignin) birbirinden ayrıştırmak, çözündürmek ve hidroliz etmek için uygulanan ön işlem süreçleri fiziksel, fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik olarak

gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2.39) (Saha, 2003; Hasyierah vd., 2008; Usal, 2104). Gerçekleştirilen ön işlem süreçleriyle genel olarak, biyokütlenin boyutunun küçültülmesi, fiziksel yapısının açılması, lignin ve hemiselülozun biyokütleden uzaklaştırılması, selülozun kristalliğinin azaltılması ve gözenekli yapının artırılması amaçlanmaktadır (Şekil 2.40) (Hasyierah vd. 2008; Usal, 2014).



Şekil 2. 39. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçleri



Şekil 2. 40. Ön işlem sürecinin şematize edilmiş hali

Ön işlemlerin etkisi uzun zamandır araştırılmakta ve süreç verimliliğini arttırmaya yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Teknolojik gelişmelere bağlı olarak biyokütleden faydalanma şekli zamanla değişmekte ve karmaşık yeni ön işlemler geliştirilmektedir (McMillan, 1994). Ön hazırlık işlemleri dört temel hedef dikkate alınarak geliştirilmektedir. Bunlar (i) enzimatik hidroliz ile şeker oluşumunu veya akabinde şeker oluşturma yeteneğini hızlandırmak, (ii) karbonhidratların kaybını ve bozunmasını önlemek (iii) hidroliz ve fermentasyon prosesleri sonrasında engelleyici yan ürünlerin oluşumunu

önlemek (iv) Makul maliyette biyoürün üretebilmektir (Chiaramonti vd., 2012; Çöpür vd., 2011)

2.5.1. Fiziksel ön işlemler

Fiziksel ön işlem süreçleri ile mekanik olarak biyokütlenin partikül boyutunun küçültülmesi ve bu sayede yüzey alanının artırılması amaçlanır ve bu sürecin enerji ihtiyacı genel olarak yüksektir.

- ***Mekanik Parçalama:*** Lignoselülozik maddelerin dönüşümünde ilk işlem basamağı boyut küçültmeye/ufalamaya dayalı ön işlemlerdir (Yaman, 2004). Mekanik ön işlem sürecinin temel amacı hammaddenin partikül boyutu ve kristalitesini azaltmaktır. Partikül boyutunun küçülmesine bağlı olarak hammaddenin yüzey alanı artarken, polimerizasyon derecesi azalmaktadır (Palmowski ve Muller 1999; Taherzadeh ve Karimi 2008). Boyut küçültme daha sonraki prosesler için ısı ve kütle transfer kısıtlarını azaltmakta ve biyokütlenin yüksek işlenebilirliğe ulaşmasına ve biyoürün veriminin yükselmesine yol açmaktadır. Mekanik boyut küçültme işlemi sonucu optimum partikül boyutunun 0,5-2 mm arasına düşürülmesi gerektiği yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir (Barakat vd., 2014).

Biyokütle türüne ve sonraki işlem sürecine bağlı olarak boyut küçültme işlemi; yontma, öğütme ve presleme şeklinde ya da birkaçının kombinasyonu ile gerçekleştirilebilir. Genel olarak yontma işleminden sonra, 10-30 mm partikül boyutuna ulaşılırken, öğütme ve presleme işlemlerinden sonra ise 0.2-2 mm boyutuna ulaşılabilmektedir. Ulaşılabilen son partikül boyutunun işlem süreç farklılığının yanı sıra biyokütle kaynaklarının mekanik parçalanma zorluklarının farklılığından kaynaklandığı da bilinmektedir (Cadoche ve Lopez, 1989; Kurtuluş, 2010).

- ***Işınlama:*** Mikrodalga ve gama gibi ışınları ya da elektron demeti ile lignoselülozik biyokütle kaynaklarının enzimatik hidroliz veriminin arttırmasının mümkün olduğu tespit edilmiştir (Taherzadeh ve Karimi, 2008).

2.5.2. Kimyasal ön işlemler

- ***Ozonlama:*** Ozon, delignifikasyon etkinliği yüksek olan güçlü bir yükseltgendir (Sun ve Cheng, 2002). İşlem genellikle oda sıcaklığında gerçekleşmekte ve delignifikasyon sürecinde daha sonraki işlem süreçleri için herhangi bir inhibitör etki oluşturan bileşik

teşekkül etmemektedir. Hammaddenin nem içeriği, tanecik boyutu ve gaz akışındaki ozon konsantrasyonu bu metot için etkin parametrelerdir (Behera vd., 2014). Ozonlama ön işlemi, ligninin etkili uzaklaştırılması, toksik atıkların oluşmaması ve reaksiyonun oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirilebilmesi yönleriyle bir avantaja sahiptir, ancak yüksek miktarda ozon kullanımına ihtiyaç göstermesi proses maliyetini artırmaktadır (Vidal ve Molinier, 1988; Hasyierah vd., 2008; Kurtuluş, 2010; Menon ve Rao, 2012).

- ***Sulu oksitleme:*** Etanol ve biyogaz üretim süreçlerinde ön işlem olarak kullanılan metot genellikle sulu oksitlemedir. Biyokütlenin su ve havayla/oksijenle 120 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda belirli bir süre muamele edilmesi şeklinde yürütülen bir ön işlem sürecidir (Palonen vd., 2004; Varga vd., 2004). Sıcaklık, tepkime süresi ve oksijen basıncı en önemli süreç parametreleridir. Bu işleminin avantajı, proses ekzotermik olduğundan tepkime başlatıldığında ısı açısından kendi kendine yetmesidir. Sürecin dezavantajları ise; fenolik bileşiklerin genellikle karboksilik asitlere parçalanması ve biyokütle yapısındaki ligninin büyük bir kısmının parçalanma ve oksidasyona uğraması sonucu yakıt olarak kullanılamamasıdır (Alvira vd., 2010; Zheng vd., 2014). Ayrıca yüksek reaksiyon hızı ve ısı üretimi sebebiyle reaktör sıcaklığının kontrolünün önemli bir zorluk oluşturduğu bilinmektedir.

- ***Organosolvent Prosesi:*** Organosolvent uygulamalarında ligninin iç yapısı ve hemiselüloz bağları inorganik asit (HCl veya H_2SO_4) ya da organik asit (okzalik asit, asetilsalisilik ve salisilik asit gibi) katalizörleri varlığında, organik çözücü veya sulu organik çözücü (metanol, etanol, etilen glikol ve tetrahidrofurfuril alkol vb) kullanılarak kırılır (Chum vd., 1988; Thring vd., 1990; Sarkanen, 1980). Süreç yüksek sıcaklıklarda (185 ºC'nin üzerinde) gerçekleştirilecekse delignifikasyon için katalizör ilavesine gerek duyulmaz (Sarkanen, 1980) Kullanılan organik çözücüler enzimatik hidroliz ve fermentasyon aşamalarında mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon etkisi yaratmaktadır. İnhibisyon etkisini ortadan kaldırmak ve organosolvent prosesinin maliyetini düşürmek için işlem sonunda organik çözücülerin tamamen uzaklaştırılması/geri kazanılması gerekmektedir (Hasyierah vd., 2008; Usal, 2014).

- ***Asit ile muamele:*** Asit ile muamele ön işleminde temel amaç lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarındaki hemiselülozu çözünür hale getirmek, yapıyı açmak suretiyle

enzimlerin selüloza erişimini kolaylaştırmaktır. Sülfürik asit, hidroklorik asit ve nitrik asit en çok kullanılan asitlerdir. Asit muamelesi, yüksek sıcaklıkta düşük asit konsantrasyonu ile (seyreltik asit ön işlemi) ya da düşük sıcaklıkta yüksek asit konsantrasyonu ile (derişik asit ön işlemi) gerçekleştirilebilir (Barakat vd., 2014; Alvira vd., 2010)

Derişik asit uygulamasının düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi avantaj teşkil etse de; derişik asitlerin toksik ve korozif etkiye sahip olması işlem sürecini tehlikeli kılmaktadır. Ayrıca reaksiyon sonrasında reaktörde korozyona neden olan kalıntılar bırakabilmekte ve asit hidrolizinden sonra enzimatik hidroliz ya da fermantasyon uygulamaları için ortamın nötralize edilmesi zorunlu hale gelmektedir (Hasyierah vd., 2008; Usal, 2014). Sürecin daha ekonomik olabilmesi için işlem sonrası derişik asitlerin geri kazanılması da gereklidir.

Seyreltik asit ile muamele işlemi kimyasal ön işlemler arasında en çok kullanılan yöntemdir (Taherzadeh ve Karimi, 2008). Seyreltik asit uygulamasında hemiselüloz, ksiloz, arabinoz ve diğer suda çözünür şekerlere hidroliz olurken, selüloz ve ligninin büyük çoğunluğu olduğu gibi kalmaktadır (Saha, 2003; Usal, 2014). Selülozun glikoza makul derecede dönüşüm hızını elde etmek için yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerekmektedir (McMillan, 1994; Kurtuluş, 2010). Ancak yüksek sıcaklık ve basınçta glikoz ve ksilozdan furfural ve hidroksi metilfurfural ve bunların parçalanması ile formik asit ve levulinik asit oluşmaktadır ve bu durum ekipman korozyonunu arttırmaktadır. Oluşan bu bileşikler alt akım işlemleri üzerinde de olumsuz bir etki oluşturmaktadır. Bu bileşiklerin uzaklaştırılması proses maliyetini oldukça artırmaktadır (Behera vd., 2014)Bu sebeple şeker degradasyonunu azaltmak için asit ön işlem süreci iki aşamalı olarak uygulanır. İlk aşamada ılımlı koşullarda (170-190 °C) hemiselüloz franksiyonu hidroliz edilir ardından daha yüksek sıcaklıklarda (200-230 °C) selülozun hidrolizi gerçekleştirilir.

- ***Alkali ile muamele:*** Alkali ön işlem, lignini ve hemiselülozun bir kısmını (asetil grupları ve üronik asit substitusyonları) uzaklaştırmak ve enzimin selüloza erişimini arttırmak için NaOH, $Ca(OH)_2$ gibi alkali çözeltiler veya amonyak ile muamele işlemini içermektedir. İşlem sürecinde kullanılan alkali çözeltiler, lignoselülozik yapılı biyokütlenin şişmesini sağlayarak iç yüzey alanında artış sağlamakta, lignin-karbonhidratlar arasındaki güçlü bağları parçalayıp, ligninin yapısını bozmakta ve makro molekülün polimerizasyon derecesini ve kristalliğini azaltmaktadır. Alkali ile muamele işlemi, düşük sıcaklıkta gerçekleştirildiğinden diğer yöntemlerle kıyaslandığında oldukça uzun süreye ve yüksek

alkali konsantrasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır (Behera vd., 2014; Chiaramonti vd., 2012). Ön işlem etkinliğinin kullanılan biyokütle kaynağının lignin içeriğine bağlı olduğu, yüksek lignin içeriğine sahip biyokütleler üzerinde tek başına çok etkili olmadığı ifade edilmiştir (Fan vd., 1987; McMillan, 1994; Kurtuluş, 2010).

- ***Alkali-Peroksit muamelesi (oksidatif ön işlem):*** Alkali peroksit uygulaması hidrojen peroksit (H_2O_2) ile gerçekleştirilmektedir. Oldukça etkin bir ön işlemdir (Saha ve Cotta 2007; Cabrera vd., 2014)

Delignifikasyon sürecinde, hidrojen peroksit (H_2O_2) ligninin yapısında bulunan ve ona renk veren karbonil grubu içeren yapılarıyla etkileşerek ağartma etkisini göstermektedir. Bu etki alkali ortamda hidroperoksit anyonunun (HOO^-) gösterdiği reaksiyon ile açıklanmaktadır (Eşitlik 2.10).

$$H_2O_2 + OH^- \leftrightarrow HOO^- + H_2O \tag{2.10}$$

pH değerine bağlı olarak H_2O_2, nükleofilik ya da elektrofilik özellik gösterebilir. Asidik ortamda kararlı olan bu bileşik pH değerinin 6'nın üzerine çıkması durumunda ve özellikle demir, bakır, mangan gibi geçiş metalleri varlığında bozunmaktadır. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için çözelti alkalinitesinin ortamda yeteri kadar hidroperoksit anyonu oluşturabilecek kadar yüksek olması gerekmektedir. Eğer ortam alkalinitesi, peroksit bozunmasını sağlayacak kadar yüksek olursa (pH=11.5 civarı) aktif hidroksi radikalleri ($HO\cdot$) ve süperoksit anyon radikalleri ($\cdot O_2$ -) ortamda oluşmaya başlamaktadır (Eşitlik 2.11).

$$H_2O_2 + HOO^- \leftrightarrow OH. + . O_2 + H_2O \tag{2.11}$$

Oluşan radikaller de birbirleriyle reaksiyona girmekte, moleküler oksijen (O_2) ve hidroksil anyonları (HO-) oluşturarak ortamın pH değerinin yükselmesine yol açmaktadırlar (Eşitlik 2.12).

$$HO. + . O_2 \leftrightarrow HO^- + O_2 \tag{2.12}$$

Alkali ortamda peroksitle muamele sonucunda eter ve ester bağları koparılırken, hidrojen bağları yıkılır. Böylece H_2O_2 ligninle çeşitli şekillerde reaksiyona girerek ligninin çözünürlüğünü arttırır ve dolayısıyla yapısında bulunan alfa ve beta aril eter gruplarının hidrolizini sağlar ve delignifikasyon gerçekleşir (Ünlü, 2009; Sun Run-Cang, 2010; Usal, 2014).

- **Ultrases:** Yapılan çalışmalarda ultrases ön işlemi sonrası uygulanan enzimatik hidroliz işleminde yüksek verim elde edildiği, ultrases ile oluşturulan kavitasyonun etkisiyle enzim moleküllerinin substrat yüzeyine taşınım sürecinde artış gözlemlendiği; hemiselüloz, selüloz ve ligninin izolasyon verimini arttırdığı sonucuna varılmıştır (Bussemaker ve Zhang, 2013)

2.5.3. Fizikokimyasal ön işlemler

Fizikokimyasal ön işlemler; fiziksel ve kimyasal süreçleri bir ölçüde birleştiren uygulamalardır.

- ***Buhar Patlaması:*** Lignosellülozik materyallere uygulanan en yaygın ön işlem olup, bu işlemde öğütülmüş lignoselülozik yapılı biyokütle kaynağı, önce yüksek basınçtaki doygun buhar ile muamele edilir daha sonra basınç hızlıca azaltılarak biyokütlenin patlayıcı dekompresyonu sağlanmaya çalışılır (McMillan, 1994,; Kurtuluş, 2010). Hızlı basınç düşüşüne bağlı olarak biyokütle içerisindeki selülozik fibrillerin ayrılması buhar patlaması işlemindeki mekanik kuvvetin kaynağını teşkil eder (Menon ve Rao, 2012). Buhar patlaması ön işlemi genellikle 0,69-4,83 MPa basınç altında 160-260 ºC'de yürütülmektedir. Buhar patlaması ön işleminin etkinliği; uygulama süresine, sıcaklığa, biyokütlenin partikül boyutuna ve nem içeriğine bağlıdır. İşlem hemiselüloz çözünürlüğünü ve hidrolizi optimum seviyede tutabilmek için iki şekilde uygulanabilir; (i) yüksek sıcaklık-kısa zaman (270 ºC, 1 dk), (ii) düşük sıcaklık-uzun zaman (190ºC, 10 dk). Yapılan çalışmalar düşük sıcaklık-uzun zaman koşullarında gerçekleştirilen işlemlerin daha etkili olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklık uygulamalarında hemiselülozun uzaklaştırılma etkinliği ve selülozun işlenebilirliği artmasına rağmen, şekerlerin parçalanmasında da artış olduğu ifade edilmektedir (Alvira vd., 2010)

Geri dönüşüm ve çevresel giderlerinin olmaması ve düşük enerji gereksinimi (mekanik parçalama ile karşılaştırıldığında %70 daha az enerji gerektirmektedir) yönleriyle buhar patlaması ön işlemi avantaj teşkil etmektedir (Holtzapple vd., 1989; Kurtuluş, 2010).

Ancak ksilan franksiyonunun bir bölümünün yıkımına yol açması, lignin-karbonhidrat matriksinin bozunmasının tam olarak gerçekleşmemesi ve fermentasyon basamağında mikroorganizmalar için inhibitör etki yaratacak bir takım bileşiklerin oluşması sürecin en önemli dezavantajlarını oluşturmaktadır (Behera vd., 2014) Zirai atıklara ve sert odunlara başarıyla uygulanan yöntemin yumuşak odunlarda daha az etkin olduğu tespit edilmiştir (Clark ve Mackie, 1987; Kurtuluş, 2010).

- ***Amonyak Lif Patlaması:*** Bu yöntem, lignoselülozik yapılı biyokütle kaynağının belli bir zaman periyodunda yüksek sıcaklık (90-100 °C) ve yüksek basınçta sıvı amonyağa maruz bırakılıp ardından basıncın hızlıca azaltıldığı alkali-fizikokimyasal ön işlemdir. Amonyak lif patlaması prosesinde genellikle, biyokütle kaynağı 90ºC sıcaklık, 30 dk. süre, 1-2 kg amonyak/kg kuru biyokütle olacak şekilde sıvı amonyağa maruz bırakılmaktadır. Bu şartlarda uygulanan ön işlem sonrasında biyokütlenin işlenebilirliğinin ve buna bağlı olarak enzimatik hidroliz veriminin artış gösterdiği ifade edilmiştir (Chiaramonti vd., 2012; Alvira vd., 2010).

Arpa,buğday vepirinç samanı, tahıl kabuğu, mısır koçanı, şehirsel katı atıklar gibi çeşitli lignosellülozik materyaller bu yöntemle hidroliz edilebilmiştir (Vlasenko vd., 1997; Mes-Hartree vd. 1988). ancak buhar patlamasının buğday samanı ve alfafa yaprakları için daha verimli bir yöntem olduğu belirlenmiştir. Amonyak lif patlaması prosesinin lignin içeriği düşük biyokütle kaynakları için daha uygun bir proses olduğu belirlenmiştir (Holtzapple vd., 1991; Kurtuluş, 2010).

Amonyak lif patlaması prosesinin en önemli avantajı zayıf asit ve buhar patlaması uygulamalarındaki gibi inhibitör etkisi oluşturan yan ürünlerin oluşmaması, inhibitör bileşiklerin uzaklaştırılması için su ile yıkama işlemi gerektirmemesidir (Chiaramonti vd. 2012) Bu ön işlemin en önemli dezavantajları ise, maliyetin azaltması ve çevrenin korunması için amonyağın geri kazanılması , sadece lignin içeriği daha düşük olan biyokütle kaynakları için uygun bir metot olması ve zayıf asit ön işlemi yada buhar patlaması ile kıyaslandığında hemiselülozu çözme/izolasyon veriminin daha düşük olmasıdır (Menon ve Rao 2012).

- ***CO_2 Patlaması:*** Buhar ve amonyak lif patlaması yöntemine benzer bir metottur. Lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarının ön işlemi için kullanılan CO_2 patlatma yöntemi süper kritik akışkan olarak CO_2'in kullanıldığı bir süreçtir. Süper kritik CO_2'in

toksik ve yanıcı olmaması, ekstraksiyon sonrasında kolaylıkla geri kazanılabilmesi, çevresel kirliliğe yol açmaması ve oldukça düşük maliyetle temin edilebilmesi sebebiyle ekstraksiyon işlemlerinde çözücü olarak kullanılmasına imkan sağlamaktadır (Santos vd., 2011). Süper kritik CO_2, sıvı benzeri bir çözme kabiliyeti göstermesinin yanında gaz benzeri kütle transfer özelliklerine sahip olması ile ligninin etkili bir şekilde uzaklaştırmasına, kalan katının ise işlenebilirliğinin artmasına imkan sağlamaktadır (Schacht vd., 2008). Süper kritik şartlar altında ek yardımcı çözücüler (etanol veya asetik asit gibi) kullanılarak ligninin uzaklaştırılma verimi etkili bir şekilde arttırılabilmektedir (Taherzadeh ve Karimi 2008, Schacht vd. 2008). Ön işlem süreci sonrası elde edilen şeker miktarı buhar ve amonyak patlatması metotlarına kıyasla önemli ölçüde düşüktür. Ancak CO_2 patlatması ön işleminin amonyak lif patlamasına kıyasla daha uygun maliyetli olması ve buhar patlatma yöntemine kıyasla da daha az miktarda inhibitör madde oluşumuna yol açması yöntemin önemli avantajlarıdır (Zheng vd. 1998, Kurtuluş 2010).

- ***Mikrodalga-kimyasal muamele:*** İşlem biyokütlenin seyreltik alkali çözeltiler içerisinde 5-20 dk. süre ile mikrodalgaya maruz bırakılması şeklinde yürütülmektedir (Keshwani vd., 2009; Zhu vd., 2006). Geleneksel ısıtmanın kullanıldığı kimyasal ön işlemlere kıyasla mikrodalga/kimyasal ön işlem çok daha etkindir (Taherzadeh ve Karimi 2008; Keshwani vd., 2007).

Mikrodalga/kimyasal ön işlem metodunda reaksiyon ortamında NaOH gibi alkali bileşiklerin bulunması, biyokütle içerisindeki hemiselüloz ve lignin arasındaki ester bağlarının kırılma etkinliğini arttırmaktadır (Singh vd. 2014). Mikrodalga-kimyasal muamele işleminin selülozun işlenebilirliğini, özgül yüzey alanını, hemiselülozların hidrolizini ve delignifikasyonunu arttırması gibi mevcut avantajları olmasına rağmen, yüksek enerji gereksinimi ve buna bağlı olarak yüksek maliyeti yöntemin ticari olarak uygulanmasını güçleştirmektedir (Singh vd. 2014).

- **Yüksek basınçlı sıcak su ile muamele:** Bu yöntemde buhar yerine yüksek basınçta sıcak su kullanılmaktadır. Hemiselülozun çözünerek ayrılması ve selülozun erişilebilirliğinin arttırılması amaçlanan süreçte kullanılan sıcak suyun inhibitör etkisi gösteren maddelerin oluşumunu engellediği ifade edilmektedir (Behera vd., 2014; Kohlmann vd., 1995; Mosier vd., 2005; Weil vd., 1997). Sıcak su prosesi çözünebilen ürünün verimi yönüyle buhar patlamasından avantajlı olsa da ürün konsantrasyonu

kullanılması gereken sıcak su debisi yüksek olduğundan daha düşüktür (Bobleter, 1994; Laser vd., 2002).

İşlem maliyetinin düşük ve sürdürülebilir olması, yanıcı/kanserojen/mutajenik ve toksik ürün oluşturmaması yüksek basınçlı sıcak su prosesinin en önemli avantajları olarak sıralanabilir (Knez 2004). Buna ek olarak prosesin herhangi bir kimyasal ilavesine ve korozyona dayanıklı reaktöre ihtiyaç duymaması prosesin diğer olumlu yönleridir. İşlem öncesinde mekanik parçalama ve kurutma işlemlerine gerek duyulmamaktadır. Prosesin yarı-kesikli olarak işletilebilmesi hemiselülozun, lignin ve selülozdan oluşan katı fazdan fiziksel olarak ayrılmasını mümkün kılmaktadır (Behera vd., 2014; Perez-Cantu vd., 2013; Patil vd., 2014; Taherzadeh ve Karimi, 2008)

2.5.4. Biyolojik ön işlemler

Lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarının enzimatik hidroliz etkinliğini arttırmak için mikroorganizmalardan yararlanılabilir. *Phanerochaete chrysosporium* gibi beyaz çürükçül küfler lignoselülozik materyallerin biyolojik ön işlemleri için en etkili mikroorganizmadır. Bu mikroorganizma, lignin parçalayıcı enzimler üreterek lignin makro molekülünü parçalayıp vanilya, vanilik asit, ferulik asit, koniferil aldehit ve gualiasilglikol gibi bileşikler oluşturmaktadır (Hasyierah vd., 2008; Usal, 2014). Lignoselülozik yapının diğer temel bileşenlerine göre selüloz biyolojik saldırılara daha dirençli yapıda olduğundan selülozun çok az bir kısmı biyolojik ön işlem süreci ile parçalanmaktadır (Taherzadeh ve Karimi, 2008; Behera vd., 2014). Enerji gereksiniminin düşük olması, ek kimyasal maddelere gereksinim duyulmaması, toksik bileşiklerin ön işlem sırasında teşekkül etmemesi, sürecin ılımlı çalışma koşullarında yürütülebilmesi ve yüksek verimde hedeflenen ürün elde edilebilmesi biyolojik ön işlemin üstün yanlarıdır. Ancak süreç hızının oldukça düşük olması ve mikroorganizma büyüme koşullarının titizlikle kontrolünün gerekmesi ve geniş bir alana ihtiyaç duyulması sürecin ekonomik dezavantajlarını oluşturmaktadır (Behera vd., 2014; Taherzadeh ve Karimi, 2008; Sun ve Cheng, 2002; Usal, 2014).

Lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarına uygulanan, bu bölümde anlatılmaya çalışılan; fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve biyolojik ön işlem süreçlerinin karşılaştırmalı olarak avantaj ve dezavantajları Tablo 2.6'da özetlenmeye çalışılmıştır (Alvira vd., 2010).

Tablo 2.6. Ön işlem süreçlerinin karşılaştırılması

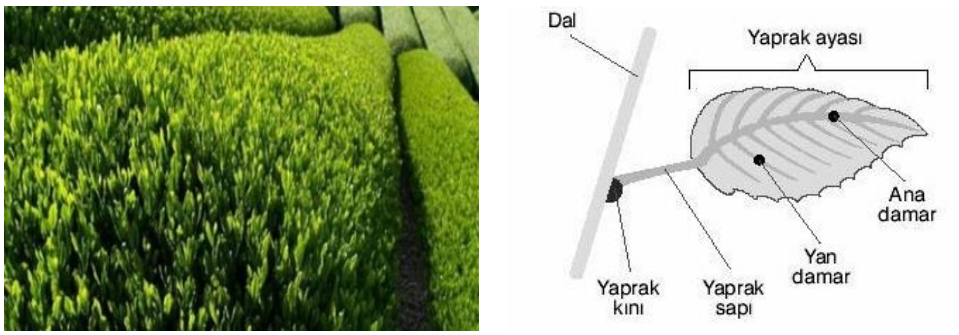
Ön İşlem Süreçleri	*Avantajlar*	*Dezavantajlar*
Yontma/Öğütme **Boyut Küçültme**	Selüloz kristalliği azaltılır.	Yüksek güç ve enerji gereksinimi
Buhar Patlaması	Liginn trasformasyonuna ve hemiselülozun çözünmesi neden olur Etkin maliyeti vardır. İki adımlı metotta hemiselüloz ve selüloz verimi yüksektir.	Toksik bileşenler oluşur. Hemiselülozun kısmi degrasyonu gerçekleşir
Amonyak Lif Patlaması (AFEX)	Erişilebilir yüzey alanını arttırır. İnhibitörlerin oluşumu düşüktür.	Yüksek lignin içerikli ham maddeler için verimli değildir. Büyük miktarda amonyak tüketimi yüksek maliyet oluşturur.
CO_2 Patlaması	Erişilebilir yüzey alanını arttırır. Maliyet etkindir. Zehirli bileşiklerin oluşumuna yol açmaz	Lignin ve hemiselülozları etkilemez. Çok yüksek basınç gereksinimi vardır.
Sulu Oksidasyon	Ligninin verimli bir şekilde kazanılır. İnhibitörlerin oluşumu düşüktür. Enerji talebini en aza indirir (ekzotermik).	Yüksek maliyetli oksijen ve alkalin katalizör gerektirir.
Ozonlama	Lignin içeriğini azaltır. Toksik bileşiklerin oluşumu yoktur.	Çok miktarda ozon ihtiyacı yüksek maliyet oluşturur.
Organosolvent Prosesler	Lignin ve hemiselüloz hidrolizine neden olur.. Biyokütlenin öğütülmesine gerek yoktur. Lignin ekstraksiyonu için seçici ön-muamele yöntemidir.	Yüksek solvent maliyeti vardır, solventlerin kazılması ve geri dönüştürülmesi gerekir. Solvent geri kazanma işlemi sırasında yüksek enerji tüketimi gerçekleşir.
Konsantre Asit Prosesi	Yüksek glikoz verimi Ilımlı sıcaklık İnhibitörlerin az oluşumu Her çeşit biyokütle için uygundur	Yüksek asit maliyeti ve geri kazanılması gerekir Reaktör korozyon problemleri Kontrolsüz hidroliz prosesi
Seyreltik Asit Prosesi	Konsantre asitten daha az korozyon problemi oluşturur. İnhibitörlerin oluşumu daha azdır. Daha yüksek reaksiyon verimi vardır. Selülozun erişilebilirliğini arttırmaktadır.	Parçalanma ürünleri oluşur. Çıkış akışındaki düşük şeker konsantrasyonu vardır. fermantasyon inhibitörleri oluşur. Asit ortamına bağlı yüksek maliyetli ve pahalı reaktör malzemesi gerektirir. Reaktörde korozyonu oluşur.
Alkali Prosesi	Ligninin yüksek çözünürlüğü, inhibitörlerin az miktarda olması.	Yüksek kimyasalın maliyeti vardır. Lignin yapısı değişir.
Oksidatif Süreç	Lignin giderilmesinde etkilidir. Biyokütle enzimatik hidrolizini arttırır.	Yüksek kimyasal maliyeti vardır.
Biyolojik Ön İşlemler	Lignin ve hemiselüloz kazanılabilir. Düşük enerji tüketimi vardır.	Hidroliz oranı düşüktür.

2.6. Çay Bitkisi[***]

2.6.1. Çay bitkisinin yapısı ve özellikleri

Çay (*Camellia sinensis*), çaygiller (Theaceae) familyasının bir üyesi olan, nemli iklimlerde yetişebilen, yaprak ve tomurcuklarının içecek üretimi için kullanıldığı bir bitki türüdür. Güney ve Güneydoğu Asya çay bitkisinin anavatanı sayılmasına rağmen tropik ve yarı tropik iklim koşullarında, organik madde içeriği zengin, drenajı iyi, asidik ve bol yağış alan bölgelerde verimli gelişme gösteren bir bitki türüdür.

Çay ağacı, her zaman yeşil renkli, kısa ağaç görünümünde (2 m'den kısa) olup kuvvetli ana köklere sahiptir. Çay ağacı bir ana kökten çıkan kuvvetli yan köklere ve bu yan kökler üzerinde toprak yüzeyine yakın yayılım yapan saçak köklere sahiptir. 1-2 mm'den kalın köklerin hücrelerinde bol miktarda nişasta bulunur. Yumurta biçiminde, ucu sivri, kısa saplı ve her zaman yeşil olan 3-35 cm uzunlukta, sarı yeşilden koyu yeşile kadar değişik tonlarda olan çay bitkisinin yapraklarının kenarları dişlidir. Yaşlı yapraklar 4-7 cm arasında yaprak sapına sahip, üst yüzeyi parlak, koyu yeşil renkli ve sık tüylü, derimsi dikdörtgenimsi-eliptik bir yapıya sahiptir (Şekil 2.41). Çay bitkisinin tomurcukları gelişimini tamamlayınca, 5-10 cm çiçek sapına sahip, geriye doğru eğik, tüylü yada tüysüz yapıda, uçları kalın, yumurta biçiminde, 6-8 adet taç yapraklı, beyaz ve gösterişli çiçekler (Şekil 2.42) açar. Çay bitkisinin meyveleri ise (Şekil 2.42) üç gözlü ve kalın cidarlıdır, meyve içinde 3-6 adet arasında değişen tohum bulunur. Olgunlaşmamış meyveler yeşil renge sahipken, olgunlaştıktan sonra normal olarak fındık iriliğinde yani yaklaşık 12 mm çapında kahverengi rengindedir.



Şekil 2. 41. Çay bitkisi ve yaprak görseli

[***] Bu başlık altındaki bölüm Bactogen-Yeditepe Sağlık Hizmetleri A.Ş.,AR-GE RAPORU/2015'den ve Çaykur/Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü/Çay Sektörü Raporu 2013'den özetlenmiştir.



Şekil 2. 42. Çay bitkisinin çiçek ve tohum görseli

2.6.2. Çay türleri ve etkin maddeleri

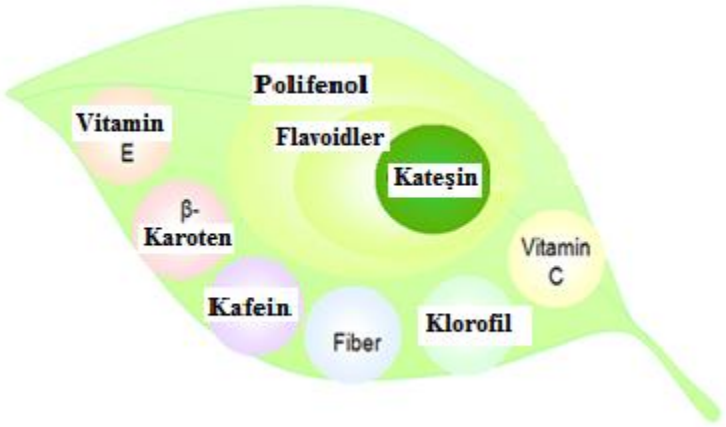
Çay, bitkinin yapraklarının elle toplanıldıktan sonra çay işleme süreci (mayalanmadan kavrulması, soldurulması, kıvrılması ve kurutulması) sonucunda elde edilen ürünün sıcak su ile ekstraksiyonu ile hazırlanır. Çaylar işleme yöntemleri arasındaki farka göre üç temel başlık altında gruplandırılabilir.

i) Siyah çay (tam fermente edilmiş-tam okside edilmiş),
ii) Yeşil çay (fermente edilmemiş-okside edilmemiş)
iii) Oolong çayı (yarı fermente edilmiş-yarı okside edilmiş)

Çaylar (siyah çay, yeşil çay ve oolong çayı) arasındaki temel fark çay işleme sırasında oluşan kimyasal değişimleridir. Dünyada üretilen çayın, yaklaşık olarak %76'sını siyah , % 22'sini yeşil ve % 2'sini oolong çay oluşturmaktadır (Tiftik, 2006).

Polifenoller çay bitkisinin temel bileşenleri (Şekil 2.43) arasında çok önemli bir yere sahiptir ve kuru çayın yaklaşık % 36'sını teşkil etmektedirler. Yeşil (taze) bir çay yaprağının diğer önemli bileşenleri ise; proteinler, karbonhidratlar, aminoasitler, lipitler, kafein, vitaminler (A, K, C, B vitamini), β karoten ve minerallerdir.

Vücut hücrelerine zarar verebilecek hastalıklara yol açan serbest radikalleri nötralize edebilen antioksidan özelliğini içerdikleri polifenollik yapılarından alan yeşil çay; flavonoidler ve fenolik asit dahil olmak üzere polifenolleri ihtiva etmektedir. Yeşil çay flavonoid grubundan polifenol gruplarını, kateşinleri, kateşinlerden de epigallokateşingallat (EGCG), epigallokateşin(EGC), epikateşingallat (ECG), epikateşin (EC), kateşin (C), gallokateşin (GC) ve gallokateşingallatları (GCG) içermektedir. Siyah çaya rengini ve buruk aromasını veren siyah çayın en önemli kateşinleri ise theaflavinler (TF) ve thearubiginlerdir (TB)'dır. Siyah ve yeşil çayda bulunan bileşenlerin oranları Tablo 2.7'de ve çay türlerinin fenolik madde bileşimi ise Tablo 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2. 43. Çay türlerinin genel bileşenleri

Tablo 2.7. Bir fincan siyah ve yeşil çayda bulunan bileşenlerin oranları

Bileşen	Yeşil çay (bir fincan)	Siyah çay (bir fincan)
Kateşinler	60-125 mg	30-60 mg
Theaflavinler	-	3.0-6.0 mg
Kafein	20-50 mg	30-60 mg
L-Theanine	20-40 mg	20-40 mg

Tablo 2.8. Farklı çay tiplerinin fenolik madde bileşimi

Bileşen	Yeşil çay	Siyah çay	Oolong çayı
Epikateşin	6.06a 1.0-9.54b 7.22-13.3c 0.55-0.87e	4.0b 4.1d 0.04e	1.75a 0.34e
Epikateşin gallat	5.34a 3-4.92b 1.42-4.54c 1.95-2.91e	1.19-11b 8.0d	3.58a 0.63e
Epigallokateşin	36.53a 2.0-36.2b 3.94-7.92c 0.44-0.88e	0.9-6.0b 10.5d 0.19e	7.7a 0.38e
Epigallokateşin gallat	18.10a 6.0-32.6b 5.55-10.4c 13.37-13.74e	0.95-12.0b 16.6d 0.3e	8.99a; 3.62e
Gallokateşin gallat	0.26-0.38e	-	0.11e
Gallokateşin	2.57-2.81b	0.40-1.57b	-
Gallik asit	0.74-0.78b 0.23-0.52e	2.79-3.33b 1.83e	0.58e
Theaflavin	-	2.5d	0.66a
Tearubugin	-	59.4d	-

*a: mg/g; b: mg/100 mL; c: %; d: mg/kg (kuru maddede); e: % (kuru maddede)

2.6.3. Çay bitkisinin tıbbi yönü

Çay bitkisinin yaprakları geleneksel Çin tıbbı ve diğer sağlık sistemlerinde çeşitli hastalıkların (astım tedavisi, göğüs anjini, periferik damar hastalığı ve koroner arter) tedavisinde kullanılmaktadır. Kılcal damarlarda kanama/çatlamaları engelleyici etkileri görülmüştür. Bakteriyel (H. Pylori) gastrik hastalıkların tedavisinde kullanılabilir. Tümör gelişimini ve yayılımını önleyici etkisinden dolayı (hücre zarı çoklu doymamış yağ asitlerinin peroksidasyona duyarlılığını azaltarak, serbest radikal oluşumunda görev alan enzim sistemini inhibe ederek) özellikle cilt tümörü tedavisinde kullanıldığı ayrıca diğer kanser türlerinin de oluşum riskini azalttığı ifade edilmektedir. Çay polifenollerinin insan sağlığı üzerindeki etkileri araştırılmış, direkt olarak tedavi edici olarak olmasa da, araştırmaların sonucu, fenolik bileşiklerin antioksidan etkisinin pek çok hastalığın önleyicisi olduğu ifade edilmiştir (Yeditepe, 2015)

2.6.4. Siyah kuru çay üretimi

Siyah çay yaş çay yaprağının, tomurcuk ve bunlarla bitişik taze sap kısımlarının uygun yöntemlerle işlenmesiyle elde edilen bir üründür. Siyah çay sekiz temel işlem sürecinin sonucunda üretilmektedir.

Soldurma: Çay üretiminin zorunlu ve en önemli ilk aşaması olup taze çay yapraklarının % 70-80 oranındaki su içeriğinin % 50-55'e düşürülmesi işlemidir. Soldurma teknelerinde gerçekleştirilen sürecin işlem süresi, yaş çayın tazeliği, ıslaklık durumuna, hava ve çalışma koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Teknelere verilen havanın sıcaklığı 38-32 °C arasında olup hava akış hızına göre ayarlanmaktadır. Sıcaklığın ifade edilen değerden yüksek olması, yapraklarda kuruma ve yanmalara yol açarak çayın kalitesini düşüreceği için istenmez.

Kıvırma: Solmuş çay yaprağının, değişik çay imalat makinelerinde parçalanması, ezilmesi ve bükülmesiyle hücre öz suyunun kıvrılmış yaprak yüzeyine yayılması ve oksidasyonun başlaması işlemidir.

Fermantasyon: Kıvrılan yaş çay yaprağının hücre öz suyunda bulunan kimyasal bileşiklerinin oksidaz enziminin tesiri ile biyolojik değişikliğe uğrayarak siyah çayda istenen renk, parlaklık, koku ve aromanın oluşması olayıdır. İdeal bir oksidasyon için fermantasyon esnasında bağıl nemin yaklaşık % 90-95 civarında tutulması ve hava sıcaklığının 24-26 °C arasında olması gereklidir.

Kurutma: Kıvrılmış ve fermente olmuş çay yaprağının fırınlanarak nem oranını % 2-4 arasındaki seviyelere indirilmesi işlemidir. Kurutmanın amacı; enzim oksidasyonunu durdurarak, kazanılan özelliklerin ve oluşan maddelerin yitirilmesine engel olacak ortamı oluşturmak ve çayı depolanabilir, paketlenebilir ve taşınabilir duruma getirmektir. Fırına giren havanın sıcaklığı, debisi, palet üzerindeki yaprak kalınlığı ve çayların fırın içerisinde kalma süresi kurutma olayını etkiler. Kurutma işlemi giriş sıcaklığı 90-100 °C, çıkış sıcaklığı 45-60 °C arasında olacak şekilde uygulanır.

Tasnif: Fırından çıkan kuru çayların önceden belirlenen standart eleklerden geçirilmek suretiyle incelik, kalınlık ve kalitelerine göre ayrılma işlemidir.

Sınıflandırma: Üretilen çaylar genellikle imalat kırığı ve kırık (kırma sürecinden geçen) çaylar olmak üzere 2 sınıfta toplanmaktadır. Her hangi bir kırma işlemine tabi tutulmadan elenen çaylara imalat kırığı çaylar, mekanik olarak kırılıp kırılan ürünün elenmesi sonucu elde edilen çaylara kırık çaylar denir.

Paketleme: Üretilen çaylar içte bez, dışta naylon olmak üzere ikili ambalaj formunda torbalanır.

Muayene ve Tadım: Çayın kalitesi, kokusu, rengi, parlaklığı, dem durumu, dolgunluk ve burukluğu incelenir. Çayın duyu ile muayenesi koklanarak ve tadımla yapılır.

2.6.5. Türkiye'de çayın tarihi gelişimi

Coğrafi konumu itibariyle İpekyolu güzergâhının üzerinde bulunan Anadolu Avrupa'dan önce çay ile tanışmıştır. Elde bulunan kayıtlara göre Türkiye'de çay bitkisinin yetiştirilmesine ait ilk ciddi girişim 1888 yılında yapılmıştır. Mekteb-i Mülkiye-i Şahane mezunlarından Mudanya Kaymakamı Hasan Fehmi tarafından İstanbul'da 1892 yılında yayınlanan *Coğrafiyayı Sınai ve Ticari* isimli kitabın 107. sayfasında çay fidanlarının, zamanın Ticaret Nazırı Esbaki İsmail Paşa Hazretleri aracılığıyla Çin'den getirildiği yazılmıştır. Ulaşılan belgelere göre çayın bir tarım bitkisi olarak düşünülmesi ise II. Abdülhamit zamanında (1894) olmuştur. 06.10.1894 tarihli ve 250 sayılı Orman, Madenler ve Tarım Bakanlığı'ndan (Orman, Maadin ve Ziraat Nezareti) sadrazama yazılan belgede, çayın şifalı ve besleyici olduğu dile getirilmekte, ticari anlamda önemli bir konuma sahip olduğu belirtilmektedir. Çayın ülkemizde yetiştirilebileceği fikri, 1917 yılında "Halkalı Ziraat Mektebi Âlisi" Müdür vekili ve botanikçi olan Ali Rıza Erten tarafından ortaya konmuştur. Zirai incelemelerde bulunmak üzere Batum ve civarına giden Ali Rıza Erten,

bu bölgede çay ve narenciye yetiştiğini görmüş, aynı toprak ve iklim özelliklerine sahip Rize bölgesinde de çayın yetişebileceği fikrini bir rapor halinde sunmuştur.

2.6.6. Türkiye'de çay üretimi, sanayisi ve ticareti

Çay üretimi, ülkemizde sadece Doğu Karadeniz Bölgesi'nde, Rize ili başta olmak üzere Trabzon, Artvin, Giresun ve Ordu'yu kapsayan 2016 yılı verilerine göre 829 bin dekarlık engebeli arazide yapılmaktadır. Şehirlere göre çay üretim alanları Tablo 2.9'da verilmiştir.

1942 yılında çıkarılan 4223 sayılı *"Kahve ve Çay İnhisarı Kanunu"* ile çayın tüketim amacıyla Türkiye'ye sokulması, yurt içinde satılması devlet tekeline bırakılmıştır. İlk çay fabrikası, 1947 yılında 60 ton/gün kapasitesi ile Rize Fener Mahallesinde *"Merkez Çay Fabrikası"* adı altında işletmeye açılmıştır. 1984 yılında çıkarılan 3092 sayılı yasayla çayda tekelin kaldırılması üzerine, özel sektör 1985 yılından itibaren çay sanayine girerek üretime başlamıştır. 1985 yılına kadar tamamen Çaykur'un kontrolünde olan sektörde bu yıldan itibaren başlayan özel sektör büyümesi, 2005 yılında kuru çay üretiminde yüzde 50'ye yaklaşan bir paya sahip olmuştur. Çaykur'un 46 yaş çay işleme fabrikası ve bunların 6600 ton günlük işleme kapasitesi bulunurken, özel sektöre ait irili-ufaklı 230 fabrikanın da günlük işleme kapasiteleri 9 bin ton civarındadır. Çaykur ve diğer özel şirketlerin döneminde aldıkları yaş çay ve ürettikleri kuru çay miktarları Tablo 2.10'da verilmiştir.

Türkiye, başta Çin, Sri Lanka, Gürcistan, Kenya, Endenozya ve İran olmak üzere çay üreten ülkeler arasında üretimde altıncı sırada (Tablo 2.11), kişi başı yıllık tüketimde ise birinci sırada (Şekil 2.44) yer almaktadır. Bu ülkeler içinde Türkiye, çay sektöründe en genç üretici durumunda bulunmaktadır. Türkiye, son yıllarda artan üretim kapasitesi ile yılda 200-230 bin ton civarında bir kuru çay üretmektedir. Türkiye'de üretilen kuru çayın tamamına yakını iç piyasada tüketilmektedir. Türkiye'de maliyetin, diğer ülkelere göre oldukça yüksek olması, ihracatının yok denebilecek düzeyde kalmasına neden olmaktadır. Türkiye'deki çay üretimi, iç tüketim, ihracat ve ithalat verileri Tablo 2.12'de özetlenmiştir.

Tablo 2.9. İl ve yıllara göre çaylık alan miktarları (Dekar) (URL-2)

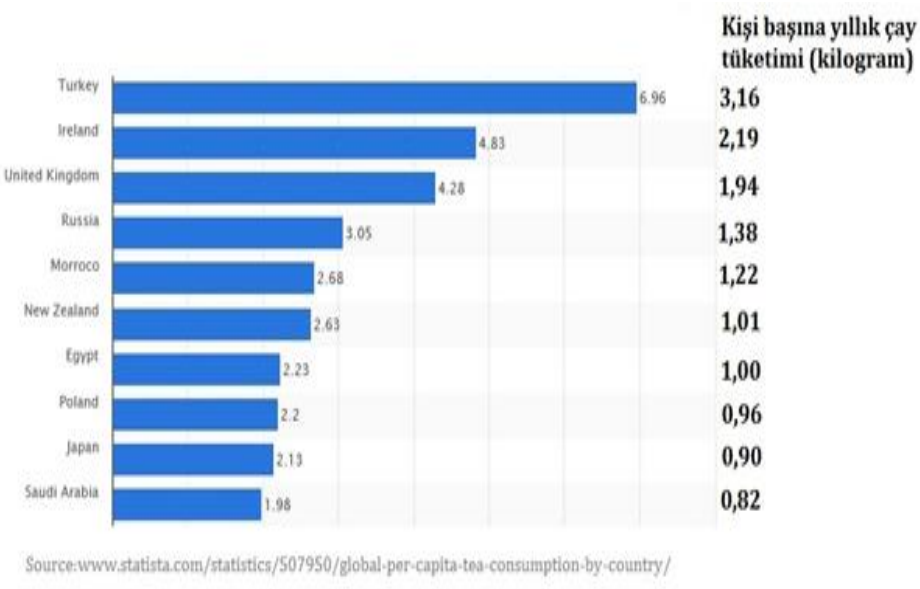
Yıllar/İller	Rize	Trabzon	Artvin	Giresun-Ordu	Toplam
2012	498.002	155.321	85.757	19.944	759.025
2013	498.034	155.365	85.760	19.945	759.104
2014	498.051	155.382	85.760	19.953	759.147
2015	500.889	155.381	86.188	19.955	762.413
2016	547.135	165.982	95.433	20.955	829.505

Tablo 2.10. ÇAYKUR & özel sektör döneminde satın alınan yaş çay ve üretilen kuruçay (Bin Ton) (URL-2)

	Yaş Çay			Kuruçay			
Yıllar	**ÇAYKUR**	**Özel**	**Toplam**	**Yıllar**	**ÇAYKUR**	**Özel**	**Toplam**
2016	688	608	1.296	**2016**	134	120	254
2015	681	647	1.328	**2015**	130	126	256
2014	628	636	1.264	**2014**	119	124	243
2013	672	504	1.176	**2013**	131	96	227
2012	655	497	1.153	**2012**	124	94	218

Tablo 2.11. Dünya kuruçay üretimi (Ton) (URL-2)

Sıra	Ülkeler	2011	2012	2013	2014
1	Cin	1.623.000	1.789.753	1.924.457	2.095.570
2	Hindistan	1.095.460	1.135.070	1.208.780	1.207.310
3	Kenya	377.912	369.400	432.400	445.105
4	Sri Lanka	327.500	330.000	340.230	338.032
5	Viet Nam	206.600	216.900	214.300	228.360
6	Turkiye	221.600	225.000	212.400	226.800
7	Iran	103.890	158.000	160.000	119.388



Şekil 2. 44. Dünyada yıllık kişi başı kuru çay tüketimi (kg) (URL-2)

Tablo 2.12. Türkiye'de çay üretim, iç tüketim ihracat ve ithalat değerleri (Bin Ton) (URL-2)

Yıllar	Üretim	İthalat	Üretim + İthalat	Tüketim	İhracat	Tüketim + İhracat	Üretim Tük. Dengesi
2016	254	17	271	250	5	255	16
2015	256	8	264	246	6	252	8
2014	243	6	249	242	5	247	2
2013	227	5	232	237	5	242	-10
2012	218	5	223	232	4	236	-13

2.7. Literatür Özeti

Bu bölümde son yıllarda gerçekleştirilen hemiselüloz temelli hidrojel ile polimerik film çalışmaları ve biyokütle kaynaklarından ön işlem süreçleri ile temel bileşenlerin kazanılmasna yönelik yapılan çalışmalar özetlenmeye çalışılmıştır.

Hidrojel çalışmaları;

- ✓ Hemiselüloz esaslı, sıcaklık duyarlı hidrojel sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştiren Yang vd., (2011), çalışmalarında okaliptusun asetik asit ile muamelesi sonucu hemiselüloz elde etmiş, maleik asit ile türevlendirmiş (Hce-MA) ve son aşamada NIPAAm ile LiCl/DMF çözelti ortamında UV katalitik polimerizasyon tekniği ile hidrojel sentezi gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen jel FTIR, SEM, TGA, DSC analizleri ile karakterize edilmiş, şişme büzülme testleri yapılmış ve sıcaklık duyarlılığı ortaya konulmuştur. Sıcaklık artışı ile şişme oranının azaldığı, Hce-MA içeriği arttıkça LCST sıcaklığının ve şişme hızının arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak jelin medikal uygulamalar için umut verici özelliklere sahip olduğu ifade edilmiştir.
- ✓ Çapraz bağlı hemiselüloz sitrat ve kitosan kullanarak aerojel köpük üretiminin incelendiği bir çalışmada optimum sentez şartları belirlenmiştir (Salam vd., 2011). Sentezlenen köpüğün SEM, DMA, FTIR analizleri ile karakterizasyonunu yapılmış ve yapının yüksek oranda gözenekli, yumuşak ve elastik olduğu sonucuna varılmıştır.
- ✓ Kimyasal olarak modifiye edilmiş odun hemiselülozu ile kaplanmış odun selülozundan hazırlanan polimerik ağ yapılı biyouyumlu hemiselüloz hidrojeli sentezleyen Karaaslan vd., (2011), çalışmalarında hemiselülozun 2-hidroksietilmetaklirat ile modifikasyonunu gerçekleştirilmişlerdir. Sentezlenen hidrojelin, mekanik, şişme, vizkoelastize özellikleri incelenmiş, elde edilen sonuçlara ışığında üretilen hidrojelin yapısının doğal dokulara benzediği, biyomedikal alanda

özellikle de eklem kıkırdağı uygulamalarında kullanılabileceği ifade edilmiştir.

- ✓ Peng vd. (2011), çalışmalarında pH, tuz ve organik çözücülere duyarlı ve parametrelerin değişimine kısa sürede cevap verebilen ksilanca zengin hemiselüloz (XH) graft akrilik asit (AA) iyonik hidrojeli sentezlemişlerdir. Çalışmada çapraz bağlayıcı olarak MBA, başlatıcı hızlandırıcı çifti olarak APS/TEMEDA kullanılmıştır. Sentezlenen jelin, FTIR, SEM analizleri, mekanik testleri, şişme deneyleri, pH-tuz-organik çözücülere cevap testleri ile karakterizasyonu sağlanmıştır. Çalışmada; MBA/XH ve AA/XH oranı arttıkça; şişme oranının düştüğü, iyonik hidrojelin su sorpsiyonunun yüksek olduğu, pH-tuz-organik çözücülere cevap süresinin kısaldığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen veriler ışığında, jelin adsorpsiyon, seperasyon ve ilaç salınım sistemlerinde kullanılabileceğine karar verilmiştir.
- ✓ Yukarıdaki çalışmanın devamı niteliğinde olan bir çalışmada, ksilanca zengin hemiselüloz (XH) graft akrilik asit (AA) iyonik hidrojeli kullanılarak Pb^{+2}, Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyon/desorpsiyon etkinliği araştırılmıştır (Peng vd. 2012). Hidrojelin ifade edilen ağır metal iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 859-495-274 mg/g olarak tespit edilmiş, adsorpsiyon kapasitesinin desorpsiyon işlemi sonucu önemli bir değişime uğramadığı, jelin tekrar tekrar kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.
- ✓ Buğday samanının alkali ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselüloz kullanılarak kontrollü ilaç salınımı yapabilen hemiselüloz-AA temelli hidrojel sentezi gerçekleştirilen başka bir çalışmada sentezlenen jelin yapısı ve morfolojisi FTIR ve SEM analizleri ile ortaya konulmuştur (Sun vd., 2013). pH değişimine bağlı şişme oranındaki değişimin incelendiği ve degradasyon testlerinin yapıldığı çalışmada, pH 1.5'de şişme kinetiğinin Fick difüzyon modeline uyduğu, jelin pH 7.4-10 aralığında maksimum şişme oranına ulaştığı saptanmıştır. İlaç salınım model çalışmasında asetisalisik asit ve difenilinin kullanılmış, sonuç olarak sentezlenen jelin biyomedikal alanda özellikle kontrollü salınımlı ilaç uygulamalarında kullanılabileceği değerlendirilmiştir.
- ✓ Ortoasetilglukomannan (GGM) ve metil akrilat (MA) hidrojelinin sentezlendiği diğer bir çalışmada ise, sentezlenen hidrojelin çözelti ortamından toksik ağır metallerin giderim etkinliği incelenmiştir (Dax vd., 2014). Sentezlenen jelin yapısı SEM, FTIR, HPSEC analizleri ile ortaya konulmuş ve As(V) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon etkinliği araştırılmıştır. Sentezlenen ve karakterize edilen jelin, madencilik sektöründe

büyük ilgi uyandırabilecek, yüksek oranda kontaminasyon içeren atık suların arıtımında kullanılabilecek nitelikte olduğu sonucuna varılmıştır.

- ✓ Zhao (2014) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, asetilgalaktoglukomannan ve iletken anilin tetrameri (AT) kullanarak, hemiselüloz bazlı elektriksel olarak iletken bir hidrojel geliştirmiş, jel FTIR, SEM, H-NMR analizleri ile karakterize edilip, şişme oranının AT oranı ile değişimi belirlenmiştir. Jelin sübstitusyon derecesi azaldıkça şişme oranının arttığı, AT oranının ağırlıkça % 10'dan % 40'a yükseltilmesi ile jelin şişme oranının % 548'den % 228'e düştüğü, iletkenliğinin ise $2.93x10^{-8}$'den $1.12x10^{6}$'e değiştiği sonucuna varılmıştır. Elde edilen hidrojelin biyomedikal alanda oldukça geniş bir kullanım alanı bulabileceği ifade edilmiştir.
- ✓ Banbunun alkali ekstraksiyonu ile elde ettikleri hemiselülozu kullanan Peng vd., (2014), fosforik asitle esterlenmiş polivinil alkol (P-PVA) ve hemiselüloz poliakrilik asitten (HM-g-PAA)'den radikalik polimerizasyon tekniği ile yarı IPN hidrojel sentezlemişlerdir. Sentezledikleri jelin yapısal ve morfolojik karakterizasyonunu FTIR, SEM ve TGA analizleri ile ortaya koyup, şişme testleri ile denge şişme değerini araştırmışlardır. SEM analizleriyle P-PVA'nın yapıya homojen olarak dağıldığı ve poroz özellik kattığı, TGA analizleri ile P-PVA'nın yapısal kararlılığı arttırdığı ve bozunma sıcaklığını yükselttiği gösterilmiştir. Şişmeye karşı direncin çapraz bağlayıcı ve P-PVA oranı arttıkça arttığı, akrilik asit oranı arttıkça azaldığı sonucuna varılmıştır.
- ✓ Guan vd., (2014), tarafından gerçekleştirilen br çalışmada hemiselüloz, polivinil alkol ve kitinden donma/çözündürme çevrimi ile hidrojel sentezi gerçekleştirilmiş, çevrim sayısı (0, 1, 3, 5, 7, 9) ile jelin morfolojik ve yapısal değişimi ortaya konmuştur. Hidrojelin yapısı FTIR, SEM, XRD, TGA, şişme ve dayanım testleri ile tespit edilmiştir. Kitin katkısının yapıya homojen dağıldığı, mekanik dayanımı ve termal kararlılığı arttırdığı belirlenmiştir. Donma/bozunma çevriminin çapraz bağ yapısını arttırdığı, artan döngü sayısı ile daha sert ve kararlı bir yapı oluştuğu, 3 donma/bozunma döngüsünde sonra jelin şişme oranında düşüş olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen jelin toksik olmaması, biyobozunur özellikte olması nedeniyle mühendislik ve biyomedikal alanlarda kullanılabileceği ifade edilmiştir.
- ✓ Kamış hemiselüozunun kullanıldığı bir çalışmada, plazma polimerizasyon tekniği ile pH ve sıcaklık duyarlı hidrojel sentezi gerçekleştirilmiştir (Zhang vd., 2015). Komonomer olarak AA ve NIPAAm, çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanmıştır. Sentezlenen jelin pH ve sıcaklık cevap performansı farklı voltaj deşarjlarında kontrol

edilerek, oluşum mekanizması ve büzülme davranışı yorumlanmıştır. Aynı zamanda sentezlenen jellerin DSC, SEM ve FTIR analizleri ile jellerin mikro yapısı, faz geçiş sıcaklığı ve morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda faz geçiş sıcaklığının 33 °C olduğu, 600 V'luk deşarj uygulandığında jelin sıcaklık ve pH duyarlığının yüksek olduğu, yüksek büzülme oranı gösterdiği ve büzülme kinetiğinin birinci derece kinetik modele uyduğu ifade edilmiştir.

Polimerik film çalışmaları;

- ✓ Şeker pancarı küspesinin alkali ekstraksiyonu ile hemiselülozun ayrıştırılma şartlarının optimize edildiği bir çalışmada optimum şartlar; 55 °C, % 3 NaOH çözeltisi ve pH 5.5 olarak belirlenmiştir (Sabiha-Hanım vd., 2012). Çalışmada ekstraksiyon sürecinde 4 farklı karışım oranında asetik asit/etanol çözeltisi kullanılmış, ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen hemiselüloz kullanılarak film üretimi gerçekleştirilmiş ve film özellikleri (kalınlık, çözünürlük, su buharı transfer hızı, yüzey yapısı, rengi) karakterize edilmiştir. Üretilen tüm filmlerin kalınlığının 0.13-0.15 mm; çözünürlüğünün % 36.8-67.1; su buharı geçirgenliğinin 250.4-483.3 g/m^{3}gün; gerilme dayanımının 0.31-1.72 MPa aralığında olduğu belirlenmiştir. Yüzey özellikleri ve film renginin filmin lignin içeriği ile değiştiği, şeker pancarı küspesinin hemiselülloz temelli film üretmek için iyi bir kaynak olduğu belirtilmiştir.
- ✓ Buğday samanından elde edilen hemiselüloz ve keçiboynuzu zamkı/karrageni kullanarak polimerik film üretiminin gerçekleştirildiği bir çalışmada (Ruiz vd.,2013), üretilen hemiselüloz filminin özellikleri üzerine katkı maddelerinin etkisini ortaya koymak amacı ile, filmlerin su buharı geçirgenliği, çekme mukavemeti, uzama-kopma mukavemeti, nem içeriği, opaklığı ve termal özelikleri incelenmiştir. Karragen/keçiboynuzu zamkı/hemiselüloz oranının 2/3/2 olduğu filmlerde film özelliklerinde iyileşme olduğu, su buharı geçirgenliğinin azaldığı ve çekme mukavemetlerinin arttığı belirlenmiştir. Filmin biyo-rafineri uygulamalarında değerlendirilebileceği ifade edilmiştir.
    - ✓ Ksiloglukan hemiselülozunun regioselektif modifikasyonu ile yüksek performanslı biyopolimerik bariyer film üretiminin gerçekleştirildiği başka bir çalışmada, üretilen jel filmin yapısı FTIR, DMA, MALDI-TOF-MS, dağılım kromatografisi, termal analiz, karbonhidrat analizi, su buharı-oksijen geçirgenlik testi, gerilme testi ile karakterize edilmiştir (Kochumalayil, 2013). Sentezlenen filmin endüstriyel uygulamalar için oldukça iyi bir performansa sahip olduğu

belirtilmiştir.

- ✓ Pamuk sapından alkali ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselüloz temelli filmin özelliklerinin ve yan ürün olan glikoz veriminin, alkali süreç sıcaklığına bağlı olarak değişiminin incelendiği bir çalışmada, glikoz veriminin işlem görmemiş pamuk sapına göre 25, 60, 90 °C'de sırası ile 3.9, 4.1, 4.2 kat artış gösterdiği, sentezlenen filmin mekanik dayanımının işlem sıcaklığı arttıkça düştüğü aynı sıra ile kopma gerilme enerjilerinin 1.1, 0.8, 0.4 MJ/m^3 olduğu tespit edilmiştir (Bahçegül vd., 2013).
- ✓ Mısır koçanı, zeytin, elma ağacı budama ve biber atıklarından alkali ekstraksiyon metodu ile elde edilen hemiselülozdan üretilen film enstrümantal ve analitik metotlarla (DMA, FTIR, 13 C-NMR, HPLC, GPC, TGA, DSC, nitrobenzen oksidasyonu) karakterize edilmiştir (Egües vd., 2013) . Direk alkilasyonla elde edilen filmlerde jel oluşumunu ligninin olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmıştır. Direk alkilasyonla elde edilen filmin ve delignifikasyon sonucu üretilen filmin özellikleri sırası ile M_w=30.997-91.796, T_g=140-150 °C; M_w=17.449-20.180, T_g=140-150 °C olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada farklı lignoselülozik yapılı atıkların hemiselüloz filmi üretiminde değerlendirilebileceği ortaya konmuştur.
- ✓ Luo vd. (2014), tarafından yapılan bir çalışmada NaOH çözelti ortamında kitosan-ksilan filmi hazırlanarak filmin FTIR, XRD, SEM, AMF ve XPS analizleri yapılmıştır. Ksilanın film özelliklerini etkilediği, çekme,kopma,anti UV performansının saf kitosanlı filmden daha yüksek olduğu, su buharı geçiş hızı,su absorpsiyon hızı,oksijen bariyer özelliğinin saf kitosan filmine göre daha iyi olduğu saptanmıştır. % 1'den daha fazla ksilan içeren filmin hidrofobik özellik gösterdiği, kitosan/ksilan filminin saf kitosan filme nazaran daha ideal ambalaj malzemesi olabileceği sonucuna varılmıştır.
- ✓ Salep glukomannanından (SG) yenilebilir, biyobozunur film üretimi gerçekleştiren Kurta ve Kahyaoğlu (2014), üretilen filmlerin fiziksel, bariyer, mekanik, soğurma ve termal özelliklerini karakterize etmişlerdir. Çalışmanın ikinci aşamasında üretilen filmle karşılaştırma yapmak için, keçiboynuzu zamkı (LBG) ve guar zamkı (GG) katkılı galaktoglukomannan filmleri üretilmiştir. Çalışmada SG'nın viskozitesinin sıcaklığa daha bağlı olduğu, oksijen-su bariyeri özelliğinin daha yüksek olduğu, mekanik mukavemetinin LBG'den az olduğu ancak elastikiyetinin yüksek olduğu ifade edilmiştir. Sonuç olarak, SG filmlerinin gıda sektöründe potansiyel yenilebilir

film üretimi için uygun olduğu değerlendirilmiştir.

- ✓ Ricardo vd., (2014), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada biyopolimerik antimikrobiyal film geliştirilmiştir. Filmin fiziksel özellikleri üzerine, nişasta ve hidroksi propil metil selüloz (HPMC) miktarının etkisi incelenmiştir. Yapıya antimikrabiyal özellik potasyum sorbat ilavesi ile katılmaya çalışılmıştır. Filmin renk niteliği, sudaki çözünürlüğü, su buharı geçirgenliği ve mekanik özellikleri incelenmiştir. HPMC'nin filmin elastik modülünü ve kırılma stresini arttırdığı, kopma gerilimi ve renk niteliğini düşürdüğü saptanmıştır. HPMC/TS filmlerinde yüzey pürüzlülüğünün azaldığı, oksijen geçirgenliğinin arttığı belirlenmiştir.
- ✓ Farklı şartlarda uygulanan ekstraksiyon işlemi ile buğday kepeğinden ksilanı franksiyonlayan Costa vd., (2015), yaptıkları çalışma ile kitosan temelli ksilan katkılı film üretimini (çözelti döküm yöntemine göre) gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada elde edilen filmlerin fizikokimyasal özellikleri (optik özellikleri, su buharı geçirgenlikleri, nem içerikleri, kalınlıkları ve yapısal özellikleri) üzerine ksilanın etkisi ortaya konulmaya çalışılmıştır. Ksilan katkısının jelin mekanik, optik ve morfolojik yapısını önemli ölçüde değiştirmediği belirlenmiştir. Çalışmanın sonucu olarak elde edilen filmin sağlık uygulamalarında kullanılabileceği ifade edilmiştir.

<u>Biyokütle Kaynaklarının Ön İşlem Süreçleri İle İlgili Yapılmış Çalışmalar</u>

Bu başlık altında literatürde lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarının, temel bileşenlerinin ekstraksiyonuna/izolasyonuna yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar ve bu çalışmaların sonuçları özetlenmeye çalışılmıştır.

- ✓ Mısır koçanı ve pamuk sapı gibi tarımsal atıkların glikoz ve biyobozunur malzemelere dönüştürülmesi sürecindeki parametrelerin incelendiği bir çalışmada mısır koçanlarına uygulanan seyreltik asit, alkali ve iyonik sıvı ön işlemlerini takiben uygulanan enzimatik hidroliz sonucunda % 73–84 aralığında glikoz verimine ulaşıldığı ifade edilmiştir (Bahçegül, 2013). En düşük ve en yüksek glikoz veriminin sırasıyla seyreltik asit ve iyonik sıvı ön işlemleri sonrasında elde edildiği ortaya koymuştur. İyonik sıvı ile ön işlem verimliliğinin lignoselülozik biyokütlenin ön işlem öncesi parçacık boyutuna bağlı olduğu gösterilmiştir.
- ✓ Çay ve mısır koçanı atıklarının ekstraksiyonunun incelendiği bir çalışmada (Büyükdere, 2011), çay atığının ortalama olarak % 20 hemiselüloz, % 30 selüloz, % 40 lignin; mısır koçanın ise % 10 lignin, % 30 ksilan, % 35 selüloz, % 10 nişasta ve % 10 protein içerdiği belirlenmiştir.

- ✓ Cengiz vd., (1993), tarafından yapılan bir çalışmada yıllık bitkilerin kimyasal bileşimini ortaya konmaya çalışmıştır. Haşhaş sapında % 70.23 holoselüloz, % 35.89 α-selüloz, %24.48 pentoz ve %23.19 lignin olduğu tespit edilmiştir. Buğday samanı, ayçiçeği sapı, tütün sapının sırasıyla % 76.25, % 74.03, % 67.04 holoselüloz, % 38.90, % 37.66, % 37.50 α-selüloz, % 30.67, % 19.58, % 17.52 pentoz içerdiğini belirlemiştir.
- ✓ Pamuk sapı ve haşhaş sapının kimyasal bileşimini belirlemek üzere yapılan bir çalışmada pamuk sapının % 24.31 hemiselüloz, % 40.44 selüloz, % 25.1 lignin, haşhaş sapının ise de % 24.31 hemiselüloz, % 40.01 selüloz % 26.29 lignin içerdiği tespit edilmiştir (Çopuroğlu, 2004). Pamuk sapında % 2.36 manan, % 19.35 ksilan, % 2.81 galaktan, haşhaş sapında ise % 23,33 ksilan ve % 0,98 arabinan bulunduğu ifade edilmiştir.
- ✓ Dinçtürk (2007), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, haşhaş (Papaver somniferum L.) ve pamuk (Gossypium spec.) sapları hammadde kaynağı olarak seçilmiştir. Ekstraktif maddeden arındırılmış örnekler sırasıyla distile su, 0.5 M NaOH, % 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 3.0 H_2O_2 (pH 11,5) ve 2.0 M NaOH çözeltileri ile 55 °C'de 2 saat boyunca ekstrakte edilmiştir. Ardı ardına gerçekleştirilen muamelelerde kuru materyal bazında haşhaş saplarındaki hemiselülozların % 3.63, 9.62, 3.02, 1.12, 2.01, 2.01, 0.71, 3.70 ve pamuk saplarındaki hemiselülozların % 2.80, 11.81, 3.38, 1.21, 2.10, 0.80, 0.59, 2.20'si kazanılmıştır. Özellikle %1.5 alkali peroksit konsantrasyonunun hemiselülozların fraksiyonlanmasında çok etkili olduğu saptanmıştır. Değişen alkali peroksit konsantrasyonlarında bağlı lignin miktarı haşhaş saplarında % 0.7-2.9 ve pamuk saplarında % 0.5-3.1 aralığında tespit edilmiştir. Alkali peroksidin kullanıldığı hemiselülozik fraksiyonların açık renkli olarak elde edildiği, haşhaş sapı için ekstraktiflerden arındırılmış tam kuru numune bazında kül miktarı % 3.23 ve toplam lignin miktarı % 25.97 olarak tespit edilmiş. Aynı değerler pamuk sapı için sırasıyla % 2.96 ve % 24.9 olarak bulunmuştur.
- ✓ Lignoselülozik karakterli lif atıklarından selülozun elde edilmesi ve karakterizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada atık liflerin kimyasal bileşimi belirlenmeye çalışılmıştır (Duran, 2016). Örnek olarak seçilen jüt ve keten atıklarının sırası ile % 63.5 ve % 78 oranında selüloz içerdiği belirlenmiştir. Yapılan analizler ile elde edilen selülozun, ticari α-selüloz ile benzer yapısal ve termal özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

- ✓ Mısır koçanı ve pamuk sapından alkali ekstraksiyonu ile hemiselüloz kazanılması için ekstrüzyon ve dökme yöntemlerin kullanmıştır (Erdemir, 2015). Çalışma kapsamında, alkali ekstraksiyon ve ekstrüzyon süreç parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Alkali ekstraksiyon sürecinde mısır koçanı parçacık boyutu, alkali konsantrasyonu, ekstraksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. 1.19- 0.6 mm parçacık boyutuna sahip mısır koçanının %15'lik KOH çözeltisi ile 1 saat süre ile muamele edildiği şartlar optimum çalışma koşulu olarak tespit edilmiştir.
- ✓ Selülozun geri kazanılması için şekerpancarı küspenin hammadde olarak değerlendirildiği bir çalışmada, küspe miktarı, süre, sıcaklık gibi süreç parametreleri değiştirilerek alkali-oksidasyon şartları optimize edilmiştir (Evkaya, 2014). Sıcaklık artışı ile selülozun kazanılma verimini artırırken, reaksiyon süresinin artması ile selüloz veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Küspe başına düşen alkali ve peroksit miktarının azalmasına bağlı olarak selülozun kazanım verimlerinde az da olsa düşme gözlenmiştir. Oksidasyon denemeleri esnasında; NaOH/küspe:0.15 (mol/g) ve H_2O_2/küspe 0.05 (mol/g) oranı ile 60 ºC ve 2 saatte yapılan çalışma sonucunda % 33 verimle selülozun kazanıldığı gösterilmiştir.
- ✓ Buğday samanını farklı sıcaklıklarda alkali ve % 2 H_2O_2 çözeltisi ile ekstraksiyonunun incelendiği bir çalışmada, hemiselülozların izolasyonu için optimum sıcaklığın 50 °C olduğu tespit edilmiştir (Fang vd., 1999a) . Bu sıcaklıkta, hemiselülozların % 92'si izole edilebilmiş ve bu oranın bitki kuru ağırlığının % 28.8'i ne tekabül ettiği ifade edilmiştir. Hemiselüloz örneklerinin % 2.8-5.1 arasında değişen oranlarda bağlı lignin içerdiği tespit edilmiştir. Şeker bileşenleri olarak % 64.1-79.6 ksiloz, 13.7-18 arabinoz, % 2.7-7.8 glikoz, % 1.3-5.7 galaktoz, % 0.15-1.02 mannoz, % 0.51-1.5 ramnoz içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ Ekstraktiflerden arındırılmış kavak ağacı, mısır sap ve koçanları ve arpa, buğday, pirinç ve çavdar sap ve samanlarının 45 °C'de 16 saat süreyle pH 11.6'da % 2 H_2O_2 çözeltisi ile gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında, sırasıyla hemiselülozların % 85.7, % 49.5, % 78.2, % 79.7, % 87.1, % 92.7, ve % 79.4'ü, ligninin % 72.1, % 24.9, % 87.3, % 70.9, % 85.7, % 88.6 ve % 89.8'inin izole edildiği belirtilmiştir(Sun vd., 2004b). Hemiselülozların hidrolizi sonucunda pirinç samanı dışında tüm materyallerde toplam şekerlerin % 62.4-72.6'sını ksilozun, % 12.4-19.5'ini arabinozun oluşturduğu tespit edilmiştir. Glikoz ve galaktozun daha düşük miktarlarda olduğu, mannoz ve ramnozun ise minör seviyede bulunduğu ifade

edilmiştir. Pirinç samanındaki yüksek glikoz oranı (% 47.5), alkali peroksit muamelesi esnasında selülozdaki glukanların bozunmasına bağlanmıştır. Tüm materyallerde üronik asitler yakın değerlerde (% 4.6-8.6) tespit edilmiştir.

- ✓ Mısır koçanlarının hammadde kaynağı olarak değerlendirildiği bir çalışmada, alkali ön işlem parametrelerin selülozun enzimatik hidroliz yoluyla elde edilen glikoz miktarına ve hemiselülozdan çözelti dökme yöntemiyle elde edilen filmlerinin mekanik özelliklerine olan etkisi araştırmıştır (Toraman, 2012). Bu çalışmada ön işlem koşullarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Öptimum ön işlem koşulu olarak belirlenen % 1 $NaBH_4$ içeren % 5'lik NaOH çözeltisi ile 3 saat süre ile mısır koçanının muamelesi sonucu yaklaşık % 31'lik bir glikoz verimine ulaşıldığı ve 1.7 MJ/m^3'lük bir kopma enerjisine sahip hemiselülozik film üretildiği ifade edilmiştir.
- ✓ Usal (2014) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, hasat sonrası ortaya çıkan buğday tarlası atıklarının değerlendirilmesi amacıyla, buğday sapları asit ve alkali işlemlerle parçalanarak ferulik ve p-kumarik asit gibi fenolik bileşiklerin üretilmesi amaçlanmıştır. Buğday saplarında bulunan hemiselülozu uzaklaştırmak amacıyla, önce asit ve sonrasında geride kalan lignin ve selülozu birbirinden ayırmak için de alkali hidroliz uygulanmıştır. Asit hidrolizi ile hemiselülozun kendini oluşturan şekerlere parçalanması sağlanmış, alkali hidroliz ile de lignin fenolik bileşikler halinde çözünür hale geçirilmiştir. Buğday saplarından fenolik bileşiklerin üretimi üzerine sıcaklık, süre ve alkali konsantrasyonunun etkisi araştırılmış ve yüksek miktarda fenolik bileşik üretimi için koşullar RSM metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Optimum koşullarda (2.3 M NaOH, 120 ºC, 90 dk.) 1 g buğday sapından 0.79 mg ferulik asit ve 2.40 mg kumarik asit, 0.55 mg şiringik asit, 0.32 mg vanilik asit, 0.14 mg vanilin, 0.03 mg 3,4- dihidroksi benzaldehit, 0.03 mg p-hidroksibenzoik asit ve 0.002 mg gallik asit üretilmiştir. Sonuçlar buğday tarlası atıklarından ekonomik ve endüstriyel değeri olan yüksek antioksidan aktiviteye sahip fenolik bileşiklerin üretilebileceğini gösterilmiştir.
- ✓ Ekonomik katma değeri olmayan yüksek karbonhidrat içeriğine (%70-75) sahip buğday ve mısır saplarının biyo-rafineri yaklaşımı ile değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada (Özyürek, 2016), kullanılan hammaddeler sıcak su, alkali (NaOH) ve modifiye alkali ($NaBH_4$+NaOH) çözeltileri ile ön ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Kazanılan hemiselülozun biyoetanol ve biyobozunur film üretiminde, ekstraksiyon atığının ise kağıt hamuru üretiminde değerlendirilmesi incelenmiştir.

Buğday sapı ile yapılan çalışmada; sıcak su (135 ve 150 °C), alkali (%16,7 NaOH, 50 °C) ve modifiye alkali (% 16,7 NaOH+% 0,1 $NaBH_4$, 50 °C) ön ekstraksiyonu sonucunda sırasıyla % 16.5, % 41.5, % 33.6 ve % 33.9 ksilanın ektrakte edilebildiği ifade edilmiştir. Mısır sapında ise sıcak su (150 °C) ve alkali (% 26,7 NaOH, 50 °C) ön ekstraksiyonu sonucunda %44.8 ve %35.6 ksilanın ektrakte edilebildiği ifade edilmiştir. Ön ekstraksiyon sonucunda çözünmüş materyalin her 100 gramına karşılık sırasıyla 16.9 g etanol üretilmiştir. Mısır sapının ön ekstraksiyonu sonucunda çözünmüş materyalin her 100 gramına karşılık 14.7 g etanol üretilmiştir. Her iki büyokütleden ekstrakte edilen ksilandan gluten ve nanosellüloz katkısı ile kalitesi yüksek film üretilmiştir.

- ✓ Ksilozu kazanmak amacı ile pamuk saplarını seyreltik asitle muamele eden ve bu esnada gerçekleşen ligninin hidrolizi ile ortaya çıkan fenolik bileşiklerin antioksidan aktivitelerini inceleyen Sapcı (2012), hidroliz sonucunda oluşan toplam fenolik madde miktarının1209,43 mg/l GAE (gallik asit eşdeğeri) olduğunu belirlemiştir. Sapcı çalışmasında izole ettiği ksilozun biyoteknolojik yöntem ile ksilitole fermentasyonu sürecini araştırmış ve fermantasyon şartları cevap yüzey yöntemiyle optimize etmeye çalışmıştır. Çalışmada üretim verimi üzerine; ksiloz konsantrasyonu, maya konsantrasyonu, oksijen miktarının etkileri incelenmiştir. 10,41 g/l ksiloz, 0,99 g/l maya konsantrasyonunda ve 1,02 vvm'de yapılan fermantasyon denemelerinde, ksilitol verimini % 36 ve ksilitol üretiminin hacimsel hızını 0,06 g/l-saat olarak bulunmuş, bu şartlar optimum şartlar olarak belirtilmiştir.
- ✓ Sun vd., (2004a), şeker kamışı küspesini distile su, 0.5 M NaOH, % 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 H_2O_2 (pH 11.5) ve 2.0 M NaOH ile 55 °C de 2 saat muamele ederek gerçekleştirdikleri çalışmada, hemiselülozların % 90.4'nü, lignini % 89.0'nu izole edebildiklerini belirtmişlerdir. Hemiselülozların hidroliz ile nötral şeker bileşenlerinin de tespit edildiği çalışmada, su ekstratında, arabinoksilanın varlığına işaret eden ksilozun (% 55.2) majör bileşen olduğu belirtilmiştir. Bu oranı hemiselülozlar ve serbest bırakılmış nişasta kaynaklı glikoz (% 20.4), üronik asit (% 7.0) ve ramnoz (% 1.8) takip etmiştir. Hemiselülozların % 35.8'inin izole edildiği 0.5 M NaOH ekstratında ksilan/arabinoz oranı, 6.8:1 olarak belirlenmiştir. Sırasıyla % 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 H_2O_2 muamelesinde % 68.6-76.6 ksiloz, % 12.8-15.6 arabinoz, % 7.4-13.1 glikoz, 3.5-4.8 üronik asit, % 1.9-3 galaktoz, % iz-1.1 ramnoz ve % iz-0.3 mannoz elde edilmiştir.Çalışmada küçük boyutlu hemiselülozların distile suda

çözündüğü, arabinozca zengin hemiselülozların kolay ekstrakte edildiği ifade edilmiştir. Ayrıca seyrek yan zincirli ksilanların alkalide daha az çözünüp, selüloza sıkı bağlandığı halde yan zincir substutiasyonu yüksek ksilanların alkalide daha çok çözünüp selüloza daha zayıf bağlandığını ortaya koymuşlardır.

- ✓ Yılmaz (2012), tarafından yapılan bir çalışmada şeker pancarı küspesi ve mısır atıkları hammadde olarak kullanmıştır. İlk olarak, hammadde türünün, parçacık boyutu gibi hammadde özelliklerinin, alkali yoğunluğu, sıcaklık ve zaman gibi ekstraksiyon şartlarının, alkali ve asit ile ekstraksiyon gibi ekstraksiyon yöntemlerinin hemiselüloz verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Alkali ekstraksiyon ile % 40.2 saf hemiselüloz elde edilirken, asitle ekstraksiyon ile % 27.4 saflık değerine ulaşılmıştır. 30 ºC sıcaklık, % 10 NaOH ve 24 ekstraksiyon süresi optimum ön işlem koşulları olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon öncesi gerçekleştirilen ön işlemlerle (yağ, protein, nişasta ve çözünen şeker gibi bileşenlerin ayrılması) hemiselüloz safiyetinin % 40.2'den % 58.2'ye arttırılabildiği bildirilmiştir.

2.8. Çalışmanın Özgünlüğü

Literatürde özetlenen bilimsel çalışmalardan elde edilen sayısal veriler incelendiğinde, hemiselüloz temelli polimerik mamullerin biyobozunur olmaları dışında en önemli özelliklerinin, çok düşük oksijen geçirgenliğine sahip olmaları başka bir ifade ile oksijen bariyeri gibi davranmalarıdır. Ancak, hemiselüloz temelli biyobozunur polimerik mamullerin su dayanımının düşük olduğu yani suya maruz kaldıklarında yada yüksek nemli ortamlarda bırakıldıklarında çok kısa sürede mukavemetlerini kaybettikleri ve bu şartlarda oksijen bariyeri özelliklerini de yitirdikleri ifade edilmektedir. Konuyla ilgili bilimsel yayınlar göz önüne alındığında, hemiselüloz esaslı polimerik ürünlerin su dayanımını arttırmak için değişik yaklaşımlar olduğu fakat tam olarak istenilen başarıya (ticari alternatiflerinin yerini alabilecek) ulaşılamadığı görülmektedir. Bunun yanı sıra üretilen hemiselüloz temelli polimerik mamullerin petrol menşeili plastiklerle kıyaslandıklarında, istenilen fiziksel mukavemete (mekanik dayanıma) sahip olmadıkları ve mukavemetlerini arttırmak için laboratuvar ölçekli araştırmaların sürdürülmesi gerektiği görülmektedir. Ayrıca son yıllarda artış gösteren antimikrobilyal film üretim çalışmalarında da filme antimikrobiyal özellik kazandırmak amacı ile farklı metotlar (doğal

yada yapay katkı maddeleri ilavesi) geliştirilmeye çalışılsa da ticari-ekonomik-sürdürülebilir ve uygulanabilirlik konusunda soru işaretleri yerini korumaktadır.

2.8.1. Çalışmanın konu ve kapsamı

İfade edilen mevcut gereksinim veeksiklikler ışığında planlanan çalışmada; çay posası, doğal katkı maddeleri (kitosan, kitin, montmorillonit), antimikrobiyal bitkisel uçucu yağlar (nane, karanfil, ısırgan vb), doğal pH indikatörü (mor lahana) ve sıcaklık duyarlı komonomerlerden yola çıkılarak, hemiselüloz menşeili, fiziksel ve su dayanımı mevcut ticari polimerik filmlere alternatif olabilecek, çevresel faktörlere (pH, sıcaklık) duyarlı, biyobozunur, antimikrobiyal, çevre dostu polimerik jel film üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen jel filmin yapısına katılan, çapraz bağlı ağ yapısı ve doğal katkı maddeleri ile jel filmin su dayanımının özelliklerinin iyileştirilebileceği, uçucu bitkisel yağlarla antimikrobiyal özellik kazandırılabileceği, doğal pH indikatörü ile çevresel pH değişimine jel filmin renk değişimi ile cevap verebileceği, komonomer ilavesi ile jel filme sıcaklık duyarlılığı katılabileceği düşünülmüştür. Elde edilen sonuçların, üretilen jel filmin kullanım sahasına yönelik spesifik yeni çalışmalara ışık tutabileceği öngörülmüştür.

Gerçekleştirilen çalışma 4 temel adımda yürütülmüştür;

(1). Adım: Atık biyokütle kaynağının (çay posası) temini ve karakterizasyonu sürecini takiben, lignoselülozik yapıya sahip biyokütle kaynağının alkali, alkali-oksidatif ve delignifikasyon ekstraksiyon prosesleri ile temel bileşenlerine ayrıştırılmıştır. Ayrıştırılan her bir temel bileşenin uygun enstrümantal analiz metotları kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ekstraksiyon prosesleri hemiselüloz verimi ve safiyeti yönüyle birbiri ile kıyaslanmıştır.

(2). Adım: Doğal pH indikatörü özelliği gösteren, renk pigmenti içeren mor lahana, distile su ile muamele edilmiş ve ekstraksiyon sonucu elde edilen pigment çözeltisi uygun enstrümantal analiz metotlar ile karakterize edilmiştir.

(3). Adım: Elde edilen ve karakterize edilen hemiselüloz monomer kaynağı olarak kullanılıp, kimyasal polimerizasyon tekniği ve döküm metodu ile biyobozunur polimerik jel film üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen polimerik jel filme sıcaklık duyarlılığı yapıya komomomer ilevesi ile, pH duyarlılığı ekstrakte edilen renk pigmenti ilavesi ile, antimikrobiyal özellik ise yapıya katılan uçucu bitkisel yağlar (nane, karanfil, ısırgan vb.)

vasıtası ile kazandırılıştır. Polimerik jel filmin mekanik dayanımı kitosan, kitin ve montmorillonit ilavesi ile arttırılmaya çalışılmıştır.

(4). Adım: Üretilen polimerik jel filmlerin karakterizasyonu gerçekleştirilerek temel hedefler doğrultusunda ekstraksiyon ve polimerizasyon süreci optimize edilmeye çalışılmıştır.

2.8.2. Çalışmanın amacı ve hedefleri

Tez kapsamında yürütülen çalışmanın amacı;

- Evsel nitelikli bitkisel atıktan (çay posası) yola çıkarak, mevcut ticari polimerlere alternatif olabilecek, çevre dostu ve biyobozunur nitelikte,
- Polimerik yapıya katılan bitkisel esaslı doğal pH indikatörü vasıtası ile çevresel pH değişimlerine renk değişimi ile cevap verebilen,
- Polimerik yapıya ilave edilen sıcaklık duyarlı komonomerler vasıtası ile çevresel sıcaklık değişimine duyarlı olan,
- Polimerik yapıya katılan katkı maddeleri sayesinde fiziksel ve su dayanımı özellikleri yüksek olan,
- Polimerik yapıya katılan bitkisel uçucu yağlar sayesinde antimikrobiyal özellik gösteren,

ağ yapılı polimerik jel film üretimini gerçekleştirmektir.

Tez kapsamında yürütülen **çalışmanın hedefleri;**

Çalışma sonucu elde edilen polimerik jel filmlerin;

- Su dayanımının yüksek olması,
- Su buharı geçirgenliğinin düşük olması,
- Fiziksel dayanımının yüksek olması,
- Işık geçirgenliğinin iyi olması, şeffaf olması,
- Çevresel uyarıcılara (pH, sıcaklık) duyarlı olması,
- Çevresel pH değişimine renk değişimi şeklinde cevap verebilmesi
- Uyarıcılara tepki hızının yüksek olması (cevap verme hızının yüksek olması),
- Biyobozunur nitelikte olması,
- Antimikrobiyal özellik göstermesidir.

2.8.3. Çalışmanın özgün değeri

1. Çalışmada kullanılan evsel atık nitelikli çay posası daha önce polimerik film/jel film üretmek amacı ile değerlendirilmemiştir. Bu kapsamda daha önce kullanılan çay atıkları, tarla (toplama) atığı niteliğindedir.
2. Ülkemizde herhangi bir şekilde ekonomik olarak değerlendirilemediği bilinen çay posasının önerilen ve gerçekleştirilen çalışma ile ekonomik katma değeri olan bir ürün/ara ürün üretiminde hammadde kaynağı olarak değerlendirilebileceği ortaya konulmuş ve evsel atıkların yönetimine yeni bir bakış açısı kazandırılmaya çalışılmıştır.
3. Çalışmanın ilk aşamasında hammaddeyi temel bileşenlerine ayrıştırmak ve hemiselülozu elde etmek amacı ile gerçekleştirilen ekstraksiyon prosedürünün geliştirilmesinde çeşitli amaçlarla lignoselülozik yapının bileşenlerine ayrıştırılması amacı ile kullanılan yöntemler temel alınsa da, süreç verimini ve hemiselülozun saflığının yükseltmek amacı ile işlem süreci geliştirilerek (modifiye edilerek) uygulanmıştır.
4. Çalışmada, alkali ekstraksiyon sonucu elde edilen katma değeri yüksek yan ürünlerden selülozun etanol üretiminde, ligninin biyobozunur yüzey aktif madde üretiminde kullanılabileceği öngörüsü ile yeni projelere zemin hazırlayacağı ve bu ürünlerin de ticarileşmesi takdirinde polimerik mamullerin üretim maliyetinin daha da düşeceği düşünülmektedir.
5. Çalışma kapsamında üretilen polimerik jel filmlerin, pH duyarlılığının geleneksek pH duyarlı polimerlerde görülen şişme-büzülme mekanizması ile değil, renk değişimi şeklinde olması ve bu kapsamda pH duyarlı polimerlere yeni bir bakış açısı kazandıracaktır.
6. pH duyarlı polimerik jel üretmek amacıyla, yapıya katılan renk pigmenti doğal pH indikatöründen (mor lahana) ekstraksiyonla elde edilmiştir. Doğal pH indikatörleri daha önce bu amaçla değerlendirilmemiştir. Bu yönü ile çalışma yeni bir fikir, teknoloji, bilimsel yöntem geliştirilmesi yönü ile de önem arz etmektedir.
7. Jel filme antimikrobiyal özellik katmak amacı ile kullanılan doğal antimikrobiyal bitkisel uçucu yağlar hemiselüloz bazlı antimikrobiyal film üretiminde daha önce değerlendirilmemiş ve mikrobiyal etkileri ortaya konulmamıştır. Bu yönü ile de çalışma özgün nitelik taşımaktadır ve sonraki çalışmalara bir temel teşkil edebilecek niteliktedir.

Özgün değerleri sıralanan ve tamamlanan bu çalışmanın; özellikle pH duyarlı jellere yeni bir bakış açısı kazandırılabileceği ve ticari polimerik mamul üretim sürecinde ekonomiklik-sürdürülebilirlik engellerinin ortadan kaldırılabileceği ve kullanım sahasına yönelik spesifik yeni çalışmalara ışık tutulabileceği düşünülmektedir.

2.8.4. Çalışmanın yaygın etkisi

Ekonomik katma değerleri:

- ✓ Trabzon Ticaret Borsası (2016) raporuna göre ülkemizde kişi başı yıllık 3.16 kg kuru çay tüketiminin olduğu, Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğünün (2016) raporuna göre ise Türkiye'nin kuru çay üretiminin 254 bin ton/yıl, tüketiminin ise 250 bin ton/yıl olduğu ifade edilmektedir. Mevcut veriler ışığında ülkemiz için değerlendirilmesi gereken "atık çay posası rezervinin" oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu kapsamda mevcut çalışma, kullanılmayan ulusal kaynakların, etkin ve verimli değerlendirilebilmesine olanak sağlaması yönüyle önem arz etmekte ve ekonomik katma değer oluşturmaktadır.
- ✓ Petrol menşeili polimerik mamullerin kullanımı ile oluşan atıkların bertarafı sürecinde oluşan maliyetin, biyobozunur bitkisel atık kökenli polimerik mamullerin kullanımı ile ortadan kaldırılabileceği ön görülmektedir.
- ✓ Sürdürülebilir enerji ihtiyacının önemli bir politik hedef olduğu günümüzde, fosil esaslı enerji kaynaklarının polimerik malzeme üretmek için kullanılmadığı, alternatif atık hammaddelerin bu amaçla değerlendirilebildiği proseslerin geliştirilmesi, kaynak çeşitliliği açısından ekonomik bir değer olarak değerlendirilmektedir. Bu yönüyle gerçekleştirilen çalışma ile kısmen dahi olsa, Türkiye'nin enerji ihtiyacını karşılamak amacı ile ortaya çıkan dışa bağımlılığın bir ölçüde önüne geçilebileceği değerlendirlmektedir.
- ✓ Çay posasında biyopolimerik mamul üretiminin ekonomik avantajları daha geniş bir açıdan incelendiğinde;
    - Lignoselülozik atıklardan etanol üretim sürecinde, selülozun elde edilebilmesi için lignoselülozik yapının temel bileşenlerine ayrıştırılması gerekmektedir. Ayrıştırma sürecinin yalnızca etanol üretimi için gerçekleştirilmesi durumunda etanol birim ürün maliyetinin yüksek olduğu, sürecin bu yönüyle uygulanabilir olmadığı bilinmektedir. Ancak lignoselülozik atıklardan hemiselüloz temelli biyobozunur polimerik mamul üretim süreci ile

birleştirildiği takdirde lignoselülozik atıklardan etanol üretiminin daha ekonomik olacağı ve diğer etanol üretim prosesleri ile ekonomik yönden de rekabet edebileceği öngörülmektedir. Diğer deyişle hemiselüloz temelli biyobozunur mamullerin, tarımsal atıklardan etanol üretim sürecine uyumlu olması, hemiselüloz temelli polimerik mamullerin üretimini ekonomik olarak avantajlı hale getireceği,

- Çay posasının ekstraksiyonu sürecinin yan ürünü olarak elde edilen ligninin, yüzey aktif madde üretimi amacı ile değerlendirilebilmesi ile polimer üretim sürecinin daha da ekonomik hale geleceği değerlendirilmektedir..

Sosyal/Toplumsal katma değerleri:

- ✓ Petrol menşeili polimerik ürünlerin yerini alabilecek alternatif doğal polimerik mamullerin ticarileşme potansiyeli arttıkça (karbon döngüsünün sürdürülebilirliği sayesinde) global ısınmanın önüne geçilebileceği düşünülmektedir.
- ✓ Geleneksel polimerik ürünlerin canlı sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin (toksik ve kanserojene) ortadan kaldırılabileceği öngörülmektedir.

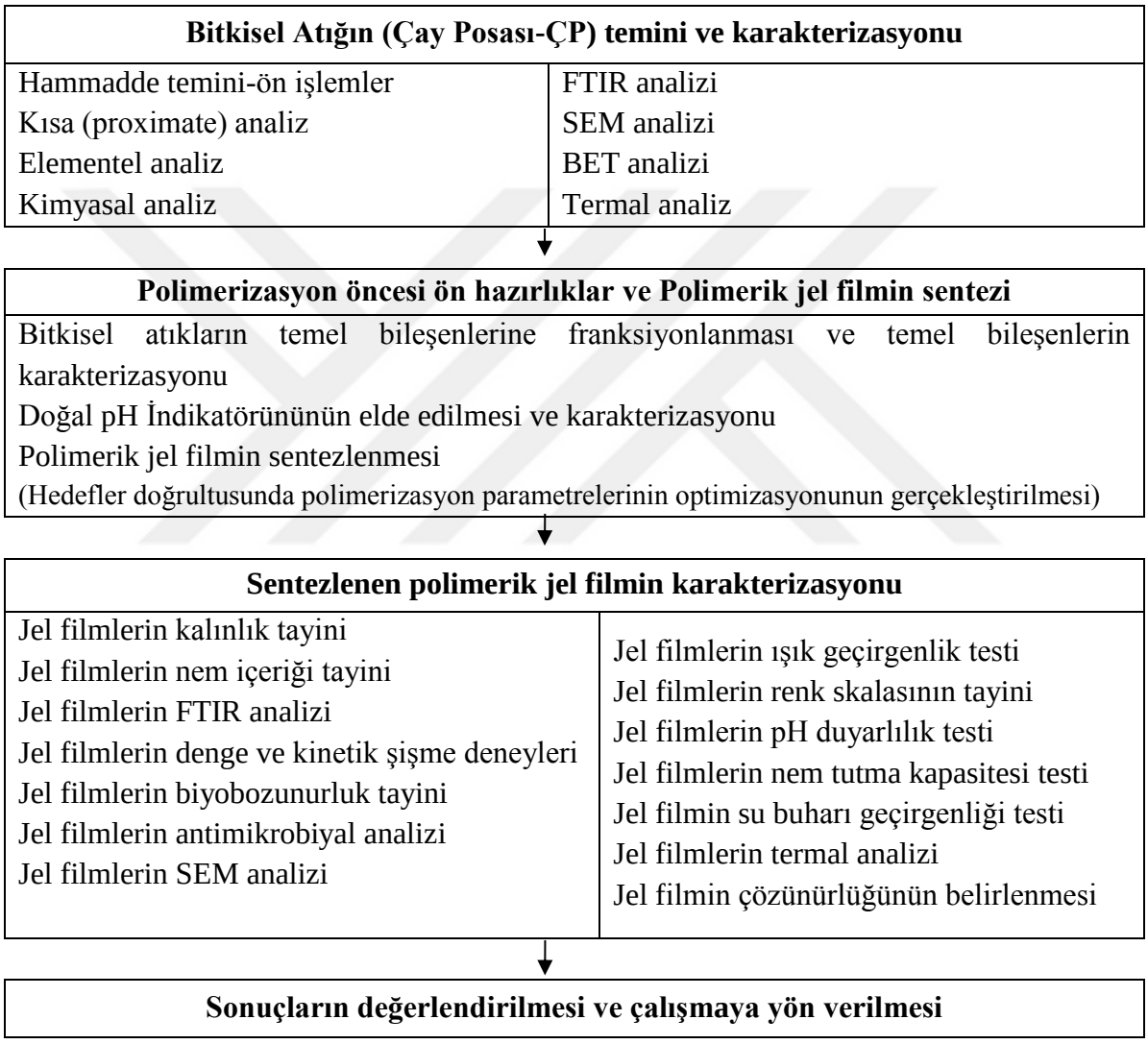
Ticari katma değerleri:

- ✓ Üretilen jel filmin gıda sektöründe ticarileşmesi durumunda, son kullanma tarihi geçen yada uygun muhafaza edilememeye bağlı olarak kullanım tarihi öncesinde bozulan ürünlerin, bozunma ürünlerinden kaynaklanan pH değişimine bağlı olarak, jel filmin renk değişimi ile cevap verme özelliği sayesinde, kolay fark edilmesi sağlanacaktır. Tüketicilerin sağlık ve ekonomik açıdan güvenliği arttırılabilecektir.
- ✓ Üretilen jel filmin sağlık sektöründe ticarileşmesi ile vücut sıvılarının hastalıklara bağlı pH değişiminin izlenmesi ile hastalıkların teşhisi amacıyla kullanılması mümkün hale gelecektir.

Üretilen jel filmin kısa vadede uygulanabileceği alanlar yukarıda ifade edilmekle birlikte, çalışmanın sonuçları spesifik çalışmalar ile desteklendiği takdirde üretil jel filmin kullanım alanlarının daha da genişleyebileceği değerlendirilmektedir.

3. MATERYAL VE METOD

Biyobozunur, çevre dostu, çevresel etkilere (pH ve sıcaklık) duyarlı ve antimikrobiyal polimerik jel film üretmek amacı ile gerçekleştirilen çalışma, Şekil 3.1'de şematize edilen dört temel işlem adımı dikkate alınarak yürütüldü.



Şekil 3. 1. Gerçekleştirilen çalışmanın şematize edilmiş özeti

3.1. Çay Posasının Temini ve Karakterizasyonu

3.1.1. Hammadde temini ve ön işlemler

Çalışmada kullanılan evsel atık niteliği taşıyan çay posası (çay demleme sonrasında demlikte kalan posa), Elazığ Belediyesinden alınan yasal izinle (EK-1), ev ve ticari işletmelerden toplanarak temin edildi.

Temin edilen çay posası, laboratuvar koşullarında atmosferik şartlarda polietilen brandalar üzerinde ön kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra, 80 °C'de 48 saat süre ile etüvde kurutuldu. Deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce, kurutulan atık biyokütle gıda öğütücüsü (Renas marka) kullanılarak öğütüldü, farklı örneklerin karışımı halinde elde edilen öğütülmüş örnekler karıştırılarak homojen hale getirildi ve laboratuvar ölçekli vibrasyonlu bir elek serisi kullanılarak fraksiyonlarına ayrıldı.

3.1.2. Proximate analizi

Çay posasının (ÇP) elek analizleri sonucu elde edilen 154 μm (100 mesh elek altı) parçacık boyutundaki fraksiyonu proximate analiz sürecinde kullanıldı. Yapılan tüm analizler, 3 paralel örnekle gerçekleştirildi ve paralel çalışmaların sonuçları dikkate alınarak ortalama değerler hesaplandı.

- **Nem tayini:** Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇP örneğinin öncelikle nem tayini yapıldı. Nem tayini, Mettler LJ16 nem tayin cihazı kullanılarak, çay posasının 80 ºC sıcaklıkta sabit tartıma getirilmesi ile gerçekleştirildi. Çay posası örneğinin nem içeriği cihazdan okundu.
- **Uçucu madde miktarı tayini:** Uçucu madde tayini için sabit tartıma getirilen kroze içine, 1±0,001 g (g_1) numune konuldu. Krozenin kapağı kapatılarak 900±50 °C'deki kül fırına yerleştirildi. Kroze fırında tam olarak 7 dk. bekletildikten sonra, fırından çıkarıldı ve desikatörde soğutularak son tartımı (g_2) alındı. Ağırlık kaybından uçucu madde miktarı tespit edildi. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı (ASTM E 897-82).

$$Uçucu\ Madde\ yüzdesi = \frac{g1-g2}{g1} x100 - M \quad (3.1)$$

Burada;

g_1= Tayinde kullanılan çay posasının ilk ağırlığı, g

g_2= Çay posasının analiz sonrasında ölçülen ağırlığı, g

M= Çay posasının belirlenen nem yüzdesini ifade etmektedir.

- **Kül miktarı tayini:** Uçucu madde analizi sonrasında geriye kalan karbon içeriği yüksek örneği içeren kroze ağzı açık olarak 600 °C'ye ısıtılan fırında tutularak örnekle birlikte sabit tartıma getirildi ve kroze ağırlığından yararlanılarak kalan külün miktarı tespit edildi (g_1). (ASTM D 1102-84).

$$Kül\ yüzdesi = \frac{g_1}{g_2} x100 \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

g_1= Kül ağırlığı, (g)

g_2= Kullanılan örneğin ağırlığıdır (g).

- **Sabit karbon tayini:** Çay posasının içerdiği **s**abit karbon miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

% Sabit Karbon = 100 - (% Uçucu madde miktarı + % Nem miktarı + % kül) (3.3)

3.1.3. Elementel analiz

Atık çay posasının içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarını belirlemek amacıyla, elementel analizi hizmet alımı yoluyla ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde bulunan Leco CHNS-932 marka elementel analiz cihazında kullanılarak gerçekleştirildi.

3.1.4. Kimyasal Analiz

Atık çay posasının kimyasal bileşimi (ekstraktifler, hemiselüloz, lignin ve selüloz), Li vd., (2004)'nin çalışmalarında ifade edilen ve daha önceki çalışmalarımızda (Taşar vd., 2011; Taşar vd., 2014) kullanılan analitik metotlardan faydalanılarak belirlendi.

- **Ekstraktif madde miktarı:** 12 g çay posası geri soğutucu altında hacim oranları 2/1 olan toluen/etanol karışımı ile 3 saat süre ile muamele edildi. Filtrasyon ile çözücüden ayrılan katı bakiye öncelikle oda sıcaklığında daha sonra 105-110 °C'de

tutulan etüvde sabit tartıma getirildi ve son tartımı alınarak ekstraktif madde miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$W_1 = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (3.4)$$

Burada;

W_1 = Ekstraktif madde yüzdesi

G_0 = Başlangıçta alınan çay posası örneğinin miktarı (g)

G_1 = Ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntının miktarı (g)

- **Hemiselüloz miktarı:** Ekstraksiyon sonucunda elde edilen kurutulmuş katı bakiye 500 mililitrelik bir balona yerleştirildi ve üzerine 150 ml NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edildi. Katı bakiye geri soğutucu altında 1200 rpm karıştırma hızında 3.5 saat süreyle NaOH çözeltisi ile muamele edildi. İşlem sonunda katı bakiye filtrasyon ile ayrıldıktan sonra nötral pH değerine gelinceye kadar saf su ile yıkandı. Yıkama işlemi sonrası katı bakiye sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutuldu. Oda sıcaklığına kadar desikatörde soğutuldu ve son tartımı alınıp hemiselüloz içeriği aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$W_2 = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \times 100 \quad (3.5)$$

Burada;

W_2 = Hemiselüloz yüzdesi

G_0 = Başlangıçta alınan numune (g)

G_1 = Ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntı (g)

G_2 = Sabit tartımdan sonra kalan kalıntıyı (g) ifade etmektedir.

- **Lignin miktarı:** Ekstraktif madde miktarı tayin işlemi sonucunda kalan kalıntıdan 1.00 g örnek alındı ve sabit tartıma kadar Mettler LJ16 nem tayin cihazında kurutularak nemsiz madde miktarı belirlendi. Örnek 100 ml'lik balon içine konuldu, üzerine daha sonra yavaşça % 72'lik 30 ml H_2SO_4 çözeltisi eklendi ve bu karışım 24 saat süreyle 8-15 °C sıcaklık aralığında bekletildi. Bu süre sonunda örnek üzerine 300 ml saf su ilave edilip geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı.

Karışım soğuduktan sonra filtre edildi katı bakiye sülfat iyonu kalmayana kadar saf su ile yıkandı. Son aşamada, kalıntı etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu, desikatörde soğutuldu ve tartıldı. Çay posası bünyesindeki lignin miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$W_3 = \frac{G_4 \times (1 - W_1)}{G_3} \times 100 \quad (3.6)$$

Burada;

W_3 = Lignin yüzdesi

W_1 = Ekstraktif madde yüzdesi

G_3 = Ekstraksiyon işlemi sonucunda kalan kalıntı (1.00) (g)

G_4 =Lignin analizi sonucu sabit tartımdan sonra kalan kalıntıyı (g) ifade etmektedir.

- **Selüloz miktarı:** Çay posasının % selüloz içeriği aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$W_4 = 100 - (\%\ \text{Kül} + W_1 + W_2 + W_3) \quad (3.7)$$

Burada;

W_4 = Selüloz yüzdesi

W_1 = Ekstraktif madde yüzdesi

W_2 = Hemiselüloz yüzdesi

W_3 =Lignin yüzdesini ifade etmektedir.

3.1.5. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumu

Çay posasının (ÇP) yapısında bulunan fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR analizi, ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirildi.

100 mesh elek altı partikül boyutuna sahip ÇP ile KBr karışımlarından peletler hazırlandı. Bunun için 105 ºC'de kurutulan spektroskopik saflıktaki KBr'den (Merck, 1.04907.0100) yaklaşık 0.99 g tartıldı. Bunun üzerine, çay posası numunesinden yaklaşık 10 mg tartılarak ilave edildi. Karışım bir agat havanda homojen oluncaya kadar yaklaşık 5

dakika iyice öğütülerek homojen hale getirildi ve etüvde 2 saat süreyle kurutuldu. Kurutulan homojenize edilmiş karışımdan 0.3 g örnek alınarak, vakum pompasına bağlanabilen pelet hazırlama aparatı kullanarak peletler hazırlandı. Peletler hazırlanırken 1 dk. süreyle $5x10^3$ kg_f/cm^2'lik basınç uygulandı. Elde edilen peletlerin IR diyagramları, ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi cihazına bağlı bir bilgisayar ve 1020 Enhanced FIRST Ver. 1.06 yazılımı kullanılarak alındı. Bunun için ilk önce havadaki bileşenlerden gelebilecek girişimleri önlemek için background taraması yapıldı, daha sonra aynı şartlarda örneği içeren KBr'lü peletlerin taraması gerçekleştirildi. Bütün ölçümler, 400-4000 cm^{-1} aralığında ve 16 tarama yapılarak yürütüldü.

3.1.6. SEM analizi

Atık çay posasının yüzey morfolojisini belirlemek amacı ile SEM analizi, Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarı bünyesinde mevcut JEOL JSM 7001F marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirildi.

3.1.7. BET Analizi

Çay posasının yüzey alanının, gözenek boyut dağılımının, ortalama por çapı ve hacminin belirlenmesi amacıyla Kimya Mühendisliği laboratuvarında mevcut Micromeritics ASAP 2020 cihazı kullanıldı. Çay posasının morfolojik özellikleri, BET tek noktalı azot adsorpsiyonu yöntemine göre tayin edildi.

3.1.8. Termal analiz

Atık çay posasının ısıl davranışları Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde mevcut bulunan Schimadzu TA 60-WS marka analiz cihazı kullanılarak TGA analizleri ile gerçekleştirildi. İnert gaz olarak azot gazının kullanıldığı TGA analizleri, 25-900 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak. ısıtma hızında izotermal olmayan şartlarda yürütüldü.

3.2. Polimerizasyon Öncesi Hazırlık ve Polimerik Jel Filmin Sentezi

Bu işlem süreci üç temel basamakta gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.Çay Posasının temel bileşenlerine ayrıştırılması ve temel bileşenlerin karakterizasyonu

Bitki hücre duvarının yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin birbiriyle etkileşim halinde bir matris oluşturmaktadır. Bu matris içinde selüloz ve hemiselüloz arasında hidrojen bağları, lignin ve hemiselüloz arasında ise kovalent (eter ve ester) bağlar bulunmaktadır. Alkali ortamda hemiselüloz ve selüloz arasındaki hidrojen bağları kırılarak hemiselüloz çözelti ortamına alınabilirken selüloz çözünmeden kalır. Lignin ile hemiselüloz arasındaki eter ve ester bağları ise alkali yada alkali oksidatif (sodyum hidroksit-hidrojen peroksit, sodyum klorit) yöntemlerle ile parçalanabilmektedir. Bu kapsamda Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de akış özeti verilen ve literatürdeki çalışmalarda farklı biyokütle türlerinin temel bileşenlerine ayrıştırılmasında kullanılan yöntemler modifiye edilip düzenlenerek dizayn edilen, alkali ve alkali-oksidatif vedelignifikasyon-ekstraksiyon prosedürleri uygulanarak hemiselüloz, selüloz ve lignin izole edilmeye çalışılmıştır (Sun vd., 2004a-b; Lan vd., 2011).

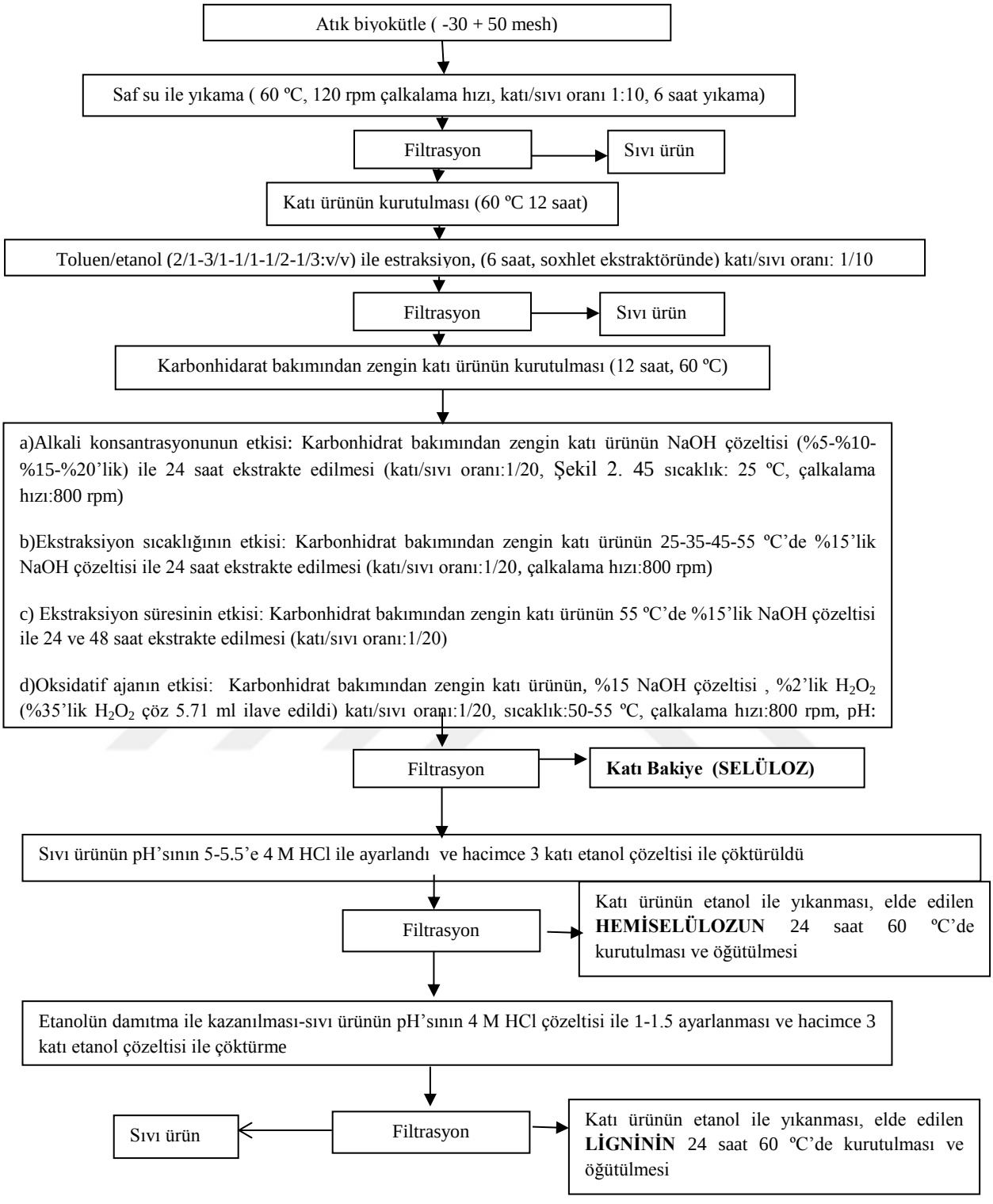
- **Çay posasından yağ ve vaksların uzaklaştırılması:** -30 +50 mesh partikül boyutundaki atık çay posası fraksiyonu saf su kullanılarak yıkandı. Yıkama işlemi katı/sıvı oranı (w/v): 1/10 olacak şekilde, 60 °C ve 120 rpm çalkalama hızında su banyosu içerisinde 6 saat süre ile gerçekleştirildi. Su ile yıkama işlemi sonunda süzülerek ayrılan katı bakiye 60 °C'de 12 saat süre ile etüvde kurutuldu. Kurutulan katı bakiyenin bünyesinde bulunan yağ, vaks ve reçinelerin uzaklaştırılması amacı ile katı bakiye, toluen/etanol (v/v: 3/1, 2/1, 1/2, 1/3 olacak şekilde) karışımıyla soxhlet ekstraksiyon cihazında 6 saat boyunca ekstrakte edildi. Ekstraksiyon işlemi sonrası kartuş içerisinde kalan katı bakiye 12 saat süreyle 60 ºC sıcaklıkta etüvde kurutuldu. Ekstraktif maddelerin ekstraksiyon verimi karışım oranına bağlı olarak hesaplandı ve optimum toluen/etanol karışım oranı belirlendi. Temel bileşenlerin ekstraksiyon süreçleri optimum şartlarda yağ ve reçineleri uzaklaştırılan katı bakiye kullanılarak yürütüldü.
- **Temel bileşenlerin ayrıştırılması/ sentez sürecinde kullanılacak hemiselülozun elde edilmesi:** Çalışmanın bu aşaması iki farklı ekstraksiyon metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan her iki metot ve uygulama koşulları Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de detaylı olarak şematize edilmiştir.

Hemiselüloz bazlı filmlerin ışık geçirgenliklerinin yüksek olması, şeffaf olmaları ve halokromik özellik kazandırılacak filmlerde renk skalasının daha net gözlemlenebilmesi için, ekstraksiyon sonucu elde edilen hemiselülozun rengi ve safiyeti istenen filmlerin

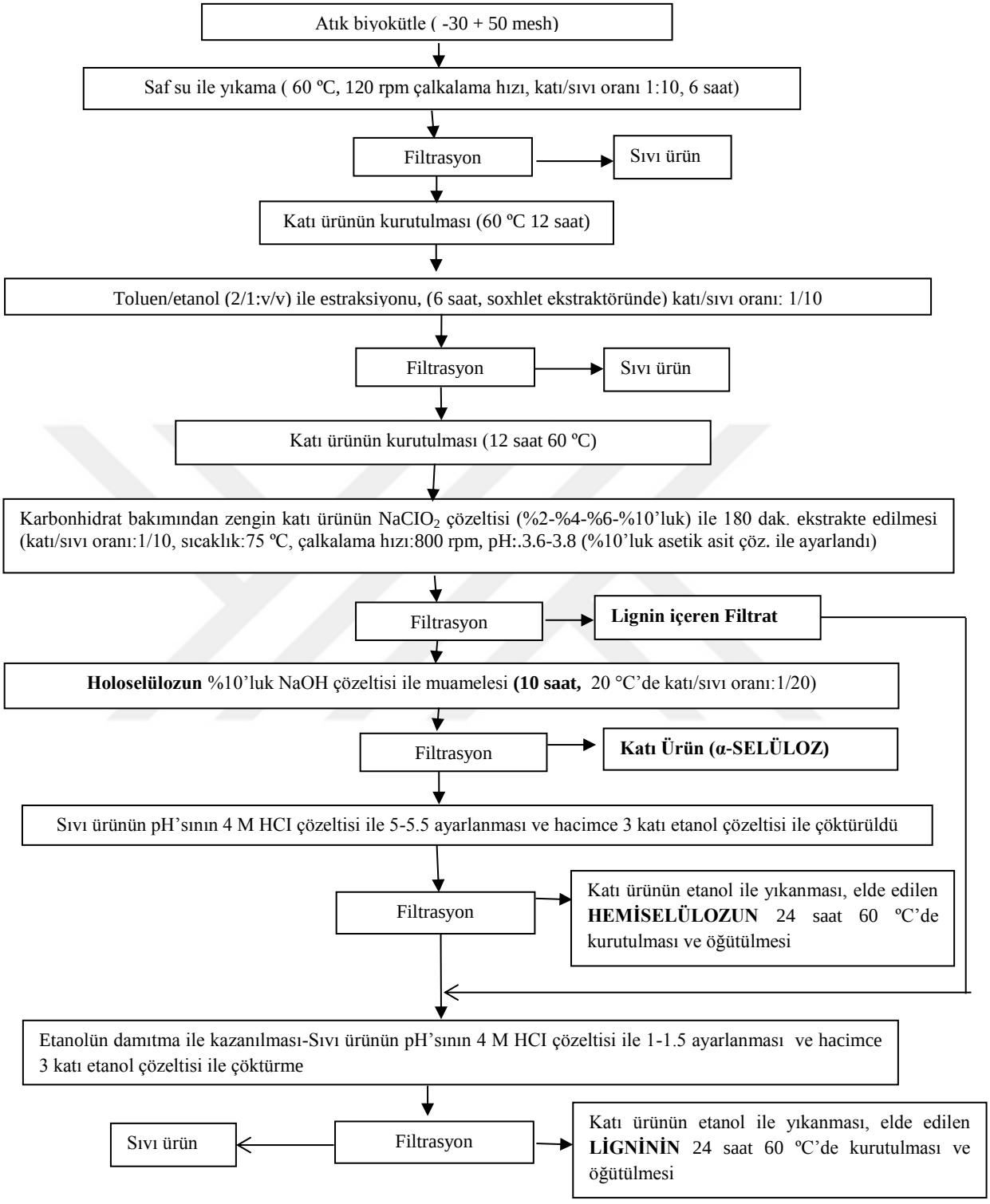
niteliği açısından önemlidir. Her iki ekstraksiyon metodu hemiselüloz veriminin yanı sıra izole edilen hemiselülozun rengi de dikkate alınarak kıyaslandı. Alkali ve alkali oksidatif prosesler (Metod 1) ile istenilen hemiselüloz safiyetine/rengine ulaşılamadığından delignifikasyon prosesi (Metod 2) ile çalışmalar sürdürüldü.

- **Temel bileşenlerin karakterizasyonu:** İzole edilen selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapısal analizleri her adımda öncelikle FTIR analizi ile gerçekleştirildi. Analizler ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi kullanılarak, çay posasının analizinde uygulanan deneysel prosedür dikkate alınarak yapıldı.

Temel bileşenlerin yapısını daha ayrıntılı olarak ortaya koyabilmek amacı ile XRD spektroskopisi ve H-NMR spektroskopisinden yararlanıldı. Ayrıca ekstrakte edilerek kazanılan ve sentez sürecinde kullanılan hemiselülozun ısıl davranışı TGA/DTA cihazları kullanılarak ortaya konuldu. İnert gaz olarak azot gazının kullanılacağı analizler, 25-900 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak ısıtma hızında, Schimadzu TA 60-WS marka cihaz kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 3. 2. Metod 1- Çay posasının temel bileşenlerine alkali ve oksidatif proseslerle ayrıştırılma süreçleri



Şekil 3. 3. Metod 2-Çay posasının temel bileşenlerine delignifikasyon prosesi ile ayrıştırılma süreçleri

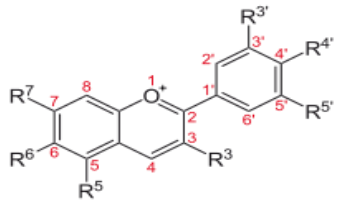
3.2.2. Doğal indikatörün elde edilmesi ve karakterizasyonu

Bazı sebze, meyve ve çiçekler (Tablo 3.1) yapılarında bulunan pH duyarlı pigment (antosiyanin) sayesinde ortam pH'ındaki değişim ile renk değiştirme özelliği gösterdiklerinden doğal indikatörler olarak adlandırılır. Antosiyaninin temel yapı taşı flavilyum iyonudur (Tablo 3.2). Tablo 3.2'de gösterildiği gibi, flavilyum iyonunun 7 farklı yan gurubu vardır. Bu yan guruplar, hidrojen atomu, hidroksil grubu veya metoksi gruplarının kombinasyonundan oluşmaktadır. Yan grupların en sık doğada bulunan kombinasyonları ve yapıları Tablo 3.2'de özetlenmiştir.

Tablo 3. 1. Doğal indikatör özelliği gösteren sebze,-meyve ve çiçekler (Flinn Scientific, 2015).

Sebze ve Meyveler			**Çiçekler**	
Kırmızı pancar	Kızılcık	Kırmızıturp	Menekşeler	Gündüzsefası
Kırmızı elma kabuğu	Kırmızı üzüm	Ravent kabuğu	Kırmızı ve pembe gül	Ortanca
Yaban mersini	Kırmızı soğan	Çilek	Gelincik	Gülhatmi
Mor lahana	Şeftali	Şalgam kabuğu	Petunya	Ebegümeci
Kiraz	Erik	Domates kabuğu	Şakayık	Sardunya

Tablo 3. 2. Flavilyum iyonu, Antosiyanidin temel yapı taşı (Rein, 2005)

Temel yapı	**Anthosiyanidin**	**R_3'**	**R_4'**	**R_5'**	**R_3**	**R_5**	**R_6**	**R_7**
	Cyanidin	−OH	−OH	−H	−OH	−OH	–	−OH
	Delphinidin	−OH	−OH	−OH	−OH	−OH	−H	−H
	Pelargonidin	−H	−OH	−H	−OH	−OH	−H	−OH
	Malvidin	−OCH3	−OH	−OCH3	−OH	−OH	−H	−OH
	Peonidin	−OCH3	−OH	−H	−OH	−OH	−H	−OH
	Petunidin	−OH	−OH	−OCH3	−OH	−OH	−H	−OH

Gerçekleştirilen çalışmada sentezlenen polimerik malzemeye pH duyarlılığı özelliği katabilmek amacı ile mor lahanadan ekstraksiyon ile kazanılan renk pigmentlerinden faydalanıldı. Bunun için mor lahananın bir belendır vasıtasıyla boyutu küçültüldü, katı/sıvı oranı: 1/10 olacak şekilde, saf su ile 80 °C'de, 1 saat, 120 rpm çalkalama hızında çalkalamalı su banyosu kullanılarak renk pigmenti ekstrakte edildi. Ekstraksiyon işlemi sonrası katı bakiye filtrasyon ile ayrıldı. Doğal renk pigmenti içeren ekstrakt çalışma boyunca kullanılmak üzere bir cam saklama kabı içerisinde buz dolabında muhafaza edildi.

Doğal indikatör çözeltisinin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi FTIR analizi ile gerçekleştirildi. Analiz ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi kullanılarak yapıldı.

3.2.3. Polimerik jel filmin sentezlenmesi

Hemiselüloz esaslı polimerik jel filmler, lignoselülozik yapılı atık çay posasından elde edilen hemiselülozun serbest radikalik polimerizasyon mekanizmasına göre çözelti ortamında sentezlendi. Çözelti dökme metoduna göre jel filmin üretimi gerçekleştirildi.

Polimerik filme çevresel uyarıcılara cevap verebilme özelliği katabilmek amacı ile polimerik yapıya sıcaklık duyarlı AAm (akrilamid) ve NIPAAm(N-N izopropil akrilamid) komonomerleri ve pH duyarlı renk pigmenti içeren mor lahana ekstraktı ilave edildi. Polimerik filmlerin fiziksel dayanımını arttırmak amacı ile kitin, kitosan, montmorillant ve bentonit katkı maddelerinin etkisi incelendi. Jel filme antimikrobiyal özellik katmak için ise nane, biberiye, kekik, karanfil, ısırgan, lavanta, çam terebenti, sarımsak ve ardıç bitkisel uçucu yağları kullanıldı. Polimerik filmin şişme kapasitesini düşürmek, çözünmesini önlemek, ağ yapılı polimerik matris oluşturmak için polietilenglikol dimetaklirat (EGDM), N-N methylene bisacrylamide (BİS), 2-hydroxyethyl methacrylate ve glutaraldehid çapraz bağlayıcıları kullanıldı. Çalışmada jel filmlerin yapısı üzerine çapraz bağlayıcı oranı, komonomer türü ve oranı, katkı maddesi türü ve oranı, antimikrobiyal uçucu bitkisel yağ türü gibi parametrelerin etkisi incelendi. Tablo 3.3'de özetlenen polimerizasyon parametreleri ve parametre oranları değiştirilerek çalışmanın hedefleri doğrultusunda polimerizasyon şartları optimize edilmeye çalışıldı.

Tablo 3. 3. İncelenen polimerizasyon parametreleri ve aralıkları

Polimerizasyon parametreleri	Tür	Aralık Oranları
Komonomer türü ve oranı	NIPAAm(N-N izopropil akrilamid), AAm (akrilmid)	KM/HC(w/w):0/3-3/0
Çapraz bağlayıcı türü ve oranı	Polietilenglikol dimetaklirat (EGDM) N-N methylene bisacrylamide (BİS) 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) Glutaraldehid	ÇB/HC (w%): 0-5
Başlatıcı türü ve oranı	Potasyum persülfat (PPS) Amonyum persülfat (APS)	BŞ/HC (w%): 0-4
Doğal pH indikatör oranı	Mor lahana	İ/HC (v/w ml/g): 0-10
Katkı maddesinin cinsi ve oranı	Kitin Kitosan Montmorillant Bentonit	KM/HC(w/w):0/1-0.5/1
Doğal antimikrobiyel madde (bitkisel uçucu yağ) türü	Nane, Biberiye, Kekik, Karanfil, Isırgan, Lavanta, Çam terebenti, Sarımsak, Ardıç	AM/HC(v/w ml/g): 0/1-1/1
İ: İndikatör, KM: Komonomer**, HC:** Hemiselüloz**, ÇB:** Çapraz bağlayıcı**, BŞ:** Başlatıcı**,** **AM:** Antimikrobiyal bitkisel uçucu yağ		

Hemiselüloz jel filmini hazırlamak için elde edilen hemiselülozun, %10'luk NaOH çözeltisi içerisinde katı sıvı oranı 1/10 (w/v) olacak şekilde, 55-60 °C'de 120 dk. süre ile 800 rpm karıştırma hızında tam olarak çözünmesi sağlandı. Tam çözünme sağlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğutulan çözeltiye, 800 rpm karıştırma eşliğinde Tablo 3.3'de ifade edilen oranda sırası ile KM/HC(w/w):0/3-3/0 aralığında olacak şekilde komonomer (AAm yada NIPAAm) ve ÇB/HC (w%): 0-5 aralığında olacak şekilde çapraz bağlayıcı (BIS, EGDM, GA yada HEMA) ilave edildi. Tam karışma sağlandıktan sonra yapıya KM/HC(w/w):0-0.5 karışım oranı dikkate alınarak hesaplanan miktarda %2'lik asetik asit çözeltisinde çözünerek hazırlanmış katkı maddesi (kitosan, kitin, montmorillant yada bentonit) ilave edildi. BŞ/HC oranı (w%):0-4.0 aralığında olacak şekilde hesaplanan miktarda redoks başlatıcısı (APS yada PPS) eklendi ve son olarak Dİ/HC oranı (v/w ml/g):0-1.0 aralığında olacak şekilde bitkisel uçucu yağ esansları (nane, biberiye, kekik vb) ilave edilip karışım jelleşme süreci başlamadan hızlıca petri kaplarına döküldü. Film üretiminde ön denemelerde hızlandırıcının etkisi de denendi, ancak esas çalışmalar hızlandırıcı kullanılmadan sürdürüldü. Dökümü gerçekleştirilen jel filmlerin 60 °C'de 24 saat etüvde tam olarak kuruması sağlandı. Jelleşme sürecini tamamlanan jel filmler, saf su ile yıkanarak yapısıda reaksiyona katılmayan bileşenler/safsızlıklar tamamen uzaklaştırıldı. Yıkama işlemi sonrası polimerik filmler yine aynı şartlarda tekrar kurutuldu. Üretilen polimerik filmlerin kalınlığını belirli bir aralıkta tutmak yani standart kalınlıkta film üretimi gerçekleştirmek için 90x15'lik standar petri kapları kullanıldı. Ve ön denemelerde elde edilen jel film kalınlık ölçümleri dikkate alınarak, hesaplanan miktarlarda polimerik reaktifler kullanılarak polimerik jel film sentezi sürdürüldü.

3.3. Polimerik jel filmin karakterizasyonu

Tez kapsamında belirlenen amaç ve hedeflere uygun jel film üretmek için bu adımda sentezlenen biyobozunur polimerik filmlerin karakterizasyonu gerçekleştirildi.

3.3.1. Filmin kalınlık tayini

Filmlerin karakterizasyonu için gerçekleştirilecek tüm analiz, ölçüm ve testleri belirli hassasiyette sürdürebilmek ve sunabilmek için sentezlenen jel filmlerin kalınlık tayinleri dijital mikrometre (Digital Caliper) kullanılarak gerçekleştirildi.

3.3.2. Nem içeriği tayini

Polimerik filmlerin nem ölçümleri gravimetrik metotla belirlendi. Bu amaçla Mettler LJ16 marka nem tayin cihazı kullandı. Sentezlenen filmler yıkama ve kurutma işlemi sonrası oda şartlarında denge nem içeriğine ulaşana kadar muhafaza edildi. Denge nem içeriğine ulaşmış olan polimerik jel filmler 50 °C'de kurutuldu ve atmosferik şartlarda sorbe edilen nem miktarları cihazdan okundu.

3.3.3. FTIR analizi

FTIR analizi sentezlenen polimerik jel filmlerin yapısındaki fonksiyonel grupları ve kimyasal bileşimini ortaya koymak amacıyla yaygın olarak kullanılan bir analiz yöntemidir (Torres vd., 2003; Mansur vd., 2004; Syed vd., 2011). Polimerik jel filmlerin analizleri ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirildi.

3.3.4. Denge ve kinetik şişme testi

Sentezlenen polimerik jel filmlerin saf su sorpsiyon ölçümleri ile sıcaklık duyarlılıkları gravimetrik metotla belirlendi. Çalışma, "The Japanese Industrial Standard K8150" metoduna uygun olarak gerçekleştirildi. Bunun için, 500 ml hacimli ağzı kapaklı cam beherlere belli miktarda su konularak, içerisine ilk kütlesi belli olan jel filmler bırakıldı. 25, 35, 45 ve 55 °C'da çalkalamalı inkübatörde ve 24 saat süre ile polimerik jel filmler saf su ile temasta tutuldu. Süre sonunda jel film 30 mesh elek açıklığına sahip bir çay süzgeci kullanılarak süzüldü ve tartıldı (Nagasawa vd., 2004; Syed vd., 2011).

$$Şisme\ oranı = \frac{(Ws - Wd)}{Wd} \tag{3.8}$$

Burada; W_s; Şişme testi sonrası polimerik jel filmin kütlesini (g),

W_d; Kuru polimerik jelin başlangıç kütlesini (g) ifade etmektedir.

3.3.5. Biyobozunurluk testi

Hazırlanan polimerik jel filmlerin biyobozunur karakterde olduğunu ortaya koymak ve biyobozunma hızını polimerizasyon şartlarına bağlı olarak kıyaslamak amacıyla, jel filmlerin toprak florası içerisine gömme testleri yapıldı. Zamana bağlı olarak ağırlık azalması verileri elde edilmeye çalışıldı. Bu amaçla farklı bölgelerden temin edilen toprak

örnekleri homojen hale getirildi ve nem içerikleri tayin edildi. Polimerik film örneklerinin kullanılan toprağa oranı ağırlıkça %1.0-0.5 olacak şekilde testler gerçekleştirildi. Tüm polimerik jel film örnkleri ayrı ayrı plastik kaplar içerisinde aynı derinliğe gömüldü. Deneyler inkübatör içerisinde ve ortam sıcaklığı 30ºC±5ºC olacak şekilde gerçekleştirildi. Biyobozunurluk testleri boyunca toprağın nem içeriği su ilavesi ile doğal değerinde sabit tutulmaya çalışıldı. Belirli periyotlarda jel film örnekleri topraklar içerisinden çıkartılıp su ile yıkandıktan sonra ıslak havlu ile kurutulup tartıldı. Böylelikle ağırlık kayıpları zamana bağlı olarak belirlendi. Bozunma hızları, zamana bağlı ağırlık azalması verilerinin kinetik analizi yapılarak ortaya konulmaya çalışıldı. Coast Redfern metodu kullanılarak gerçekleştirilen kinetik analizde, 20 farklı teorik bozunma model eşitliği dikkate alınarak, biyolojik bozunma sürecini en iyi temsil eden bozunma model eşitlikler belirlendi. Elde edilen model eşitlikler dikkate alınarak bozunma hızları hesaplandı. Hesaplamalara ilişkin kinetik çıkarımlar ve kinetik denklemlerin çözüm metodolojisi Bölüm 4.3.5'de ve örnek hesaplama ise EK-7'de sunulmuştur.

3.3.6. Antimikrobiyal analiz

Doğal antimikrobiyal etkisi olduğu çeşitli çalışmalarda ifade edilen dokuz farklı bitkisel uçucu yağ (nane, biberiye, kekik, karanfil, ısırgan, lavanta, çam terebenti, sarımsak, ardıç) kullanılarak hazırlanan hemiselüloz bazlı jel filmlerin antimikrobiyel etkisi pek çok çalışmada antimikrobiyal etkinliği ortaya koymak için uygulanan agar difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi (Kalkan vd., 2014). Antimikrobiyal analiz için *E coli* stok kültürü kullanıldı.

Yayama metodu ile gerçekleştirilen analizde, mevcut stok kültürlerden, öze ile bakteri kolonileri Nutrient Broth besiyerine inoküle edildi. Duyarlılık testi için inokülüm miktarları, McFarland 0.5 standart değerine ulaşıncaya kadar, 37 °C'de inkübasyona bırakıldı. Yoğunluğu ayarlanmış kültürlerden (106 kob/ml), 0.1 mL alınarak, kültürün steril swab yardımıyla, Nutrient Agar besiyerine ekimleri gerçekleştirildi. Yüzey ekimi yapılmış agar plağı üzerine, nane, biberiye, kekik, lavanta vb. uçucu yağı içeren hemiselüloz bazlı filmlerden kesilen eşit çapa sahip dairesel filmler yerleştirildi. Petriler 37 °C'de 24 saat inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonucunda, filmlerin etrafında oluşan berrak zon çapı ve üremenin inhibe edildiği bölgeleri saptamak için petri kaplarının fotoğrafları çekildi. MATLAB programının R2017 sürümünün görüntü analiz teknikleri kullanılarak jel filmlerin antimikrobiyal etkinlikleri ortaya konuldu.

3.3.7. Morfolojik analiz (SEM)

SEM analizi, ağ yapılı polimerik malzemelerin yüzey morfolojisini ortaya koymak amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Aikawa vd., 1998; Aouada vd., 2005; El Fray vd., 2007; Pourjavadi ve Zohuriaan-Mehr, 2007; Syed vd. 2011). Çalışmada üretilen jel filmlerin SEM analizleri EVO/MA10 model SEM cihaz kullanılarak gerçekleştirildi.

3.3.8. Işık geçirgenlik testi

Sentezlenen jel filmlerin ışık geçirgenliğini belirlemek amacı ile Chebios Marka UV-Vis spektrofotometresi kullanıldı. 200–800 nm dalga boyu aralığında tarama yapılarak jel filmlerin ışık absorpsiyon değerleri okundu. Işık absorpsiyon verileri kullanılarak, jel filmlerin yüzde geçirgenlikleri hesaplandı. Yüzde geçirgenlik değerleri ve film kalınları dikkate alınarak opaklık değerleri ortaya konuldu. Hesaplamaya ilişkin örnek Ek 9'da sunulmuştur.

$$log\frac{I_0}{I} = \varepsilon.b.c = A \tag{3.9}$$

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\varepsilon.b.c} \tag{3.10}$$

$$A = -logT = 2 - log\%T \tag{3.11}$$

Burada;

I_0: Örneğe giren ışık şiddeti
I: Örnek kabını terk eden ışık şiddeti
ε: Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)
A: Absorbans değeri
T: Geçirgenlik
b: Örnek kabının kalınlığı(cm)
c: Konsantrasyon (mol/lt)

$$\frac{Opaklık}{Film\ kalınlığı} = \frac{1-\left(\%\frac{T}{100}\right)}{Film\ kalınlığı(\mu m)} \tag{3.12}$$

3.3.9. Jel filmlerin renk skalasının belirlenmesi

Farklı şartlarda yani farklı katkı madde oranları kullanılarak sentezlenen jel filmlerin universal renk skalalarını belirlemek amacı ile aynı şartlarda fotoğrafları çekildi, MATLAB programı R2017 sürümü yardımı ile görüntü analizi gerçekleştirildi filmlerin RGB (Red Green Blue) değerleri saptandı.

3.3.10. pH duyarlılık testi

Sentezi gerçekleştirilen, pH duyarlı yani halokromik özellik gösteren jel filmlerin, pH ile renk değişimini belirlemek amacı ile pH'sı 1.50-12.50 arasında değişen aralıklarda çözeltiler hazırlandı ve jel filmler bu ortamlara bırakıldı. Bir saat süre ile öngörülen pH aralığında tutulan jel filmler bu ortamlardan alındıktan sonra havlu üzerinde kurutuldu ve fotoğrafları çekildi. pH değişimi ile renk değişim skalaları ortaya konuldu.

3.3.11. Filmlerin nem tutma kapasitesi testi

Bu teste tabi tutulan tüm örnekler 24 saat oda sıcaklığında (yaklaşık 30 °C'de) şartlandırıldı, daha sonra filmlerin ilk tartımları alındı (W_i). Şartlandırılan her örnek, oda sıcaklığında (yaklaşık 30 °C'de) % 100 RH desikatörüne yerleştirildi. Filmlerin ağırlık kazanımları (W_s) belirli zaman periyodunda kaydedildi. Her polimerik jel film için en az iki paralel örnek üzerinden çalışma yürütüldü. Filmlerin nem tutma kapasitesi (NTK) aşağıdaki formülden hesaplandı. Örnek hesaplama Ek 10'da sunuldu.

$$Nem\ tutma\ kapasitesi(\%) = \frac{W_s - W_i}{W_i} x100 \qquad (3.13)$$

3.3.12. Filmlerin su buharı geçirgenliği testi

Filmlerin su buharı geçirgenliklerinin belirlenmesi, özellikle filmlerin gıda ambalajı olarak kullanılması yönüyle önemlidir. Hazırlanan filmlerin su buharı geçirgenliği testi, literatürde verilen çalışmlarda (Kayserilioğlu vd., 2003; Erdemir, 2015; Costa vd., 2015; Casariego vd., 2009) şekilde gerçekleştirildi. Su buharı geçirgenlik testi içi silika jel ile tamamen doldurulmuş cam tüpler içerisinde yürütüldü. 2 cm çapında kesilen hemiselüloz bazlı jel filmler, tüplerin üzerine bant yardımı ile sabitlendi. Bu şekilde hazırlanan cam

tüpler, bağıl nemi %100 civarında tutmak için içinde saf su bulunan kapalı desikatörlere yerleştirildi. Tüplerin ağırlık değişimleri 24 saat süre ile izlendi. Polimerik filmlerin su buharı geçirgenlik değeri, tüplerin ölçülen son ağırlığı ile analiz başlangıcındaki tüp ağırlığı arasındaki farka bağlı olarak çizilen doğruların eğim değerleri kullanılarak belirlendi. Deneyler, farklı kalınlık değerlerine sahip filmler ile gerçekleştirildiğinden filmlerin su buharı geçirgenliği (SBG) aşağıdaki gibi hesaplandı ve film kalınlığının geçirgenlik üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak için film kalınlığı dikkate alınarak değer normalize edildi. Su buharı transfer oranı ve film kalınlığına göre normalize edilmiş su buharı geçirgenliği (NSBG) değerleri, eşitlik 3.14, eşitlik 3.15 ve eşitlik 3.16 dikkate alınarak hesaplandı. EK-11'de Fick yasasından yola çıkılarak aşağıdaki eşitliklerin nasıl elde edildiği ve eşitliklerin çıkarımında kullanılan temel varsayımların neler olduğu detaylı olarak verilmiştir.

$$SBG(\frac{g}{\text{gün}.m^2}) = \frac{Eğim\left(\frac{g}{s}\right)x24(\frac{s}{\text{gün}})}{film\ alanı\ (m^2)} \tag{3.14}$$

$$Normalize\ edilmiş\ su\ buharı\ geçirgenkiği = \frac{SBG(\frac{g}{\text{gün}.m^2})}{film\ kalınlığı\ (m)} \tag{3.15}$$

$$SBG\ \left(\frac{g}{m.Pa.s}\right) = \frac{SBG\left(\frac{g}{s.m^2}\right)x film\ kalınlığı(m)}{30°C'deki\ su\ buharının\ basıncı\ (Pa)} \tag{3.16}$$

3.3.13. Termal analiz

Polimerik malzemelerin termal özellikleri erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Termal analiz, jel filmlerin/hidrojellerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Yang vd., 2011; Egues vd., 2013; Peng vd., 2014). Polimerik jel filmlerin termal analizleri DSC analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Analizler 20 °C/dak. ısıtma hızında ve azot atmosferinde, 25-300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi.

3.3.14. Film çözünürlüğünün belirlenmesi

Üretilen filmler 15 mm çapında kesildi ve 50 ± 5 °C'lik bir sıcaklıkta 24 saat süreyle kurutularak tartıldı (W_i). Tartılan film örnekleri sıcaklığı 25±2 °C olan 20 ml damıtılmış suda 24 saat bekletildi. Daha sonra, filmler su ortamından çıkarıldı, 50±5 °C'lik bir sıcaklıkta ve 48 saat süreyle kurutularak filmlerin son ağırlıkları belirlendi (W_f). Filmlerin

% çözünürlük değerleri, filmlerin ilk ve son tartımları arasındaki farktan aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Çözünürlük } (\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} x100 \qquad (3.17)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Çay Posasının Temini ve Karakterizasyonu

Tez kapsamında kullanılmak üzere çıkarılan yasal izin belgesi ile (EK-1), Elazığ il sınırları içindeki yerel işletmelerden toplanan ve tez kapsamında yapılacak çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan çay posasına ait görseller Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında temin edilen atık çay posası kurutma, öğütme veelek analizi sonucunda fraksiyonlarına ayrılmış ve100 mesh elek altı fraksiyonu kısa (proximate) analiz, elementel analiz, kimyasal analiz, FTIR, SEM, BET ve Termal analizler metotları (TGA) ile karakterize edilmeye çalışılmıştır.

Çay Posasının, uçucu madde, nem, kül, sabit karbon içeriğini ifade eden proximate (kısa) analiz sonuçları Tablo 4.1'de; elementel içeriği ise (C, H, O, S, N) Tablo 4.2'de özetlenmiştir. Analitik metotlarla tespit edilen çay posasının hemiselüloz, selüloz, lignin, ekstraktif madde içeriğini ifade eden kimyasal (bileşen) analiz sonuçları Tablo 4.3'de ve BET analiz sonucu tespit edilen morfolojik özellikleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Analiz sonuçları, literatürde çay bitkisi ile yapılmış çalışmaların sonuçları ile karşılaştırmalı olarak ilgili tablolarda sunulmuştur.



Şekil 4. 1. Çalışmada kullanılan çay posasına ait görseller (a)Temin edilen ÇP (b) Kurutulmuş ÇP (c)Fraksiyonlanmış ÇP

Tablo 4. 1. Çay posasının proximate analizi (% ağırlıkça)

Kısa Analiz	%	Literatür	Referans
Uçucu Madde	73.65	66.3	Tiftik, 2006
Kül	3.42	4.13 1.50 4.40 4.40	Esen, 2016 Demirbaş, 2004 Yağmur vd., 2008 Tiftik, 2006
Nem	3.70	4.00 2.60 7.26 5.10	Esen, 2016 Tian vd., 2016 Nagaraja vd., 2013 Tiftik, 2006
Sabit C	19.23	28.6	Tiftik, 2006

Tablo 4. 2. Kuru temel üzerinden çay posasının elementel analizi

Elementel Analiz	%	Literatür	Referans
C	48.69	46.40 48.42 46.50	Esen, 2016 Akbulut, 2015 Tiftik, 2006
H	5.906	5.32 5.80 5.80	Esen, 2016 Akbulut, 2015 Tiftik, 2006
N	3.048	4.14 2.39 5.80	Esen, 2016 Akbulut, 2015 Tiftik, 2006
O*	42.086	44.14 43.18 45.70	Esen, 2016 Akbulut, 2015 Tiftik, 2006
S	0.270	- 0.16 0.10	Esen, 2016 Akbulut, 2015 Tiftik, 2006
H/C	0.121	0.112 0.120 0.125	Esen, 2016 Akbulut, 2015 Tiftik, 2006
N/C	0.063	0.089 0.060 0.124	Esen, 2016 Akbulut, 2015 Tiftik, 2006

*: Farktan hesaplandı

Çay posası kütlece % 48.69 C, % 5.906 H, % 42.086 O, % 3.048 N, % 0.27 S içermektedir. Bu veriler dikkate alınarak 1 mol karbon için hidrojen, oksijen, azot ve kükürtün molar oranları hesaplanarak, çay posasının moleküler formülü hesaplanmıştır.

C=48.69/12.011=4.054 $mol\ C$

H=5.906/1.008=5.859 $mol\ H$

O=42.086/15.999=2.631 $mol\ O$

N=3.048/14.007=0.2176 $mol\ N$

N=0.27/32.066=0.0084 mol S

Çay posasının moleküler formülü; $(CH_{\mathbf{1.445}}\ O_{\mathbf{0.}649}N_{\ \mathbf{0.054}}\mathbf{S}_{0.0021})_n$ olarak belirlenmiştir.

Tablo 4. 3. Çay Posasının kimyasal analizi (% ağırlıkça).

Kimyasal Analiz	%	Literatür	Referans
Ekstraktif madde	10.03	6.18 4.60 13.97 7.90	Esen 2016 Çağlar, 2004 Nagaraja vd., 2013 Tiftik, 2006
Hemiselüloz	37.20	35.23 18.90 41.30 36.30	Esen, 2016 Çağlar, 2004 Yağmur, 2008 Tiftik, 2006
Selüloz*	24.93	22.42 17.50 33.20 15.30	Esen, 2016 Yağmur, 2008 Demirbaş, 2004 Tiftik, 2006
Lignin	24.42	32.04 25.68 43.50 36.10	Esen, 2016 Uzun vd., 2010 Demirbaş, 2004 Tiftik, 2006
Kül	3.420	4.13 1.50 4.40 4.40	Esen, 2016 Demirbaş, 2004 Yağmur, 2008 Tiftik, 2006

*:Farktan hesaplandı.

Tablo 4. 4. Çay Posasının morfolojik özellikleri.

Bet yüzey alanı (m^2/g)	1.1976
Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	1.7035
Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)	0.0043
Ortalama por çapı (^oA)	143.69

Biyokütlenin nem içeriğinin, sabit karbon ve uçucu madde oranının, kül/atık oranının, alkali metal içeriğinin, selüloz/lignin ve hemiselüloz/lignin oranının ekstraksiyon ön işlem süreci için etkin parametreler olduğu bilinmektedir. Çay posasının özellikle hemiselüoz olmak üzere holoselüloz (selüloz+hemiselüloz) oranının yüksek, lignin içeriğinin düşük olması, kimyasal analiz sonuçlarının uçucu madde içeriği ile uyumlu olması, yüksek rezervli ve ekonomik bir kullanım alanı bulunmayan çay posasının bu çalışmada hammadde olarak değerlendirmeye uygun bir kaynak olduğunu göstermektedir.

Çay posasının kimyasal analiz sonuçları selülozik yapının ağırlıklı olduğunu göstermektedir. ÇP'sına ait kimyasal, elementel ve kısa analiz sonuçları literatürde (Tablo 4.1-4.3) mevcut lignoselülozik yapıya sahip olduğu bilinen diğer biyokütle örnekleri ile karşılaştırıldığında, karakteristik olarak benzer özellikler taşıdığı görülmektedir. Ayrıca çay atıklarının literatürde mevcut çalışmalarda kuru temel üzerinden % 15-33 selüloz, % 19-44 hemiselüloz, % 25-43 arasında değişen oranlarda lignin içerdiği görülmektedir

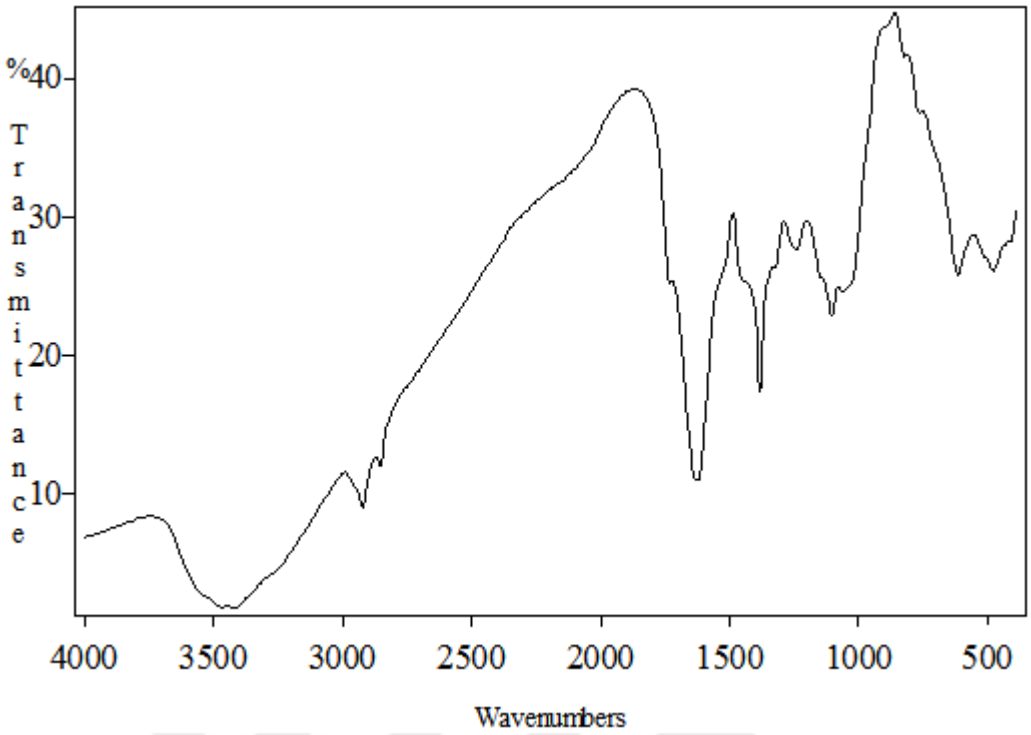
(Tablo 4.3). Çay posasının kimyasal analiz sonuçları literatürde sunulan analiz sonuçlar aralığında olmakla birlikte, analiz sonuçları arasındaki küçük farkların olması, çayın türü, yetiştiği iklim şartları, toprağın yapısı, çay bitkisinin atık niteliği (tarla atığı, demleme atığı) gibi faktörlereden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Çay posasının FTIR spektrumu Şekil 4.2'de, SEM görüntüsü ise Şekil 4.3'de verilmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde, çay posasının lignoselülozik yapıya sahip diğer biyokütle kaynakları ile benzer pikler içerdiği göze çarpmaktadır (Sharma vd. 2002, Sharma vd. 2004).

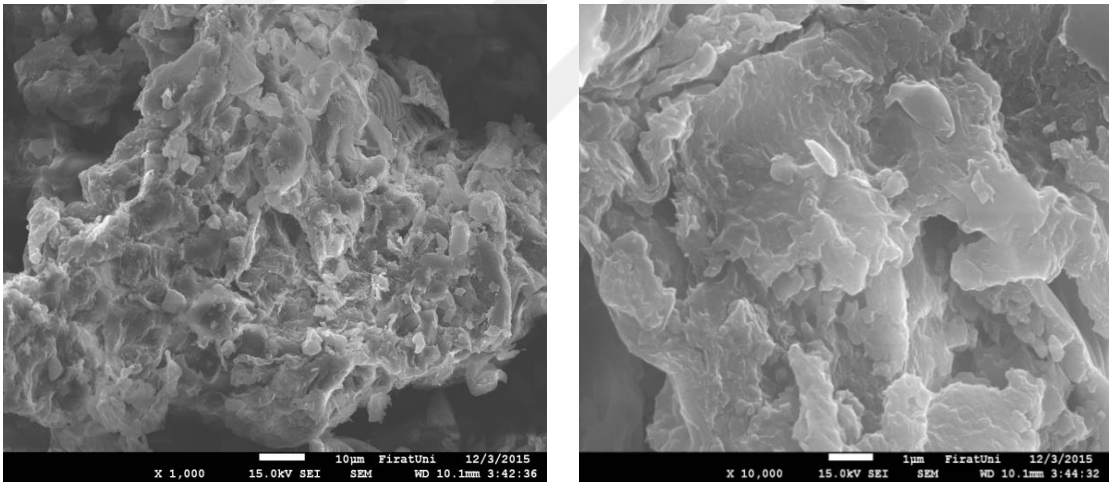
Çay posasının FTIR spektrumunda genel olarak aşağıda ifade edilen pikler saptanmıştır.

3425 cm^{-1}'deki pik fenollerin –OH gruplarını ve alkollerin varlığını göstermektedir. Bu pik çay posasının yapısında bulunduğu bilinen selüloz ve lignin moleküllerindeki –OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 2930-2862 cm^{-1}'deki pik alifatik -CH_3, =CH_2 gruplarının asimetrik C-H gerilmesini, 1731 cm^{-1} hemiselülozun C=O gerilme titreşimine işaret etmektedir. 1628 cm^{-1} ligninin karbonil gruplarının C=O bağının gerilme titreşimini ve 1517 cm^{-1} ligninin aromatik halka yapısındaki etilenin (-C=C-) gerilme titreşimini temsil etmektedir. 1446 cm^{-1} aromatik (-CH_3) grubu C-H deformasyon titreşimi ifade etmekte, ligninin alifatik kısımlarından kaynaklanmaktadır. Yapıda görülen diğer pikler 1382 cm^{-1}: metil ve fenil alkollerin alifatik C-H eğilme titreşimini; 1267 cm^{-1}: lignin ve ksilanın halka yapısındaki C-O gerilme titreşimini; 1033 cm^{-1}: selüloz ve hemiselülozun C-OH gerilme titreşimini temsil etmektedir. 875 cm^{-1} piki ise düzlem dışı aromatik C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Çay posasının FTIR spektrumu ile ortaya konulan ve irdelenen pikler, Li vd., (2004), Shi ve Li (2012), She v., 2009 ve Büyükdere (2011) tarafından yapılan çalışmalarda farklı biyokütle türleri için elde edilen ve sunulan spektrumlar ile uyum içerisindedir.



Şekil 4. 2. Çay Posasının FTIR spektrumu.



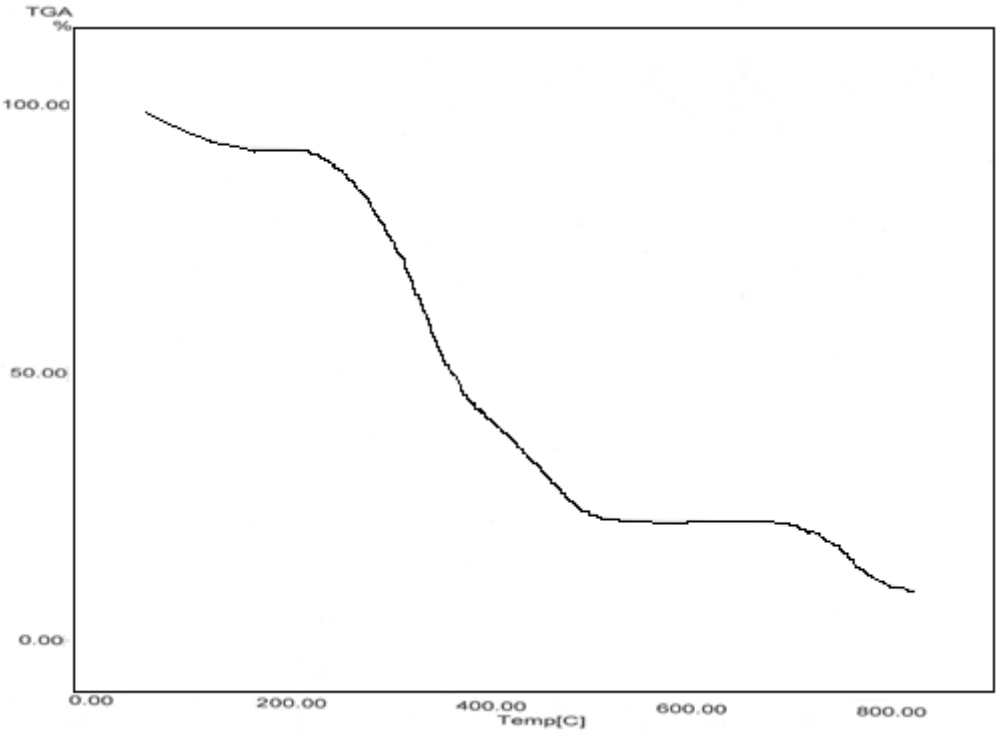
(x1.000) (x 10.000)

Şekil 4. 3. Çay Posasının SEM görüntüleri.

Şekil 4.4'de verilen çay posasının TGA termogramı incelendiğinde, eğimleri birbirinden farklı üç ağırlık kaybı bölgesinin varlığı göze çarpmaktadır. İlk ağırlık azalması bölgesi çay posasındaki nemin uzaklaştığı bölgedir. Biyokütlenin cinsi ve partikül boyutuna bağlı olarak değişen nemin uzaklaştığı sıcaklık aralığı, çay posası için yaklaşık olarak 50-105 ºC olarak saptanmıştır. İlk ağırlık kaybının gözlemlendiği bölgeden sonra, diğer biyokütle türlerinin termogramlarına benzer olarak neredeyse hiç ağırlık kaybının

olmadığı, 230 ºC'ye kadar süren, yataya yakın bir plato gözlemlenmiştir. Platoyu takiben esas olarak hemiselüloz ve selülozun bozunmasını temsil eden hızlı bir ağırlık kaybı bölgesi gözlenmektedir. Hemiselüloz ve selülozun bozunma basamağı olan ikinci bozunma basamağının başlama ve bitiş sıcaklıkları yaklaşık olarak sırasıyla 230 ve 350 ºC olarak tespit edilmiştir. Termogramda hızlı ağırlık kaybı bölgesin ardından, ağırlık kaybının daha yavaş olduğu ve ligninin bozunmasını temsil eden üçüncü ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir. Çay posası için üçüncü ağırlık kaybı bölgesinin yaklaşık olarak 350-500 ºC aralığında gerçekleştiği görülmektedir.

Yapılan literatür araştırmasında hemiselülozun yaklaşık 220-315 °C'da, selülozun 315-400 °C'de ve ligninin de 280-900 °C'de bozunduğu ifade edilmektedir (Yaman, 2004; Demirbaş, 2004; Egüés, 2013; Yang vd., 2007). Çay posasının lignoselülozik bir yapıya sahip olması itibari ile 200 °C'den sonra hızlı bir ağırlık kaybının gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. Termogram ve literatür çalışmalarından düşük sıcaklıktaki ağırlık kaybının hemiselüloza, yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kaybının ise selüloz ve lignine ait termal bozunmadan kaynaklandığı ifade etmek mümkündür.



Şekil 4. 4. Çay Posasının TGA termogramları (Azot akış hızı:10 ml/dak; Isıtma hızı:10 ºC/dak.; Sıcaklık aralığı:25-900 ºC)

Çay posasının termal bozunmasının yaklaşık 600 °C'ye kadar devam ettiği, bu sıcaklıktan sonra termal bozunmanın tamamlandığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta çay posasının yaklaşık olarak % 20 oranında bozunmadan kaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç çalışmada kullanılan çay posasının proximate ile uygunluk göstermektedir (Tablo 4.1 ve 4.3). Yaklaşık 600 °C civarında çay posasının yapısındaki organik bileşenlerin neredeyse tamamının uzaklaştığı görülmektedir.

4.2. Polimerizasyon Öncesi Hazırlık ve Polimerik Jel Filmin Üretimi

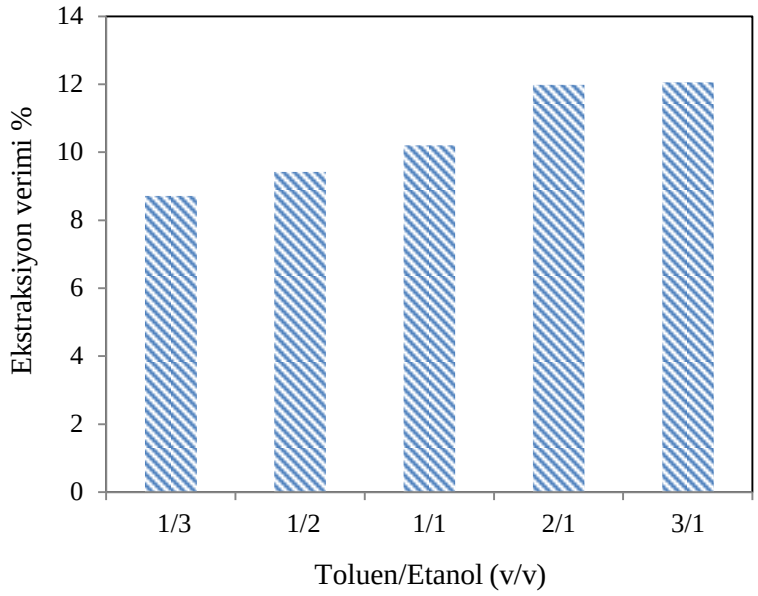
4.2.1. Temel bileşenlerin ekstraksiyonu ve karakterizasyonu

Temel bileşenlerin ayrıştırılması ve hemiselülozun kazanılması için literatürdeki metotlar modifiye edilerek dizayn edilen iki farklı ekstraksiyon metodu (Metod 1:Alkali ve oksidatif,prosesleri, Metod 2: Delignifikasyon prosesi) kullanıldı. Her iki ektraksiyon metodunda da ilk adım olarak, çay posasından ekstrakte edilebilen maddelerin toluen-etanol karışımı kullanılarak uzaklaştırılması sağlandı.

Yürütülen çalışmada çay posasından ekstraktif maddelerin ekstraksiyonu sürecinde, kullanılan çözücülerin karışım oranının etkisi incelendi. Saf su ile ön ekstraksiyonu gerçekleştirilen ve kurutulan çay posası farklı oranlarda toluen-etanol (toluen/etanol v/v:1/3, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1) içeren çözücüyle soxhlet ektraktöründe 6 saat boyunca ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. En az iki paralel örneğin sonucu olarak elde edilen ekstraksiyon verimlerinin ortalaması alınarak elde edilen değerler, kullanılan çözücülerin karışım oranlarına karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.5).

Çözelti karışımındaki toluen oranı arttıkça ekstraktiflerin ekstraksiyon veriminin arttığı gözlendi. Diğer taraftan elde edilen ekstraktif madde yüzdelerinin hammaddenin karakterizasyonu sürecinde elde edilen kimyasal analiz sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görüldü. Maksimum ekstraksiyon verimi toluen/etanol oranın (v/v):3/1 olduğu çözücü karışımı ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda % 12.06 olarak elde edildi

Karışım oranı (tolen/etanol, v/v) 3/1 ve 2/1 olan çözücü karışımı ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde ektraktiflerin verimleri arasında sayısal olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Bu sebple, çözücü tüketimini azaltmak için çalışmanın geri kalan kısmında toluen/etanol oranı 2/1 olan çözücü karışımı kullanılmıştır.



Şekil 4. 5. Çay Posasının ekstraktif madde ekstraksiyonu üzerine toluen/etanol (v/v) oranının etkisi.

Çay posasının yaklaşık olarak % 25 selüloz, % 37 hemiselüloz ve % 24 oranında lignin içerdiği belirlenmiştir (Tablo 4.3). Çay posasındaki temel yapı taşlarının kullanılabilir hale getirilebilmesi için, ligniselülozik yapının parçalanması ve bu yapıyı oluşturan temel bileşenlerin izole edilmesi gerekmektedir.

Kimyasal ön işlem süreçleri içerisinde yer alan alkali ön işlem sürecinde, lignoselülozik yapılı biyokütlenin alkali çözelti ile muamelesi sırasında şişmeye bağlı olarak, iç yüzey alanında artış sağlandığı, bu hacim artışıyla lignin ve karbonhidratlar arasındaki güçlü bağların parçalandığı, ligninin yapısının bozunduğu ve makro moleküler yapının polimerizasyon derecesinin düştüğü ve kristalliğin azaldığı bilinmektedir (Behera vd., 2014; Chiaramonti vd., 2012). Alkali ön işlem uygulamasında lignin içeriği sınırlayıcı bir faktör olduğundan, yapılan çalışmalarda % 26'nın üstünde lignin içeriğine sahip biyokütle örnekleri için alkali ön işlemin uygun bir metod olmadığı ifade edilmektedir (Hasyierah vd.,2008; Torre vd., 2008). Çay posasının lignin içeriğinin (% 24.42) alkali ekstraksiyon sürecinin uygulama aralığı içerisinde olduğu, anacak sınır değere yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle çalışmada alkali ekstarksiyona ek olarak oksidatif ajan etkisinin de ortaya konulması gerektiği dikkate alınarak alkali-oksidatif ekstarksiyon süreci de irdelenmeye çalışılmıştır. Alkali ve alkali-oksidatif ekstraksiyon süreçlerinde incelenen parametreleri ve elde edilen hemiselüloz ekstraksiyon verimleri Tablo 4.5'de verilmiştir. Tablodaki veriler en az iki paralel çalışmanın ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Her alkali ön işlem öncesinde reçine vaks, tanen vs.'den arındırılan katı bakiye sıcak su ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Literatürde ekonomik olduğu belirtilen sıcak su proseslerinin çay posası için uygun bir metod olmadığını deneysel olarak da doğrulamak amacıyla sıcak su prosesi de denenmiştir. Katı bakiyenin sıcak su ile ekstrakte edilebilen hemiselüloz miktarı % 0.95 olarak belirlenmiştir. Bu değer çay posasının içerdiği toplam hemiselülozun yaklaşık % 2'lik kısmına tekabül etmektedir. Sıcak su ekstraksiyonu sonucu izole edilebilen hemiselüloz veriminin literatürde farklı biyokütle kaynakları için uygulanan sıcak su ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraksiyon verimlerinden oldukça düşük olması, atığın demleme atığı olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4. 5. Hemiselülozun kazanımına yönelik gerçekleştirilen ekstraksiyon süreçlerinde elde edilen hemiselüloz verimleri

İşlem Kodu	Optimize edilen işlem basamağı	Değişken	Hemiselüloz* verimi (% w)	Hemiselüloz** verimi (% w)
1	Su ekstraksiyonu	-	0.95	2.55
Metod 1	**Değişken: NaOH konsantrasyonu (Ağırlıkça ,%); 5,10,15,20** 25 °C, 24 saat, katı/sıvı oranı:1/20, 800 rpm.	5	19.79	53.20
		10	24.72	66.45
		15	30.79	82.77
		20	31.94	85.86
	Değişken: Sıcaklık (K); 298,308,318,328 % 15 NaOH, 24 saat, katı/sıvı oranı:1/20, 800 rpm.	298	30.79	82.77
		308	32.02	86.08
		318	35.07	94.27
		328	35.80	96.24
	Değişken: Süre (saat); 24,48 % 15 NaOH, 328 K, katı/sıvı oranı:1/20, 800 rpm.	24	35.07	94.27
		48	24.45	65.73
	Değişken: H_2O_2 konsantrasyonu (Ağırlıkça, %) : 3 % 15 NaOH çözeltisi , % 3'lik H_2O_2 (% 35'lik H_2O_2 çöz. 5.71 ml ilave edildi) katı/sıvı oranı:1/20, 55 ºC, 800 rpm, pH:11.5, 6 saat.)	3	35.34	95.00
Metod 2	**Değişken: $NaClO_2$ konsantrasyonu (Ağırlıkça, %); 2,4,6,10** (Katı/sıvı oranı:1/10, 75 ºC, 800 rpm, pH.3.6:3.8 %10'luk asetik asit çöz ayarlandı, 3 saat.) **Elde edilen Holoselülozun** % 10'luk NaOH çözeltisi ile muamelesi (10 saat, 25 °C'de katı/sıvı oranı:1/20)	2	17.59	47.28
		4	23.20	62.37
		6	31.92	85.81
		10	28.70	77.15
*çay posası baz alınarak hesaplanmıştır. **çay posasının toplam hemiselüloz içeriği baz alınarak hesaplanmıştır.				

Atık çay posasının alkali ekstraksiyonu sırasında, alkali konsantrasyonun ekstraksiyon verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Maksimum

hemiselüloz verimi gravimetrik yöntemle % 31.94 olarak % 20'lik NaOH çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilmiştir. Ancak Tablo 4.5'de sunulan deneysel veriler incelendiğinde % 15 ve % 20'lik NaOH konsantrasyonları ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemleri sonucunda elde edilen hemiselülozun izolasyon verimleri arasında anlamlı bir fark gözlemlenmediğinden süreç maliyetini optimize etmek için, % 15 alkali konsantrasyonu optimum alkali konsantrasyonu olarak belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalar bu konsantrasyondaki alkali çözeltisi ile yapılmıştır. Optimum alkali konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda çay posası bünyesindeki toplam hemiselülozun yaklaşık % 82.77'si kazanılmıştır.

Alkali ekstraksiyon üzerine sıcaklığın etkisini ortaya koymak için ekstraksiyon işlemi, optimum alkali konsantrasyonunda (% 15) dört farklı sıcaklıkta (25, 35, 45, 55 °C), 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık arttıkça, izole edilen hemiselüloz miktarının az miktarda artış gösterdiği gözlenmiştir. Elde edilen verilere göre, maksimum hemiselüloz kazanımın 55 °C'de gerçekleştiği saptamıştır. Bu sıcaklıkta hemiselülozun ekstraksiyon veriminin atık çay posasına göre % 35.80 ve atık çay posasının hemiselüloz içeriğine göre yaklaşık % 96 olduğu belirlenmiştir.

Hemiselülozun ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi, optimum alkali konsantrasyonu ve ekstraksiyon sıcaklığı belirlendikten sonra incelenmiştir. İki farklı ekstraksiyon süresinde (24, 48 saat) 55 °C'de ve % 15 NaOH konsantrasyonunda çalışılma yürütülmüştür. Hemiselüloz veriminin ekstraksiyon süresi uzadıkça oksidatif parçalanmalara bağlı olarak yaklaşık % 10 oranında azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle 24 saatlik ekstraksiyon süresi optimum olarak kabul edilmiştir.

Oksidatif ajanın etkisinin incelendiği deneylerde, optimum alkali konsantrasyonu ve sıcaklıkta 6 saat süre ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Oksidatif ajanın hemiselülozun verimi üzerine önemli bir etkisi olmamakla birlikte, ekstraksiyon süresini azalttığı, elde edilen hemiselülozun renginin alkali ekstraksiyona oranla hidrojen peroksitin ağartıcı etkisinden dolayı nispeten daha açık olmasına yol açtığı belirlenmiştir. Bahçegüll vd., (2012) tarafından gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarına paralel sonuçların elde edildiği gözlenmiştir. . Aynı çalışmada hemiselüloz bazlı filmlerin fiziksel özelliklerinin (renginin vs) ekstraksiyon sürecine ve izole edilen hemiselülozun kristal indeksine vemolekül ağırlığına bağlı olduğu ifade edilmiştir.

Metod 1 ile elde edilen hemiselülozun, bünyesinde kalan ligninden dolayı safiyetinin düşük olduğu, sentezlenen polimerik jel filmlerin bu nedenle koyu renkli olduğu, ışık

geçirgenliğinin düşük olduğu ve pH ile renk değişiminin net olarak gözlemlenemediği deneysel olarak belirlenmiştir. Bu yüzden çay posasından ligninin ilk adımda uzaklaştırılmasını hedef alan ve Materyal Metod bölümünde detaylı olarak anlatılan delignifikasyon prosesi olarak ifade edilen Metod 2'ye göre ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Metod 2'de hemiselülozun ekstraksiyonuna $NaClO_2$ çözelti konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ağırlıkça % 2, 4, 6, 10 oranında $NaClO_2$ içeren çözeltiler kullanılmıştır. 75 °C'de 3 saat süreyle gerçekleştirilen ektsraksiyon işlemi sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.5'de verilmiştir. Tablo 4.5'deki veriler incelendiğinde $NaClO_2$ konsantrasyonunun hemiselüloz izolasyon verimi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu görülmektedir., $NaClO_2$ konsantrasyonunun % 2'den % 6'ya çıkarılması ile hemiselüloz ekstraksiyon veriminin % 17.59'dan % 31.92'ye ulaştığı görülmektedir. Ancak, % 10 $NaClO_2$ içeren çözeltilerle ile gerçekleştirilen deneylerde hemiselüloz veriminde oksidatif parçalanmaya bağlı olarak yaklaşık % 3'lük bir azalma gözlenmiştir. Bu nedenle % 6 $NaClO_2$ içeren çözelti hemiselülozun ekstraksiyonu için en uygun konsantrasyondaki çözelti olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda yapılan ekstraksiyon işlemi sonucunda hemiselülozun ekstraksiyon veriminin çay posasındaki hemiselüloz temeline göre % 85.81 olduğu belirlenmiştir.

Delignifikasyon süreci ile elde edilen hemiselülozun ekstraksiyon verimi, alkali ve oksidatif proseslere oranla nispeten daha düşük olmasına rağmen, ürün safiyetinin daha yüksek ve elde edilen hemiselülozun renginin daha açık olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yürütülen çalışmalar sonucu, reçine, vaks, tanen vs. gibi ekstraktif bileşenlerin etkin bir şekilde uzaklaştırılmasının, temel bileşenlerin ektraksiyon verimi, safiyeti ve ekstraksiyon süreci sonucu elde edilen hemiselülozun rengi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu da deneysel gözlemler sonucu tespit edilmiştir.

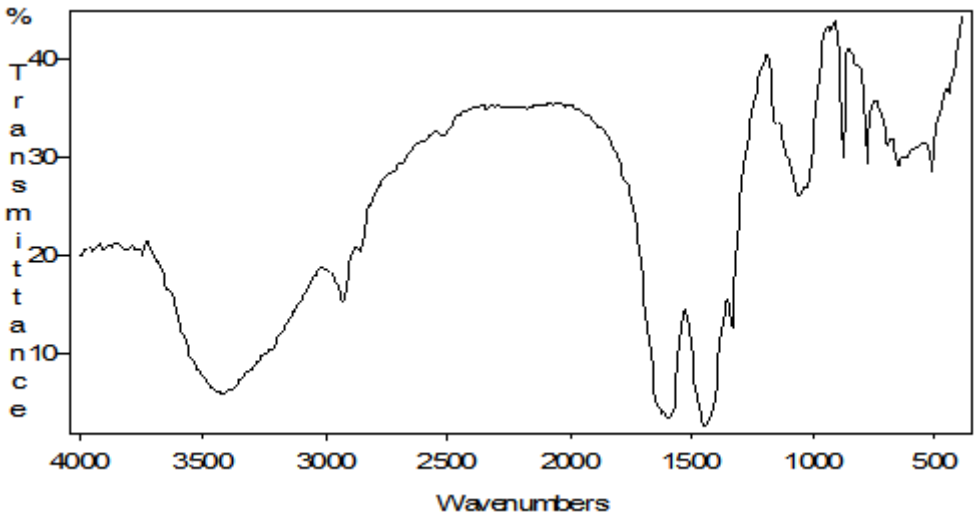
Tablo 4.5'den de görüldüğü üzere ekstraksiyon parametrelerine bağlı olarak hemiselülozun izolasyon veriminin, çay posası temeline göre % 17.59-ile 35.80 arasında değiştiği, çay posasındaki hemiselüloza göre % 47.28 ile 96.24 arasında olduğu görülmektedir. Hemiselülozun ekstraksiyon verimi, literatürde farklı atık biyokütle türlerinin ekstraksiyon verimleri ile kıyasladığında, sonuçlar yakın olmakla birlikte, ekstrakte edilen hemiselüloz miktarının lignoselülozik hammaddenin türüne, yapısına, bileşimine ve ekstraksiyon sürecine oldukça bağlı olması nedeniyle sonuçların daha detaylı karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır.

Ekstraksiyon deneyleri sonucunda elde edilen temel bileşenlerin (lignin, hemiselüloz, α-selüloz) ve ara ürünlerin (su ekstraksiyonu katı bakiyesi, toluen/etanol karışımı ekstraksiyonu katı bakiyesi) fotoğrafları Şekil 4.6'da sunulmuştur.



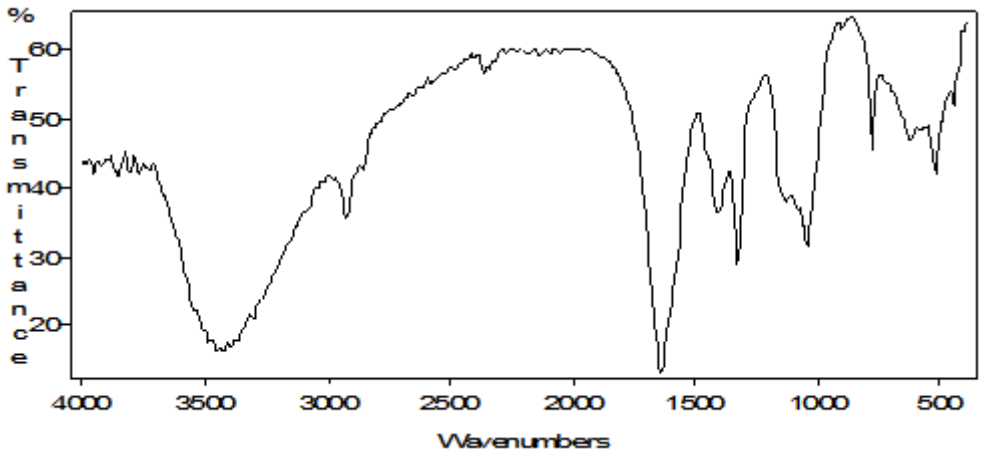
Şekil 4. 6. Çay posasının ektraksiyonu sonucu elde edilen katı ürünler.

Delignifikasyon (Metod 2) prosesi ile elde edilen selüloz, hemiselüloz ve ligninin FTIR, NMR, XRD analizleri yapılarak karakterize edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4.7-4.9'da, NMR spektrumları Şekil 4.10-4.12'da, XRD spektrumları ise Şekil 4.13-4.14'de sunulmuştur.



Şekil 4. 7. Çay posasının estraksiyonu ile elde edilen selülozun FTIR spektrumu.

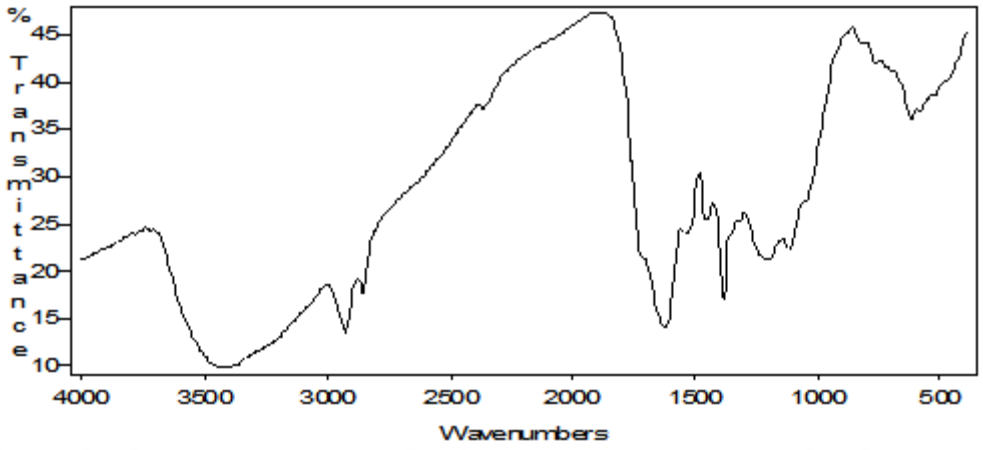
Şekil 4.7'de verilen selülozun FTIR spektrumunda; tepe noktası 3334 cm^{-1} civarında görülen yayvan band O-H gerilmesini ifade etmektedir. Seki vd., (2013) ve Rahman vd., (2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda bu bandın selüloz matriksinde tekrarlayan birimler arasındaki hidrojen bağlarıyla bir arada bulunan O-H gruplarına ait olduğu ifade edilmiştir. 2936 cm^{-1}'de görülen pik ise karakteristik C-H gerilimini ifade etmektedir. $=CH_2$ ve $-CH_3$ titreşimlerinin varlığı 2869 cm^{-1} absorpsiyon bandından anlaşılmaktadır. Bu pik α-selülozun C-H grupları gerilimi olarak yorumlanmıştır (Bulut ve Akşit, 2013). 1628 cm^{-1}'de keskin band C=O fonksiyonel grubuna aittir. 1067 cm^{-1}'deki ise piranoz halkasındaki C-O-C gerilmesini, 900 cm^{-1} ile 1197 cm^{-1} arasında görülen bandlar çeşitli C-O, C-C, C-O-C gerilme ve C-O-H eğilme bantlarını ifade etmektedir. 892 cm^{-1} civarında görülen band ise selüloz molekülündeki β-glikozidik bağların varlığını kanıtlamaktadır. Gözlemlenen bu bandların literatürde ifade edilen selüloz bandlarıyla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir (Sun vd., 1999; Corredor, 2008; Sun ve Hughes, 1998; Mandal ve Chakrabarty, 2011). Spektrumda 1040 cm^{-1} civarında ksilanın varlığını temsil eden bandın görülmemesi selülozik yapının ksilan içermediğini, fakat 1446 cm^{-1} bandının varlığı izole edilen α-selülozun yapısında az da olsa hemiselülozik fraksiyonların kaldığını göstermektedir. Lan vd., (2011), Frey vd., (2006) ve Evkaya (2014) tarafından yapılan çalışmalarda bu iki pikin varlığı konusunda benzer yorumlar yapılmıştır.



Şekil 4. 8. Çay posasının ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselülozun FTIR spektrumu.

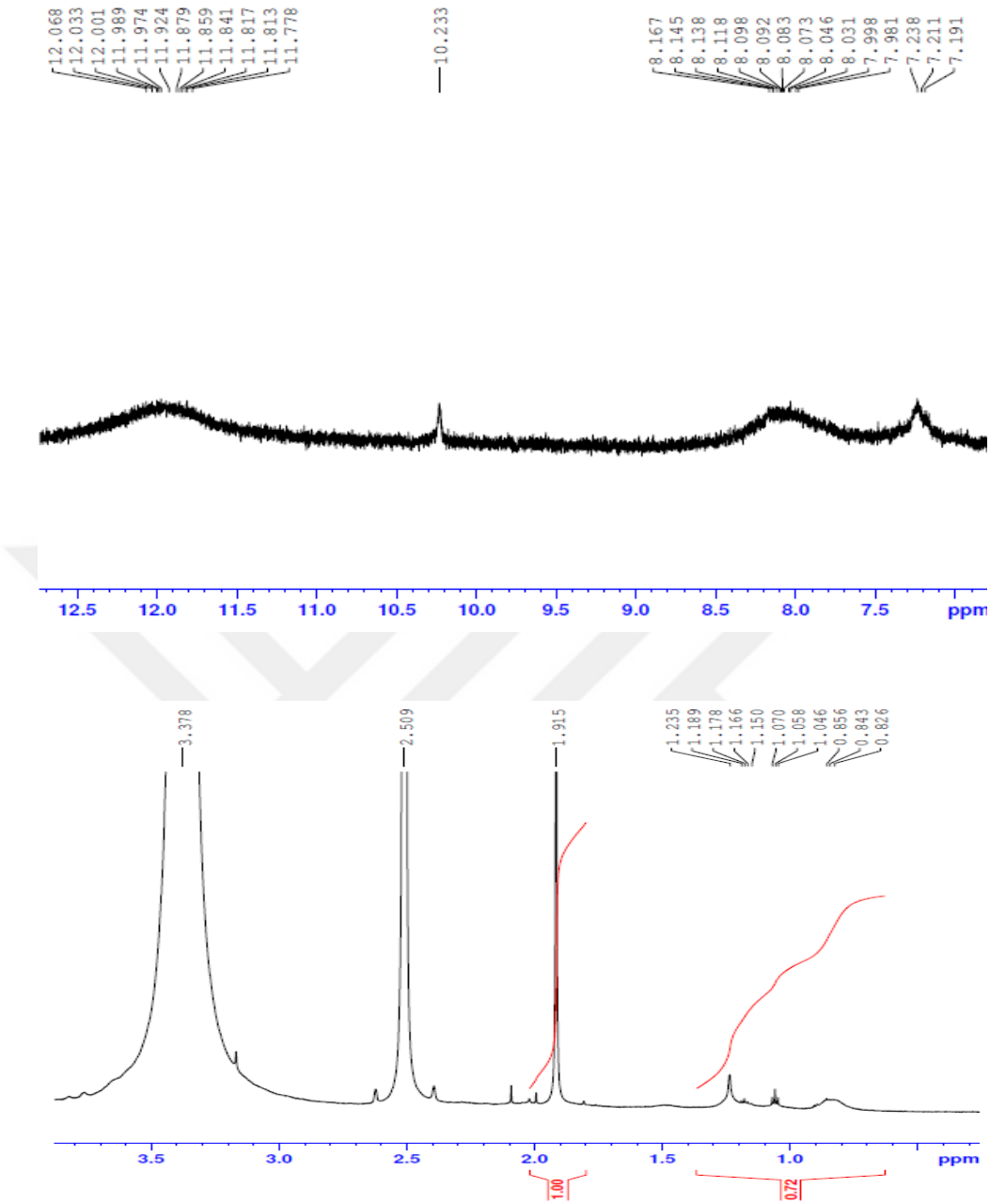
Hemiselülozik kısım için beklenen tipik pikler Şekil 4.8'de açıkça görülmektedir. Spektruma göre; 3434 cm^{-1}'deki geniş bant hidroksil gerilmesini ifade etmektedir ve spektrumun 2849-3000 cm^{-1} bölgesindeki pikler, metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilimini göstermektedir. Tipik ksilan yapısına ait bandlar 1175 ve 1000 cm^{-1} arasında gözlenmekte ve C-O, C-C ve C-O-C bağlarına ait gerilme ve bükülme bandları 1040 cm^{-1} civarında yoğunlaşmaktadır. Benzer pikler Sun vd., (2004), Briennzo (2009), Sun ve Tomkinson **(**2002) ve Buranov ve Mazza (2010) tarafından yapılan çalışmalarda da hemiselülozik fraksiyon için gözlemlenmiştir. 1043 cm^{-1} tipik ksilan pikidir, bu pik C-O ve C-C gerilmelerine ve glikosidik bağın varlığına işaret eder. Halka frekansına karşılık gelen, 801 cm^{-1}de gözlemlenen keskin bant hemiselüloz yapısındaki ksiloz üniteleri arasındaki (p → glikosidik (1 → 4) bağlarına atfedilmektedir. Sun vd., (1996), Sun ve Sun (2002) ve Xiao vd., (2011) tarafından yapılan çalışmalada bu bölgede gözlenen bantları benzer şekilde yorumlamıştır. 1648 cm^{-1}'deki gözlenen bandlar C=O fonksiyonel grubuna aittir. Bu bandın 1700 cm^{-1}'lerden daha düşük bölgede yer alması, yapının su absorplamış olması ile izah edilmiştir (Sun vd., 2004; Buranov ve Mazza, 2010). 1473 ile 1329 cm^{-1} arasındaki pikler C-H ve C-O büküm veya gerilme frekanslarını temsil etmektedir. 1246 cm^{-1}'deki pik hemiselülozlara bağlı üronik asit veya asetil gruplarındaki karbonil gruplarından kaynaklanmaktadır. 1134 ve 910 cm^{-1}'de bulunan iki küçük pik, arabinosil yan zincirlerinin varlığını göstermektedir (Xiao vd., 2011). Yapıda 1534 ve 821 cm^{-1}'de ligninin aromatik iskeletinin varlığına işaret eden iki tanımlayıcı pikin olmaması, yapıda ligninin aromatik iskeletinin bulunmadığını yani ligninin hemisellozik kısımdan tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir. Vazquez vd., (1997), Xiao vd., (2011) ve Egüés (2013) tarafından yapılan

çalışmalarda hemiselülozik yapının safiyetine ilişkin yaptılan yorumlarda bu iki temel pike vurgu yapmıştır.



Şekil 4. 9. Çay posasının ekstraksiyonu ile elde edilen ligninin FTIR spektrumu

Ligninin Şekil 4.9'da verilen FTIR spektrumu incelendiğinde; 3399 cm^{-1} civarlarında görülen geniş pikler, fenolik ve alifatik yapılardaki hidroksil gruplarını göstermektedir. 2926 ve 2859 cm^{-1} civarlarındaki pikler çoğunlukla alifatik C-H ve aromatik metoksil gruplarından kaynaklanan gerilmelerdir. She vd., (2009) tarafından yapılan çalışmada aynı bölgede gözlemlenen piklerin aromatik metoksil gruplarından kaynaklandığı vurgulanmıştır. 1713 cm^{-1} civarı pik konjuge olmayan keton ve karboksil grubu C=O gerilmelerini karşılarken, 1622 cm^{-1} civarındaki pik ise aromatik halkalarla konjuge karbonil C=O gerilmeleriyle ilişkilidir. 1534 ve 1452 cm^{-1} civarındaki pikler lignindeki aromatik iskelet vibrasyonlarını göstermektedir. Alifatik -CH_3 içerisindeki C-H gerilimi 1382 cm^{-1} civarında bir pik verir. Ayrıca 1203 cm^{-1},' görülen pik koniferil üniteleri ile ilgili C-O gerilimlerini gösterirken, guasil propan, siringil propan, hidroksifenil propan tipindeki ligninlerin sinapil ve p-kumaril ünitelerinin varlığını ifade etmektedir (Jung ve Himmelsbach, 1989) 1109 cm^{-1} C-H deformasyon pikidir. She vd. (2009), bu pikin siringil ve guasilin düzlem içi aromatik C-H deformasyonu sonucu oluştuğunu ifade etmişlerdir. 821 cm^{-1} piki ise düzlem dışı aromatik C-H bağlarından kaynaklanmaktadır. Elde edilen piklerin dalga boyları, literatürde sunulan benzer çalışmalardak piklerin dalga boyu ile paralellik göstermektedir (She vd., 2009; Büyükdere, 2011; Sun ve Tomkinson, 2001; Buta vd.,1989).



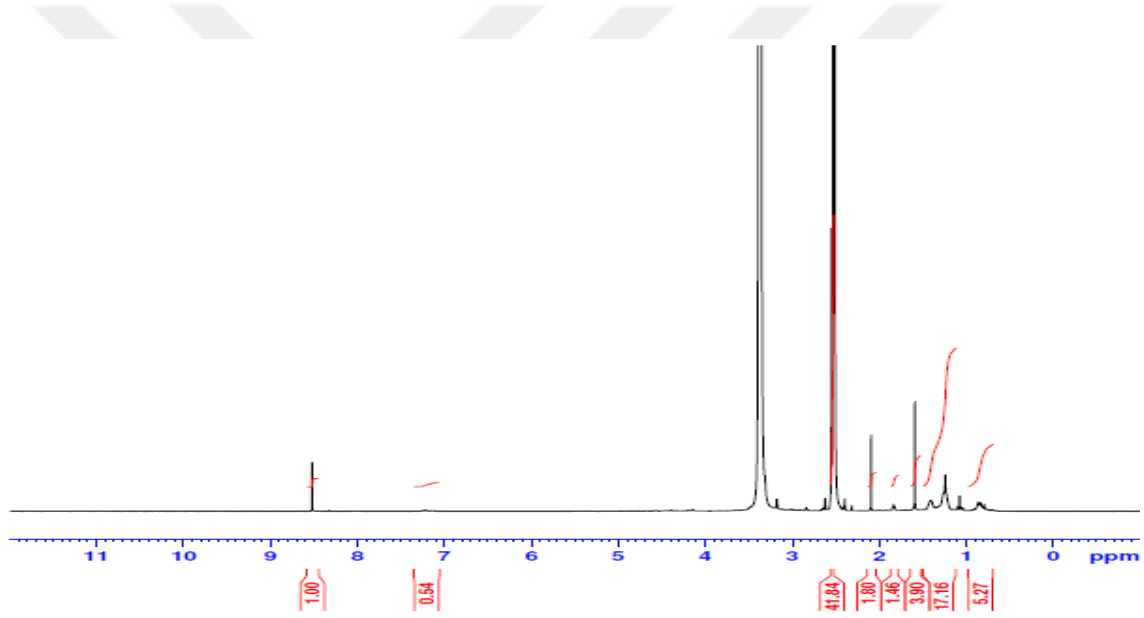
Şekil 4. 10. Çay posasının alkali ekstraksiyonu ile elde edilen ligninin H-NMR spektrumu

Çay posasından ekstrakte edilen ligninin Şekil 4.10'da sunulan H-NMR spektrumları incelendiğinde, aşağıda özetlenen ligninin tipik rezonansları göze çarpmaktadır.

8.0 ppm'deki rezonans, C5 subsitue ya da bifenil yapısındaki gibi kondense tip fenolik hidroksil gruplarını göstermektedir (Li ve Lundquist, 1994). 7.2 ppm'deki pik C=O ile ilişkili yada C=C ile konjuge olan aromatik protonların rezonansıdır. Bu rezonansın lignin yapısındaki hidroksi sinamik asit ya da Cα=O varlığına işaret ettiği yapılan diğer çalışmalarda da ortaya konulmuştur (Seca vd., 2000; Xu vd., 2006). EK-4'de Ligninin

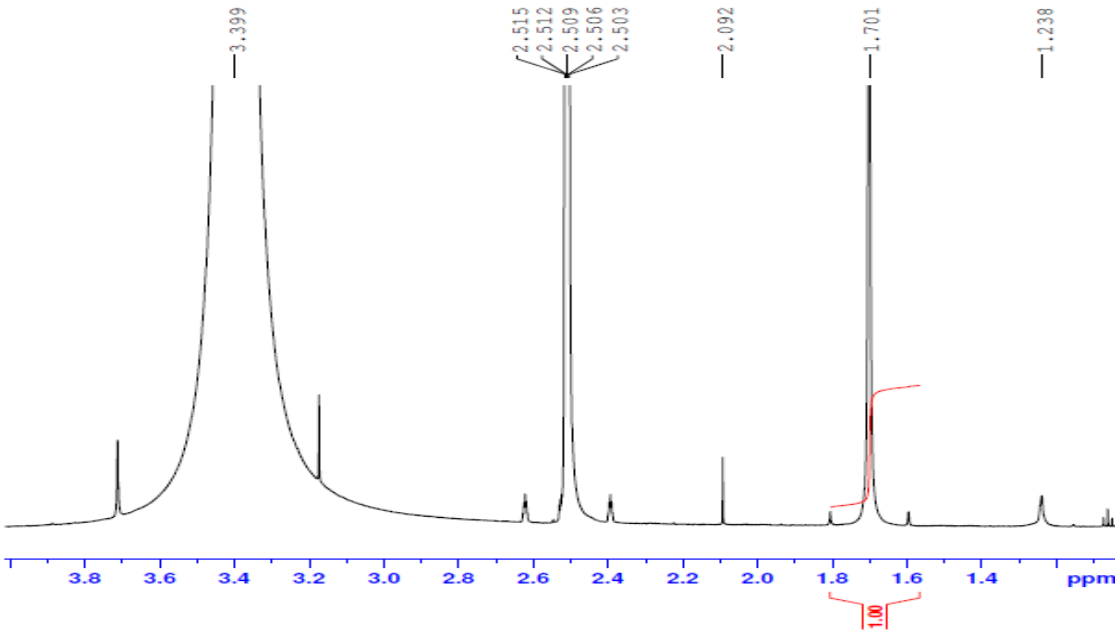
HNMR pik raporunda daha rahat gözlemlenen 5.5 ve 4.2 ppm arasında oluşan küçük sinyaller β–O-4 yapısı içindeki Hα ve Hβ protonlarından kaynaklanmaktadır. Xu vd., (2006) çalışmada β–O-4 yapısı içindeki Hα ve Hβ protonlardan kaynaklanan pikin maksimum noktası 4.8'de gözlendiği ifade edilmiştir. 3.3 ppm'deki belirgin pik ise DMSO (Dimetil sülfoksit) içindeki suyun protonlarından kaynaklanmaktadır. 2.5 ppm'deki pik DMSO içindeki protonların göstergesidir. Lignin yapısının doymuş yan zincir yapısı içindeki metil ve metilen protonları ise 0.8 ve 1.2 ppm'de pik vermektedir (She vd., 2009).

Benzer pikler ve yorumlar çay atığının alkali oksidatif ön işlemi sonucu ligninin kazanılmasını ve karakterizasyonunu konu alan çalışmada da sunulmuştur (Büyükdere, 2011).



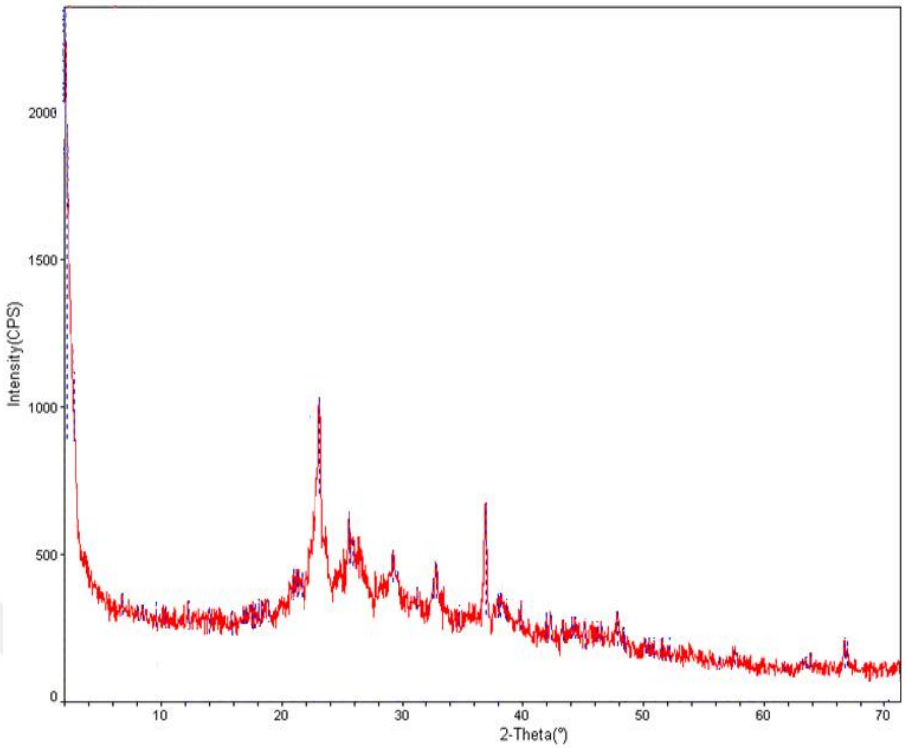
Şekil 4. 11. Çay posasının alkali ekstraksiyonu ile elde edilen Selülozun H-NMR spektrumu.

Çay posasından delignifikasyon prosesi ile izole edilen α-selülozun H-NMR spektrumu DMSO çözücü ortamında alınmış ve Şekil 4.11'de sunulmuştur. 3.85 – 3.36 ppm aralığında birbiriyle üst üste gelerek pikin şiddetini arttıran selüloz iskeletine ait halka protonlarını ifade etmektedir. 2.5 ppm'deki pik DMSO içindeki protonların göstergesidir. 1.75 ve 2.0 ppm arasındaki pikler ise asetat gruplarındaki metil hidrojen atomlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. 12. Çay posasının alkali ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselülozun H NMR spektrumu.

Çay posasından ekstraksiyonu ile kazanılan hemiselülozun Şekil 4.12'de sunulan H-NMR spektrumu incelendiğinde, hemiselülozlarda anhidroksiloz birimindeki ekvatoryal protonları 3.1-3.8 ppm'de, anhidroksiloz birimindeki diğer protonları 2.3-2.7 ppm aralığında gözlenmiştir. Shengbo vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada, "Lentinus edodes" in buhar ile ön işlemi sonucu elde edilen hemiselülozun H-NMR spektrumu ile ilgili yorumlarda, 3.1-4.3 ppm aralığındaki kimyasal kaymaların, hemiselülozların anhidroksiloz birimlerinin protonlarından kaynakladığı ileri sürülmüştür. Aynı çalışmada 3.1-5.4 ppm arasındaki sinyallerin arabinoz ve ksiloz varlığına işaret ettiği ifade edilmiştir. 2.1 ppm'deki pik 4-O-metilglukuronik asit grubuna (CH-COOH) komşu karbondaki protonlardan kaynaklanmıştır. 1.82-1.65'deki bir başka rezonans, hemiselülozlar üzerinde birkaç asetil grubunun metil protonlarından kaynaklanmaktadır. Bu rezonansın asetil gruplarındaki ester bağlarının bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1.24'deki rezonans ise, hemiselülozların etanol ile çöktürülmesinden kaynaklanan, etanolün metil protonlarının varlığını göstermektedir. Benzer şekilde Shengbo vd., (2017) yapılan çalışmada 1.29'da etanol çöktürmesinden kaynaklanan metil proton varlığını ifade eden bir rezonansın varlığı ifade edilmiştir.



Şekil 4. 13. Çay posasının ekstraksiyonu ile elde edilen selülozun XRD spektrumu.

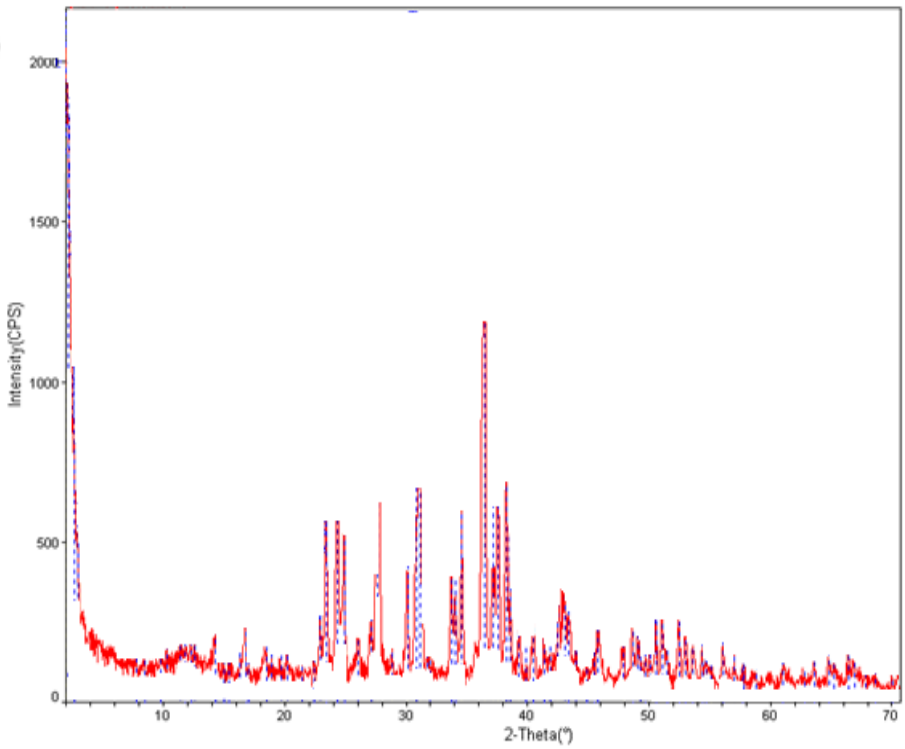
X-ışını kırınım (XRD) metodu, kristal yapıya sahip selülozun yapısını ortaya koymak için en çok kullanılan yöntemdir (Mazumdar, 1999; Goh vd., 2012). Kristal ve amorf bölgelerden oluştuğu bilinen selüloz makro molekülü, değişen uzunluk ve genişlikte olan ve suda çözünmeyen zincir formuna sahiptir. Selülozun kristal bölgesi XRD difraktogramında keskin kırınım pikleri oluştururken, amorf bölgeler daha dağınık pikler oluşturmaktadır. Şekil 4.13'de çay posasından ekstraksiyon sonucu elde edilen selülozun X-ışını difraktogramı verilmiştir. Elde edilen difraktograma göre, kristalinite derecesinin hesaplamasında 2θ açısının en büyük olduğu 2θ=22.4º kullanılmış, diğer lineer bölgeler hesaplama dışı bırakılmıştır. XRD datalarından kristal indeks değerinin hesaplanmasında 4.1 nolu eşitlik kullanılmıştır (Segal vd., 1959; Kim ve Holtzapple, 2006).

$$Kristal\ İndeks = \frac{I_{002} - I_m}{I_{002}} x100 \qquad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de I_{002}; 2θ=22.4º'de 002 düzlemine ait kristal alan kırılma yoğunluğunu; I_m ise 2θ=18.7º'da amorf bölgenin kırılma yoğunluğunu temsil etmektedir. Ekstrakte edilen selülozun kristal indeks değeri difraktogramdan % 68.81 olarak hesaplanmıştır. Buğday samanından ön işlem süreçleri sonucu elde edilen selüloz için bu değer % 57.84 olarak verilmiştir (Kurtuluş, 2010). Çay psası içi elde edilen değer (% 68.81) buğday samanı

selülozunun kristal indeks değerden (% 57.84) daha yüksektir. Ayrıca izolasyon sonucu elde edilen selülozik fraksiyounun kristalinite indeksinin, literatürde verilen ticari mikrokristal yapılı selülozun kristalinite aralığı olarak ifade edilen % 65 ile % 83 değerleri (Schurz ve Klapp, 1976; Teeäär vd., 1987; Röder vd., 2006; Leppänen vd., 2009; Nada vd., 2009; Goh vd., 2012) arasında kaldığı görülmektedir. Ekstrakte edilen selülozun kristal indeks değerinin alt sınıra yakın olması, elde edilen selülozik yapının ticari selüloz örneklerinden daha fazla amorf yapılar içermesinden kaynaklanmaktadır. Bu durumun, delignifikasyon işlemi ve öncesindeki ön ekstraksiyon işlemleri süresince selülozun dekristallizasyona uğramasından ve amorf bir yapıya dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar alkali ekstraksiyon işlemleri ile kristalinitenin azaldığını göstermektedir (Öztürk vd., 2010; Kurtuluş, 2010).

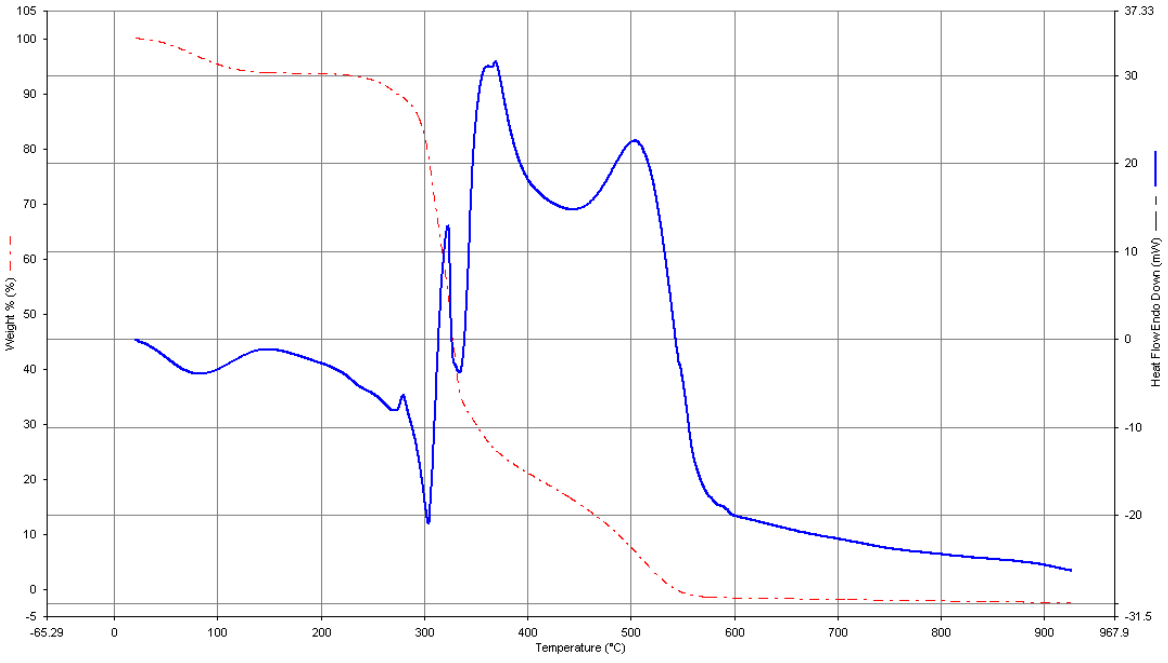
Şekil 4.14'de verilen hemiselülozun difraktogramında, beklendiği gibi; 2θ=22.4º'de 002 düzlemindeki kristal alan kırılma yoğunluğu gözlemlenmemiştir. Bu sonuç, amorf yapıya sahip olduğu bilinen hemiselülozun kazanılması sürecinde yapısında selülozik kalıntının kalmadığını ve hemiselülozun saf olarak kazanılabildiğini ifade etmektedir.



Şekil 4. 14. Çay posasının ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselülozun XRD spektrumu.

Çay posasından ekstraksiyonla kazanılan hemiselülozun TGA ve DTA termogramları Şekil 4.15'de görülmektedir. TGA/DTA termogramı incelendiğinde, atık çay posasında da gözlemlendiği gibi birbirinden farklı üç ağırlık kaybı bölgesinin varlığı göze çarpmaktadır.

İlk ağırlık azalması bölgesi 50-105 ºC sıcaklık aralığında gözlemlenen hemiselülozun bünyesindeki nemin uzaklaştığı bölgedir. Higroskopik yapıya sahip olduğu bilinen hemiselüloz, termogramdan da anlaşıldığı üzere % 10 civarında nem içermektedir. 105-250 ºC sıcaklık aralığında gözlemlenen platoyu takiben hızlı bir ağırlık kaybı bölgesi gözlenmektedir. İkinci bozunma basamağının başlama ve bitiş sıcaklıkları yaklaşık olarak sırasıyla 250 ile 360 ºC olarak tespit edilmiştir. Sun vd., (2013) yapılan çalışmada, benzer şekilde sodyum klorit ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselülozun termogramından maksimum bozunma sıcaklığı 300 ºC olarak ifade edilmiştir. Farklı şartlarda alkali ve organo solvent ekstraksiyon ile kazanılan hemiselüloz franksiyonları için bu aralık literatürde 280-320 ºC olarak sunulmuş, izole edilen hemiselülozun molekül ağırlığı arttıkça termal kararlılığının arttığı ifade edilmiştir (Ruiz vd., 2013). Termogramda, hızlı ağırlık kaybı bölgesin ardından, ikinci ağırlık kaybı bölgesine oranla ağırlık kaybının daha yavaş olduğu üçüncü ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir. Üçüncü ağırlık kaybı bölgesi yaklaşık olarak 400 ile 550 ºC aralığında gerçekleşmektedir.



Şekil 4. 15. Çay posasının ekstraksiyonu ile elde edilen hemiselülozun TGA/DTA termogramı.

4.2.2. Dogal pH indikatörünün kazanımı ve karakterizasyonu

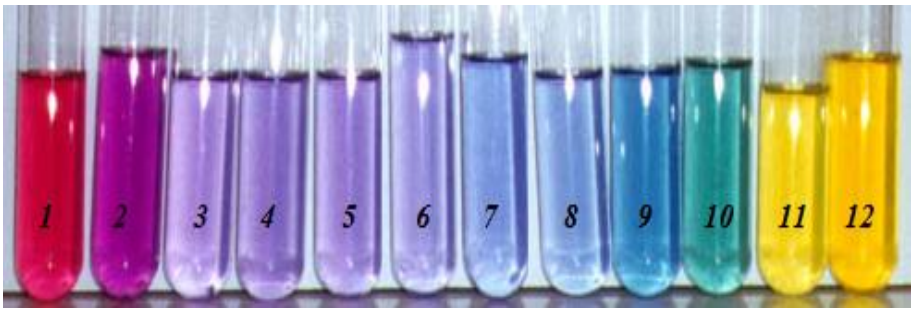
Şekil 4.16'de çalışmada doğal pH indikatörü olarak kullanılan mor lahana (a), kurutma işleminden sonra gıda öğütücüsü ile öğütülüp toz forma dönüştürülen mor lahana tozu (b) ve mor lahananın materyal metod kısmında ifade edilen ekstraksiyon prosedürü uygulanarak saf su ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstrakt (c) görülmektedir. Şekil 4.17'de ise elde edilen mor lahana ekstraktının farklı pH değerlerinde (pH:1-12 aralığında) gösterdiği renk değişim skalasını ifade eden görseller verilmiştir.

Antosiyanin renk pigmenti içeren mor lahana ekstraktının yapısal analizini ortaya koymak için gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 4.18'de görülmektedir. Spektrumda belirlenen başlıca pikler sırasıyla, 3418 cm^{-1}'de gözlenen pik moleküller arası H-O bağını, 2930 cm^{-1}'de gözlenen pik -CH_3 titreşimini, 1639 cm^{-1}'deki pik C=O gerilme titreşimini ve 1053 cm^{-1}'deki pik ise C-O-C esterlerin gerilme titreşimini ifade etmektedir. Elde edilen pikler Ho vd., (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, sunulan spektrumdaki pikler ve yorumlarla ile birebir örtüşmektedir.

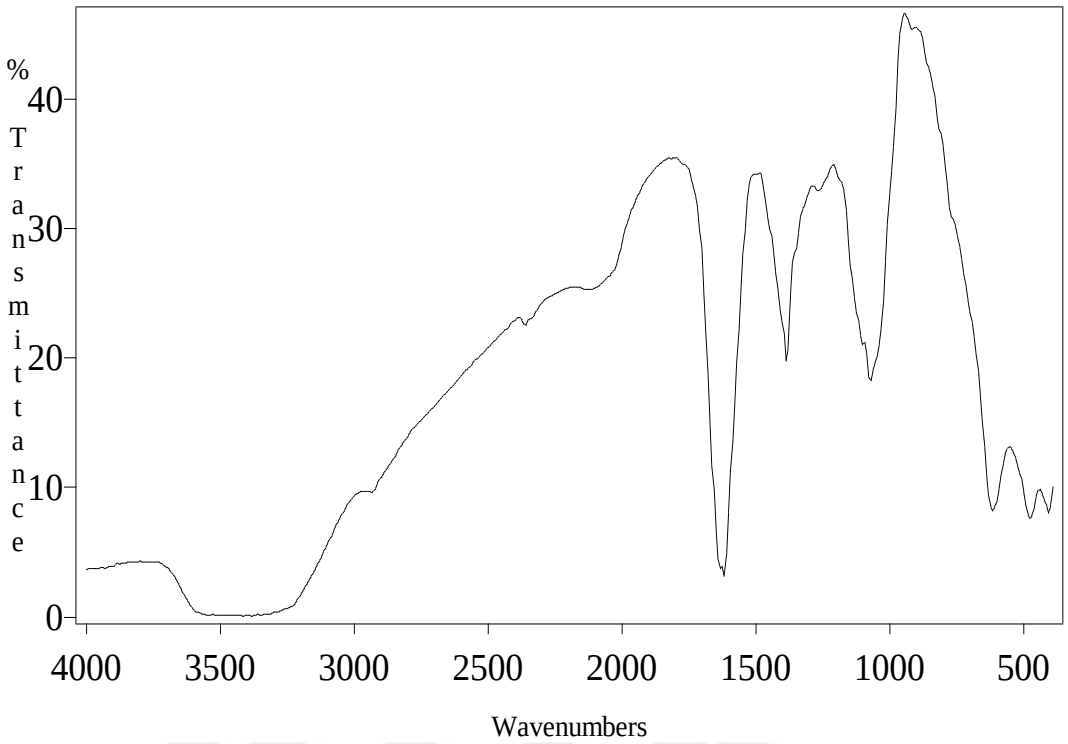


(a) **(b)** **(c)**

Şekil 4. 16. Morlahana (a) - morlahana tozu (b) – morlahana ekstraktı (c)



Şekil 4. 17. Doğal pH indikatörünün (mor lahana) pH renk skalasını.



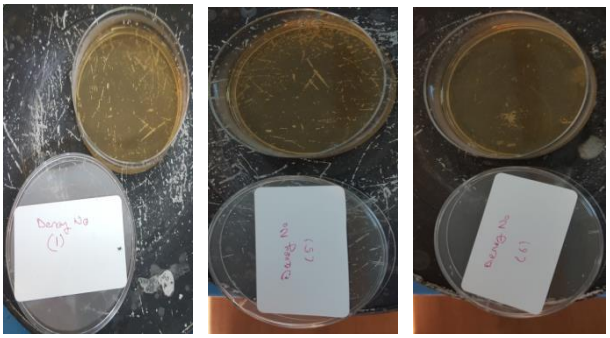
Şekil 4. 18. Mor lahana ekstraktının FTIR spektrumu

4.2.3. Polimerik jel filmlerin sentezi

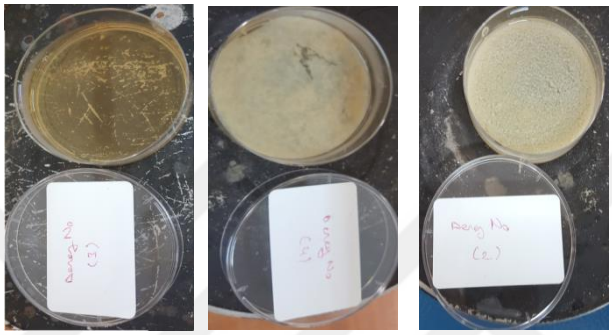
Tez kapsamında hemiselüloz bazlı biyobozunur, antimikrobiyal, pH ve çevresel duyarlı polimerik jel film üretimi için; literatürde polimerik film üretiminde kullanılan temel prosedürler göz önünde bulundurularak sentez süreci geliştirilmiş ve sentez şartları çalışmanın temel hedefleri doğrultusunda optimize edilmeye çalışılmıştır. Hemiselüloz temelli polimerik jel film üretim sürecinde gerçekleştirilen ön denemeler sonucunda jel oluşumunun gerçekleştiği sentez şartları belirlenmiş, incelenen parametrelerin aralıkları belirlenerek ön denemeler sonucu elde edilen verilere göre çalışma gerçekleştirlmiştir.

Farklı sentez şartlarında (başlatıcı türü ve miktarı, çapraz bağlayıcı miktarı, komonomer türü ve miktarı, katkı maddesi türü ve miktarı, antimikrobiyal uçucu madde türü vb) sentezlenen jel filmlerin fotoğrafları Şekil 4.19-4.27'de sunulmuştur.

Sentezlenen jel filmlerin yıkama süreci, uygulanacak karakterizasyon işlemleri için eşit çapta dilimleme ve kurutma süreçlerine ilişkin fotoğraflar da Şekil 4.27-4.31'de görülmektedir.

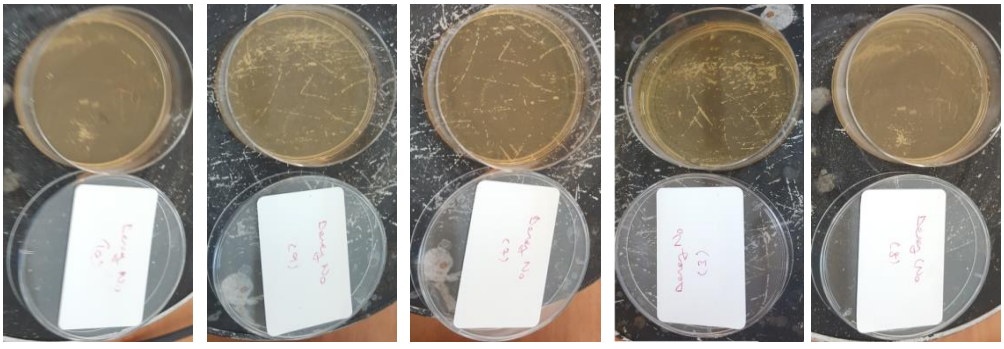


(0.5/0) (0.5/0.005) (0.5/0.0075)



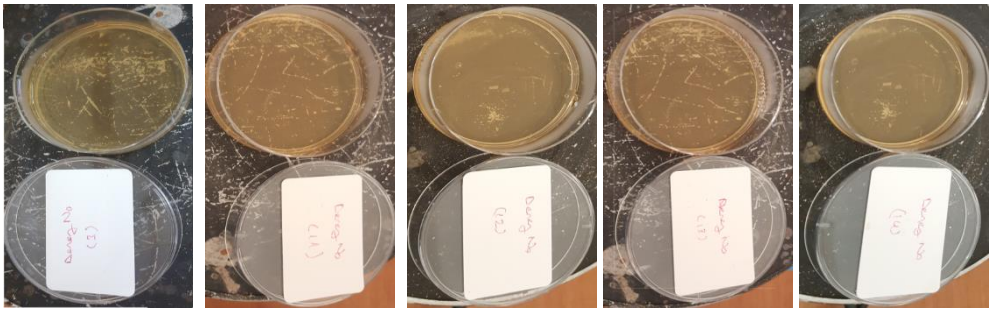
(0.5/0.01) (0.5/0.015) (0.5/0.02)

Şekil 4. 19. Başlatıcı oranının (amonyum persülfatın(APS)) etkisinin incelendiği jel filmler (Hemiselüloz (HC) / Başlatıcı (BŞ) (w/w) oranı dikkate alınarak verilmiştir)



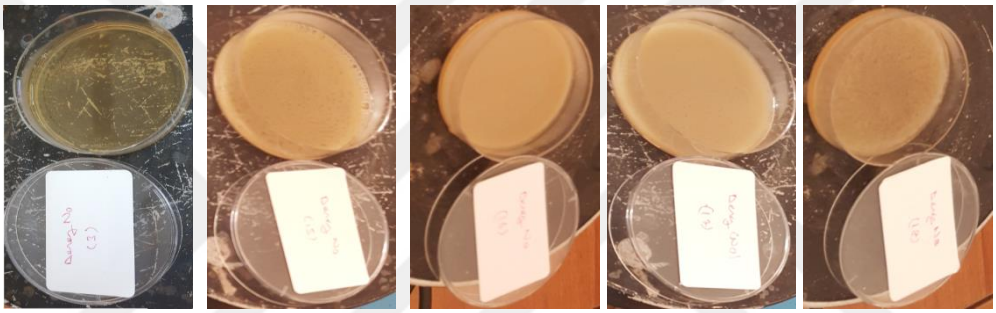
(0.5/0.00675) (0.5/0.0125) (0.5/0.025) (0.5/0.05) (0.5/0.075)

Şekil 4. 20. Çapraz bağlayıcı (N,N'-metilenbisakrilamid) oranının etkisinin incelendiği jel filmler (Hemiselüloz (HC) / çapraz bağlayıcı (ÇB) (w/w) oranı dikkate alınarak verilmiştir)



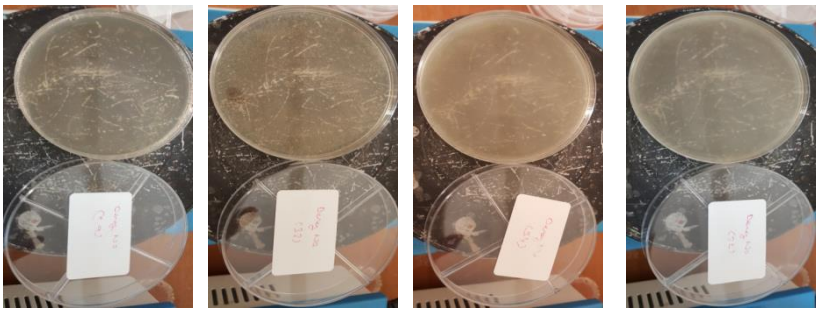
(0.5/0) (0.5/0.125) (0.5/0.25) (0.5/0.5) (0.5/1)

Şekil 4. 21. Akrilamid (AAm) oranının etkisinin incelendiği jel filmler (Hemiselüloz(HC) / AAm) (w/w) oranı dikkate alınarak verilmiştir)



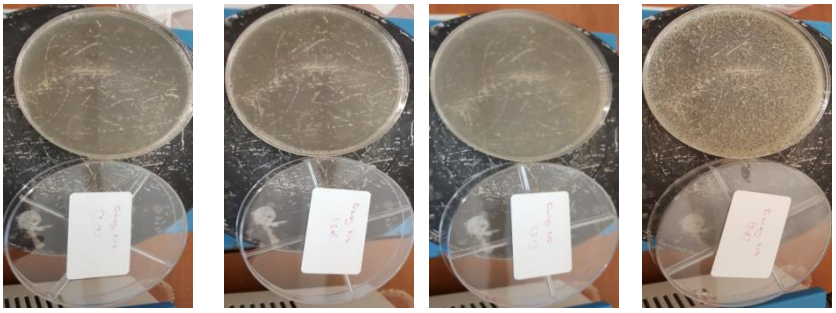
(0.5/0) (0.5/0.125) (0.5/0.25) (0.5/0.5) (0.5/1)

Şekil 4. 22. N-izopropilakrilamid (NIPAAm) oranının etkisinin incelendiği jel filmler (Hemiselüloz(HC) / NIPAAm (w/w) oranı dikkate alınarak verilmiştir)



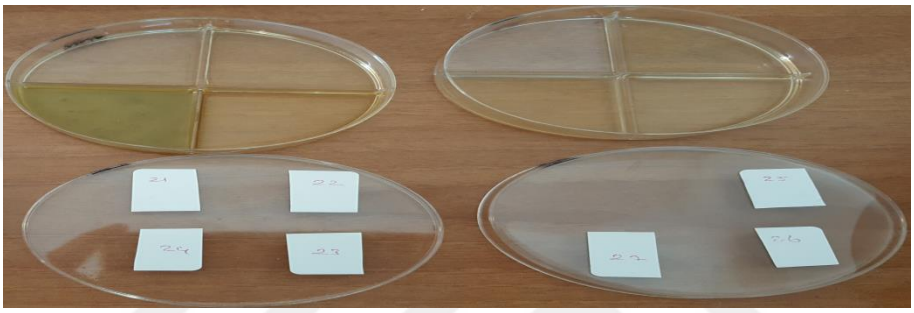
Kitosan **Kitin** **Montmorillonit** **Bentonit**

Şekil 4. 23. Katkı maddesi türünün etkisinin incelendiği jel filmler

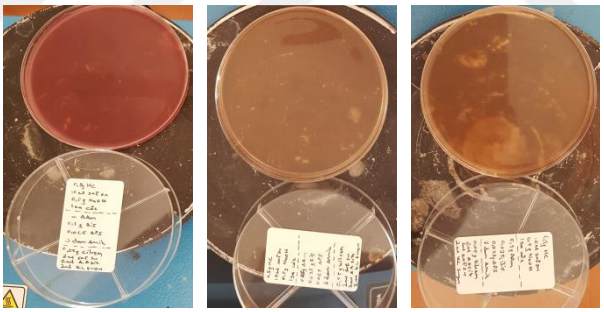


(1/0.05) (1/0.1) (1/0.15) (1/0.25)

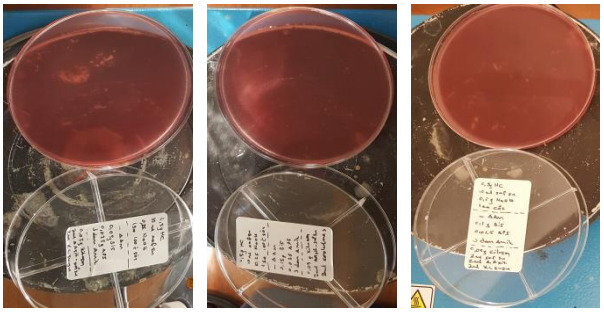
Şekil 4. 24. Katkı maddesi (Kitosan) oranının etkisinin incelendiği jel filmler (Monomer/kitosan (w/w) oranı dikkate alınarak verilmiştir)



Şekil 4. 25. Antimikrobiyal katkı maddesi olarak uçucu bitkisel yağların etkisinin incelendiği jel filmler



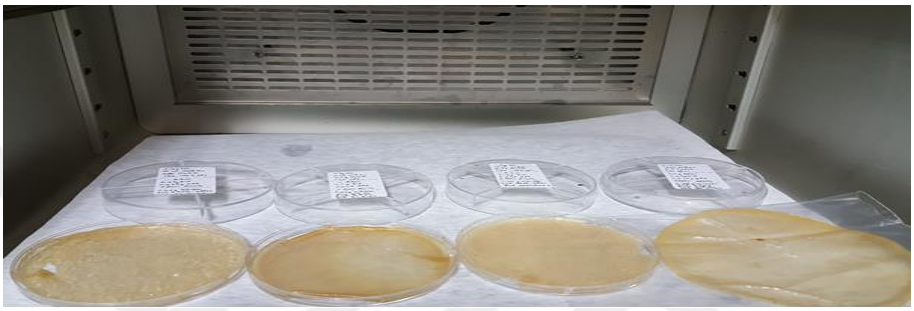
Şekil 4. 26. Doğal pH indikatörü olarak mor lahana ekstraktı içeren ve komonomer oranının etkisinin incelendiği jel filmler



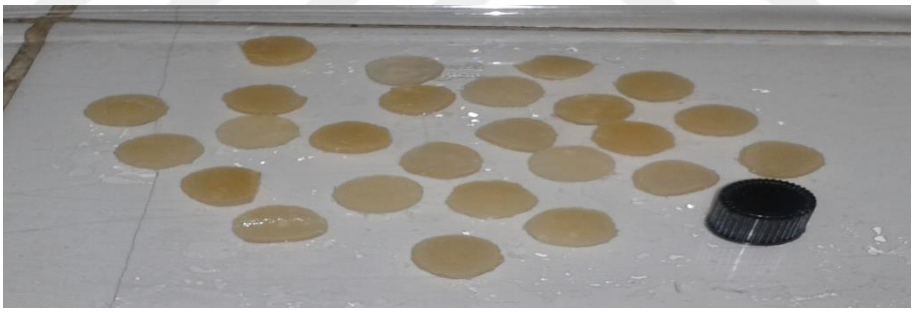
Şekil 4. 27. Doğal pH indikatörü olarak mor lahana ekstraktı içeren ve çapraz bağlayıcı oranının etkisinin incelendiği jel filmler



Şekil 4. 28. Sentezlenen jel filmlerin yıkama süreci



Şekil 4. 29. Sentezlenen jel filmlerin kurutma süreci



Şekil 4. 30. Sentezlenen jel filmlerin analiz süreçleri için eşit çaplarda hazırlanması süreci



Şekil 4. 31. Kurutulmuş jel film örnekleri

4.3. Üretilen Jel Filmlerin Karakterizasyonu

4.3.1-2. Jel filmlerin kalınlık ve nem tayini

Atık çay posasından ekstraksiyon ile elde edilen hemiselülozun polimerizasyonu ile çözelti ortamında sentezlenen ve 90x15 mm boyutundaki petri kaplarına döküm metodu ile standart bir boyutta üretilen jel filmlerin kalınlıkları dijital kalınlık ölçer (kumpas/mikrometre) kullanılarak belirlenmiştir. Polimerik jel filmlerin karakterizasyonu sürecinde uygulanan tüm analiz ve ölçümler standart kalınlıktaki filmler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.6-4.12'de üretilen jel filmler, sentez koşulları, üretilen filmlerin kalınlıkları ve nem içerikleri özetlenmiştir.

Başlatıcı ve çapraz bağlayıcı olmadan belirli miktarda hemiselülozun saf suda çözünmesi sonucu hazırlanan karışımın dökümü ile hazırlanan filmde jelleşme olmadığı, kuruma ile sonuçlanan bir film tabakası oluştuğu gözlenmiştir (Tablo 4.6). Üretilen jel filmlerin kompozisyonuna bağlı olarak kalınlıklarının 0.25-0.49 mm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Hemiselüloz bazlı filmlerin kalınlıklarının büyük ölçüde komonomer türüne ve oranına bağlı olduğu görülmektedir. En yüksek kalınlığı sahip olan jel filmin kalınlığı 0.49 mm olarak tespirt edilmiştir. Bu kalınlıktaki film, hemiseluloz/komomer oaranının 2 olduğu ve komomomer olarak 1.0 g AAm'in (Akrilamid) kullanıldığı şartlarde elde edilmiştir (Tablo 4.8). Katkı maddesi olarak kitosanın kullanıldığı jellerin kalınlıkları, montmorillonit, kitin ve bentonittin katkı maddesi olarak kullanldığı jel filmlerin kalınlıklarına göre daha yüksektir (Tablo 4.9). Kitosan dışındaki diğer katkılarla üretilen jel filmlerin kalınlıkları oldukça bir birine yakın olarak tespit edilmiştir. Aynı şartlarda 0.1 g kitosan kullanıldığında elde edilen jel filmin kalınlığı 0.38 mm olarak belirlenirken, kitosan mikatarının 0.25 grama çıkarılması ile film kalınlığı 0.39 mm olmuştur.

Tablo 4. 6. Başlatıcı miktarının (Amonyum persülfat (APS)) etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri

HC (g)	ÇB türü	ÇB (g)	BŞ Türü	BŞ (g)	BŞ/HC (w/w)	Jelleşme	Kalınlık (mm)	Nem %
0.5	Yok	Yok	Yok	Yok	-	Film	-	-
0.5	BİS	0.05	APS	0.02	0.04	Jel Film	0.28	0.349
0.5	BİS	0.05	APS	0.015	0.03	Jel Film	0.27	0.357
0.5	BİS	0.05	APS	0.01	0.02	Jel Film	0.26	0.347
0.5	BİS	0.05	APS	0.075	0.15	Jel Film	0.26	0.358
0.5	BİS	0.05	APS	0.005	0.01	Jel Film	0.25	0.353
HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı								

Tablo 4. 7. Çapraz bağlayıcı (N,N'-metilenbisakrilamid (BİS)) miktarının etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri

HC (g)	ÇB türü	ÇB (g)	BŞ Türü	BŞ (g)	ÇB/HC w/w	Jelleşme	Kalınlık (mm)	Nem %
0.5	BİS	0.00675	APS	0.01	0.0135	Jel Film	0.25	0.482
0.5	BİS	0.0125	APS	0.01	0.025	Jel Film	0.27	0.440
0.5	BİS	0.025	APS	0.01	0.05	Jel Film	0.27	0.373
0.5	BİS	0.05	APS	0.01	0.1	Jel Film	0.28	0.347
0.5	BİS	0.075	APS	0.01	0.15	Jel Film	0.28	0.337
HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı								

Tablo 4. 8. Komonomer türü ve miktarının etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri

HC (g)	KM türü	KM (g)	ÇB (g)	BŞ (g)	KM/HC (w/w)	Jelleşme	Kalınlık (mm)	Nem %
0.5	AAm	0	0.05	0.01	0	Jel Film	0.28	0.347
0.5	AAm	0.125	0.05	0.01	0.25	Jel film	0.33	0.292
0.5	AAm	0.25	0.05	0.01	0.5	Jel film	0.38	0.288
0.5	AAm	0.5	0.05	0.01	1	Jel film	0.42	0.178
0.5	AAm	1	0.05	0.01	2	Jel film	0.49	0.147
0.5	NIPAAm	0.125	0.05	0.01	0.25	Jel film	0.36	0.499
0.5	NIPAAm	0.25	0.05	0.01	0.5	Jel film	0.39	0.326
0.5	NIPAAm	0.5	0.05	0.01	1	Jel film	0.41	0.220
0.5	NIPAAm	1	0.05	0.01	2	Jel film	0.43	0.176
HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı **KM:** Komonomer **AAm:**Akrilamid **NIPAAm:**N-izopropilakrilamid								

Tablo 4. 9. Katkı maddesi türünün etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri

HC (g)	ÇB (g)	BŞ (g)	K türü	K (g)	K/HC (w/w)	Jelleşme	Kalınlık (mm)	Nem %
0.5	0.05	0.01	kitosan	0.1	0.2	Jel film	0.38	0.072
0.5	0.05	0.01	montmorillonit	0.1	0.2	Film	0.28	0.108
0.5	0.05	0.01	kitin	0.1	0.2	Film	0.26	0.112
0.5	0.05	0.01	bentonit	0.1	0.2	Film	0.27	0.097
HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı **K:** Katkı maddesi								

Tablo 4. 10. Katkı maddesi (Kitosan) miktarının etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri

HC (g)	ÇB (g)	BŞ (g)	K.türü	Kitosan(g)	K/HC (w/w)	Jelleşme	Kalınlık (mm)	Nem %
0.5	0.05	0.01	kitosan	0.05	0.1	Jel film	0.36	0.072
0.5	0.05	0.01	kitosan	0.1	0.2	Jel film	0.38	0.065
0.5	0.05	0.01	kitosan	0.15	0.3	Jel film	0.38	0.067
0.5	0.05	0.01	kitosan	0.25	0.5	Jel film	0.39	0.063
HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı **K:** Katkı maddesi								

Tablo 4. 11. Komonomer içeren jel filmlerde çapraz bağlayıcı miktarının jel film özeliklerine etkisi

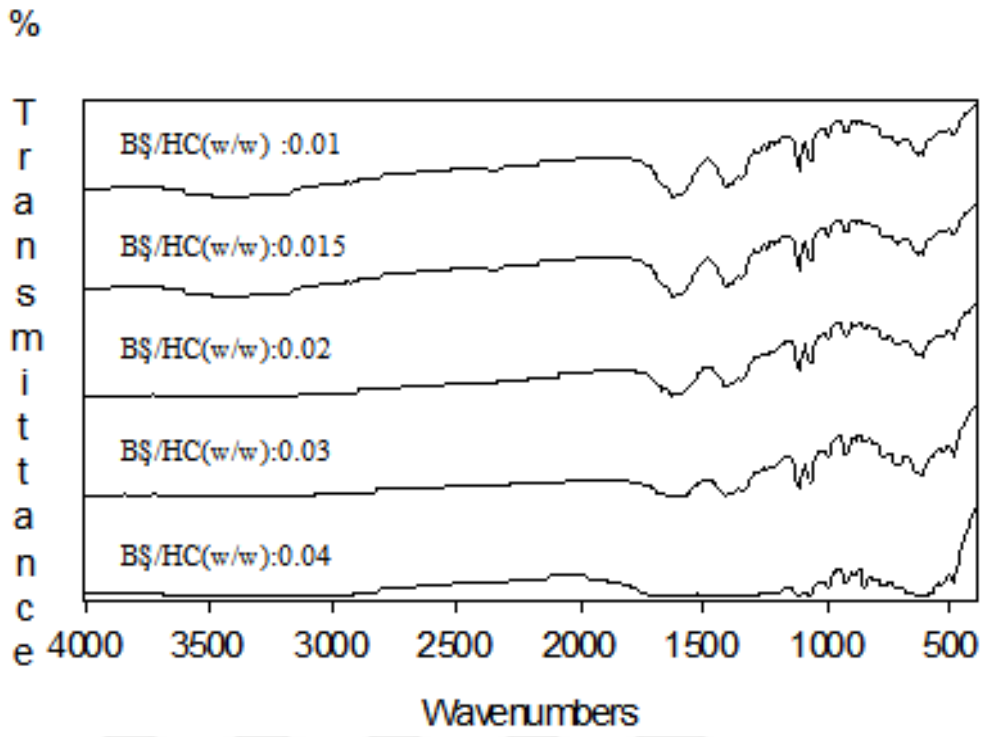
HC (g)	KM türü	KM (g)	ÇB (g)	BŞ (g)	ÇB/Monomer (w/w)	Jelleşme	Kalınlık (mm)	Nem %
0.5	AAm	0.5	0.1	0.01	0.1	Jel film	0.43	0.107
0.5	Aam	0.5	0.075	0.01	0.075	Jel film	0.42	0.157
0.5	Aam	0.5	0.05	0.01	0.05	Jel film	0.39	0.178
0.5	AAm	0.5	0.025	0.01	0.025	Jel film	0.38	0.289
HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı **KM:** Komonomer								

Tablo 4. 12. Antimikrobiyal katkı maddesi türünün etkisinin incelendiği jel filmlerin özellikleri

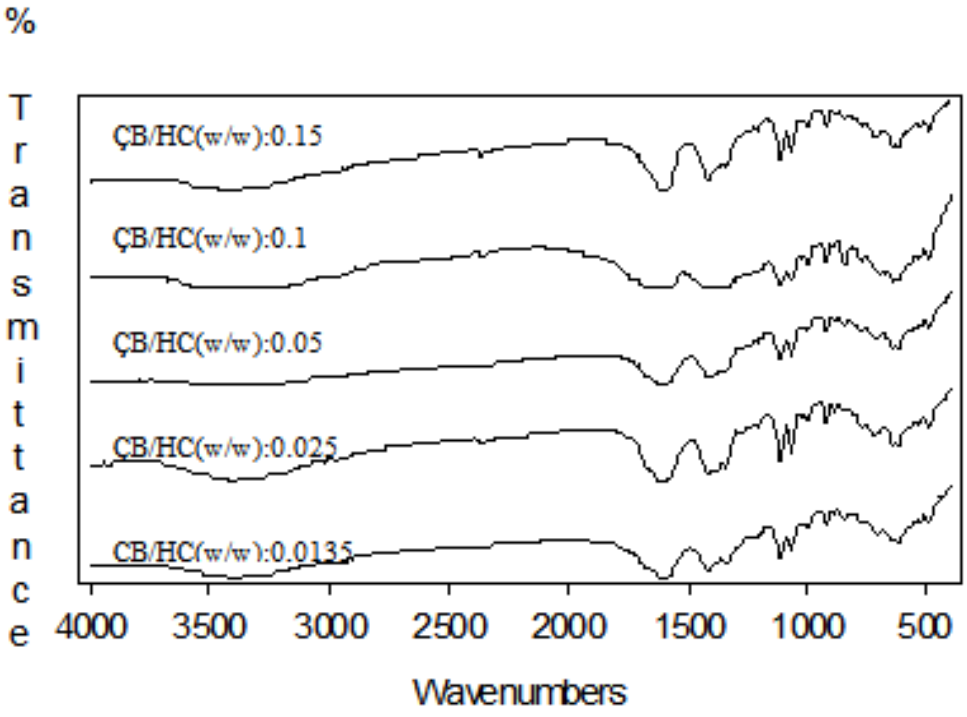
HC (g)	ÇB (g)	AAm(g)	BŞ (g)	AM türü	Kitosan (g)	Jelleşme	Kalınlık (mm)	Nem %
0.5	0.05	0.25	0.01	Nane	0.05	Jel film	0.35	0.150
0.5	0.05	0.25	0.01	Biberiye	0.05	Jel film	0.34	0.159
0.5	0.05	0.25	0.01	Kekik	0.05	Jel film	0.38	0.141
0.5	0.05	0.25	0.01	Karanfil	0.05	Jel film	0.36	0.146
0.5	0.05	0.25	0.01	Isırgan	0.05	Jel film	0.36	0.144
0.5	0.05	0.25	0.01	Lavanta	0.05	Jel film	0.35	0.181
0.5	0.05	0.25	0.01	Çam	0.05	Jel film	0.34	0.160
0.5	0.05	0.25	0.01	Sarımsak	0.05	Jel film	0.37	0.179
0.5	0.05	0.25	0.01	Ardıç	0.05	Jel film	0.38	0.185
HC: Hemiselüloz **ÇB:**Çapraz bağlayıcı **AAm:**Akrilamid **BŞ:**Başlatıcı **AM:**Antimikrobiyal uçucu yağ								

4.3.3. FTIR analiz sonuçları

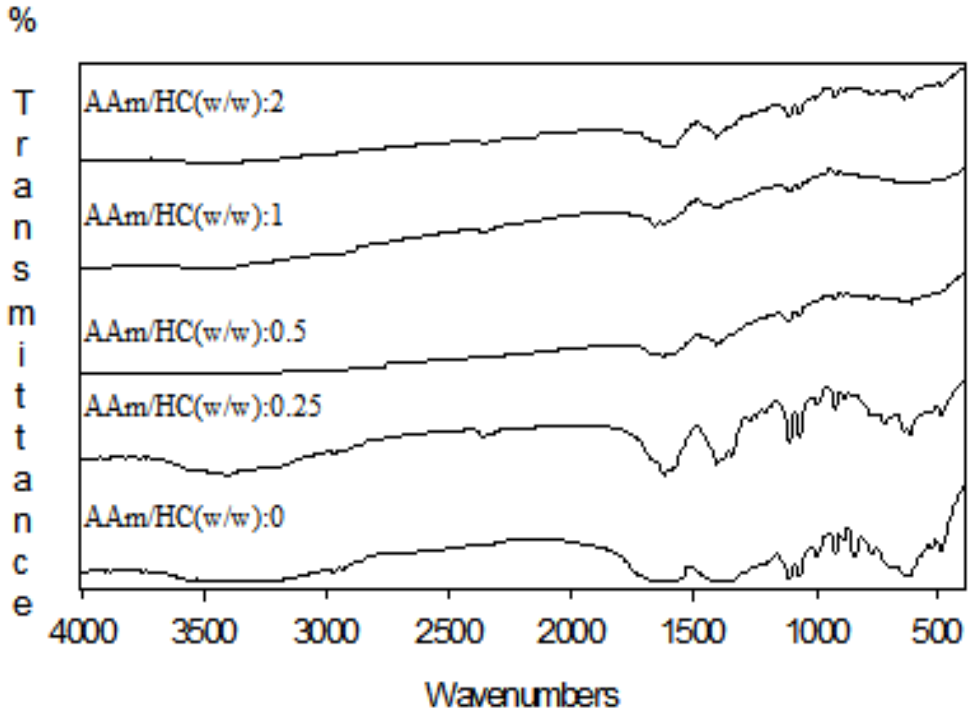
Sentezlenen polimerik jel filmlerin sentez koşullarına bağlı olarak yapısal değişimini irdelemek için literatürde (Torres vd., 2003; Mansur vd., 2004; Syed vd., 2011) yaygın olarak kullanılan FTIR analizi kullanılmıştır. Sentezlenen jel filmlerin FTIR analizlerine ilişkin spektrumlar Şekil 4.32-4.37'de sunulmuştur.



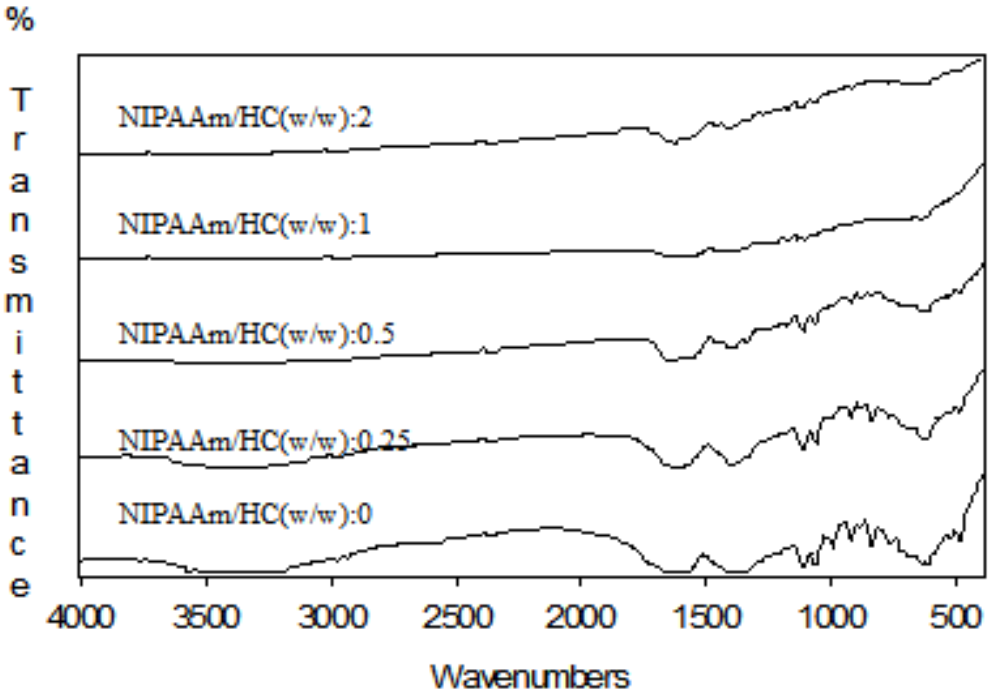
Şekil 4. 32. Farklı başlatıcı miktarı ile sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu (Başlatıcı (BŞ) / Hemiselüloz(HC) (w/w) dikkate alınarak sunulmuştur)



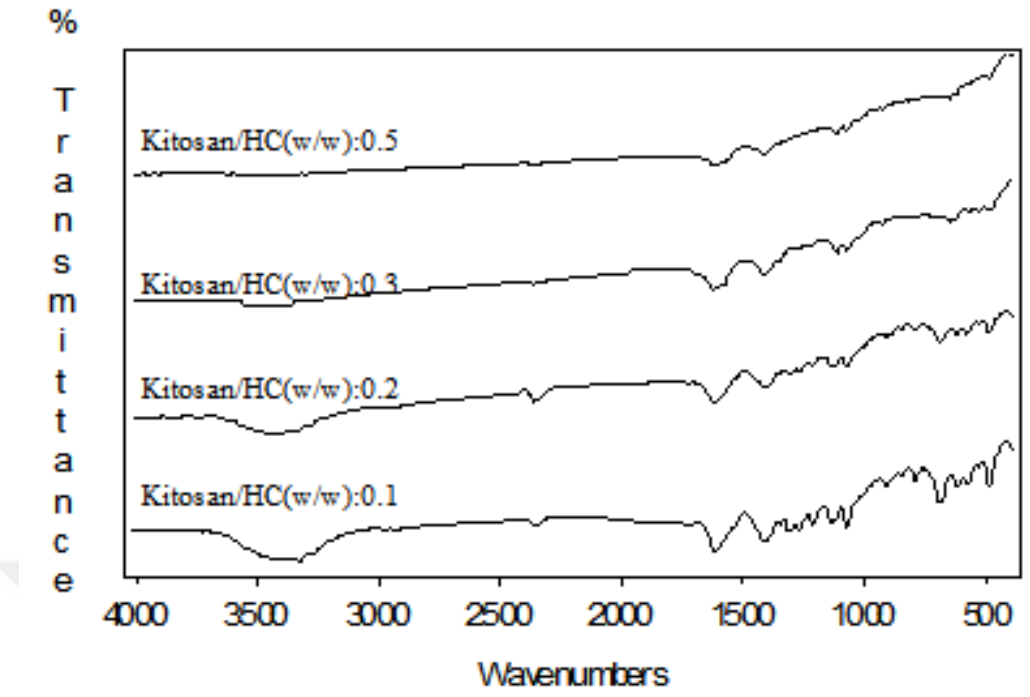
Şekil 4. 33. Farklı çapraz bağlayıcı miktarı ile sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu (Çapraz bağlayıcı(ÇB) / Hemiselüloz(HC) (w/w) dikkate alınarak sunulmuştur)



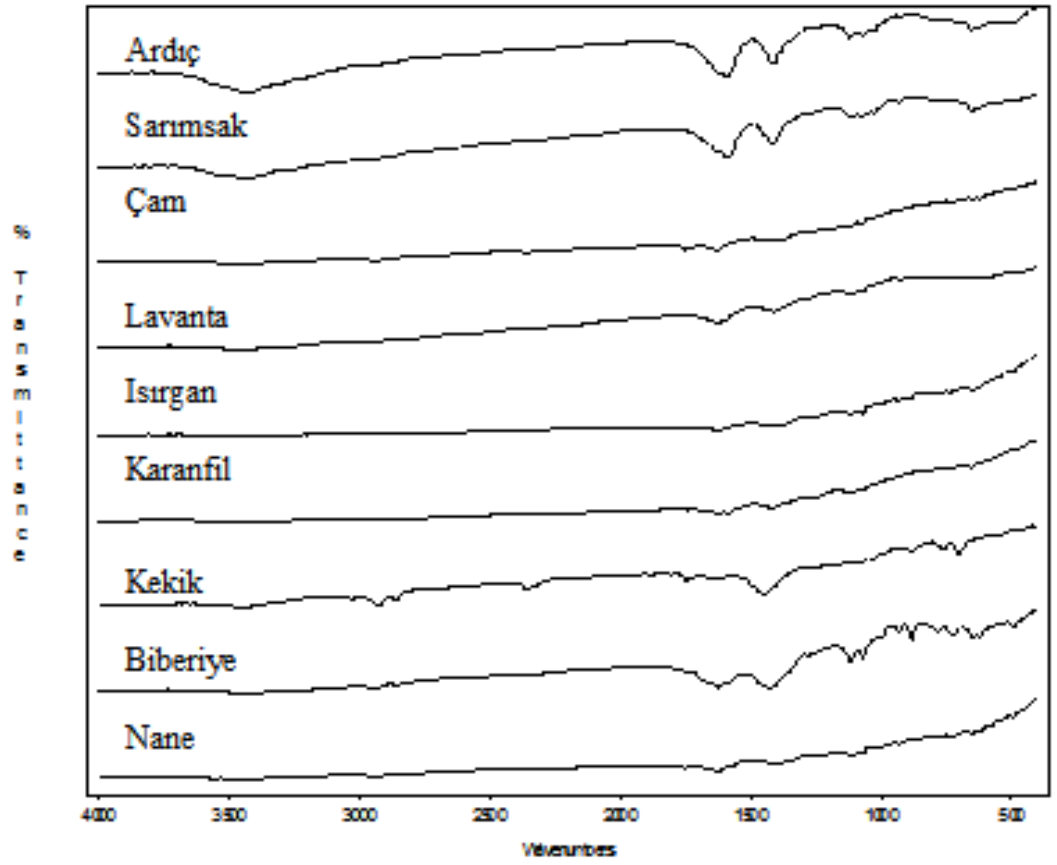
Şekil 4. 34. Farklı Akrilamid (AAm) miktarı ile sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu (AAm / Hemiselüloz(HC) (w/w) dikkate alınarak sunulmuştur)



Şekil 4. 35. Farklı N-izopropilakrilamid (NIPAAm) miktarı ile sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu (NIPAAm / Hemiselüloz(HC) (w/w) dikkate alınarak sunulmuştur)



Şekil 4. 36. Farklı kitosan miktarı ile sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu (Kitosan / Hemiselüloz(HC) (w/w) dikkate alınarak sunulmuştur)



Şekil 4. 37. Farklı antimikrobiyal uçucu yağ kullanılarak sentezlenen jel filmlerin FTIR spektrumu

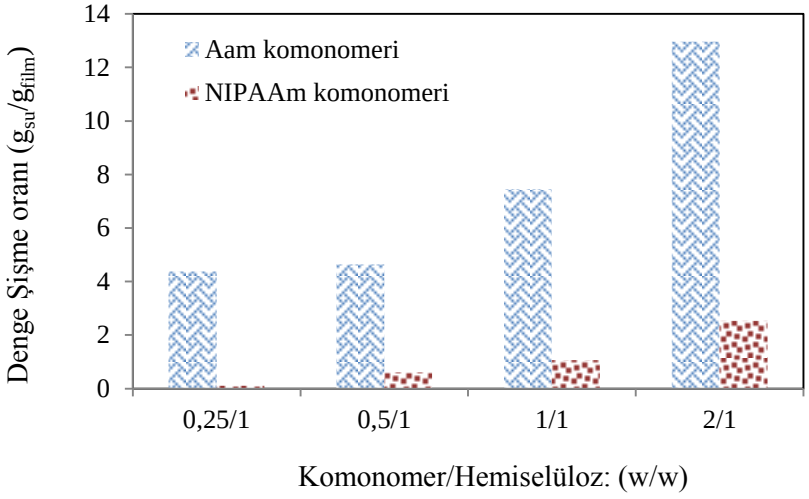
FTIR spektrumları incelendiğinde hemiselülozik film yapısına ilave edilen komoomer, antimikrobiyal uçucu yağların polimerik filmin yapısında değişime yol açtığı gözlenmiştir. Ancak çapraz bağlayıcı ve katkı maddesi (kitosan) oranlarının sadece oluşan piklerin şiddetini değiştirdiği sonucuna varılmıştır. Jel filmlerde gözlemlenen temel pikler, gözlemlendiği bölgeler Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4. 13. Jel filmlerde gözlemlenen temel pikler ve gözlemlendiği bölgeler.

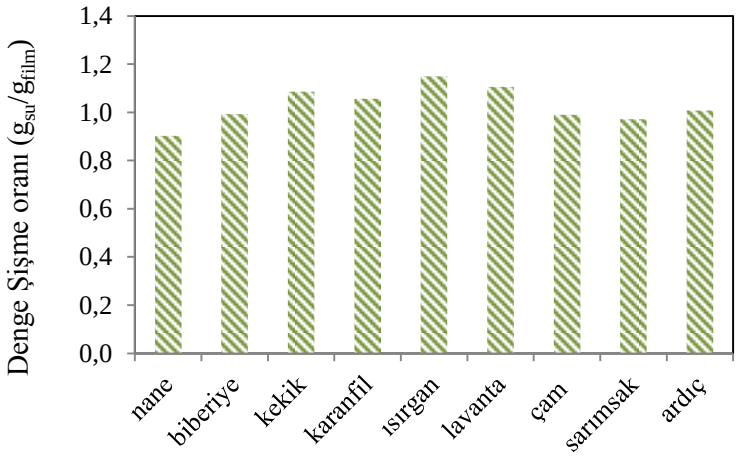
Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Fonksiyonel Grup**
3600-3400	O-H gerilme
3040-3000	C-H gerilme
2980-2930	Alifatik C-H gerilme
2870-2850	Alifatik C-H gerilme
1770-1700	C=O gerilme
1625-1590	C=C gerilme
1600, 1580, 1500, 1450	C=C gerilme
1465,1450 ve 1380	Alifatik C-H gerime
1350-1260	O-H eğilme
1275-1070	C-O-C gerilme
1150-1070	C-O-C gerilme

4.3.4. Jel filmlerin denge ve kinetik şişme analizi

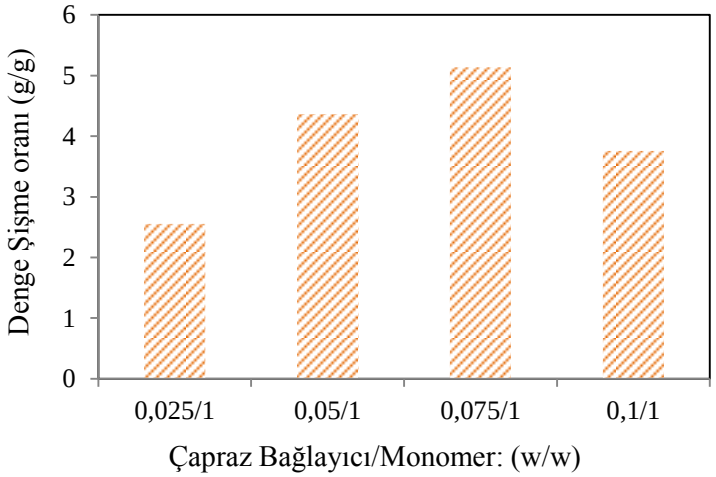
Sentezlenen polimerik jel filmlerin denge şişme değerleri gravimetrik metotla belirlenmiştir. 25 °C'da çalkalamalı inkübatörde ve 24 saat süre ile jel film su ile temasta tutularak süre sonunda jellerin ilk ağırlıkları ile son ağırlıkları arasındaki fark soğurulan su miktarı olarak tespit edilmiştir. Komonomer türü ve miktarının, çapraz bağlayıcı miktarının, kitosan miktarının, antimikrobiyal uçucu yağların denge şişme değeri üzerine etkileri belirlenmiş ve sonuçlar $g_{su}/g_{polimerik\ film}$ olacak şekilde Şekil 4.38-4.41'de sunulmuştur.



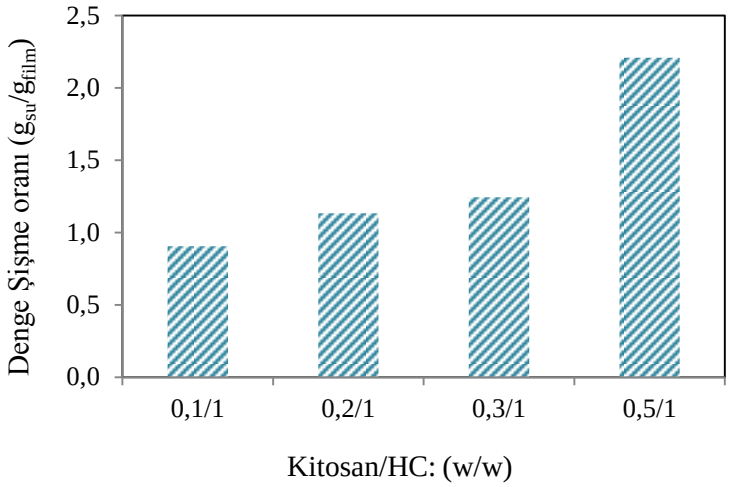
Şekil 4. 38. Komonomer türü ve oranının denge şişme oranı üzerine etkisi



Şekil 4. 39. Antimikrobiyal uçucu yağ türünün denge şişme oranı üzerine etkisi



Şekil 4. 40. Çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (BİS) oranının denge şişme oranı üzerine etkisi.



Şekil 4. 41. Katkı maddesi Kitosan oranının denge şişme oranı üzerine etkisi.

Polimerizasyon parametrelerine bağlı olarak sunulan denge şişme sonuçları irdelendiğinde üretilen hemiselüloz bazlı polimerik jel filmlerin denge şişme değerinin 0.1-13 $g_{su}/g_{jel\text{-}film}$ aralığında olduğu görülmektedir.

Şekil 4.38 incelendiğinde polimerik jel filmin yapısına eklenen her iki komonomerin (AAm ve NIPAAm) de polimerik jel filmlerin su sorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Komonomer oranı arttıkça, polimerik ağ yapısının içerisine giren su moleküllerinin artışına paralel olarak, açılan polimerik ağ yapı nedeniyle filmlerin hacminde de belirgin bir artış deneysel olarak gözlemlenmiştir. Komomomer olarak AAm'in, komomer olarak NIPAAm'in kullanıldığı jel filmlerin denge şişme değerlerini çok daha belirgin bir şekilde artırdığı (yaklaşık 6 kat) gözlenmiştir. En yüksek şişme oranına (13 $g_{su}/g_{jel\text{-}film}$) kitosan/HC oranı 0.5 olan jel filmlerde ulaşılmıştır.

Kullanılan antimikrobiyal uçucu yağ türlerinin üretilen polimerik jellerin denge şişme oranı üzerine karşılaştırmalı olarak önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir (Şekil 4.39).

Polimerik jel filmin gözenek ve esnekliği üzerinde etkin bir parametre olan çapraz bağlayıcının oranının artırılması ile, jel filmin su sorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 5 $g_{su}/g_{jel\text{-}film}$ oranına kadar arttığı görülmektedir (Şekil 4.40). Ancak çapraz bağlayıcı oranının 0.1/1'in üstüne çıkması ile jel filmin şişme kabiliyetinin ve elastikiyetinin azaldığı ve buna bağlı olarak polimerik ağ yapı içine su moleküllerinin girişinin sınırlandığı, su sorpsiyonu kapasitesinin yaklaşık 3.5 $g_{su}/g_{jel\text{-}film}$ değerine düştüğü gözlenmiştir.

Sentezlenen polimerik jel filmin yapısına fiziksel dayanım kazandırmak amacı ile eklenen kitosanın, kitosan içermeyen jel filmin denge şişme değerine (4.37 g_{su}/g_{film}) kıyasla

(Şekil 4.38) üretilen jel filmlerin denge şişme oranlarını azalttığı gözlenmiştir (Şekil 4.41). Kitosan katkısı bulunmayan jel filmlere oranla kitosanın, polimerik jel filmin hidrofilik özelliğini azalttığı, ancak yapıya ilave edilen kitosan miktarı artıkça, (Kitosan/HC(w/w) oranının 0.1/1'den 0.5/1'e artırılması) çapraz bağ yoğunluğunun düşmesine bağlı olarak da denge şişme değerinin 0.9 g_{su}/g_{film}'den 2.21 g_{su}/g_{film} değerine yükseldiği belirlenmiştir. Kitosan, hidrojen bağı yapabilme kabiliyetine sahip fonksiyonel gruplarından dolayı suyu yüksek oranda soğurma özelliğine sahiptir. Ancak polimerik film yapısına katılan kitosanın, hidrojen bağı oluşturan fonksiyonel gruplarının çapraz bağlanma esnasında bağ oluşumuna katkıda bulunması nedeniyle, hidrofilitesinin azaldığı değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak; elde edilen sayısal veriler incelendiğinde şişme denge değeri üzerine, incelenen parametreler aralığında çapraz bağlayıcı yoğunluğu ve kitosan konsantrasyonundan ziyade komonomer türü ve komonomer konsantrasyonunun daha etkin parametreler olduğu görülmektedir. Bu sebeple, dinamik şişme deneyleri ve sorpsiyon kinetiği çalışmaları komonomer katkılı polimerik jel film örnekleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen komonomer katkılı polimerik jel filmlerin sıcaklık duyarlılıkları gravimetrik metoda dayanan sorpsiyon ölçümleri ile belirlenmiştir. Sıcaklığın etkisi 25, 35, 45 ve 55 °C'da çalkalamalı su banyosunda ve 24 saat süre ile saf su ile jel filmlerin temasta tutulması ile gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında jel filmlerin ağırlık değişimleri incelenerek, zamana bağlı su sopsiyon değerleri hesaplanmış ve şişme kinetiği ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması için gereklidir. Bu amaçla öncelikle zamana bağlı şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, polimerik filmin şişme (S) değerlerinin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Evmenenko vd., 1999; Dolbow vd., 2004; Sezgin, 2007).

$$S = \frac{W_t - W_0}{W_0} \tag{4.2}$$

Bu eşitlikte;

W_0: Başlangıçtaki kuru polimerik filmin kütlesi (g),

W_t: t süre sonraki şişmiş polimerik filmin kütlesidir (g).

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerik filmler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra çözücünün yapıya girmesi ile şişmeye başlarlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jel filme giriş hızı ile jelden salınım hızı birbirine eşit hale gelir. Bu durum jel filmin en yüksek şişme değerine ulaşıldığı denge durumunu ifade eder (Saraydın vd., 2004; Peppas, vd., 1986; Kulicke vd., 1989). Yani denge durumuna ulaşıldığında şişmiş polimerik jel film en büyük şişme değerine sahiptir. Çözücüyle dengede bulunan polimerik jel filmler için denge durumunda sorbe ettikleri su içeriği ($S_{max(deneysel)}$) 4.3 eşitliği ile hesaplanmaktadır.

$$Smax\ (deneysel) = \frac{W_d - W_0}{W_d} \tag{4.3}$$

Bu eşitlikte; W_d; denge şişme değerine ulaşmış polimerik filmin kütlesidir. Komonomer içeren polimerik jel filmlerin zamana bağlı su soğurma kapasiteleri, Eşitlik 4.2 ve 4.3 yardımıyla hesaplanmıştır. Komonomer olarak değişik oranlarda AAm içeren polimerik jel filmler için farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.42'de, NIPAAm içeren polimerik jel filmler için ise Şekil 4.45'de verilmiştir.

Şişme kinetiğinin hesaplandığı adımda, dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrilerinin genel olarak ikinci dereceden olduğu varsayılır ve 4.4 eşitliği uygulanır (Peniche vd. 1996; Valles vd., 2000; Saraydın vd., 2004).

$$\frac{dS}{dt} = k_s(S_{max} - S)^2 \tag{4.4}$$

Bu eşitlikte;

dS/dt: Şişme hızını,

S_{max}: Polimerik jel filmin denge anındaki şişme değerini,

S: t anındaki şişme değerini

k_s: Şişme hız sabitini göstermektedir.

Eşitliğin t=0 için S=0 ve t=t için S=S_{max} sınır koşullarında integrallenmesiyle 4.5 eşitliği elde edilir

$$\frac{t}{S} = \left(\frac{1}{S_{max}^2 k_s}\right) + \left(\frac{1}{S_{max}}\right)t \tag{4.5}$$

Bu eşitlikte yer alan S_{max} ve k_s değerlerinin hesaplanabilmesi için deneysel olarak elde edilen t/S değerlerine karşılık t değerlerinin grafiğe geçirilmesi gerekir. Teorik şişme oranı, şişme hızı ve hız sabitinin hesaplanmasında kullanılan (t/S)-(t) grafikleri, farklı sıcaklıklar için zamanın fonksiyonu olarak, AAm içeren polimerik jel filmler için Şekil 4.43'de ve NIPAAm içeren polimerik jel filmler için ise Şekil 4.46'de verilmiştir.

Polimerik malzemelerin şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar *Fick* yasalarıdır. Bu bağlamda, mevcut çalışma kapsamında elde edilen ve şişme özelliği gösteren komonomer katkılı polimerlerik jel filmlerin şişme kinetiğine ilişkin parametrelerin hesaplanması eşitlik 4.6 yardımı ile gerçekleştirilmiştir (Ende ve Peppas, 1996; Ende ve Peppas 1997; Peppas ve Franson 1983)

$$F = \frac{W_t}{W_d} = kt^n \qquad (4.6)$$

Bu eşitlikte;

W_t: t anında jel filmin içerdiği çözücünün kütlesi,

W_d: Dengedeki jel filmin içerdiği çözücünün kütlesi,

n: Çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli,

k: Jel filmin ağ yapısına bağlı olarak değişen bir sabiti,

F: Jel filmin t anında içerdiği çözücü miktarının dengede içerdiği çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır.

Difüzyon türünün belirlenebilmesi için difüzyon üstelinin (*n)* belirlenmesi gerekir. Difüzyon üstelinin aldığı değere bağlı olarak Fick difüzyon türüne karar verilir. Buna göre;

***i. Fick tipi difüzyon (Durum I),* (n=0,5):** Durulma hızının, difüzyon hızından daha büyük olduğu ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı difüzyon türüdür. Bu durumdaki şişme, difüzyon olayı ile denetlenir ve polimerik yapıya giren ya da yapıdan çıkan çözücünün miktarı zamanın karekökü ile orantılı olarak artar.

***ii. Süper durum II (Durum II),* (n=1):** Difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu difüzyon türüdür

***iii. Fick tipi olmayan yada anormal tip difüzyon (Durum III)*,(0,5<n<1):** Şişme üzerinde difüzlenme ve durulmanın aynı anda etkin olduğu difüzyon türüdür

Difüzyon üsteli *n*, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin % 60'lık kesrinin (*F*<0,60) jele girmesi için geçen zaman aralığını kapsayacak aralıkta

hesaplanması gerekir. Bunun için 4.6 nolu eşitliğin logaritmasının alınmasıyla elde edilen lineer eşitlikte, *lnF'*e karşı *lnt'*nin grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğiminden difüzyon üsteli n belirlenir ve hesaplanan bu değer Eşitlik 4.7'de yerine yazılarak difüzyon katsayısının hesaplanması ssağlanır.

Eşitlik 4.7 *II. Fick* yasasının düzenlenmesi ve kısa zaman aralığında çözülmesi ile elde edilen bir eşitliktir ve dinamik sorpsiyon deneyleri için difüzyon katsayısının hesaplanmasında kullanılır (Dengre vd., 2000).

$$D = (\pi r^2)\left(\frac{k}{4}\right)^{1/n} \tag{4.7}$$

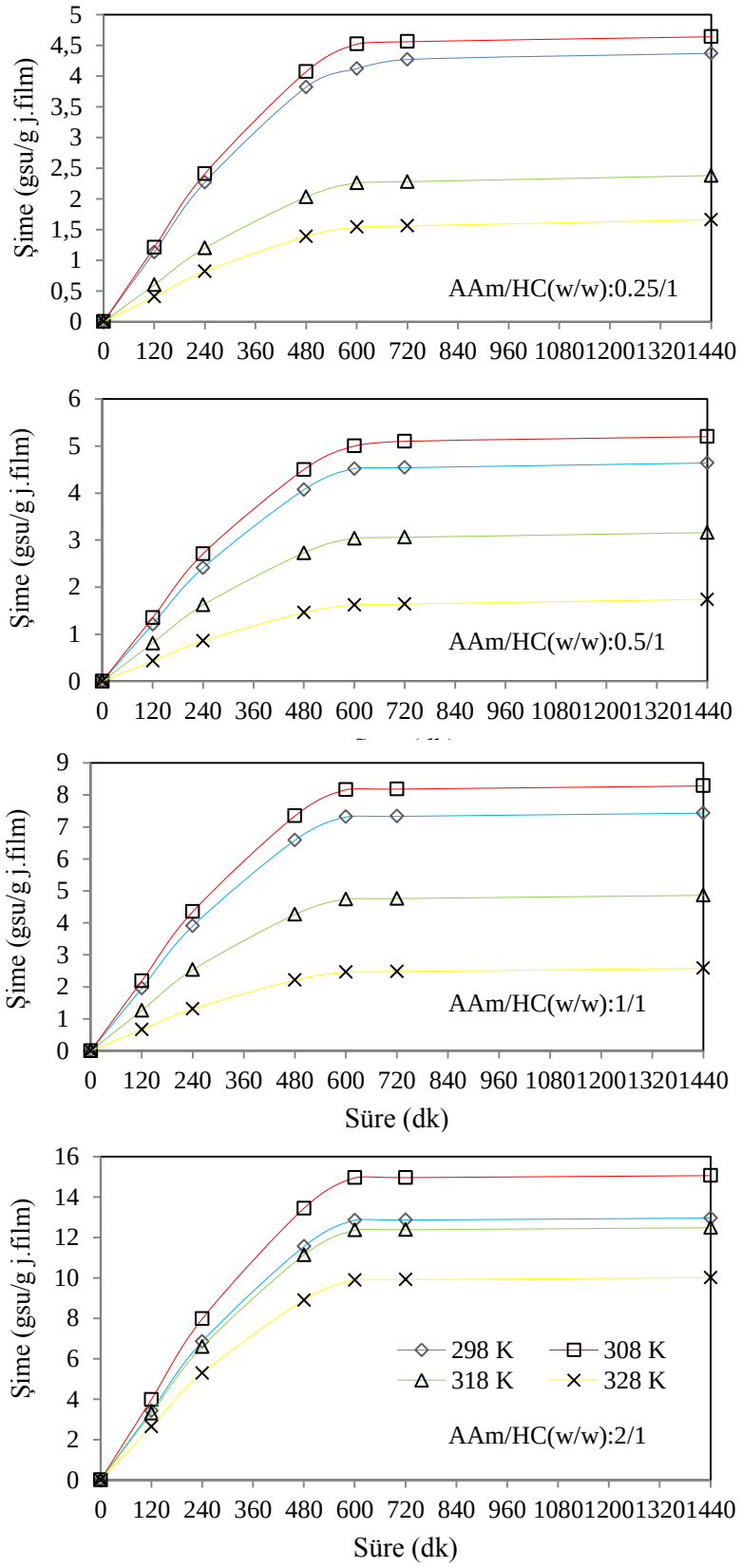
Burada;

r: Şişmiş durumdaki jelin yarıçapı,

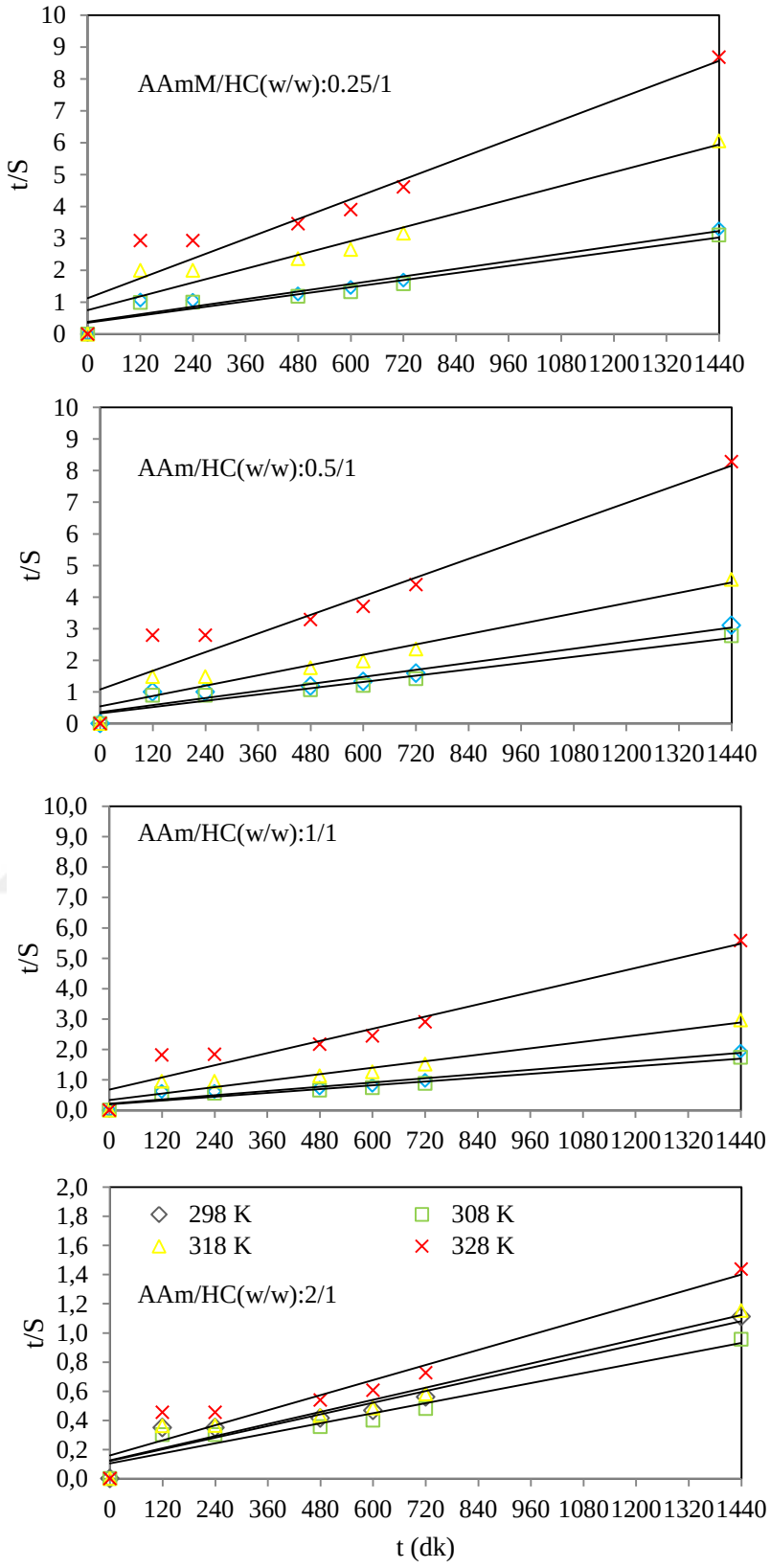
n: Difüzyon üsteli,

D: Difüzyon sabitidir.

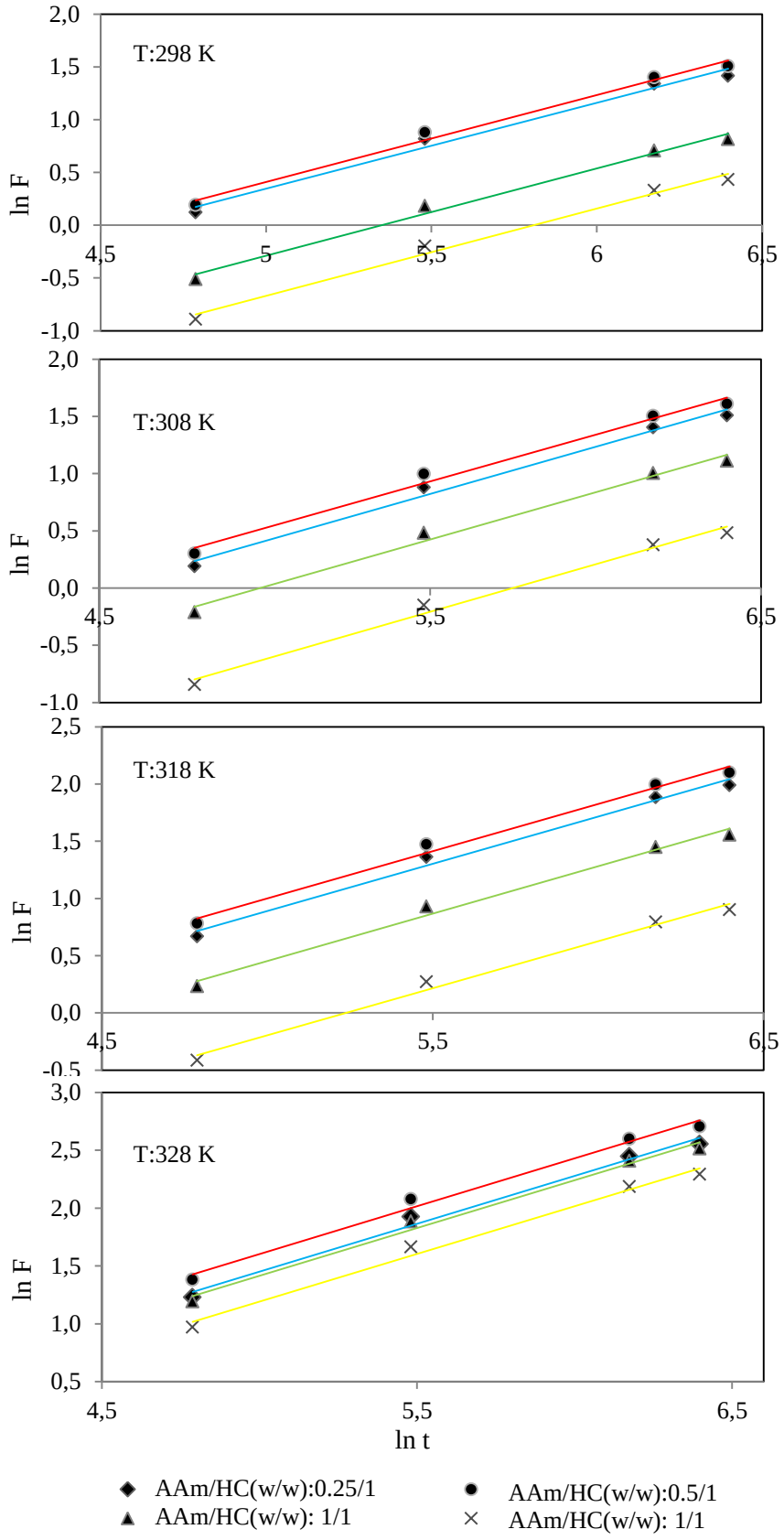
Difüzyon katsayısının, difüzyon üstelinin ve sabitinin hesaplanması amacı ile kullanılan lnF-t grafikleri komonomer olarak AAm içeren polimerik jel filmler için Şekil 4.44 ve NIPAAm içeren polimerik jel filmler için Şekil 4.47'de sunulmuştur. Bu grafikler kullanılarak hesaplanan değerler komonomer olarak AAm içeren polimerik jel filmler için Tablo 4.14'de ve NIPAAm içeren polimerik jel filmler için Tablo 4.15'de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 4. 42. Hemiselüloz(HC)-Akrilamid(AAm) esaslı jel filmlerin sıcaklık ve zamana bağlı su sorpsiyonu



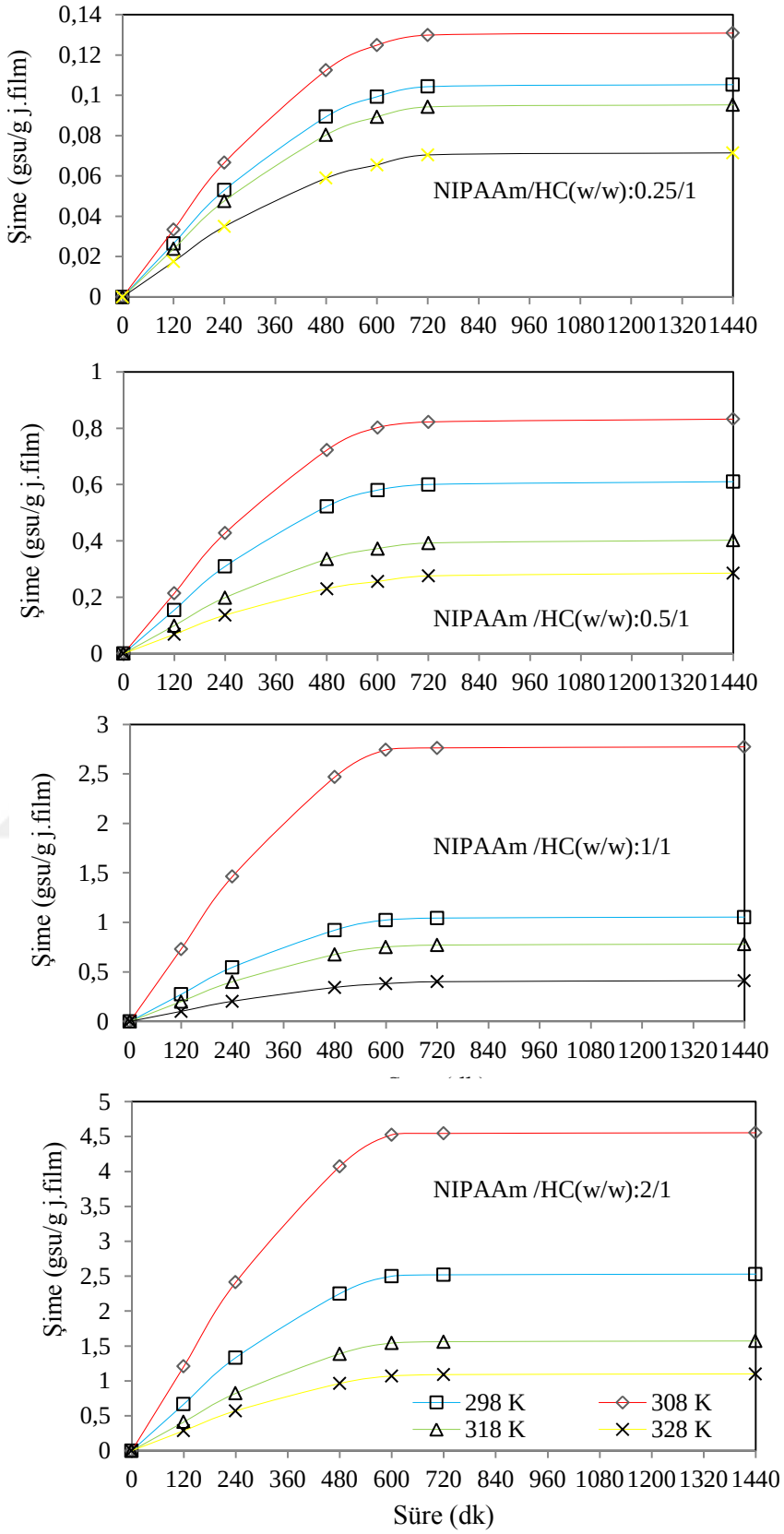
Şekil 4. 43. Hemiselüloz**(**HC)-Akrilamid(AAm) esaslı jel filmlerin t/S-t eğrileri



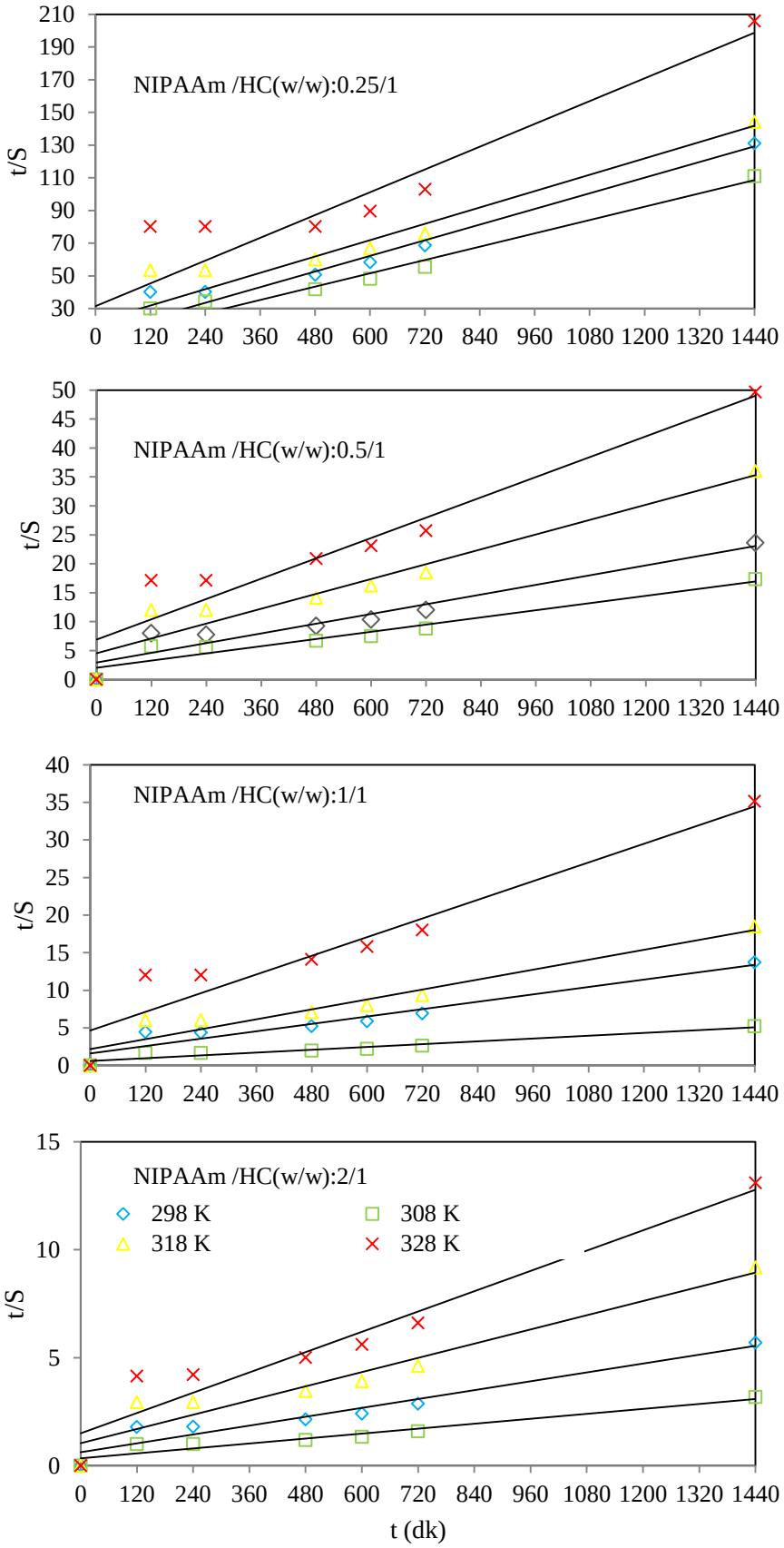
Şekil 4. 44. Hemiselüloz(HC)-Akrilamid(AAm) esaslı jel filmlerin lnF – lnt eğrileri.

Tablo 4. 14. Hemiselüloz(HC)-Akrilamid(AAm) esaslı jel filmlerin difüzyon üstelleri, sabitleri, şişme değerleri.

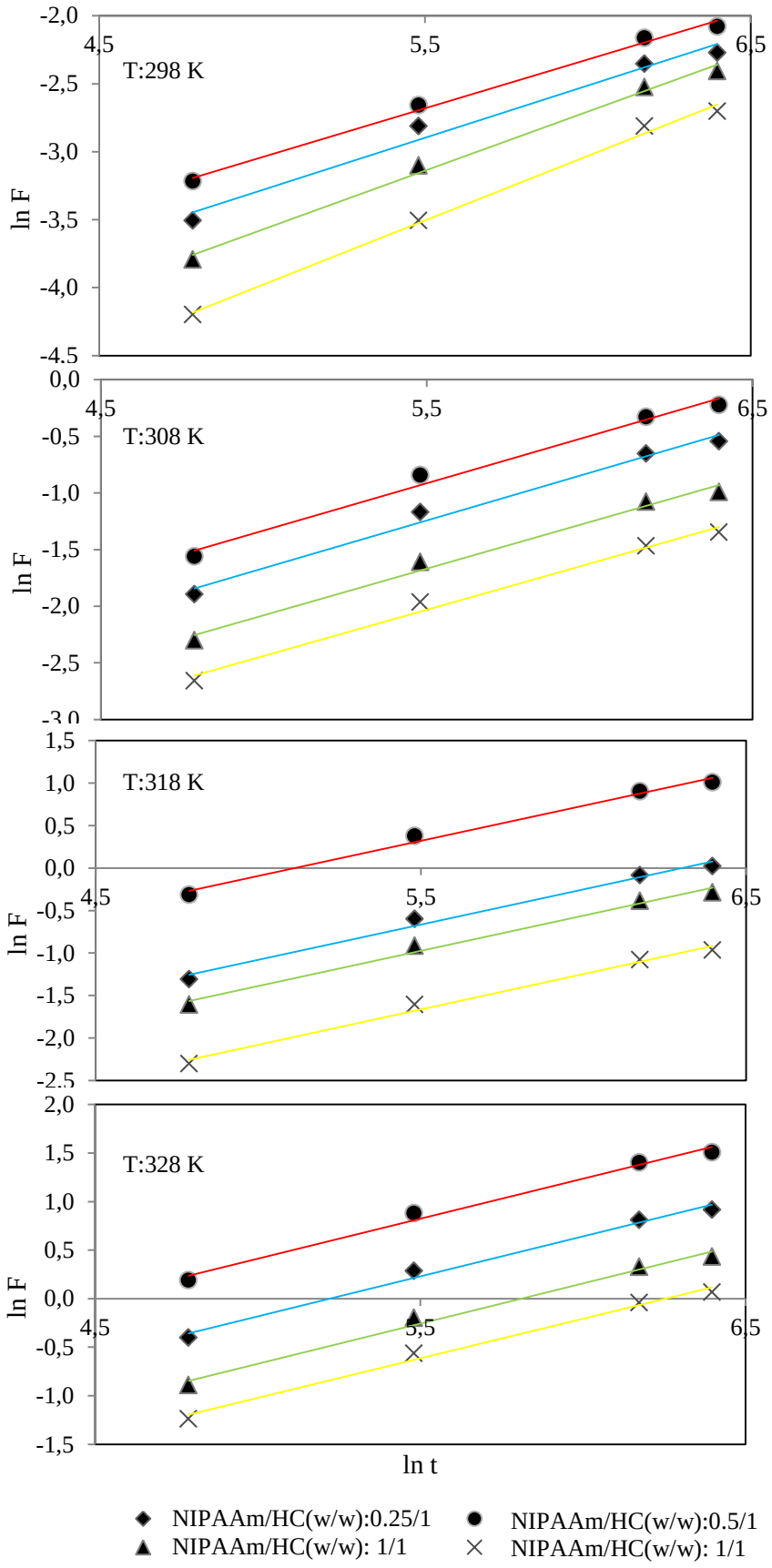
AAm/HC (w/w): 0.25/1							
Sıcaklık K	**n**	**k**	**D (cm^2/dk)**	**S_{max} deneysel (%)**	**k_s (g_{jel}/g_{su}.dk)**	**r (g_{su}/g_{jel}.dk)**	**S_{max} teorik (%)**
298	0.8138	0.0242	$5.53.10^{-07}$	437	$6.92.10^{-06}$	1.73	500
308	0.8241	0.0245	$6.07.10^{-07}$	464	$6.79.10^{-06}$	1.88	526
318	0.8282	0.0081	$2.61.10^{-07}$	238	$3.43.10^{-05}$	2.64	278
328	0.8288	0.0119	$1.67.10^{-07}$	166	$4.03.10^{-05}$	1.49	192
AAm/HC (w/w): 0.5/1							
Sıcaklık K	**n**	**k**	**D (cm^2/dk)**	**S_{max} deneysel (%)**	**k_s (g_{jel}/g_{su}.dk)**	**r (g_{su}/g_{jel}.dk)**	**S_{max} teorik (%)**
298	0.8141	0.0245	$5.63.10^{-07}$	464	$1.01.10^{-05}$	2.81	526
308	0.8166	0.0284	$6.89.10^{-07}$	520	$8.99.10^{-06}$	3.11	588
318	0.8261	0.0162	$3.75.10^{-07}$	316	$1.34.10^{-05}$	1.84	370
328	0.8299	0.0085	$1.76.10^{-07}$	174	$2.23.10^{-05}$	0.93	204
AAm/HC (w/w): 1/1							
Sıcaklık K	**n**	**k**	**D (cm^2/dk)**	**S_{max} deneysel (%)**	**k_s (g_{jel}/g_{su}.dk)**	**r (g_{su}/g_{jel}.dk)**	**S_{max} teorik (%)**
298	0.8259	0.0392	$1.09.10^{-06}$	743	$6.64.10^{-06}$	4.61	833
308	0.8250	0.0439	$1.24.10^{-06}$	828	$5.16.10^{-06}$	5.16	1000
318	0.8235	0.0251	$6.24.10^{-07}$	486	$9.51.10^{-06}$	2.94	555
328	0.8223	0.0135	$2.89.10^{-07}$	258	$1.61.10^{-05}$	1.48	303
AAm/HC (w/w): 2/1							
Sıcaklık K	**n**	**k**	**D (cm^2/dk)**	**S_{max} deneysel (%)**	**k_s (g_{jel}/g_{su}.dk)**	**r (g_{su}/g_{jel}.dk)**	**S_{max} teorik (%)**
298	0.8270	0.0683	$2.15.10^{-06}$	1296	$4.01.10^{-06}$	8.18	1428
308	0.8268	0.0796	$2.58.10^{-06}$	1506	$3.44.10^{-06}$	9.54	1666
318	0.8256	0.0663	$2.05.10^{-06}$	1248	$3.86.10^{-06}$	7.89	1428
328	0.8254	0.0532	$1.57.10^{-06}$	1001	$8.72.10^{-07}$	1.08	1111



Şekil 4. 45. Hemiselüloz(HC)-NIPAAm esaslı jel filmlerin sıcaklık ve zamana bağlı su sorpsiyonu



Şekil 4. 46. Hemiselüloz(HC)-NIPAAm esaslı jel filmlerin t/S-t eğrileri



Şekil 4. 47. Hemiselüloz(HC)-NIPAAm esaslı jel filmlerin lnF – lnt eğrileri

Tablo 4. 15. Hemiselüloz(HC)-N-izopropilakrilamid(NIPAAm) esaslı jel filmlerin difüzyon üstelleri, sabitleri, şişme değerleri

NIPAAm/HC (w/w): 0.25/1							
Sıcaklık K	**n**	**k**	**D (cm^2/dk)**	**S_{max} deneysel (%)**	**k_s (g_{jel}/g_{su}.dk)**	**r (g_{su}/g_{jel}.dk)**	**S_{max} teorik (%)**
298	0.7694	0.0008	$4.59.10^{-09}$	11	$4.39.10^{-04}$	0.07	13
308	0.7198	0.0013	$4.23.10^{-09}$	13	$4.29.10^{-04}$	0.09	15
318	0.8692	0.0004	$6.59.10^{-09}$	10	$3.17.10^{-04}$	0.05	12
328	0.9513	0.0002	$7.04.10^{-09}$	7	$4.30.10^{-04}$	0.03	9
NIPAAm/HC (w/w): 0.5/1							
Sıcaklık K	**n**	**k**	**D (cm^2/dk)**	**S_{max} deneysel (%)**	**k_s (g_{jel}/g_{su}.dk)**	**r (g_{su}/g_{jel}.dk)**	**S_{max} teorik (%)**
298	0.8295	0.0054	$1.01.10^{-07}$	105	$4.26.10^{-05}$	0.63	122
308	0.8273	0.0146	$3.32.10^{-07}$	277	$1.68.10^{-05}$	1.74	323
318	0.8283	0.0040	$6.97.10^{-08}$	78	$5.56.10^{-05}$	0.46	99.1
328	0.8340	0.0019	$3.10.10^{-08}$	41	$9.24.10^{-05}$	0.22	48
NIPAAm/HC (w/w): 1/1							
Sıcaklık K	**n**	**k**	**D (cm^2/dk)**	**S_{max} deneysel (%)**	**k_s (g_{jel}/g_{su}.dk)**	**r (g_{su}/g_{jel}.dk)**	**S_{max} teorik (%)**
298	0.8425	0.0028	$5.31.10^{-08}$	61	$6.92.10^{-06}$	1.73	71
308	0.8341	0.0041	$7.63.10^{-08}$	83	$6.79.10^{-06}$	1.88	97
318	0.8225	0.0020	$2.93.10^{-08}$	40	$3.43.10^{-05}$	2.64	47
328	0.8142	0.0015	$1.81.10^{-08}$	29	$4.03.10^{-05}$	1.49	34
NIPAAm/HC (w/w): 2/1							
Sıcaklık K	**n**	**k**	**D (cm^2/dk)**	**S_{max} deneysel (%)**	**k_s (g_{jel}/g_{su}.dk)**	**r (g_{su}/g_{jel}.dk)**	**S_{max} teorik (%)**
298	0.8236	0.0136	$2.96.10^{-07}$	253	$1.84.10^{-05}$	1.59	294
308	0.8241	0.0245	$6.07.10^{-07}$	455	$1.05.10^{-05}$	2.91	526
318	0.8282	0.0081	$1.66.10^{-07}$	157	$2.93.10^{-05}$	0.97	182
328	0.8160	0.0061	$1.04.10^{-07}$	110	$4.08.10^{-05}$	0.67	128

Tablo 4.14 ve Tablo 4.15'da elde edilen sabitler incelendiğinde komonomer katkılı hemiselüloz esaslı polimerik filmlerin denge yüzde şişme değerlerinde artan komonomer miktarına bağlı olarak belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel olarak belirlenen denge yüzde şişme değerlerinin, teorik olarak hesaplanan teorik şişme değerlerine paralel olduğu görülmektedir. Deneysel ve teorik sonuçların yakın olması şişme kinetiğine dair analizlerinin doğru temeller üzerine oturtulduğunu göstermektedir. Sıcaklığın polimerik jel filmlerin su sorpsiyon kapasitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Her iki komonomer türü için maksimum su sorpsiyon kapasitesinin 308 K'de gerçekleştirilen kinetik şişme deneyleri sonucu elde edildiği belirlenmiştir. Üretilen polimerik jel filmlerin su sorpsiyon kapasitelerinin hem sıcaklıkla hem de polimerdeki konomer oranının artması ile arttığı gözlenmiştir. Bu artış hem teorik hem de deneysel su sorpsiyon kapasiteleri için söz konusudur. AAm esaslı polmerik jel filmlerin için, 308 K'de AAm oranının 0.25'ten 2.0'ye çıkarılması ile deneysel su sorpsiyon kapsitesinin (% olarak) 464'ten 1506'ya yükseldiği görülmektedir (Tablo 4.14). Aynı şartlarda NIPAAm esaslı polimerik jel filmler için bu değerlerin 13'ten 455'e yükseldiği görülmektedir (Tablo 4.15). Polimerik jel filmlerin yapısna ilave edilen komomer miktarı artıkça (AAm hem de NIPAAm), jel filmlerin su sorpsiyon kapasitelerinde de bir atış meydana gelmektedir. Bu durum muhtemelen yapıya ilave edilen komonomerledeki hidofilik grupların yapısından ve artan komomomer miktarına bağlı olarak hidrofil grup sayısının da artmasından kaynaklanmakadır.

Polimerik jel filmlerin şişme kinetiğine ilişkin değerlendirmeler yapılırken hesaplanması gereken bir diğer önemli parametre difüzyon katsayısı D'dir. Polimerik jel filmlerde komonomer oranı arttıkça difüzyon katsayılarında artış olduğu görülmektedir. (Tablo 1.14 ve Tablo 4.15). Difizyon katsayısının maksimum olarak belirlendiği sıcaklık değeri 308 K olarak tespit edilmiştir. 308 K'de, AAm esalı polimerik jelde AAm/HC oranının 2 olduğu durumda difüzyon katsayısı $2.58x10^{-6}$ cm^2/dak., aynı oranda NIPAAm içeren jelin difüzyon katsayısı ise $6.07x10^{-7}$ cm^2/dak. olarak hesaplanmıştır. Tüm komonomer oranları için daha yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçlarından elde edilen difizyon katsayılarında bir azlama olduğu gözlenmiştir. Hem AAm esalı hem de NIPAAm esalı polimerik jellerin difizyon katsayılarında 308 K'den sonra meydana gelen büzlüme sonucunda diffüzyon katsayılarının da azaldığı tespit edilmiştir. Ancak, AAm esalı polmerik jeldeki komomomer oranının artışına bağlı olarak difüzyon katsayısında meydana gelen artışın daha düzenli olmadığı görülmektedir. Difüzyon katsayısındaki artış

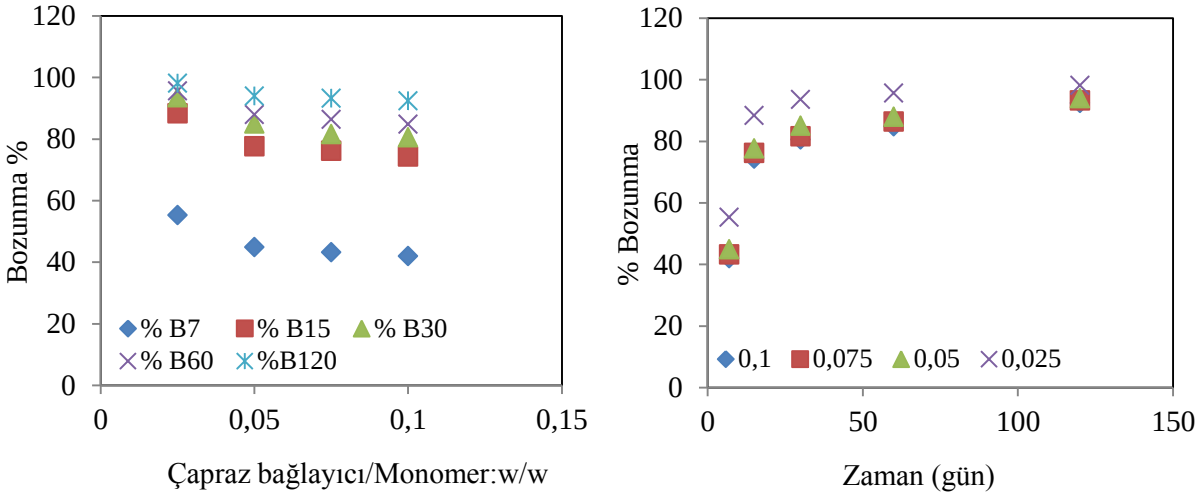
eğilimindeki düzensizlik NIPAAm esaslı polimerik jel filmler için daha belirgindir (Tablo 4.15). Şekil 4.42 ve Şekil 4.45'den görüldüğü üzere, zamana bağlı olarak belirli bir dengleme süresine kadar polimerik jellerin su sorpsiyon kapasitelerinde sürekli bir artış olduğu, buna karşın polimerik jellerin su tutma kapasitelerinin 308K'de en yüksek değer ulaştığı görülmektedir. Komonomerlerin hidrofilik karakterli oluşu sebebiyle, yapıya ilave edilen komonomerlerin sadece jel filmlerin sorpsiyon kapasitesinde değil, aynı zamanda su sorpsiyon hızında da bir artışa yol açtığı söylenebilir..

Difüzyon üsteli "n", difüzyon türünün belirlenmesinde kullanılan bir parametre olup, farklı şartlarda ve bileşimde olan komonomer katkılı polimerik jel filmler için n değerinin 0.71 ile 0.95 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler $0,5<n<1$ aralığında yer almaktadır. Bu sonuçlar sentezlenen hemiselüloz esaslı komonomer katkılı jel filmlerin, difüzyon türünün *non-Fickian* (anormal) difüzyon sınıfına girdiği anlamına gelmektedir. Anormal difüzyon, difüzlenme ve durulmanın aynı anda etkin olduğu, yani suyun polimerik jel filmin gözeneklerine girme hızı ile geri salınım hızının eşit olduğu şeklinde yorumlannmaktadır.

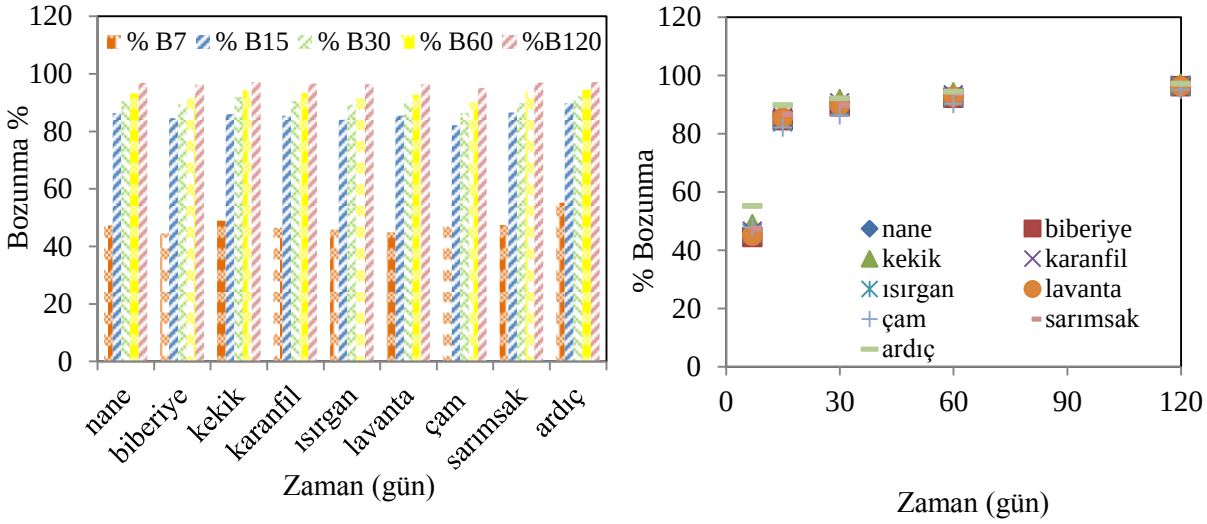
4.3.5. Biyobozunurluk testleri ve biyobozunma kinetiği

Geleneksel ambalaj materyalleri ve biyomedikal malzemeler genellikle sentetik yapıya sahiptir. Sentetik polimerik mamuller ekonomik ve kullanışlı olmalarına karşın biyobozunur yapıya sahip olmadıkları için doğada uzun yıllar karbon döngüsüne katılamadan çevresel kirlilik unsuru olarak kalırlar. Bu sebeple son zamanlarda özellikle polimerik mamullerin yaygın olarak kullanıldığı sektörlerde, biyobozunur nitelikte polimerik ürünlerin üretimine yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Ayana 2007; Ayana ve Turhan 2010).

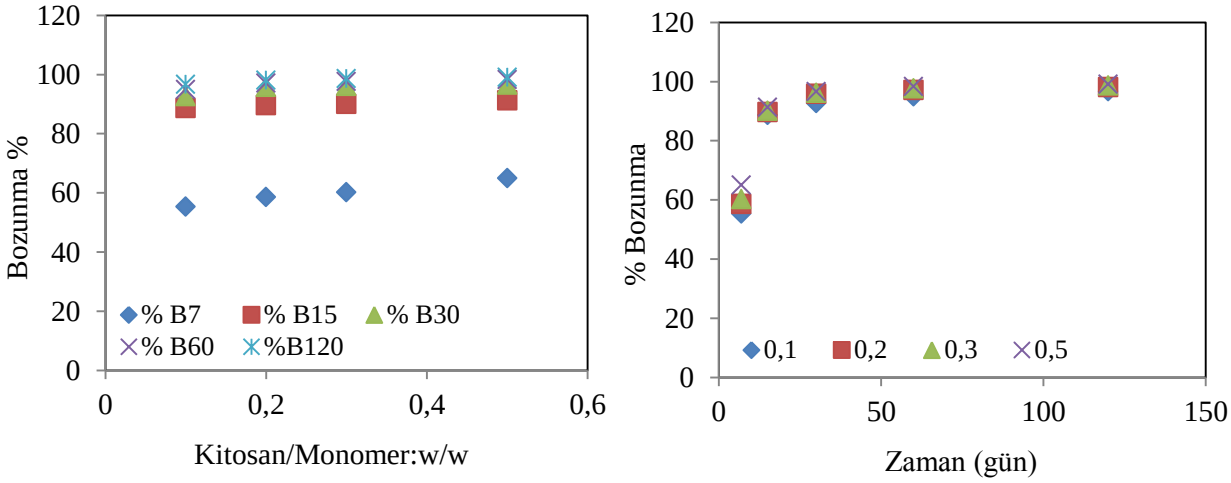
Bu çalışmada çay posasından ektraksiyonla elde edilen hemiselüloz esaslı polimerik jel filmlerin biyobozunma hızlarının karşılaştırılması amacıyla, jel filmler toprak florası içerisine gömme testlerine tabi tutulmuştur. Belirli periyotlarda jel film örnekleri toprak içerisinden çıkartılıp su ile yıkandıktan sonra kurutulup tartılmış, zamana bağlı olarak jel filmlerde ağırlık kayıpları belirlenrek biyolojik bozunma hızları gün bazında karşılaştırmalı olarak ortaya konulmaya çalışılmıştır. Biyobozunma hızı üzerine çapraz bağlayıcı (BİS) miktarının etkisi Şekil 4.48'de, antimikrobiyal uçucu yağ türünün etkisi Şekil 4.49'da, kitosan miktarının etkisi Şekil 4.50'de ve komonomer türü ve miktarının etkisi ise Şekil 4.51'de verilmiştir.



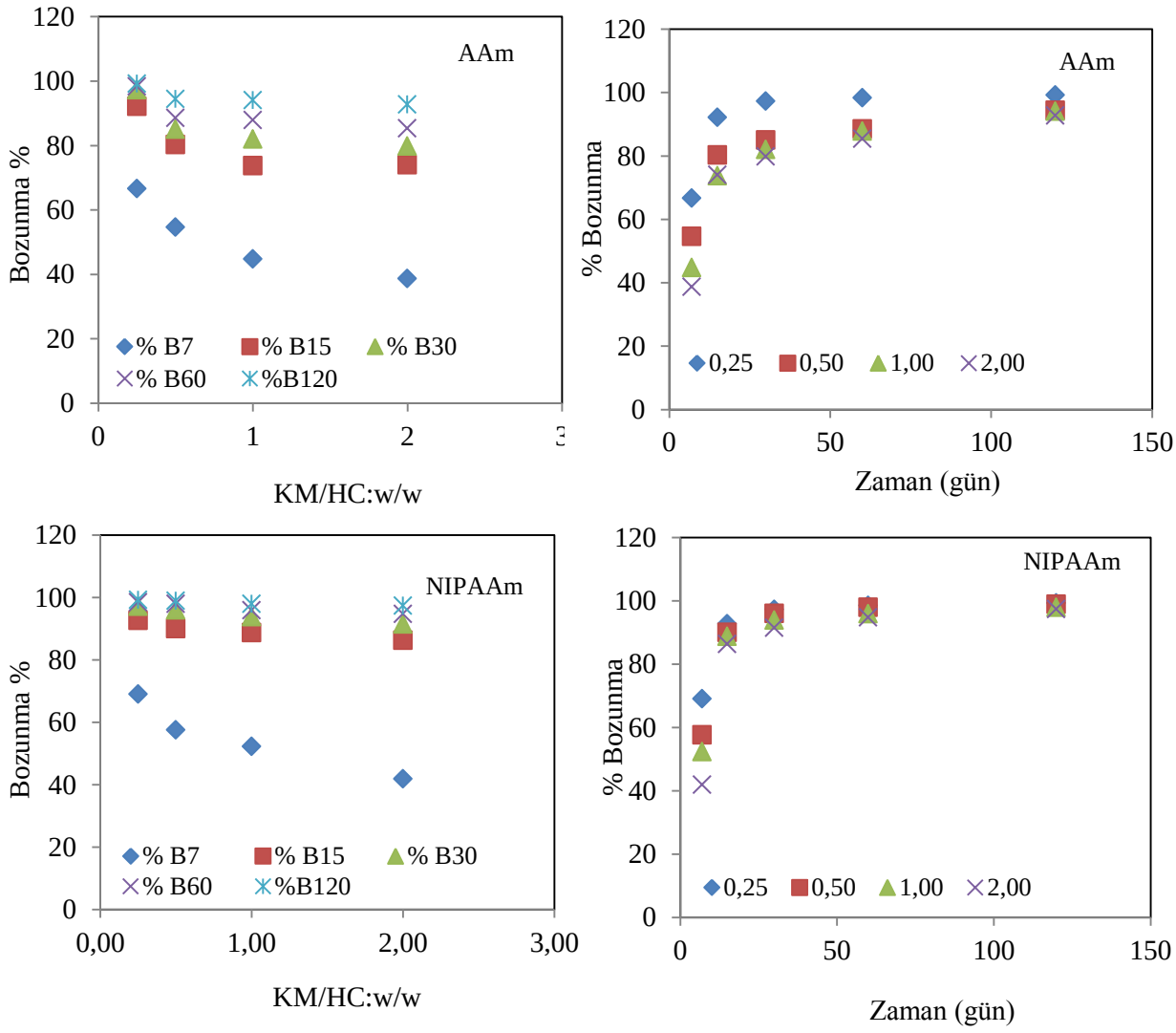
Şekil 4. 48. Çapraz bağlayıcı miktarının biyolojik bozunma hızı üzerine etkisi



Şekil 4. 49. Antimikrobiyal uçucu yağ türünün biyolojik bozunma hızı üzerine etkisi



Şekil 4. 50. Kitosan miktarının biyolojik bozunma hızı üzerine etkisi



Şekil 4. 51. Komonomer türü (KM) ve oranının biyolojik bozunma hızı üzerine etkisi

Farklı şartlarda elde edilen polimerik jel filmlerin bozunma kinteğininin ortaya konulmasında Şekil 4.48 ile 4.51 aralığında yer alan zamana bağlı bozunma eğrileri dikkate alınarak, inetgral çözünmeyi esas alan **Coast Redfern bozunma kinetiği** metodu kullanılmıştır. Bu metoda göre katı bir maddenin bozunması, aşağıda verlen genel reaksiyon ile ifade edilir.

$$aA\,(kat\,\imath) \rightarrow\ bB\,(kat\,\imath) + cC\,(gaz\ ) \qquad (4.8)$$

Katı maddenin bozunma hızı, Eşitlik 4.9 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(\alpha) \tag{4.9}$$

Burada α dönüşüm kesri ($\alpha = \frac{mi - mt}{mi - ms}$), t zaman, k(T) hız sabiti ve f(α) katı faz bozunma teorik model eşitliğidir. α dönüşüm kesrinde yer alan mi: filmin başlangıçtaki kütlesini; mt: herhangi bir t anındaki filmin kütlesini ve ms ise ön görülen bozunma süresi sonuda filmin kütlesini ifade etmektedir. Eşitlik 4.9 düzenlenirse;

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)t + C \tag{4.10}$$

elde edilir. t'ye karşı g(α) değerleri grafiğe geçirdiğinde elde edilen doğru denklemlerinden integral sabiti, C ve hız sabiti, k(T) belirlenir. Her bir "Katı faz dönüşüm teorik modeli" (Tablo 4.16) için t'ye karşı g(α) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruların regrasyon katsayıları dikkate alınarak, biyolojik bozunma sürecini en iyi temsil eden bozunma teorik modelinin hangi model olduğuna karar verilir. Çalışma kapsamında kullanılan katı hal bozunma teorik model eşitlikleri ve integre edilmiş formları Tablo 4.16'da görülmektedir. İlgili tabloda toplam 20 adet "Katı faz dönüşüm modeli" yer almaktadır..

Coast-Redfern metodundan yararlanılarak, jel filmlerin bozunma süreci için farklı kinetik katı faz dönüşüm model eşitliklerine göre hesaplanan regresyon katsayıları, bozunma hız sabiti değerleri ve model eşitlikleri temsil eden doğru denklemleri Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.16'da yer alan tüm katı faz dönüşüm teorik modelleri kullanılarak gerçekleştirilen kinetik analiz sonucu, jel filmlerin bozunmasını en iyi temsil eden yani en uygun teorik model eşitliğinin "Kimyasal Kinetik F(2) Model" olduğu belirlenmiştir. Diğer kinetik model eştilklerine kıyasla Kimyasal Kinetik F(2) Model'in uygulması ile elde edilen doğruların regrasyon katsayıları daha yüksektir. Tablo 4.17'den de görüleceği gibi söz konusu model için heaplanan regrasyon katsayılarının 0.9575 ile 0.9967 arasında değiştiği görülmektedir. Diğer modeller için hesaplanan regrasyon katsayılaranın değeri verilen değerlerden daha düşük olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4. 16. Katı faz dönüşüm teorik modelleri.

Model	**f(α)**	**g(α)**
*Kimyasal kinetik F(0), *Power Law (P1), *Bir boyutlu etkileşim Geometrisi (R1) (faz sınırı kontrollü reaksiyon-tek boyutlu hareket)	1	α
*Kimyasal Kinetik F(1/2), *Etkileşim Geometrisi Silindirik sistemde (R2) (faz sınırı kontrollü reaksiyon-alan daralması)	$(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
*Kimyasal Kinetik F(2/3), *Etkileşim Geometrisi Küresel sistemde (R3) (faz sınırı kontrollü reaksiyon-hacim daralması)	$(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
*Kimyasal Kinetik F(1) (Partikül üzerinde tek çekirdekli rasgele çekirdeklenme) *Avrami-Erofeev eşitliği (A1, n=1) (çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Kimyasal Kinetik F(2) (Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdeklenme)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
Kimyasal Kinetik F(3) (Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdeklenme)	$(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$
Power law (P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Power law (P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Power law (P4)	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Avrami-Erofeev eşitliği (A2, n=2) (çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi)	$2\times(1-\alpha)\times(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev eşitliği (A3, n=3) (çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi)	$3\times(1-\alpha)\times(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev eşitliği (A4, n=4) (çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi)	$4\times(1-\alpha)\times(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Parabolic law (D1) (Bir boyutlu difüzyon)	$1/2\alpha$	α^2
Holt-Cutler-Wadsworth/Valensi eşitliği (D2) (İki boyutlu difüzyon)	$1/-\ln(1-\alpha)$	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)]+\alpha$
Jander eşitliği (D3) (Üç boyutlu difüzyon)	$3\times(1-\alpha)^{2/3}/2\times[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling- Brounshtein eşitliği (D4) (Üç boyutlu difüzyon)	$3/2\times[(1-\alpha)^{1/3}/1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$

Tablo 4. 17. Biyolojik bozunma sürecini en iyi temsil eden model eşitlikleri, regresyon katsayıları ve doğru denklemleri.

AAm/HC:(w/w)	**Model**	**Denklem**	**R^2**	**k(T) ($gün^{-1}$)**
0.25/1	F2	2.1573t-10.316	0.9802	2.1573
0.5/1	F2	0.2513t+0.5854	0.9708	0.2513
1/1	F2	0.2390t-0.2643	0.9967	0.2390
2/1	F2	0.1949t+0.1194	0.9822	0.1949
NIPAAm/HC:(w/w)	**Model**	**Denklem**	**R^2**	**k(T) ($gün^{-1}$)**
0.25/1	F2	2.2530t-11.655	0.9739	2.2530
0.5/1	F2	1.7351t-9.9128	0.9630	1.7351
1/1	F2	0.8192t-2.1526	0.9927	0.8192
2/1	F2	0.6204t-1.8470	0.9903	0.6204
Antimikrobiyal uçucu yağ türü	**Model**	**Denklem**	**R^2**	**k(T) ($gün^{-1}$)**
Nane	**F2**	0.4428t-0.0447	0.9802	0.4428
Biberiye	**F2**	0.4037t-0.139	0.9830	0.4037
Kekik	**F2**	0.5681t-0.9428	0.9899	0.5681
Karanfil	**F2**	0.4873t-0.5226	0.9884	0.4873
Isırgan	**F2**	0.4051t-0.3085	0.9882	0.4051
Lavanta	**F2**	0.4392t-0.2059	0.9835	0.4392
Çam	**F2**	0.3173t-0.0911	0.9824	0.3173
Sarımsak	**F2**	0.5257t-1.1348	0.9829	0.5257
Ardıç	**F2**	0.5914t-0.0527	0.9744	0.5914
Kitosan/HC:(w/w)	**Model**	**Denklem**	**R^2**	**k(T) ($gün^{-1}$)**
0.1/1	F2	0.9777t-3.3549	0.9880	0.9777
0.2/1	F2	1.6977t-7.9089	0.9813	1.6977
0.3/1	F2	1.7407t-8.7672	0.9774	1.7407
0.5/1	F2	2.1838t-12.973	0.9575	2.1838
ÇB/Monomer:(w/w)	**Model**	**Denklem**	**R^2**	**k(T) ($gün^{-1}$)**
0.025/1	F2	0.6556t-0.9854	0.9898	0.6556
0.05/1	F2	0.2486t+0.3275	0.9623	0.2486
0.075/1	F2	0.2148t+0.2103	0.9803	0.2148
0.1/1	F2	0.1893t+0.342	0.9696	0.1893

HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **AAm:** Akrilamid **NIPAAm:**N-izopropil akrilamid

Tablo 4.17'de verilen bozunma hız sabitlerinin k(T) değerleri dikkate alındığında, polimerik film yapısına katılan komonomerlerin biyolojik bozunma hızını önemli ölçüde değiştirdiği yani komonomer/hemiselüloz oranı arttıkça biyobozunma hızının azaldığı saptanmıştır. Jel filmin komonomer/hemiselüloz oranı (w/w) 0.25/1 oranından 2/1 oranına

yükseltildiğinde, AAm komonomeri içeren jel filmler için biyolojik bozunma hızında yaklaşık 10 kat düşüş gözlenmiştir. NIPAAm katkılı jel filmler için bu oran 3 kat azalma şeklinde tespit edilmiştir. Diğer taraftan jel filmin yapısında çapraz bağlayıcı (BİS) miktarı arttıkça, polimerik jel filmlerin biyolojik bozunmaya karşı direnç gösterdiği belirlenmiştir. Jel filmin ÇB/monomer oranı (w/w) 0.025/1 olduğunda k(T) değeri 0.6556 gün^{-1} olarak hesaplanırken, bu oran 0.1/1'e yükseltildiğinde k(T) değerinin 0.1893 gün^{-1}'e düştüğü tespit edilmiştir. Bu azalma jel filmlerin biyolojik bozunma hızında yaklaşık 3.5 kat düşüşe tekabül etmektedir. Antimikrobiyal uçucu yağ türlerinin tümünün, antimikrobiyal madde içermeyen aynı bileşime sahip filmerin bozunma hızılarına kıyasla, antimikrobiyal madde katkılı filmlerin bozunma hızını yaklaşık 5 kat düşürdüğü belirlenmiştir. Antimikrobiyal katkı maddeleri arasında bozunma hızı üzerinde en etkin olanların sırasıyla; çam, biberiye ve ısırgan otu uçucu yağı olduğu belirlenmiştir. Diğer parametrelerin aksine, katkı olarak kullanılan kitosanınfilm yapısındaki oranı arttıkça biyolojik bozunma hızının da arttığı gözlenmiştir. Jel filmin kitosan/hemiselüloz oranının (w/w) 0.1/1 olduğu film için k(T) değeri 0.9777 gün^{-1} olarak tespit edilirken, bu oranın 0.5/1'e çıkarılması ile k(T) değeri de 2.1838 gün^{-1}'e yükselmiştir. Jel filmdeki kitosan miktarının 5 kat artmasına karşılık, biyolojik bozunma hızında yaklaşık 2 kat artış meydana gelmiştir.

4.3.6. Antimikrobiyal analiz sonuçları

Mikrobiyal kontaminasyon başta tıbbi cihazlar, ilaçlar, hijyen uygulamaları olmak üzere su saflaştırma sistemleri, tekstil ürünleri, gıda ambalaj materyalleri gibi sektörlerde ciddi sorunlar oluşturmaktadır. Bu nedenle özellikle bu sektörlerde kullanılan polimerik malzemelerin antimikrobiyal özellik göstermesi istenmektedir. Bu amaçla günümüzde, özellikle antimikrobiyel polimerik malzemelerin ve filmlerin üretimi sürecinde genellikle kimyasal antimikrobiyel ajanlar kullanılmaktadır. Ancak gıda sektöründe, tüketilecek gıda ile temasta bulunan özellikle polimerik film ve kaplamaların canlı sağlığı üzerinde oluşturduğu olumsuz etkiler nedeniyle kimyasal antimikrobiyal ajanların kullanılmasına birtakım sınırlamalar getirilmiştir. Bu sınırlamalar ile doğal antimikrobiyal özellik gösteren ajanların araştırılma süreci başlanmıştır (Cao-Hoang vd. 2010). Zivanovic vd., (2005), anason, fesleğen, kişniş, kekik gibi esansiyel yağların kitosan filmleri üzerinde, Junk-Uk vd.,. (2001) üzüm çekirdeği özütünün PE filmler üzerinde, Emiroğlu vd., (2010), mercanköşkü ve kekik esansiyel yağlarının soya proteini esaslı yenilebilir filmler üzerinde

antimikrobiyal etkisini araştırmışlardır. Pastor vd., (2011) ve Erol, (2012) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda propolisin antimikrobiyal etkinliğini araştırmışlardır. Bu çalışmalarda antimikrobiyal özellik taşıyan polimerik ambalajlar vasıtası ile sadece başlangıçtaki mikroorganizma faliyetleri değil bunun yanı sıra, ürünün depolanması ve taşınması esnasında da oluşabilecek mikrobiyal aktivitelerin engellemesi de amaçlanmıştır (Cooksey, 2005). Bu zamana kadar denenen doğal antimikrobiyal ajanların ancak belirli bir konsantrasyonun üzerinde kullanılmaları durumunda antimikrobiyel aktivite gösterdikleri, yüksek miktarlarda kullanılmalrı durumunda ise gıdaların kendine özgü tadını ve rengini etkiledikleri ifade edilmektedir (Ayana ve Turhan, 2010).

Bu çalışmada daha önce hemiselüloz bazlı polimerik film ya da mamuller üzerinde antimikrobiyal etkisi ortaya konulmamış uçucu bitkisel yağların antimikrobiyal etkinliği karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda, dokuz farklı bitkisel uçucu yağ (nane, biberiye, kekik, karanfil, ısırgan, lavanta, çam terebenti, sarımsak, ardıç) denenmiştir. AM/HC (v/w:ml/g):1/1 (**AM:** Doğal uçucu bitkisel yağ, **HC:** Hemiselülozu ifade etmektedir) oranında çeşitli uçucu yağlar içeren hemiselüloz bazlı polimerik jel filmler hazırlanarak, polimerik filmlerin E. Coli'ye karşı antimikrobiyal etkinlikleri agar difüzyon metodu (Kalkan vd., 2014; Emiroğlu vd., 2010) ile belirlenmeye çalışılmıştır. Agar difüzyon prosedürüne uygun olarak gerçekleştirilen analizlere ait bazı görseller Şekil 4.52'de sunulmuştur.



Şekil 4. 52. Antimikrobiyal analiz sürecine ilişkin görseller.
(Kullanılan uçucu yağlar; sterilizasyon; üretilen jel filmler; ekim ve inkübasyon süreçleri)

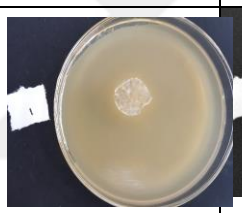
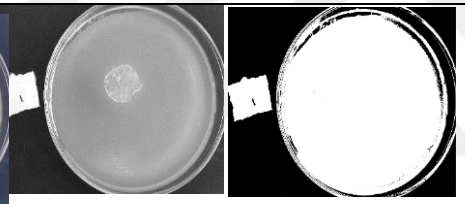
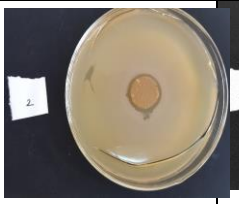
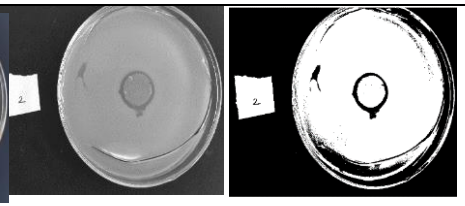
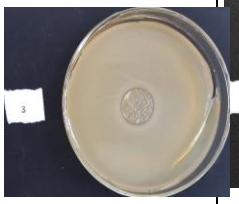
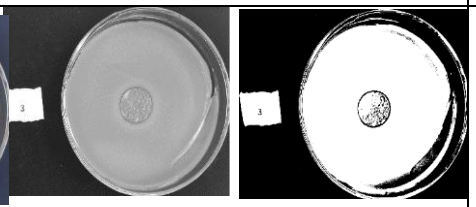
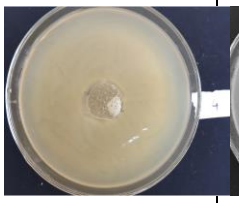
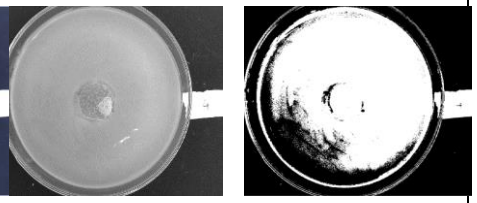
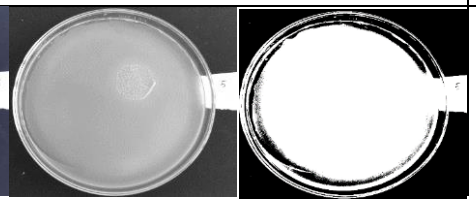
Farklı bitkisel uçucu yağları içeren hemiselüloz bazlı filmlerin *E.coli*'e karşı antimikrobiyal aktiviteleri, inkübasyon sonrasında Nutrient Agar plaklarında oluşan inhibisyon zon çaplarının ölçülmesiyle belirlenmiş ve antimikrobiyal etkileri sonucu oluşan zon çapları (mm olarak), zon sonrası mikroorganizma üreme yoğunluklarını gösteren renk pikselleri, RGB (Red Green Blue) değeri olarak Tablo 4.18'de özetlenmiştir.

Elde edilen bulgular ve deneysel gözlemler, antimikrobiyal uçucu yağ içeren jel filmlerin antimikrobiyal etkisinin uçucu yağın *E.coli*'nin ekimi gerçekleştirilen agar üzerine difüzyonuna dayandığını, polimerik matriks içerisine ilave edilmiş uçucu yağların serbest uçucu yağlar gibi davranamadığını ve polimerik film içerisinden difüzyonunun zorlaştığını göstermiştir. Polimerik jel filmlerden uçucu bitkisel yağların agar üzerine etkin bir şekilde difüze olamamasının nedeninin jel filmlerin çapraz bağ yoğunluğunun yüksel olması ve uçucu bitkisel yağların hidrofobik özellik taşımasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun yüksek olması, agarın bünyesindeki suyun ağ yapı içerisine nüfuzunu belirli ölçüde sınırlayarak uçucu bitkisel yağların jel filmden agara difüze olmasını engellemektedir. Benzer yorumlar) PHB(polihidroksibütirat) filmleri içine antimikrobiyal ajan olarak kullanılan propolis için de yapılmıştır (Erol, 2012).

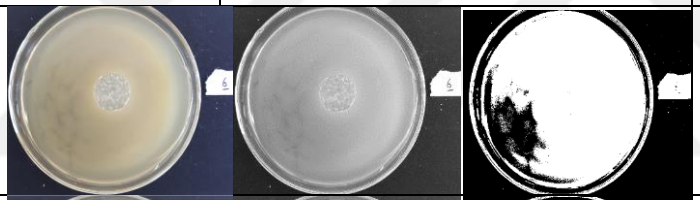
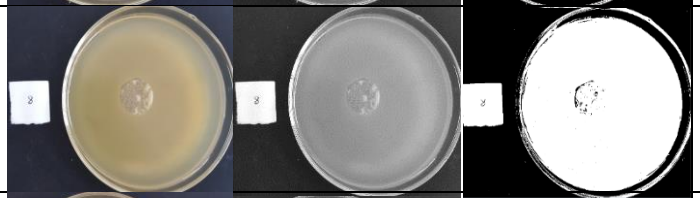
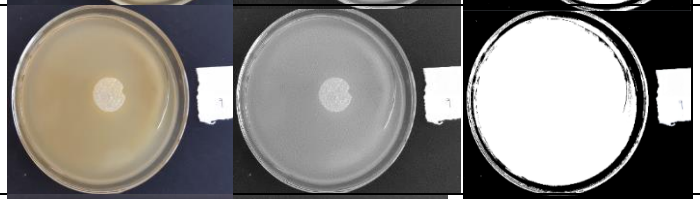
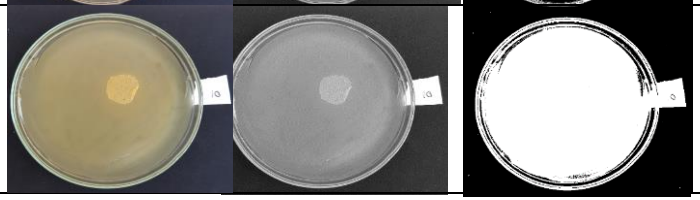
Agar difüzyon testi sonucunda uçucu yağ içermeyen ve kontrol örneği olarak kullanılan hemiselüloz filminde (numune no:30) inhibisyon zonunun ve üremenin az gerçekleştiği renk açıklık bölgesinin hiç görünmediği yani hiç antimikrobiyal etki göstermediği belirlenmiştir. Diğer taraftan kontrol filminin üzerinde üremenin olduğu da gözlemlenmiştir.

Biberiye, kekik, karanfil ve ısırgan uçucu yağı içeren polimerik filmlerin antimikrobiyal etki göstererek, üremenin oluşmadığı bir zon bölgesinin meydana geldiği belirlenmiş ve filmlerde oluşan zon ölçüleri Tablo 4.18'de verilmiştir. En etkin antimikrobiyal etkiyi biberiye uçucu yağı kullanılarak hazırlanan jel filmlerin gösterdiği ortaya konulmuştur. Diğer bitkisel uçucu yağların ise üremenin gerçekleşmediği bir zon oluşturmadıkları, buna karşılk üreme aktivitesini düşürdükleri belirlenmiştir. Diğer bitkisel uçucu yağların üreme aktivitesinde düşüşe yol açtığı yorumu, jel filmlerin etrafında oluşan üremenin tam gerçekleştiği yere oranla daha açık renkte olan bir bölgenin mevcudiyetine dayandırılmıştır. Antimikrobiyal etkinin daha net olarak gözlemlenebilmesi ve yorumlanabilmesi için jel filmlerin içerdiği uçucu yağların konsantrasyonunun arttırılarak, konsantrasyon artışına bağlı olarak antimikrobiyal etkinin incelenmesi gerekir.

Tablo 4. 18. Antimikrobiyal analiz sonuçları

Anti. Mik. Madde	Renkli Resim	Siyah Beyaz Resim	Zon Çapı mm	Zon pikseli RGB	Renk Açıklık Bölgesi mm	Açık Bölge Pikseli RGB	Temel Piksel RGB	JelPikseli RGB
Nane			-	-	Sol: 0.874 Alt:1.79 Sağ:1.274 Üst:4.837	186x164x127	181x164x134	209x200x191
Biberiye			Sol: 2.46 Alt:5.258 Sağ:1.21 Üst:1.33	136x110x75	Sol: 2.917 Alt:1.804 Sağ:4.049 Üst:4.82	185x161x137	176x156x116	183x142x100
Kekik			Sol: 0.311 Alt:1.153 Sağ:0.498 Üst:0.535	156x148x137	Sol: 3.273 Alt:3.491 Sağ: 3.491 Üst:4.021	193x184x175	189x175x146	173x157x134
Karanfil			Sol:1.465 Alt:- Sağ:1.221 Üst:-	136x125x107	Sol: 4.029 Alt: 3.1750 Sağ:2.1981 Üst:2.1981	177x160x132	172x156x132	186x168x111
Sarımsak			-	-	Sol: 3.2276 Alt: 1.7379 Sağ:2.9793 Üst:2.1103	212x193x151	195x177x139	222x206x180

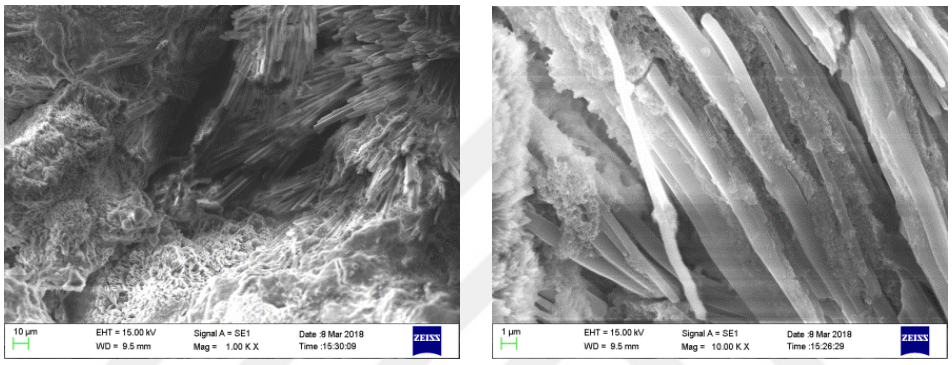
Tablo 4. 18. Antimikrobiyal analiz sonuçları (Devam)

Anti. Mik. Madde	Renkli Resim	Siyah Beyaz Resim	Zon Çapı mm	Zon pikseli RGB	Renk Açıklık Bölgesi mm	Açık Bölge Pikseli RGB	Temel Piksel RGB	JelPikseli RGB
Lavanta			-	-	Sol: 2.7898 Alt:3.6388 Sağ:4.305 Üst:2.9717	204x193x171	174x170x141	230x203x195
Çam			-	-	Sol: 2.2283 Alt:2.8215 Sağ:3.3425 Üst:3.7139	212x194x156	187x172x139	186x175x156
Isırgan			Sol:0.626 Alt:- Sağ:- Üst:1.755	170x150x117	Sol: 1.5669 Alt:1.2863 Sağ: 0.638 Üst:1.7256	179x157x116	167x150x107	171x155x130
Ardıç			-	-	Sol: 2.7809 Alt:2.407 Sağ: 3.2865 Üst:2.4017	186x169x127	173x155x117	213x201x189
Uçucu yağ içermeyen örnek No:30			-	-	-	-	177x159x107	209x178x111

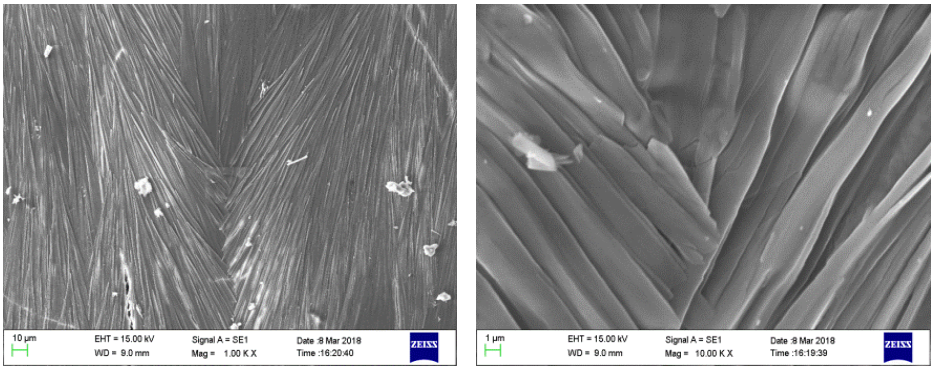
4.3.7. Morfolojik analiz (SEM)

SEM analizi, ağ yapılı polimerik malzemelerin yüzey morfolojisini ortaya koymak amacıyla yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Aikawa vd., 1998; Aouada vd., 2005; El Fray vd., 2007; Pourjavadi ve Zohuriaan-Mehr 2002; Syed vd., 2011).

Çalışma kapsamında farklı şartlarda üretilen jel filmlerin SEM görselleri, farklı başlatıcı oranları için Şekil 4.53'de, farklı komonomer oranları için Şekil 4.54-4.55'de, farklı kitosan oranları için Şekil 4.56'da ve mor lahana ekstraktı da içeren nihai jel film örnekleri için ise Şekil 4.57'de sunulmuştur.



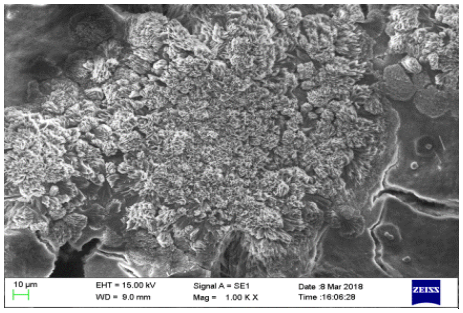
BŞ/HC (w/w): 0.03/1

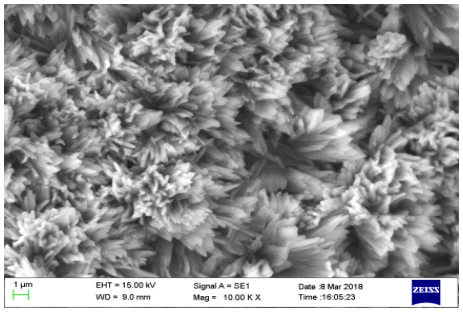


(x1000) (x10000)

BŞ/HC (w/w): 0.01/1

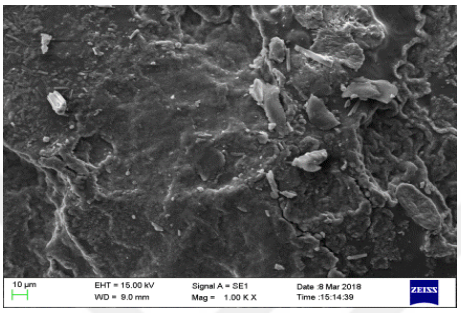
Şekil 4. 53. Farklı başlatıcı oranlarında sentezlenen jel filmlerin SEM görselleri (BŞ:Başlatıcı HC: Hemiselüloz)

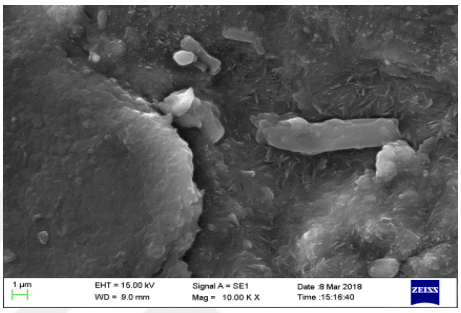




(x1000) (x10000)

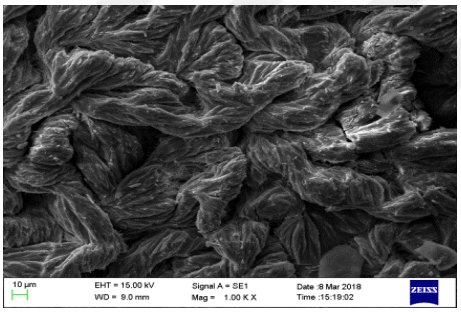
AAm/HC (w/w): 0.25/1

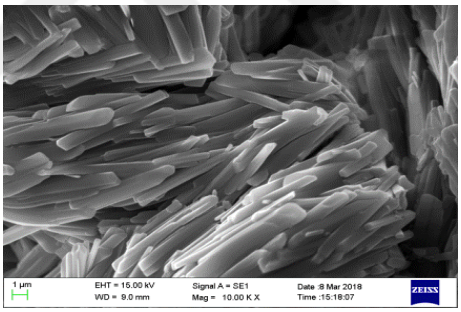




(x1000) (x10000)

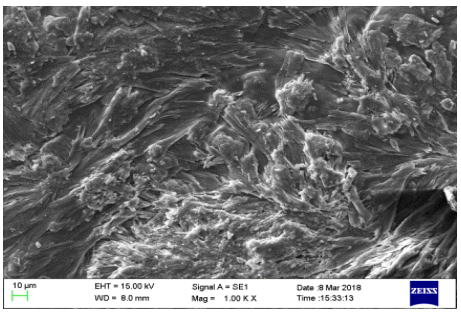
AAm/HC (w/w): 0.5/1

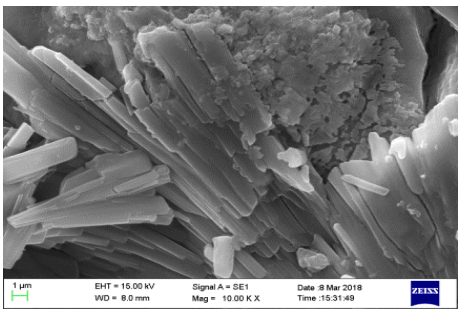




(x1000) (x10000)

AAm/HC (w/w): 1/1



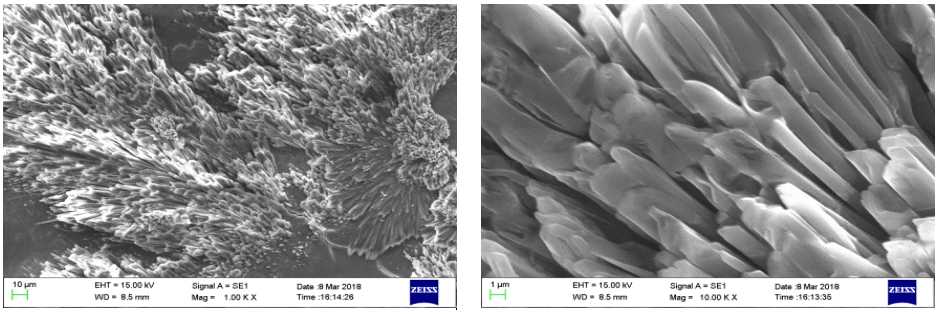


(x1000) (x10000)

AAm/HC (w/w): 2/1

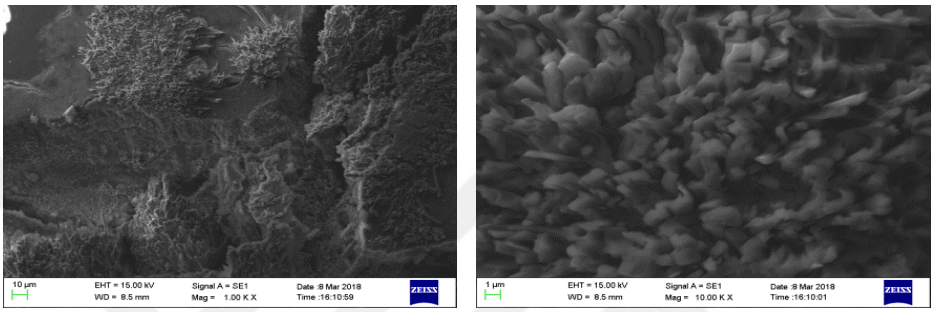
Şekil 4. 54. Farklı Akrilamid (AAm) oranlarında sentezlenen jel filmlerin SEM görselleri.

(HC: Hemiselüloz)



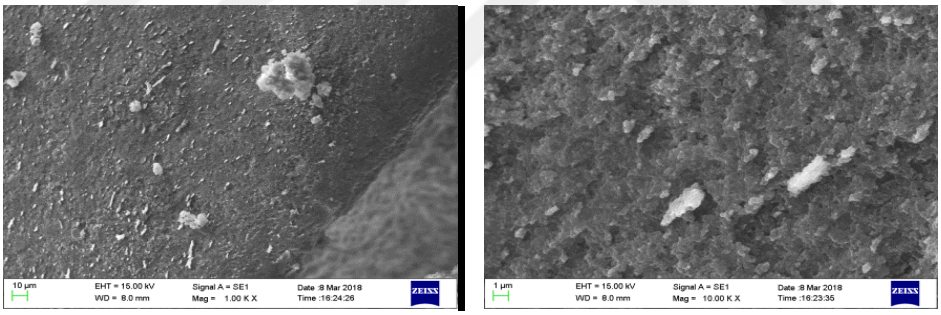
(x1000) (x10000)

NIPAAm/HC (w/w): 0.25/1



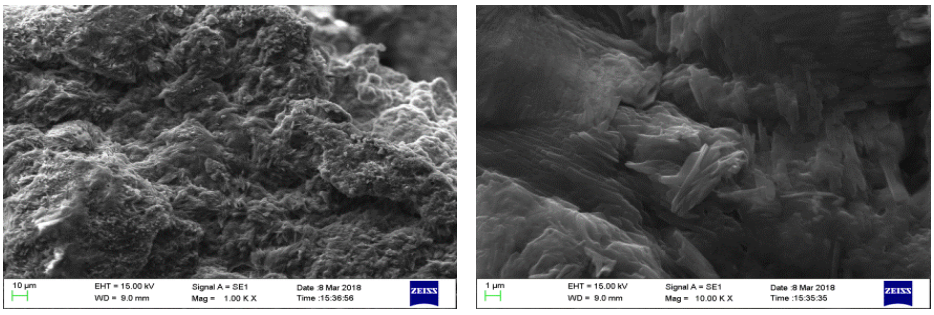
(x1000) (x10000)

NIPAAm/HC (w/w): 0.5/1



(x1000) (x10000)

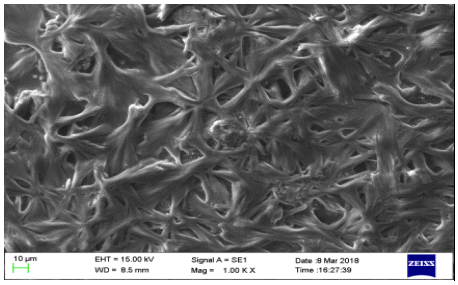
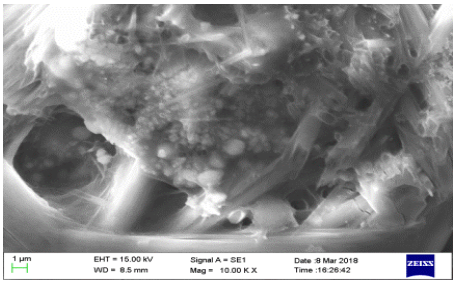
NIPAAm/HC (w/w): 1/1



(x1000) (x10000)

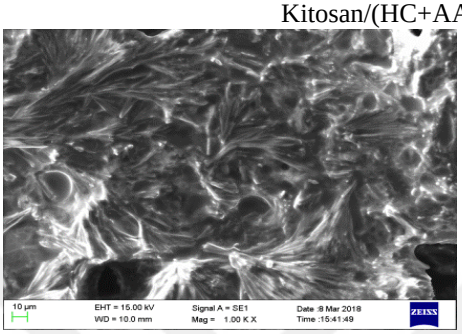
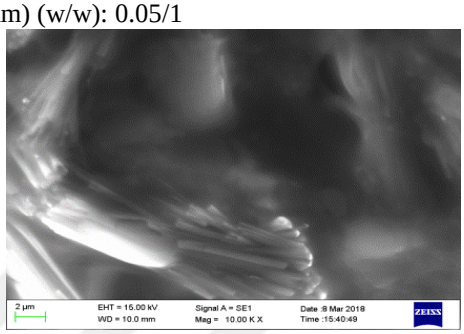
NIPAAm/HC (w/w): 2/1

Şekil 4. 55. Farklı N-izopropil akrilamid (NIPAAm) oranlarında sentezlenen jel filmlerin SEM görselleri (HC: Hemiselüloz)

(x1000) (x10000)

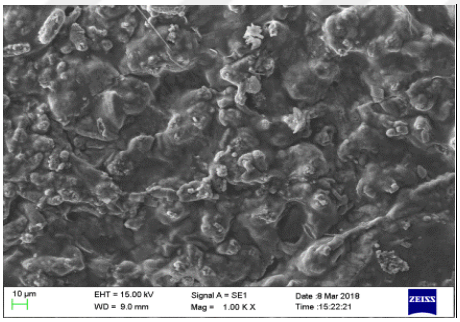
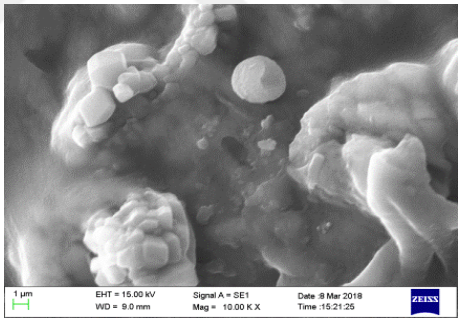
Kitosan/(HC+AAm) (w/w): 0.05/1

(x1000) (x10000)

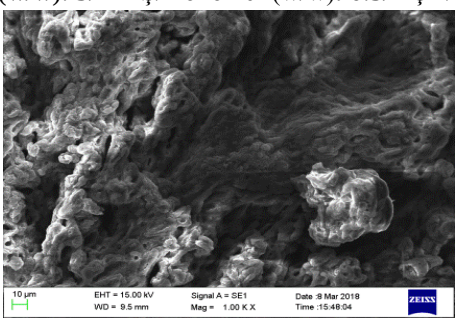
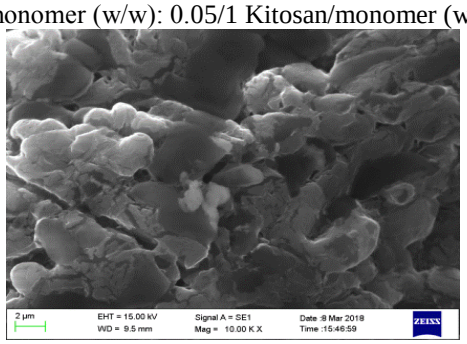
Kitosan/(HC+AAm) (w/w): 0.1/1

Şekil 4. 56. Farklı kitosan oranlarında sentezlenen jel filmlerin SEM görselleri (HC:Hemiselüloz, AAm:Akrilamid)

(x1000) (x10000)

AAm/HC (w/w): 3/1 BŞ/monomer (w/w): 0.5/1 ÇB/monomer (w/w): 0.05/1 Kitosan/monomer (w/w): 0.1/1

(x1000) (x10000)

AAm/HC (w/w): 1/3 BŞ/monomer (w/w): 0.5/1 ÇB/monomer (w/w): 0.05/1 Kitosan/monomer (w/w): 0.1/1

Şekil 4. 57. Sentezlenen nihai jel filmlerin SEM görselleri (BŞ:Başlatıcı HC: Hemiselüloz ÇB:Çapraz bağlayıcı AAm:Akrilamid)

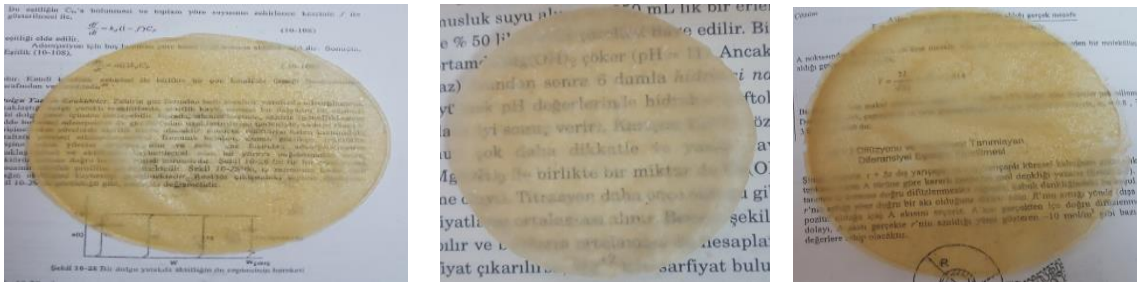
Komonomer ihtiva etmeyen hemiselüloz bazlı jel filmlerin SEM görselleri incelendiğinde (Şekil 4.53) katmanlı, düzenli, gözeneksiz ve yapraksı bir görünüm göze çarpmaktadır. Komonomer içermeyen hemiselüloz bazlı jel filmlerin SEM görüntüsü, filmlerin yüzeylerinin pürüzsüz olduğunu göstermektedir. Komonomer ilavesi ile sentezlenen jel filmlerin SEM görüntülerinde (Şekil 4.54-4.55), pürüzsüz yüzeyden uzaklaşıldığı, buna bağlı yapıda düzensiz bir gözenek gelişiminin gerçekleştiği görülmektedir. Komonomere ek olarak yapıya ilave edilen kitosan katkı maddesinin gözenek gelişimini önemli ölçüde artırarak düzensiz ama yaygın mezo gözenek gelişimini sağladığı belirlemiştir (Şekil 4.56). SEM görüntüleri ile ortaya konulan jel filmin morfolojik değişimi, denge şişme verileri ile de uyum içerisindedir. Zira, hemiselüloz esaslı polimerik jel filmlerde, kitosan ve komonomer oranının artması ile jel filmlerin denge şişme değerlerinde de bir artış meydana gelmiştir (Şekil 4.38 ve Şekil 4.41). Bu artışın, jel filmlerde SEM görselleri ile de tespit edilen gözeneklilik artışından kaynaklandığı ifade edilebilir.

4.3.8-9. Filmlerin ışık geçirgenlik testi ve renk skalası analizi

Polimerik filmlerin genel olarak gıda paketleme, kaplama, biyomedikal uygulamalar, ilaç salınımı uygulamaları vb. alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Kullanım alanlarına bağlı olarak filmlerin optik özellikleri değişiklik gösterse de, ışık geçirgenliği, yani şeffaflık/opaklık değerleri önemlidir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda üretilen filmlerinin optik özelliklerinin de iyileştirilmesi yönünde çaba sarf edildiği görülmektedir. Işığa duyarlı çabuk bozunma eğilimi gösteren besin maddelerinin ambalajlanması sürecinde filmlerin opak olması istenirken, diğer besin maddelerinde estetik görünüm, tüketici talepleri, alınan ürünün görsel olarak hızlı kontrolü için de şeffaf olması arzu edilmektedir (Turhan ve Şahbaz, 2001; Farris vd., 2009; Ergün, 2014).

Bu sebeple yapılan bu çalışmada üretilen jel filmlerin şeffaflıkları gerek görsel olarak gerekse enstrümantal analiz yöntemleri ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Üretilen hemiselüloz bazlı ve akrilamid (AAm) katkılı filmlerin şeffaflığı Şekil 4.58 ve 4.59'da görsel olarak sunulmuştur. Yapılan görsel testte filmin altına konulan yazının rahatlıkla okunabildiği, filmin sentezi sonrası yıkama sürecinde nüce hunisinin deliklerinin görülebildiği belirlenmiştir. Hemiselüloz bazlı filmlerin, AAm katkılı filmlere oranla daha sarımtırak renkte olduğu tespit görülmektedir.



Şekil 4. 58. Hemiselüloz esaslı şeffaf/transparan jel filmin görüntüsü.



Şekil 4. 59. Hemiselüloz esaslı akrilamid katkılı şeffaf/transparan jel filmin görüntüsü.

Farklı şartlarda sentezlenen film örneklerinden bir seri seçilerek fotoğraflanmış, MATLAB programının R2017 versiyonu kullanılarak bu filmlerin görüntü analizi gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmlerin renk skalaları saptanarak Tablo 4.19'da verilmiştir. Üretilen jel filmlerin yapısına eklenen mor lahana ekstraktının ve bitkisel uçucu yağların filmlerin renk skalası üzerinde önemli bir etki oluşturduğu görülmüştür.

Tablo 4.20'de çalışmada üretilen bazı filmlerin ışık geçirgenlikleri, Tablo 4.21'de ise opaklık/kalınlık değerleri 200-800 nm dalga boyu aralığı için özetlenmiştir. Jel filmlerin ışık geçirgenlik değerlerinin hesaplanmasında kullanılan absorbans ölçüm değerleri ise EK-9'da sunulmuştur. Tablo 4.20 irdelendiğine filmlerin maksimum geçirgenlik gösterdiği dalga boyunun 200-250 nm arasında olduğu görülmektedir. Bu değere karşılık gelen geçirgenlik değerleri incelendiğinde seçilen örnek filmlerde ışık geçirgenliğinin, yaklaşık % 45 ile % 65 aralığında olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.21'de verilen filmlerin opaklık/kalınlık değerleri incelendiğinde ise, en yüksek opaklık/kalınlık değerinin 200-250 nm dolga boyu aralığında yaklaşık 0.0027-0.0011 μm^{-1} aralığında olduğu görülmektedir.

Turhan and Şahbaz (2001) tarafından yapılan çalışmalarda, $6.24.10^{-4}$ m kalınlığındaki çeşitli ambalaj malzemelerinin ışık geçirgenlik değerleri incelenmiştir. Işık geçeirgenlik değerleri DYPE (düşük yoğunluklu polietilen) için % 65, YPP (yönlendirilmiş polipropilen) için % 80, PET (polietilenteraftalat) için % 88, PVK (polivinilklorür) için %

90, PVDK (polivinilidin klorür) için % 90, YPS (yönlendirilmiş polistiren) için % 92, metil selüloz/su filmi için % 95, metil selüloz/su/EtOH/PEG filmi için % 77 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında üretilen filmlerin ışık geçirgenliği değerlerinin literatürde sunulan filmlere kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Jel film örneklerinin ışık geçirgenlik değerinin literatürde verilen değerlere kıyasla daha düşük olması, büyük ölçüde jel filmlerin yüzey morfolojisinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Jel film yapısına ilave edilen farklı katkı maddeleri, yüzeyin homojenliğini azaltarak yüzeyin daha pürüzlü olmasına ve yüzeye gönderilen ışığın farklı açılarla yansımasına ve dolayısıyla filmlerin daha opak görünmesine yol açmıştır.

Tablo 4. 19. Jel filmlerin renk skalası.

	RGB numarası				
Sentez Şartları	**R**	**G**	**B**	**Renk Görsel**	**Film Görsel**
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Mor lahana ekstraktı içeren	209	165	102		
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w)::0.05/1 Mor lahana ekstraktı içeren	191	130	83		
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Mo rlahana ekstraktı içeren	159	88	68		
AAm/HC (w/w):3/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Mor lahana ekstraktı içeren	187	134	80		
AAm/HC (w/w):3/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Mor lahana ekstraktı içeren	149	89	61		
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Nane Uçucu yağı içeren	225	210	179		
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Biberiye uçucu yağı içeren	227	208	168		
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Kekik Uçucu yağı içeren	222	203	171		
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Karanfil Uçucu yağı içeren	212	185	140		
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Isırgan Uçucu yağı içeren	217	202	169		
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Lavanta Uçucu yağı içeren	214	186	138		
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Çam Uçucu yağı içeren	218	215	198		
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Ardıç Uçucu yağı içeren	213	207	191		
HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:**Başlatıcı **M:**Monomer **AAm:** Akrilamid					

Tablo 4. 20. Jel filmlerin ışık geçirgenlik değerleri.

Sentez Şartları	Geçirgenlik (%)												
	Dalga Boyu (nm)												
	200	**250**	**300**	**350**	**400**	**450**	**500**	**550**	**600**	**650**	**700**	**750**	**800**
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Mor lahana ekstraktı içeren	36	**48**	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w)::0.05/1 Mor lahana ekstraktı içeren	**64**	53	1	1	1	2	3	4	5	5	6	6	6
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Mor lahana ekstraktı içeren	**58**	53	1	1	1	1	2	4	6	7	8	9	9
AAm/HC (w/w):3/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Mor lahana ekstraktı içeren	51	**57**	1	1	3	7	9	13	14	16	15	17	16
AAm/HC (w/w):3/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Mor lahana ekstraktı içeren	**58**	52	1	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Nane Uçucu yağı içeren	37	**46**	1	2	3	5	5	6	6	6	6	7	7
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Biberiye uçucu yağı içeren	**48**	46	1	2	2	5	6	6	7	7	7	7	7
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Kekik Uçucu yağı içeren	48	**51**	2	4	6	8	8	9	9	9	9	9	9
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Karanfil Uçucu yağı içeren	**49**	47	1	2	4	5	6	7	7	7	8	8	8
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Isırgan Uçucu yağı içeren	44	**47**	1	2	2	3	3	4	4	4	4	5	5
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Lavanta Uçucu yağı içeren	31	**52**	1	2	3	5	5	6	6	6	7	7	7
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Çam Uçucu yağı içeren	50	**56**	4	5	6	6	7	7	7	7	7	7	7
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Ardıç Uçucu yağı içeren	50	**57**	4	5	6	7	8	8	8	8	8	8	8
HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:**Başlatıcı M:Monomer **AAm:** Akrilamid													

Tablo 4. 21. Jel filmlerin opaklık/kalınlık verileri

Sentez Şartları	Opaklık/kalınlık (1/µm)												
	Dalga Boyu (nm)												
	200	**250**	**300**	**350**	**400**	**450**	**500**	**550**	**600**	**650**	**700**	**750**	**800**
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Morlahana ekst içerir	0.0018	**0.0014**	0.0028	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w)::0.05/1 Morlahana ekst içerir	**0.0011**	0.0015	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032	0.0031	0.0031	0.0031	0.0031	0.0030	0.0030	0.0030
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Morlahana ekst içerir	**0.0011**	0.0013	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0026	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
AAm/HC (w/w):3/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Morlahana ekst içerir	0.0026	**0.0023**	0.0052	0.0052	0.0051	0.0049	0.0048	0.0046	0.0045	0.0044	0.0045	0.0044	0.0044
AAm/HC (w/w):3/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Morlahana ekst içerir	**0.0021**	0.0024	0.0050	0.0049	0.0049	0.0049	0.0049	0.0049	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Nane Uçucu yağı	0.0018	**0.0015**	0.0027	0.0027	0.0027	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Biberiye uçucu yağı	0.0014	**0.0014**	0.0026	0.0026	0.0026	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0024	0.0024	0.0024
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Kekik Uçucu yağı	0.0015	**0.0014**	0.0027	0.0027	0.0026	0.0026	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Karanfil Uçucu yağı	**0.0015**	0.0016	0.0030	0.0030	0.0029	0.0029	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Isırgan Uçucu yağı	0.0016	**0.0015**	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0026	0.0026
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Lavanta Uçucu yağı	0.0019	**0.0013**	0.0027	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Çam Uçucu yağı	0.0013	**0.0012**	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0024
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Ardıç Uçucu yağı	0.0013	**0.0011**	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:**Başlatıcı **M:**Monomer **AAm:** Akrilamid													

4.3.10. Jel filmlerin pH duyarlılıkları (halokromik özellikleri)

Akıllı malzemelerde renk değişimi,birçok çevresel uyarıcı (ısı, ışık, manyetik alan, çözücü etkileşimi, basınç, pH değişimi vb) sonucu gerçekleşebilmektedir. Son yıllarda ısı etkisi ile (termokromik) ve ışık etkisi ile (fotokromik) renk değişimi gösteren akıllı malzemeler özellikle tekstil ve biyomedikal uygulama alanlarında öne çıkmaya başlamıştır. Fotokromik uygulamalara lensler, termokromik uygulamalara bebek kaşıkları ve termometreleri örnek olarak verilebilir. Ancak pH değişimi ile rengi değişebilen halokromik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar henüz başlangıç aşamasındadır.

Literatürde polimerik malzemelerin renk değişimine ilişkin çalışmaların bulunmaması, polimerik malzemeler üzerine yapılan çalışmaların sentetik halokromik boya katkılı ürünlere dayanması, doğal pH indikatörü özelliği gösteren pigmentleri içeren bitkisel ekstraktlara yönelik araştırmaların olmaması nedeniyle bu çalışmada, doğal pH indikatör özelliği gösteren mor lahana ekstraktı kullanılarak sentezlenen polimerik filmlere halokromik özellik kazandırılmaya çalışılmıştır.

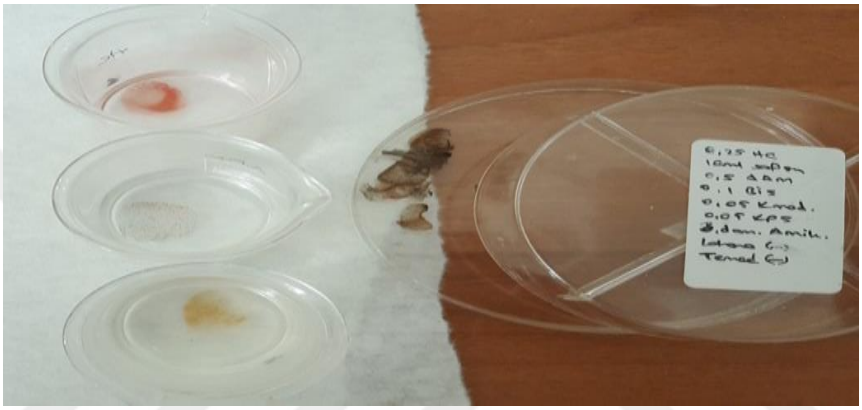
Tez kapsamında halokromik özellik kazandırılarak üretilen polimerik filmlerin farklı pH ortamlarında renk değişim skalaları ortaya konulmuştur. Çalışma sonucu elde edilen filmlerin renk değişim skalaları Şekil 4.60, 4.61 ve 4.62'da görülmektedir.

Polimerik jel filmlerin temasta bulundukları çözelti ortamının asitlik/bazlık değerindeki değişime bağlı olarak jel filmin yapısında belirgin bir renk değişiminin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sırasında pH değerinin değişimine bağlı olarak gerçekleşen renk değişiminin tersinir olarak meydana geldiği yani jel filmlerin halokromik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

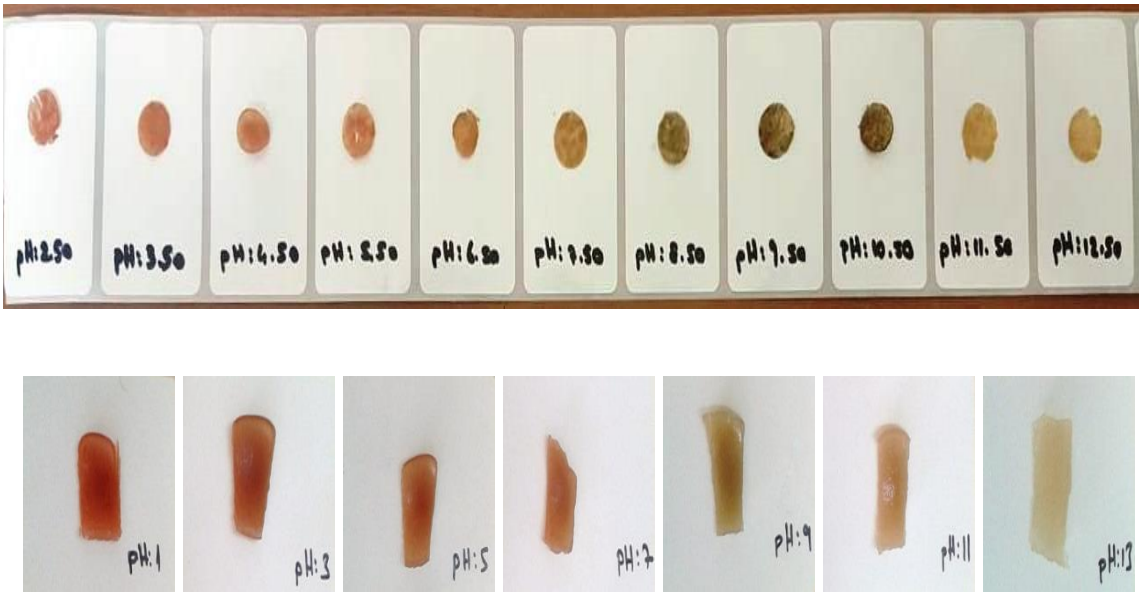
Asidik pH değerlerinde kırmızı, eflatun ve tonlarını alan polimerik jel filmin, bazik pH değerlerinde sırasıyla mavi, yeşil ve sarının tonlarını kazandığı görülmüştür. Polimerik jel filmlerin renk skalası Şekil 4.17'de verilen mor lahana ekstraktının pH ile renk değişimi skalası ile paralel olduğu görülmektedir. Ancak hemiselüloz bazlı jel filmin doğal sarımtırak renginden kaynaklı olarak renklerde bir ton farklılığının oluştuğu, mor lahana ektraktının renk tonlarında bir renk netliğinin jel filmlerde elde edilemediği belirlenmiştir. Sentezlenen jel filmlerde AAm komonomer oranı arttıkça, açılan jel filmin rengine paralel olarak renk tonlarındaki geçişlerin daha net oluştuğu deneysel olarak gözlenmiştir. Fakat komonomer oranı arttıkça, jel filmin denge şişme değeri de arttığından, ambalaj malzemesi olarak kullanımında doğabilecek sakıncalar göz önünde bulundurularak, AAm komonomer oranı AAm/HC (w/w):1 değerinin üzerine çıkarılmadan çalışmalar yürütülmüştür.



Şekil 4. 60. Farklı pH değerlerine sahip ortamlar ve halokromik test görseli



Şekil 4. 61. Jel filmin asidik-nötral-bazik pH ortamındaki renk ön deneme testi



Şekil 4. 62. Farklı pH ortamlarında bekletilmiş jel filmlerin test sonrası renk görselleri

4.3.11. Jel Filmlerin nem tutma kapasiteleri

Polisakkaritler yüksek hidroksil içeriği nedeniyle hidrofilik karakterlidir bu nedenle relatif nemdeki değişikliklere oldukça duyarlıdır (Mikkonen ve Tenkanen 2012; Edlund vd., 2010). Hemiselüloz higroskopik bir doğal biyopolimer olup yüksek sıcaklıklarda suda kolaylıkla çözünür. Bu özelliğinden dolayı lignoselülozik yapıdan ekstraksiyonla kazanılabilmektedir (Huijgen vd, 2010). Ancak biyobozunur özellik gösteren polimerik filmlerin, özelliklede hemiselüloz bazlı filmlerin nem tutma kapasitesi kullanım alanlarını önemli ölçüde kısıtlamaktadır. Örneğin, gıda ambalajı olarak kullanıldığında, polimerik filmlerin yüksek oranda nem tutması, öncelikle ambalajın zarar görmesine ve dolayısı ile ürünün tüketilemez hale gelmesine yol açmaktadır. Ambalaj malzemesinin yüksek oranda nem absorplaması, ambalajda zayıf fiziksel dayanıma, şekilsel deformasyona, kimyasal ve boyutsal kararlılık kaybına yol açmaktadır. Bu sebeple ambalaj üretiminde kullanılacak filmlerin nem tutma kapasitesinin belli bir değerin üstüne çıkmaması gerektiği ifade edilmektedir (Guo vd., 2014; Abdulkhani vd., 2013).

Bu çalışmada çay posasından elde edilen hemiselüloz temelli biyobozunur jel filmlerin nem tutma kapasitelerine ilişkin sonuçlar Tablo 4.22'de verilmiştir. Jel filmlerin zamana bağlı nem tutma kapasiteleri, jel filmler 30 °C'de, % 100 bağıl nemli ortama 24 saat (1440 dk) süre ile maruz bırakılarak incelenmiştir. Tablo 4.22'den görüldüğü gibi, üretilen tüm jel filmlerin nem tutma kapasiteleri % 1'in altındadır ve üretilen jel filmlerin nem tutma kapasiteleri, Tablo 4.23'de sunulan literatürdeki hemiselüloz ve selüloz bazlı filmlerinkine kıyasla oldukça düşüktür.

Sentezlenen jel filmlerin su buharına karşı ilgisinin az olması, polimerik yapının ağ yapılı olmasından kaynaklanmaktadır. Polimerik çapraz bağlanma sonucu yapıda serbest hidroksil grubunun kalmaması polimerik filmin hidrofilitesinin azalmasına ve dolayısı ile nem tutma kapasitesinin azalmasına yol açmaktadır. Literatürde üretilen filmler, çalışmada üretilen üç boyutlu ağ yapılı jel filmlerin aksine, çoğunlukla uygun çözücülerde çözündürülen hemiselüloz süspansiyonunun (çapraz bağlama olmaksızın) dökümüne dayalı film oluşumu şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle üretilen filmlerin nem tutma kapasiteleri, bu çalışmada elde edilen filmlerin nem tutma kapasitelerinden oldukça yüksektir.

Tablo 4. 22. Jel filmlerin nem tutma kapasiteleri.

Değişken Parametre	Jel filmlerin Ağırlık Değişimi						Nem (g/gün)	Nem (g/g.gün)	NTK(%)
	Süre(dk)								
	0	120	210	330	570	1440			
BŞ/HC(w/w):0.04/1	2.801	2.806	2.807	2.808	2.811	2.819	0.018	0.0064	0.6426
BŞ/HC(w/w):0.03/1	2.719	2.727	2.727	2.730	2.730	2.737	0.018	0.0066	0.6620
BŞ/HC(w/w):0.02/1	2.714	2.723	2.724	2.726	2.728	2.735	0.021	0.0077	0.7738
BŞ/HC(w/w):0.15/1	2.840	2.851	2.852	2.853	2.858	2.864	0.024	0.0085	0.8451
BŞ/HC(w/w):0.01/1	2.740	2.744	2.746	2.747	2.748	2.756	0.016	0.0058	0.5839
ÇB/HC(w/w):0.025/1	2.843	2.848	2.849	2.851	2.853	2.860	0.017	0.0060	0.5980
ÇB/HC(w/w):0.05/1	2.721	2.725	2.726	2.727	2.730	2.737	0.016	0.0059	0.5880
ÇB/HC(w/w):0.1/1	2.740	2.747	2.749	2.750	2.758	2.760	0.020	0.0073	0.7299
ÇB/HC(w/w):0.15/1	2.854	2.861	2.861	2.862	2.865	2.873	0.019	0.0067	0.6657
AAm/HC(w/w):0.25/1	2.780	2.791	2.791	2.793	2.795	2.802	0.022	0.0079	0.7914
AAm/HC(w/w):0.50/1	2.740	2.750	2.751	2.753	2.755	2.763	0.023	0.0084	0.8394
AAm/HC(w/w):1/1	2.769	2.776	2.776	2.778	2.780	2.788	0.019	0.0069	0.6862
AAm/HC(w/w):2/1	2.823	2.827	2.828	2.829	2.831	2.837	0.014	0.0050	0.4959
NIPAAm/HC(w/w):0.25/1	2.784	2.796	2.797	2.798	2.801	2.810	0.026	0.0093	0.9339
NIPAAm/HC(w/w):0.50/1	2.805	2.820	2.822	2.823	2.825	2.830	0.025	0.0089	0.8913
NIPAAm/HC(w/w):1/1	2.763	2.775	2.776	2.777	2.779	2.786	0.023	0.0083	0.8324
NIPAAm/HC(w/w):2/1	2.733	2.740	2.741	2.743	2.745	2.750	0.017	0.0062	0.6220
Nane	2.662	2.667	2.669	2.670	2.672	2.676	0.014	0.0053	0.5259
Biberiye	2.786	2.797	2.798	2.798	2.800	2.802	0.016	0.0057	0.5743
Kekik	2.845	2.850	2.852	2.853	2.855	2.861	0.016	0.0056	0.5624
Karanfil	2.746	2.752	2.753	2.755	2.755	2.759	0.013	0.0047	0.4734
Isırgan	2.775	2.781	2.783	2.784	2.785	2.790	0.015	0.0054	0.5405
Lavanta	2.765	2.774	2.774	2.775	2.776	2.782	0.017	0.0061	0.6148
Çam	2.718	2.723	2.725	2.726	2.727	2.731	0.013	0.0048	0.4783
Sarımsak	2.744	2.752	2.753	2.755	2.755	2.759	0.015	0.0055	0.5466
Ardıç	2.710	2.717	2.717	2.718	2.719	2.722	0.012	0.0044	0.4428
AAm/HC (w/w):1/3 Kitosan/M.(w/w):0.1/1	2.765	2.770	2.770	2.771	2.772	2.775	0.010	0.0036	0.3617
AAm/HC (w/w):1/3 Kitosan/.(w/w): 0.1/1	2.698	2.702	2.702	2.703	2.705	2.711	0.013	0.0048	0.4818
AAm/HC (w/w):3/1 Kitosan/M.(w/w): 0.1/1	2.716	2.722	2.723	2.725	2.726	2.732	0.016	0.0059	0.5891
AAm/HC (w/w):0/1 Kitosan/M.(w/w): 0.1/1	2.721	2.727	2.728	2.730	2.732	2.737	0.016	0.0059	0.5880
AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/M.(w/w):0.05/1	2.713	2.718	2.720	2.722	2.723	2.728	0.015	0.0055	0.5529
AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/M.(w/w): 0.1/1	2.770	2.779	2.782	2.783	2.786	2.792	0.022	0.0079	0.7942

HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı **AAm:**Akrilamid **NTK:**Nem tutma kapasitesi

Tablo 4. 23. Biyobozunur filmlerin nem tutma kapasiteleri

Biyobozunur Film Türü	**NTK (%)**	**Referans**
Buğday kepeğinden ekstrakte edilen hemiselüloz bazlı filmler	60-70	Zhang vd., 2011
% 40 sorbitol içeren, ladinden ekstrakte edilen galaktoglucomannan filmi	70	Mikkonen vd., 2012
Çavdardan ekstrakte edilen arabinoksilan filmi	30	Mikkonen vd., 2012
Arabinoksilan ve nanofibril selüloz kompozit film	25-30	Stevanic vd., 2012
Hemiselüloz ve mikrofibril selüloz kompozit film	30-35	Stevanic vd., 2011
Mısır koçanı hemiselülozu bazlı film	77-100	Ergün, 2013
Kavak ağacı lignoselülozik kompozit film	114-120	Abdulkhani vd., 2013
Kimyasal mekanik hamur lignoselülozik kompozit film	95-115	Abdulkhani vd., 2013
Pamuk linter lignoselülozik kompozit film	32-42	Abdulkhani vd.,2013
Çay posası hemiselülozu bazlı film	<1	Bu çalışma

Keslter ve Fennema (1986) tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçlara paraleldir. Söz konusu çalışmada çapraz bağlanmanın, polimerin zincir hareketliliğini azaltarak buhar ve gaz nakil direncini artırdığı ve nem tutma kapasitesini azalttığı ifade edilmiştir. Başka bir çalışmada ise ambalaj malzemesi olarak kullanılacak selülozik bazlı filmlerin hidrofobik karakterini arttırmak için özellikle çapraz bağlı film üretimi ilgili incelemeler yapılmıştır (Coma vd., 2003).

4.3.12. Jel filmlerin su buharı geçirgenliği

Filmlerin su buharı geçirgenliği (SBG), çözünürlük (S) ve difüzyon katsayısının(D) bir fonksiyonudur. Bu iki temel parametreyi etkileyen faktörler (jel filmin yapısı, çapraz bağ yoğunluğu, jel filmin camsı geçiş sıcaklığı, sıcaklık ve basınç vb.) filmlerin SBG değerlerini de etkileyecektir. (Chao ve Rizvi, 1988; Jasse vd., 1994; McHugh ve Krochta, 1994).

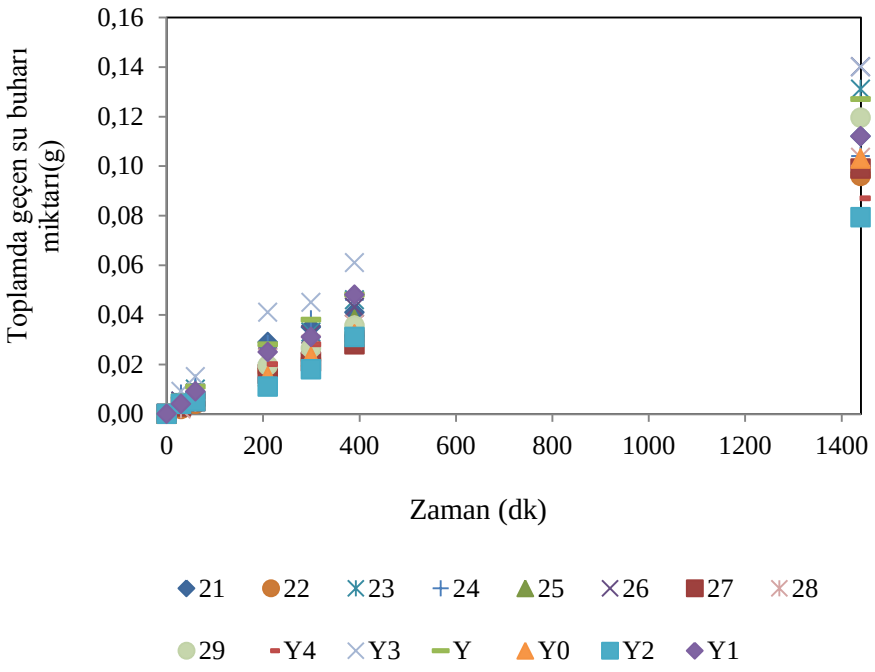
Temel bileşenlerinden birinin su olduğu gıda maddelerinde, pek çok enzimatik aktivitenin ortamdaki su ile ilişkili olduğu ve bu yüzden gıdaların korunmasında esas olarak gıdaların su aktivitesini düşürmek ya da mevcut suyu kontrol altında tutmaya çalışmak önemli bir husustur. Bu nedenle gıda ambalaj uygulamalarında kullanılacak filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri önem arz etmektedir. Ambalaj malzemelerinin su

buharı geçirgenliğinin düşük olması, ambalajın ürün ile atmosfer arasındaki nem geçişini sınırlamakta ve dolayısı ile de ürünün raf ömrünü uzatmaya yardımcı olmaktadır (Hansen ve Plackett, 2008).

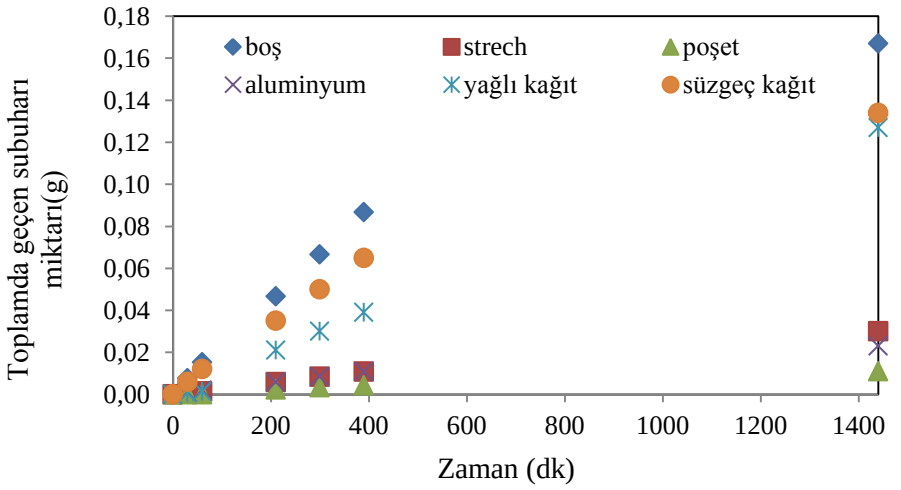
Mevcut çalışmada üretilen jel filmlerin ve jel filmlere referans olabilecek ticari alternatiflerinin su buharı geçirgenliklerinin zamanla değişimi; Materyal Metod Bölümünde ifade edildiği gibi silika jellin zamanla absorbe ettiği nem miktarı ile ilişkilendirilmiş ve elde değerler Şekil 4.63'da verilmiştir.

Çalışmadan üretilen jel filmlerin yanı sıra yağlı kağıt, alüminyum folya ve strech film gibi günlük hayatta yaygın olarak kullanılan alternatif malzemeler ile 24 saatlik süre boyunca gerçekleştirilen deneylerde, su buharı geçirgenliğinin zamanla lineer olarak gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.63).

Fick yasası kullanılarak türetilen eşitlikler (Ek 11) dikkate alınarak hesaplanan su buharı geçirgenlik değerleri ile film kalınlık düzeltmesi yapılarak elde edilen normalize edilmiş su buharı geçirgenlik değerleri Tablo 4.24'de sunulmuştur.



(Y): AAm/HC (w/w):1/3 Kitosan/Mon. (w/w): 0.1/1
(Y0): AAm/HC (w/w):3/1 Kitosan/Mon. (w/w): 0.1/1
(Y1): AAm/HC (w/w):0/1 Kitosan/Mon. (w/w): 0.1/1
(Y2): AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/Mon. (w/w):0.05/1
(Y3): AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/Mon. (w/w): 0.1/1
(Y4): AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/Mon. (w/w):0.2/1
(21):Nane **(22)**:Biberiye **(23):** Kekik
(24): Karanfil **(25):** Isırgan **(26):** Lavanta
(27):Çam **(28):** Sarımsak **(29):** Ardıç



Şekil 4. 63. Jel filmlerin ve referans malzemelerin su buharı geçirgenlik grafikleri.

Tablo 4. 24. Jel filmlerin ve referans malzemelerin su buharı geçirgenlik değerleri.

Film No-Sentez Şartları	Toplam geçen su buharı miktarı (g)							Eğim	SBG ($g/gün.m^2$)	NSBG ($g/gün.m^3$)	SBG (g/ m.Pa.s)
	Süre(dk)										
	0	30	60	210	300	390	1440				
AAm/HC (w/w):1/3 Kitosan/Mon. (w/w):0.1/1 (Y)	0.000	0.007	0.011	0.028	0.038	0.048	0.127	0.000085	1559.24	$5.03.10^6$	$1.31.10^{-9}$
AAm/HC (w/w):3/1 Kitosan/Mon. (w/w):0.1/1 (Y0)	0.000	0.004	0.006	0.015	0.023	0.032	0.103	0.000071	1302.42	$3.62.10^6$	$1.27.10^{-9}$
AAm/HC (w/w):0/1 Kitosan/Mon. (w/w):0.1/1 (Y1)	0.000	0.004	0.009	0.025	0.031	0.048	0.112	0.000076	1394.14	$4.50.10^6$	$1.17.10^{-9}$
AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/Mon. (w/w):0.05/1 (Y2)	0.000	0.004	0.005	0.011	0.018	0.031	0.079	0.000055	1008.92	$2.73.10^6$	$1.01.10^{-9}$
AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/Mon. (w/w):0.1/1 (Y3)	0.000	0.009	0.015	0.041	0.045	0.061	0.140	0.000093	1705.99	$8.98.10^6$	$8.81.10^{-10}$
AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/Mon. (w/w):0.2/1 (Y4)	0.000	0.004	0.007	0.020	0.028	0.033	0.087	0.000059	1082.29	$5.41.10^6$	$5.88.10^{-10}$
Nane (21)	0.000	0.003	0.006	0.029	0.035	0.041	0.112	0.000076	1394.14	$3.87.10^6$	$1.36.10^{-9}$
Biberiye (22)	0.000	0.002	0.004	0.017	0.022	0.032	0.096	0.000067	1229.04	$3.23.10^6$	$1.27.10^{-9}$
Kekik (23)	0.000	0.005	0.010	0.024	0.033	0.046	0.131	0.000089	1632.61	$4.54.10^6$	$1.60.10^{-9}$
Karanfil (24)	0.000	0.008	0.012	0.028	0.038	0.046	0.104	0.000068	1247.39	$3.78.10^6$	$1.12.10^{-9}$
Isırgan (25)	0.000	0.003	0.007	0.022	0.028	0.038	0.101	0.000069	1265.73	$3.52.10^6$	$1.24.10^{-9}$
Lavanta (26)	0.000	0.005	0.008	0.023	0.032	0.043	0.140	0.000096	1761.02	$4.76.10^6$	$1.77.10^{-9}$
Çam (27)	0.000	0.003	0.005	0.016	0.021	0.028	0.099	0.000068	1247.39	$3.28.10^6$	$1.29.10^{-9}$
Sarımsak (28)	0.000	0.002	0.004	0.023	0.028	0.036	0.103	0.000071	1302.42	$3.52.10^6$	$1.31.10^{-9}$
Ardıç (29)	0.000	0.004	0.006	0.019	0.027	0.035	0.119	0.000082	1504.20	$4.18.10^6$	$1.47.10^{-9}$

Alternatif malzemeler

Numune	Toplam geçen su buharı miktarı (g)							Eğim	SBG ($g/gün.m^2$)	NSBG ($g/gün.m^3$)	SBG (g/m.Pa.s)
	Süre(dk)										
	0	30	60	210	300	390	1440				
Strech film	0.000	0.001	0.001	0.006	0.008	0.011	0.030	0.0000210	385.22	$7.70.10^7$	$8.2.10^{-11}$
Poşet	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.004	0.011	0.0000080	146.75	$7.34.10^6$	$3.1.10^{-11}$
Alüminyum Folyo	0.000	0.001	0.002	0.006	0.008	0.011	0.023	0.0000150	275.16	$2.75.10^7$	$5.9.10^{-11}$
Yağlı Kağıt	0.000	0.001	0.001	0.021	0.030	0.039	0.127	0.0000890	1632.61	$4.08.10^7$	$3.5.10^{-10}$
Süzgeç Kağıt	0.000	0.006	0.012	0.035	0.050	0.065	0.134	0.0000900	1650.96	$7.86.10^6$	$3.5.10^{-10}$

Çalışma kapsamında üretilen hemiselüloz bazlı filmlerin su buharı geçirgenliği değerlerinin (SBG) $1.77x10^{-9}$ ile$5.88x10^{-10}$ (g/sn.Pa.m) arasında olduğu, buna karşılık ticari alternatiflerininki ise $3.1x10^{-10}$ ile 3.5 $x10^{-11}$ (g/sn.Pa.m) arasında olduğu belirlenmiştir. Buna göre üretilen jel filmlerin ticari alternatiflerine oranla 10 ile 100 kat a daha yüksek SBG değerine sahip olduğu saptanmıştır. Hemiselüloz filmleri için bu sonuç beklenmedik bir durum değildir. Güçlü bir hidrofilik karaktere sahip olduğu literatürdeki çalışmalarda da vurgulanan hemiselülozik esaslı filmlerin yüksek hacme sahip ambalajlarda kullanılmasının uygun olmadığı ifade edilmiş ve bu konu ile ilgili iyileştirilmelere ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir (Yaich vd., 2014).

Aynı şartlarda farklı antimikrobiyal uçucu yağlar kullanılarak sentezlenen jel filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerinin $1.12x10^{-9}$ ile$1.77x10^{-9}$ (g/sn.Pa.m) aralığına olduğu belirlenmiştir.

Ancak kitosan içeren filmlerde, kitosan/monomer (w/w) oranı0.05/1 değerinden 0.2/1 değerine yükseltildiğinde, su buharı geçirgenliğinin de $1.01x10^{-9}$(g/sn.Pa.m) değerinden $5.88x10^{-10}$ (g/sn.Pa.m) değerine düştüğü, yaklaşık olarak yağlı kağıdın su buharı geçirgenliği değerine ($3.5x10^{-10}$ g/sn.Pa.m) ulaşıtığı gözlenmiştir. Kitosan katkılı jel filmlerin buhar geçirgenliği değerlerinin Tablo 4.25'de özetlenen ve literatürde lignoselülozik biyokütle kaynaklarından elde edilen biyobozunur yapılı filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerine yakın olduğu tespit edilmiştir (Peroval vd., 2002; Tejinder, 2003; Phan vd., 2002; Abdulkhani vd., 2013).

Hemiselüloz esaslı filmler hidrofilik bir polimer matrisine sahip olduklarından yüksek nemli ortamlara karşı dayanıklı değildir. Bu sebeple su buharı dayanımları düşüktür ve bu durum beklendiği gibi su buharı aktarımına karşı çok az direnç gösterebilmelerine neden olmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek ve biyobozunur filmlerin su buharı geçirgenliğini azaltmak amacı kimyasal modifikasyonlar sıklıkla çalışmalara konu edilmektedir. Su buharı geçirgenliğini düşürmeye yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda, bu çalışmada üretilenlerden daha düşük su buharı geçirgenliği değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Tablo 4.25'de kıyaslama yapabilmek amacıyla bazı doğal (biyobozunur) ve sentetik (biyobozunur olmayan) polimerik malzemelerin su buharı geçirgenlikleri değerleri verilmiştir. Üretilen jel filmler, literatürdeki çalışmalarda üretilen filmlere kıyasla daha düşük nem sorpsiyon özelliği (Bölüm 4.3.11) gösterse de, çapraz bağlı ve düzenli gözenekli ağ yapısının nem geçişini önlemediği, aksine hızlandırarak kolaylaştırdığı

belirlenmiştir. Jel filmlerin SEM görüntülerindeki gözenekli yapıda bu hususu desteklemektedir.

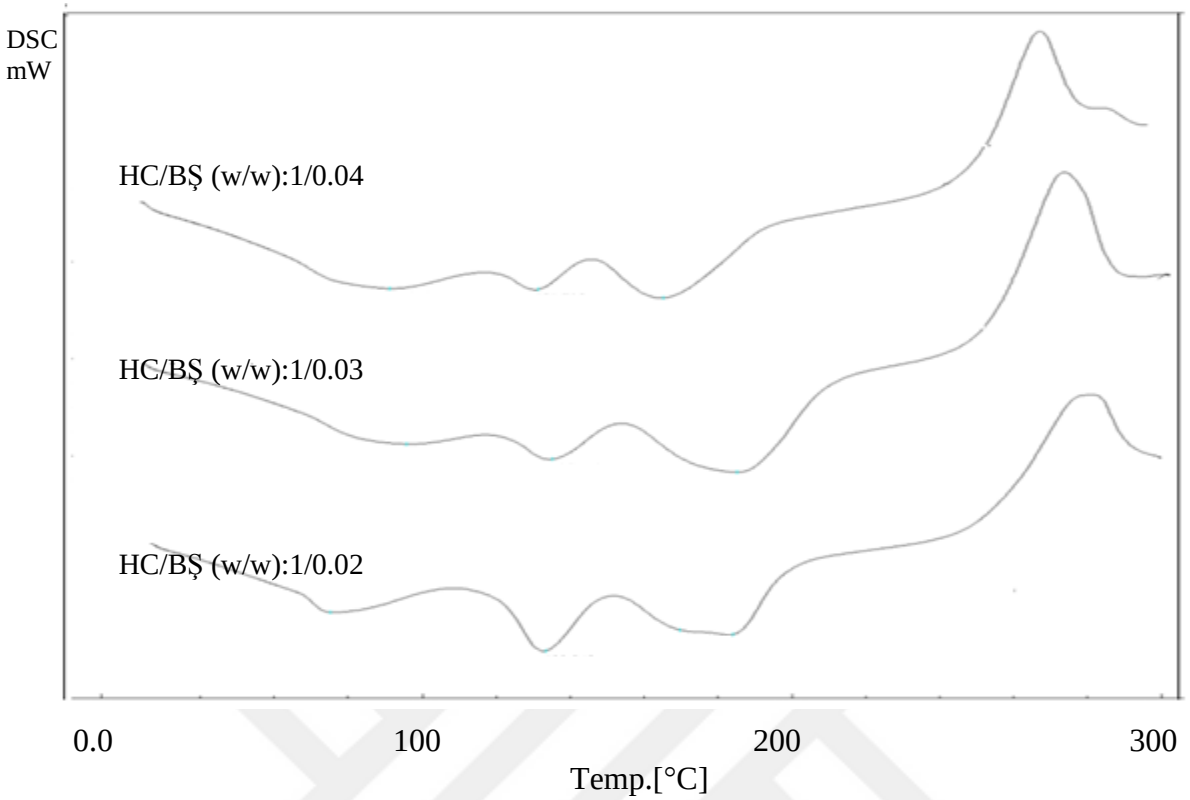
Tablo 4. 25. Biyobozunur ve biyobozunur olmayan filmlerin SBG değerleri

Biyobozunur Film Türü	**SBG (g/m.Pa.s)x10^{10}**	**Referans**
Çay posası hemiselülozu bazlı film	5.88	Mevcut çalışma
Pamuk linter lignoselülozik kompozit film	1.70	Abdulkhani vd., 2013
Kavak ağacı lignoselülozik kompozit film	2.50	Abdulkhani vd., 2013
Kimyasal mekanik hamur lignoselülozik kompozit film	2.00	Abdulkhani vd., 2013
Mısır kabuğu hemiselüloz filmi (sorbitol takviyeli)	0.23	Zhang vd., 2004
Polilaktik asit bazlı film	0.134	Auras vd., 2003
Mısır koçanı hemiselülozu bazlı film	0.40	Ergün ,2014
Ladin ağacı hemiselülozu %29 sorbitol katkılı	0.23	Mikkonen vd., 2010
Ladin ağacı hemiselülozu %19 sorbitol katkılı	0.19	Mikkonen vd., 2012
Mısır kepeği lignoselülozik kompozit film	0.772 - 1.37	Phan vd., 2002
Mısır Kepeği hemiselülozu bazlı film	1.20	Peroval vd., 2002
Arpa yulaf kepeği hemiselülozu bazlı film	6.80 - 16.90	Tejinder ., 2003
Çavdar	0.30	Sarossy vd., 2011
Çavdar kepeği	0.89	Sarossy vd., 2011
Mısır kabuğu	0.48	Zhang vd., 2004
Ktosan bazlı yenilebilir film	1.16-1.64	Bourbon vd.,2011
Kitosan-Arobinoksilan bazlı film	3.32-5.21	Costa vd., 2015
Hidroksi metil selüloz-nişasta bazlı film	19-36	Ricardo vd., 2014
Buğday samanı hemiselüloz bazlı	0.619-0.701	Ruiz vd., 2013
Nişasta bazlı yenilebilir filmler	7.98-39.2	Resa vd., 2014
Biyobozunur Olmayan Film Türü	**SBG (g/m.Pa.s)x10^{10}**	**Referans**
Polisitren	0.042	Auras vd. 2006
PET polietilen teraftalat	0.028	Auras vd. 2006
LDPE düşük yoğunluklu polietilen	0.019	Peroval vd. 2002

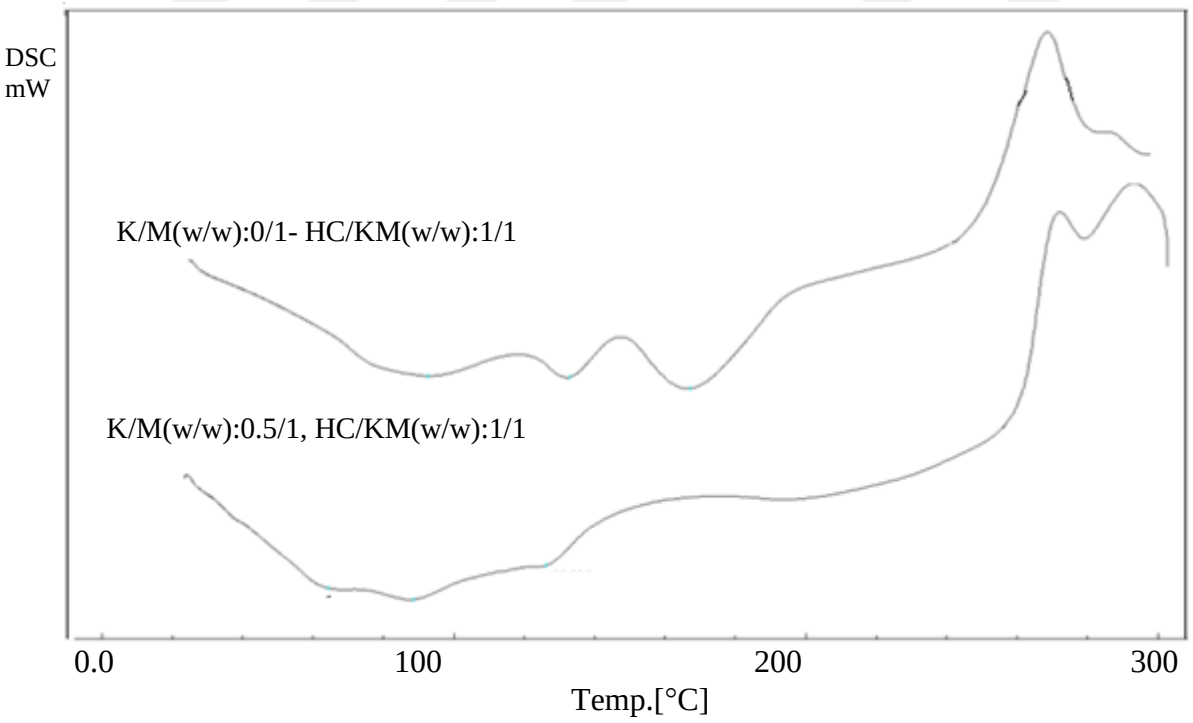
4.3.13. Termal analiz

Polimerlerik malzemelerin termal özellikleri erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Termal analiz metodu polimerik jel filmlerin/hidrojellerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir metottur (Yang vd., 2011; Egues vd., 2013; Peng vd., 2014). Bu çalışma kapsamındaelde edilen polimerik jel filmlerin termal analizleri 20 °C/dk. ısıtma hızında, azot gazı atmosferinde, 30-300 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) spektrumları Şekil 4.64-4.67'de verilerek termogramlardan elde edilen sıcaklık değerleri Tablo 4.26'da özetlenmiştir.

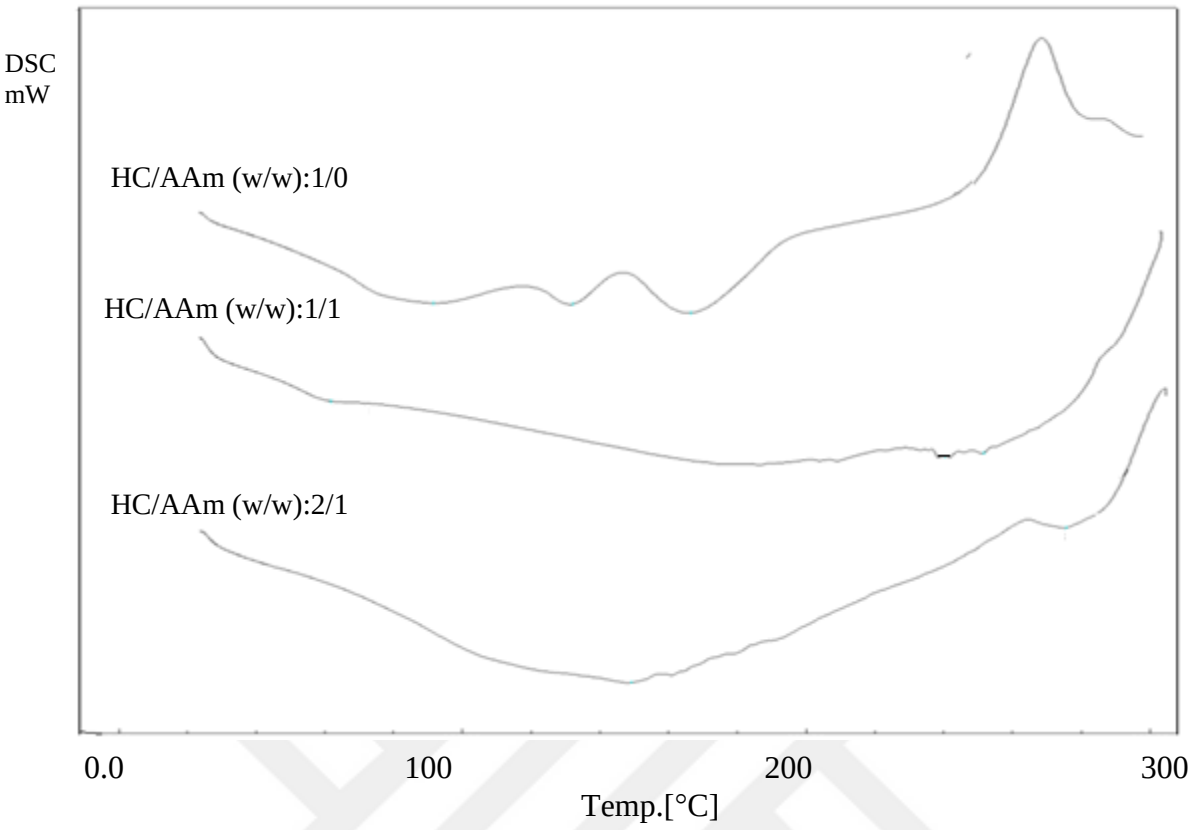
Elde edilen termogramların literatürde sunulan hemiselüloz bazlı filmlerin DSC eğrileri ile uyum içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır (Ruiz vd., 2013; Sun vd., 2003).



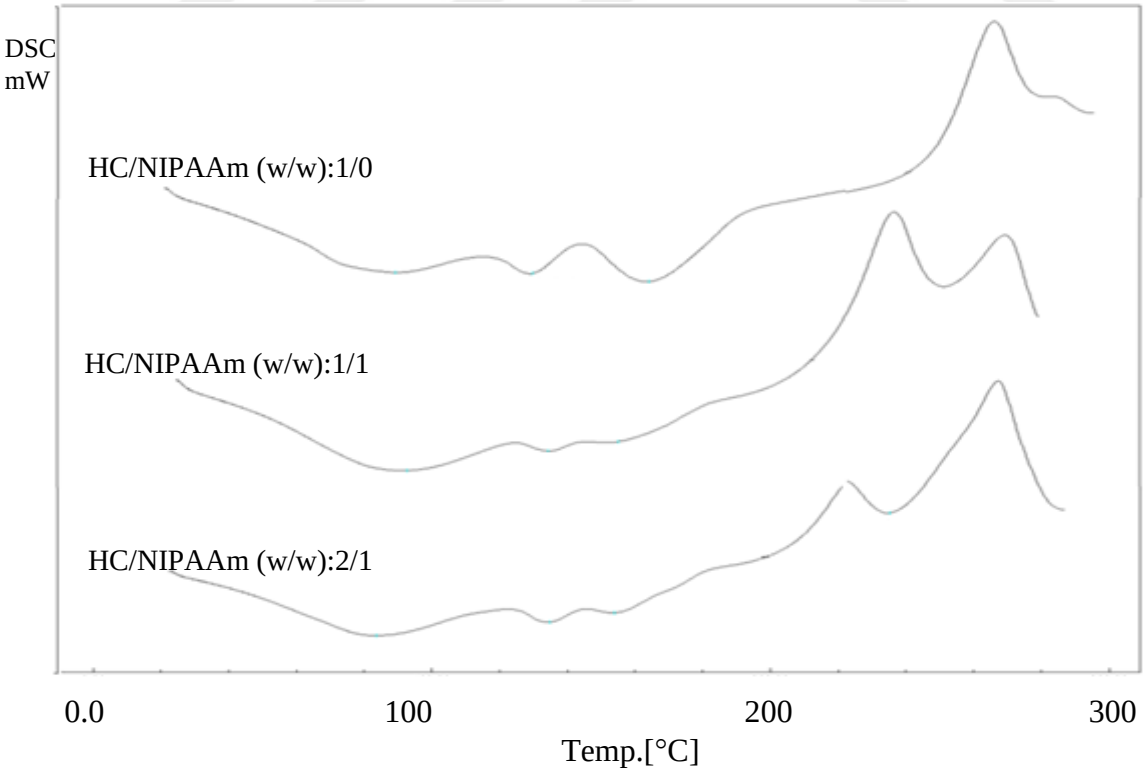
Şekil 4. 64. HC/BŞ (w/w) oranı farklı jellerin DSC spektrumu (HC:Hemiselüloz, BŞ:Başlatıcı)



Şekil 4. 65. Kitosan/Monomer oranı farklı jellerin DSC spektrumu (HC:Hemiselüloz, K:Kitosan katkı maddesi, M:Komonomer)



Şekil 4. 66. HC/AAm oranı farklı jellerin DSC spektrumu (HC:Hemiselüloz, AAm:Akrilamid)



Şekil 4. 67. HC/NIPAAm oranı farklı jellerin DSC spektrumu (HC:Hemiselüloz, NIPAAm: N N-isopropil akrilamid)

Tablo 4. 26. Jel filmlerin DSC termogram verileri

Değişken Parametre	**Değişim aralığı**	**Tb (°C)**	**Tg (°C)**	**Ta (°C)**	**Tpb (°C)**
Başlatıcı	**HC/BŞ:(w/w)**				
APS	0.04/1	91.60	131.70	165.66	280.5
APS	0.03/1	95.55	135.21	185.22	276.1
APS	0.02/1	73.37	132.64	169.01-183.3	275.3
Komonomer	**HC/KM:(w/w)**	**Tb (°C)**	**Tg (°C)**	**Ta (°C)**	**Tpb (°C)**
Aam	1/0	91.60	131.7	165.6	274.5
Aam	1/1	61.89	-	-	240.5-250.8
Aam	2/1	60.48	147.61	-	274.07
NIPAAm	1/0	91.60	131.70	165.6	274.5
NIPAAm	1/1	92.03	133.95	154.79	241.3-275.1
NIPAAm	2/1	82.60	133.99	153.31	222.3-274.8
Katkı Maddesi	**kitosan /monomer:(w/w)**	**Tb (°C)**	**Tg (°C)**	**Ta (°C)**	**Tpb (°C)**
Kitosan	0/1	91.5	131.72	165.66	272.6
Kitosan	0.5/1	64.41	88.78	126.33	275.3

HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **KM:** Komonomer **AM:**Antimikrobiyal uçucu yağ **APS:**Amonyumpersülfat **AAm:**Akrilamid **NIPAAm:** N-izopropil akrilamid $\mathbf{T_b}$**:**nem buharlaşma sıcaklığı $\mathbf{T_g}$:faz geçiş sıcaklığı $\mathbf{T_a}$**:**ayışma sıcaklığı $\mathbf{T_{pb}}$**:**polisakkaritlerin bozunma sıcaklığı

Tablo 4.26'daki sıcaklık verileri incelendiğinde; 74-92 °C sıcaklık aralığında bir endotermik pikin görüldüğü ve bu pik, polimerik filmlerin bünyesinde bulunan nemin uzaklaştığı sürece karşılık gelen buharlaşma entalpisini temsil etmektedir. Başlatıcı oranı ve NIPAAm oranı arttıkça nemin uzaklaştığı sıcaklık değerinde düşüş olduğu belirlenmiştir. Nem uzaklaşma bölgesinden sonra termogramlarda 120 °C'ye kadar stabil bir bölge gözlemlenmiştir. Termogramdan başlatıcı ve NIPAAm komonomerinin etkisinin incelendiği polimerik jel filmlerin faz/camsı geçiş sıcaklığının (T_g), 132-135 °C gibi dar bir aralıkta olduğu saptanmıştır. Bu sıcaklıktan sonra, esas olarak hemiselülozik filmlerin bileşimine bağlı olarak farklı sıcaklıklarda termal bozunmaların gerçekleşmeye başladığı görülmektedir. NIPAAm komonomer içeren polimerik filmlerin yaklaşık olarak 153 ile185 °C sıcaklık aralığında ayrışmaya başladığı, NIPAAm oranı arttıkça ayrışma sıcaklığının düştüğü saptanmıştır. Başlatıcı oranı farklı olan jel filmlerin bozunmaya başladığı sıcaklık aralığı 165-185 °C olarak belirlenmiştir. Ancak başlatıcı oranının ayrışmaya başlama sıcaklığı üzerine etkisi konusunda belirgin bir sonuca varılamamıştır. Kademeli olarak gerçekleşen sıcaklık artışı ile polimerik yapının çeşitli bileşiklere ayrıştığı, ekzotermik pike ulaşıldığında ise yapıdaki polisakkaritlerin maksimum bozunmaya uğradığı görülmektedir.

Polimerik filmlerde NIPAAm komonomer oranı arttıkça nihai bozunma sıcaklığının değişmediği ancak bozunmaya başlama sıcaklığının 274 °C'den 222 °C'ye düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuç, polimerik filmde, NIPAAm komonomeri oranı arttıkça polimerik filmlerin termal kararlılıklarında düşüş olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Sentez sırasında kullanılan başlatıcı oranının nihai bozunma sıcaklığını önemli ölçüde değiştirmediği, polisakkarit bozunma sıcaklığının 275 ile 280 °C arlığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Polisakkaritlerin termal bozunma sıcaklığı, temel bileşenlerin karakterizasyonu bölümünde sunulan hemiselülozun TGA/DTA eğrilerinden elde edilen termal bozunma sıcaklığı ile paralellik göstermektedir..

Kitosan oranının etkisinin incelendiği polimerik filmlerde de benzer şekilde, 64-91 °C sıcaklık aralığında filmlerin bünyesindeki nemin uzaklaştığı, 88-131 °C aralığında faz geçiş sıcaklığının gerçekleştiği, 126-135 °C aralığında ise filmin ayrışmaya başladığı saptanıştır. Kitosan ilavesinin, (kitosan içermeyen filmlere kıyasla), film bünyesindeki nemin uzaklaşma sıcaklığını ve faz geçiş sıcaklığını önemli ölçüde düşürdüğü belirlenmiştir. Ancak polisakkaritlerin maksimum bozunmasını temsilen ekzotermik pikin gözlemlendiği sıcaklıkta önemli bir kayma belirlenmemiştir. Ekzotermik pikin 272-275 °C sıcaklık aralığında gözlendiği belirlenmiştir.

4.3.14. Jel filmlerin çözünürlüğü

Filmlerin sudaki çözünürlüğü, filmlerin ambalaj malzemesi ya da biyomedikal alanlarda kullanılması halinde önem kazanmaktadır.

Gıda ambalajı uygulamalarında, genellikle polimerik filmler ambalajın su direncini arttırmak için kullanılır. Ancak genellikle gıdaların (genellikle meyvelerin) raf ömrünü uzatmak için yapılan polimerik kaplama uygulamalarında ise durum tam tersidir. Kaplama filminin gıdayı raf ömrü süresince koruması ve tüketim öncesi gıda yüzeyinden su ile tamamen uzaklaştırılabilmesi hedeflenir. Bu durumda gıda kaplama uygulamalarında kullanılacak polimerik filmlerin sudaki çözünürlüğünün çok yüksek olması istenir. Bu nedenle üretilen filmin hangi amaçla kullanılacağı önem teşkil eder ve istenilen alana uygun özelliklerinin iyileştirilmesi gerekir.

Bu çalışmada gıda ambalajı olarak da değerlendirilebilecek jel film üretimi amaçlandığı için, üretilen filmlerin sudaki çözünürlüğünün olabildiğince düşürülmesi yani suya dayanımının arttırılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmlerin çözünürlüğü, kütlesi belli olan polimerik jel filmlerin 24 saat süreyle 25 °C sıcaklıkta 20

ml daıtılmış suda bekletilmesi sonucunda meydan agelen ağırlık kaybından hesaplanmıştır. Bu kapsamda, farklı şartlarda üretilen hemiselüloz bazlı polimerik jel filmlerinin saf sudaki çözünürlük değerleri Tablo 4.27'de verilmiştir.

Tablo 4. 27. Jel filmlerin saf su ortamındaki çözünürlük sonuçları

Değişken Parametre	**Değişim aralığı**	**Wi**	**Ws**	**% Çözünürlük**
Başlatıcı	**BŞ/HC:(w/w)**			
APS	0.04/1	2.804	2.786	0.64
APS	0.03/1	2.723	2.706	0.62
APS	0.02/1	2.721	2.705	0.59
APS	0.01/1	2.840	2.760	2.82
Çapraz Bağlayıcı	**ÇB/HC:(w/w)**	**Wi**	**Ws**	**% Çözünürlük**
BİS	0.0135/1	2.845	2.815	1.05
BİS	0.025/1	2.742	2.716	0.95
BİS	0.05/1	2.722	2.701	0.77
BİS	0.1/1	2.745	2.730	0.55
BİS	0.15/1	2.854	2.817	1.30
Komonomer	**KM/HC:(w/w)**	**Wi**	**Ws**	**% Çözünürlük**
Aam	0.25/1	2.780	2.751	1.04
Aam	0.5/1	2.740	2.715	0.91
Aam	1/1	2.769	2.749	0.72
Aam	2/1	2.823	2.809	0.50
NIPAAm	0.25/1	2.784	2.743	1.47
NIPAAm	0.5/1	2.805	2.783	0.78
NIPAAm	1/1	2.763	2.748	0.54
NIPAAm	2/1	2.733	2.720	0.48
Katkı Maddesi	**Kitosan /Monomer:(w/w)**	**Wi**	**Ws**	**% Çözünürlük**
kitosan	0.05/1	2.716	2.700	0.59
kitosan	0.1/1	2.721	2.706	0.55
kitosan	0.2/1	2.698	2.685	0.48
kitosan	0.25/1	2.765	2.753	0.43
Antimikrobiyan madde türü AM/HC (v/w ml/g): 1		**Wi**	**Ws**	**% Çözünürlük**
Nane		2.666	2.650	0.60
Biberiye		2.796	2.774	0.79
Kekik		2.849	2.825	0.84
Karanfil		2.750	2.731	0.69
Isırgan		2.779	2.763	0.58
Lavanta		2.770	2.752	0.65
Çam		2.721	2.709	0.44
Sarımsak		2.722	2.701	0.77
Ardıç		2.715	2.704	0.41

HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı **KM:** Komonomer **AM:**Antimikrobiyal uçucu yağ **APS:**Amonyumpersülfat **AAm:**Akrilamid **NIPAAm:** N-izopropil akrilamid **BIS:** N,N'-metilenbisakrilamid **Wi:** filmlerin ilk kütlesi **Ws:**filmlerin son kütlesini temsil etmektedir.

Farklı şartlarda üretilen polimerik filmlerin sudaki çözünürlük değerleri arasında çok belirgin bir farkın olmadığı gözlenmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, üretilen filmlerin ortalama çözünürlük değerlerinin yaklaşık olarak % 0.4 ile 1.8 arasında değiştiği belirlenmiştir. Üretilen filmlerin çapraz bağlı yapısı sayesinde literatürde sunulan filmlere (Kibar, 2010) kıyasla oldukça düşük su çözünürlüğüne sahip oldukları belirlenmiştir.

Polimerik jel filmlerde çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça, genel olarak çözünürlük değerlerinde bir azalma meydana gelmiştir. Ancak çapraz bağlayıcı oranı 0.15/1 değerine ulaşığında, jel filmin esnekliğinin azlmasına bağlı olarak kırılganlığının artması sonucu, saf su ortamında parçalanmasından dolayı çözünürlük değeri ani bir sapma ile yükselmiştir. Aynı şekilde yapıdaki komonomer oranı ve kitosan oranı arttıkça çözünürlük değerlerinde düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. Başlatıcı miktarının ve antimikrobiyal uçucu bitkisel yağ katkısının film çözünürlüğü üzerine belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Üretilen filmlerin çapraz bağlı yapısı sayesinde su dayanımının oldukça yüksek olduğu, üretilen jel filmlerin saf suda neredeyse hiç çözünmediği ve ayrıca kitosan ilavesinin fiziksel dayanımı arttırdığı deneysel olarak gözlemlenmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Gerçekleştirilen çalışmada evsel atık niteliği taşıyan atık çay posasından alkali, alkali oksidatif ve delignifikasyon ön işlem süreçleri ile temel bileşenlerin (hemiselüloz selüloz ve ligninin) izolasyonu sağlanmıştır. İzole edilen hemiselülozun polimerik film üretiminde değerlendirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda üretilen hemiselüloz bazlı polimerik jel filmlerin ambalaj malzemesi ve biyomedikal alanlarda kullanımına olanak sağlayacak şekilde ürün karakterizasyonu gerçekleştirilmmeye çalışılmıştır.

Üretilen jel filmin fiziksel dayanımını ve ışık geçirgenliğini arttırmak, su buharı geçirgenliğini ve çözünürlüğünü düşürmek, şeffaf, biyobozunur, antimikrobiyal özellik gösteren film üretmek için öncelikle çay posasının ekstraksiyon süreci ve daha sonrada polimerizasyon parametreleri optimize edilmiştir. Ayrıca elde edilen jel filmlerin sıcaklık değişimine hacimsel değişimle, çevresel pH değişimine ise renk değişimi ile cevap verebilme özelliği kazanmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Hemiselülozun izolasyonu aşamasında uygulanan ön işlem prosesleri içerisinde en uygun prosesin delignifikasyon prosesi olduğu belirlenmiştir. Delignifikasyon prosesi ile alkali ve alkali oksidatif proseslere oranla nisbeten daha düşük hemiselüloz verimine (yaklaşık %3) ulaşılsa da, kazanılan hemiselülozun safiyetinin daha yüksek ve renginin daha açık olduğu belirlenmiştir. Delignifikasyon prosesinde deneysel olarak belirlenen optimum izolasyon şartlarında (% 6 $NaClO_2$,75 °C, 3 saat) ulaşılan hemiselüloz veriminin, çay posasına göre yaklaşık % 32 ve çay posasının toplam hemiselüloz içeriğine göre ise yaklaşık % 86 olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen hemiselüloz bazlı jel filmlerin beklendiği gibi biyobozunur nitelik taşıdığı tespit edilmiştir. Farklı şartlarda üretilen polimerik filmlerin 60 günlük süre sonunda toprak flaorasında, % 80-98 oranında bozunduğu gözlenmiştir. Yapılan kinetik analiz sunucu antimikrobiyal uçucu yağ türlerinin, biyobozunma hızını yaklaşık 5 kat düşürdüğü belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında üretilen ve biberiye, kekik, karanfil ve ısırgan uçucu yağı içeren polimerik filmlerin antimikrobiyal etki gösterdiği, *E-coli'nin* üremesi üzerinde belirgin bir inhibisyon etkisi oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu kapsamda daha ileriki çalışmalarda polimerik filmlerin antimikrobiyal etkinliği üzerine uçucu bitkisel yağların jel filmdeki oranının daha da artırılmasına yönelik araştırmaların yapılması ve bu çalışmada

kullanılmayan limon ve zencefil uçucu yağlarının da denenmesi gerektiği kanaatine varılmıştır.

Hemiselüloz bazlı polimerik jel filmlerin ışık geçirgenliğinin yaklaşık olarak % 45 ile % 65 arasında değiştiği, opaklık/kalınlık değerlerinin ise 0.0027-0.0011μm^{-1} arasında olduğu belirlenmiştir. Işık geçirgenliği ve şeffaflığın polimerik jel filmlerin bileşimi ve hemiselülozun safiyeti ile oldukça yakından ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda film sentezi öncesi hemiselülozun ekstraksiyonuna ilişkin süreçte, hemiselülozun safiyetinin arttırılmasına yönelik daha detaylı araştırmaların yapılması gerekmektedir. Bu türden polimerik filmlerin üretiminde renk pigment içeriği daha düşük olan farklı bitokütle kaynaklarının değerlendirilmesine yönelik araştırmaların yapılması elzem görünmektedir.

Mor lahana ekstraktı ilave edilerek hazırlanan jel filmlerin farklı pH ortamlarına konulduğunda renk değişimi gösterdiği belirlenmiştir. Hemiselüloz bazlı polimerik filmlere halokromik özellik kazandırılabileceği ve kullanım alanına yönelik spesifik uygulamalar için detaylı Ar-Ge çalışmalarının sürdürülmesi gerektiği değerlendirilmiştir. Bu kapsamda kırmızı pancar, kırmızı soğan vb gibi farklı bitkisel ürünlerin ekstraktlarının pH indikatörü olarak kullanılmasına yönelik paralel çalışmaların yapılması faydalı olacaktır.

Çalışma kapsamında üretilen hemiselüloz bazlı filmlerin su buharı geçirgenliği (SBG) değerlerinin $1.77x10^{-9}$ ile $5.88x10^{-10}$ (g/sn.Pa.m) arasında olduğu, ticari alternatiflerininkinin ise $3.1x10^{-10}$-$3.5\ x10^{-11}$ (g/sn.Pa.m) arasında değiştiği tespit edilmiştir. Üretilen filmlerin çapraz bağlı ve düzenli gözeneklere sahip ağ yapısının su buharı geçişini hızlandırdığı belirlenmiştir. Hemiselüloz bazlı jel filmlerin su buharı geçirgenliğinin (SBG) ticari alternatiflerinden ve literatürde sunulan biyobozunur yapılı filmlerden 10 ile 100 kat daha yüksek olduğu saptanmıştır. Ancak kitosan içeren filmlerde kitosan oaranı 0.05/1 değerinden, 0.2/1 değerine artırılması ile su buharı geçirgenliği değerinin de $1.01x10^{-9}$(g/sn.Pa.m) değerinden $5.88x10^{-10}$ (g/sn.Pa.m) değerine düştüğü ve hemen hemen yağlı kağıdın buhar geçirgenliği değerine ($3.5x10^{-10}$ g/sn.Pa.m) ulaştığı belirlenmiştir. Daha ileriki çalışmaların farklı deasetilasyon derecesine sahip kitosan örnekleri ile sürdürülmesi gerektiği, bu şekilde daha etkin yorum yapabilecek sonuçlara ulaşılabileceği değerlendirilmektedir.

Tez kapsamında üretilen polimerik filmlerin ortalama çözünürlük değerlerinin, yaklaşık olarak % 0.4 ile % 1.8 arasında değiştiği, nem tutuma kapasite değerlerinin ise %

1’in altında olduğu belirlenmiştir. Üretilen filmlerin çapraz bağ yapısı sayesinde saf suda neredeyse hiç çözünmediği tespit eilmiştir. Kitosan ve komonomer ilavesinin jel filmlerin su çözünürlüğünü azalttığı ve fiziksel dayanımını arttırdığı gözlenmiştir. Çalışma sonucu elde edilen veriler ışığında jel filmlerin nem tutma kapasitelerinin ve çözünürlüklerinin literatürdeki hemiselüloz bazlı filmlerinkine kıyasla oldukça düşük olduğu ortaya konulmuştur.

Gerçekleştirilen çalışmada elde edilen veriler ışığında, üretilen jel filmlerin gıda, tıbbi teşhis ve biyomedikal alanlarında ticari kullanım alanı bulabileceği ifade edilebilir. Ancak üretilen filmlerin spesifik kullanım alanlarına yönelik olarak Ar-Ge çalışmalarının detaylı olarak sürdürülmesi gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

Abd Elgadir, M., Akanda, M.J., Ferdosh, S., Mehrnoush, A., Karim, A.A., Noda, T., Sarker, M.Z., 2012. Mixed Biopolymer Systems Based on Starch, *Molecules*, **17**, 584-597.

Abdulkhani, A., Hojati Marvast, E., Ashori, A., & Karimi, A. N., 2013. Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films, *Carbohydrate polymers*, ***95***(1), 57-63.

Aikawa, K., Matsumoto, K., Uda, H., Tanaka, S., Shimamura, H., Aramaki, Y., Tsuchiya, S., 1998. Hydrogel formation of the pH response polymer polyvinylacetal diethylaminoacetate (AEA), *International Journal of Pharmaceutics*, **167**, 97-104.

Akbulut M E, 2015. Linyit ve Biyokütle Karışımlarından Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Akpınar, Ö., Levent, O., Sabancı, S., Uysal, R.S. ve Sapcı, B. 2011b. Optimizationand comparision of dilute acid pretreatment of selected agricultural residues for recovery of xylose, *Bioresources*, **6** (4), 4103-4116.

Akpınar, Ö., Levent, O., Bostanci, S., Bakir, U. ve Yılmaz, L. 2011a. The optimization of dilute acid hydrolysis of cotton stalk in xylose production, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **163** (2), 313-325.

Akpınar Ö., Sabancı S., Levent O. ve Sayalsan A., 2012. Evaluation of antioxidant activity of dilute acid hydrolysate of wheat straw during xylose production, *Industrial Crops and Products*, **40**, 39-44.

Alemdar, N., Erciyes, A.T., Bicak, N., 2010. Production of oil-based binder by RAFT polymerization technique, *Progress in Organic Coatings*, **69**, 522-526.

Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M. and Negro, M.J., 2010, Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review, *Bioresource Technology*, **101**, 4851–4861.

Am Ende, M.T., Hariharan, D., Peppas, N.A., 1995. Factors influencing drug and protein transport and release from ionic hydrogels, *React. Polym.*, 25: 127-137.

Andjelkovic, D.D., Valverde, M., Henna, P., Li, F., Larock R. C., 2005. Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils—synthesis and their structure–property relationships, *Polymer*, **46,** 9674-9685.

Angın Dilek, 2005. Aspir (Charthamus Tinctorius L.) Tohumu Pres Küspesinin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Arı, A., 1998. Sıcaklık ve pH duyarlı poli(vinil-eter) hidrojellerin sentezi ve biyolojik karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Aouada, F.A., Moura, M.R., Fernandes, P.R.G., Rubira, A.F., Muniz, E.C., 2005. Optical and morphological characterization of polyacrylamide hydrogel and liquid crystal systems, *European Polymer Journal*, **41**, 2134-2141.

Asıl, D., 2006. Kiosan-Poliakrilik asit-Poisitraliklik asit içeren yarı IPN tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve Flukonazol salınım davranışlarının incelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Atillasoy, P., 2006. Yük boşalım tekniğiyle hazırlanan akıllı jel materyalin karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi, Fen bilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Audic, J., Chaufer, B., 2005. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate, *Eur Polym J*, **41**(8), 1934-1942.

Auras, R. A., Harte, B., Selke, S., Hernandez, R. 2003. Mechanical, physical, and barrier properties of poly (lactide) films, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, **19**(2), 123-135.

Auras, R., Singh, S. P., & Singh, J. 2006. Performance evaluation of PLA against existing PET and PS containers. *Journal of Testing and Evaluation*, **34**(6), 530.

Averous, L. Boquillon, N. 2004. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors, *Carbohydr Polym*, **56**(2), 111-122.

Averous, L., ve Digabel, F. L. 2006. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers, *Carbohydrate Polymers*, **66**, 480–493

Ayana, B. 2007. Antimikrobiyel Yenilebilir Filmlerin Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Mersin.

Ayana, B., Turhan, N., 2010. Gıda ambalajlamasında Antimikrobiyel Madde İçeren Yenilebilir Filmler/Kaplamalar ve Uygulamaları. *Gıda*, **2**, 151-158.

Bae, Y.H., 1997. Stimuli–Sensitive drug delivery, Controlled drug delivery challenges and strategies, Ed., K. Park. Chem .Soc., Washington D.C., 147-162.

Bag, D.S., Alam, S., Mathur, G.N., 2004.Terpolymer smart gels: synthesis and characterizations, *Smart Mater. Struct*., **13,** 1258-1262 .

Bahçegül, E., 2011. Tarımsal atıkların çevre dostu plastiklere dönüşümü, *Bilim ve Teknik*, 521.

Bahçegül E., 2013. Effect of bıomass pretreatment condıtıons on the glucose and bıodegradable fılm productıon from lıgnocellulosıc wastes, A thesıs submıtted to the graduate school of natural and applıed scıences, Mıddle East Technıcal Unıversıty.

Bahcegül, E., Toraman, H.E., Özkan, N., Bakir, U. 2012. Evaluation of alkaline pretreatment temperature on a multi-product basis for the co-production of glucose and hemicellulose based films from lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, **103**(1), 440-445.

Balat, M., 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A rewiev, *Energy Conversion and Management*, **52**, 858-875.

Bajpai, A.K., Bajpai, J. And Shukla, S., 2001. Water sorption through a smiinterpenetrating polymer network (ıpn) with hydrophilic and hydrophobic chains, *Reactive & Functional Polymers*, **50**: 9-21.

Barakat, A., Chuetor, S., Monlau, F., Solhy, A. and Rouau, X., 2014, Ecofriendly dry chemo-mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: Impact on energy and yield of the enzymatic hydrolysis, *Applied Energy*, **113**, 97–105 pp.

Basan, S., 2001. Polimer Kimyası , Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 60-128 .

Behera, S., Arora, R., Nandhagopal, N. and Kumar, S., 2014. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **36**, 91–106..

Bergo, P.V.A., Carvalho, R.A., Sobral, P.J.A., Santos, R.M.C., Silva, F.B.R., Prison, J.M. 2008. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration, *Packag Technol Sci*, **21**(2), 85-89.

Bergo, P., Sobral P.J.A. 2007. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films, *Food Hydrocolloids*, **21**(8), 1285-1289.

Bischoff. R. And Cray, S.E. 1999.Polysiloxanes in macromolecular architecture, *Progress İn Polymer Science*, **24**, 185-219.

Bobleter, O., 1994, Hydrothermal degradation of polymers derived from plants, *Progress in Polymer Science*, **19** (5),797-841.

Bordes, P. Pollet, E. Avérous, L. 2009. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Prog Polym Sci*, **34**(2), 125-155.

Bourbon, A.I., Pinheiro, A.C., Cerqueira, M.A., Rocha, C.M.R., Avides, M.C., Quintas, M.A.C., Vicente, A.A., 2011. Physico-chemical characterization of chitosan-based edible films incorporating bioactive compounds of different molecular weight. J. Food Eng. 106, 111–118.

Bourtoom, T., 2009. Edible protein films: properties enhancement, *Int Food Res J*, **16**(1), 1-9.

Brazel, C.S., Peppas, N.A., 1999.Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, *Hydrophilic Glassy Polymers, Polymer*, **40**, 3383- 3398.

Brienzo, M., Siqueira, A. F., Milagres, A. M. F. 2009. Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction. *Biochemical Engineering Journal*, **46**, 199–204

Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., Kenny, J. M. 2013. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass:technology and applications, *Carbohydr Polym.* **15**, 94(1),154-69.

Bulut, M., 2005. Makrogözenekli poli(akril amit) hidrojellerinin hazırlanması ve farklı ortamlardaki şişme davranışlarının incelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Bulut, Y. and Aksit, A., 2013. A comparative study on chemical treatment of jüte fiber: potassium dichromate, potassium permanganate and sodium perborate trihydrate. *Cellulose*, **20** (6), 3155–3164.

Buranov, A. U. ve Mazza, G., 2008. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, **28**, 237-259.

Bussemaker, M.J. and Zhang, D., 2013, Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 3563-3580..

Buta, J. G., Zadrazil, F., Galletti, G.C., 1989, FT-IR Determination of lignin degradation in wheat straw by white rot fungus Stropharia rugosoannulata with different oxygen concentrations. *J. Agric. Food Chem*,**. 37,** 1382-1384

Büyükdere B. 2011, Doğal atık materyal lignininden yüzey aktif madde eldesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü., Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Cabrera, E., Munoz, M.J., Martin, R., Caro, I., Curbelo, C. and Diaz, A.B., 2014. Alkaline and alkaline peroxide pretreatments at mild temperature to enhance enzymatic hydrolysis of rice hulls and straw, *Bioresources Technology*, **167**: 1-7 pp.

Cadoche, L., Lopez, G.D., 1989. Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. *Biological Wastes*, **30**, 153–157.

Cao-Hoang, L., Chaine, A., Gregorie, L., Wache, Y., 2010. Potential of Nisin-İncorporated Sodium Caseinate Films to Control Listeria in Artifially Contaminated Cheese. *Food Microbiology*, **27**:940-944.

Casariego, A., Souza, B.W.S., Cerqueira, M.A., Teixeira, J.A., Cruz, L., Díaz, R. 2009. Chitosan/clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles concentrations, *Food Hydrocolloids*, **23**, 1895-1902.

Castro, F.B., 1994. The use of steam treatment to upgrade lignocellulosic materials for animal feed. Doctor of Philosophy in the University of Aberdeen.

Cengiz, M., As, N., Atay, R., 1993. A Study on Possibilities of Opium Poppy Stalk in Pulp and Paper Industry. Doğa-Tr. *Journal of Agriculture and Forestry,* **17**, 1005-1014.

Chao, R. R. and Rizvi, S. H. 1988. Oxygen and Water Vapor Transport Through Polymeric Film" Food and Packaging Interaction, M.J. Comstock (ed.), American Chemical Society Symposium Series 365, 305 p.

Chiaramonti, D., Prussi, M., Ferrero, S., Oriani, L., Torre, P., Cherchi, F. and Ottonello, P., 2012. Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method, *Biomass and Bioenergy*, **46**, 25-35 pp.

Cho, S.H., Jhon, M.S., Yuk, S.H., 1999.Temperature-sensitive swelling behaviour of polymer gel composed of poly(n,n-dimethylaminoethylmethacrylate) and its copolymers, *European Polymer Journal*, **35**, 1841-1845.

Chum, H.L., Johnsoon, D.K., Black, S., 1988. Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplars: 1. enzyme hydrolysis of cellulosic residues. *Biotechnology and Bioengergy*, **31**, 643–649.

Clark, T.A., Mackıe, K.L., 1987. Steam explosion of the soft-wood Pinus radiata with sulphur dioxide addition. I. Process optimization. *J. Wood Chemical Technology*, **7**, 373–403.

Coma, V., Sebti, I., Pardon, P., Pichavant, F. H., Deschamps, A. 2003. Film properties from crosslinking of cellulosic derivatives with a polyfunctional carboxylic acid. *Carbohydrate polymers*, **51**(3), 265-271.

Cooksey, K. 2005. Effectiveness of antimicrobial food packaging materials. *Food Add. and Cont.*, **22**(10):980–987.

Corredor, D.Y., 2008. Pretreatment and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. National University of Colombia, 2000 MS. Kansas State University, 2005.

Costa, M. J., Cerqueira, M.A., Ruiz, H.A., Fougnies, C., Richel, A., Vicente, A.A., Teixeira, J.A., Aguedo, M. 2015. Use of wheat bran arabinoxylans in chitosan-based films: Effect on physicochemical properties, *Industrial Crops and Products*, **66**, 305-311.

Cuoci Alberto, Tiziano Faravelli, Alessio Frassoldati, Silvia Granata, Gabriele Migliavacca, Eliseo Ranzi, Samuele Sommariva, 2007. A General Mathematical Model of Biomass Devolatilization Note 1. Lumped kinetic models of cellulose, hemicellulose and lignin, Italian Combustion Institute.

Çağlar, A. 2004. Çay atığının katalitik pirolizi: Sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi. *Kastamonu Eğitim Dergisi*, **12**, 385-392

Çaykur, 2013. Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Çay Sektörü Raporu.

Çöpür, Y., Tozluoğlu, A. ve Ozyurek, O., 2011, Selulozik Biyoetanol Uretim Teknolojisi, *Duzce Universitesi Ormancılık Dergisi*, **7** (1), 10-37.

Çopuroğlu, M., 2004. Haşhaş sapı ve Pamuk Sapındaki Polisakkarit Bileşimlerinin Analizinin Yapılması. S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 36, Isparta.

Dalaran, M., 2009. Akrilik monomer esaslı nanokompozit hidrojellerin elde edilmesi ve uygulamaları, İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Davis, G., Song, J.H. 2005. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management, *Industrial Crops and Products*, **23**, 147-161.

Dax, D., Chávez, M.S., Xu, C., Willför, S., Mendonca, R.T., Sánchez, J. 2014. Cationic hemicellulose-based hydrogels for arsenic and chromium removal from aqueous solutions, *Carbohydrate Polymers*, 111, 797-805.

Dengre V, Bajpaı M, Bajpaı SK. 2000. Release of Vitamin B12 From Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone)-Crosslinked Polyacrylamide Hydrogels: A Kinetic Study. *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 1706-1714.

Demirkol N., 2006.Kitosan-Poliakrilamid-Poliakrilik asit yarı IPN tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve lipaz salınım davranışları, Gazi Üniversitesi, Fen bilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Demirbaş, A. 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **72**, 243-248.

Dinçtürk Ö. 2007, Haşhaş Sapı ve Pamuk Sapı Hemiselülozlarının Alkali H_2O_2 İle Fraksiyonel Ekstraksiyonu ve Bileşim Karakterizasyonu Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Dolbow, J., Elıot, F. Jı, H., 2004. Chemically induced swelling of hydrogels, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **52**, 51-84.

Duran H., 2016. Bitkisel lif atıklarından sürdürülebilir selüloz eldesi ve karakterizasyonu / Extraction and characterization of sustainable cellulose from waste vegetable fibers, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı.

Edlund, U., Ryberg, Y. Z., Albertsson, A. C. 2010. Barrier films from renewable forestry waste. *Biomacromolecules*, **11**(9), 2532-2538.

Egüés, I., Eceiza, A., Labidi, J. 2013. Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties, *Industrial Crops and Products*, **47**, 331-338.

El Fray, M., Pilaszkiewicz, A., Swieszkowski, W., Kurzydlowski, K.J. 2007. Morphology assessment of chemically modified cryostructured poly(vinyl alcohol) hydrogel, *European Polymer Journal* , **43**, 2035-2040

English, A.E., Mafe,S., Manzanares, J.A., Yu, X., Grosberg, A.Y., Tanaka, T., 1996. Equilibrium swelling properties of polyampholytic hydrogels, *J. Chem. Phys.* **104**, 8713-8720,

Emik, S., 2003.Uyarıya duyarlı hidrojeller, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, İstanbul.

Emiroğlu Karagöz, Z., Yemiş Polat, G., Çoşkun Kodal, B., Candoğan, K. 2010. Antimicrobial Activity of Soy Edible Films Incorporated with Tyhme and Oregano Essential Oils on Fresh Ground Beef Patties. *Meat Science*, **86**, 283-288.

Ende, M.T. and, Peppas, N.A., 1997.Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels 2. diffusion and release studies, *J.Controlled Release*, 48: 47-56.

Ende MT, Peppas NA, 1996. Transport of Ionizable Drugs And Proteins In Crosslinked Poly(Acrylic Acid) And Poly(Acrylic Acid-Co-2-Hydroxyethyl Methacrylate) Hydrogels, I. Polymer Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, **59**, 673-685.

Erbil, C., Aras, S., Uyanık, N., 1999. .Investigation of the effect of type and concentration of ionizable comonomer on the collapse behaviour of nısopropylacryamide copolymers gels in water, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 1847-1855.

Erdemir D., 2015, Effects of hemıcellulose extractıon and extrusıon parameters on the propertıes of hemıcellulose based polymerıc materıals obtaıned from dıfferent lıgnocellulosıc bıomass, Master of Science in Chemical Engineering Department, Middle East Technical University.

Ergün E G, 2014. Fılm Fabrıcatıon Usıng Corncob As Lıgnocellulosıc Bıomass, Master of Science in Chemical Engineering Department, Middle East Technical University.

Erol E, 2012. Doğal Antimikrobiyel Madde İçeren Biyobozunur Filmlerin Üretimi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Esen T, 2016. Heterojen Katalizör Sentezi Ve Çay Atığından Termokimyasal Süreçler İle Hidrojence Zengin Gaz Ürün Eldesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Evkaya E., 2014, Şeker Pancarı Atığından Geri Kazanılan Selülozun Biyokompozit Olarak Değerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Evmenenko, G., Alexev, V., Budtova, T., Buyanov, A. and Frenkel, S., 1999. Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels, *Polymer*, **40**, 2975-2979.

Fan, L.T., Gharpuray, M.M., Lee, Y.H., 1987. In:Cellulose Hydrolysis BiotechnologyMonographs. Springer, Berlin, 57.

Fang, J., M., Sun, R., C., Salisbury, D., Fowler, P., Tomkinson, J., 1999a. Comparative Study of Hemicelluloses from Wheat Straw by Alkali and Hydrogen Peroxide Extractions. *Polymer Degradation and Stability*, **66**(3), 423-432.

Farris, S., Introzzi, L., Piergiovanni, L. 2009. Evaluation of a bio-coating as a solution to improve barrier, friction and optical properties of plastic films.*Packaging technology and science*, **22**(2), 69-83.

Flinn Scientific, 2015. "Natural Indicators-Doğal indikatörler" https://www.flinnsci.com/media/621314/91564.pdf Son erişim tarihi: 31.01.2015

Fengel, D., Wegener G., 1989. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions, Walter de Gruyter, Berlin.

Frey, M. W., Li, L., Xiao, M., Gould, T. 2006. Dissolution of cellulose in ethylene diamine/salt solvent systems, *Cellulose*, **13,**147 –155

Garcia, M.A., Martino, M.N., Zaritzki, N.E. 2000. Barrier properties of edible starch-based films and coatings, *J Food Sci*, **65**(6), 941-947

Garcia, M.A., Pinotti, A., Zaritzky, N.E. 2006. Physichochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films,.*Starch*, **58**, 453-463.

Geankoplis, C. J. 1983. Transport Processes and Unit Operations, 2nd Edition, Allyn and Bacon (inc), 862 p.

Ghaffar, S. H. ve Fan, M., 2013. Structural analysis for lignin characteristics. *Biomass and Bioenergy*, **30**, 1-16.

Girio, F.M., Fonseca, C., Carvalheiro, L.C., Duarte, S., Marques, R. ve Bogel-Lukasik, R., 2010. Hemicelluloses for fuel etanol. *Bioresource Techonology*, 101, 4775- 4800.

Gnanavel, G., Mohana Jeya Valli, V.P., Thirumarimurugan, M., Kannadasan, T. 2012. Degradation of plastics using microorganism, *International Journal of Pharmaceutical and Chemical Sciences*, **1**, 2277-5005.

Goh, W.N., Rosma, A., Kaur, B., Fazilah, A., Karim, A.A., Bhat, R. 2012. Microstructure and physical properties of microbial cellulose produced during fermentation of black tea broth (Kombucha). II. *Int. Food Res. J.* **19**(1): 153-158.

Göksu, E.I., Karamanlıoğlu, M., Bakir, U., Yilmaz, L., Yilmazer, U. 2007. Production and characterization of films from cotton stalk xylan, *J. Agric. Food Chem*., **55**, 10685-10691.

Göksu, E.I., Karamanlıoğlu M., Bakır, U., Yılmaz, L. ve Yılmazer, Ü. 2007. Production and characterization of films from cotton stalk xylan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**, 10685-10691.

Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., 2002.Hydrogels from controlled release to ph-responsive drug delivery, *Drug Discov. Today*, **7**, 569-579.

Guan, Y., Bian, J., Peng, F., Zhang, X., Sun, R., 2014. High strength of hemicelluloses based hydrogels by freeze/thaw technique, *Carbohydrate Polymers*, **101**, 272-280.

Guo, J., Ge, L., Li, X., Mu, C., Li, D. 2014. Periodate oxidation of xanthan gum and its crosslinking effects on gelatin-based edible films. *Food Hydrocolloids*, **39**, 243-250.

Gümüşderelioğlu, M., Kesgin, D., 2001. Akıllı polimerler, *Bilim ve Teknik*, 52-55.

Güner, F.S., Yağcı Y., Erciyes A.T., 2006. Polymers from triglyceride oils, *Prog. Polym. Sci.*, 31, 633-670.

Gürleyik E., 2006. Fosil kaynakların yağlı tohumlar ile birlikte pirolizi ve ürünlerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

Hansen, N.M.L., Plackett, D. 2008. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review, *Biomacromolecules*, **9**(6), 1493-1505.

Hasyierah Noor M. S., Zulkali M. M. D., Syahidah Ku K. I., 2008. Ferulic acid from lignocellulosic biomass: Review. Malaysian Universities Conferences on Engineering and Techonology March 8-10, 2008, Putra Brasmana, Perlis, Malaysia.

Haudin, J. M., Meeten, G. H., 1986.Optical properties of polymers, Elsevier Science Publishers Ltd., 167-388.

Hazer, B, Hazer, D.B., Çoban, B. 2010. Synthesis of microbial elastomers based on soybean oil. Autoxidation kinetics, thermal and mechanical properties, *J. Polym. Res.*, 17, 567-577.

Heinze, T., Liebert, T. 2001. Unconventional methods in cellulose functionalization, *Prog. Polym. Sci*, **26**, 1689-1762.

Ho Chang, Mu-Jung Kao, Tien-Li Chen, Chih-Hao Chen, Kun-Ching Cho, and Xuan-Rong Lai 2013.Characterization of Natural Dye Extracted from Wormwood and Purple Cabbage for Dye-Sensitized Solar Cells, *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy*, 1-8.

Holtzapple, M.T., Davison, R.R., Stuart, E.D., 1992. Biomass refining process, US patent **5**, 171, 592.

Howard, R.L., Abotsi, A., Jansen, E.L. ve Howard, S., 2003. Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. *African Journal of Biotechnology*, **2**(12), 602-619.

Huijgen, W., Bermudez, L., Bakker, R. 2010. Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass, 1-54. http://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/150289

Jasse, B., Seuvre, A. M. and Mathlouthi, M. 1994. Permeability and Structure in Polymeric Packaging Materials, Food Packaging and Preservation, M. Mathlouthi (ed.), Chapman Hall, UK, 1-21.

Jeong, B. And Gutawska A., 2002. Lessons from nature: stimuli responsivepolymers and their biomedical applications, *Trends in Biotechnology*, **20**, 7, 305-311.

Jorgensen, H., Kristensen, J.B. and Felby, C., 2007. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, **1**, 119-134.

Jung, H. J. G. and Himmelsbach, D. S., 1989. Isolation and characterization of wheat straw lignin. *J. Agric. Food Chem.* **37**, 81-87.

Junk-Uk, H., Young-Min, K. and Dong-Sun, L., 2001. Multilayered antimicrobial Polyethylene Films Applied to the Packaging of Ground Beef, Packaging Technology and Science, 15: 55-62.

Kaçmaz A. 2005. Sıcaklığa ve pH'a duyarlı poli (N-t-butilakrilamid) hazırlanması ve karakterizasyonu, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kalkan, S., Ünal, E., Erginkaya, Z. 2014. Nisin ilave edilmiş metil selüloz filmlerin antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesi, *Journal of Food and Feed Science* Technology, **14**, 1-7.

Karaca N., 2007. Foto başlatılmış polimerizasyon yöntemi ile hidrojellerin hazırlanması ve mekanik özelliklerinin saptanması, YTÜ, Fenbilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi.

Karaaslan, M.A., Tshabalala, M.A., Yelle, D.J., Buschle-Diller, G. 2011. Nanoreinforced biocompatible hydrogels from wood hemicelluloses and cellulose whiskers, *Carbohydrate Polymers*, **86**, 192-201.

Kayserilioğlu, B.S., Bakır, U., Yılmaz, L., Akkaş, N. 2003. Use of xylan, an agricultural by-product, in wheat gluten based biodegradable films: mechanical, solubility and water vapor transfer rate properties, *Bioresource Technology*, **87**, 239-246.

Keshwani DR, Cheng JJ, Burns JC, Li L, Chiang V. 2007Microwave pretreatment of switchgrass to enhance enzymatic hydrolysis. *ASABE Annual Meeting, Minneapolis, MN*. Jun. 17–20, 2007. Paper number 077127.

Keslter, J. J., & Fennema, O. R. 1986. Edible films and coatings: a review., *Food technology*, **40**, 47-59.

Kibar E, 2010. Biyobozunur Metilselüloz-Mısır Nişastası Ve Karboksimetilselüloz-Mısır Nişastası Esaslı Filmlerin Üretimi İle Geçirgenlik, Mekaniksel Ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Kım, S. and Holtzapple, M.T., 2006. Effect of structural features on enzyme digestibility of corn stover. *Bioresource Technology* **97**, 583-591.

Knez, Z., 2004, High pressure process technology—quo vadis, *Chemical Engineering Research and Design*, **82** (A12), 1541–1548.

Kochumalayil, J.J., Zhou, Q., Kasai, W., Berglund, L.A. 2013. Regioselective modification of a xyloglucan hemicellulose for high-performance biopolymer barrier films, *Carbohydrate Polymers*, **93**, 466-472.

Kohlmann, K.L., Westgate, P.J., Sarikaya, A., Velayudhan, A., Weil, J., Hendrickson, R. and Ladisch, M.R., 1995. Enhanced enzyme activities on hydrated lignocellulosic substrates, 207th American Chemical Society National Meeting, ACS Symposium Series,Washington-USA, 237-255.

Kosmala, L.D., Henthorn, D.B. And Peppas, L.B. 2000. Preparation of interpenetrating network of gelatin and dextran as degradable biomaterials, *Biomaterials*, **21**, 2019-2023.

Kulicke, W. M., Nottelmann, H., 1989. Polymers in aqueous media, Performance through association, Glass, J. E., ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 15-44.

Kurta, A., Kahyaoğlu, T. 2014. Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan, *Carbohydrate Polymers*, **104**, 50-58.

Kurtuluş M, 2010. Lignoselülozik materyallerden termokatalitik işlemle suda çözündürülen polisakkaritlerin moleküler yapılarının incelenmesi / Examination of molecular structures of polysaccharides solubilized by thermocatalytic treatment of lignocellulosic materials, Çukurova Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı.

Küçük, İ., 2002. İki farklı uyarıcıya duyarlı polimer jellerin sentezi ve karakterizasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fenbilimleri Ens., Doktora Tezi, İstanbul.

Laka, M. ve Chernyavskaya, S., 2007. Obtaining microcrystalline cellulose from softwood and hardwood pulp. *Bioresources*, **2** (3), 583-589.

Lan, W., Liu, C.-Fu., Sun, R.C. 2011. Fractionation of Bagasse into Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin with Ionic Liquid Treatment Followed by Alkaline Extraction, *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 8691–8701

Laser M., Schulman D., Allen S.G., Lichwa J., Antal Jr M.J. and Lynd L.R., 2002, A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol, *Bioresource Technology*, **81** (1), 33-44.

Leja, K. Lewandowicz, G. 2010. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review, *Polish J. of Environ. Stud.* **19**(2), 255-266.

Leppänen, K., Anderson, S., Torkkeli, M., Knaapila, M., Kotelnikova, N., Serimaa, R., 2009. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various species, cotton and flax studied by x-ray scattering. *Cellulose*, **16**: 999-1015.

Li, S. ve Lundquist, K., 1994. A new method for the analysis of phenolic groups in lignins by H-NMR. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **3**, 191.

Li, F., Hasjim, J., Larock, R.C. 2003. Synthesis, Structure, and Thermophysical and Mechanical Properties of New Polymers Prepared by the Cationic Copolymerization of Corn Oil, Styrene, and Divinylbenzene, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 1830-1838.

Li, S., Xu, S., Shuqin, L., Chen, Y., Qinghua, L. 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, **85**, 1201-1211.

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.

Luo, Y., Pan, X., Ling, Y., Wang, X., Sun, R. 2014. Facile fabrication of chitosan active film with xylan via direct immersion, *Cellulose*, **21**, 1873-1883.

Lu, F. ve Ralph, J., 2012. Lignin. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels, *University of Wisconsin*, 169-207.

Mandal, A. and Chakrabarty, D. 2011. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization, *Carbohydr. Polym.* **86**, 1291-1299.

Mangiacapra, P., Gorrasi, G., Sorrentino, A., Vittoria, V. 2005. Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites, Polym, **64**(4), 516-523.

Mansur, H.S., Orefice, R.L., Mansur, A.A.P. 2004. Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle Xray scattering and FTIR spectroscopy, *Polymer* , **45**, 7193-7202.

Mazumdar, S. 1999. A standardless method of quantitative ceramic analysis using X-ray powder diffraction. *J. Appl. Cryst.* **32**:381-386.

Max, B., Salgado, J.M., Cortes, S. ve Dominguez, J.M., 2010. Extraction of Phenolic acids by alkaline hydrolysis from the solid residue obtained after prehydrolysis of trimming vine shoots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**, 1909-1917.

McHugh, T. H. and Krochta, J. M. 1994. Water Vapor Permeability Properties of Edible Whey Protein-Lipid Emulsion Films, *JAOCS*, 71(3), 307-312.

McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (Part I): Overview of biomass, *Bioresource Technolgy*, **83**, 37–46.

Mcmıllan, J.D., 1994. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In:Himmel, M.E., Baker, J.O., Overend, R.P. (Eds.), Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production. *American Chemical Society*, Washington, DC, 292–324.

Mikkonen, K. S. and Tenkanen, M. 2012. Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: Xylans and mannans. *Trends in Food Science & Technology*, ***28***(2), 90-102.

Mikkonen, K. S., Heikkilä, M. I., Helén, H., Hyvönen, L., Tenkanen, M. 2010. Spruce galactoglucomannan films show promising barrier properties.*Carbohydrate polymers*, **79**(4), 1107-1112.

Mikkonen, K. S., Heikkila, M. I., Willfor, S. M., & Tenkanen, M. 2012. Films from glyoxal-crosslinked spruce galactoglucomannans plasticized with sorbitol. *International Journal of Polymer Science*. 482810.

Mikkonen, K. S., Pitkanen, L., Liljestrom, V., Mabasa Bergstrom, E., Serimaa, R., Salmen, L., et al. 2012. Arabinoxylan structure affects the reinforcement of films by microfibrillated cellulose. *Cellulose,* **19**, 467-480.

Stevanic, J. S., Mikkonen, K. S., Joly, C., Dole, P., Pirkkalainen, K., Serimaa, R.,& Tenkanen, M. 2011. Composite films from spruce galactoglucomannans with microfibrillated spruce wood cellulose. *Cellulose*, **18**(3), 713-726.

Mishra, S., Bajpai, R., Katare, R. And Bajpai, A.K., 2007.Radiation induced crosslinking effect on semi-interpenetrating polymer networks of poly(vinyl alcohol). *Express Polymer Letters*, **1**, 7: 407-415.

Menon, V., Rao, M., 2012, Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept, *Progress in Energy and Combustion Science*, **38**, 522-550.

Mes-Hartree, M., Dale, B.E., Craıg, W.K., 1988. Comparison of steam and ammonia pretreatment for enzymatic hydrolysis of cellulose. *Applied Microbiology Biotechnology*, **29**, 462-468.

Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio oil: A critical review, *Energy and Fuels*, **20**, 848-889.

Mosier, N., Hendrickson, R., Ho, N., Sedlak, M. and Ladisch, M.R., 2005, Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover, *Bioresource Technology*, 96, 1986–1993.

Morf P.O., 2001. Secondary reaction of tar during thermochemical biomass conversion, PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich.

Nada, A.M.A., El-Kady, M.Y., El-Sayed, E.S., Amine, F.M., 2009. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC). *BioResources*, **4**,1359-1371.

Nagaraja, M., Charles, I., Sundaresan, R., Natarajan, R. ve Srinivas, T. 2013. Energy and byproducts recovery from tea waste. *International Journal of Electrical Energy,* **1**, 49-54.

Nagasawa, N., Yagi, T., Kume, T., Yoshii, F. 2004. Radiation crosslinking of carboxymethyl starch, *Carbohydrate Polymers*, **58**, 109-113.

Narine, S.S., Kong, X., 2005. Vegetable Oils in Production of Polymers and Plastics, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume, John Wiley & Sons, Inc.

Oh, K. S., Oh, J. J., Chai, H. S., Bae, Y. C., 1998. Effect of crosslinking density on swelling behaviour of nıpa gel particles, *Macromoleculs*, **31**(21): 7328-7335.

Okay, O., Sayıl, Ç., 2001.Macroporous poly (n-isopropyl acrylamide) network formation conditions, *Polymer*, **42**, 7639-7652.

Orhan E., 2004.Poli(vinil alkol) / poli(vinil pirolidon) ve (pva–aşı–1–vinil–2- pirolidon) salisilik asitin kontrollü salımı, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Osada, Y., Takeuchi, Y., J. 1981.Water and protein permeation through polymeric membrane having mechanochemically expanding and contracting pores. Function of chemical valve. I *Polym.Sci.Polym.Lett*., Ed.**19**, 6, 303.

Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A., Dan, N., 2004.Controlling the collapse / swelling transition in charged hydrogels , *Biomaterials*, **25**, 4345-4353.

Öz M., 2005.Sıcaklığa duyarlı poli(N-izopropil akrilamid) kopolimerinin sentezi, İstanbul Üniversitesi, Fenbilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi.

Özdemir E., 2006. Biyobozunur ve enjekte edilebilir polimerik ilaç salınım sistemlerinin ve sol-jel geçiş özelliklerinin incelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fenbilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi.

Özmen, M.M., Okay, O., 2003.Swelling behaviour of strong polyelectrolyte poly(n-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels, *European Polymer Journal*, **39**, 877-886,

Öztürk, V., Okay, O., 2002. Temperature sensitive poly(n-t-butylacrylamide-coacrylamide) hydogels: synthesis and swelling behaviour, *Poymer*, **43**, 5017-5026

Öztürk, İ., Irmak, S., Hesenov, A., Erbatur, O., 2010. Hydrolysis of kenaf (Hibiscus cannabinus L.) stems by catalytical thermal treatment in subcritical water. *Biomass and Bioenergy***,** 1-8.

Özyürek Ö., 2016, Production of biodegradable film, bioethanol, and pulp with integrated forest product biorefinery using wheat straw and corn stalks / Buğday ve mısır saplarından entegre biyorafineri uygulaması ile biyobozunur film, biyoetanol ve kağıt hamuru üretimi, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Bilim Dalı.

Palmowski, L. and Muller, J., 1999, Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion, II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste, Barcelona-Spain, 137-144 pp.

Palonen, H., Thomsen, A.B., Tenkanen, M., Schmidt, A.S. and Viikari, L., 2004, Evaluation of wet oxidation pretreatment for enzymatic hydrolysis of softwood, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **117**, 1–17.

Palonen, H., 2004. Role of lignin in the enzymatic hydrolysis of lignocellulose., Helsinki University of Technology, PhD. Thesis, Finland.

Parajo, J.C., Dominguez, H. ve Dominguez, J.M., 1998. Biotechnological production of xylitol. Part 1: Interest of xylitol and fundamentals of its biosynthesis. *Bioresource Technology*, 65, 191-201.

Park, H. J. and Chinnan, M. S. 1995. Gas and Water Vapor Barrier Properties of Edible Films from Protein and Cellulosic Materials, Journal of Food Process Engineering, 25: 497-507.

Park, S.J., Jin, F.L., Lee J.R., 2004. Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil, *Macromol. Rapid Commun*, **25**, 724-727.

Park, K., Shalaby, W. S. W., Park, H., 1993.Biodegradable hydrogels for drug delivery, *Technomic Publishing Company, Inc., Basel*, **1**,12, 35-66,

Pasha, I., Saeed F., Waquas, K., Anjum, F. M., Arshad, M.U., 2013. Nutraceutical and Functional Scenerio of Wheat Straw. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **53**, 287-295.

Pastor, C., Sánchez-González, L., Cháfer, M., Chiralt, A. and González-Martínez, C. 2011. Quality and Safety of Table Grapes Coated with Hydroxypropylmethylcellulose Edible Coatings Containing Propolis Extract, Postharvest Biology and Technology 60: 64–70.

Patil, P.T., Armbruster, U. and Martin, A., 2014, Hydrothermal liquefaction of wheat straw in hot compressed water and subcritical water–alcohol mixtures, *Journal of Supercritical Fluids*, **93**, 121-129.

Peng, F., Peng, P., Xu, F. ve Sun R-C., 2012. Franctional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Biotechnology Advances*, **30**, 879-903.

Peng, F., Guan, Y., Zhang, B., Bian, J., Ren, J., Yao, C., Sun, R. 2014. Synthesis and properties of hemicelluloses-based semi-IPN hydrogels, *International Journal of Biological Macromolecules*, **65**, 564-572.

Peng, X.W., Ren, J.L., Zhong, L.X., Peng, F., Sun, R.C. 2011. Xylan-rich hemicelluloses-graft-acrylic acid ionic hydrogels with rapid responses to pH,salt, and organic solvents, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**, 8208-8215.

Peng, X.W., Zhong, L.X., Ren, J.L., Sun, R.C. 2012. Highly effective adsorp-tion of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-richhemicelluloses-based hydrogel, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **60**,3909-3916.

Penıche C, Cohen ME, Vázquez B, Román JS. 1996. Water Sorption of Flexible Networks Based on 2-Hydroxyethyl Methacrylate-Triethylenglycol Dimethacrylate Copolymers. *Polymer*, **38**(24), 5977-5982.

Peppas, N. A., Mikos, A. G., 1986. Hydrogels in medicine and pharmacy, *Fundamentals*, **1**, 1-25,.

Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., 2000. Hydrogels in pharmaceutical formulations , *Eur. J. Pharm. Biopharm.,* **50**, 27-46.

Peppas, N.A., Khare, A.R., 1993. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release , *Adv. Drug Deliver. Rev.,* **11**, 1-35.

Peppas NA, Franson NM. 1983. The Swelling Interface Number as a Criterion For Prediction of Diffusional Solute Release Mechanisms in Swellable Polymers. *Polymer Physics,* **21**, 983-997.

Peppas, N.A., Mıkos, A.G., 1986 Preparation methods and structure of hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, **1**.

Perez-Cantu, L., Schreiber, A., Schutt, F., Saake, B., Kirsch, C. And Smirnova, I., 2013, Comparison of pretreatment methods for rye straw in the second generation biorefinery: Effect on cellulose, hemicellulose and lignin recovery, *Bioresource Technology*, **142**, 428–435.

Peroval, C., Debeaufort, F., Despre, D., Voilley, A. 2002. Edible arabinoxylan-based films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure, and other physical characteristics, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 3977-3983.

Phan The, D., Debeaufort, F., Peroval, C., Despre, D., Courthaudon, J. L., & Voilley, A. 2002. Arabinoxylan-lipid-based edible films and coatings. 3. Influence of drying temperature on film structure and functional properties.*Journal of agricultural and food chemistry*, **50**(8), 2423-2428.

Pivsa-Art, S., Phansroy, N., Thodsaratpiyakul, W., Sukkaew, C., Pivsa-Art, W., Lintong, S., Dedgheng, T. 2014. Preparation of Biodegradable Polymer Copolyesteramides from LLactic Acid Oligomers and Polyamide Monomers, *Energy Procedia*, **56**, 648- 658.

Plastik Sanayicileri Federasyonu (PLASFED), Türkiye Plastik Sektörü 2013 Raporu, http://www.plasfed.org.tr/index.php?cmd=haberler&id=42
Son erişim tarihi: 30.01.2015

Pourjavadi, A., Zohuriaan-Mehr, M.J. 2002. Modification of carbohydrate polymers via grafting in air. 2. Ceric-initiated graft copolymerization of acrylonitrile onto natural and modified polysaccharides. *Starch-Starke*, **54**, 482-488.

Rahman, M., Rahman, R., Hamdan, S., Hossen, F., Lai, J.C.H., Liew, F.K., 2015. Synthesis of cotton from tossa jute fiber and comparison with original cotton. *International Journal of Polymer Science*, **3**, 1-4

Ramos, L.P., 2003. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Quim. Nova,* **26** (6), 863-871.

Ratner, B. D., Hoffman, A. S., 1976. Hydrogels for medical and related applications, Andrade, J. D., Ed., *American Chemical Society*, Washington, D.C., 1 – 29.

Rathjen, C.M., Park, C., Goodrch, P.R., 1995. The effect of preparation temperature on properties of a temperature-sensitive hydrogels, *Polymer Gels And Network***, 3**, 101-115.

Rein M., 2005. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins, University of Helsinki Department of Applied Chemistry and Microbiology, Food Chemistry Division, Helsinki.

Resa, C. Jagus RJ., Gerschenson L.N., 2014. Effect of natamycin, nisin and glycerol on the physicochemical properties, roughness and hydrophobicity of tapioca starch edible films, *Materials Science and Engineering C* **40**, 281–287

Ricardo, A. Villacrés, E., Floresa, S.K., Gerschenson, L.N. 2014. Biopolymeric antimicrobial films: Study of the influence of hydroxypropyl methylcellulose, tapioca starch and glycerol contents on physical properties, *Materials Science and Engineering: C*, **36**, 108-117.

Ringsdorf, H., Portugall M. Zentel, R., 1982. Synthesis and phase behaviour of liquid crystalline polyacrylates *Macrool. Chem*, **183**, 10, 2311-2321.

Röder, T., Moosbauer, J., Fasching, M., Bohn, A., Fink, H.P., Baldinger, T., Sixta, H., 2006. Crystallinity determination of native cellulose comparison of analytical methods. *Lenzinger Berichte* **86**:85-89.

Ruiken, C.J., Breuer, G., Klaversma, E., Santiago, T. ve van Loosdrecht, M.C.M., 2013. Sieving wastewater – Cellulose recovery, economic and energy evaluation.*Water Research,* **47,** 43-48.

Ruiz, H.A., Cerqueira, M.A., Silva, H.D. Rodríguez-Jasso R.M., Vicente A.A., Teixeira J.A. 2013. Biorefinery valorization of autohydrolysis wheat straw hemicellulose to be applied in a polymer-blend film, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 2154-2162

Sabancı, S., 2012. Buğday Tarlası Atıklarından Ksilitol Üretim Koşularının Optimizasyonu ve Ksilitolün Saflaştırılması. Gaziosmanpaşa Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Tokat.

Sabiha-Hanim S., Siti-Norsafurah A.M. 2012. Physical Properties of Hemicellulose Films from Sugarcane Bagasse, *Procedia Engineering,* **42**, 1390-1395.

Saçak, M. 2004. Polimer Kimyası.Gazi Büro Kitabevi, 423-441, Ankara.

Saha, B. C., 2003. Hemicellulose bioconversion. *J Ind Microbiol Biotechnol*, **30,** 279 - 291.

Saha, B.C. and Cotta, M.A., 2007, Enzymatic saccharification and fermentation of alkaline peroxide pretreated rice hulls to ethanol, *Enzyme and Microbial Technology,* **41**, 528–532 pp.

Saito, K., Hasa, Y. ve Abe, H., 2012. Production of lactic acid from xylose and wheat straw by Rhizopus oryzae. *Journal of Bioscience and Bioengineering,* **114** (2), 166-169.

Salam, A., Venditti, R.A., Pawlak, J.J., El-Tahlawy, K. 2011. Crosslinked hemicellulose citrate–chitosan aerogel foams, *Carbohydrate Polymers*, **84**, 1221-1229.

Salamone, J. C., Rice, W. C., 1985. Encyclopedia of polymer science & technology, Mark, H. F., Kroschwitz, J. J., Eds., Vol II, Wiley, New York, 514-530,

Santos, A.L.F., Kawase, K.Y.K. and Coelho, G.L.V., 2011, Enzymatic saccharification of lignocellulosic materials after treatment with supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids,* **56,** 277-282.

Sapcı, B., 2012. Pamuk Saplarından Antioksidan ve Ksilitol Üretimi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Yüksek Lisans Tezi, Dalı, Tokat.

Saraydın, D., Karadağ, E., Işıkver, Y., Şahiner, N. And Güven, O., 2004. The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers, Journal of Macromoleculer Science, Part A – Pure and Applied Chemistry, A 41(4), 421-433.

Sarkanen, K.V., 1980. Acid-catalyzed delignification of lignocellulosics in organic solvents. *Prog. Biomass Convers*, **2**, 127–144.

Sarıoğlu N. 2007. Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Pirolizi ile Ürünlerin Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü., Yüksek lisans Tezi.

Sárossy, Z. 2011. Production and utilization of hemicelluloses from renewable resources for sustainable advanced products. Technical University of DenmarkDanmarks Tekniske Universitet, Risø National Laboratory for Sustainable EnergyRisø Nationallaboratoriet for Bæredygtig Energi.

Sasaki, C., Sumimoto, K., Asada, C. ve Nakamura, Y., 2012. Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressure steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, **89,** 298-301.

Satyanarayana, K.G. 2010. Biodegradable polymer composites based on Brazilian lignocellulosic, *Matéria (Rio J.),* 15(2). http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762010000200001

Schacht, C., Zetzl, C. and Brunner, G., 2008, From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology, *Journal of Supercritical Fluids*, **46,** 299–321 pp.

Schulze, F., 1932, Chem Zentr. 1857,321.

Schurz, J., Klapp. H. 1976. Untersuchungen a mikrokristallinen und mikrofeinen cellulosen. *Das Papier,* **30**, 510-513.

Seca, A. M. L., Cavaleiro, J. A. S., Domingues, F. M. J., Silvestre, A. J. D., Evtuguin, D., Neto, C. P., 2000: Structural characterization of the lignin from the nodes and internodes of Arun o donax reed. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 817-824

Segal, L., Creely, J.J., Martın, A.E.J., Conrad, C.M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, **29**, 786-794.

Seki, Y., Sarıkanat, M., Sever, K., Durmuşkahya, C. 2013. Extraction and properties of ferula communis fibers as novel reinforcement for composites materials. *Composites: Part B*, **44** (1), 517-523.

Sezgin, O., 2007. Metakrilamid tabanlı hidrojel matrislerin sentezi ve karakterizasyonu, Osmangazi Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Martoglio-Smith PA, and Hajaligol MR, 2002, Characterization of Char from the Pyrolysis of Tobacco. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **50**(4), 771-783,

Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Lin X, Chan WG, Hajaligol MR. 2004. Characterization of Chars From Pyrolysis of Lignin. *Fuel*, 83(11-12), 1469–1482.

Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. 2008. Biological degradation of plastics: a comprehensive review, *Biotechnology Advances*, **26**, 246-265.

Shaikh, H.M., Pandare, K.V., Nair, G., Varma, A. 2009. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: novel use of residual hemicellulose as plasticizer, *J Carbohydr Polym*, 76, 23-29.

She, D., Xu, F., Geng, Z. C., Sun, R. C., Jones, G. L., Baird, M. S., 2009, Physicochemical characterization of extracted lignin from sweet sorghum stem, *Crop. Prod*., **32**,1,21-28.

Shengbo Ge Xiangmeng Chen Dongli Li Zhenling Liu Hui Ouyang Wanxi Peng Zhongfeng Zhang, 2017, Hemicellulose structural changes during steam pretreatment and biogradation of Lentinus edodes, *Arabian Journal of Chemistry*, Available online 29 December 2017, In Press.

Shi, J. and Li, J. 2012. Metabolites and Chemical Group Changes in the Wood Forming Tissue of Pinus Koraiensis under Inclined Condition. *BioResources*, 7(3) 3463-3475.

Shimao, M. 2001. Biodegradation of plastics, *Curr Opinion Biotechnol*, **12,** 242-247.

Siegel, R.A., Firestone, B.A., 1988. pH-dependent equilibrium swelling properties of hydrophobic polyelectrolyte gels, *Macromolecules*, 21: 3254-3259.

Silva, C.G., Grelier, S., Pichavant, F., Frollini, E., Castellan, A., 2013. Adding value to lignins isolated from sugarcane bagasse and Miscanthus. *Industrial Crops andProducts*, **42**, 87-95.

Singh, R., Shukla, A., Tiwari, S. and Srivastava, M., 2014, A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **32**, 713– 728.

Siracusa, V. Rocculi, P. Romani, S. Rosa, M.D. 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review, *Trends in Food Science & Technology,* 19(12), 634-643.

Song, F., Xu, C., Bao, W., Wang, X., Wang, Y. 2015. Bamboo (Neosinocalamus affinis)-based thin film, a novel biomass material with high performances, *Carbohydrate Polymers,* **119**, 167-172.

Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V. 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications, *Trends in Food Science & Technology,* **18**, 84-95.

Sözmen N.N., 2008. Biyomedikal uygulamalarda akıllı polimerlerin kullanılması ve karakterizasyon yönteminin kuartz kristal mikro denetleyici sistemler ile geliştirilmesi, Başkent Üniversitesi, Fenbilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi.

Stevanic, J. S., Bergström, E. M., Gatenholm, P., Berglund, L., & Salmén, L. 2012. Arabinoxylan/nanofibrillated cellulose composite films. *Journal of Materials Science*, **47**(18), 6724-6732.

Sun, R., Lawther, J.M., Banks, W.B., 1999. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. *Carbohydrrate Polymers* **49**, 415-423

Sun, J.X., Sun, X.F., Sun, R.C., Su, Y.Q., 2004a. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* **56**, 195-204.

Sun, R., Lawther, J.M. ve Banks, W.B., 1997. A tentative chemical structure of wheat straw lignin. *Industrial Crops and Products*, **6**, 1-8.

Sun, Run-Cang, 2010. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels. Elsevier B.V.

Sun, Y. and Cheng, J., 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, **83**, 1–11.

Sun, J., X., Mao, F., C., Sun, X., F., Sun, R., C., 2004b. Comparative Study of Hemicelluloses Isolated with Alkaline Peroxide from Lignocellulosic Materials. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **24**, 239-262.

Sun, R. C., Tomkinson, J., 2001. Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw, *Ultrasonics Sonochemistry*, **9**, 85-93

Sun, R.C., Tomkinson, J., 2002. Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw. *Carbohydr. Polym*. **50**, 263–271.

Sun, R. and Hughes, S. 1998. Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, **36,** 293–299.

Sun, R.C., Sun, X.F., 2002. Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw. *Carbohydr. Polym*. **49**, 415–423.

Sun, J.X., Sun, X.F., Zhao, H., Sun, R.C. 2004. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse, *Polymer Degradation and Stability*, **84,** 331-339.

Sun, X.F., Sun, R.C., Tomkinson, J., Baird, M.S. 2003. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst, *Carbonhydrate Polymers*, **53**, 483-495.

Sun, X.F., Wang, H., Jing, Z., Mohanathas, R. 2013. Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery, *Carbohydrate Polymers*, **92**, 1357-1366.

Sutani, K., Kaetsu, I., Uchida, K., Matsubara, Y., 2002. Stimulus responsive drug release from polymer gel.-controlled release of ionic drug from polyampholyte gel, *Radiation Phys. Chem.*, **64**, 331-336.

Suyatma, N.E., Tighzert, L., Copinet, A. 2005. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films, *J Agric Food Chem*, **53**(10), 3950-3957.

Swami, S.N., 2004. Radiation Synthesis of polymeric hydrogels for swellingcontrolled drug release studies, Doctor Of Philosophy, University Of Western Sydney, New South Wales, Australia 120-149.

Syed, K.H., Al-Assaf G.S., Phillips, G.O. 2011. Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. Son erişim tarihi: 01.04.2018 http://www.intechopen.com/books/progress-in-molecular-and-environmental bioengineering-from-analysis-and-modeling-to-technology-applications/hydrogels-methods-of-preparation characterisation-and-applications

Şenkal, F., Gürsel, Y., Saraç, A., Kandaz M., Yavuz, E., 2009. Tekstil boyalarının giderilmesi için yeni polimer ve reaktiflerin geliştirilmesi, Tübitak Projesi, Proje No: 106T406.

Taherzadeh, M.J. and Karimi, K., 2008, Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review, *International Journal of Molecular Sciences*, **9**, 1621-1651.

Tanaka, T., Fillmore, D. J., 1979. Kinetics of swelling of gels, *Journal of Chemical Physics*, **70**, 1214.

Tanaka, T., 1992. Phase transitions of gels, 1-21, Polyelectrolyte Gels, *Acs Symposum Series*, 480.

Tanrıverdi, F., 2007. Bazı hidrojellerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Fenbilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi.

Taşar Ş, 2011, Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi, Yüksek Lisans tezi, Fırat Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.

Taşar, Ş., Duranay N., Yılgın M., 2011. Mobilya Fabrikası Atık Tozunun İzotermal Olmayan Şartlarda Gerçekleştirilen Pirolizinin Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **23** (2), 139-148.

Taşar, Ş., Kaya, F., Özer, A. 2014. Biosorption of Lead (II) Ions from Aqueous Solution by Peanut Shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**(2), 1018-1026.

Tejinder, S. 2003. Preparation and characterization of films using barley and oat β-glucan extracts. *Cereal chemistry*, **80**(6), 728-731.

Teeäär, R., Serimaa, R., Paakkari, T., 1987. Crystallinity of cellulose, as determined by cp/mas nmr and xrd methods. *Polym. Bull*., **17**: 231-237.

Tian, L., Shen, B., Xu, H., Li, F., Wang, Y. ve Singh, S. 2016. Thermal behavior of waste tea pyrolysis by TG-FTIR analysis. *Energy*, **103**, 533-542.

Tiftik, E.B. 2006. Çay Fabrikası Atığının Pirolizi Ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Tharanathan R.N. 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future, *Trends Food Sci Technol*, **14** (3), 71-78

Thring, R.W., Chorent, E., Overend, R., 1990. Recovery of a solvolytic lignin: effects of spent liquor/acid volume ration, acid concentration and temperature. *Biomass,* **23**, 289–305.

Topal, İ. U., 2001. Poli(vinil eter) bazlıampifilik hidrojellerin sentezi ve kontrollü ilaç salım uygulamaları, Hacettepe Üniv., Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi.

Toraman E. 2012, Investıgatıon of alkalıne pretreatment parameters on a multı-product basıs for the co-productıon of glucose and hemıcellulose based fılms from corn cobs, Thesıs Submıtted to The Graduate School of Natural and Applıed Scıences, Mıddle East Technıcal Unıversıty

Torre P., Aliakbarian B., Rivas B., Dominguez J.M., Convertti A., 2008. Release of ferulik acid from corn by alkaline hydrolysis. *Biochemical Engineering Journal*, **40**, 500-506.

Torres, R., Usall, J., Teixido, N., Abadias, M., Vinas, I. 2003. Liquid formulation of the biocontrol agent Candida sake by modifying water activity or adding protectants, *Journal of Applied Microbiology*, **94**, 330-339.

Trabzon Ticaret Borsası raporu, 2013. "Türkiye'de değişen çay tüketim alışkanlığı" http://www.tb.org.tr/dosya/Trabzon_Cay_Kitap.pdf Son Erişim tarihi: 01.04.2018

Turhan, K.N., Şahbaz, F. 2001. A simple method for determining light transmittance of polymer films used for packaging foods. *Polymer international*, **50**(10), 1138-1142.

Tüzün, Ş., Erkut H., 1984. Kolloid Kimya, Güryay Matbaacılık, İstanbul.

URL-1. http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/radikal_zincir_polimerizasyon.html

URL-2 http://biriz.biz/cay/istatistikler.htm

Usal G., 2014, Buğday tarlası atıklarından alkali hidroliz ile fenolik bileşiklerin üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonu, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Uysal, İ., 2001. Poli(Vinil Eter) Bazlı ampifilik hidrojellerin sentezi ve kontrollü ilaç salım uygulamaları, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Uzun B.B., Varol E., Ateş F., Özbay N. ve Pütün A.E. 2010. Synthetic fuel production from tea waste: Characterization of bio-oil and bio-char. *Fuel*, **89**, 176-184.

Ünlü, C.H. 2009. Mısır koçanı ksilanından mikro/nanokompozit eldesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktoza tezi.

Üzüm, B., Ö., 2008. Yeni Akrilamid esaslı anyonik IPN'lerin sentezi, karakterizasyonu ve şişme/soğurum/denetimli salınım potansiyellerinin araştırılması, Adnan Menderes Üniversitesi, Fenbilimleri Ens., Doktora Tezi.

Vakkalanka, S.K., Brazel, C.S., Peppas, N.A., 1996.Temperature and phsensitive terpolymers for modulated delivery of streptokinase, *J. Biomed. Materials Sci. Polym. Edn.*, **8**, 119-129.

Vallés E, Durando D, Katıme I, Mendızábal E, Puıg JE. 2000. Equilibrium Swelling And Mechanical Properties of Hydrogels of Acrylamide And Itaconic Acid or its Esters, *Polymer Bulletin*, **44**, 109-114.

Varga, Z., Filipcsei, G., Szilogyi, A. and Zrinyi, M., 2005. Electric and magnetic field structured smart compozities, *Macromal. Symp.*, 227, 123-133.

Varga, E., Klinke, H.B., Reczey, K. and Thomsen, A.B., 2004. High solid simultaneous saccharification and fermentation of wet oxidized corn stover to ethanol, *Biotechnology and Bioengineering*, **88**: 567–574.

Varol E. A., 2007. Farklı Biyokütlelere Değişik ısıl işlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Vazquez, G., Antorrena, G., Gonzalez, J., Freire, S., 1997. FTIR, H-1 and C-13NMR characterization of acetosolv-solubilized pine and eucalyptus lignins. *Holzforschung* **51**, 158–166.

Vıdal, P.F., Molınıer, J., 1988. Ozonolysis of lignin – improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust. Biomass 16, 1–17. Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchhgrass. *Bioresoursce Technology*, **59**, 129–136.

Vieira M.G.A., Altenhofen da Silva M., Oliveira dos Santos L., Beppu M. M. 2011. "Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review, *European Polymer Journal*, **47**(3), 254-263.

Vlasenko, E.Y., Dıng, H., Labavıtch, J.M., Shoemaker, S.P., 1997. Enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw. *Bioresource Technol.* **59**, 109-119.

Wan, Y., Chen, W., Yang, J., Bei, J., Wang, S. 2003. Biodegradable poly(l-lactide)-poly(ethylene glycol) multiblock copolymer: synthesis and evaluation of cell affinity, *Biomaterials*, **24**, 2195-2203.

Wang, Q., Wang, Z., Shen, F., Hu, J., Sun, F., Lin, L., Yang, G., Zhang, Y. and Deng, S., 2014, Pretreating lignocellulosic biomass by the concentrated phosphoric acid plus hydrogen peroxide (PHP) for enzymatic hydrolysis: Evaluating the pretreatment flexibility on feedstocks and particle sizes, *Bioresource Technology*, **166**, 420–428 pp.

Wei, J., Xu, S., Wu, R., Wang, J. And Gao, Y. 2007. Synthesis and characteristics of an amphoteric semi-ıpn hydrogel composed of acrylic acid and poly(diallydimethylammonium chloride), *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 345-350.

Weil J., Brewer M., Hendrickson R., Sarikaya A. and Ladisch M.R., 1997. Continuous pH monitoring during pretreatment of yellow poplar wood sawdust by pressure cooking in water, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **68**, 21-40.

Wu, C.S, Liao, H.T 2005. A new biodegradable blends prepared from polylactide hyaluronic acid, *Polymer*, 46, 10017-10026.

Yağmur, E., Ozmak, M. ve Aktaş Z. 2008. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, **87**, 3278-3285.

Yaich, A. I., Edlund, U., Albertsson, A. C. 2014. Adapting wood hydrolysate barriers to high humidity conditions. *Carbohydrate polymers*, **100**, 135-142.

Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion & Management*, **45**, 651–671.

Yang, J.Y., Zhou, X.S., Fang, J. 2011. Synthesis and characterization of temperature sensitive hemicellulose-based hydrogels, *Carbohydrate Polymers*, **86**(3), 1113-1117.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Ho, L., Zheng, D.C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **86**, 1781–1788.

Yeditepe Sağlık Hizmetleri A.Ş-Çay Tarımı, AR-GE RAPORU/2015

Yıldız, B., 2001.Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin ve pH'a duyarlı hidrojellerin hazırlanması ve şişme özelliklerinin belirlenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Yılmaz, H. 2012, Hemıcellulose extractıon from agro-food ındustrıal wastes and ıts applıcatıon ın foods, Master of Science in Food Engineering Department, Middle East Technical University.

Yılmaztürk, N.B., 1998.Temperature and pH responsive hydrogels, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Yuk, S.H., Cho, S.H., Lee, S.H., 1997. pH/temperature-responsive polymer composed of poly (n'n - dimethyl amino) ethyl methacylate – co – ethyl acrylamide), *Macromolecules*, **30**, 6856-6859.

Zhang, J., Peppas N.A., 2002. Morphology of poly(methacrylic acid)/poly(nisopropyl acrylamide) interpenetrating polymeric networks, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, **13**, 511-525.

Zhang, W., Zhu, S., Bai, Y., Xi, N., Wang, S., Bian, Y., Li, X., Zhang, Y. 2015. Glow discharge electrolysis plasma initiated preparation oftemperature/pH dual sensitivity reed hemicellulose-based hydrogels, *Carbohydrate Polymers*, **122,** 11-17.

Zhang, X.Z., Wu, D.Q., Chu, C.C. 2004. Synthesis and characterization of partially biodegradable, temperature and pH sensitive HCE-MA/PNIPAAm hydrogels, *Biomaterials*, **25,** 4719-4730.

Zhang, Y., Pitkänen, L., Douglade, J., Tenkanen, M., Remond, C., & Joly, C. 2011. Wheat bran arabinoxylans: Chemical structure and film properties of three isolated fractions. *Carbohydrate Polymers*, **86**(2), 852-85

Zhao, W., Glavas, L., Odelius, K., Edlund, U., Albertsson, A. 2014. A robust pathway to electrically conductive hemicellulose hydrogels with high and controllable swelling behaviour, *Polymer*, **55,** 2967-2976.

Zheng, Y.Z., Lin, H.M., Tsao, G.T., 1998. Pretreatment for cellulose hydrolysis by carbon dioxide explosion,. *Biotechnol. Prog*. **14**, 890–896.

Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F. and Li, Y., 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production, *Progress in Energy and Combustion Science*, **42**, 35-53 pp.

Zheng, J.P, Li, P, Ma, Y.L, Yao, K.D. 2002. Gelatine/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties, *J App Polymer Sci*, **86**, 1189-1194.

Zivanovic, S., Chi, S., & Draughon, A. F. 2005. Antimicrobial activity of chitosan films enriched with essential oils. Journal of Food Science, 70(1), 45−50.

Zhu, S., Wu, Y., Yu, Z., Wang, C., Yu, F., Jin, S., Ding, Y., Chi, R., Liao, J., and Zhang, Y., 2006. Comparison of three microvawe/chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolyisis of rice straw, *Biosystems Engineering*, **93**, 279–283.

Xia, Y., Larock, R.C. 2010. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications, *Green Chem.*, **12**, 1893-1909.

Xiao-Feng Sun, Zhanxin Jing, Paul Fowler, Yaoguo Wu, M. 2011. Rajaratnam Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from barley straw, *Industrial Crops and Products*, **33**, 588–598

Xu, F., Sun, J., X., L.iu, C., F., Sun, R., C., 2006. Comparative Study of Alkali- and Acidic Organic Solvent- Soluble Hemicellulosic Polysaccharides from Sugarcane Bagasse. *Carbohydrate Research*, **341**, 253-261.

Xue, W., Hamley, I.W., Huglin, M.B., 2002. Rapid swelling and deswelling of thermoreversible hydrophobically modified poly(n-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by freezing polymerisation, *Polymer*, **43**, 5181-5186.

EK-1. YASAL İZİN BELGESİ

T.C.
ELAZIĞ BELEDİYE BAŞKANLIĞI
Temizlik İşleri Müdürülüğü

Sayı : 63697969-312.02-958 12/02/2015
Konu : EVSEL ATIK HK

SAYIN: AHMET ÖZER
(Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü 23119 - ELAZIĞ)

İlgi : Bila 11/02/2015 tarihli, Bila sayılı, "EVSEL ATIK HK" konulu yazı

İlgi sayılı dilekçeniz incelenmiş olup, proje yürütücüsü olarak TÜBİTAK'a sunmayı planladığınız **"Evsel Atık Nitelikli Çay Posasından, Biyobozunur ve Antimikrobiyal Polimerik Jel-Film Üretimi"** başlıklı proje çalışmaları için ihtiyaç duyulan evsel çay atıklarını toplama ve kullanma konulu talebiniz Belediyemiz Temizlik İşleri Müdürlüğümüzce uygun görülmüştür.

Bilgilerinize rica ederim.

Mehmet Selim KARAKAYA
Temizlik İşleri Müdür V.

Bu belge, 5070 sayılı Elektronik İmza Kanununa göre Güvenli Elektronik İmza ile imzalanmıştır.
Evrak doğrulaması, http://portal.elazig.bel.tr/servlet/on.Sorgula/Validate_Doc.aspx adresine başvurularak yapılabilir.

Cumhuriyet Mah. Malatya Caddesi No:30
Telefon:0424 248 47 01(12 Hat) Faks0424 248 30 23
e-Posta ebys@elazig.bel.tr Elektronik Ağ:www.elazig.bel.tr

Ayrıntılı bilgi için irtibat: Fethi Tuncer
Evrak Pin Kodu: 78441

EK-2. SELÜLOZ H-NMR PİK RAPORU

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-2-Seluloz, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=8.633672ppm, F2=8.288818ppm, MI=0.02cm, MAXI=0.04cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY [Hz]	FREQUENCY [PPM]	INTENSITY
1	25097.2	5112.868	8.5196	0.03
2	29028.5	4391.871	7.3182	0.00
3	29253.6	4350.582	7.2494	0.00
4	29292.9	4343.381	7.2374	0.00
5	29332.5	4336.119	7.2253	0.00
6	29379.6	4327.477	7.2109	0.00
7	29418.6	4320.336	7.1990	0.00
8	29457.8	4313.134	7.1870	0.00
9	29532.1	4299.511	7.1643	0.00
10	29569.7	4292.610	7.1528	0.00
11	29614.2	4284.448	7.1392	0.00
12	29650.9	4277.727	7.1280	0.00
13	29676.1	4273.106	7.1203	0.00
14	29713.7	4266.204	7.1088	0.00
15	29760.8	4257.562	7.0944	0.00
16	41937.3	2024.419	3.3733	15.00
17	42013.8	2010.375	3.3499	1.57
18	44641.8	1528.411	2.5468	0.20
19	44696.1	1518.449	2.5302	0.30
20	44705.3	1516.769	2.5274	0.34
21	44713.1	1515.328	2.5250	0.28
22	44754.7	1507.707	2.5123	1.13
23	44764.5	1505.906	2.5093	1.43
24	44774.0	1504.166	2.5064	1.06
25	46130.3	1255.412	2.0919	0.05
26	46939.6	1107.000	1.8446	0.00
27	46951.7	1104.779	1.8409	0.00
28	46979.8	1099.618	1.8323	0.01
29	47020.1	1092.237	1.8200	0.00
30	47773.3	954.087	1.5898	0.08
31	48360.1	846.483	1.4105	0.01
32	48392.1	840.602	1.4007	0.01
33	48499.5	820.918	1.3679	0.00
34	48538.4	813.776	1.3560	0.00
35	48650.0	793.312	1.3219	0.00
36	48700.1	784.130	1.3066	0.00
37	48741.0	776.628	1.2941	0.00
38	48861.7	754.483	1.2572	0.01
39	48921.3	743.561	1.2390	0.03
40	49388.9	657.802	1.0961	0.00
41	49444.8	647.540	1.0790	0.01
42	49481.5	640.819	1.0678	0.01
43	49506.0	636.318	1.0603	0.00
44	50149.7	518.272	0.8636	0.01
45	50165.4	515.392	0.8588	0.01
46	50185.0	511.791	0.8528	0.01
47	50205.0	508.130	0.8467	0.01

48	50233.1	502.969	0.8381	0.01
49	50244.2	500.929	0.8347	0.00
50	50269.1	496.368	0.8271	0.01
51	50305.1	489.766	0.8161	0.00
52	50365.6	478.664	0.7976	0.00
53	50405.9	471.282	0.7853	0.00

#---

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-2-
Seluloz, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=7.328153ppm, F2=6.884768ppm, MI=0.00cm, MAXI=0.00cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY	INTENSITY
		[Hz] [PPM]	

#---

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-2-
Seluloz, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=3.436226ppm, F2=3.263799ppm, MI=0.24cm, MAXI=15.22cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY	INTENSITY
		[Hz] [PPM]	

#---

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-2-
Seluloz, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=2.598723ppm, F2=2.450928ppm, MI=0.03cm, MAXI=1.51cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY	INTENSITY
		[Hz] [PPM]	

#---

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-2-
Seluloz, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=2.253869ppm, F2=0.394119ppm, MI=0.00cm, MAXI=0.09cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY	INTENSITY
		[Hz] [PPM]	

EK-3. HEMİSELÜLOZ H-NMR PİK RAPORU

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-1-Hemiseluloz, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=3.487118ppm, F2=3.327053ppm, MI=5.68cm, MAXI=17.10cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY [Hz]	FREQUENCY [PPM]	INTENSITY
1	41851.9	2040.082	3.3994	15.00
2	44744.9	1509.507	2.5153	2.36
3	44754.7	1507.707	2.5123	5.25
4	44764.5	1505.906	2.5093	7.38
5	44774.6	1504.046	2.5062	5.40
6	44784.5	1502.245	2.5032	2.57
7	46128.7	1255.712	2.0924	0.11
8	47409.5	1020.821	1.7010	3.95
9	48923.9	743.081	1.2382	0.05

#---

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-1-Hemiseluloz, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=2.663929ppm, F2=2.412400ppm, MI=0.32cm, MAXI=7.68cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY [Hz]	FREQUENCY [PPM]	INTENSITY

#---

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-1-Hemiseluloz, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=2.183736ppm, F2=1.920773ppm, MI=0.09cm, MAXI=0.13cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY [Hz]	FREQUENCY [PPM]	INTENSITY

#---

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-1-Hemiseluloz, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=1.840741ppm, F2=1.463446ppm, MI=0.16cm, MAXI=4.65cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY [Hz]	FREQUENCY [PPM]	INTENSITY

#---

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-1-Hemiseluloz, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=1.291949ppm, F2=1.131884ppm, MI=0.03cm, MAXI=0.07cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY [Hz]	FREQUENCY [PPM]	INTENSITY

EK-4. LİGNİN H-NMR PİK RAPORU

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=12.082214ppm, F2=11.737360ppm, MI=0.00cm, MAXI=0.01cm, PC=1.000

#	ADDRESS	FREQUENCY [Hz]	[PPM]	INTENSITY
1	13486.2	7242.309	12.0679	0.00
2	13602.1	7221.064	12.0325	0.00
3	13706.4	7201.920	12.0006	0.00
4	13744.4	7194.959	11.9890	0.00
5	13792.2	7186.197	11.9744	0.00
6	13956.8	7156.010	11.9241	0.00
7	14105.3	7128.764	11.8787	0.00
8	14170.4	7116.822	11.8588	0.00
9	14229.4	7106.019	11.8408	0.00
10	14305.9	7091.976	11.8174	0.00
11	14321.6	7089.096	11.8126	0.00
12	14433.5	7068.571	11.7784	0.00
13	19490.8	6141.070	10.2329	0.00
14	26251.3	4901.202	8.1669	0.00
15	26322.7	4888.119	8.1451	0.00
16	26344.6	4884.098	8.1384	0.00
17	26410.4	4872.035	8.1183	0.00
18	26477.4	4859.733	8.0978	0.00
19	26495.8	4856.372	8.0922	0.00
20	26526.2	4850.791	8.0829	0.00
21	26557.3	4845.090	8.0734	0.00
22	26648.3	4828.406	8.0456	0.00
23	26695.0	4819.824	8.0313	0.00
24	26803.7	4799.900	7.9981	0.00
25	26861.3	4789.337	7.9805	0.00
26	29292.2	4343.501	7.2376	0.00
27	29380.6	4327.297	7.2106	0.00
28	29443.4	4315.775	7.1914	0.00
29	29487.6	4307.673	7.1779	0.00
30	29534.4	4299.091	7.1636	0.00
31	34755.0	3341.644	5.5682	0.01
32	36909.4	2946.518	4.9098	0.02
33	36931.3	2942.497	4.9031	0.02
34	37063.2	2918.312	4.8628	0.01
35	37174.8	2897.848	4.8287	0.01
36	37354.5	2864.901	4.7738	0.02
37	38360.0	2680.481	4.4665	0.02
38	39017.7	2559.855	4.2655	0.02
39	39179.1	2530.268	4.2162	0.01
40	39294.6	2509.084	4.1809	0.01
41	39412.1	2487.539	4.1450	0.01
42	41921.9	2027.239	3.3780	15.00
43	44764.5	1505.906	2.5093	5.26
44	46709.5	1149.189	1.9149	1.44
45	48934.3	741.161	1.2350	0.07
46	49083.6	713.795	1.1894	0.02
47	49121.5	706.833	1.1778	0.03

```
    48      49161.1       699.572        1.1657          0.02
    49      49212.5       690.149        1.1500          0.02
    50      49475.6       641.899        1.0696          0.03
    51      49513.5       634.938        1.0580          0.05
    52      49551.5       627.976        1.0464          0.03
    53      50173.6       513.891        0.8563          0.03
    54      50216.4       506.030        0.8432          0.02
    55      50272.1       495.827        0.8262          0.02

#-------------------------------------------------------------------
---------

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-
Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=10.370259ppm, F2=9.926875ppm, MI=0.00cm, MAXI=0.01cm, PC=1.000
           #     ADDRESS             FREQUENCY          INTENSITY
                              [Hz]         [PPM]

#-------------------------------------------------------------------
---------

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-
Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=8.177972ppm, F2=7.968596ppm, MI=0.00cm, MAXI=0.01cm, PC=1.000
           #     ADDRESS             FREQUENCY          INTENSITY
                              [Hz]         [PPM]

#-------------------------------------------------------------------
---------

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-
Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=7.278888ppm, F2=7.118777ppm, MI=0.00cm, MAXI=0.01cm, PC=1.000
           #     ADDRESS             FREQUENCY          INTENSITY
                              [Hz]         [PPM]

#-------------------------------------------------------------------
---------

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-
Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=5.640830ppm, F2=5.431454ppm, MI=0.01cm, MAXI=0.02cm, PC=1.000
           #     ADDRESS             FREQUENCY          INTENSITY
                              [Hz]         [PPM]

#-------------------------------------------------------------------
---------

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-
Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=4.988070ppm, F2=4.630900ppm, MI=0.01cm, MAXI=0.03cm, PC=1.000
           #     ADDRESS             FREQUENCY          INTENSITY
                              [Hz]         [PPM]
```

```
#------------------------------------------------------------------
---------

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-
Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=4.520054ppm, F2=4.125935ppm, MI=0.01cm, MAXI=0.03cm, PC=1.000
           #     ADDRESS            FREQUENCY         INTENSITY
                              [Hz]        [PPM]

#------------------------------------------------------------------
---------

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-
Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=3.448542ppm, F2=3.017475ppm, MI=7.89cm, MAXI=20.38cm, PC=1.000
           #     ADDRESS            FREQUENCY         INTENSITY
                              [Hz]        [PPM]

#------------------------------------------------------------------
---------

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-
Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=2.635672ppm, F2=2.463244ppm, MI=0.43cm, MAXI=5.50cm, PC=1.000
           #     ADDRESS            FREQUENCY         INTENSITY
                              [Hz]        [PPM]

#------------------------------------------------------------------
---------

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-
Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=2.093758ppm, F2=1.785852ppm, MI=0.07cm, MAXI=15.00cm, PC=1.000
           #     ADDRESS            FREQUENCY         INTENSITY
                              [Hz]        [PPM]

#------------------------------------------------------------------
---------

DU=C:/Bruker/TopSpin3.2.7/data/Akin/nmr, USER=akin, NAME=S.T-3-
Lignin, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=1.367101ppm, F2=0.455700ppm, MI=0.02cm, MAXI=0.16cm, PC=1.000
           #     ADDRESS            FREQUENCY         INTENSITY
                              [Hz]        [PPM]
```

EK-5. DENGE ŞİŞME DENEYİ VERİLERİ

Tablo E.1. Komonomer türünün denge şişme değeri üzerine etkisi

KM/HC (w/w)	HC (g)	KM türü	KM (g)	ÇB (g)	BŞ (g)	Şişme ($g_{su}/g_{jel\text{-}film}$)
-	0.5	-	-	0.05	0.01	-
0.25/1	0.5	Aam	0.125	0.05	0.01	4.37
0.50/1	0.5	Aam	0.25	0.05	0.01	4.64
1/1	0.5	Aam	0.5	0.05	0.01	7.43
2/1	0.5	Aam	1	0.05	0.01	12.96
0.25/1	0.5	NIPAAm	0.125	0.05	0.01	0.11
0.50/1	0.5	NIPAAm	0.25	0.05	0.01	0.61
1/1	0.5	NIPAAm	0.5	0.05	0.01	1.05
2/1	0.5	NIPAAm	1	0.05	0.01	2.53

HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı **KM:** Komonomer **AAm:**Akrilamid
NIPAAm: N-izopropil akrilamid

Tablo E.2. Çapraz bağlayıcı (BİS) miktarının denge şişme değeri üzerine etkisi

ÇB/Monomer (w/w)	HC (g)	KM türü	KM (g)	ÇB (g)	BŞ (g)	Şişme ($g_{su}/g_{jel\text{-}film}$)
0.1/1	0.5	AAm	0.5	0.1	0.01	3.76
0.075/1	0.5	Aam	0.5	0.075	0.01	5.13
0.05/1	0.5	Aam	0.5	0.05	0.01	4.37
0.025/1	0.5	AAm	0.5	0.025	0.01	2.55

HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı **KM:** Komonomer **AAm:**Akrilamid
BIS: N,N'-metilenbisakrilamid

Tablo E.3. Antimikrobiyalkatkı maddelerinin denge şişme değeri üzerine etkisi

HC (g)	BİS (g)	APS (g)	AM türü	Kitosan (g)	Şişme ($g_{su}/g_{jel\text{-}film}$)
0.5	0.05	0.01	Nane	0.05	0.90
0.5	0.05	0.01	Biberiye	0.05	0.99
0.5	0.05	0.01	Kekik	0.05	1.09
0.5	0.05	0.01	Karanfil	0.05	1.06
0.5	0.05	0.01	Isırgan	0.05	1.15
0.5	0.05	0.01	Lavanta	0.05	1.11
0.5	0.05	0.01	Çam Ter.	0.05	0.99
0.5	0.05	0.01	Sarımsak	0.05	0.97
0.5	0.05	0.01	Ardıç	0.05	1.01

Tablo E.4. Katkı maddesi (kitosan) miktarının denge şişme değeri üzerine etkisi						
Kitosan/HC(w/w)	**HC (g)**	**ÇB (g)**	**BŞ (g)**	**K türü**	**Kitosan (g)**	**Şişme ($g_{su}/g_{jel-film}$)**
0.1/1	0.5	0.05	0.01	Kitosan	0.05	2.21
0.2/1	0.5	0.05	0.01	Kitosan	0.1	1.24
0.3/1	0.5	0.05	0.01	Kitosan	0.15	1.13
0.5/1	0.5	0.05	0.01	Kitosan	0.25	0.90
HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:** Başlatıcı **K:** Katkı maddesi						

EK-6. KİNETİK ŞİŞME DENEY VERİLERİ

Tablo E.5. Komonomer türü, oranı ve sıcaklığın dinamik şişme değerleri üzerine etkisi (**HC:** Hemiselüloz, **AAm:**Akrilamid, **NIPAAm:** N-izopropil akrilamid)

AAm/HC (w/w)	Süre (dk)	Jel filmin ağırlık artışı (g)			
		298 K	308 K	318 K	328 K
0.25/1	0	0	0	0	0
	120	1.13	1.21	0.6	0.41
	240	2.27	2.41	1.2	0.82
	480	3.82	4.07	2.03	1.39
	600	4.12	4.52	2.26	1.54
	720	4.27	4.56	2.28	1.56
	1440	4.37	4.64	2.38	1.66
AAm/HC (w/w)	**Süre (dk)**	**298 K**	**308 K**	**318 K**	**328 K**
0.5/1	0	0	0	0	0
	120	1.21	1.35	0.81	0.43
	240	2.41	2.71	1.62	0.86
	480	4.07	4.5	2.73	1.46
	600	4.52	5	3.04	1.62
	720	4.54	5.1	3.06	1.64
	1440	4.64	5.2	3.16	1.74
AAm/HC (w/w)	**Süre (dk)**	**298 K**	**308 K**	**318 K**	**328 K**
1/1	0	0	0	0	0
	120	1.95	2.18	1.26	0.66
	240	3.9	4.35	2.53	1.31
	480	6.58	7.34	4.26	2.21
	600	7.31	8.16	4.74	2.46
	720	7.33	8.18	4.76	2.48
	1440	7.43	8.28	4.86	2.58
AAm/HC (w/w)	**Süre (dk)**	**298 K**	**308 K**	**318 K**	**328 K**
2/1	0	0	0	0	0
	120	3.42	3.98	3.3	2.64
	240	6.85	7.97	6.59	5.28
	480	11.55	13.44	11.13	8.9
	600	12.85	14.95	12.36	9.89
	720	12.86	14.96	12.38	9.91
	1440	12.96	15.06	12.48	10.01

NIPAAm/HC (w/w)	Süre (dk)	Jel filmin ağırlık artışı (g)			
		298 K	308 K	318 K	328 K
0.25/1	0	0	0	0	0
	120	0.03	0.04	0.0225	0.015
	240	0.06	0.07	0.045	0.03
	480	0.095	0.115	0.08	0.06
	600	0.103	0.125	0.09	0.067
	720	0.105	0.13	0.095	0.07
	1440	0.11	0.13	0.1	0.07
NIPAAm/HC (w/w)	**Süre (dk)**	**298 K**	**308 K**	**318 K**	**328 K**
0.5/1	0	0	0	0	0
	120	0.15	0.21	0.1	0.07
	240	0.31	0.43	0.2	0.14
	480	0.52	0.72	0.34	0.23
	600	0.58	0.8	0.37	0.26
	720	0.6	0.82	0.39	0.28
	1440	0.61	0.83	0.4	0.29
NIPAAm/HC (w/w)	**Süre (dk)**	**298 K**	**308 K**	**318 K**	**328 K**
1/1	0	0	0	0	0
	120	0.27	0.73	0.2	0.1
	240	0.55	1.46	0.4	0.2
	480	0.92	2.47	0.68	0.34
	600	1.02	2.74	0.75	0.38
	720	1.04	2.76	0.77	0.4
	1440	1.05	2.77	0.78	0.41
NIPAAm/HC (w/w)	**Süre (dk)**	**298 K**	**308 K**	**318 K**	**328 K**
2/1	0	0	0	0	0
	120	0.67	1.21	0.41	0.29
	240	1.33	2.41	0.82	0.57
	480	2.25	4.07	1.39	0.96
	600	2.5	4.52	1.54	1.07
	720	2.52	4.54	1.56	1.09
	1440	2.53	4.55	1.57	1.1

EK-7. BİYOBOZUNURLUK ANALİZ HESAPLAMASI

Biyobozunurluk hızının belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen analizde toprak florası içerisine gömülen polimerik jel filmlerin zamanla ağırlık azalması verileri kaydedilmiş, zamana bağlı % bozunma değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Deneylerde polimerik film örneklerin, kullanılan toprağa oranı ağırlıkça %1-0.5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneyler inkübatör içerisinde ve ortam sıcaklığı 30ºC±5ºC olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

$$Bozunma\ Yüzdesi\ (\%B) = \frac{W_i - W_s}{W_i} x100$$

Örnek Hesaplama;

Deney Şartı	Jel filmin ağırlığı (g)					
	Ölçümün yapıldığı periyot (gün)					
	W0	**W7**	**W15**	**W30**	**W60**	**W120**
Nane	0.313	0.165	0.033	0.03	0.0216	0.0103

$$\%B7 = \frac{0.313 - 0.165}{0.313} x100 = 47.28$$

$$\%B14 = \frac{0.313 - 0.033}{0.313} x100 = 89.46$$

$$\%B30 = \frac{0.313 - 0.03}{0.313} x100 = 90.41$$

$$\%B60 = \frac{0.313 - 0.0216}{0.313} x100 = 93.10$$

$$\%B120 = \frac{0.313 - 0.0103}{0.313} x100 = 96.71$$

Tablo E.6. Çapraz bağlayıcı miktarının biyolojik bozunma üzerine etkisi

ÇB/HC:(w/w)	Filmin zamanla ağırlık değişimi (g)					
	W0	**W7**	**W15**	**W30**	**W60**	**W120**
0.1/1	0.112	0.065	0.029	0.022	0.0170	0.0085
0.075/1	0.440	0.250	0.105	0.081	0.0599	0.0301
0.05/1	0.453	0.250	0.102	0.068	0.0550	0.0273
0.025/1	0.038	0.017	0.004	0.002	0.0017	0.0007

ÇB:Çapraz bağlayıcı **HC:**Hemiselüloz

Tablo E.7. Komonomer türünün biyolojik bozunma üzerine etkisi

KM/HC:(w/w)	KM	Filmin zamanla ağırlık değişimi (g)					
		W0	**W7**	**W15**	**W30**	**W60**	**W120**
0.25/1	AAm	0.540	0.180	0.042	0.015	0.0087	0.0044
0.5/1	AAm	0.750	0.340	0.148	0.112	0.0860	0.0417
1/1	AAm	0.453	0.250	0.119	0.082	0.0550	0.0268
2/1	AAm	0.424	0.260	0.110	0.086	0.0620	0.0307
0.25/1	NIPAAm	0.310	0.096	0.023	0.009	0.0047	0.0023
0.5/1	NIPAAm	0.250	0.106	0.025	0.010	0.0051	0.0027
1/1	NIPAAm	0.260	0.124	0.029	0.016	0.0106	0.0053
2/1	NIPAAm	0.320	0.186	0.044	0.027	0.0169	0.0085

KM:Komonomer **HC:**Hemiselüloz

Tablo E.8. Antimikrobiyal türünün biyolojik bozunma üzerine etkisi

Antimikrobiyal türü	Filmin zamanla ağırlık değişimi (g)					
	W0	**W7**	**W15**	**W30**	**W60**	**W120**
Nane	0.313	0.165	0.043	0.030	0.0216	0.0103
Biberiye	0.252	0.140	0.039	0.027	0.0195	0.0096
Kekik	0.270	0.138	0.038	0.022	0.0157	0.0079
Karanfil	0.254	0.136	0.037	0.024	0.0172	0.0088
Isırgan	0.212	0.115	0.034	0.023	0.0162	0.0079
Lavanta	0.254	0.140	0.037	0.026	0.0187	0.0095
Çam	0.306	0.160	0.055	0.042	0.0300	0.0153
Sarımsak	0.342	0.180	0.046	0.035	0.0211	0.0108
Ardıç	0.252	0.113	0.026	0.020	0.0141	0.0073

Tablo E.9. Kitosan miktarının biyolojik bozunma üzerine etkisi

Kitosan/HC: (w/w)	Filmin zamanla ağırlık değişimi (g)					
	W0	**W7**	**W15**	**W30**	**W60**	**W120**
0.1/1	0.168	0.075	0.019	0.012	0.0085	0.0057
0.2/1	0.193	0.080	0.020	0.008	0.0056	0.0037
0.3/1	0.176	0.070	0.018	0.007	0.0042	0.0025
0.5/1	0.214	0.075	0.019	0.007	0.0037	0.0021

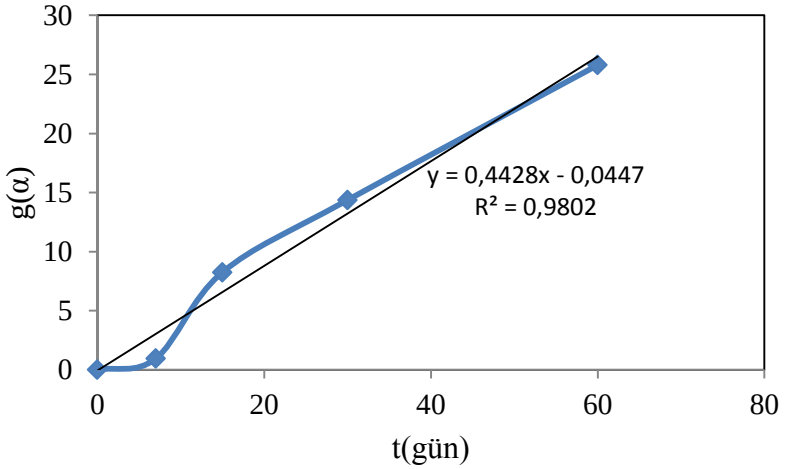
HC: Hemiselüloz

Biyobozunma kinetiği için örnek hesaplama

Tablo E.10. Excel programı kullanılarak anitimikrobiyal nane uçucu yağı içeren film için elde edilen sayısal veriler ve doğru denklemi;

Süre (gün)	Film ağırlık (g)	α	(1-α)	F0	R2	R3	F(1)	F(2)	F(3)	P2	P3	P4	A2	A3	A4	D1	D2	D3	D4
0	0.313	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
7	0.165	0.489	0.511	0.489	0.285	0.200	0.671	0.957	1.414	0.699	0.788	0.836	0.819	0.876	0.905	0.239	0.146	0.040	0.035
15	0.043	0.892	0.108	0.892	0.671	0.524	2.225	8.257	42.345	0.944	0.963	0.972	1.492	1.306	1.221	0.796	0.652	0.274	0.179
30	0.030	0.935	0.065	0.935	0.745	0.598	2.732	14.365	117.549	0.967	0.978	0.983	1.653	1.398	1.286	0.874	0.757	0.357	0.215
60	0.022	0.963	0.037	0.963	0.807	0.666	3.288	25.788	358.288	0.981	0.987	0.991	1.813	1.487	1.347	0.927	0.840	0.443	0.247
120	0.010	1.000	0.000	1.000	1.000	1.000	#SAYI!	#SAYI/0!	#SAYI/0!	1.000	1.000	1.000	#SAYI!	#SAYI!	#SAYI!	1.000	#SAYI!	1.000	0.333

En uygun model eşitliği olarak belirlenen Kimyasal Kinetik F(2) model eşitliği için çizilen doğru ve doğru denklemini ifade eden grafik;



Şekil E.1. Nane uçucu yağı içeren jel filme ait örnek bir g(α)-t grafiği

EK-8. ANTİMİKROBİYAL ANALİZ SONUCUNUN GÖRÜNTÜ ANALİZİ İÇİN YAZILAN MATLAB PROGRAMI

```
clc
clear all
ilkresim = imread('rnumune_no_2.jpg');
imshow(ilkresim);
I = rgb2gray(ilkresim);
figure, imshow(I);
K=ilkresim;

for i=1:2988
for j=1:5312

    if (K(i,j,1) < 170 && K(i,j,2) < 170 &&  K(i,j,3)< 170)
            K(i,j,1)=0;
            K(i,j,2)=0;
            K(i,j,3)=0;
        else
            K(i,j,1)=255;
            K(i,j,2)=255;
            K(i,j,3)=255;
        end
end
end

figure, imshow(K)
T=im2bw(K);
figure, imshow(T)
```

EK-9. IŞIK GEÇİRGENLİĞİNİN HESAPLAMASI

Sentezlenen jel filmlerin ışık geçirgenliği UV-Vis spektrofotometrede 200–800 nm dalga boyu arasında absorbans taraması yapılıp, yüzdesel geçirgenlik değerleri hesaplanmıştır. Yüzdesel geçirgenlik değerleri ve film kalınları dikkate alınarak opaklık değerleri belirlenmiştir. Aşağıda verilen Lambert Beer temel eşitliği kullanılarak Absorbns değerlerinden ışık geçirgenlik değerine geçilmiştir. Işık geçirgenliği ve film kalınlıkları dikkate alınarak filmlerin opaklıkları hesaplanmıştır.

$$log\frac{I_0}{I} = \varepsilon.b.c = A$$

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\varepsilon.b.c}$$

$$A = -logT = 2 - log\%T$$

I_0: Örneğe giren ışık şiddeti

I:Örnek kabını terkeden ışık şiddeti

ε: Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)

A:Absorbans değeri

T: Geçirgenlik

b: Örnek kabının kalınlığı(cm)

c: Konsantrasyon (mol/lt)

$$Opaklık/Film\ kalınlığı\ = \frac{1-(\%T/100)}{Film\ kalınlığı(\mu m)}$$

Örnek Hesaplama;

Numune	Absorbans Dalga Boyu(nm) 200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	Film kalınlık t(µm)
Y1	0.19	0.27	1.98	1.92	2.04	1.77	1.56	1.42	1.34	1.29	1.25	1.23	1.21	310

$$\%T = 10^{-(A-2)} = 10^{(2-A)} = 10^{(2-0.19)} = 64$$

$$Opaklık/Film\ kalınlığı\ = \frac{1-\left(\frac{64}{100}\right)}{310(\mu m)} = 0.0011(\mu m^{-1})$$

Tablo E.11. Jel filmerin absorbans değerleri

Film Kod-Şartlar	Absorbans												
	Dalga Boyu (nm)												
	200	**250**	**300**	**350**	**400**	**450**	**500**	**550**	**600**	**650**	**700**	**750**	**800**
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Mor lahana ekstraktı içeren	0.44	0.32	2.04	1.89	1.94	1.79	1.68	1.61	1.55	1.53	1.52	1.51	1.50
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w)::0.05/1 Mor lahana ekstraktı içeren	**0.19**	**0.27**	**1.98**	**1.92**	**2.04**	**1.77**	**1.56**	**1.42**	**1.34**	**1.29**	**1.25**	**1.23**	**1.21**
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Mor lahana ekstraktı içeren	0.23	0.28	1.99	1.93	2.15	2.03	1.77	1.38	1.24	1.15	1.10	1.07	1.05
AAm/HC (w/w):3/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Mor lahana ekstraktı içeren	0.29	0.25	2.06	1.84	1.54	1.18	1.03	0.89	0.85	0.80	0.82	0.78	0.81
AAm/HC (w/w):3/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.1/1 Mor lahana ekstraktı içeren	0.24	0.28	2.01	1.88	1.98	1.78	1.65	1.54	1.46	1.40	1.36	1.33	1.31
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Nane Uçucu yağı içeren	0.43	0.34	1.91	1.66	1.46	1.33	1.26	1.25	1.22	1.21	1.20	1.19	1.18
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Biberiye uçucu yağı içeren	0.32	0.34	1.88	1.65	1.70	1.32	1.23	1.19	1.17	1.16	1.16	1.15	1.15
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Kekik Uçucu yağı içeren	0.32	0.29	1.75	1.41	1.19	1.11	1.08	1.06	1.05	1.04	1.04	1.04	1.03
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Karanfil Uçucu yağı içeren	0.31	0.33	1.92	1.66	1.43	1.27	1.21	1.18	1.14	1.15	1.12	1.11	1.10
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Isırgan Uçucu yağı içeren	0.35	0.32	1.99	1.76	1.67	1.55	1.49	1.45	1.41	1.39	1.37	1.33	1.33
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Lavanta Uçucu yağı içeren	0.51	0.28	1.90	1.70	1.47	1.33	1.26	1.22	1.20	1.19	1.18	1.17	1.17
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Çam Uçucu yağı içeren	0.30	0.25	1.44	1.31	1.23	1.19	1.18	1.17	1.17	1.17	1.17	1.16	1.16
AAm/HC (w/w):1/1 BŞ/M (w/w):0.5/1 ÇB/M (w/w):0.05/1 Kitosan/M (w/w):0.2/1 Ardıç Uçucu yağı içeren	0.30	0.25	1.40	1.26	1.19	1.17	1.12	1.12	1.11	1.11	1.11	1.11	1.09

HC: Hemiselüloz **ÇB:** Çapraz bağlayıcı **BŞ:**Başlatıcı **M:**Monomer **AAm:** Akrilamid

EK-10. NEM TUTMA KAPASİTESİNİN HESABI

Nem tutma kapasitesi testi öncesinde 24 saat 30 °C'de tutulan filmlerin ilk tartımları alınıp kaydedilmiştir (W_i). Daha sonra filmler, oda sıcaklığında %100 RH desikatörüne yerleştirilmiştir. %100 RH neme maruz bırakılan filmin ağırlık artışları belirli zaman periyotlarda kaydedilmiştir. Yüzde nem tutma kapasitesi aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$NTK(g/g\ddot{u}n) = \frac{W_i - W_s}{W_i}$$

$$NTK\left(\frac{g}{g.g\ddot{u}n}\right) = \frac{NKT(g/g\ddot{u}n)}{Film\ a\breve{g}\imath rlı\breve{g}ı\ (g)}$$

$$\%NTK\left(\frac{g}{g.g\ddot{u}n}\right) = \frac{NKT(g/g\ddot{u}n)}{Film\ a\breve{g}\imath rlı\breve{g}ı\ (g)} x100$$

Örnek Hesaplama;

Film kodu	Jel filmin zamana bağlı ağırlık değişimi (g)					
	Süre(dk)					
	0	**120**	**210**	**330**	**570**	**1440**
Y0	2.698	2.702	2.702	2.703	2.705	2.711

$$NTK(\frac{g}{g\ddot{u}n}) = \frac{2.711 - 2.698}{2.698} x100 = 0.013$$

$$NTK\left(\frac{g}{g.g\ddot{u}n}\right) = \frac{0.013(g/g\ddot{u}n)}{2.698\ (g)} = 0.0048$$

$$\%NTK\left(\frac{g}{g.g\ddot{u}n}\right) = \frac{0.013(g/g\ddot{u}n)}{2.698\ (g)} x100 = 0.48$$

EK-11. SU BUHARI GEÇİRGENLİĞİNİN HESAPLAMASI

Polimerik filmlerin su buharı geçirgenliğini açıklamak için Fick'in I. Yasasından yararlanılmaktadır. Polimerik filmlerin su buharı geçirgenliklerinin Yani düfüzyonunun katı yapısına bağlı olmadığı düşünülerek eşitlikler türetilir. Film kalınlığı boyunca su buharı geçirgenliğinin olabilmesi için su buharının film içerisinde çözünmesi gerekmektedir. Kütlesel akı, konsantırasyon farkı ile orantılı olup tek boyutlu, kararlı hal difüzyonu için eşitlik aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Erol 2012; Park ve Chinnan, 1995; Geankoplis, 1983).

$$J = \frac{D \times (C_2 - C_1)}{x}$$

Bu eşitlikte,

J: Su buharının kütlesel akısı (g/m^2.s),

D: Difüzyon katsayısı (m^2/s),

C: Su buharının konsantrasyonu (g/m^3),

x: Jel filmin kalınlığını (m) ifade etmektedir.

Jel filmin kalınlığı boyunca difüzlenen su buharı miktarı Q (g), jel film kesit alanı A (m^2) ve difüzyon süresi t (s) ile ifade edilirse su buharının kütlesel akısı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$J = \frac{D \times (C_2 - C_1)}{x} = \frac{Q}{A \times t}$$

Henry yasasından yararlanılarak su buharı geçirgenliğine neden olan itici gücü su buharının kısmi basınç farkı cinsinden eşitlikte yerine yazar ve düzenlersek

$$J = \frac{D \times S \times (p_2 - p_1)}{x} = \frac{Q}{A \times t}$$

Bu eşitlikte;

S: Su buharının jel filmdeki çözünürlüğü (g/m^3.Pa),

p: Su buharının kısmi basıncını (Pa) ifade etmektedir.

Son eşitlikte difüzyon katsayısı (D) ile su buharı çözünürlüğün (S) çarpımı su buharı geçirgenliği SBG (g/m.s.Pa) olarak gösterilip eşitlik düzenlenirse;

$$\frac{SBG \times (\Delta p)}{x} = \frac{Q}{A \times t}$$

Son eşitlikte, su buharı geçirgenliği çekilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$SBG = \frac{Q \times x}{A \times t \times (\Delta p)}$$

Eşitlik çıkarılırken kabul edilen varsayımlar (Chao ve Rizvi, 1988);

1) Difüzyon katsayısı ve su buharının jel filmdeki çözünürlüğünün su buharı konsantrasyonuna bağımlı olmadığı.
2) Polimer ile subuharı arasında etkileşimin olmadığı
3) Jel filmlerin gözeneksiz, hidrofob, su çözünürlüğü düşük, şişmeyen ve bu nedenle geçirgenliği zamanla değişmeyen polimer matriks olduğudur.

Mevcut kabuller penetrant olarak O_2, H_2, N_2 kullanıldığı durumlar için doğru olsa da, su buharı ile polimer arasında etkileşimin olduğu jel filmlerde yaygın olarak kullanılsa da sapmalara yol açmaktadır. Ancak tez çalışmamızda su buharı geçirgenliğinin zamanla değişmediği gözlemlendiğinden bu yaklaşım kullanılarak SBG değerleri hesaplanmıştır.

Farklı film kalınlıklarına sahip hemiselüloz bazlı filmler kullanılarak gerçekleştirildiğinden su buharı transfer oranı (SBG) Fick yasasından yola çıkılarak elde edilen temel eşitlikler kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Film kalınlığının su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak için film kalınlığı dikkate alınarak hesaplanan SBG değeri normalize edilmiştir. Su buharı geçirgenlik oranı ve film kalınlığına göre normalize edilmiş değerler aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır.

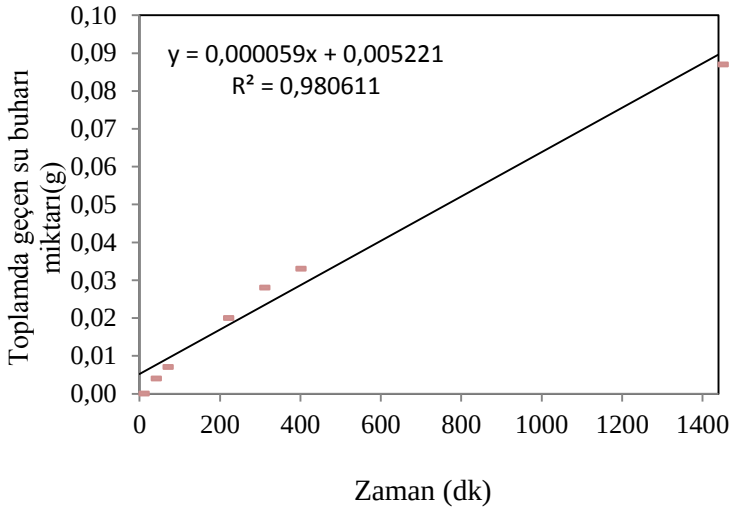
$$SBG\left(\frac{g}{\text{gün}.m^2}\right) = \frac{Eğim\left(\frac{g}{s}\right) x24\left(\frac{s}{\text{gün}}\right)}{film\ alanı\ (m^2)}$$

$$Normalize\ edilmiş\ su\ buharı\ geçirgenkiği = \frac{su\ buharı\ geçirgenliği}{film\ kalınlığı\ (m)}$$

$$Su\ buharı\ geçirgenliği\ \left(\frac{g}{m.Pa.s}\right) = \frac{SBG\left(\frac{g}{s.m^2}\right) x film\ kalınlığı(m)}{30\ °C'deki\ su\ buharının\ basıncı\ (Pa)}$$

Örnek Hesaplama;

Film Kodu	Transfer edilen su buharı miktarı (g)							Film kalınlık mm	Film kalınlık m	Film alanı m^2
	Süre (dk)									
	0	30	60	210	300	390	1440			
Y4	0.000	0.004	0.007	0.020	0.028	0.033	0.087	0.200	2.10^{-4}	$7.85.10^{-05}$



Şekil E.2. AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/Mon. (w/w):0.2/1 (Y4) filmne ait örnek bir SBG-zaman grafiği

$$SBG(\frac{g}{g\ddot{u}n.m^2}) = \frac{0.000059\left(\frac{g}{dk}\right)x60(\frac{dk}{s})24(\frac{s}{g\ddot{u}n})}{7.85x10^{-5}(m^2)} = 1082.29$$

$$NSBG(\frac{g}{g\ddot{u}n.m^3}) = \frac{1082.29\ \frac{g.g\ddot{u}n}{m^2}}{0.00002\ (m)} = 5.41x10^6$$

$$SBG\left(\frac{g}{m.Pa.sn}\right) = \frac{1082.29\left(\frac{g.g\ddot{u}n}{m^2}\right)x(\frac{1}{86400})(\frac{sn}{g\ddot{u}n})x0.00002(m)}{4260\ (Pa)} = 5.88x10^{-10}$$

Tablo E.12. Jel filmlerin ve referans malzemelerin subuharı geçirgenlik deney verileri

Şartlar-Film kodu	Filmlerin zamana bağlı ağırlık değişimi (g) Süre(dk) 0	30	60	210	300	390	1440	S.B.G (g)	t(mm)	t(m).10^4	Film çapı:10mm Alan(m^2).10^5
AAm/HC (w/w):1/3 Kitosan/M (w/w): 0.1/1 (Y)	6.067	6.074	6.078	6.095	6.105	6.115	6.194	0.127	0.310	3.10	7.85
AAm/HC (w/w):3/1 Kitosan/M (w/w): 0.1/1 (Y0)	6.040	6.044	6.046	6.055	6.063	6.072	6.143	0.103	0.360	3.60	7.85
AAm/HC (w/w):0/1 Kitosan/M. (w/w): 0.1/1 (Y1)	5.695	5.699	5.704	5.720	5.726	5.743	5.807	0.112	0.310	3.10	7.85
AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/M. (w/w):0.05/1 (Y2)	6.032	6.036	6.037	6.043	6.050	6.063	6.111	0.079	0.370	3.70	7.85
AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/M. (w/w): 0.1/1 (Y3)	6.335	6.344	6.350	6.376	6.380	6.396	6.475	0.140	0.190	1.90	7.85
AAm/HC (w/w):1/1 Kitosan/M. (w/w):0.2/1 (Y4)	5.585	5.589	5.592	5.605	5.613	5.618	5.672	0.087	0.200	2.00	7.85
Nane (21)	6.040	6.043	6.046	6.069	6.075	6.081	6.152	0.112	0.360	3.60	7.85
Biberiye (22)	5.891	5.893	5.895	5.908	5.913	5.923	5.987	0.096	0.380	3.80	7.85
Kekik (23)	6.182	6.187	6.192	6.206	6.215	6.228	6.313	0.131	0.360	3.60	7.85
Karanfil (24)	5.774	5.782	5.786	5.802	5.812	5.820	5.878	0.104	0.330	3.30	7.85
Isırgan (25)	6.180	6.183	6.187	6.202	6.208	6.218	6.281	0.101	0.360	3.60	7.85
Lavanta (26)	6.309	6.314	6.317	6.332	6.341	6.352	6.449	0.140	0.370	3.70	7.85
Çam (27)	5.945	5.948	5.950	5.961	5.966	5.973	6.044	0.099	0.380	3.80	7.85
Sarımsak (28)	5.966	5.968	5.971	5.989	5.994	6.002	6.070	0.104	0.370	3.70	7.85
Ardıç (29)	6.127	6.131	6.134	6.147	6.154	6.163	6.247	0.119	0.360	3.60	7.85

Referans malzemeler

Numune	Zamana bağlı ağırlık değişimi (g) Süre(dk) 0	30	60	210	300	390	1440	S.B.G (g)	t(mm)	t(m)	Film çapı:10 mm Alan(m^2).10^5
Strech	5.799	5.801	5.804	5.823	5.825	5.828	5.829	0.030	0.005	$5.00.10^{-06}$	7.85
Poşet	6.127	6.127	6.129	6.135	6.136	6.137	6.138	0.011	0.020	$2.00.10^{-05}$	7.85
Aluminyum	6.148	6.151	6.153	6.168	6.168	6.170	6.171	0.023	0.010	$1.00.10^{-05}$	7.85
Yağlı Kağıt	6.286	6.288	6.304	6.390	6.397	6.404	6.413	0.127	0.040	$4.00.10^{-05}$	7.85
Süzzgeç Kağıt	5.773	5.791	5.803	5.885	5.893	5.900	5.907	0.134	0.210	$2.10.10^{-04}$	7.85

HC: Hemiselüloz **M:**Monomer **AAm:** Akrilamid

EK-12. BİYOGRAFİ



Arş. Gör. Şeyda TAŞAR

Fırat Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği/Elazığ

sydtasar@firat.edu.tr

sydtasar@hotmail.com

EĞİTİM:

Doktora-(2012-2018): Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. ABD

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ÖZER

Yük. Lisans-(2008-20011): Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. ABD

Tez Başlığı: Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Pirolizi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY

Lisans-(2004-2008): Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Elazığ

Orta Öğretim-(2000-2004): YDA Elazığ Balak Gazi Lisesi, Elazığ

İŞ DENEYİMİ:

Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Elazığ Araştırma Görevlisi (Şubat 2009- Halen)

YAYINLAR

Article in the Int. Referee Journals / Uluslararası Hakemli Dergilerdeki Yayınlar:

1) Taşar, Ş., Kaya, F., Özer, A., Biosorption of Lead (II) Ions from Aqueous Solution by Peanut Shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 2, Issue 2, June 2014, Pages 1018-1026.
2) Çakmak, M. Taşar, Ş. Selen V., Özer D., Özer A., Removal of Astrazon Golden Yellow 7GL from Colored Wastewater Using Chemically Modified Clay, Journal of Central South University, April 2017, Volume 24, Issue 4, pp 743–753.

International Conferences and Symposiums /Uluslararası Konferans ve Sempozyumlar

1) Taşar, Ş., Erşen, T., Duranay, N., Yılgın, M., Farklı odun türlerinin izotermal olmayan şartlarda piroliz kinetiğinin incelenmesi, Bildiriler CD'si, ETE-32, 6 th International Advanced Technologies Symposium (IATS 11) , 16-18 Mayıs 2011, Elazığ.

2) Taşar, Ş., Kaya, F., Özer, A., Removal of Pb(II) ions from Aqueous Solution Using Carbonized Peanut Shells, 2nd International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST/167), 14-17 Mayıs 2014, Side/Antalya.

3) Çakmak M, Taşar Ş, Selen V, Özer A, Özer D, Removal of Astrazon Golden Yellow 7GL from Colored Wastewater Using Activated Clay, International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE – Cappadocia 2015), Nevsehir, TURKEY, May 20-23, 2015.

4) Selen V, Taşar Ş, Çakmak M, Özer D, Özer A, Adsorption of Methylene Blue Dye on Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) - A Response Surface Methodology (RSM) approach, International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE – Cappadocia 2015), Nevsehir, TURKEY, May 20-23, 2015.

5) Taşar Ş, Özer A, Basic Dye Removal from Aqueous Media by Acid-Activated Montmorillonite Mineral, 3rd International Congress on Natural and Engineering Sciences, Sarajevo-Bosnia Herzegovina, 9-13 September, 2015.

6) Taşar Ş, Orhan R., A study on N-Isopropylacrylamide Based Gel Synthesis, Investigation of Characterization of Swelling-Shrinkage and Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions, 3rd International Congress on Natural and Engineering Sciences, Sarajevo-Bosnia Herzegovina, 9-13 September, 2015.

7) Şeyda TAŞAR, Ahmet ÖZER, Fractionation of Tea Pulp by Alkaline Extraction and Synthesis and Characterization of Hemicellulose-Based Halochromic Gel, ITWCSST-2017, 26-30 October 2016, Macedonia.

8) Şeyda TAŞAR, Şeyma YÜKSEL, Ramazan ORHAN, Halochromic and Temperature Sensitive Hydrogels Synthesis and Characterization, ITWCSST-2017, 26-30 October 2016, Macedonia.

9) Taşar Ş, Kaya F, Özer A, Thermal Decomposition Kinetic of Sugar Beet Pulp at Isothermal Conditions, ICOCEE-2017, Nevşehir, Turkey, May 8-10, 2017.

10) Taşar Ş, Kaya F, Özer A, A Study on the Co-Pyrolysis of Sunflower Seed and Sugar Beet Pulp, ICOCEE-2017, Nevşehir, Turkey, May 8-10, 2017.

11) Taşar Ş, Kaya F, Özer A, Adsorption of Basic Blue 3 Dye Molecules from Aqueous Media By Sulfuric Acid Activated Montmorillonite Mineral, ICAIE-2017, Elazığ, Turkey, May 10-12, 2017

12) Kaya F, Taşar Ş, Özer A, An Investigation Related on Refining of Terebinth Oil, ICAIE-2017, Elazığ, Turkey, May 10-12, 2017.

13) Taşar Ş, Özer A, A study on the production of pH indicator Gel Pen Holder, ISTEC-2017, Boston, America, Agust 16-18 2017.

14) Taşar Ş, Özer A, Productıon of Hemıcellulose Based Bıodegradable Gel Fılm From Tea Pulp (I), ISTEC-2017, Boston, America, Agust 16-18 2017.

15) Taşar Ş, Özer A, An Assessment of Lignocellulosic Wastes: Thermal Decomposition Behavior And Modeling of Tea Pulp At Non-Isothermal Conditions, IATS-2017, Elazığ, Turkey, Oct 19-21 2017.

16) Taşar Ş, Özer A, A Study on the Assessment of Lignocellulosic Wastes: Extraction and Characterization of Basic Components of Tea Pulp, IATS-2017, Elazığ, Turkey, Oct 19-21 2017.

Article in the Nat. Referee Journals / Ulusal Hakemli Dergilerdeki Yayınlar :

1) Taşar, Ş., Arslanoğlu, H., Tümen, F., Şlempe-karbonatlama keki karışımlarının piroliz ürünlerinden suyla perkolasyon yoluyla potasyumun çözünürlüğünün incelenmesi üzerine bir çalışma, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 22(1):27-35, 2010.
2) Taşar, Ş., Duranay N., Yılgın M., Mobilya Fabrikası Atık Tozunun İzotermal Olmayan Şartlarda Gerçekleştirilen Pirolizinin Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 23 (2), 139-148, 2011.
3) Taşar, Ş., Kaya F., Özer A., Yerfıstığı Kabuğunun Farklı İzotermal Sartlarda Pirolizi ve Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi Üzerine Bir Çalışma, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi (Yayına Kabul Edildi - DOİ: 10.5505/pajes.2014.74936)
4) Taşar, Ş. Yüksel, Ş. Tunçel N., Orhan R, Akrilamid Esaslı Jel ve Kompozit Polimerik Jel Sentezi, Şişme-Büzülme Karakterizasyonunun İncelenmesi ve Atık

Sulardan Boyar Maddelerin Giderimi Üzerine Bir Çalışma, Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2 (1), 1-10, 2015.

5) Şeyda TAŞAR, Fatih KAYA, Ahmet ÖZER, Adsorption of CI Basic Blue 3 Dye Molecules from Aqueous Media by Sulfuric Acid-Activated Montmorillonite Mineral, JOTCSB. 2017;1(Sp. is. 1):1–16.

National Conferences and Symposiums / Ulusal Konferans ve Sempozyumlar :

1) Taşar, Ş., Duranay, N., Orman Atık Ürünü Esaslı Biyokütlenin Piroliz Ürün Verimine Kimyasal Bileşiminin Etkisi, Bildiriler CD'si, ÇDT 7-44, UKMK-9, Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Ankara.
2) Okay, G., Taşar, Ş., Yılgın, M., Duranay, N., Çam ve Kavak Ağacı Odunlarının Sabit Yatakta Ani Pirolizi, Bildiriler CD'si, ÇDT 7-131, UKMK-9, Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Ankara.
3) Gök, E., Taşar, Ş., Yılgın, M., Duranay, N., Odun Peletlerinin Sabit Yatakta Yavaş Pirolizi, Bildiriler CD'si, ÇDT 7-135, UKMK-9, Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Ankara.
4) Kop, F., Taşar, Ş., Yılgın, M., Duranay, N., Fındık Kabuğunun Pelet Halinde Ani Pirolizi, Bildiriler CD'si, ÇDT 7-134, UKMK-9, Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Ankara.
5) Fındıkçı, N., Yılmaz, Ş., Taşar, Ş., Duranay, N., Kangal ve Farklı Atık Biyokütle Kaynaklarının Sabit Yatakta Birlikte Yakılması, 1.Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi,12-14 Mayıs 2011, Çorum.
6) Taşar, Ş., Duranay, N., Yüksek yoğunluklu Polietilen ve Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Birlikte Pirolizi, Bildiriler CD'si, AES-027, Anadolu Enerji Sempozyumu, 22-24 Haziran 2011, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
7) Emül, M., Özaslan, İ., Taşar, Ş., Duranay, N., Arıtma Çamuru ve Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Birlikte Pirolizi, Bildiriler CD'si, AES-025, Anadolu Enerji Sempozyumu, 22-24 Haziran 2011, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
8) Okay, G., Biçer, A., Taşar, Ş., Yılgın, M., Biyokütlenin Sabit Yatakta Yakılması, Bildiriler CD'si, AES-019, Anadolu Enerji Sempozyumu, 22-24 Haziran 2011, Fırat Üniversitesi, Elazığ.

9) Umar, A., Biçer, A., Taşar, Ş., Yılgın, M., Meyve Çekirdeklerinin Yanma Davranışının İncelenmesi, Bildiriler CD'si, AES-021, Anadolu Enerji Sempozyumu, 22-24 Haziran 2011, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
10) Taşar, Ş., Duranay, N., Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Pirolizi, VI. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu (Yeks), 21-22 Ekim 2011, Kayseri.
11) Demir, D., Kılıç, Ö., Taşar, Ş., Duranay, N., Yılgın M., Çayırhan Linyiti ve Ceviz Odununun Birlikte Yakılması, VI. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu (Yeks), 21-22 Ekim 2011, Kayseri.
12) Taşar, Ş., Duranay, N., Mobilya Fabrikası Atık Tozundan Üretilen Biyocharların Yapısına İşlem Parametrelerinin Etkisi, Bildiriler CD'si, UKMK-10, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
13) Taşar, Ş., Duranay, N., Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Yavaş ve Hızlı Pirolizi, Bildiriler CD'si, UKMK-10, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
14) Taşar, Ş., Duranay, N., Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Azot Akış Hızı ve Pelet Büyüklüğünün Etkisi, Bildiriler CD'si, UKMK-10, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
15) Taşar, Ş., Kaya, F., Özer, A., Yerfıstığı Kabuğunun İzotermal Şartlarda Pirolizi ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi, UKMK-11, On Birinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
16) Kaya, F., Taşar, Ş., Özer, A., Modifiye Edilmiş Yer Fıstığı Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Pb(II) İyonlarının Biyosorpsiyonu, UKMK-11, On Birinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
17) Yüksel, Ş., Tunçel, N.,Taşar, Ş., Orhan, R., Akrilamid Esaslı Hidrojel Sentezi, Karakterizasyonu ve Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunda Kullanımı, UKMK-11, On Birinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
18) Taşar, Ş., Orhan R., NIPAAm-AA Esaslı Kopolimerik Hidrojellerin Sentezi Ve Şişme Davranışının İncelenmesi, UKMK-11, On Birinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

19) Taşar, Ş., Orhan R., N-İzopropil Akrilamid Esaslı Hidrojellerin Şişme Davranışlarının İncelenmesi, UKMK-11, On Birinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
20) Taşar Ş, Selen V, Çakmak M, Özer D, Özer A, Çevresel pH Değişimi İle Renk Değiştirebilen Akrilamid Esaslı Hidrojellerin Sentezi, 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale.
21) Selen V, Taşar Ş, Çakmak M, Özer A, Özer D, Evsel Atık Nitelikli Çay Posasından Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale.
22) Selen V, Taşar Ş, Çakmak M, Özer A, Özer D, Modifiye Edilmiş Soya Küspesi İle Basıc Blue 3 Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerden Giderimi, 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale.

PROJECTS / PROJELER:

1) Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Pirolizi, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FÜBAP-1946, Araştırmacı, 2009-2011.
2) Hidrojel Sentezi ve Boyar Madde Gideriminde Kullanımı, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Proje No: MF.12.29, Araştırmacı, 2012-2015.
3) Çay Posasından, Biyobozunur ve Antimikrobiyal Polimerik Jel-Film Üretimi, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Proje No: MF.16.11, 2016-Devam ediyor.
4) Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Araştırmacı, Alt Yapı Projesi, 2016-Devam ediyor, Proje No: MF 16.01.
5) Tübitak 1512 TeknoGirişim Projesi (BİGG DAMLA), Halokromik jel uçlu kalem, 2018-Devam ediyor. Proje No:2170433

BURS VE ÖDÜLLER:

1) TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlar Doktora Tez Bursiyeri (2015 (1)-Devam Ediyor) DOKTORA TEZ KONUSU: "Evsel Atık Nitelikli Çay Posasından, Biyobozunur ve Antimikrobiyal Polimerik Jel-Film Üretimi"