

**AYÇİÇEĞİ SAPINDAN YENİLEBİLİR  
CMC FİLM  
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Melis TUFAN**

**Eskişehir, 2017**

**AYÇİÇEĞİ SAPINDAN YENİLEBİLİR CMC FİLM ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Melis TUFAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL**

**Eskişehir**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Mayıs, 2017**

*Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1605F204 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Melis TUFAN'ın "Ayçiçeği Sapından Yenilebilir CMC Film Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 22/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek, "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL	.....
Üye : Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU	.....
Üye : Yard. Doç. Dr. Sema AKYALÇIN	.....

.....

Enstitü Müdürü

## ÖZET

# AYÇİÇEĞİ SAPINDAN YENİLEBİLİR CMC FİLM ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Melis TUFAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2017

Danışman: Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL

Bu çalışma ayçiçeği sapından selüloz ekstraksiyonu, selülozdan karboksimetil selüloz (CMC) sentezi ve filmlerin hazırlanması olmak üzere 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada ayçiçeği sapından alkali varlığında selüloz ekstrakte edilmiştir. Ardından selüloz, alkali varlığında ağırlıkça çeşitli oranlarda sodyum mono klor asetat (NaMCA) ile alkalizasyon ve eterleşme tepkimeleri aracılığıyla CMC'ye dönüştürülmüştür. Tepkime verimleri hesaplandıktan sonra, NaMCA oranı ile sentezlenen CMC'nin suda çözünürlüğünün bir göstergesi olan yer değiştirme derecesi arasındaki ilişki araştırılmıştır. Son aşamada ise polimer çözeltilerine gliserin, polietilen glikol (PEG) ve sitrik asit (CA) gibi katkı maddeleri katılarak film çözeltileri hazırlanmıştır. Ekstrakte edilen selülozun, sentezlenen polimerlerin ve hazırlanan filmlerin yapısal karakterizasyonu ve termal kararlılığı sırasıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. En yüksek termal kararlılığa sahip film çözeltilerine gliserin ve PEG eklenerek ulaşılmıştır. Filmlere ait mekanik testler çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama hesaplanarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik testler, gliserin katkı maddesinin filmlerin çekme dayanımını arttırdığını göstermiştir. Bunun yanı sıra, tüm filmlerin suda çözünürlükleri, biyobozunurluk davranışları ve kaplama özellikleri araştırılmıştır.

Sonuç olarak, ham madde olarak organik bir atık olan ayçiçeği sapı kullanılarak alternatif CMC filmler üretilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyobozunurluk, Karboksimetil selüloz, Selüloz, Yenilebilir film.

## ABSTRACT

### CHARACTERIZATION AND PRODUCTION OF EDIBLE CMC FILM FROM SUNFLOWER STALK

Melis TUFAN

Department of Chemical Engineering  
Anadolu University, Graduate School of Science, May, 2017

Supervisor: Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL

This study consist of three stages including cellulose extraction from sunflower stalk, synthesis of carboxymethyl cellulose (CMC) from cellulose and preparation of CMC films. In the first stage, cellulose was extracted from sunflower stalk in the presence of alkaline. Next, cellulose was converted to CMC in the presence of alkaline with various weight ratio of sodium monochloro acetate (NaMCA) via alkalization and etherification reactions. After reaction yields were calculated, the relationship between NaMCA ratio and degree of substitution which is a sign for water solubility of synthesized CMC were investigated. In the final stage, film solutions were prepared by adding additives such as glycerin, polyethylene glycol (PEG) and citric acid (CA) to polymer solutions. Structural characterization and thermal stability of extracted cellulose, synthesized polymers and prepared films were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. Highest thermal stability was achieved with addition of glycerin and PEG to film solutions. The mechanical tests of the films were carried out by calculating tensile strength and elongation at break. Mechanical tests showed that glycerin as additive increases tensile strength at the films. Besides, water solubility, biodegradation behaviours and coating properties of all films are studied.

As a conclusion, alternative CMC films were produced using sunflower stalk which is an organic waste as raw metarial.

**Keywords:** Biodegradability, Carboxymethyl cellulose, Cellulose, Edible film.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca gerekli imkanları sağlayan, çok değerli bilgilerini ve deneyimlerini benimle paylaşan, çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren, beni her zaman sabır ile dinleyen ve nasihatleri ile hayatıma ışık tutan Sayın Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL'e,

Anadolu Üniversitesi'ne geldiğim günden bu yana yanımdan bir an olsun ayrılmayan, gece gündüz beni sabır ve sevgi ile dinleyen ve bana yol gösteren, birlikte güzel işler başardığım, manevi desteğini daima yanımda hissettiğim Sayın Araş. Gör. Çağla Gül GÜLDİKEN'e,

Ham maddeleri öğütme işlemlerim sırasında yardımlarını esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi'nin değerli çalışanlarına,

TGA çekimlerimde yardımlarını esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Sivil Havacılık ve Uygulama Merkezi'nin değerli çalışanlarına,

Karakterizasyon işlemlerim sırasında beni sabırla dinleyen, birlikte çözümler ürettiğimiz ve yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Kimya Mühendisi Sevinç Dağ'a,

Sabrını bir an olsun benden esirgemeyen, beni sevgi ile dinleyen, öğrencilik hayatından çıkıp mesleğe ilk adımda verdiğim kararları destekleyip attığım her adımda yanımda olan yol arkadaşım Yakup Aybars BAL'a,

Tez çalışmam süresince desteklerini her daim hissettiğim arkadaşlarım Sayın Yeşim ÖZTAYLAN, Sayın Bedia KARANLIK YAĞIZ, Sayın Merve YURTAŞAN ve birlikte pek çok bilgi ve anı paylaştığım Sayın Miraç Mert PELİSTER ve Sayın Beste YILDIRIM'a

Hayatım boyunca desteklerini hissettiğim, verdiğim her kararı sevgi ve şefkat ile dinleyip tüm benlikleri ile yardımlarını esirgemeyen ve bana yol gösteren sevgili annem Gülay ESEN ve babam Ahmet ESEN'e,

Meraklı soruları ile çalışmamın ilk gününden bu yana heyecanımı paylaşan, destekleri ile beslendiğim sevgili ablalarım Nilay TUFAN ve Simay BUDUR'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Melis TUFAN

Mayıs, 2017

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Melis TUFAN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	ii
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
GÖRSELLER DİZİNİ .....	xiii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Biyobozunur Malzemeler.....	3
2.1.1. Biyobozunur malzemelerin avantajları .....	4
2.1.2. Biyobozunur malzemelerin kullanım alanları .....	4
2.2. Selüloz.....	9
2.2.1. Selülozun yapısı.....	10
2.2.2. Selüloz türevleri ve selülozun kullanım alanları .....	11
2.3. Karboksimetil Selüloz .....	12
2.3.1. Karboksimetil selüloz sentezi için kullanılan prosesler .....	13
2.3.2. Karboksimetil selülozun yapısı.....	14
2.3.3. Karboksimetil selülozun kullanım alanları .....	14
2.4. Yenilebilir Film ve Kaplamalar .....	15
2.4.1. Yenilebilir film ve kaplamaların hazırlanmasında kullanılan malzemeler.....	16
2.4.2. Yenilebilir film ve kaplamaların hazırlanma teknikleri .....	18
2.4.3. Yenilebilir film ve kaplamalar ile ilgili yasalar .....	19



3. CMC SENTEZİ VE KAPLAMA FİMLERİN HAZIRLANMASI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	31
4.1. Materyal.....	31
4.1.1. Ayçiçeği sapından selüloz ekstraksiyonu .....	31
4.1.2. Ayçiçeği sapının selülozundan CMC sentezi .....	32
4.1.3. Filmlerin hazırlanması .....	33
4.2. Selüloz, Karboksimetil Selüloz ve Karboksimetil Selüloz Filmlerin Karakterizasyonu.....	35
4.2.1. Selüloz ve karboksimetil selülozun yüzde verimi.....	35
4.2.2. Yer değiştirme derecesinin belirlenmesi.....	35
4.2.3. FTIR spektroskopisi .....	36
4.2.4. Termogravimetrik analiz .....	36
4.2.5. Mekanik testler.....	36
4.2.6. Suda çözünürlük .....	37
4.2.7. Biyobozunurluk testleri .....	37
4.2.8. Kaplama örneklerinin hazırlanması .....	38
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	39
5.1. Selüloz ve Karboksimetil Selülozun Tepkime Verimi.....	39
5.2. Yer Değiştirme Derecesinin Sodyum Mono Klor Asetat Miktarına Etkisi.....	40
5.3. Selüloz, Karboksimetil Selüloz ve Filmlerin FTIR Spektroskopi Sonuçları.....	42
5.4. Selüloz, Karboksimetil Selüloz ve Filmlerin Termogravimetrik Analiz Sonuçları.....	46
5.5. Mekanik Testlerin Değerlendirilmesi.....	50
5.6. Suda Çözünürlüğün Hazırlanan Filmlere Etkisi.....	59
5.7. Biyobozunurluk Testlerinin Filmlere Olan Etkisi.....	61
5.8. Kaplanan Meyvelerin Değerlendirilmesi .....	62

	<u>Sayfa</u>
<b>6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>64</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>66</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>77</b>

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1.</b> Yapısında Selüloz Bulunan Bazı Ham Maddelerin Kimyasal Bileşimi.....	10
<b>Tablo 4.1.</b> Sentezlenen Polimerlerin Tepkime Koşulları.....	33
<b>Tablo 4.2.</b> Farklı Yer Değiştirme Derecesi Değerine Sahip Polimerler ile Hazırlanmış Film Çözeltilerinin İçerikleri.....	34
<b>Tablo 5.1.</b> Selüloz Verimi.....	39
<b>Tablo 5.2.</b> CMC Verimi.....	40
<b>Tablo 5.3.</b> Hesaplamalarda Kullanılan Gliserin Katkılı Filmlere Ait Kalınlık ve Ortalama Kalınlık Değerleri.....	50
<b>Tablo 5.4.</b> Hesaplamalarda Kullanılan Gliserin ve PEG Katkılı Filmlere Ait Kalınlık ve Ortalama Kalınlık Değerleri.....	51
<b>Tablo 5.5.</b> Hesaplamalarda Kullanılan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Filmlere Ait Kalınlık ve Ortalama Değerleri.....	51
<b>Tablo 5.6.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin Katkılı Film Örneklerinin Suda Çözünürlük Sonuçları.....	60
<b>Tablo 5.7.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin ve PEG Katkılı Film Örneklerinin Suda Çözünürlük Sonuçları.....	60
<b>Tablo 5.8.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Film Örneklerinin Suda Çözünürlük Sonuçları.....	61

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Şekil 2.1.</b> Biyobozunur Polimerlerin Sentez Yöntemlerine Göre Sınıflandırılması.....	4
<b>Şekil 2.2.</b> Selüloz Molekülünün Kimyasal Yapısı.....	10
<b>Şekil 2.3.</b> Selülozun Su Molekülüne Hidrojen Köprüsü Oluşturarak Bağlanması.....	11
<b>Şekil 2.4.</b> Kimya Endüstrisinde Kullanılan Başlıca Selüloz Türevleri ve Kullanım Alanları.....	12
<b>Şekil 2.5.</b> CMC'nin Moleküler Yapısı (Na tuzu, NaCMC).....	14
<b>Şekil 2.6.</b> Yenilebilir Film ve Kaplamaların Sınıflandırılması.....	16
<b>Şekil 5.1.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen Polimerler için Yer Değiştirme Derecesinin Değişimi.....	41
<b>Şekil 5.2.</b> Ayçiçeği Sapından Ekstrakte Edilen Selüloz ve Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC'nin FTIR Spektrumları.....	42
<b>Şekil 5.3.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin Katkılı Filmlerin FTIR Spektrumları.....	43
<b>Şekil 5.4.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin ve PEG Katkılı Filmlerin FTIR Spektrumları.....	44
<b>Şekil 5.5.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Filmlerin FTIR Spektrumları...	45
<b>Şekil 5.6.</b> Ayçiçeği Sapından Ekstrakte Edilen Selüloz ve Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC'nin TGA Sonucu.....	46
<b>Şekil 5.7.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin Katkılı Filmlerin TGA Sonucu.....	47
<b>Şekil 5.8.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile	

Hazırlanan Gliserin ve PEG Katkılı Filmlerin TGA Sonucu.....	48
<b>Şekil 5.9.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Filmlerin TGA Sonucu.....	49
<b>Şekil 5.10.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Çekme Dayanımı Sonuçları.....	52
<b>Şekil 5.11.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin ve PEG Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Çekme Dayanımı Sonuçları.....	53
<b>Şekil 5.12.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Çekme Dayanımı Sonuçları.....	54
<b>Şekil 5.13.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Tüm Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Çekme Dayanımı Sonuçları.....	55
<b>Şekil 5.14.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Kopma Anındaki Uzama Sonuçları.....	56
<b>Şekil 5.15.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin ve PEG Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Kopma Anındaki Uzama Sonuçları.....	57
<b>Şekil 5.16.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Kopma Anındaki Uzama Sonuçları.....	58
<b>Şekil 5.17.</b> Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Tüm Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Kopma Anındaki Uzama Sonuçları.....	59
<b>Şekil 5.18.</b> Gliserin, Gliserin ve PEG, Gliserin, PEG ve CA Katkı Maddesi İçeren Filmlerin 30 Gün Süre ile Topraktaki Biyobozunurluk Test Sonuçları.....	61

## GÖRSELLER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Görsel 2.1.</b> Biyobozunur Poşetler.....	5
<b>Görsel 2.2.</b> Biyobozunur Saksılar.....	6
<b>Görsel 2.3.</b> Kıkırdak İskelesinin Morfolojisi: (A) PLGA İskelesi, (B) İmplantasyondan 8 Hafta Sonra Uyarılmış Hücre-PLGA Yapısı, (C) İmplantasyondan 8 Hafta Sonra Uyarılmamış Hücre-PLGA Yapısı, (D) İmplantasyondan 12 Hafta Sonra Uyarılmış Hücre-PLGA Yapısı.....	7
<b>Görsel 2.4.</b> Lotus Firmasının 2008 Yılı'nın Temmuz Ayında Piyasaya Sürdüğü Gövde Paneli, Hava Freni ve Koltukları Doğal Liflerden Yapılmış Olan Eco Elise Konsept Aracı.....	8
<b>Görsel 2.5.</b> PLA Nanokompozitleri ile Hazırlanan Malzemeler ve Biyobozunurluk Süreleri.....	9
<b>Görsel 4.1.</b> Ayçiçeği Sapından Selüloz Ekstrakte Deney Düzeneği (a) ve Deneyler Sonucu Ayçiçeği Sapından Ekstrakte Edilen Selüloz (b) .....	32
<b>Görsel 4.2.</b> Selülozun CMC'ye Dönüştürülmesinde Kullanılan Deney Düzeneği (A) ve Deneyler Sonucu Sentezlenen CMC (b).....	33
<b>Görsel 4.3.</b> Sentezlenen Polimerlerden Hazırlanan Film Çözeltilerine (A) ve Üretilen Filmlere (B) Ait Örnek .....	34
<b>Görsel 5.4.</b> 1. ve 2. Günün Sonunda Kontrol (a) ve Kaplama (b) Grubuna Ait Renk Değişimleri.....	63

## SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AGU	: Susuz glikoz birimi
CA	: Sitrik asit
CaCl <sub>2</sub>	: Kalsiyum klorür
CMC	: Karboksimetil selüloz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDS	: Enerji dağınmımlı X ışınları spektroskopisi
EDX	: Enerji dağıtıcı X ışını
FESEM	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GMP	: İyi üretim uygulamaları
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
GRAS	: Genel olarak güvenilir
HCl	: Hidroklorik asit
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik asit
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
KBr	: Potasyum bromür
MCA	: Monokloro asetat
NaCMC	: Sodyum karboksimetil selüloz
NaCl	: Sodyum klorür
NaMCA	: Sodyum mono klor asetat
NaOH	: Sodyum hidroksit
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
NMMNO	: <i>N</i> -metilmorfolin- <i>N</i> -oksit
OH	: Hidroksil grubu
PCL	: Polikaprolakton

PEG	: Polietilen glikol
PHA	: Polihidroksi alkanot
PHB	: Polihidroksi bütirat
PLA	: Polilaktik asit
PLGA	: Polilaktid-ko-glikolid
PVA	: Polivinil alkol
PVP	: Polivinil pirolidin
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik analiz
UV	: Ultraviyole
XRD	: X ışınları difraktometresi



## 1. GİRİŞ

Petrol kökenli malzemeler, doğada uzun sürede yok olması sebebiyle insan sağlığını ve çevreyi olumsuz etkilemektedir. Petrol fiyatlarının artıp rezervlerinin azalmasından dolayı 1980'lerden bu yana bilim insanları petrol kökenli malzemelere özellikleri açısından alternatif olan, çevre dostu biyobozunur polimer malzemeleri araştırmaktadır [1]. Bunu takiben son yıllarda ambalajlama, tarım, tıp ve diğer alanlarda kullanılmak üzere yeni biyobozunur malzemelerin geliştirilmesi için çalışmalarda artış meydana gelmiştir.

Gıda ambalajlamada iyi çekme ve yırtılma dayanımı, gazlara karşı bariyer ve ısı yapışma gibi uygun işlevsel özellikleri ve büyük miktarlara düşük maliyetlerde ulaşılabilirliği nedeniyle petrokimyasal kökenli polimerler sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak bu polimerler, ciddi ekolojik problemlere neden olan ve doğada tamamen bozunmayan malzemelerdir. Biyobozunur doğal/yarı sentetik polimerler, sentetik polimerler ile karşılaştırıldığında çevre dostu biyobozunabilir malzemeler, özellikle yenilenebilir tarım yan ürünleri ve düşük maliyetli doğal kaynaklar ya da doğal kaynakların modifikasyon ürünleri olmaları nedeniyle çeşitli üstünlüklere sahiptir. Doğal polimer olan ve yaygın olarak film üretiminde kullanılan biyopolimerler genellikle karbonhidratlar, bitkisel nişastalı, pektinli malzemeler ve proteinlerdir [2]. Çeşitli ürünlerden elde edilen ve doğal karbonhidrat polimer olan polisakkaritler biyobozunur malzemelerin üretimi için en umut vadeden malzemelerdir. Bunun sebebi diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında polisakkaritlerin iyi mekanik, film oluşturma ve gaz bariyer özelliklere sahip olmasıdır [3].

Doğal bir polimer olan selüloz, odun, keten, ayçiçeği sapı, şeker pancarı, limon kabuğu gibi bitkilerin hücre duvarında bulunan, yapısında üç adet hidroksil (OH) grubu içeren ve birbirine 1,4-glikozidik bağlarla bağlanmış monomerlerden oluşmaktadır. Selüloz, oksidasyon, polimerizasyon, yer değiştirme, hidroliz, uç grup ve baz değiştirme tepkimeleri ile CMC gibi türevlerine dönüştürülmektedir [4].

İçerdiği selüloz oranı yüksek farklı biyokütlelerden çeşitli yöntemler ile polimer sentezi ve yenilebilir film üretimi petrol kökenli polimerlere alternatif olmaları açısından son yılların dikkat çeken araştırmaları arasında yer almaktadır. Alkalizasyon ve eterleşme tepkimeleri ile kullanım alanına bağlı olarak suda çözünür hale getirilebilen ve selüloz türevlerinden biri olan CMC ilk defa 1920'lerin başlarında üretilmeye başlanmıştır. Gelişmeler gıda, ilaç, diş macunu, deterjanlar, kağıt kaplama gibi uygulamalarda

CMC'nin kullanımını mümkün kılmıştır. Günümüzde ise CMC, çözelti reolojisi, bariyer ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesi gibi alanlarda da kullanılabilir [5].

Bu çalışmada; ayçiçeği sapından selüloz ekstrakte edilerek biyobozunur, ekonomik, zehirli olmayan, NaMCA miktarına bağlı olarak farklı yer değiştirme derecesine sahip CMC polimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerden var olan uygulamalara kalite ve maliyet açısından alternatif olacak ve çeşitli katkı maddesi içeren kaplama filmler geliştirilmiştir. Geliştirilen filmlerin karakterizasyonu yapılarak yapısal, termal, mekanik ve bozunurluk özellikleri incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen polimerlerden suda çözünürlüğü yüksek olanı seçilerek gliserin katkılı kaplama çözeltisi hazırlanmış ve kontrol grubu ile karşılaştırılan kaplamanın çilek meyvesi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Biyobozunur Malzemeler**

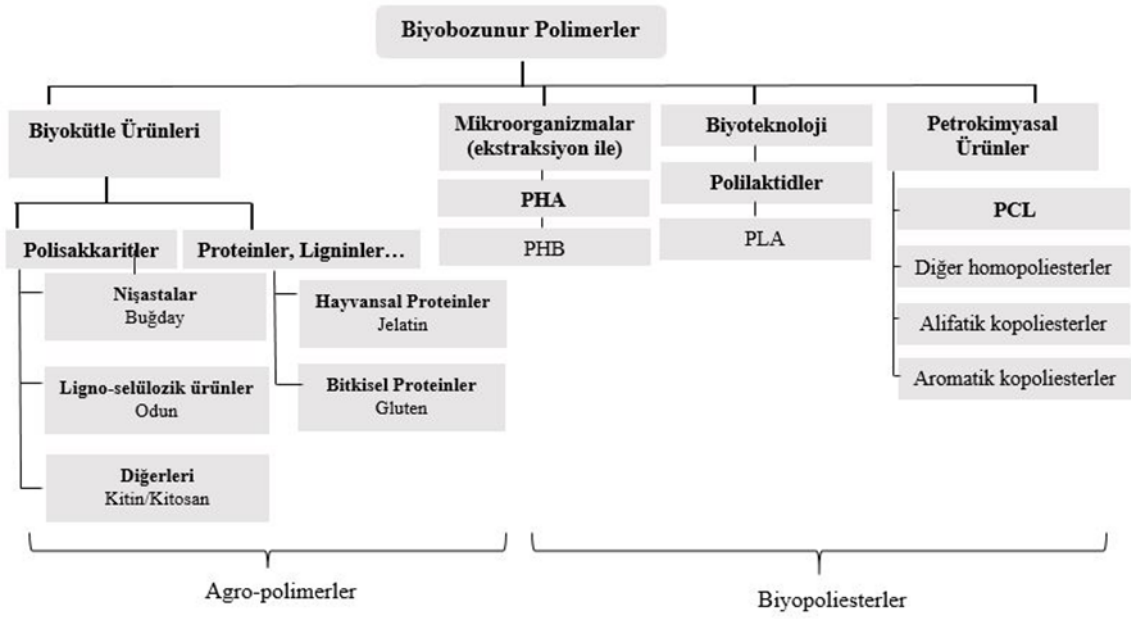
Biyobozunma, Albertsson ve Karlsson tarafından canlı organizmalar (bakteri, mantar ve böcekler) ya da canlı organizmaların salgı ürünleri ile ilişkilendirilen kimyasal ayrışma ve/veya enzimlerin faaliyeti aracılığıyla gerçekleşen olay olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir yandan biyobozunmanın biyolojik ayrışma öncesinde polimerin yapısını değiştiren kimyasal (oksidasyon ve hidroliz), fiziksel (ışıl ve ısı parçalanma) ve çevresel faktörleri kapsayan anaerobik reaksiyonlar ile doğrudan ilişkili olduğu düşünülmektedir [3].

Son yıllarda fosil yakıtların azalması ile genişleyen sürdürülebilir gelişme politikaları ve çevre için artan kaygı dolayısıyla biyolojik kökenli biyobozunur malzemelere olan ilgi artmıştır. Bu polimer malzemeler, doğada kısa sürede bozunulabilirlik açısından sürdürülebilir gelişmelere katkı sağlamaktadır.

Biyobozunur malzemeler temel olarak agropolimerler (nişasta, kitin, protein...) ve biyobozunur poliesterler (polihidroksi alkanot (PHA), polilaktik asit (PLA)...) olarak sınıflandırılmaktadır. Biyopoliester olarak da adlandırılan biyobozunur poliesterler, fosil kaynaklardan sentezlenebilirken, temel ürünler yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir.

Biyobozunur polimer malzemelerin ilk grubu olan agropolimerler kendi arasında polisakkaritler (buğday, patates gibi nişastalar; odun, saman gibi ligno-selülozik ürünler ve kitin, kitosan vb.) ve proteinler (kazein, jelatin gibi hayvansal ve mısır, soya, gluten gibi bitkisel) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Biyopoliesterler ekstraksiyon aracılığı ile mikroorganizmalardan üretilen polimerlerden ve sentetik polimerlerden oluşmaktadır. Mikrobiyal üretimden elde edilen polimerlere PHA, sentetik polimerlere ise doğal monomere sahip polilaktidler ve sentetik monomere sahip polikaprolakton (PCL) örnek olarak verilebilir [6].

Şekil 2.1'de biyobozunur polimerlerin sentez yöntemlerine göre sınıflandırılması görülmektedir.



**Şekil 2.1.** *Biyobozunur Polimerlerin Sentez Yöntemlerine Göre Sınıflandırılması [7]*

### 2.1.1. Biyobozunur malzemelerin avantajları

Doğada bozunabildikleri için çevreyi daha az olumsuz etkileyen biyobozunur malzemeler genellikle nişasta, selüloz gibi doğal polimerlerden üretilmektedir. Biyobozunur malzemelerin ambalajlama materyali olarak avantajları aşağıda verilmektedir [6]. Bu malzemeler;

- Üründeki mikrobiyal gelişmeyi en aza indirerek raf ömrünü arttırmaktadır.
- Ambalaj olarak kullanıldığında neme, su buharına, gazlara karşı bariyer görevini üstlenmektedir.
- Çevreye bırakıldıklarında petrol kökenli malzemelere göre daha kısa sürede parçalanmaktadır.
- Petrol kökenli malzemeler ile karşılaştırıldığında biyobozunur malzemeler biyolojik olarak parçalanmakta ve canlı döngüsüne katılmaktadır.
- Yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir.
- Sentezlenirken genellikle atık maddeler kullanıldığından maliyeti düşüktür.

### 2.1.2. Biyobozunur malzemelerin kullanım alanları

Biyobozunur malzemeler ticari ihtiyaçlara bağlı olarak tıp, ambalajlama, tarım ve otomotiv endüstrisi gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır. Buna ek olarak, biyobozunur malzemelerden elde edilen filmler çöp torbası, tek kullanımlık çatal-bıçak ve tabaklar ve

sevkiyat malzemeleri olarak da kullanılabilir. Uygulama alanına bağılı olarak biyobozunur malzemeler farklı kategorilerde sınıflandırılmaktadır. Bunlar;

- Ambalajlama
- Tarım
- Tıbbi uygulamalar
- Otomotiv sanayi
- Gıda
- Diğere uygulamalar

#### **2.1.2.1. Ambalajlama**

Ambalajlama malzemesi olarak gıda endüstrisinde kullanılan malzemelerin yaklaşık %50'si, paketleme sektöründe kullanılan malzemelerin ise yaklaşık %25'i biyobozunur malzemelerden oluşmaktadır. Son yıllarda artan çevresel farkındalık ile biyobozunur ambalaj kullanımı da artmaktadır.

Görsel 2.1'de son yıllarda kullanımı artan biyobozunur poşetlere örnek gösterilmektedir.



**Görsel 2.1. Biyobozunur Poşetler**

#### **2.1.2.2. Tarım**

Biyobozunur malzemeler tarımda toprak canlandırıcı malzeme olarak kendisine uygulama alanı bulmuştur. Örneğin; ince film olan ecoflex kış mevsiminde donmaya duyarlı bitkileri korumakta ve yaşam döngüsü sonunda besin açısından zengin gübre olarak toprağı karışmaktadır. Bununla birlikte, biyopolimerler saksılar, tek kullanımlık

kompostlama kapları ve ambalaj poşetlerinde kullanılmaktadır. Ancak bertaraf sorununu çözmek amacıyla bilim insanları bozunabilir gübre ve kimyasal saklama kapları üzerinde halen araştırmalar yapmaktadır.

Görsel 2.2’de gelişen teknolojiye paralel olarak üretilen biyobozunur saksılara ait örnekler gösterilmektedir.



**Görsel 2.2.** *Biyobozunur Saksılar*

### **2.1.2.3. Tıbbi uygulamalar**

Kollojen gibi enzimatik olarak bozunabilen, doğal polimerlerin biyomedikal uygulamaları binlerce yıl öncesine dayanmasına rağmen, sentetik biyobozunur polimerlerin uygulamaları 1960’ların yarısından itibaren başlamıştır. Geçtiğimiz 20 yıl içerisinde yeni jenerasyon sentetik biyobozunur polimerler özellikle biyomedikal uygulamalar için geliştirilmiştir [8]. Günümüzde tıp alanında uygulanan biyobozunur malzemelerin, doku ile uyumlu olması ve yan ürünlerinin vücuda zarar vermemesi beklenmektedir. Dünyada birçok araştırmacı polimerik maddelerden üretilmiş, insanlara nakledilebilen organlar üzerinde çalışmalar yapmaktadır. Biyomalzemelerin tıp alanında diğer bir kullanımı kontrollü ilaç salım sistemleridir. Bu sistemlerde kullanılan biyoaktif malzemeler, ilaçları enzimatik bozunma vasıtasıyla belirlenen oranda uzun bir süre serbest bırakmaktadır [3].

Görsel 2.3’te polilaktid-ko-glikolid (PLGA) kıkırdak iskelesine ait morfolojik görüntüler ve bu iskelenin 8. ve 12. haftalara ait yapısal değişimleri gösterilmektedir.



**Görsel 2.3.** Kıkırdak İskelesinin Morfolojisi: (A) PLGA İskelesi, (B) İmplantasyondan 8 Hafta Sonra Uyarılmış Hücre-PLGA Yapısı, (C) İmplantasyondan 8 Hafta Sonra Uyarılmamış Hücre-PLGA Yapısı, (D) İmplantasyondan 12 Hafta Sonra Uyarılmış Hücre-PLGA Yapısı [9]

#### 2.1.2.4. Otomotiv sanayi

Otomobillerin şekillendirilmesi amacıyla gelişmiş ülkelerde bir araç için yaklaşık 120 kg, dünya genelinde ise 105 kg civarında kullanılan plastik malzemeler, düşük maliyet, kolay ulaşılabilirlik, kolay yüzey modifikasyonu, yenilenebilirlik ve biyobozunurluk gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı cam ve karbon fiberlerin yerini almaya başlamıştır. Bu sektörde biyomalzemeler, otomobillerin yedek lastik kapaklarında, yer döşemelerinde, koltuklarında, depolama bölmelerinde, dış parçalarında; otobüslerin ise motor ve şanzıman koruyucularında kullanılmaktadır [10].

Görsel 2.4'te Lotus firmasının 2008 yılının temmuz ayında piyasaya sürdüğü gövde paneli, hava freni ve koltukları doğal liflerden yapılmış olan Eco Elise konsept otomobili verilmektedir.



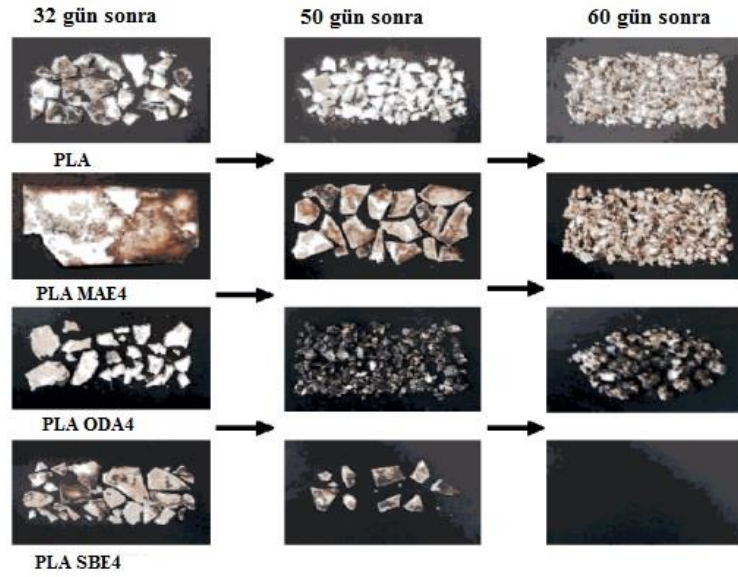
**Görsel 2.4.** Lotus Firmasının 2008 Yılında Temmuz Ayında Piyasaya Sürdüğü Gövde Paneli, Hava Freni ve Koltukları Doğal Liflerden Yapılmış Olan Eco Elise Konsept Aracı [11]

#### **2.1.2.5. Gıda ambalajlama sanayi**

Son yıllarda koruyucu içeren ve ürünleri koruyan ambalajlar, gıda endüstrisinde oldukça önem kazanmıştır. Dikkat çeken gelişmelerden biri de yenilebilir film ve kaplamaların geliştirilmesi yönündedir [12]. Yenilebilir film ve kaplamalar, kaplandığı malzeme için gaz ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) ve su buharı bariyeri oluşturmaktadır. Ayrıca yüksek mekanik dayanım, termal ve kimyasal kararlılık, geri kazanılabilirlik, biyobozunurluk, ısıl direnç, aktif antimikrobiyal ve antifungal yüzeylerin geliştirilmesi, mikrobiyolojik ve biyokimyasal değişikliklerin algılanması ve bildirilmesi gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı bu malzemelerin günümüzde kullanımı yaygınlaşmıştır [13].

Görsel 2.5'te içerisine bazı malzemeler katılarak PLA nanokompozitleri ile hazırlanan malzemeler ve biyobozunurluk süreleri gösterilmektedir.





**Görsel 2.5.** PLA Nanokompozitleri ile Hazırlanan Malzemeler ve Biyobozunurluk Süreleri [14]

#### 2.1.2.6. Diğer uygulamalar

Biyopolimer malzemeler yapıştırıcılarda, boyalarda, motor yağlarında ve yapı malzemelerinde de kendilerine kullanım alanı bulmuşlardır. Buna ek olarak, biyobozunur malzemeler golf malzemeleri ve çatal iğnelerde de kullanılmaktadır [3].

## 2.2. Selüloz

Selüloz, dünyada bol miktarda bulunan ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerdir. Selüloz, bütün bitki ve ağaçların hücre duvarında bulunmakta ve yıllık olarak yaklaşık  $10^{11}$ - $10^{12}$  ton üretilmektedir [15, 16].

İlk olarak 1838 yılında Anselme Payen tarafından yapılan elemental analizler sonucunda selülozun %44,4'ünün C, %6,2'sinin H ve %49,4'ünün O atomundan oluştuğu saptanmıştır. Selülozun kaba formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  şeklindedir [17]. Bu formülden selülozun karbonhidrat olduğu sonucuna varılabilir. Yapısında altı ve daha az C atomu bulduran moleküllere monosakkarit adı verilmektedir. Selüloz, monosakkarit olan  $\beta$ -glikozun birbirine çok sayıda  $\beta$ -1,4-glikozit bağları ile bağlanmasından oluşmaktadır [15, 16].

Selüloz içeren bazı hammaddelerin kimyasal bileşimleri Tablo 2.1'de verilmektedir.

**Tablo 2.1.** Yapısında Selüloz Bulunan Bazı Ham Maddelerin Kimyasal Bileşimi [18]

Hammadde	Bileşim, %			
	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin	Ekstraktifler
Sert odun	43-47	25-35	16-24	1-8
Yumuşak odun	40-44	25-29	25-31	1-5
Pamuk	95	2	1	0,4
Ayçiçeği Sapı	54-55	9-10	12-13	21-22
Mısır sapı	35	25	35	5
Keten	71	21	2	6
Kendir	70	22	6	2
Jüt	71	14	13	2
Kenaf	36	21	18	2
Rami	76	17	1	6
Saman	30	50	15	5

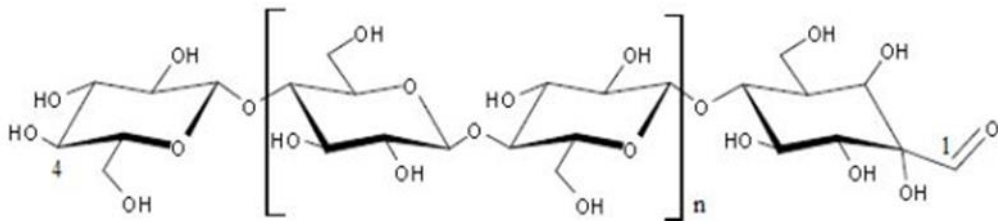
Yapılacak çalışmalarda özel amaçlar doğrultusunda kullanılan selülozun yapısında safsızlıkların bulunmaması istenmektedir. Safsızlıklarından arındırılan selüloza alfa selüloz adı verilmektedir ve bu kavram NaOH çözeltisinde çözünmeyen gerçek selüloz içeriğini ifade etmektedir.

### 2.2.1. Selülozun yapısı

Selüloz molekülü,  $(C_6H_{10}O_5)_n$  kapalı formüle sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesi ile oluşmaktadır. Birimlerden biri diğerine  $180^\circ$  dönüş ve 1,4- $\beta$ -glikozidik bağlar ile bağlanmıştır. Buradan, selüloz doğrusal bir polimerdir sonucuna varılabilir.

Selüloz molekülünün yapısında bulunan her bir monomer ünitesi üzerinde oksitlenebilir üç adet OH grubu mevcuttur. Bu OH grupları, başka bir selüloz zincirinin OH grupları ile bağ yapma özelliğine sahiptir. Hidrojen bağları adı verilen bu bağlar, selüloz moleküllerine hidrofil (suyu seven) özellik kazandırır [17, 19].

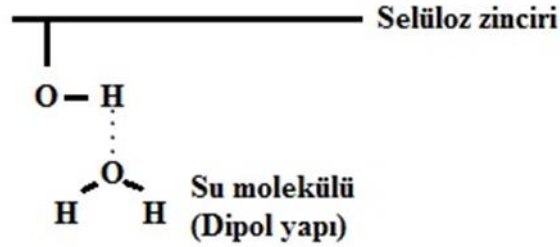
Şekil 2.2’de selüloz molekülünün kimyasal yapısı şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 2.2.** Selüloz Molekülünün Kimyasal Yapısı [17]

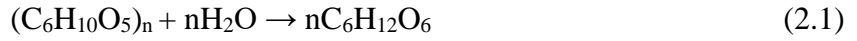
Su molekülünün yapısında bulunan oksijen atomu ile selülozun yapısında bulunan alkol grupları hidrojen köprüsü meydana getirir (Şekil 2.3). Bunun sonucunda su ile ıslanan selülozik madde, su moleküllerini hidrojen köprüsü aracılığıyla kendisine

bağlar. Polimer zincirleri arasına giren su moleküllerinden dolayı zincirlerin arası açılır ve selüloz şişer [15]. Buradan selüloz suda çözünmez; su ile temas ettiğinde şişer sonucuna varılabilir.



**Şekil 2.3.** Selülozun Su Molekülüne Hidrojen Köprüsü Oluşturarak Bağlanması [15]

$\beta$ -glukoz birimleri belli sıcaklık değerlerinde asidik ve bazik çözeltilerde çözünebilmektedir [20]. Selülozun asitler ile tepkimesi sonucunda yapısında bulunan glikozidik bağları kopar ve su ile birleşir. Su molekülünün katılması ile sonuçlanan bu ayrışma hidroliz tepkimesidir. Fakat asit çözeltileri, selüloz zincirinin farklı yerlerinde kopmalar meydana getirdiğinden tepkime tamamlanamaz. Hidroselüloz olarak adlandırılan karmaşık bir bileşik açığa çıkar. Hidroliz tepkimesi tamamlandığında son ürün olarak glukoz elde edilir (2.1)



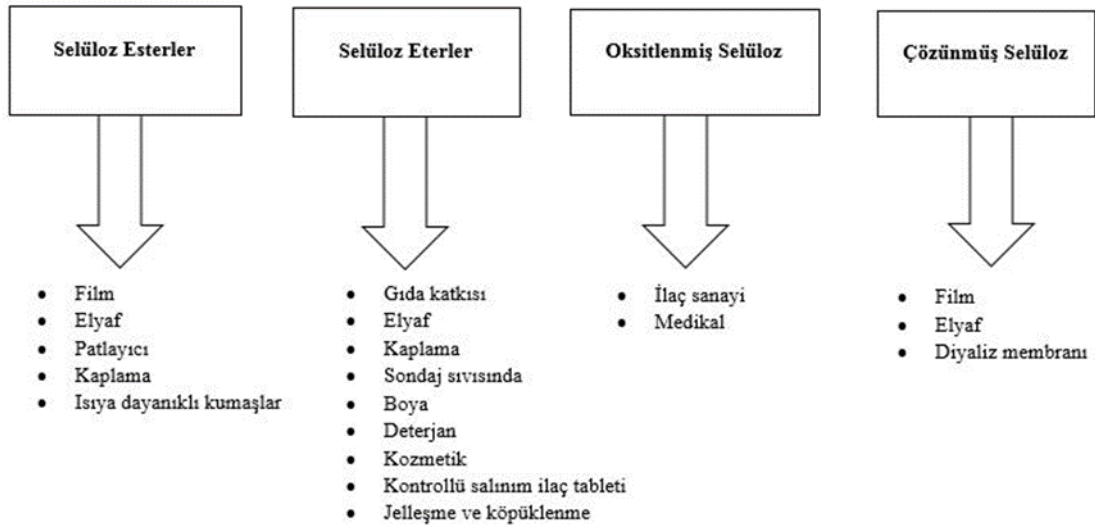
Buna karşın, selüloz molekülünün yapısında bulunan glikozidik bağları bazlara karşı oldukça dayanıklıdır. Ancak  $O_2$  ya da hava ortamında gerçekleştirilen tepkimeler sonucu oksiselüloz adı verilen madde açığa çıkabilir. Ayrıca selüloz, nötral tuzlar ile bir araya geldiğinde yapısında şişme meydana gelir [15].

### 2.2.2. Selüloz türevleri ve selülozun kullanım alanları

Geçmişten günümüze selüloz, sayısız uygulamada çok yönlülüğünü kanıtlamıştır. Selülozun malzeme kaynağı olarak etkin kullanımı özellikle kimya endüstrisinde düşük çözünürlük özelliğinden dolayı zor olmaktadır. Ancak selüloz, türevlerinin elde edilmesi amacıyla kimyasal olarak modifiye edilebilir. Selüloz polimerinin yapısında bulunan üç adet OH grubunun, primer ve sekonder alkolik gruplar ile gerçekleştirdiği esterleşme, eterleşme ve benzer kimyasal reaksiyonlar sonucunda selüloz türevleri oluşur [18, 20]. Selüloz esterleri; selülozun laboratuvar ortamında ya da ticari koşullarda organik esterlere dönüştürülmesi ile elde edilmektedir. Bu malzemeler, selülozun esterleşme

tepkimesi ile yapısında meydana gelen değişiklikler sonucu oluşmaktadır. Genel olarak kaplama uygulamalarında kullanılmaktadırlar [21]. Selüloz eterleri; alkali çözeltilerinde alkolün klor ya da sülfat tuzları ile muamelesi sonucu üretilmektedir. Bu malzemeler genellikle, kaplama ve kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanılmaktadır [22]. Oksitlenmiş selüloz; selülozun örneğın sodyum periyodat ile iki aşamalı oksidasyonundan elde edilmektedir. Bu malzemeler, ilaç sanayi ve medikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [23]. Çözünmüş selüloz ise selülozun asidik ve bazik özelliklerdeki kimyasallar ile çözündürülmesi sonucu elde edilmektedir ve film ve diyaliz membranı olarak kullanılmaktadır.

Kimya endüstrisinde kullanılan başlıca selüloz türevleri ve kullanım alanları Şekil 2.4'te verilmektedir.



Şekil 2.4. Kimya Endüstrisinde Kullanılan Başlıca Selüloz Türevleri ve Kullanım Alanları [18]

### 2.3. Karboksimetil Selüloz

Selülozun alkalizasyonu sonucunda elde edilen polimerler selüloz eteri olarak isimlendirilmektedir. Bu polimerlerin en önemli özelliğı, kullanıldığı formlardaki akış özelliklerinin (reolojik) ayarlanabilmesidir [18]. CMC, OH grupların alkali varlığında monoklor asetik asit (MCA) veya onun tuzu (NaMCA) ile eterleşme tepkimeleri sonucunda elde edilen lineer, uzun zincirli, suda çözünebilir, kokusuz ve beyaz ile krem arasında bir renge sahip selüloz türevidir. Ticari olarak iyi çözünebilmesi amacıyla 7-7,5 pH aralığında üretilmektedir [24-25].

CMC'nin çeşitli fonksiyonel özellikleri, selüloz yapısının yer değiştirme derecesine (monomer birim için yer değiştiren OH gruplarının sayısı) ve selülozun zincir uzunluğuna bağlıdır [25, 27]. Yer değiştirme derecesi CMC'nin suda çözünürlüğü için önemli bir parametredir. Selüloz/CMC için yer değiştirme derecesinin en büyük değeri 3,0'dır. Ancak ticari olarak bu aralık 0,4 ile 1,2 arasındadır. Belirli bir değere kadar yer değiştirme derecesinin artması ile suda çözünürlük de artar. 0,2 değerinden düşük yer değiştirme derecesine sahip CMC polimerinde, başlangıçtaki malzemenin lifli yapısı korunur ve bu malzeme suda çözünmez.

### 2.3.1. Karboksimetil selüloz sentezi için kullanılan prosesler

CMC sentezlemek için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bunlar; homojen karboksimetilasyon, döner silindir ve akışkan yatak tekniği kullanılarak, katman karboksimetilasyonundan yararlanılarak, iki vidalı pres kullanılan çözücüsüz yöntemden faydalanılarak ve karıştırıcılı reaktörde gerçekleştirilen yöntemlerdir [17].

Homojen karboksimetilasyon prosesinde alkalilerin, selülozun kristal yapısında küçük değişmelere neden olduğu ve doğal selüloz lifinde şişmeler meydana getirdiği kanıtlanmıştır [28]. Lignin ve hemiselülozlar, sodyum hidroksit (NaOH) varlığında ve 25-85°C sıcaklık aralığında çözünür. CMC hazırlama, sulu çamur prosesinde meriserizasyon ve eterleşme olmak üzere iki tepkime adımını içerir [22].

Sulu çamur prosesinde, selüloz (iyi bir karıştırma verimliliği sağlanması amacıyla) alkolün (izopropanol veya etanol) fazlası ile 20-30°C sıcaklık aralığındaki NaOH-su-alkol karışımı içerisinde süspansiyon hale getirilir [29].

Merserizasyon prosesinde, çözücü olan sıvı faz (alkol-su karışımı), NaOH'ı çözer ve OH gruplarına dağıtır. Sulu NaOH, selülozun kristal yapısı içerisine sızar ve OH grupları ile bir bileşim oluşturur. Böylece, hidrojen bağları kırılarak eterleşme reaksiyonu için kullanımı sağlanır [30]. Bununla birlikte, Williamson eter sentez sürecinde üretilen alkali selüloz, ikinci adımda serbest asit olarak eklenen MCA veya onun tuzu (NaMCA) ile karboksimetil selüloz eterlerini oluşturur. Benzer şekilde NaOH, MCA veya onun tuzu (NaMCA) ile de tepkimeye girerek yan ürün olarak sodyum klorür (NaCl) ve sodyum glikolatı oluşturur [27].

CMC sentezi süresince önemli olan hususlar;

- Eterleşme süreci boyunca sistemin pH'ı,
- NaMCA ilave edilen reaksiyonda NaOH kullanımı,

- Alkol olarak izopropil alkol veya etanol kullanımıdır.

### 2.3.2. Karboksimetil selülozun yapısı

Williamson'un eter sentezine dayanan karboksimetilasyon sürecindeki ilk adımda, selülozün OH grupları ve NaOH arasında alkalizasyon tepkimesi gerçekleşir (2.2).



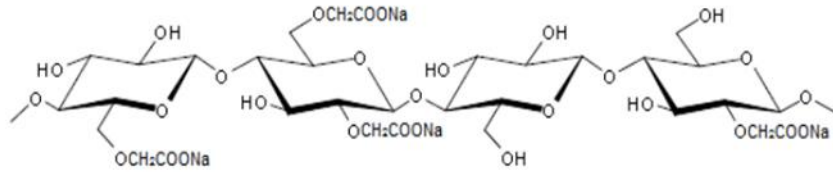
Burada R, daha reaktif olan alkali formdur. İkinci adımda, NaMCA'nın yer değiştirmesi ile karboksimetil grupları oluşur (2.3).



Ayrıca NaMCA, NaOH ile istenmeyen yan tepkimeye girerek sodyum glikolat oluşturur (2.4).



Şekil 2.5'te CMC'nin moleküler yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.5. CMC'nin Moleküler Yapısı (Na tuzu, NaCMC) [17]

### 2.3.3. Karboksimetil selülozun kullanım alanları

CMC üretim prosesi ilk olarak Almanya'da 1918 yılında hazırlanmıştır ve 1920'li yıllardan bu yana bir hayli geliştirilmiştir. Gelişmeler, gıda ve ilaç sektörü, diş macunları, deterjanlar, petrol sondaj çamuru, kağıt kaplama gibi pek çok uygulama alanında CMC'nin kullanılmasını mümkün kılmıştır. Günümüzde CMC, sözü geçen kullanım alanlarına ek olarak, viskozite arttırmak, bir çözeltinin akış özelliklerinin kontrolünü sağlamak, bir süspansiyondan suyun ayrılmasını önlemek ve yüzey veya bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla da kullanılmaktadır [5, 31].

Tekstil sanayisinde; yüksek viskozite ve film oluşturma özelliklerinden yararlanan CMC baskı patı uygulamasında kullanılmaktadır. Boyaların içerisine katılan CMC ise boyaları inceltme özelliğine sahiptir.

Kağıt sanayisinde; katkı ve kaplama malzemesi olarak kullanılan CMC'nin su bağlama özelliğinden yararlanılmaktadır.

Gıda sanayisinde; dondurulmuş gıdaların buzlanmasının engellenmesi ve dondurma, çikolata ve bazı peynir türlerinin kıvamının artırılması için ürünlerin içerisine CMC eklenmektedir. Bununla birlikte, CMC çözeltilerinden elde edilen filmler ile kaplanan gıdalarda malzemenin bozulması, renk değişimi, O<sub>2</sub> ile teması geciktirilmektedir.

Kozmetik ve ilaç sanayisinde; CMC kremlerde kıvam arttırıcı olarak, diş macunlarında inceltici olarak, deterjanlarda çöktücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca CMC film ile kaplanan kapsül ve tabletlerin mide asitinde çözünmediği; fakat alkali bağırsak sıvısında çözüldüğü saptanmıştır. Bu özellik de CMC filmlerin kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanımına olanak sağlamıştır.

Seramik ve deri sektöründe; suda çözünmeyen CMC kullanılarak seramiklerin gövdelerinin ve derilerin kaplanması işlemleri için uygulanmaktadır [17, 32, 33].

#### **2.4. Yenilebilir Film ve Kaplamalar**

Son zamanlarda tüketicilerin daha güvenilir, daha sağlıklı ve daha besleyici gıdalara yönelmesi, artan farkındalık ile beraber yenilebilir film ve kaplamalar ile ilgili araştırmaların artmasına yol açmıştır [34]. Bununla birlikte, günümüzde plastik kökenli filmlerin neden olduğu çevresel problemler ve doğal kaynakların yok edilmesine yönelik kaygılardan dolayı petrol kökenli plastik filmlere alternatif olarak sürdürülebilir, biyokökenli polimer filmlerin araştırılmasına ve geliştirilmesine yönelik ilgi artmıştır. Bu sebeple, özellikle biyomalzemelerin sürdürülebilirliği konusunda yoğun şekilde çalışmalar yapılmaktadır.

Bu malzemeler arasında CMC gibi polisakkaritler, diğer biyobozunur malzemeler ile karşılaştırıldığında, iyi film oluşturma özelliği, iyi mekanik ve gazlara karşı bariyer özelliklerinden dolayı daha fazla ilgi uyandıran bir kaynak olarak kabul edilmektedir [35].

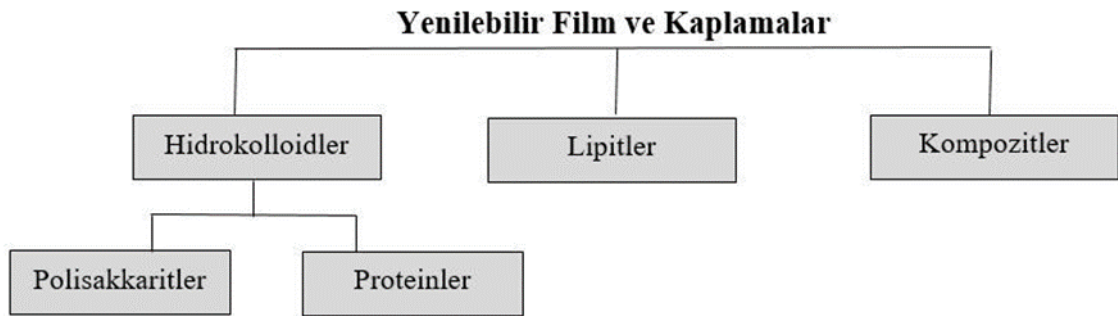
Gıdalar ile tüketildiklerinde açığa çıkan yan ürünleri vücuda zarar vermeyen, gıdaların yüzeyine veya katmanları arasına ince bir tabaka halinde uygulandığında nem ve gaz bariyerini sağlayan malzemeler yenilebilir film ya da kaplama olarak tanımlanmaktadır. Bu malzemeler gıdaların korunması amacı ile doğal kaynaklardan elde edilmekte ve gıdalar ile birlikte tüketilmektedir. Günümüzde sebze, meyve, kuruyemiş, et ve süt ürünleri, şekerler ve tabletler yenilebilir filmler ile kaplanmaktadır [36].

Yenilebilir film ve kaplamalar, gıda yüzeyinde nem, aroma ve O<sub>2</sub> bariyeri oluşturmak, gıdadaki renk değişimini ve bozulmayı geciktirmek, gıdaların yüzey görünümünü düzeltmek, gıdanın içerisindeki bileşenleri yapıştırmak amacı ile kullanılmaktadırlar [37].

Yalnızca tek çeşit doğal film oluşturucu polimerden elde edilen yenilebilir filmler, bazı yönleriyle iyi özellikler gösterirken, diğer özellikler yönünden zayıf kalabilmektedirler. Yenilebilir filmlerin ve kaplamaların özelliklerini iyileştirmek amacıyla diğer katkı malzemeleri ile kompozit film oluşturulması alternatif bir çözüm olarak kabul edilmektedir [38].

#### 2.4.1. Yenilebilir film ve kaplamaların hazırlanmasında kullanılan malzemeler

Yenilebilir film ve kaplamalar genellikle yapısal içeriğine göre sınıflandırılmaktadır. Bu malzemeler hidrokolloid olarak adlandırılan polisakkarit ve proteinler, lipitler ve kompozitler olmak üzere 3 grup altında toplanmaktadır. Malzemelerin hazırlanmasında kullanılan bileşenler Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Yenilebilir Film ve Kaplamaların Sınıflandırılması

Genel olarak polisakkaritler, hidrofilik yapıda zayıf su buharı ve gaz bariyeri özelliklerine sahip malzemelerdir. Polisakkarit polimerler yüksek geçirgenlik özelliklere sahip olmasına ek olarak bu malzemeler ile hazırlanan kaplama ürünleri gıda sektöründe nem kaybını geciktirmede kullanılmaktadır. Yenilebilir film çözeltileri hazırlamak amacıyla selüloz, nişasta, pektin türevleri, yosun ekstratları, mikrobik fermantasyon zamları ve kitosan kullanılmaktadır.

Proteinler, hayvansal dokuların ana yapı malzemesi olarak suda çözünmeyen, asit, baz ya da tuzların sulu çözeltilerinde çözünen bir yapıya sahiptir. Protein kökenli filmler genellikle çözücü/taşıyıcı olarak proteinlerin dispersiyonlarından ya da çözeltilerinden



elde edilmektedir. Ancak çözücü/taşıyıcı solventler su, etanol veya etanol/su karışımı ile sınırlıdır. Film oluşumu için gerekli olan daha geniş yapıların elde edilebilmesi için proteinlerin ısı, asit, baz ve/veya çözücü ile denatüre edilmesi gerekmektedir. Yenilebilir film çözeltisi hazırlamak için jelatin, kazein, peyniraltı suyu proteini, mısır zein, buğday gluteni, soya proteini gibi çeşitli protein türleri kullanılmaktadır.

Koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılan lipit bileşikleri, asetillenmiş monogliseritler, parafin ve yüzey aktif maddelerden oluşmaktadır. Yenilebilir lipit kaplamaların temel işlevi düşük kutupluluk özelliklerinden dolayı nemin taşınmasını engellemektir. Buna karşın, hidrofobik özelliğe sahip olan lipitlerden elde edilen filmler daha kalın ve kırılabilir olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde bu malzemeler selüloz türevleri veya proteinler gibi film oluşturucu maddeler ile kompozit halde kullanılmaktadır. Yenilebilir film çözeltisi hazırlamak amacıyla parafin, balmumu, şellak reçinesi gibi çeşitli lipit türleri kullanılmaktadır.

Doğada heterojen yapıda bulunan yenilebilir film ve kaplamalar protein, lipit ve/veya polisakkaritlerin karışımından oluşmaktadır. Kompozit film ve kaplama elde etmek amacıyla polimerler arasındaki protein ve lipit, karbonhidrat ve lipit, protein ve karbonhidrat veya sentetik ve doğal polimerlerin kombinasyonu kullanılmaktadır. Kompozit filmlerin üretilmesinin temel amacı, ihtiyaç duyulan uygulama alanı için mekanik ve geçirgenlik özelliklerinin geliştirilmesidir [39, 40].

Yenilebilir filmlerin ve kaplamaların özelliklerinin iyileştirilmesi için polimerlerin yanı sıra bazı dolgu malzemeleri de kullanılmaktadır. Film çözeltilerinin yapısına katılan bazı katkı malzemeleri ve görevleri bulunmaktadır. Bunlar;

- PEG, gliserin ve sorbitol gibi plastifiye edici maddeler filmin esnekliğini ve yırtılmaya karşı direncini arttırmak, kırılabilirliğini azaltmak amacıyla hazırlanan film çözeltilerine eklenmektedir.
- Potasyum sorbat gibi antimikrobiyal maddeler kaplanacak malzemeyi korumak, depolamak ve dağıtılması esnasında bakterilerin çoğalmasını yavaşlatmak ve raf ömrünü uzatmak amacıyla hazırlanan film çözeltilerine eklenmektedir.
- CA gibi antioksidan maddeler kaplanacak malzemede stabiliteyi arttırmak, renk değişimini ve bozulmayı önlemek amacıyla hazırlanan film çözeltilerine eklenmektedir.

- Su kaybının geciktirilmesi amacıyla kullanılan balmumu emülsiyonlarının uygulanmasında tiyabendazol ve benomyl gibi fungusitlerin kullanılması elde edilen filmlerde küf gelişimini azaltmaktadır [4].

#### **2.4.2. Yenilebilir film ve kaplamaların hazırlanma teknikleri**

Kaplama yapılırken gıda maddesinin özelliği ve tüketici ihtiyaçları yöntemin seçiminde etkilidir Yenilebilir film ve kaplamaları hazırlamak amacıyla kullanılan pek çok uygulama yöntemi vardır. Yöntem seçimi filmin veya kaplama bileşenlerinin yapısına ve film çözeltisinin oluşturması istenen şekline bağlıdır. Polisakkaritler ve proteinler polimerizasyon, jelleşme gibi süreçlerden geçerek film çözeltileri oluşturmak amacıyla modifiye edilmektedir. Lipit kökenli kaplamalar ve film çözeltileri erime ve kristallendirme ya da çözücü buharlaştırma süreçleri ile elde edilmektedir. Yenilebilir filmler genel olarak ekstrüzyon, yayma, dökme, rulo kaplama, pan kaplama veya laminasyon teknikleri ile; yenilebilir kaplamalar püskürtme, tambura kaplama, püskürtme-akışkanlaştırma, pan kaplama veya düşen film teknikleri ile hazırlanmaktadır.

Genel olarak, yenilebilir film ve kaplamaların hazırlanmasında kullanılan yöntemler; daldırma, fırçalama, püskürtme, çözelti dökme yöntemi ve ekstrüzyon olmak üzere 5 ana grupta toplanmaktadır [41, 42].

Günümüzde daldırma yöntemi, meyve ve sebzelerin kaplanmasında kullanılan yaygın bir yöntemdir. Kaplama yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi gibi özelliklere sahip bir kaplama çözeltisine kaplanacak malzemelerin daldırılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Filmlerin kalınlığının fazla olması istendiğinde bu yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemde gıda, genel olarak 5 ile 30 saniye olacak şekilde film oluşturucu çözeltilere batırılmaktadır.

Çeşitli meyve ve sebzelerin kaplanmasında bir diğer yöntem olarak fırçalama yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemin, nem kaybını azaltması açısından sarma ve daldırma yöntemlerinden daha başarılı olduğu ispatlanmıştır.

Gıda endüstrisinde püskürtme yöntemi ile kaplama, düşük viskoziteli kaplama çözeltileri için kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Kaplamanın kalitesi püskürtme tabancası ve enjektör sıcaklığına, hava ve sıvı akış hızına, polimer çözeltisinin ve havanın nemine bağlıdır. Buna ek olarak, kuruma süresi, kurutma sıcaklığı ve yöntemi gibi faktörler polimer filmlerin oluşabilmesi için gerekli olan diğer faktörler arasındadır. Günümüzde genellikle programlanabilir püskürtme sistemleri kullanılmaktadır. Bu

sistemler damla boyutu dağılımı 20 µm'ye kadar ince bir püskürtme oluşturan klasik püskürtme sistemleri ile karşılaştırıldığında daha ince bir püskürtme oluşturmaktadır.

Çözelti dökme metodu, hidrokolloid yenilebilir film oluşturmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde, yenilebilir çözeltilerin sulu veya etanol-su çözeltileri ya da dispersiyonları hazırlandıktan sonra uygun bir alt tabakaya yayılır ve kurutulur. Filmlerin kurumaması sırasında, çözücünün buharlaşması polimer zincirleri film oluşturacak şekilde hizalanana kadar polimer çözeltisinin azalmasına neden olmaktadır. Dökme yüzeyi, çözücü buharlaştırıldıktan sonra herhangi bir hasar meydana gelmeden filmlerin kaldırılabilmesi için önemlidir. Genellikle bu yöntemde filmler, havalandırılmalı etüv içerisinde kurutulur. Elde edilecek filmlerin yapısı kurutma koşullarına (sıcaklık ve bağıl nem), ıslak dökme kalınlığına ve dökülen film çözeltisinin bileşimine bağlıdır.

Ekstrüzyon yönteminin nişasta filmleri gibi yenilebilir filmler üzerine uygulanması bir başka yöntem olarak kabul edilmektedir. Ekstrüzyon yöntemi, düşük su içeren polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının üzerinde ısıtılması ve plastikleştirilmesi gibi termoplastik özelliklerine dayanmaktadır. Polimer ürünlerinin ekstrüzyon işlemleri genellikle malzeme içerisine PEG ve sorbitol gibi plastikleştiricilerin eklenmesini gerektirmektedir. Çözelti dökme yöntemiyle karşılaştırıldığında, ekstrüzyon yöntemi, çözelti ilavesi ve buharlaşma zamanı gerektirmediğinden endüstriyel işlemler için oldukça caziptir [42].

#### **2.4.3. Yenilebilir film ve kaplamalar ile ilgili yasalar**

Dünya üzerinde yenilebilir film ve kaplamalar ile ilgili ülkeler tarafından düzenlenen pek çok tebliğ ve yasa bulunmaktadır. Bu tebliğ ve yasalar ile yenilebilir film ve kaplamaların miktar sınırlandırılması, formülasyonu, içeriği ile ilgili bilgiler toplum ile paylaşılmaktadır. Yenilebilir film ve kaplamaların kullanımında pek çok bileşenin kabul edilebilirliğinin karar verilmesi süreci gıda formülasyonlarının kullanımı için benzerlik göstermektedir. Eğer yenilebilir film veya kaplama genel olarak güvenilir (GRAS) olarak tanımlanmışsa, iyi üretim uygulamaları (GMP) için uyum içinde kabul edilmektedir. Kitosan, selüloz ve CMC gibi türevleri, nişastalar ve türevleri gıda katkı maddesi olarak güvenilir statüsünde bulunmaktadır [43].

Avrupa Parlamentosu ve Konsey Yönetmeliği No95/EC ve Amerikan Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi 2006 düzenlemelerine göre yenilebilir film ve kaplamalar gıda ürünleri, gıda bileşenleri, gıda katkı maddeleri, gıda ile temas malzemeleri veya gıda

ambalajlama malzemeleri olarak sınıflandırılmaktadır. Avrupada pektinler, akasya ve karaya gamları, balmumları, polisorbattar, yağ asitleri ve lesitin kaplama uygulamalarından ayrı tutulmasına rağmen, yenilebilir kaplama formülasyonu kapsamında olan bileşenler çoğunlukla genel amaçlar için katkı maddeleri grubu içerisinde kabul edilmektedir [44].

Yenilebilir filmler, gıdalar ile etkileşim içerisinde bulunan ve insan vücuduna alındığı zaman açığa çıkabilecek maddelerin belirlendiği aktif film kategorisine girmektedir. Bu malzemeler, 1935/2004/EC ve 450/2009/EC yönetmeliklerince paketlenmiş gıdaların raf ömrünü uzatan malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Türk Gıda Kodeksi Rejenere Selüloz Filmlerden Üretilen Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemeler Tebliği'nde selüloz filmlerden hazırlanan malzemeler susuz kaplanmamış filmlerin miktarına göre hesaplanmaktadır. Söz edilen tebliğ uyarınca, kaplanmış selüloz filmlerde selüloz için kütle/kütle oranı en fazla %72 olmalıdır. Bununla birlikte, doymuş/doymamış yağ asitleri, kazein, un, gliserin ve sorbitol esterleri, doğal yenilebilir nişasta için bir sınır bulunmamaktadır [45].

Norveç ve Alman hükümetleri, balmumu ile kaplanan meyvelerin ithaline yasaklama getirirken, Tayland ve Avustalya gibi ülkeler çeşitli film oluşturucu ve katkı maddelerinin kullanımı için değerlendirmeler yapmaktadır [4].

### 3. CMC SENTEZİ VE KAPLAMA FİMLERİN HAZIRLANMASI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

CMC sentezi ve çözelti dökme metodu ile hazırlanan CMC film üretimi ile ilgili araştırmalar genellikle parametreleri değiştirerek yer değiştirme derecesini etkileyen; başlatıcı derişimi, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, çözücü miktarı, NaOH derişimi gibi değişkenler üzerinde yapılan değişiklikler ile gerçekleştirilen deneyleri, deneylerin sonucunda elde edilen filmlerin yapısal analizini ve sonuç olarak bu filmlerin ticari olarak kullanılabilmesi için mekanik özelliklerinin nasıl geliştirilebileceğini kapsamaktadır. Literatürde CMC sentezi ve sentezlenen veya ticari polimerden hazırlanan filmler ile ilgili yapılan bazı çalışmalar aşağıda verildiği şekildedir.

Ayten (2011, s. 64) tarafından yapılan tez çalışmasında, limon kabuğu selülozundan CMC sentezlemiştir. Sentezlenen polimerin reolojik davranışlarını inceleyen Ayten, CMC'nin meyve kaplama filmlerinde hidrofil polimer olarak kullanılmasını araştırmıştır. Araştırma esnasında hazırladığı film kaplama çözeltilerine çeşitli katkı maddeleri eklemiştir [4].

Hong (2013, s. 21) tarafından yapılan tez çalışmasında, şeker kamışı küspesi selülozundan CMC sentezlenmiştir. Yer değiştirme derecesi belirlenen CMC'nin ve hazırlanan filmlerin mekanik ve termal özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca CMC ve CMC/mısır nişastası karışımlarının su buharı geçirgenliği belirlenmiş ve filmlerin FTIR spektroskopisi ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir [17].

Singh ve Khatri'nin (2012, s. 44) yürütmüş olduğu çalışmada, suda çözünebilir aniyonik polimer olan CMC polimeri üretilmiştir. CMC, MCA ile selülozun alkali varlığında gerçekleşen tepkimesi sonucu sentezlenmiştir. CMC'nin yer değiştirme derecesi ASTM D1439 metoduna göre belirlenmiştir. Kullanılan NaOH'ın miktarının yer değiştirme derecesini etkilediği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada, enerji dağıtıcı X ışını (EDX) analizleri ile donatılmış taramalı elektron mikroskop (SEM) yönteminin yer değiştirme derecesinin belirlenmesine etkisi araştırılmıştır. EDX çalışmaları ile belirlenen yer değiştirme derecelerinin titrasyon metoduyla belirlenen değerlerden daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [20].

Tijsen vd., (2001, s. 221) yapmış olduğu çalışmada organik sıvı-su karışımındaki patates nişastasının karboksimetilasyon tepkimesi için en uygun koşulları araştırılmıştır. Tepkimelerde karboksimetilasyon belirteci olarak NaMCA ve NaOH değişken olarak

kullanılmıştır. Bu çalışmada, elde edilen yer değiştirme derecesi ve tepkime verimi sonuçları literatür ile karşılaştırıldığında bir hayli yüksektir [24].

Singh ve Singh (2013, s. 130) yapmış oldukları çalışmada, mısır koçanından selüloz ekstrakte ettikten sonra heterojen koşullar altında MCA ve NaOH kullanarak CMC sentezlemişlerdir. NaOH ve MCA konsantrasyonu, tepkime sıcaklığı ve zamana karşı karboksimetilasyon reaksiyonu optimize edilmiştir. Mısır koçanı biyokütlesinin ve selülozun 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında FTIR spektrumları çekilmiştir. Ayrıca maddeler (X ışınları difraktometresi) (XRD) ile karakterize edilmiştir. En yüksek yer değiştirme derecesine sahip (1,18) CMC'nin tepkime koşulları; 3,25 mol/susuz glikoz birimi (AGU) sulu NaOH'ın derişimi %25 (w/v); MCA derişimi 2,4 mol/AGU; tepkime süresi 180 dakika; tepkime sıcaklığı 60°C ve çözücü ortamı izopropil alkol olarak belirtilmiştir [26].

Ghanbarzadeh, Almasi ve Entezami'nin (2010, s. 698) yapmış olduğu başka bir çalışmada, modifiye selüloz ve CMC'den çözelti dökme metodu ile film hazırlamışlardır. Hazırlanan filmlerin su buharı geçirgenliği, nem absorpsiyonu ve suda çözünürlüğü araştırılmıştır. Modifiye selüloza CMC eklenmesi ile maksimum çekme dayanımının arttığı gözlenmiştir [38].

Roy vd., (2012, s. 347) tarafından yapılan bir çalışmada, gıda ambalajlamada kullanılmak üzere, polivinil pirolidon (PVP) ve CMC'den farklı derişimlerde çözelti dökme metodu ile filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlere katkı maddesi olarak agar, gliserin ve PEG eklenmiştir [46].

Rachtanapun (2009, s. 260) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, papaya kabuğundan CMC sentezlenmiştir. Sentezlenen CMC, mısır nişastası ile karıştırılmıştır. Elde edilen filmlerin mekanik özellikleri (kopma anındaki uzama ve çekme dayanımı), su buharı geçirgenliği, su buharı geçiş hızı ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan biyokompozit filmlere katkı maddesi olarak gliserin ilave edilmiştir [47].

Rachtanapun ve Rattanapanone (2011, s. 3219) 2 gün güneşte kurdukları mimoza kabuklarının selülozunu ekstrakte ettikten sonra, izopropil alkol içerisinde MCA ve farklı NaOH derişimleri ile CMC sentezlemişlerdir. Çalışmada çeşitli NaOH derişimlerinin yer değiştirme derecesine etkisi, viskozite ve CMC'nin termal özellikleri araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, NaOH derişiminin artmasıyla yer değiştirme derecesinin ve viskozitenin arttığı sonucuna varılmıştır. Termal özellikler diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC) ile belirlenmiştir. %NaOH miktarı arttığında örneklerin erime

noktasının düştüğü tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra farklı NaOH derişimlerinde üretilen CMC'nin mekanik özellikleri ve su buharı geçirgenliği araştırılmıştır. Film çözeltilerine eklenen gliserin miktarının artmasıyla kopma anındaki uzamada artış, çekme dayanımında ise azalma göstermiştir [48].

Rachtanapun vd. (2012, s. 53) tarafından yapılan başka bir çalışmada, durian meyvesinin kabuğundan çeşitli NaOH derişimlerinde (20-60 g/100 ml) NaMCA kullanılarak CMC sentezlenmiştir. Selülozun ve polimerin kimyasal yapısı FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. En uygun karboksimetilasyon koşulu, en yüksek viskozite ve yer değiştirme derecesini sağlayan NaOH derişimi 30 g/100 ml olarak bulunmuştur. Sentez işleminden sonra CMC'nin kristalliğinin düştüğü gözlenmiştir. Sentezlenen polimerden filmler hazırlanmış, hazırlanan filmlerin nem sorpsiyon izotermi, su buharı geçirgenliği ve su buharı geçiş hızı araştırılmıştır. Ayrıca filmlerin mekanik testleri (çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama) yapılmıştır [49].

Muppalla vd. (2014, s. 52) tarafından yürütölmüş olan çalışmada, gliserin ve karanfil yağı ilave edilen 90,000 g/mol molekül ağırlığa sahip ticari CMC ve 160,000 g/mol molekül ağırlığına sahip polivinil alkolden (PVA) et ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılmak üzere çözelti dökme metodu ile filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri, su buharı geçirgenliği, oksijen geçirgenliği ve antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmıştır [50].

İbrahim vd. (2013, s. 415) tarafından yapılan çalışmada, pirinç samanından selüloz ekstrakte edildikten sonra CMC sentezlenmiştir. Araştırmacılar, daha sonrasında elde edilen ürünlerden PVA/selüloz ve PVA/CMC filmler hazırlamıştır. Hazırlanan filmlerin, farklı pH çözeltilerinde su emilimleri, tuz giderimi, su buharı aktarım hızları ve kimyasal buhar aktarım hızları araştırılmıştır. Ayrıca membranların, FTIR spektroskopisi, TGA, DSC ve SEM analizleri yapılmıştır [51].

Pushpamalar vd. (2006, s. 313) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, sagu atığından hazırlanan CMC'nin tepkime koşulları araştırılmıştır. Ekstrakte edilen sagu atığı NaMCA ve NaOH kullanılarak eterleşme tepkimesi ile CMC'ye dönüştürölmüştür. Derişime, sıcaklığa ve tepkime süresine karşı en uygun tepkime optimize edilmiştir. En uygun tepkime koşulları; sıcaklığın 45°C, tepkime süresinin 180 dakika, çözücünün saf izopropil alkol olduğu, 10 ml ağırlıkça %25 NaOH ve 6 g NaMCA eklenen deney olduğu belirtilmiştir. Selüloz ve üretilen CMC, FTIR spektroskopisi ve SEM ile karakterize edilmiştir [52].

Toğrul (2002, s. 93) gerçekleştirmiş olduğu doktora tez çalışmasında, şeker pancarı küspesinden CMC üretmiştir. Üretilen CMC'ye çeşitli katkı maddeleri katarak film çözeltileri hazırlanmış, meyvelerin bozulmasının geciktirilmesinde CMC'nin koruyucu film tabakası olarak kullanımını denemiştir. Buna ek olarak, çalışmada çeşitli derişime sahip selüloz ve CMC çözeltilerinin reolojik davranışları araştırılmıştır [53].

Toğrul ve Arslan (2003, s. 74) tarafından yapılan bir çalışmada, şeker pancarı küspesi selülozundan CMC üretilmiştir. Üretilen CMC'nin reolojik davranışları araştırılmıştır [54].

Yaşar, Toğrul ve Arslan (2007, s. 188) portakal kabuğu selülozunu %10 NaOH ile 35°C sıcaklıkta 22 saat boyunca ekstrakte edilmesinin ardından CMC üretmişlerdir. Ürettikleri CMC'nin viskozite özelliklerini araştıran araştırmacılar, sıcaklık ve derişimin selüloz ve CMC çözeltilerinin viskozitesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir [55].

Bhattacharyya, Singhal ve Kulkarni (1995, s. 248) tarafından yürütölmüş olan çalışmada mısır ve amarant nişastalarından karboksimetil türevlerinin hazırlama koşulları karşılaştırılmıştır. Deneylede selüloz kaynağı olarak kullanılan nişasta örneklerinin yürütölen tepkimelerde tepkime sıcaklığı, tepkime süresi, pH, NaMCA derişimi ve nişasta:çözelti oranı gibi parametreler değıştirildiğinde yer değıştirme derecelerinin de değıştiğı gözlenmiştir [56].

Dashipour vd. (2015, s. 607) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, CMC filmin içerisine farklı derişimlerde (1, 2, 3% hacim/hacim) uçucu zataraya yağı katılarak hazırlanan biyobozunur filmlerin fiziksel, antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri araştırılmıştır. Filmlerin mekanik özellikleri (çekme direnci ve kopma anındaki uzama) su buharı geçirgenliği, mikroyapı, antimikrobiyal ve antioksidan özellikleri araştırılmıştır. Sonuçlar, %1 uçucu zataraya yağını içeren filmin en yüksek çekme direncine ve kopma anında uzamasına sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca çalışmada, zataraya yağının miktarının artması ile antibakteriyel özelliğın arttığı sonucuna varılmıştır [57].

Shin vd. (2014, s. 345) tarafından yapılan çalışmada, biyobozunur ambalaj filmler elma kabuğu tozu ve CMC polimerik karışımı hazırlanarak geliştirilmiştir. Bu karışımın içerisine farklı nanokiller, nanokompozit bir film üretmek amacıyla katılmıştır. 4 farklı biyopolimerin (CMC, metilselüloz, jelatin, polilaktid) mekanik ve bariyer özelliklerinin belirlenmesinin ardından CMC çözeltisi en iyi film oluşturan çözelti olarak seçilmiştir. Çeşitli killer ilave edilen filmler XRD ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir [58].



Adinugraha, Marseno ve Haryadi'nin (2005, s. 165) gerçekleştirdiği çalışmada, Cavendish muzunun sahte kökünden CMC sentezlenmiştir. Sentez tepkimesine katılan çeşitli derişimlerdeki sulu NaOH çözeltilerinin yer değiştirme derecesine etkisi, sulu NaOH çözeltilerinin ve NaMCA miktarının yüzde CMC saflığı üzerine etkisi, CMC'nin viskozitesi ve yer değiştirme derecesi arasındaki ilişki gibi parametreler araştırılmıştır. Ayrıca sahte kökten sentezlenen çeşitli yer değiştirme derecesine sahip CMC polimerleri, XRD ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Yer değiştirme derecesi 0,75 olan CMC'nin viskozitesi 4033 cps; saflığı %98,63; kristalliliği %38,33 olarak bildirilmiştir [59].

Almasi, Ghanbarzadeh ve Entezami'nin (2010, s. 2) gerçekleştirmiş olduğu bir diğer çalışmada, CA katkılı nişasta, CMC ve montmorillonitten çözeltili dökme metodu ile filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin XRD analizi, suda çözünürlüğü, mekanik ve termal özellikleri araştırılmıştır. Yapıya katılan kilin maksimum çekme dayanımını arttırdığı, camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir [60].

Ghanbarzadeh, Almasi ve Entezami'nin (2011, s. 230) yapmış olduğu başka bir çalışmada nişasta çözeltilerine çeşitli derişimlerde (%0-20, ağırlık/ağırlık) CA ve CMC ilave ederek çözeltili dökme yöntemi ile filmler hazırlamışlardır. Çalışmada CMC ve CA'nın su buharı geçirgenliği, nem tutma, çözünürlük ve çekme özelliklerine etkisi araştırılmıştır. CA'in derişimi azaldığında su buharı geçirgenlik özellikleri ve maksimum çekme dayanımının önemli bir şekilde arttığı gözlenmiştir [61].

Silva vd. (2004, s. 164) tarafından yürütölmüş olan çalışmada, eterleşme maddesi olarak MCA kullanılmasıyla kaju ağacı zambından sulu alkali ortamda CMC üretilmiştir. Çalışmada, MCA/kaju ağacı zambk oranı, sıcaklığın tepkime verimine etkisi ve yer değiştirme derecesi araştırılmıştır. Elde edilen ürünler, <sup>13</sup>C nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (<sup>13</sup>C-NMR), FTIR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve kılcal akışlı viskozimetre ile karakterize edilmiştir. Uygun tepkime koşullarını 55°C tepkime sıcaklığı; 3 saat tepkime süresi; 5,5 M NaOH derişimi; 1:1 MCA/kaju ağacı zambk molar oranı olarak belirlenmiştir [62].

Tongdeesoontorn vd. (2011, s. 7) tarafından gerçekleştirilmiş olan çalışmada, manyok kökü nişastası ve CMC'den filmler hazırlanmıştır. Çalışmada CMC derişimlerinin ve bağlıl nemin mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Buna ek olarak, moleküller arası etkileşim FTIR spektroskopisi ile erime sıcaklığı DSC ile morfoloji SEM ile karakterize edilmiştir. Ayrıca filmlerin suda çözünürlüğü tespit edilmiştir [63].

Savadkoohi vd. (2014, s. 2118) tarafından gerçekleştirilmiş olan çalışma, ticari CMC ile karşılaştırılan ve pancar küspesinden üretilen CMC'nin reolojik davranışı, termal ve fonksiyonel özellikleri hakkında bilgi sunmaktadır. DSC sonuçları 104°C ve 173°C sıcaklık değeri etrafında iki adet endotermik pik ve yaklaşık 307°C ve 361°C sıcaklık değerinde iki adet ekzotermik pik varlığını göstermektedir. Üretilen CMC'nin akış özellikleri, Power yasası eşitliği kullanılarak farklı pH ve NaCl içeriklerinde sabit kayma altında belirlenmiştir. Viskozitedeki değişiklikler hidrokolloid derişimi ve türüne bağlı olarak gözlenmiştir [64].

Haleem vd. (2014, s. 250) tarafından yapılmış olan çalışmada, pamuk çırçır atığından CMC sentezlenmiştir. Temizlenen atık, CMC üretiminde en uygun tepkime koşullarını araştırmak amacı ile kullanılmıştır. Ekstrakte edilen selüloz NaMCA kullanılarak eterleşme tepkimesi ile CMC'ye dönüştürülmüştür. Yüksek kalitede ürün elde etmek için deneylerde farklı NaOH derişimleri (5-40 g/100 ml) denenmiştir. Karboksimetilasyon için en uygun koşul en yüksek viskozite ve yer değıştirme derecesinin (0,874) elde edildiği 20 g/100 ml NaOH kullanılması ile belirlenmiştir. Ekstrakte edilen selülozun ve CMC, FTIR spektroskopisi ve SEM kullanılarak karakterize edilmiştir. FTIR spektroskopisi analizleri ekstrakte edilen selülozun çok iyi kalitede olduğunu göstermiştir. XRD analizi ile selülozun kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olunmuştur. SEM görüntülerinde selüloz sert bir yüzeye sahipken, CMC yüzeyinin yumuşak yüzeyli bir malzeme olduğu saptanmıştır [65].

Sathiyarayanan, Gomathi ve Sudha (2015, s. 37) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, CMC, PEG ve montmorillonit kilinin 1:1:1 oranında karışırılması ile elde edilen maddenin sentezi ve karakterizasyonu araştırmıştır. Hazırlanan karışım, FTIR spektroskopisi, TGA, DSC, XRD ve SEM kullanılarak karakterize edilmiştir. Karışımın termal kararlılığı TGA ve DSC ile belirlenmiştir. XRD ve SEM sonuçları harmanlama ve çapraz bağlanma esnasında kristallenme derecesinin değıştiğini doğrulamaktadır [66].

Emülsiyonlaştırmacı olarak oleik asit ve gliserini kullanan Ghanbarzadeh ve Almasi'nin (2011, s. 45) yürüttüğü çalışmada, CMC filmler üretilmiştir. Çalışmada, farklı miktarda oleik asit ve gliserin içeren filmlerin mekanik özellikleri, su buharı geçirgenliği, nem alımı, optik ve termal özellikleri araştırmıştır. CMC filmlere oleik asit ve gliserinin eklenmesi ile filmlerin bariyer özelliklerinin önemli bir şekilde geliştiiği gözlenmiştir.

Ancak oleik asitin filmlerin mekanik özelliklerine etkisinin gliserinden daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır [67].

Su vd. (2012, s. 41) tarafından yapılan çalışmada, soya proteini ve CMC'den çeşitli kütle oranlarında çözelti dökme metoduyla filmler hazırlanmıştır. Bu filmlerin kimyasal yapıları, renkleri, geçirgenlik özellikleri, ısı tutma kapasiteleri araştırılmıştır. Yapılan deneyler ve karakterizasyonlar sonucunda CMC ve soya proteininin çapraz bağlanma derecesi arttıkça sarı renkli filmlerin geçirgenlik özelliklerinin geliştiği gözlenmiştir [68].

Pullulan, alginat ve CMC'den ayrı ayrı sulu film çözeltileri hazırlayan Tong, Xiao ve Lim (2008, s. 1008) hazırladıkları filmlerin mekanik testlerini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan mekanik testler doğrultusunda hazırladıkları pullulan, alginat ve CMC filmlerin çekme dayanımları ve kopma anındaki % uzamaları sırasıyla 67 MPa ve %11; 49 MPa ve %5,2; 45 MPa ve %5,8 olarak hesaplanmıştır. Pullulan filmlerin su buharı geçirgenliği alginat ve CMC filmler ile karşılaştırıldığında daha düşük bulunmuştur. Birbiriyle karıştırılan filmlerin suda çözünme zamanında düşüş meydana geldiği saptanmıştır [69].

Yunusov, Sarymsakov ve Rashidova (2014, s. 283) tarafından yapılan çalışmada, yer değiştirme derecesi 0,85 ve polimerizasyon derecesi 600 olan CMC çözeltisi içerisinde dağıtılan gümüş nanopartikülleri sentezlenmiştir. Araştırmada, kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerin yanı sıra gümüş nanopartikül içeren CMC çözeltilerinden hazırlanan filmlerin antibakteriyel özellikleri çalışılmıştır. NaCMC filmlerinin içerisindeki gümüş nanopartiküllerinin şekli, miktarı ve boyutu geçirimli elektron mikroskopu (TEM), atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve ultraviyole (UV) spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. NaCMC çözeltilerinin içerisindeki gümüş nitrat çözeltilerinin derişimindeki artışın gümüş nanopartiküllerinin şekillerinde ve boyutlarında artışa neden olduğu belirlenmiştir [70].

Joshi vd. (2015, s. 34) tarafından gerçekleştirilen çalışmada kağıt atıklarından geniş kullanım alanına sahip CMC sentezlemişlerdir. Araştırmacı çalışmada maksimum yer değiştirme derecesi değerini (1,07) 50°C tepkime sıcaklığı; 0,094 M NaOH; 0,108 M NaMCA ve 180 dakika tepkime süresi koşullarında elde etmişlerdir. Çalışmada, CMC'nin sulu çözeltilerinin (%1-3) reolojik özellikleri Newton tipi olmayan yapay plastik davranışı olarak belirtilmiştir. Elde edilen CMC FTIR spektroskopisi, NMR ve SEM kullanılarak karakterize edilmiştir [71].

Yeasmin ve Mondal (2015, s. 726) tarafından gerçekleştirilmiş olan çalışmada, mısır kabuğunun selüloz, hemiselüloz, lignin, yağ ve pektin gibi kimyasal bileşenlerini

belirledikten sonra ekstraksiyon işlemini gerçekleştirmiştir. Çalışmada selüloz heterojen koşullar altında, sulu etanol ortamında MCA ve NaOH kullanılarak CMC'ye dönüştürülmüştür. Karboksimetilasyon tepkimesi, NaOH derişimi, MCA derişimi, tepkime sıcaklığı, tepkime süresi ve parçacık boyutuna göre optimize edilmiştir. Yer değiştirme derecesi kimyasal yöntemler kullanılarak tepkime şartlarına göre hesaplanmıştır. Üretilen CMC, FTIR spektroskopisi ile tanımlanmış ve CMC'nin kristallliği XRD analizi ile belirlenmiştir. Gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda en yüksek yer değiştirme derecesi değeri 2,41 olarak bulunmuştur [72].

Yang ve Zhu (2007, s. 411) gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, CMC çözeltilerinin sıcaklık ve derişime bağlı viskozitelerini ölçmüştür. Bununla birlikte, gliserinin CMC çözeltilerindeki mekanik kayma ve çeşitli elektrolitlere etkisi incelenmiştir. Eğrilerden elde edilen sonuçlar Huggins, Kramer ve Arrhenius eşitliklerine yerleştirilmiştir. NaCl, hidroklorik asit (HCl) ve kalsiyum klorürün (CaCl<sub>2</sub>) CMC çözeltilisinin viskozitesini düşürdüğü belirlenmiştir [73].

Heinze ve arkadaşları (1999, s. 155) tarafından yapılmış olan çalışmada, selülozun CMC'ye dönüştürülmesinde çözücü ortamı olarak aminli bileşik ve selüloz fiber üretiminde geniş kullanım alanına sahip olan eriyik *N*-metilmorfolin-*N*-oksit (NMMNO) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal ile NaMCA ile selülozun karboksimetilasyonunda tamamen homojen bir ortam sağlanmıştır. Zincir bozulması heterojen ortamda elde edilen CMC sonuçları ile karşılaştırılabilir olmasının ardından yapısal analizler yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve <sup>1</sup>H-NMR ile gerçekleştirilmiştir. Selülozun eriyik NMMNO'da eterleşme tepkimesinin ardından elde edilen sonuçların bu malzemenin selüloz için uygun bir çözücü olduğu sonucuna varılmıştır [74].

El-Sayed ve arkadaşları (2011, s. 4069) tarafından yapılmış olan çalışmada, CMC ve PVA'nın farklı bileşimleri kullanılarak çözelti dökme metodu ile filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm filmler DSC, TGA ve dielektrik spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Çalışılan bileşim aralığında PVA ve CMC'nin birbiri ile uyumlu olduğu saptanmıştır. CMC içeriğinin artması ile PVA'nın termal kararlılığı da arttığı belirlenmiştir. Çalışmada DSC ve TGA verilerinden yararlanılarak, tüm örneklerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Buna ek olarak, UV spektrumlarından faydalanılarak absorpsiyon kenarı belirlenmiştir [75].

Hazirah, Isa ve Sarbon (2016, s. 56) tarafından yapılan çalışmada jelatin, CMC ve ksantan gamını içeren kompozit yenilebilir filmler hazırlanmıştır. Çalışmada, jelatin-

CMC filmlere farklı derişimlerdeki (%0, 5, 10, 15, 20 ve 25, w/w katı) ksantan gamının eklenmesinin etkileri çözelti dökme metodu ile hazırlanan jelatin-CMC-ksantan gam filmler için incelenmiştir. Filmlerin mekanik ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Ksantan gamı ilave edilen jelatin-CMC filmlerin su buharı geçirgenliği, nem içeriği ve kalınlığı arttığı gözlenmiştir. Ayrıca çalışmada filmler XRD, TGA, UV ve FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuç olarak, %5 derişime sahip ksantan gamı eklenen jelatin-CMC filmi diğer filmler ile karşılaştırıldığında gelişmiş mekanik ve fiziksel özellikler sergilemiştir [76].

Veeramachineni vd. (2016, s. 171), sago atığından ham madde olarak selüloz elde ettikten sonra asit hidrolizi, alkali ekstraksiyon, klorlama ve ağartma gibi kimyasal işlemler vasıtasıyla tıbbi kalitede karboksimetil sago selülozu üretmişlerdir. Selüloz, TGA, FTIR spektroskopisi, XRD, DSC ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Ekstrakte edilen selülozun bileşimi belirlendikten sonra, karboksimetilasyon tepkimeleri ile 0,6 yer değiştirme derecesine sahip CMC üretilmiştir. XRD sonuçları, karboksimetilasyonun ardından sago selülozunun kristallenme derecesinin düştüğünü; FTIR spektroskopisi ve NMR sonuçları, selülozun OH gruplarının karboksimetilasyon ile CMC üretilirken eterleştğini göstermektedir [77].

Saputra, Qadhayna ve Pitaloka (2014, s. 37) etanol-izobütıl alkol çözücü ortamında su sümbülünden CMC sentezlemişlerdir. Gerçekleştirilen çalışmada sentez, su sümbülünden  $\alpha$ -selülozun ayrılması, MCA ile selülozun alkalizasyon tepkimesi ve istenmeyen bileşimlerin uzaklaştırılması amacıyla saflaştırma işlemi olmak üzere dört ana süreci içermektedir. Bu çalışmada, alkalizasyon esnasında eklenen NaOH derişimi ve izobütıl alkol:etanol oranı değişken olarak kullanılmıştır. Karakterizasyon işlemleri FTIR spektroskopisi ve yer değiştirme derecesinin belirlenmesi ile gerçekleştirilmiştir. CMC'nin üretilmesi,  $1400\text{ cm}^{-1}$  ve  $1600\text{ cm}^{-1}$  spektrum aralığındaki eter ve COO-fonksiyonel gruplarının varlığı ile doğrulanmıştır. Çalışmada en yüksek yer değiştirme derecesi (1,76) en yüksek saflığa (%93,24) sahip CMC elde edilmiştir [78].

Musfiroh, Hasanah ve Budiman (2013, s. 1096), %64,51 selüloz oranına sahip su sümbülünden farmasötik ara madde olarak kullanılmak üzere CMC sentezlemişlerdir. Elde edilen CMC'nin karakterizasyonu FTIR spektroskopisi, SEM ve enerji dağınımlı X ışınları spektroskopisi (EDS) ile gerçekleştirilmiştir [79].

Fakrul Alam, Mondal ve Ibrahim (2013, s. 1207), tekstil sektöründe kullanılan selülozik atıklardan sulu etanol ve NaOH ile NaMCA kullanarak CMC sentezlemişlerdir. Çalışmada düşük maliyetli selülozun çeşitli yer değiştirme derecesine sahip karboksimetilasyon türevleri elde edilmiştir. Deneylerin ardından, elde edilen malzemelerin yer değiştirme derecesi 0,91-2,84 aralığında; CMC içeriği %72,6-85 aralığında ve molekül ağırlığı 153,886-252,231 g/mol aralığında saptanmıştır [80].

Satti (2015, s. 19) yapmış olduğu doktora tez çalışmasında, çam odununun talaşından CMC sentezlemiştir. Çalışmada ekstrakte edilen selüloz, sulu NaOH ortamında NaMCA kullanılarak CMC'ye dönüştürülmüştür. Çalışmada en yüksek yer değiştirme derecesi olarak 0,963 değeri hesaplanmıştır. Üretilen CMC, XRD ve FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir [81].

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Materyal

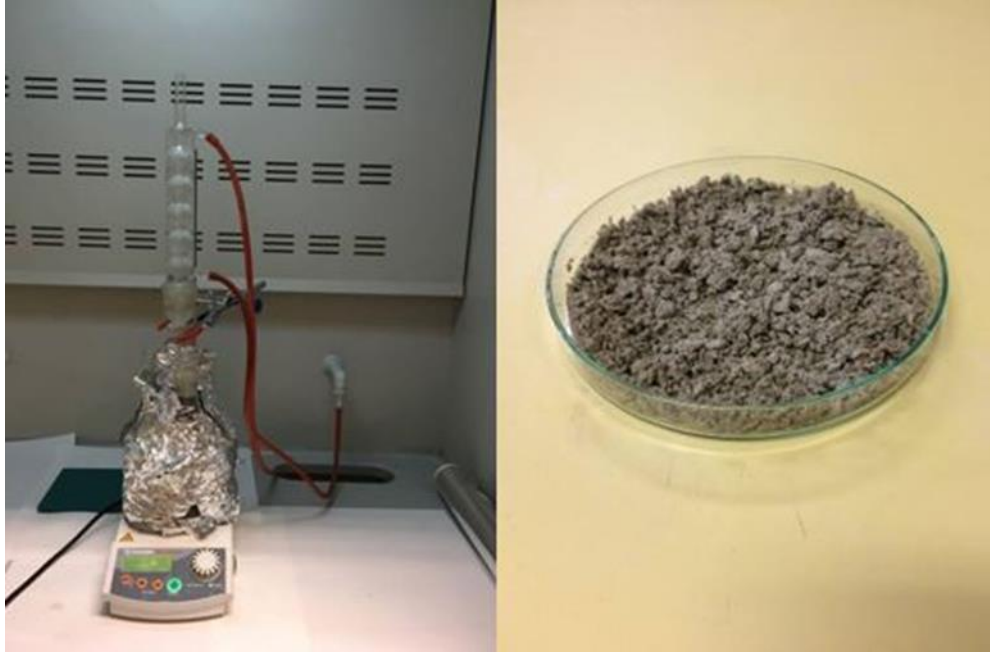
Deneyleerde kullanılan ayçiçeği sapları, Eskişehir'den toplanmıştır. Gliserin Fischer Scientific firmasından; kullanılan diğer tüm kimyasallar ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. CMC'nin hazırlanmasında ve sentezlenmesinde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

#### 4.1.1. Ayçiçeği sapından selüloz ekstraksiyonu

Deneyleerde kullanılan ayçiçeği sapı temizlenmiş ve 2 gün boyunca 60°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan ayçiçeği sapları küçük parçalara bölünmüştür. Daha sonra saplar, öğütücü (Fritsch, Pulverisette 16, Almanya) yardımıyla toz haline getirilmiştir. Ardından ayçiçeği saplarının tozları deneyleerde kullanılmak üzere 60 mesh (0,25 mm) elekten (Fritsch, Analysette 3, Almanya) geçirilmiştir. Toz haline getirilen ayçiçeği saplarının tozu 2 gün boyunca 50°C sıcaklıkta etüv içerisinde kurutulduktan sonra deney aşamasına geçilmiştir.

Ayçiçeği sapından selüloz ekstrakte etmek için Singh ve Singh'in çalışmasının üzerinde birtakım değişiklikler yapılarak izlemiş olduğu yöntem takip edilmiştir [26]: 30 g ayçiçeği sapı, 1:20 (ağırlık/hacim) oranında %8 NaOH ile birlikte 4 boyunlu balona alınmıştır. Karışım, 100°C sıcaklıkta 3,5 saat boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak kaynatılmıştır. Tepkime sonlandırıldıktan sonra balonun soğuması beklenmiştir. Ardından balon içerisindeki siyah bulamaç filtre edilmiştir. Filtre edilen bulamaç 1 litre saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan selüloz tozları 2 saat boyunca 40°C sıcaklıkta beyazlatılmıştır. Beyazlatılan tozlar koku gelmeyinceye dek saf su ile yıkanmıştır. Son selüloz ürünü 60°C sıcaklıktaki etüvde gece boyunca kurutulmuştur.

Ayçiçeği sapından selüloz ekstraksiyon deney düzeneği (a) ve deneyleer sonucu ayçiçeği sapından ekstrakte edilen selüloza (b) ait örnek Görsel 4.1'de gösterilmektedir.



**Görsel 4.1.** *Ayçiçeği Sapından Selüloz Ekstrakte Deney Düzeneği (a) ve Deneyler Sonucu Ayçiçeği Sapından Ekstrakte Edilen Selüloz (b)*

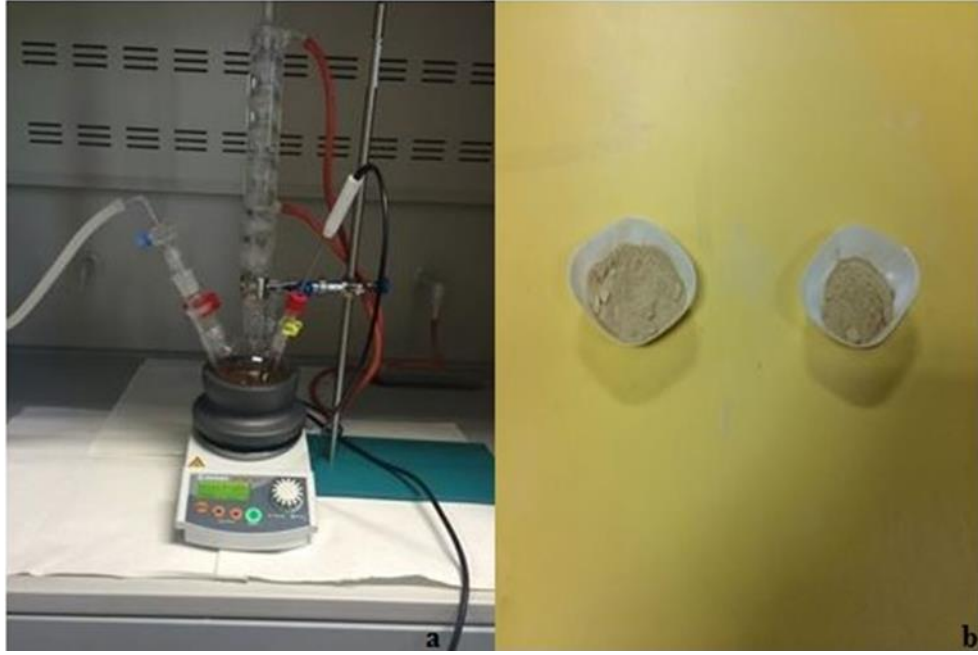
#### 4.1.2. Ayçiçeği sapının selülozundan CMC sentezi

Tartımın ardından selüloz, izopropil alkol ile birlikte 4 boyunlu balona konulmuştur. Tepkimenin ortam şartlarından etkilenmemesi amacıyla sentez deneyi  $N_2$  gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Balonun içerisindeki havanın vakumlanması ardından, 60 ml %20 NaOH çözeltisi oda sıcaklığındaki karışıma damla damla eklenmiştir. Karıştırma işlemi 800 dev/dk karıştırma hızında bir saat devam etmiştir. Ardından, sisteme başlatıcı madde olarak bir miktar izopropil alkol ve su içerisinde çözüldürülmüş NaMCA damla damla ilave edilmiştir.

Tepkimenin sıcaklığı  $45-55^{\circ}C$  sıcaklık aralığına yükseltilmiş ve karışım 3 saat boyunca 800 dev/dk karıştırma hızında karıştırılmıştır. Tepkimenin sonlandırılmasının ardından karışım süzülmüştür. Daha sonra hacimce %70 etanol çözeltisi ile bulamaç haline getirildikten sonra bu çözelti içerisinde 40 dakika bekletilmiştir. Karışımın saf asetik asit ile nötralize edilmesinin ardından son ürün 3 kez hacimce %70, bir kez de saf etanol ile yıkanarak  $60^{\circ}C$  sıcaklıktaki etüvde gece boyunca kurutulmuştur.

Ayçiçeği sapından selüloz ekstrakte edilmesinin ardından selülozun CMC'ye dönüştürülmesinde kullanılan deney düzeneği (a) ve deneyler sonucu sentezlenen CMC'ye (b) ait örnek Görsel 4.2'de gösterilmektedir.





**Görsel 4.2.** *Selülozun CMC'ye Dönüştürülmesinde Kullanılan Deney Düzenegi (a) ve Deneyler Sonucu Sentezlenen CMC (b)*

Sentezlenen polimerlerin tepkime koşulları Tablo 4.1'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.1.** *Sentezlenen Polimerlerin Tepkime Koşulları*

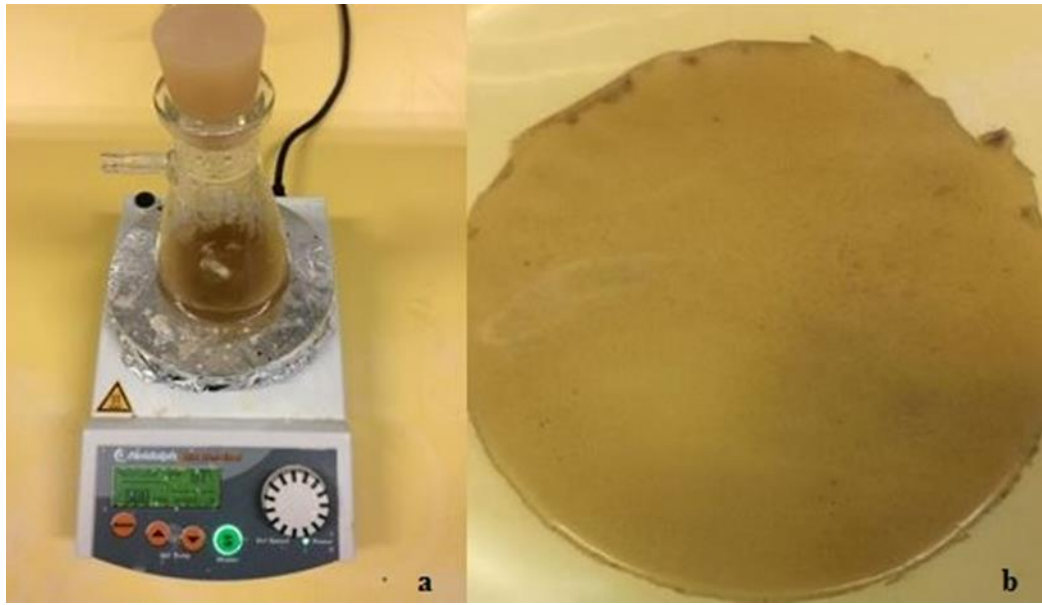
<b>Tepkime Parametreleri</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Sulu NaOH derişimi (ağırlık/hacim %)	20	20	20	20	20	20
Selüloz:NaMCA (g/g)	1:0,5	1:0,6	1:0,7	1:0,8	1:0,9	1:1
Tepkime sıcaklığı (°C)	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55
Tepkime süresi (dakika)	180	180	180	180	180	180
İzopropil alkol-su (ml)	450	450	450	450	450	450
Selülozun gram başına düşen çözücü oranı (ml)	28	28	28	28	28	28
Başlatıcıya eklenen su ve izopropil alkol miktarı (ml)	20	20	20	20	20	20

#### 4.1.3. Filmlerin hazırlanması

Film oluşturuvcu çözeltiler ve filmler literatürde izlenen [82] yöntemde yapılan birtakım değişiklikler ile hazırlanmıştır. Sentezlenen her polimerden 1'er gram tartılmış ve polimerler 250 ml hacme sahip nuche erlenine konulmuştur. Polimerlerin üzerine 75 ml saf su ilave edikten sonra film çözeltileri manyetik karıştırıcıya alınmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 85°C sıcaklığa yükseltılarak çözeltiler 30 dakika boyunca 500 dev/dk hızında karıştırılmıştır. Çözeltilerin üzerine sırasıyla gliserin, gliserin/PEG ve gliserin/PEG/CA (ağırlık/ağırlık, CMC kütesinin yarısı kadar) eklenmiştir. Çözeltilerin 10 dakika daha karıştırılmasının ardından, çözeltiler 40°C sıcaklığa soğutulmuştur. Çözeltiler içerisinde bulunan hava kabarcıklarının uzaklaşması amacıyla 3 kez vakum

yapılmış, daha sonra baloncukların tamamen kaybolmasını sağlamak amacıyla çözeltiler 20 dakika boyunca 100 rpm/dk dönme hızında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sona erdikten sonra film çözeltileri petri kaplarına dökülerek 45°C sıcaklıktaki etüve konulmuştur. Her bir polimerden üçer adet farklı katkı maddesi ilave edilmiş film örnekleri hazırlanmıştır.

Sentezlenen polimerlerden hazırlanan film çözeltilerine (a) ve üretilen filmlere (b) ait örnek Görsel 4.3'te gösterilmektedir.



**Görsel 4.3.** Sentezlenen Polimerlerden Hazırlanan Film Çözeltilerine (a) ve Üretilen Filmlere (b) Ait Örnek

Polimerlerin özellikleri ve ayrı ayrı katkı maddeleri ile hazırlanan film çözeltilerinin içerikleri Tablo 4.2'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.2.** Farklı Yer Değiştirme Derecesi Değerine Sahip Polimerler ile Hazırlanmış Film Çözeltilerinin İçerikleri

Selüloz:NaMCA Oranı	1:0,5			1:0,6			1:0,7			1:0,8			1:0,9			1:1			
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
CMC	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Saf su	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Gliserin	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PEG	x	✓	✓	x	✓	✓	x	✓	✓	x	✓	✓	x	✓	✓	x	✓	✓	✓
CA	x	x	✓	x	x	✓	x	x	✓	x	x	✓	x	x	✓	x	x	✓	✓

## 4.2. Selüloz, Karboksimetil Selüloz ve Karboksimetil Selüloz Filmlerin Karakterizasyonu

### 4.2.1. Selüloz ve karboksimetil selülozun yüzde verimi

Ayçiçeği sapından ekstrakte edilen selülozun ve sentezlenen CMC'nin verimi malzemelerin kuru kütleleri temel alınarak hesaplanmıştır. Yüzde olarak hesaplanan selülozun verimi Eşitlik 4.1'de gösterilmektedir. Her bir deneyde sentezlenen CMC örneklerine ait verim hesaplaması ise kurutulan CMC örneklerinin ağırlığının kurutulan selülozun ve tepkimeye katılan NaMCA ağırlığının toplama bölünmesi ile elde edilmiştir (Eşitlik 4.2).

$$\text{Selüloz Verimi (\%)} = \frac{\text{ekstrakte edilelen selülozun kütlesi (g)}}{\text{kullanılan ayçiçeği sapının kütlesi (g)}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{CMC Verimi (\%)} = \frac{\text{kurutulan CMC kütlesi (g)}}{\text{selüloz ve NAMCA'nın başlangıçtaki kütlesi (g)}} \times 100 \quad (4.2)$$

### 4.2.2. Yer değiştirme derecesinin belirlenmesi

Sentezlenen polimerlerin yer değiştirme dereceleri ASTM D1439-15 metoduna göre belirlenmiştir. Yaklaşık 1 g CMC tartılmış, üzerine 75 ml hacimce %95 etanol ve 5 ml 2 M nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) eklenerek, karışım oda sıcaklığında 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Böylelikle polimer asit formuna dönüştürülmüştür. Polimerin asit formu 5 dakika manyetik karıştırıcıda ısıtıldıktan sonra 20 dakika boyunca çalkalamalı su banyosunda 100 dev/dk karıştırma hızında çalkalanmıştır. Çalkalama işleminin ardından katı ve sıvı faz olmak üzere elde edilen ürün 2 kısma ayrılmıştır. Sıvı faz atılmış, katı faz ise 100 ml hacimce %95 etanol ve ardından 60°C sıcaklıktaki hacimce %80 etanol ile yıkanmıştır. Son olarak çökelti, 105°C sıcaklıktaki etüvde 3 saat boyunca kurutulmuştur.

Yaklaşık 0,5 gram CMC tartılarak 250 ml hacme sahip erlene alınmış ve üzerine 100 ml saf su eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra erlene önceden ayarlanmış 25 ml 0,5 M NaOH eklenmiştir. Karışım, 20 dakika boyunca 100°C sıcaklıkta kaynatılmıştır. Soğuması beklenen karışım son olarak 0,3 M HCl ile titre edilmiştir. Titrasyonda fenolftalein koyu pembe rengin renksiz olmasını gözlemlemek amacıyla karışıma eklenmiştir. Titrasyon işlemi 2 kez tekrarlanarak işlemlerde ortalama HCl hacmi kullanılmıştır.

Sentezlenen polimerlerin yer değiştirme dereceleri aşağıda belirtilen eşitlik (4.3) ve (4.3) ile hesaplanmaktadır.

$$A = \frac{BC - DE}{F} \quad (4.3)$$

Burada; A alkalinin eşdeğer ağırlığı, B NaOH çözeltilisinin miktarı (ml), C eklenen NaOH çözeltilisinin molaritesi (mol/l), D harcanan HCl çözeltilisinin miktarı (ml), E HCl çözeltilisinin molaritesi (mol/l), F örneğin ağırlığı (g) olarak ifade edilmektedir.

$$\text{Yer Değiştirme Derecesi} = \frac{0,162 \times A}{1 - (0,058 \times A)} \quad (4.4)$$

Eşitlikte verilen; 162 AGU moleköl ağırlığı, 58 ise yer değiştiren her bir karboksimetil grubu için AGU'daki net artış olarak ifade edilmektedir.

#### **4.2.3. FTIR spektroskopisi**

FTIR spektrumları (Perkin Elmer, Frontier, ABD) FTIR spektrometre cihazında kaydedilmiştir. Selölöz, CMC ve film örneklere 24 saat 80°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Susuz potasyum bromür (KBr) ile öğütölerek karıştırılan selölöz ve CMC örneklere FTIR spektrumları pellet basılarak; film örneklere ise ATR-FTIR tekniği kullanılarak alınmıştır. Analizler 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında geręekleřtirilmiřtir.

#### **4.2.4. Termogravimetrik analiz**

Selölöz, sentezlenen polimerler ve film örneklere termogravimetrik analizi N<sub>2</sub> gazı atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızıyla, Anadolu Üniversitesi Havacılık Mükemmeliyet Merkezi'nde (TA Instruments, Q600, Kanada) termogravimetrik analiz cihazında geręekleřtirilmiřtir.

#### **4.2.5. Mekanik testler**

Hazırlanan filmlere mekanik testleri ASTM D882-10 metodu takip edilerek (Instron, 5944, ABD) masaüstü test sistemi ile geręekleřtirilmiřtir. Geręekleřtirilen mekanik testler ile farklı katkı maddeleri içeren her bir film örneğine ait çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri hesaplanmıştır. Her film örneği için 4 tekrar test yapılmıştır. Filmlere kalınlıkları el ile ayarlanır mikrometre yardımıyla ölçölümüştür.

Filmlere ait çekme dayanımı ve kopma anındaki uzamalar değerleri aşağıdaki eşitliklerden faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Çekme Dayanımı (MPa)} = \frac{P}{b \times d} \quad (4.5)$$

Eşitlikte verilen; P yüklenen maksimum kuvvet (N), b örneğin genişliği (mm), d Film kalınlığı (mm) olarak ifade edilmektedir.

$$\text{Kopma Anındaki Uzama (\%)} = \frac{l_{\max}}{l_0} \quad (4.6)$$

Eşitlikte verilen;  $l_{\max}$  kopma anında filmin uzadığı boy (mm),  $l_0$  her bir örneğin başlangıçta kavrama alanları arasında kalan mesafe (mm) olarak ifade edilmektedir.

#### 4.2.6. Suda çözünürlük

Hazırlanan her bir film petri kaplarına konulduktan sonra 100°C sıcaklıktaki etüvde yaklaşık 1 gün boyunca kurutulmuştur. Ardından etüvden alınan filmler hassas terazide tartılmıştır. Tartılan filmler, 6 saat boyunca 25°C sıcaklığa sahip 100 ml saf su içerisinde bekletilmiştir. Petri kaplarına alınan filmler 100°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Filmlerin suda çözünürlüğü aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Suda çözünürlük (\%)} = \frac{\text{Başlangıçtaki kuru kütle} - \text{Son kuru kütle}}{\text{Başlangıçtaki kuru kütle}} \times 100 \quad (4.7)$$

#### 4.2.7. Biyobozunurluk testleri

Hazırlanan filmler arasından gliserin katkılı en yüksek çekme dayanıma sahip ağırlıkça selüloz:NaMCA oranı 1:0,8; gliserin ve PEG 1:0,9; gliserin, PEG ve CA katkılı 1:1 olan filmler için biyobozunurluk testleri toprak içerisine gömme yoluyla [83] gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan örnekler, 7,5 cm x 3,5 cm boyutlarında kesilmiş ve tartılmıştır. Kesilen film örnekleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nden toplanan 1 kg toprak içerisine gömülmüştür. Örnekler, %70 nem kontrolü olan 28°C sıcaklığa sahip (Jeio Tech, TH-PE-065, Kore) sıcaklık ve nem kabini içerisinde muhafaza edilmiştir. Filmler 5 günde bir topraktan alınarak temizleme ve kurutma işleminin ardından tartılmıştır. Her bir film örneğine ait biyobozunurluk değerleri aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Biyobozunurluk (\%)} = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \times 100 \quad (4.8)$$

Eşitlikte verilen;  $G_1$  gerçekleştirilen testten önce tartılan filmlerin ağırlığı (g),  $G_2$  gerçekleştirilen testin ardından tartılan filmlerin ağırlığını (g) ifade etmektedir.

#### 4.2.8. Kaplama örneklerinin hazırlanması

Kaplama örneklerinin hazırlanması Jafarizadeh Malmiri ve arkadaşlarının izlemiş olduğu yöntem [84] takip edilerek ve kaplama çözeltisinin içerisine yalnızca gliserin ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Kaplama meyvesi olarak seçilen çilekler temizlenmiş ve ardından kontrol grubu ve kaplama grubu olmak üzere 2 gruba ayrılmıştır. Sentezlenen polimerler arasında suda çözünürlüğü yaklaşık %100 olan ve selüloz:NaMCA oranı ağırlıkça 1:0,5 olan CMC polimeri meyvelerin kaplanması amacıyla kullanılmıştır. Gerçekleştirilen işlemler kapsamında, 1 g CMC polimeri 100 ml saf su içerisinde 85°C sıcaklıkta çözündürülmüş ve ardından çözeltiliye plastikleştirici olarak 0,5 ml gliserin (CMC kütlesinin yarısı kadar) eklenmiştir. Son olarak, çözelti homojenizatör (Bandelin Sonopuls, UW 3200, Almanya) kullanılarak emülsiyon haline getirilmiştir. Çilekler yaklaşık 2 dakika boyunca kaplama çözeltisine batırılmış ve süzülmüştür. Aynı işlemler kontrol grubu için saf su içerisinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çilekler, yüzeyde yenilebilir bir katman oluşturmak amacıyla 28°C sıcaklığa ve %50 nem değerine ayarlanan bir nem kabini (Tech, TH-PE-065, Kore) içerisinde 2 saat boyunca kurutulmuştur. Ardından kontrol numuneleri ile birlikte 28°C sıcaklığa sahip etüv içerisinde saklanmıştır.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. İlk olarak ayçiçeği sapından ekstrakte edilen selülozun ve selülozdan sentezlenen CMC'nin verimleri hesaplanmıştır. Ardından, çeşitli NaMCA oranlarında sentezlenen polimerlerin yer değiştirme dereceleri belirlenmiştir. Ayrıca selüloz:NaMCA oranının yer değiştirme derecesine etkisi araştırılmıştır. Ekstrakte edilen selülozun, sentezlenen polimerlerin ve hazırlanan filmlerin yapısal analizi FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Selülozun, polimerlerin ve filmlerin ısı davranışları TGA ile belirlenmiştir.

Hazırlanan filmlerin mekanik testleri çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama miktarı hesaplanarak grafikler halinde gösterilmiştir. Bununla birlikte, filmlere eklenen katkı maddelerinin suda çözünürlüğe etkisi üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar kapsamında farklı katkı maddesi içeren en iyi çekme dayanıma sahip 3 filmin topraktaki biyobozunurluk testleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak kaplama çözeltileri hazırlanarak kaplamaların çilekler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Tüm sonuçlar tablolar ve şekiller halinde verilmiştir.

### 5.1. Selüloz ve Karboksimetil Selülozun Tepkime Verimi

Ayçiçeği sapından ekstrakte edilen selülozun ve CMC'nin verimi kuru kütleler temel alınarak belirlenmiştir. Verimler Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. CMC'nin verimi hesaplanırken 14 gram net kuru selüloz ağırlığı kullanılmıştır.

Tablo 5.1'de farklı zamanlarda aynı koşullar altında ayçiçeği sapı tozundan ekstrakte edilen selülozun verimleri verilmiştir.

**Tablo 5.1.** *Selüloz Verimi*

Örnek Selüloz:NaMCA Oranı	Öğütülen Ayçiçeği Sapı (g)	Ekstrakte Edilen Selüloz (g)	Verim (%)
1:0,5	30	16,32	54,4
1:0,6	30	14,45	48,17
1:0,7	30	15,2	50,66
1:0,8	30	15,83	52,76
1:0,9	30	14,85	49,5
1:1	30	14,5	48,33

Yapılan hesaplamalar sonucunda ayçiçeği sapından selüloz ekstraksiyonu tepkimelerinin verimi %48,17-54,4 aralığında değişmektedir. Literatürde yer alan bazı çalışmalar ile karşılaştırıldığında; şeker pancarı küspesinden ekstrakte edilen selülozun

tepkime verimi %36,98-39,2 [17]; papaya kabuğundan ekstrakte edilen selülozun tepkime verimi %19,14 [47]; mimoza kabuğundan ekstrakte edilen selülozun tepkime verimi yaklaşık %25 [48]; sagu posasından ekstrakte edilen selülozun tepkime verimi %5,38-10,17 [77]; başka bir araştırmacı tarafından gerçekleştirilen ve yine şeker pancarı küspesinden ekstrakte edilen selülozun tepkime verimi %43-45,9 [85] olarak bulunmuştur. Yapılan deneyler kapsamında hesaplanan en yüksek selüloz verimi ağırlıkça 1:0,5 selüloz:NaMCA oranında sentezlenen CMC için ekstrakte edilen tepkimenin verimidir. Tepkime veriminin ortam sıcaklığı, tepkime süresi ve süzme koşulları gibi parametreler ile değişkenlik gösterdiği düşünülmektedir.

Tablo 5.2’de çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC polimerlerine ait verimler verilmiştir.

**Tablo 5.2. CMC Verimi**

Örnek selüloz:NaMCA	Kurutulan CMC kütlesi (g)	Selüloz ve NaMCA’nın başlangıçtaki kütlesi (g)	Verim (%)
1:0,5	13,2	21	62,86
1:0,6	13,27	22,4	59,24
1:0,7	13,69	23,8	57,52
1:0,8	13,42	25,2	53,25
1:0,9	14,95	26,6	56,20
1:1	16,51	28	58,96

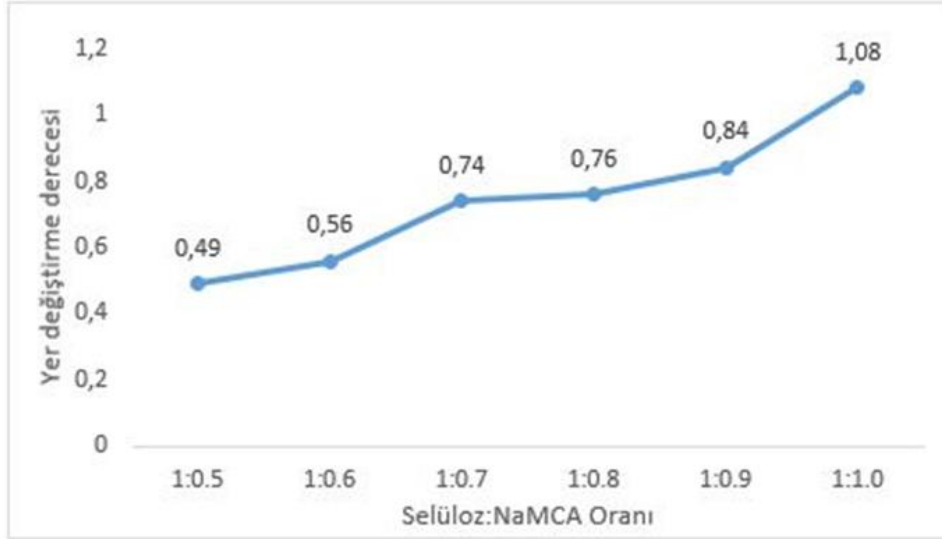
Ayçiçeği sapı tozundan ekstrakte edilen selülozdan kütlece çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında CMC sentezlenmiş olup yapılan hesaplamalar sonucunda CMC’nin tepkime verimi %53,25-62,86 aralığında değişmektedir. Literatürde tepkime parametreleri değiştirilerek gerçekleştirilen bazı çalışmalar ile karşılaştırıldığında; kaju ağacı selülozundan sentezlenen CMC’nin tepkime verimi yaklaşık %31-70 aralığında [62]; pamuk bazlı doğal malzemelerin selülozundan sentezlenen CMC’nin tepkime verimi %65-90 [86] olarak bulunmuştur. Yapılan deneyler kapsamında tepkimeye katılan NaMCA maddesi ile tepkime verimi de değişmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde alkali koşullar altında tepkimeye eklenen NaMCA maddesi, selüloz molekülü ile tepkimeye girmektedir. Karboksimetil gruplarının selüloz molekülünün yapısında bulunan OH grupları ile yer değiştirmesi durumu söz konusudur.

## 5.2. Yer Değiştirme Derecesinin Sodyum Mono Klor Asetat Miktarına Etkisi

Gerçekleştirilen deneyler kapsamında çeşitli selüloz:NaMCA oranına göre yer değiştirme derecesi 0,49-1,08 aralığında olan 6 adet polimer sentezlenmiştir.



Çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen polimerlere bağlı olarak yer değiştirme derecesinin değişimi Şekil 5.1’de gösterilmektedir.



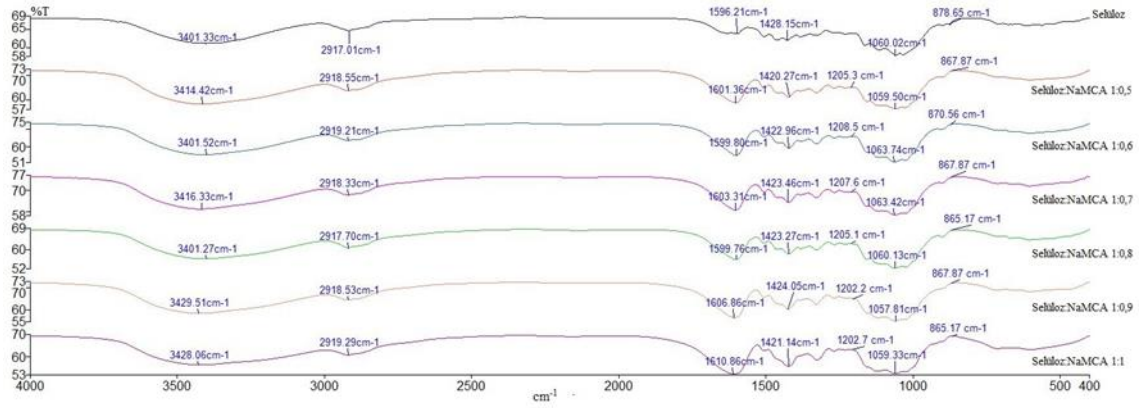
**Şekil 5.1.** Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen Polimerler için Yer Değiştirme Derecesinin Değişimi

Literatürde %NaOH miktarı, selüloz:NaMCA oranı gibi tepkime parametreleri değiştirilerek titrasyon yöntemi ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda yer değiştirme derecesi çeşitli çözücü alkol ortamında gerçekleştirilen deneyler sonucu 0,5-2,2 [24]; çeşitli MCA miktarı ile gerçekleştirilen deneyler sonucu 0,59-1,29 [25]; çözücü cinsi, su:izopropil alkol oranı, NaMCA miktarı, tepkime süresi ve sıcaklığı, %NaOH miktarı değiştirilerek gerçekleştirilen deneyler sonucunda 0,33-0,82 [52]; 0,24-0,73 [87] ve 0,15-0,7 [88] aralığında hesaplanmıştır. Literatürde NaMCA miktarı ile yer değiştirme derecesinin arttığı, %NaOH ve tepkime süresi ile yer değiştirme derecesinin öncelikle artıp daha sonra azaldığı, su:izopropil alkol oranı arttıkça yer değiştirme derecesinin azaldığı gözlenmiştir [25, 52, 87, 88].

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda çeşitli selüloz:NaMCA oranında elde edilen polimerlerin ASTM D1439-15 metoduna göre titrasyonu ile gerçekleştirilen karakterizasyonda literatüre benzer olarak selüloz:NaMCA oranına bağlı yer değiştirme derecesinin arttığı gözlenmiştir. Selüloz molekülünün kristal yapısının CMC polimerine modifikasyonu sonucunda yapı amorf hale gelmektedir. Bu durum NaMCA maddesinin karbon atomları ile etkileşiminden dolayı suda çözünürlüğü etkilemektedir.

### 5.3. Selüloz, Karboksimetil Selüloz ve Filmlerin FTIR Spektroskopi Sonuçları

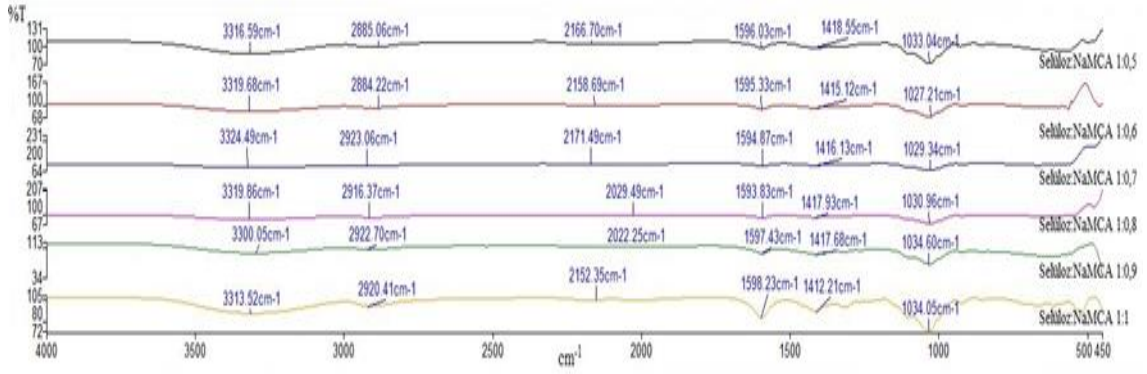
Ayçiçeği sapından ekstrakte edilen selüloz ve çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC'nin FTIR spektrumları Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.2. Ayçiçeği Sapından Ekstrakte Edilen Selüloz ve Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC'nin FTIR Spektrumları

Şekil 5.2. incelendiğinde, 3429-3401  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler ayçiçeği sapından ekstrakte edilen selüloz ve selülozdan ağırlıkça çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC için O-H gerilim titreşim bantlarını göstermektedir [89]. 2919-2917  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler yapıda bulunan  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının C-H gerilim bantlarını simgelemektedir [59, 90]. 1596  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenen pik selülozun yapısında bulunan C=C gerilmesini, 1610-1599  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pik CMC'nin yapısında bulunan COO- asimetric gerilmesini ifade etmektedir. 1428-1420  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pik  $\text{CH}_2$  bükülmesini temsil etmektedir [72]. 1208-1202  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pik CMC'nin yapısında yer alan C-O eğilmesini, ekstrakte edilen selüloz ve sentezlenen CMC polimerlerine ait 1057-1063 dalga sayısı aralığında gözlenen pik C-O-C asimetric gerilmesini [90], 878-865  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenen pik ise malzemelerin yapısında bulunan  $\beta$ -glükozidik bağlarının C-H bozunumunu simgelemektedir [91].

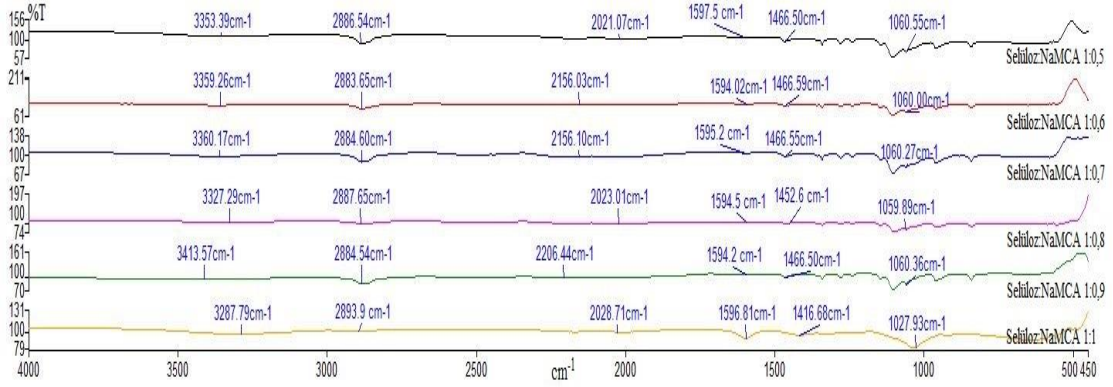
Çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin katkılı filmlerin FTIR spektrumları Şekil 5.3'te gösterilmektedir.



**Şekil 5.3.** Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin Katkılı Filmlerin FTIR Spektrumları

Şekil 5.3. incelendiğinde,  $3324\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin katkılı filmlerin yapısında bulunan O-H gerilim titreşim bantlarını ifade etmektedir [89].  $2884\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında bulunan pikler yapıda bulunan  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının C-H gerilim bantlarını göstermektedir [59, 90].  $2171\text{-}2022\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında oluşan pikler gliserinin yapısında bulunan C-H titreşimini [92] ve  $1598\text{-}1593\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler  $\text{COO}^-$  asimetrik gerilmesini simgelemektedir.  $1418\text{-}1412$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler CMC'nin yapısında yer alan  $\text{COO}^-$  simetrik gerilmesini ve  $\text{CH}_2$  bükülmesini [72],  $1034\text{-}1027\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler ise C-O-C asimetrik gerilmeyi [17] simgelemektedir.

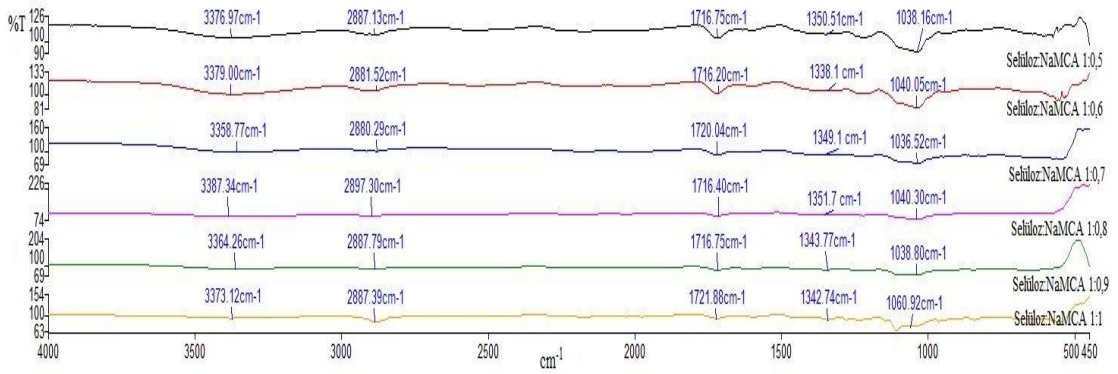
Şekil 5.4'te çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin ve PEG katkılı filmlerin FTIR spektrumları gösterilmektedir.



**Şekil 5.4.** Çeşitli Selulöz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin ve PEG Katkılı Filmlerin FTIR Spektrumları

Şekil 5.4. incelendiğinde,  $3413-3287 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin ve PEG katkı filmlerin yapısında bulunan O-H gerilim titreşim bantlarını simgelemektedir [89].  $2894-2883 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler yapıda bulunan  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının C-H gerilim bantlarını ve PEG'in yapısında bulunan C-H bandının absorpsiyon özelliğini simgelemektedir [59, 93].  $2206-2021 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında oluşan pikler gliserinin yapısında bulunan C-H titreşimini [91] ve  $1597-1594 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler  $\text{COO}^-$  asimetrik gerilmesini ifade etmektedir.  $1466-1416 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler CMC'nin yapısında yer alan  $\text{COO}^-$  simetrik gerilmesini ve  $\text{CH}_2$  bükülmesini [72],  $1060-1027 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler ise C-O-C asimetrik gerilmeyi [17], PEG'in yapısında bulunan C-C-H gruplarının varlığını [93] ve yapıda gliserin ile oluşturulan O-H bağı [94] ifade etmektedir.

Şekil 5.4'te çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkı filmlerin FTIR spektrumları gösterilmektedir.

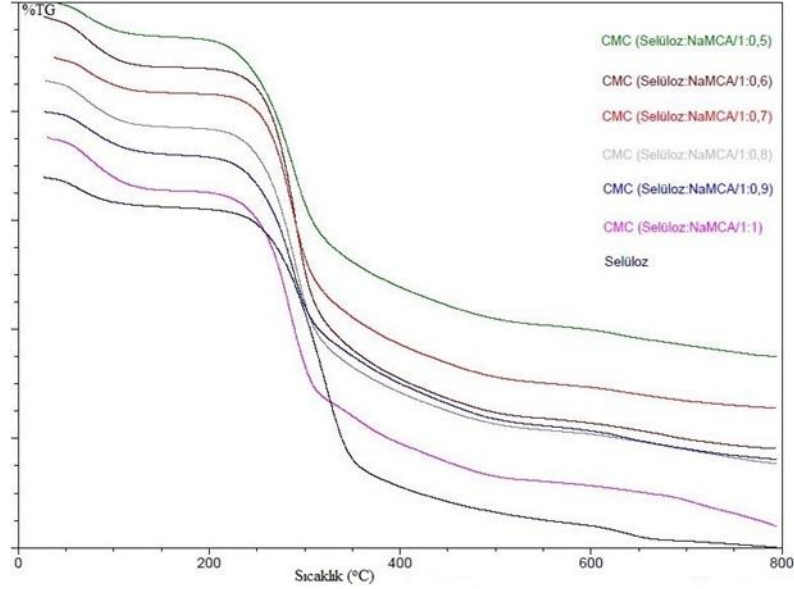


**Şekil 5.5.** Çeşitli Seluloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Filmlerin FTIR Spektrumları

Şekil 5.5. incelendiğinde,  $3387\text{-}3358\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler çeşitli seluloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkı filmlerin yapısında bulunan O-H gerilim titreşim bantlarını göstermektedir [89].  $2897\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler yapıda bulunan  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının C-H gerilim bantlarını ve PEG'in yapısında bulunan C-H bandının absorpsiyon özelliğini simgelemektedir [59, 93].  $1721\text{-}1716\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler gliserin ve sitrik asitin yapıda oluşturduğu  $\text{COO}^-$  grubu gerilmesini ve absorpsiyon bandını [95] ifade etmektedir.  $1351\text{-}1338\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler CMC'nin yapısında yer alan  $\text{COO}^-$  simetrik gerilmesini ve  $\text{CH}_2$  bükülmesini [72],  $1060\text{-}1036\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler ise C-O-C asimetrik gerilmeyi [17] ve PEG'in yapısında bulunan C-C-H gruplarının varlığını [94] simgelemektedir.

#### 5.4. Selüloz, Karboksimetil Selüloz ve Filmlerin Termogravimetrik Analiz Sonuçları

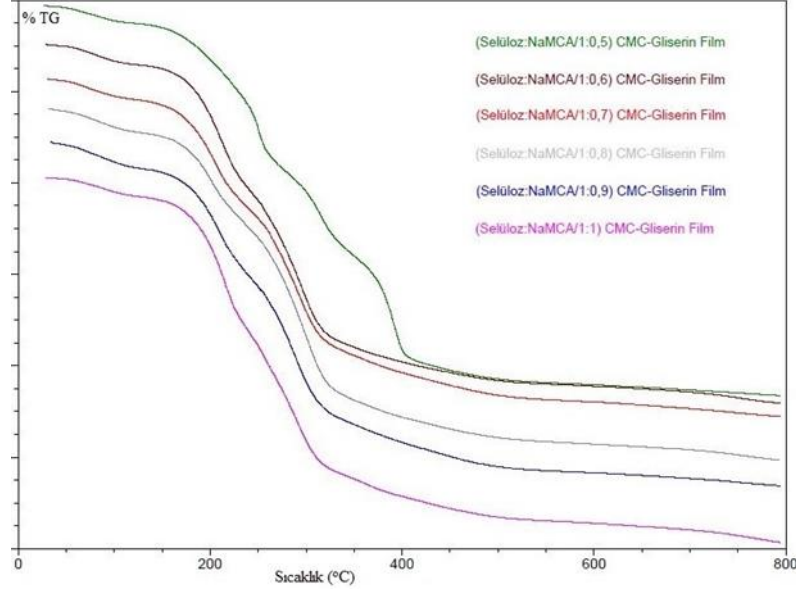
Şekil 5.6’da ayçiçeği sapından ekstrakte edilen selüloz ve çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC’nin TGA sonucu görülmektedir.



Şekil 5.6. Ayçiçeği Sapından Ekstrakte Edilen Selüloz ve Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC’nin TGA Sonucu

Ekstrakte edilen selüloz ve çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC’nin termogravimetrik analizi incelendiğinde polimerlerin bozunma davranışının literatür ile benzerlik içerisinde olduğu görülmektedir [68]. Yapıdaki bozunmanın sıcaklığın artmasına paralel olarak arttığı söylenebilir. Polimerlerin bozunması 2 aşamada gerçekleşmiş olup yaklaşık %50-64 aralığında olmuştur. Bu aşamada yaklaşık 165°C sıcaklığa kadar numunelerin absorpladığı nemin giderimi söz konusudur. Nem gideriminin ardından polimerler için yaklaşık 384°C sıcaklık; selüloz için ise 536 °C sıcaklığa kadar kabul edilebilen ilk aşama, malzemelerin yapısında bulunan selülozik maddelerin ana gruplarının dekarboksilasyonu ve bozunumu olarak düşünülebilir [66]. Buna ek olarak, ilk aşama polimerin yapısında bulunan H bağının ve diğer bağların etkileşimleri, CH<sub>2</sub> grubunun bozunumu ile ilişkilendirilebilir. Polimerler için yaklaşık 522°C sıcaklık; selüloz için ise 675°C sıcaklığa kadar kabul edilebilen ikinci aşama ise selülozik olmayan malzemelerin ve COO- gruplarından CO<sub>2</sub> gazının giderimi olarak kabul edilebilir [68, 96].

Şekil 5.7’de çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin katkılı filmlerin TGA sonucu görülmektedir.

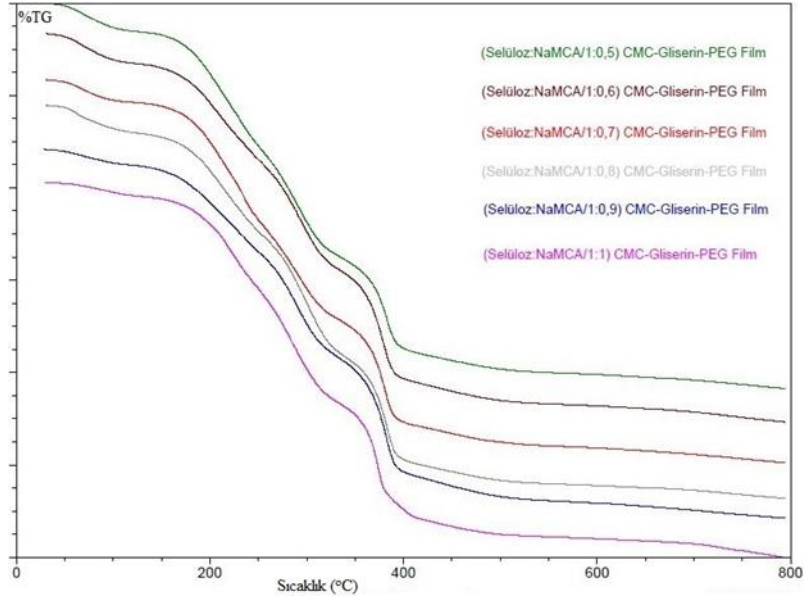


**Şekil 5.7.** Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin Katkılı Filmlerin TGA Sonucu

Şekil 5.7’de verilen çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin katkılı filmlerin termogravimetrik analizi incelendiğinde polimerlerin bozunma davranışının literatür ile benzerlik içerisinde olduğu görülmektedir [67]. Yapıdaki bozunma sıcaklık ile artmaktadır. Polimer filmlerin bozunması 2 aşamada gerçekleşmiştir. Numunelerin absorpladığı nemin giderimi yaklaşık 129°C sıcaklığa kadar olmuştur. Nem gideriminin ardından ağırlıkça 1:0,5 selüloz:NaMCA oranına sahip CMC ile hazırlanan gliserin katkılı film için yaklaşık 404°C sıcaklık, diğer gliserin katkılı filmler için 391°C sıcaklığa kadar kabul edilebilen ilk aşamada bozunma yaklaşık %65-78 aralığındadır. Bozunmadaki artış polimer zincirlerinin arasında bulunan kuvvetli H bağlarından oluşan CMC moleküllerinin içerisinde bulunan OH gruplarının sayıca azalmasından kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak gliserinin yapıya eklenmesi CMC moleküllerini daha hareketli hale getirmiştir [67]. Birinci aşama, malzemelerin yapısında bulunan selülozik malzemelerin ana gruplarının dekarboksilasyonu ve gliserinin yapısında bulunan organik bağların bozunumu olarak ifade edilebilir. Ayrıca ilk aşama polimerin yapısında bulunan H bağının ve diğer bağların etkileşimleri, CH<sub>2</sub> grubunun bozunumu ile ilişkilendirilebilir. Gliserin katkılı filmler için yaklaşık 557°C sıcaklığa

kadar kabul edilebilen ikinci aşama ise selülozik olmayan malzemelerin ve COO-gruplarından CO<sub>2</sub> gazının giderimi olarak kabul edilebilir [68, 96].

Şekil 5.8’de çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG katkılı filmlerin TGA sonucu görülmektedir.



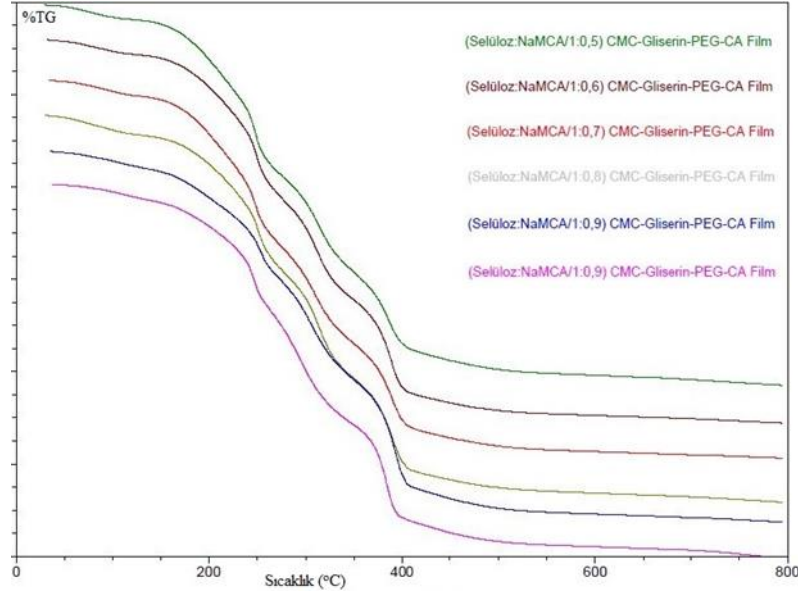
**Şekil 5.8.** Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin ve PEG Katkılı Filmlerin TGA Sonucu

Şekil 5.8’de verilen grafikte çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin ve PEG katkılı filmlerin termogravimetrik analizi incelendiğinde yapıdaki bozunmanın sıcaklığın artmasına bağlı olarak arttığı söylenebilir. Polimerlerin bozunması 2 aşamada gerçekleşmiştir. Yaklaşık 127°C sıcaklığa kadar numunelerin absorpladığı nem giderimi söz konusudur. Nem gideriminin ardından ağırlıkça 1:0,9 selüloz:NaMCA oranına sahip CMC ile hazırlanan gliserin ve PEG katkılı film için yaklaşık 450°C, diğer gliserin ve PEG katkılı filmler için 417°C sıcaklık aralığına kadar kabul edilebilen ilk aşamada bozunma yaklaşık %73-76 arasındadır. Bozunmadaki artış polimer zincirlerinin arasında bulunan kuvvetli H bağlarından oluşan CMC moleküllerinin içerisinde bulunan OH gruplarının sayıca azalmasından kaynaklanmaktadır. Birinci aşama, malzemelerin yapısında bulunan selülozik malzemelerin ana gruplarının dekarboksilasyonu ve gliserin ve PEG’in yapısında bulunan organik bağların bozunumu olarak düşünülebilir. Ayrıca ilk aşama polimerin yapısında bulunan H bağının ve diğer bağların etkileşimleri, CH<sub>2</sub> grubunun bozunumu ile ilişkilendirilebilir. Gliserin katkılı filmler ile karşılaştırıldığında bozunma miktarının bir



miktar arttı; fakat bozunma sıcaklığının yükseldiği sonucuna varılabilmektedir. Gliserin ve PEG katkılı filmler için yaklaşık 568°C sıcaklığa kadar kabul edilebilen ikinci aşama ise selülozik olmayan malzemelerin ve COO- gruplarından CO<sub>2</sub> gazının giderimi olarak kabul edilebilir [68, 96].

Şekil 5.9’da çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkılı filmlerin TGA sonucu görülmektedir.



**Şekil 5.9.** Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Filmlerin TGA Sonucu

Şekil 5.9’da verilen grafikte çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkılı filmlerin termogravimetrik analizi incelendiğinde yapıdaki bozunmanın sıcaklığın artmasına bağlı olarak arttığı söylenebilir. Polimerlerin bozunması 2 aşamada gerçekleşmiştir. Yaklaşık 137°C sıcaklığa kadar numunelerin absorpladığı nemin giderimi söz konusudur. Nem gideriminin ardından sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkılı filmler için yaklaşık 434°C kadar kabul edilebilen ilk aşamada bozunma yaklaşık %74-78 arasında olmuştur. Bozunmadaki artış polimer zincirlerinin arasında bulunan kuvvetli H bağlarından oluşan CMC moleküllerinin içerisinde bulunan OH gruplarının sayıca azalmasından kaynaklanmaktadır. Birinci aşama, malzemelerin yapısında bulunan selülozik malzemelerin ana gruplarının dekarboksilasyonu ve gliserin, PEG ve CA’nın yapısında bulunan organik bağların bozunumu olarak düşünülebilir. Ayrıca ilk aşama polimerin yapısında bulunan H bağının ve diğer bağların etkileşimleri, CH<sub>2</sub> grubunun bozunumu ile

ilişkilendirilebilir. Gliserin katkılı filmler ile karşılaştırıldığında bozunma miktarının bir miktar arttığı, gliserin ve PEG ilaveli filmler ile karşılaştırıldığında ise bozunma miktarının yaklaşık aynı kaldığı; fakat bozunma sıcaklığının yükseldiği sonucuna varılabilmektedir. Gliserin, PEG ve CA katkılı filmler için yaklaşık 559°C sıcaklığa kadar kabul edilebilen ikinci aşama ise selülozik olmayan malzemelerin ve COO- gruplarından CO<sub>2</sub> gazının giderimi olarak kabul edilebilir [68, 96].

### 5.5. Mekanik Testlerin Değerlendirilmesi

Yenilebilir filmler için çekme dayanımı ve kopma anındaki uzamanın değerleri önemli parametrelerdir. Bu doğrultuda, ASTM D882-10 metodu takip edilerek gerçekleştirilen mekanik testler kapsamında hazırlanan katkı maddesi ilaveli filmlerin çekme dayanımı (Eşitlik 4.5) ve kopma anındaki uzama miktarları (Eşitlik 4.6) hesaplanmıştır. Her test 4 tekrar ile gerçekleştirilmiştir ve hesaplamalarda ortalama kalınlık değerleri kullanılmıştır.

Mekanik testler gerçekleştirilmeden önce her filme ait kalınlık mikrometre yardımıyla ölçülmüştür ve hesaplamalarda filmlerin dört farklı yerinden alınan kalınlık değerlerinin ortalaması kullanılmıştır.

Hesaplamalarda kullanılan gliserin katkılı filmlere ait kalınlık ve ortalama kalınlık değerleri Tablo 5.3'te gösterilmektedir.

**Tablo 5.3.** Hesaplamalarda Kullanılan Gliserin Katkılı Filmlere Ait Kalınlık ve Ortalama Kalınlık Değerleri

Katkı Maddesi	Gliserin					
	1:0,5	1:0,6	1:0,7	1:0,8	1:0,9	1:1
<b>Kalınlık (1. film örneği için) (mm)</b>	0,07	0,10	0,10	0,12	0,10	0,08
<b>Kalınlık (2. film örneği için) (mm)</b>	0,09	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10
<b>Kalınlık (3. film örneği için) (mm)</b>	0,11	0,10	0,10	0,12	0,14	0,10
<b>Kalınlık (4. film örneği için) (mm)</b>	0,10	0,11	0,10	0,11	0,10	0,10
<b>Ortalama kalınlık (mm)</b>	0,09	0,11	0,10	0,12	0,11	0,10

Tablo 5.3 incelendiğinde, gliserin katkılı filmlerin kalınlıklarının 0,09 ile 0,12 mm arasında değişmiştir. Ölçülen kalınlıklar, filmlere ait çekme dayanımı değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Hesaplamalarda kullanılan gliserin ve PEG katkılı filmlere ait ortalama kalınlık ve ortalama kalınlık değerleri Tablo 5.4'te görülmektedir.

**Tablo 5.4.** Hesaplamalarda Kullanılan Gliserin ve PEG Katkılı Filmlere Ait Kalınlık ve Ortalama Kalınlık Değerleri

Katkı Maddesi	Gliserin/PEG					
	1:0,5	1:0,6	1:0,7	1:0,8	1:0,9	1:1
Selüloz:NaMCA Oranı						
Kalınlık (1. film örneği için) (mm)	0,13	0,11	0,10	0,21	0,13	0,11
Kalınlık (2. film örneği için) (mm)	0,14	0,12	0,10	0,21	0,12	0,10
Kalınlık (3. film örneği için) (mm)	0,13	0,14	0,11	0,19	0,11	0,10
Kalınlık (4. film örneği için) (mm)	0,15	0,11	0,10	0,17	0,12	0,11
Ortalama kalınlık (mm)	0,14	0,12	0,10	0,20	0,12	0,11

Tablo 5.4 incelendiğinde, gliserin ve PEG katkı filmlerin kalınlıklarının 0,1 ile 0,2 mm arasında değiştiği görülmektedir. Filmlere eklenen PEG ile beraber kalınlıklarda artış meydana gelmiştir denilebilir. Ölçülen kalınlıklar, filmlere ait çekme dayanımı değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

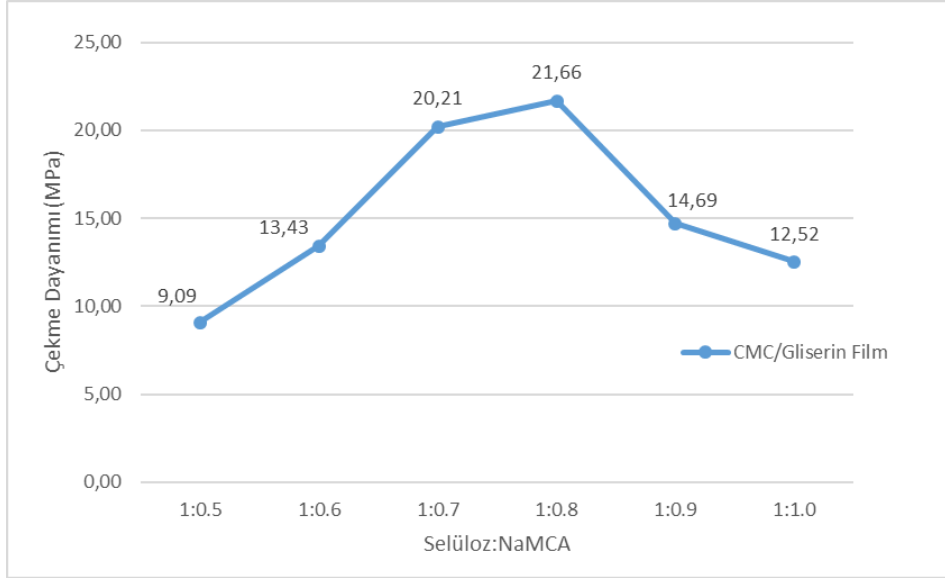
Hesaplamalarda kullanılan gliserin, PEG ve CA katkı filmlere ait ortalama kalınlık ve ortalama değerleri Tablo 5.5’te görülmektedir.

**Tablo 5.5.** Hesaplamalarda Kullanılan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Filmlere Ait Kalınlık ve Ortalama Değerleri

Katkı Maddesi	Gliserin/PEG/CA					
	1:0,5	1:0,6	1:0,7	1:0,8	1:0,9	1:1
Selüloz:NaMCA Oranı						
Kalınlık (1. film örneği için) (mm)	0,17	0,13	0,15	0,19	0,14	0,14
Kalınlık (2. film örneği için) (mm)	0,14	0,12	0,17	0,17	0,16	0,16
Kalınlık (3. film örneği için) (mm)	0,16	0,12	0,16	0,18	0,17	0,15
Kalınlık (4. film örneği için) (mm)	0,14	0,19	0,16	0,18	0,15	0,15
Ortalama kalınlık (mm)	0,15	0,14	0,16	0,18	0,16	0,15

Tablo 5.5 incelendiğinde, gliserin, PEG ve CA katkı filmlerin kalınlıkları 0,14 ile 0,18 mm arasında değişmektedir. Filmlere eklenen PEG ve CA katkı maddelerin filmlerin kalınlığını arttırdığı gözlenmiştir. Ölçülen kalınlıklar, filmlere ait çekme dayanımı değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

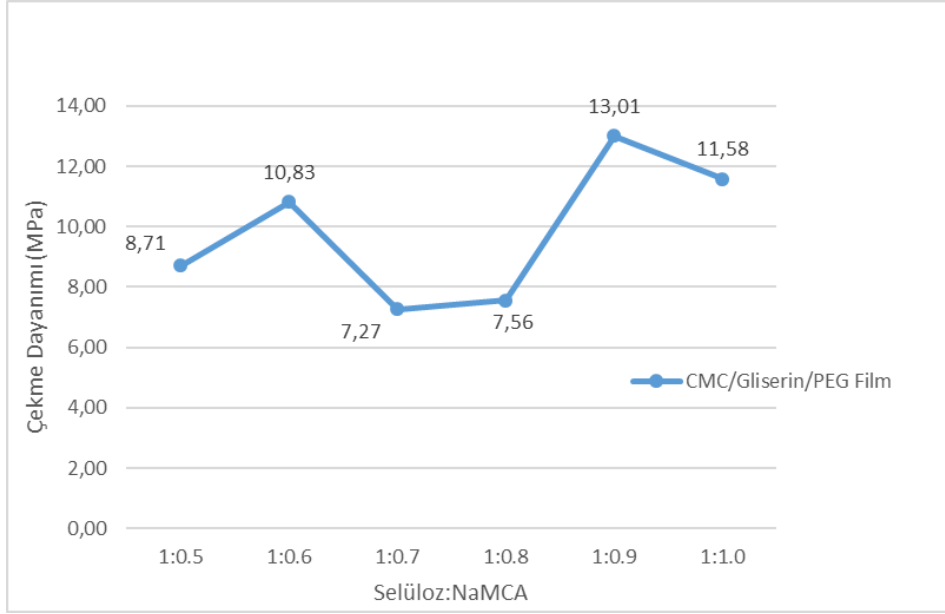
Şekil 5.10’da çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin katkı film örneklerine karşı hesaplanan çekme dayanımı sonuçları görülmektedir.



**Şekil 5.10.** Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Çekme Dayanımı Sonuçları

Şekil 5.10 incelendiğinde, selüloz:NaMCA ağırlıkça 1:0,8 oranında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin katkıli film örneğinin en yüksek çekme dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Farklı yer değiştirme derecelerine sahip polimerlerin çekme dayanımı bir süre yer değiştirme derecesiyle birlikte artmış; sonrasında ise azalma göstermiştir. Bu sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir [17, 49]. Yer değiştirme derecesi değerleri ile birlikte çekme dayanımındaki artış polimer zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvet ve iyonik karakterdeki artıştan etkilenen karboksimetil gruplarının yer değiştirmelerinden dolayı meydana geldiği düşünülmektedir [59].

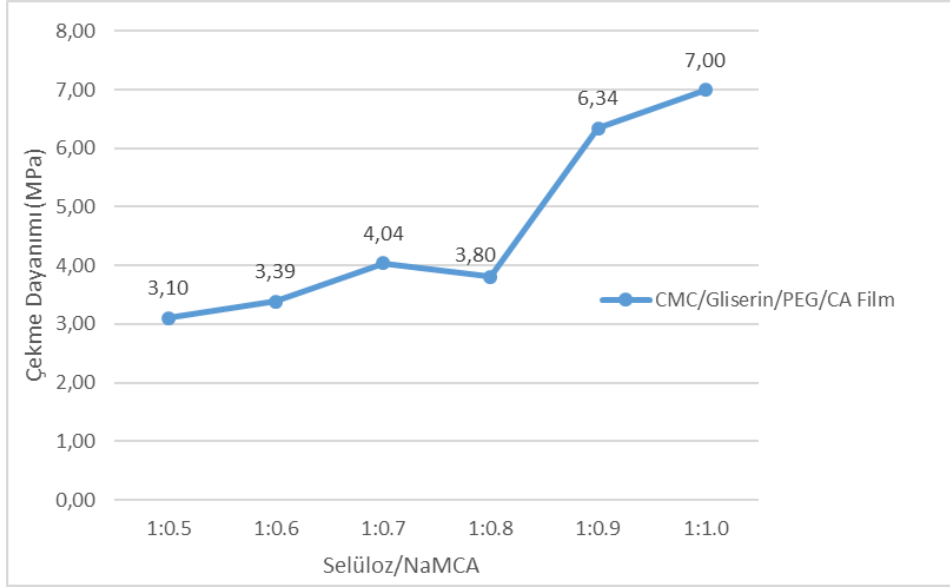
Şekil 5.11’de çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin ve PEG katkıli film örneklerine karşı hesaplanan çekme dayanımı sonuçları görülmektedir.



**Şekil 5.11.** *Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin ve PEG Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Çekme Dayanımı Sonuçları*

Şekil 5.11 incelendiğinde, selüloz:NaMCA ağırlıkça 1:0,9 oranında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin ve PEG katkıli film örneğinin en yüksek çekme dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Yer değiştirme derecesi değerleri ile birlikte çekme dayanımındaki artışın polimer zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvet ve iyonik karakterdeki artıştan etkilenen karboksimetil gruplarının yer değiştirmelerinden dolayı meydana geldiği kanısına varılabilir [59]. Buna ek olarak film çözeltilerine PEG ilavesi ile her bir film örneğinin çekme dayanımında azalma meydana gelmiştir. Gliserinin yanında CMC filmlerin polimerik matrisine plastikleştirici katkı maddesi olarak film çözeltisine ilave edilen PEG, polimer yapısındaki zincirlerde azalmaya sebep olmuştur [82]. Gliserinin çekme dayanımına etkisi PEG'in etkisinden daha fazladır.

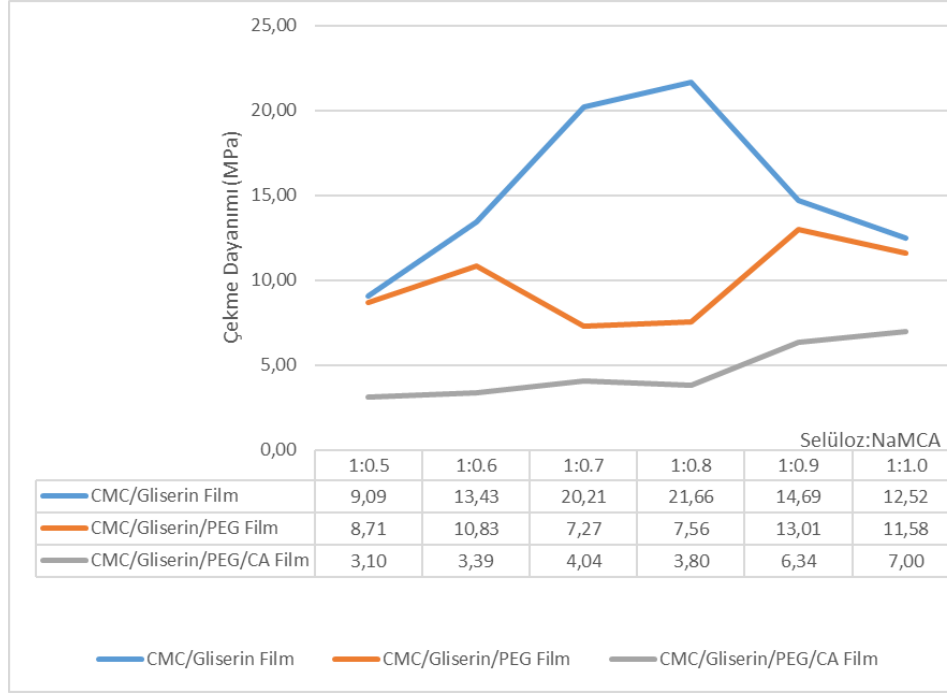
Şekil 5.12'de çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkıli film örneklerine karşı hesaplanan çekme dayanımı sonuçları görülmektedir.



**Şekil 5.12.** Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Çekme Dayanımı Sonuçları

Şekil 5.12 incelendiğinde, selüloz:NaMCA ağırlıkça 1:1 oranında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkıli film örneğinin en yüksek çekme dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Farklı yer değiştirme derecelerine sahip polimerlerin çekme dayanımı bir süre yer değiştirme derecesiyle birlikte artış göstermiştir. Bu sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir [17, 49]. Yer değiştirme derecesi değerleri ile birlikte çekme dayanımındaki artış polimer zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvet ve iyonik karakterdeki artıştan etkilenen karboksimetil gruplarının yer değiştirmelerinden dolayı meydana geldiği düşünülmektedir [59]. Film çözeltilerinin içerisine katkı maddesi olarak eklenen CA maddesi çekme dayanımını önemli ölçüde azaltmıştır. Bu durum da Cagri ve arkadaşlarının varmış oldukları çapraz bağlama ajanları dışındaki katkı maddeleri genellikle çekme dayanımını düşürür sonucunu doğrulamaktadır [97].

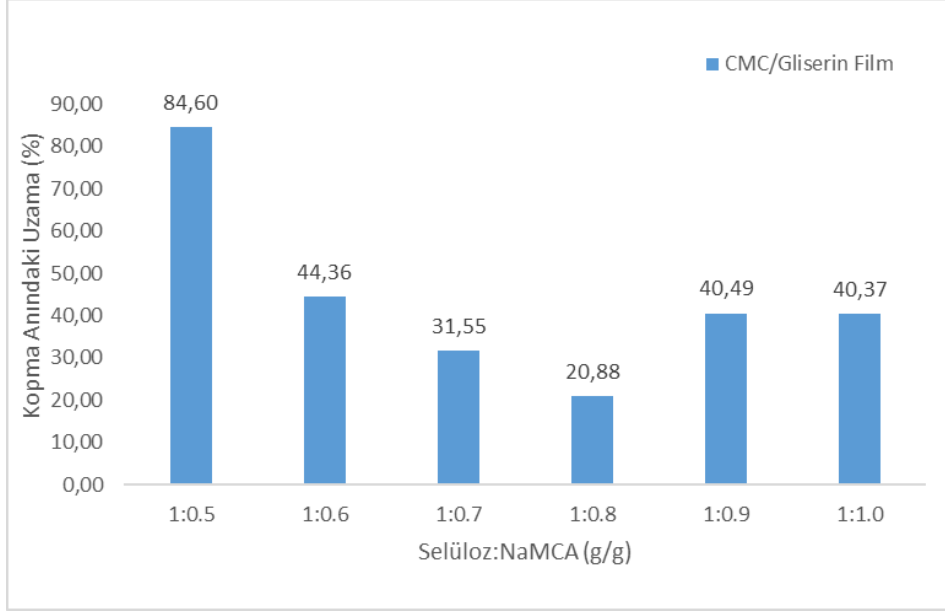
Şekil 5.13'te çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan tüm film örneklerine karşı hesaplanan çekme dayanımı sonuçları görülmektedir.



**Şekil 5.13.** Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Tüm Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Çekme Dayanımı Sonuçları

Şekil 5.13 incelendiğinde, çeşitli selüloz:NaMCA oranında sentezlenen CMC ile hazırlanan katkı maddesi ilaveli tüm film örneklerine ait çekme dayanımı değerleri görülmektedir. Film çözeltilerine çeşitli katkı maddeleri ilave edilerek bu maddelerin çekme dayanımına etkisi araştırılmıştır. Araştırmada, gliserin ilaveli filmlerin en yüksek çekme dayanımı değerine sahip olduğu saptanmıştır.

Şekil 5.14’te çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin katkılı film örneklerine karşı hesaplanan kopma anındaki uzama sonuçları görülmektedir.

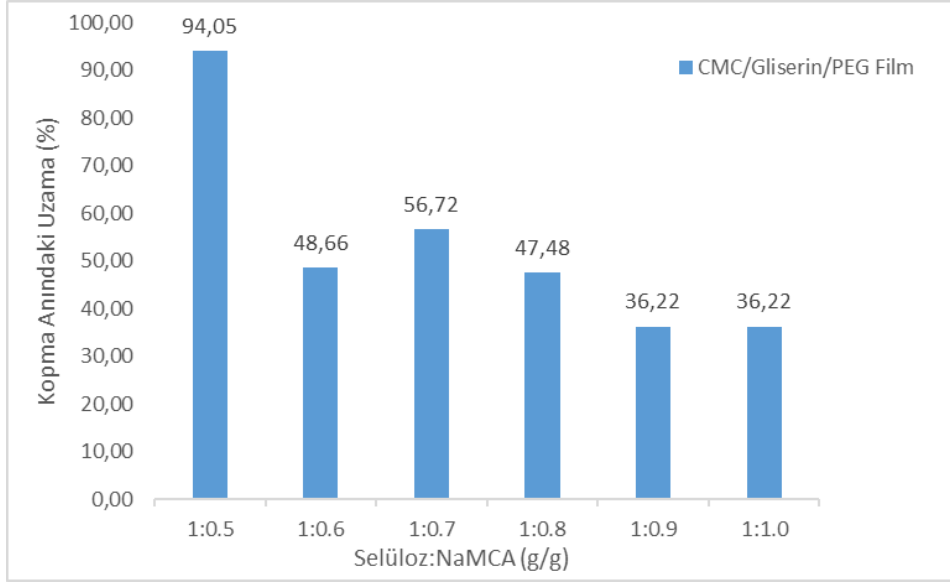


**Şekil 5.14.** Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Kopma Anındaki Uzama Sonuçları

Şekil 5.14 incelendiğinde, selüloz:NaMCA ağırlıkça 1:0,5 oranında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin katkıli film örneğinin en yüksek kopma anındaki uzama yüzdesine sahip olduğu görülmektedir. Farklı yer değiştirme derecelerine sahip polimerlerden hazırlanan gliserin katkıli filmlerin kopma anındaki uzama değerleri bir süre yer değiştirme derecesiyle birlikte selüloz:NaMCA ağırlıkça 1:0,8 oranına kadar azalmıştır; daha sonra sabit kalmıştır denilebilir. Belirtilen sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir [47, 48, 67].

Şekil 5.15'te çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin ve PEG katkıli film örneklerine karşı hesaplanan kopma anındaki uzama sonuçları görülmektedir.

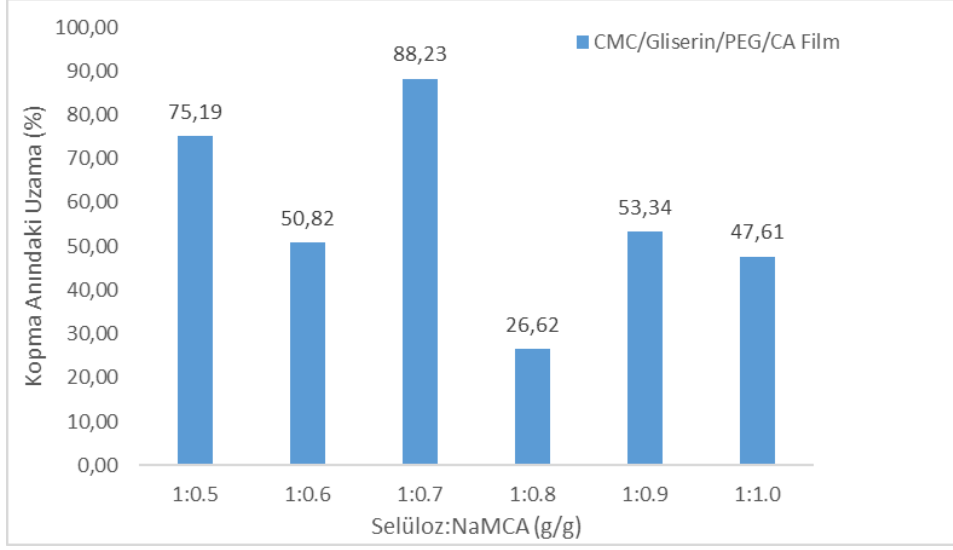




**Şekil 5.15.** *Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin ve PEG Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Kopma Anındaki Uzama Sonuçları*

Şekil 5.15 incelendiğinde, selüloz:NaMCA ağırlıkça 1:0,5 oranında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin ve PEG katkıli film örneğinin en yüksek kopma anındaki uzama yüzdesine sahip olduğu görülmektedir. Farklı yer değiştirme derecelerine sahip polimerlerden hazırlanan gliserin ve PEG katkıli filmlerin kopma anındaki uzama değerleri yer değiştirme derecesiyle birlikte değişimler sergilemiştir. Belirtilen sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir [47, 48, 67]. Film çözeltilerinin içerisine gliserin ile birlikte PEG'in de ilave edilmesiyle selüloz:NaMCA ağırlıkça 1:0,8 oranına kadar kopma anındaki uzama değerlerinde yüzdece artış meydana gelmiştir. Böylelikle PEG'in kopma anındaki uzama miktarını arttırdığı düşünülebilir.

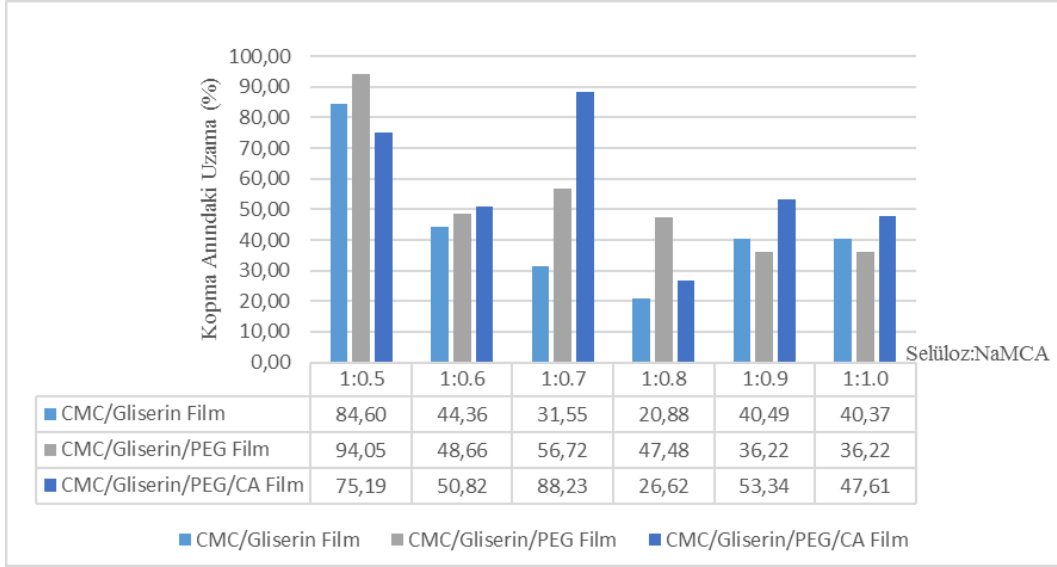
Şekil 5.16'da çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkıli film örneklerine karşı hesaplanan kopma anındaki uzama sonuçları görülmektedir.



**Şekil 5.16.** *Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Kopma Anındaki Uzama Sonuçları*

Şekil 5.16 incelendiğinde, selüloz:NaMCA ağırlıkça 1:0,7 oranında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkı film örneğinin en yüksek kopma anındaki uzama yüzdesine sahip olduğu görülmektedir. Film çözeltilerinin içerisine gliserin, PEG ve CA ilave edilmesiyle ağırlıkça selüloz:NaMCA 1:0,5 ve 1:0,8 oranındaki polimerlerden hazırlanan film örneklerinin kopma anındaki uzama değerlerinde yüzdece azalma meydana gelmiştir. Böylelikle yer değiştirme derecesinin artmasıyla kopma anındaki uzamanın bağımsız olduğu düşünülebilir.

Şekil 5.17’de çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan tüm film örneklerine karşı hesaplanan kopma anındaki uzama sonuçları görülmektedir.



**Şekil 5.17.** Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Tüm Film Örneklerine Karşı Hesaplanan Kopma Anındaki Uzama Sonuçları

Şekil 5.17 incelendiğinde, ağırlıkça çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan katkı maddesi ilaveli tüm film örneklerine ait kopma anındaki uzama değerleri görülmektedir. Film çözeltilerine çeşitli katkı maddeleri ilave edilerek bu maddelerin kopma anındaki uzamaya etkisi araştırılmıştır. Araştırmada, ağırlıkça selüloz:NaMCA 1:0,5 oranındaki polimer ile hazırlanan gliserin ve PEG ilaveli film örneğinin en yüksek çekme dayanımı değerine sahip olduğu saptanmıştır.

### 5.6. Suda Çözünürlüğün Hazırlanan Filmlere Etkisi

Suda çözünürlük, karbonhidrat kökenli filmler için önemli bir özelliktir. Olası uygulamalar kaplanmış gıdanın su aktivitesi, ürün bütünlüğü, nem bariyer özellikleri ve raf ömrü için su direnci gerektirirken; gıdaların ön hazırlığı gibi diğer durumlarda ürün tüketiminden önce filmlerin suda çözünmesi gıda katkı maddelerinin kaplanması gibi durumlar için yararlı olmaktadır [98]. Sektörde kullanılan filmlerin suda çözünüp çözünmemesi durumu kullanım alanına göre çeşitlilik göstermektedir [63]. Bu doğrultuda, hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkı maddesi ilaveli filmlerin suda çözünürlük miktarları (Eşitlik 4.7) hesaplanmıştır.

Tablo 5.6'da çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin katkılı film örneklerinin suda çözünürlük sonuçları verilmiştir.

**Tablo 5.6.** *Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin Katkılı Film Örneklerinin Suda Çözünürlük Sonuçları*

Katkı Maddesi	Gliserin					
	1:0,5	1:0,6	1:0,7	1:0,8	1:0,9	1:1
Selüloz:NaMCA oranı	1:0,5	1:0,6	1:0,7	1:0,8	1:0,9	1:1
Başlangıç kütlesi (g)	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Son kütle (g)	0	0	0	0	0	0,011
Suda çözünürlük (%)	100	100	100	100	100	45

Tablo 5.6 incelendiğinde ağırlıkça 1:1 selüloz:NaMCA oranında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin katkılı film örneğinin dışında tüm film örnekleri suda yaklaşık %100 çözülmüştür. Yer değiştirme derecesi arttıkça suda çözünürlüğün azalmasından dolayı ağırlıkça selüloz:NaMCA 1:1 oranına sahip CMC ile hazırlanan gliserin katkılı film örneği suda tam olarak çözünmemiştir.

Tablo 5.7’de çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin ve PEG katkılı film örneklerinin suda çözünürlük sonuçları verilmiştir.

**Tablo 5.7.** *Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin ve PEG Katkılı Film Örneklerinin Suda Çözünürlük Sonuçları*

Katkı Maddesi	Gliserin/PEG					
	1:0,5	1:0,6	1:0,7	1:0,8	1:0,9	1:1
Selüloz:NaMCA oranı	1:0,5	1:0,6	1:0,7	1:0,8	1:0,9	1:1
Başlangıç kütlesi (g)	0,033	0,024	0,021	0,034	0,033	0,031
Son kütle (g)	0,004	0,003	0	0	0,003	0
Suda çözünürlük (%)	87,8	87,5	100	100	90,9	100

Tablo 5.7 incelendiğinde çeşitli selüloz:NaMCA oranında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin ve PEG katkılı filmlerin suda büyük ölçüde çözüldüğü tespit edilmiştir. Bu durumda yapıya katılan PEG’in içerisinde bulunan etilen grubu ile CMC polimerinin COO- ve OH gruplarının zayıf hidrojen bağları oluşturduğu düşünülebilir [63] .

Tablo 5.8’de çeşitli selüloz:NaMCA oranlarında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkılı film örneklerinin suda çözünürlük sonuçları verilmiştir.

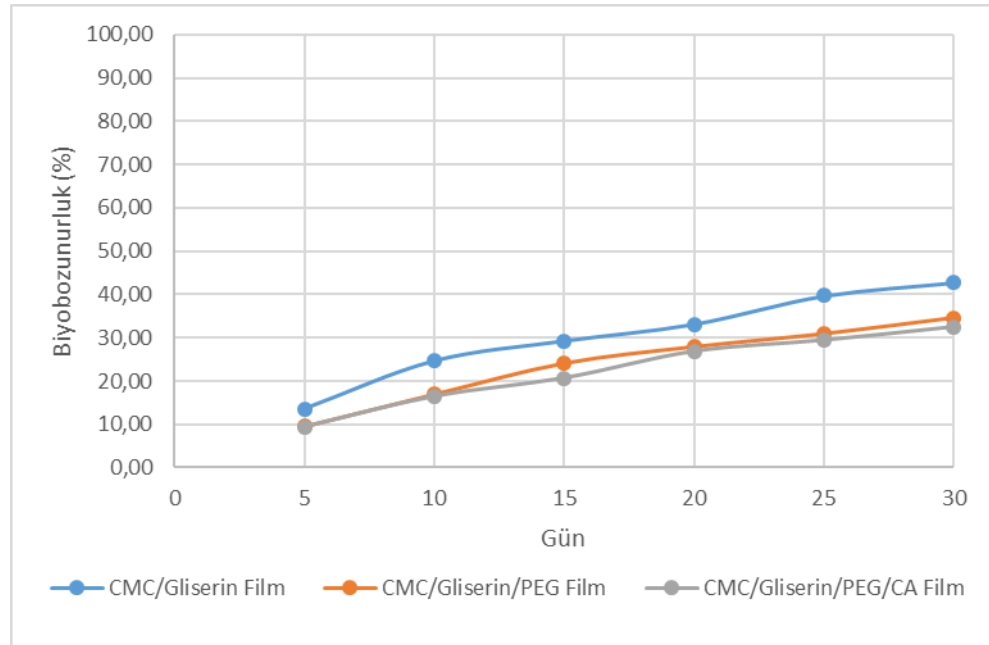
**Tablo 5.8.** *Çeşitli Selüloz:NaMCA Oranlarında Sentezlenen CMC ile Hazırlanan Gliserin, PEG ve CA Katkılı Film Örneklerinin Suda Çözünürlük Sonuçları*

Katkı Maddesi	Gliserin/PEG/CA						
	Selüloz:NaMCA oranı	1:0,5	1:0,6	1:0,7	1:0,8	1:0,9	1:1
Başlangıç kütlesi (g)		0,028	0,044	0,044	0,030	0,04	0,040
Son kütle (g)		0,014	0,022	0,022	0,023	0,02	0,019
Suda çözünürlük (%)		50	50	50	23,3	50	52,5

Tablo 5.8 incelendiğinde çeşitli selüloz:NaMCA oranında sentezlenen CMC ile hazırlanan gliserin, PEG ve CA katkı filmlerin suda çözünürlüklerinin diğer katkı madde ilaveli filmler ile karşılaştırıldığında düşük olduğu tespit edilmiştir. Polimer matrisi ile CA katkı maddesinin birleşmesinin suda çözünürlüğü azalttığı düşünülmektedir. CA katkı maddesinin COO- grupları ile CMC'nin OH grupları arasında güçlü moleküllerarası etkileşimden dolayı hazırlanan filmlerin su hassasiyeti azalmıştır [57, 61, 63].

### 5.7. Biyobozunurluk Testlerinin Filmlere Olan Etkisi

Şekil 5.18'de gliserin, gliserin ve PEG, gliserin, PEG ve CA katkı maddesi içeren filmlerin 30 gün süre ile 5 günde bir tartım alınarak elde edilen topraktaki biyobozunurluk test sonuçları verilmiştir.



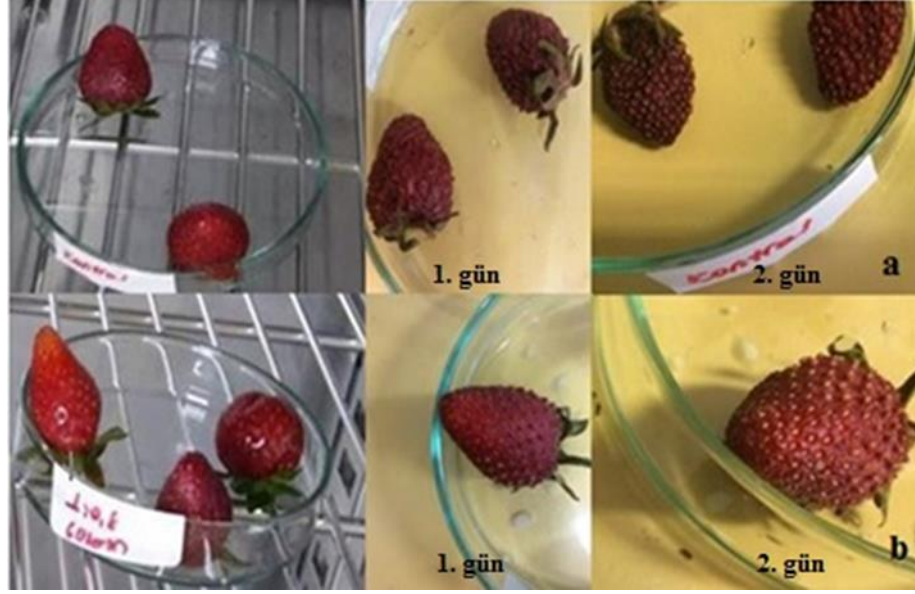
**Şekil 5.18.** *Gliserin, Gliserin ve PEG, Gliserin, PEG ve CA Katkı Maddesi İçeren Filmlerin 30 Gün Süre ile Topraktaki Biyobozunurluk Test Sonuçları*

Şekil 5.18 incelendiğinde, çeşitli katkı maddelerinden oluşan filmlerin toprak içerisindeki biyobozunurlukları zamanla artmıştır. Karakterizasyon süresi olan 30 günün sonunda gliserin katkılı film toprak içerisinde ağırlıkça toplam %42,76; gliserin ve PEG katkılı film ağırlıkça toplam %34,65 ve gliserin, PEG ve CA katkılı film ağırlıkça toplam %32,46 bozunmaya uğramıştır. Tüm filmler literatüre benzer olarak [99, 100] başlangıçta yüksek kütle kaybı sergilemiştir. Buradan, başlangıçtaki yüzey erozyonu dolayısıyla ilk günlerde meydana gelen kütle kaybının daha yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Devam eden bozunma sürecinde mikrobiyal aktivite ve hidroliz kütle kaybına neden olan faktörler arasındadır. Buna ek olarak, 20. günün ardından her üç örnekte de yüzeyler bir önceki 5 günden daha fazla bozunarak rastgele bozunum gerçekleştirmiştir. Biyobozunurluğun, yapıdaki zincirlerin rastgele kırılması sonucunda meydana gelen kütle kaybı ve daha sonraki günlerde zincir kırılma oranındaki değişim olmak üzere iki aşamadan oluştuğu düşünülmektedir. Test süresinin uzatılması ile filmler genel olarak ince ve kırılgan bir yapıya dönüşmüştür. Ayrıca, film çözeltisine eklenen PEG ve CA ile toprak içerisindeki biyobozunurluk azalmıştır. Bununla beraber, filmlerin çevre dostu ve biyolojik olarak parçalanabilirliğe uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

### **5.8. Kaplanan Meyvelerin Değerlendirilmesi**

Yapılan çalışmalar kapsamında kaplama ve kontrol grubu olmak üzere iki grup çilek örnekleri kullanılmıştır. Kaplama grubunda yer alan çilekler hazırlanan polimer çözeltisi içerisine batırılırken, kontrol grubu bu süre zarfında saf su içerisinde bekletilmiştir.

Görsel 5.4'te 1. ve 2. günün sonunda kontrol (a) ve kaplama (b) grubuna ait renk değişimleri gösterilmektedir.



**Görsel 5.4.** 1. ve 2. Günün Sonunda Kontrol (a) ve Kaplama (b) Grubuna Ait Renk Değişimleri

Görsel 5.4. incelendiğinde, kontrol grubunda bulunan çilekler ile karşılaştırıldığında kaplama grubunda bulunan çileklerin renk değişiminin daha az; sertliğin ise daha yoğun bir şekilde olduğu görülmektedir. Bu durum, kaplamanın çileğin yüzeyinde O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> geçişine karşı iyi bir bariyer etkisi yaratması ile açıklanabilir [98]. Meyvelerde meydana gelen renk değişiminin bu kadar erken gözlenmesinin sebebi çileğin üzerinde koruyucu bir kabuk bulunmaması ve hava ile direkt temas halinde bulunması ile ilgilidir [4]. Plastikleştirici olarak gliserin içeren CMC kaplama çözeltisinde, gliserinin çileklerin rengini ve sertliğini korumakta yardımcı bir madde olabileceği sonucuna varılabilir [101].

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- Gerçekleştirilen hesaplamalar ile ayçiçeği sapından selüloz ekstraksiyonu tepkimelerinin verimi %48,17-54,4 aralığında değişmektedir. En yüksek selüloz verimi ağırlıkça 1:0,5 selüloz:NaMCA oranında sentezlenen CMC için ekstrakte edilen tepkimenin verimidir.
- Gerçekleştirilen deneyler sonucunda CMC verimi %53,25-62,86 aralığında değişmektedir. Karboksimetil gruplarının selüloz molekülünün yapısında bulunan OH grupları ile yer değiştirmesi durumu söz konusudur.
- Gerçekleştirilen deneylerin sonucu literatür ile benzerlik göstererek selüloz:NaMCA oranına bağlı olarak yer değiştirme derecesinin arttığı gözlenmiştir.
- Tüm malzemelerin FTIR spektrumları incelendiğinde, malzemelerin yapısında bulunan grupların literatür ile benzerlik göstermesi sonucunda malzemelerin başarıyla hazırlandığı görülmektedir.
- Gliserin, PEG ve CA katkılı filmler, gliserin katkılı filmler ile karşılaştırıldığında bozunma miktarının bir miktar arttığı, gliserin ve PEG ilaveli filmler ile karşılaştırıldığında ise bozunma miktarının yaklaşık aynı kaldığı; fakat bozunma sıcaklığının yükseldiği sonucuna varılabilmektedir.
- Film çözeltilerine katılan PEG'in termal kararlılığı arttırdığı, gliserin ve sitrik asitin ise termal kararlılığı düşürdüğü gözlenmiştir. Çalışmanın devamında daha farklı katkı maddeleri ile filmler hazırlanarak bu malzemelerin termal bozunmaya etkisi incelenebilir.
- Film çözeltilerine katılan katkı maddelerinin sayısı arttıkça üretilen filmlerin kalınlıklarında artış meydana geldiği tespit edilmiştir.
- Mekanik testler sonucunda çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama hesaplanmıştır. Kullanılacak alana göre farklı değerlere sahip filmler üretilmiştir. Sırasıyla selüloz:NaMCA oranı ağırlıkça 1:0,8; 1:0,9; 1:1 olan CMC ile hazırlanan gliserin; gliserin ve PEG; gliserin, PEG ve CA katkılı film örneklerinin en yüksek çekme dayanımına sahip olduğu görülmektedir.
- Ağırlıkça 1:0,5 selüloz:NaMCA oranına sahip polimer ile hazırlanan gliserin ve PEG ilaveli film örneğinin en yüksek kopma anındaki uzama değerine sahip



olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde PEG'in kopma anındaki uzama miktarını arttırdığı düşünülebilir.

- Grafiklerde görülen değişimler sonucunda yer değiştirme derecesinin mekanik testlerden bağımsız olduğu gözlenmiştir.
- Kristal yapıda olan selüloz polimeri modifikasyon sonucu CMC'ye dönüşümünde amorf hale gelmiştir. Bu durum NaMCA maddesinin karbon atomları ile etkileşiminden dolayı suda çözünürlüğü etkilemektedir. Gliserin eklenen film çözeltilerinin suda daha iyi çözüldüğü saptanırken, sitrik asit ilave edilen filmlerin suda çözünürlüğünün azaldığı gözlenmiştir.
- Biyobozunurluk testleri için farklı katkı maddeleri ile hazırlanan filmler seçilirken çekme dayanımı göz önünde bulundurulmuştur. Filmlerin topraktaki biyobozunurlukları incelendiğinde zamanla filmlerin bozunurluğunun arttığı gözlenmiştir. Testler sonucunda, filmlerin çevre dostu ve biyolojik olarak parçalanabilirliğe uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmanın devamında filmleri toprakta daha uzun süre tutarak tamamen bozunma zamanı belirlenebilir. Buna ek olarak, bozunan filmlerin SEM görüntüleri ile bozdukları desteklenebilir.
- Süre bakımından erken bozulması göz önüne alınarak kaplanacak meyve seçiminde çilek tercih edilmiştir. Kaplama örneklerinin hazırlanmasında kontrol ve kaplama çözeltisi olmak üzere 2 grup hazırlanmıştır. Kaplama çözeltisinin içerisine gliserin plastikleştirici etki yaratarak çileklerin rengini ve sertliğini korumakta yardımcı madde olması amacıyla katılmıştır. Yapılan gözlemler sonucunda, 2. günün sonunda kontrol grubunda bulunan çileklerin renk değişiminin daha yoğun olduğu ve çileklerin yapısında yumuşama meydana geldiği gözlenmiştir. Çalışmanın devamında daha farklı meyve ya da sebzeler kaplanarak toplam renk değişimi gözlenerek, nem geçiş hızı hesaplanabilir.
- Daha önce aynı koşullar altında yürütülen deneylerden farklı ham madde kullanımının yer değiştirme derecesini etkilemediği gözlenmiştir.

## KAYNAKÇA

- [1] Ma, X., Chang, P. R. and J. Yu. (2008). Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Carbohydr. Polym.*, 72 (3), 369–375.
- [2] Alves, V., Costa, N., Hilliou, L., Larotonda, F., Gonçalves, M., Sereno, A., Coelho, I. (2006). Design of biodegradable composite films for food packaging, *Desalination*, 199 (1), 331-333.
- [3] Kaith, B. S., Mittal, H. Jindal, R., Maiti, M., Kalia, S. (2011). Environment benevolent biodegradable polymers: synthesis, biodegradability and applications. S. Kalia, B. S. Kaith and I. Kaur (Eds.) *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites* içinde (s. 422-451). Berlin: Springer.
- [4] Ayten, A. (2011). *Limon kabuğu selülozundan üretilen karboksimetil selülozun reolojik davranışı ve meyve kaplama filmlerinde hidrofik polimer olarak kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ: Fırat Üniversitesi.
- [5] Ambjörnsson, H. A., Schenzel, K. and U. Germgård. (2013). Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by nif raman spectroscopy in combination with multivariate analytical methods. *Bioresources*, 8 (2), 1918–1932.
- [6] Dursun, S., Erkan, N. ve Yeşiltaş, M. (2010). Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları. *J. Fish. Sci.*, 4 (1), 50–77.
- [7] Avérous, L. and Pollet. E. (2012). Biodegradable polymers. L. Avérous and E. Pollet (Eds.) *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* içinde (s. 13-39). London: Springer.
- [8] Nair, L. S. and Laurencin, C. T. (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.*, 32 (8), 762-798.
- [9] Gu, Y., Chen, P., Yang, Y., Shi, K., Wang, Y., Zhu, W., Zhu, G. (2013). Chondrogenesis of myoblasts in biodegradable poly-lactide-co-glycolide scaffolds. *Mol. Med. Rep.*, 7 (3), 1003-1009.

- [10] Dönmez Çavdar, A. ve Boran, S. (2016). Doğal liflerin otomotiv sanayinde kullanımı. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 16 (1), 253-263.
- [11] Suddell, B. (2009). Industrial fibres: recent and current developments. *Doğal Lifler Sempozyumu'nda* sunulan bildiri, Rome: FAO, 71-82.
- [12] Kayaardı, S. ve Akkara M. (2010). Yenilebilir film ve kaplamalar. 6. *Uluslararası Ambalaj Kongresi'nde* sunulan bildiri, İstanbul: İstanbul Kültür Üniversitesi.
- [13] Rhim, J. W., Park, H. M. and Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Prog. Polym. Sci.*, 38 (10), 1629-1652.
- [14] Kumar, A. A., Karthick, K. and Arumugam, K. P. (2011). Biodegradable polymers and its applications. *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinforma.*, 1 (3), 173-176.
- [15] Başer, İ. (2002). *Elyaf bilgisi*. İstanbul: Marmara Üniversitesi Döner Sermaye İşletmesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaa Birimi.
- [16] Yan, F. Y., Krishniah, D., Rajin, M. and Bono, A. (2009). Cellulose extraction from palm kernel cake using liquid phase oxidation. *J. Engg. Sci. Techol.*, 4, 57-68.
- [17] Hong, K. M. (2013). *Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse*. Lisans Tezi, Kampar: Tunku Abdul Rahman Üniversitesi.
- [18] Doğan, H. ve Sezer, S. (2013). Doğal bir polimer olan selüloz ve türevleri, *Türkiye Kimya Sanayicileri Derneği e-Bülteni*, 16-28.
- [19] Kırıcı, H., Ateş, H. ve Akgül, M. (2011). Selüloz türevleri ve kullanım yerleri. *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4 (2), 119-130.
- [20] Granström, M. (2009). *Cellulose derivatives: synthesis, properties and applications*. Doktora Tezi, Helsinki: Helsinki Üniversitesi.
- [21] Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C., Tindall, D. (2001). Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.*, 26 (9), 1605-1688.
- [22] Heinze, T. and Koschella, A. (2005). Carboxymethyl ethers of cellulose and starch a review. *Macromol. Symp.*, (3), 13-39.

- [23] Yang, H. (2012). *Investigation and characterization of oxidized cellulose and cellulose nanofiber films*. Yüksek Lisans Tezi, Montreal: McGill Üniversitesi.
- [24] Tijssen, C. J., Kolk, H. J., Stamhuis, E. J., Beenackers, A. A. C. M. (2001). An experimental study on the carboxymethylation of granular potato starch in non-aqueous media, *Carbohydr. Polym.*, 45 (3), 219-226.
- [25] Singh, R. K. and Khatri, O. P. (2012). A scanning electron microscope based new method for determining degree of substitution of sodium carboxymethyl cellulose. *J. Microsc.*, 246 (1), 43-52.
- [26] Singh, R. K. and Singh, A. K. (2013). Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from corn cob agricultural waste, *Waste Biomass Valori.*, 4 (1), 129-137.
- [27] Krässig, H., Schurz, J., Steadman, R. G., Schliefer, K., Albrecht, W., Mohring, M., Schlosser, H. (2004). Cellulose. W. Gerhartz, Y. Y. Stephen, C. F. Thomas, R. Pfeifferkorn and F. James (Eds.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* içinde (s. 279-332). Weinheim: Wiley.
- [28] Ladisch, M. R. (1989). Hydrolysis. O. Kitani and C. W. Hall (Eds.) *Biomass Handbook* içinde (s. 434-451). New York: Gordon and Breach Science.
- [29] Mann, G., Kunze, J., Loth, F., Fink, H. P. (1998). Cellulose ethers with a blocklike distribution of the substituents by the structure-selective derivatization of cellulose. *Polym.*, 39 (14), 3155-3165.
- [30] Savage, A. B., Young, A. E. and Maasberg, A. T. (1954). Ethers. E. Ott, H. M. Spurlin and M. W. Grafflin (Eds.) *Cellulose and Cellulose Derivatives Part II* içinde (s. 882-954). New York: Interscience Publishers, Inc..
- [31] Heinze, T. and Pfeiffer, K. (1999). Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose. *Angew. Makromol. Chem.*, 266 (1), 37-45.
- [32] Hollabaugh, C. B., Burt, L. H. and Walsh, A. P. (1945). Carboxymethylcellulose uses and applications. *Ind. Eng. Chem.*, 37 (10), 943-947.

- [33] Piližota, V., Šubarić, D. and Lovrić, T. (1996). Rheological properties of CMC dispersions at low temperatures. *Food Technol. Biotech.*, 34 (2-3), 87-90.
- [34] Avila-Sosa, R., Palou, E., López-Malo, A. (2015). Essential oils added to edible films. V. Preedy (Eds.) *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety* içinde (s. 149-154). London: Elsevier.
- [35] Oun, A. A. and Rhim, J. W. (2015). Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/cotton linter cellulose nanofibril composite films. *Carbohyd. Polym.*, 127, 101-109.
- [36] Işık, H., Dağhan, Ş. ve Gökmen, S. (2013). Gıda Endüstrisinde Kullanılan Yenilebilir Kaplamalar Üzerine Bir Araştırma. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8 (1), 26-35.
- [37] Çalikoğlu, E. (2008). *Fındıkların uçucu yağ içeren yenilebilir protein filmlerle kaplanmasının depolama sırasındaki oksidatif stabilite ve duyu kalite üzerine etkisi*. Doktora Tezi, Ankara: Ankara Üniversitesi.
- [38] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. and Entezami, A. A. (2010). Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 11 (4), 697-702.
- [39] Falguera, V., Quintero, J. P., Jiménez, A., Muñoz, J. A., Ibarz, A. (2011). Edible films and coatings: structures, active functions and trends in their use. *Trends Food Sci. Technol.*, 22 (6), 292-303.
- [40] Bourtoom, T. (2008). Edible films and coatings: characteristics and properties. *Int. Food Res. J.*, 15 (3), 237-248.
- [41] Debeaufort, F. and Voilley, A. (2009). Lipid-based edible films and coatings. M. E. Embuscado and K. C. Huber (Eds.) *Edible Films and Coatings for Food Applications* içinde (s. 135-168). New York: Springer.
- [42] Dhanapal, A., Rajamani, L. and Banu, M. S. (2012). Edible films from polysaccharides. *Food Sci. Qual. Manage.*, 3, 9-18.

- [43] Ustunol, Z. (2009). Edible films and coatings for meat and poultry. M. E. Embuscado and K. C. Huber (Eds.) *Edible Films and Coatings for Food Applications* içinde (s. 245-268). New York: Springer.
- [44] Pashova, S. and Zhivkova, V. (2010). Edible films and coatings used for prolonging the term of storage of foods. *Forum Ware Int.*, 1, 23-31.
- [45] Onaran, B. ve Bilir Ormancı, F. S. (2013). Yenilebilir film ve kaplamalar. 5. *Ulusal Veteriner Gıda Hijyeni Kongresi*'nde sunulan poster. Antalya: Türkiye.
- [46] Roy, N., Saha, N., Kitano, T. and Saha, P. (2012). Biodegradation of PVP–CMC hydrogel film: A useful food packaging material, *Carbohydr. Polym.*, 89 (2), 346-353.
- [47] Rachtanapun, P. (2009). Blended films of carboxymethyl cellulose from papaya peel (CMCp) and corn starch, *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, 43, 259-266.
- [48] Rachtanapun, P. and Rattanapanone, N. (2011). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose powder and films from *Mimosa pigra*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 122 (5), 3218-3226.
- [49] Rachtanapun, P., Luangkamin, S., Tanprasert, K., Suriyatem, R. (2012). Carboxymethyl cellulose film from durian rind, *LWT-Food Sci. Technol.*, 48 (1), 52-58.
- [50] Muppalla, S. R., Kanatt, S. R., Chawla, S. P., Sharma, A. (2014). Carboxymethyl cellulose–polyvinyl alcohol films with clove oil for active packaging of ground chicken meat, *Food Packaging and Shelf Life*, 2 (2), 51-58.
- [51] Ibrahim, M. M., Koschella, A., Kadry, G., Heinze, T. (2013). Evaluation of cellulose and carboxymethyl cellulose/poly(vinyl alcohol) membranes, *Carbohydr. Polym.*, 95 (1), 414-420.
- [52] Pushpamalar, V., Langford, S. J., Ahmad, M., Lim, Y. Y. (2006). Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste, *Carbohydr. Polym.*, 64 (2), 312-318.

- [53] Toğrul, H. (2002). *Şeker pancarı küspesi selülozundan karboksimetil selüloz üretimi ve meyvelerin bozulmalarının geciktirilmesinde koruyucu film tabakası olarak kullanılması*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [54] Toğrul, H. and Arslan, N. (2003). Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behaviour of carboxymethyl cellulose, *Carbohydr. Polym.*, 54 (1), 73-82.
- [55] Yaşar, F., Toğrul, H. and Arslan, N. (2007). Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel. *J. Food Eng.*, 81 (1), 187-199.
- [56] Bhattacharyya, D., Singhal, R. S. and Kulkarni, P. R. (1995). A comparative account of conditions for synthesis of sodium carboxymethyl starch from corn and amaranth starch, *Carbohydr. Polym.*, 27 (4), 247-253.
- [57] Dashipour, A., Razavilar, V., Hosseini, H., Shojaee-Aliabadi, S., German, J. B., Ghanati, K., Khakpour, M., Khaksar, R. (2015). Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing *Zataria multiflora* essential oil, *Int. J. Biol. Macromol.*, 72, 606-613.
- [58] Shin, S. H., Kim, S. J., Lee, S. H., Park, K. M., Han, J. (2014). Apple peel and carboxymethylcellulose-based nanocomposite films containing different nanoclays, *J. Food Sci.*, 79 (3), 342-353.
- [59] Adinugraha, M. P., Marseno and D. W. Haryadi. (2005). Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT), *Carbohydr. Polym.*, 62 (2), 164-169.
- [60] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A. A. (2010). Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. *Int. J. Biol. Macromol.*, 46 (1), 1-5.
- [61] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. and Entezami, A. A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Ind. Crops Prod.*, 33 (1), 229-235.

- [62] Silva, D. A., de Paula, R. C., Feitosa, J. P., de Brito, A. C., Maciel, J. S., Paula, H. C. (2004). Carboxymethylation of cashew tree exudate polysaccharide. *Carbohydr. Polym.*, 58 (2), 163-171.
- [63] Tongdeesoontorn, W., Mauer, L. J., Wongruong, S., Sriburi, P., Rachtanapun, P. (2011). Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chem. Cent. J.*, 5 (1), 6-13.
- [64] Savadkoohi, S., Mesbahi, G., Niakousari, M., Farahnaky, A. (2014). A new study on the steady shear flow, thermal and functional properties of beet pulp carboxymethyl cellulose. *J. Food Process. Preser.*, 38 (5), 2117-2128.
- [65] Haleem, N., Arshad, M., Shahid, M., Tahir, M. A. (2014). Synthesis of carboxymethyl cellulose from waste of cotton ginning industry. *Carbohydr. Polym.*, 113, 249-255.
- [66] Sathiyarayanan P., Gomathi, R. J. T. and Sudha, P. N. (2015). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/polyethylene glycol/montmorillonite clay blends, *Int. J. Novel Trends Pharm. Sci.*, 5, 36-41.
- [67] Ghanbarzadeh, B. and Almasi, H. (2011). Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *Int. J. Biol. Macromol.*, 48 (1), 44-49.
- [68] Su, J. F., Yuan, X. Y., Huang, Z., Wang, X. Y., Lu, X. Z., Zhang, L. D., Wang, S. B. (2012). Physicochemical properties of soy protein isolate/carboxymethyl cellulose blend films crosslinked by Maillard reactions: Color, transparency and heat-sealing ability. *Mater. Sci. Eng. C*, 32 (1), 40-46.
- [69] Tong, Q., Xiao, Q. and Lim, L.T. (2008). Preparation and properties of pullulan-alginate-carboxymethylcellulose blend films. *Food Res. Int.*, 41, 1007-1014.
- [70] Yunusov, K. E., Sarymsakov, A. A. and Rashidova, S. S. (2014). Structure and properties of biodegradable carboxymethyl cellulose films containing silver nanoparticles. *Polym. Sci. Ser. A*, 56 (3), 283-288.



- [71] Joshi, G., Naithani, S., Varshney, V. K., Bisht, S. S., Rana, V., Gupta, P. K. (2015). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from office waste paper: A greener approach towards waste management. *Waste Manage.*, 38, 33-40.
- [72] Yeasmin, M. S. and Mondal, M. I. H. (2015). Synthesis of highly substituted carboxymethyl cellulose depending on cellulose particle size. *Int. J. Biol. Macromol.*, 80, 725-731.
- [73] Yang, X. H. and Zhu, W. L. (2007). Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. *Cellulose*, 14 (5), 409-417.
- [74] Heinze, T., Liebert, T., Klüfers, P., Meister, F. (1999). Carboxymethylation of cellulose in unconventional media. *Cellulose*, 6 (2), 153-165.
- [75] El-Sayed, S., Mahmoud, K. H., Fatah, A. A., Hassen, A. (2011). DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends. *Physica B Condens. Matter.*, 406 (21), 4068-4076.
- [76] Hazirah, M. N., Isa, M. I. N. and Sarbon, N. M. (2016). Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends. *Food Packaging and Shelf Life*, 9, 55-63.
- [77] Veeramachineni, A. K., Sathasivam, T., Muniyandy, S., Janarthanan, P., Langford, S. J., Yan, L. Y. (2016). Optimizing extraction of cellulose and synthesizing pharmaceutical grade carboxymethyl sago cellulose from malaysian sago pulp. *Appl. Sci.*, 6 (6), 170-188.
- [78] Saputra, A. H., Qadhayna, L., and Pitaloka, A. B. (2014). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose (CMC) from water hyacinth using ethanol-isobutyl alcohol mixture as the solvents. *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 5 (1), 36.
- [79] Musfiroh, I., Hasanah, A. N. and Budiman, I. (2013). The optimization of sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) synthesized from water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (mart.) solm) cellulose. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, 4, 1092-1099.
- [80] Fakrul Alam, A. B. M., Mondal, M. and Ibrahim, H. (2013). Utilization of cellulosic wastes in textile and garment industries I. synthesis and grafting characterization of carboxymethyl cellulose from knitted rag. *J. Appl. Polym. Sci.*, 128 (2), 1206-1212.

- [81] Satti, S. A. (2015). *Synthesis and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from the sawdust of pine wood*. Doktora Tezi, Sudan: Sudan Üniversitesi.
- [82] Sayanjali, S., Ghanbarzadeh, B. and Ghiassifar, S. (2011). Evaluation of antimicrobial and physical properties of edible film based on carboxymethyl cellulose containing potassium sorbate on some mycotoxigenic *Aspergillus* species in fresh pistachios. *LWT-Food Sci. Technol.*, 44 (4), 1133-1138.
- [83] Zhang, L., Zhang, G., Lu, J. and Liang, H. (2013). Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blend film as a potential coating material. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 52 (2), 163-167.
- [84] Jafarizadeh Malmiri, H. O. D. A., Osman, A., Tan, C. P., Abdul Rahman, R. U. S. S. L. Y. (2012). Effects of edible surface coatings (sodium carboxymethyl cellulose, sodium caseinate and glycerol) on storage quality of berangan banana (*musa sapientum* cv. Berangan) using response surface methodology. *J. Food Process. Preser.*, 36 (3), 252-261.
- [85] Sun, J. X., Sun, X. F., Zhao, H., Sun, R. C. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polym. Degrad. Stab.*, 84 (2), 331-339.
- [86] Cheng, H. N. and Biswas, A. (2011). Chemical modification of cotton-based natural materials: Products from carboxymethylation. *Carbohydr. Polym.*, 84 (3), 1004-1010.
- [87] Mondal, M. I. H., Yeasmin, M. S. and Rahman, M. S. (2015). Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste. *Int. J. Biol. Macromol.*, 79, 144-150.
- [88] Barai, B. K., Singhal, R. S. and Kulkarni, P. R. (1997). Optimization of a process for preparing carboxymethyl cellulose from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Carbohydr. Polym.*, 32 (3), 229-231.
- [89] Heydarzadeh, H. D., Najafpour, G. D., and Nazari-Moghaddam, A. A. (2009). Catalyst-free conversion of alkali cellulose to fine carboxymethyl cellulose at mild conditions. *World Appl. Sci. J.*, 6 (4), 564-569.

- [90] Britto, D., de Rizzo, J. S., Assis, O. B. (2012). Effect of Carboxymethylcellulose and Plasticizer Concentration on Wetting and Mechanical Properties of Cashew Tree Gum–Based Films. *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, 17 (4), 302-311.
- [91] Viera, R. G., Rodrigues Filho, G., de Assunção, R. M., Meireles, C. D. S., Vieira, J. G., de Oliveira, G. S. (2007). Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydr. Polym.*, 67 (2), 182-189.
- [92] Kumirska, J., Czerwicka, M., Kaczyński, Z., Bychowska, A., Brzozowski, K., Thöming, J., Stepnowski, P. (2010). Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. *Mar. Drugs*, 8 (5), 1567-1636.
- [93] Zhao, X. H., He, X. W., Xie, S. Q., Yang, L. S. (2010). Preparation and properties of sodium carboxymethyl cellulose-hyaluronic acid-carboxymethyl chitosan blend. *Appl. Mech. Mater.*, 20, 1157-1161.
- [94] Lee, J. H., Nho, Y. C., Lim, Y. M., Son, T. I. (2005). Prevention of surgical adhesions with barriers of carboxymethylcellulose and poly(ethylene glycol) hydrogels synthesized by irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 96 (4), 1138-1145.
- [95] Jiugao, Y., Ning, W. and Xiaofei, M. (2005). The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch-Stärke*, 57 (10), 494-504.
- [96] Biswal, D. R. and Singh, R. P. (2004). Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydr. Polym.*, 57 (4), 379-387.
- [97] Cagri, A., Ustunol, Z., Ryser, E. T. (2001). Antimicrobial, mechanical, and moisture barrier properties of low pH whey protein-based edible films containing p-aminobenzoic or sorbic acids. *J. Food Sci.*, 66 (6), 865-870.
- [98] Gontard, N., Duchez, C., CUQ, J. L., Guilbert, S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 29 (1), 39-50.
- [99] Wang, X. Y. and Su, J. F. (2014). Biodegradation behaviours of soy protein isolate/carboxymethyl cellulose blend films. *Mater. Sci. Technol.*, 30 (5), 534-539.

- [100] Nie, H., Liu, M., Zhan, F., Guo, M. (2004). Factors on the preparation of carboxymethylcellulose hydrogel and its degradation behavior in soil. *Carbohydr. Polym.*, 58 (2), 185-189.
- [101] Galus, S. and Kadzińska, J. (2015). Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends Food Sci. Technol.*, 45 (2), 273-283.