

**DOĞAL BİYOPOLİMER BAZLI (BİYOBOZUNUR) NANOKOMPOZİT FİMLER VE SU ÜRÜNLERİNDEKİ UYGULAMALARI****Seda Dursun<sup>1\*</sup>, Nuray Erkan<sup>2</sup>, Murat Yeşiltaş<sup>3</sup>**<sup>1</sup>İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, Diyet Hizmetleri Birimi, İstanbul<sup>2</sup>İstanbul Üniversitesi, Su ürünleri Fakültesi, İstanbul<sup>3</sup>İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İşleme Teknolojisi Programı, İstanbul**Özet:**

Gıda endüstrisinde enzimatik ve bakteriyel bozulmanın geciktirilmesi ile gıda güvenliğinin sağlanması için farklı muhafaza ve ambalaj teknikleri kullanılmaktadır. Bu konudaki önemli gelişmelerden birisi de nanoteknoloji ve bu teknolojiyle hazırlanan biyopolimer bazlı nanokompozit filmlerdir. Nanoteknoloji araştırmacılara ambalaj malzemesinin yapısını molekül düzeyinde değiştirme şansı vermektedir. Araştırmacılar molekülleri yeniden tasarlayarak, gıda ambalajında istenilen pek çok fonksiyonu biraraya getirebilmektedirler. Nano parçacıkların ilavesi ile ürünlerde ışığa ve aleve direnç, güçlü mekaniksel ve ısı performans ile gazlara karşı yüksek bariyer özellikleri sağlanmaktadır. Bu ambalajlarla gıdanın tazeliğini korumak ve donmuş ürünün daha önce çözünüp çözünmediğini görmek mümkündür. Nano-yapılandırılmış malzemeler ile oksijen absorblayıcı, antimikrobiyal ve gaz geçirgenliği olan nanokompozit filmler elde edilmektedir. Nanokompozit filmlerin gıda ürünlerindeki uygulamaları daha çok aktif/akıllı paketlenme (antimikrobiyal filmler) ve yenilebilir film/kaplama teknolojisiyle kombine halde olmaktadır. Nanokompozit filmlerin elde edilmesinde kullanılan polimerlerden polisakkarit, protein ve lipid gibi doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler biyobozunur, yenilebilir, çevre dostu ve antikanserijen oldukları için petro-kimyasal bazlı plastiklerin yerine geçebilecek iyi bir alternatif ambalaj materyali olarak görülmektedir. Nanokompozit filmler antioksidanlar, antifungal ajanlar, antimikrobiyaller, renk maddeleri ve diğer gıda bileşenleri gibi büyük bir katkı çeşidinin birleştirilmesi için de mükemmel araçlardır. Biyopolimer bazlı antimikrobiyal filmler ve yenilebilir film ve kaplamalar et, balık, tavuk ürünleri, tahıl, peynir, meyve ve sebze ürünlerini içeren geniş bir gıda grubunda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu derlemenin amacı yaygın olarak kullanılan doğal biyopolimer bazlı nanokompozit filmler ve uygulamaları hakkında bilgi vermek, hem temel polimer kaynaklarından hem de su ürünleri işleme atıklarından hazırlanabilen nanokompozit filmlerin yine su ürünlerine uygulanarak atık sorununun azaltılmasıyla birlikte daha güvenli gıdaların üretilebileceği konusunu gündeme getirmektir.

**Anahtar Kelimeler:** Nanoteknoloji, nanokompozit filmler, biyobozunur polimerler, doğal polimerler, su ürünleri.

**\* Correspondence to:**

Seda DURSUN, İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, Diyet Hizmetleri Birimi, Kapsap İlyas Mah. Et Yemez Tekkesi Sok. No: BİLA/900 Kocamustafa Paşa-Fatih/İstanbul-TÜRKİYE

Tel: (+90 212) 414 30 00-22683

E-mail: [dursunseda@hotmail.com](mailto:dursunseda@hotmail.com)

**Abstract: Application of natural biopolymer based nanocomposite films in seafood**

It is used different conservation and packaging techniques to provide food safety by delaying enzymatic and microbial spoilage. One of the important development in this issue is nanotechnology and biopolymer based nanocomposite films, prepared with this technology. Nanotechnology gives the researchers the chance to change the structure of the materials on the molecular scale. Researchers can build up new design of molecules to achieve desirable functionalities. By adding nanoparticles, packages can be more light and fire resistant, can have stronger mechanical and thermal performance, high gas barrier functionalities. People can monitor the freshness of food or indicate whether the frozen food has been thawed. Nanocomposite films are applied mostly to foods with the combination of active/intelligent packaging (antimicrobial films) and edible film/coating technology. Nanocomposite films are obtained from natural biopolymers, such as polisaccharide, protein and lipid. These sources are accepted a good alternative packaging material to substitute for petro-chemical based plastics, due to they are edible, environment-friendly and anticancerogenic. Nanocomposite films are also excellent vehicles for incorporating a wide variety of additives, such as antioxidants, antifungal agents, antimicrobials, colors and other nutrients. Biopolymer based antimicrobial films/edible films are used for a variety of foods including meat, fish, poultry, bread, cheese, fruits and vegetables. The aim of this review is to explain mostly used natural based nanocomposite films and their applications in seafood, to moot that thereby can produced more safety foods by reducing the waste problem via the films, which are prepared from both main polymer sources and seafood processing waste.

**Keywords:** Nanotechnology, nanocomposite films, biodegradable polymers, natural polymers, seafood.

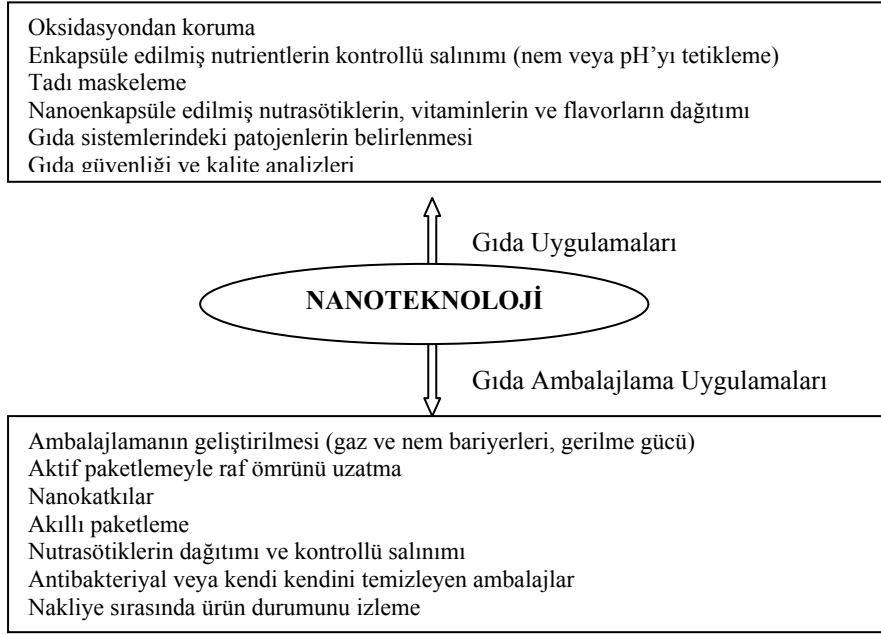
**Giriş**

Balık, oldukça besleyici ve fonksiyonel bir gıda ürünü olduğundan her zaman önemli sayılmış ve genel diyet önerileri içerisindeki yerini daima korumuştur. Balığın bu önemi, esas olarak yüksek değerli protein içeriğinin yanında, esansiyel amino asitlerin zengin kaynağı olması, çoğu balık türünün yağ içeriğinin az olması ve çoklu doymamış yağ asitlerini bol miktarda içermesinden ileri gelmektedir. Balık ve balık ürünleri çok besleyici özelliklere sahip olmalarına rağmen; dayanım ömürleri diğer et ve kanatlı etlerine kıyasla oldukça kısadır. Bu nedenle balık ve diğer su ürünlerinin raf ömrünü uzatmak ve istenen kalite özelliklerini korumak için her geçen gün yeni muhafaza teknikleri geliştirilmekte ve farklı uygulamalarla birlikte kullanılmaktadır. Bu amaçla geliştirilen yeni tekniklerden biri de nanoteknoloji ve bu teknolojiyle hazırlanan polimer bazlı nanokompozit filmlerdir.

Nanoteknoloji boyutları 100 nm ve daha küçük maddelerden yeni yapılar veya sistemler oluşturma, bu sistemlerin karakterizasyonu, manipulasyonu ve analiz etme konularını esas almaktadır. Nano terimi uzunluk biriminden gelmektedir ve nanometre metrenin milyarda biridir. Bu derece küçük yapıların benzersiz ve yeni

fonksiyonel özellikler taşıdıklarının belirlenmesi ile nanoteknolojiye gösterilen ilgi ve bu araştırma alanında yapılan çalışmalar son yıllarda giderek artmaktadır. Bu derece küçük materyallerin, daha büyük materyallerle karşılaştırıldıklarında, farklı özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Fiziksel güç, kimyasal reaktivite, elektrik iletkenliği, manyetizma ve optik etkiler bu farklılıklar arasında sayılabilir (Saklar Ayyıldız, 2008). Ambalaj üreticileri gıdayı daha uzun süre taze tutmak üzerinde çalışırken, tüketiciler ise gıdanın tazeliğini paketi açmadan görmeyi istemektedir. Günümüzde yapılan çalışmalar her ikisinin de nanoteknoloji ile mümkün olabileceğini göstermektedir (Çeliker, 2006).

Nanoteknolojinin birçok uygulamaları vardır. Şimdiye kadar yürütülen nanoteknoloji araştırmalarının çoğu elektronik, ilaç ve otomasyon sektöründe olmuştur. Bu sektörlerden elde edilen bilgilerle nanoteknolojiyi gıda güvenliğindeki uygulamalar (ör. pestisitlerin ve mikroorganizmaların tespiti), çevrenin korunması (ör. su saflaştırma) ve nutrientlerin dağıtımı gibi gıda ve tarım ürünlerinde kullanılmaya da adapte etmek mümkündür (Şekil 1) (Sözer ve Kokini, 2009).

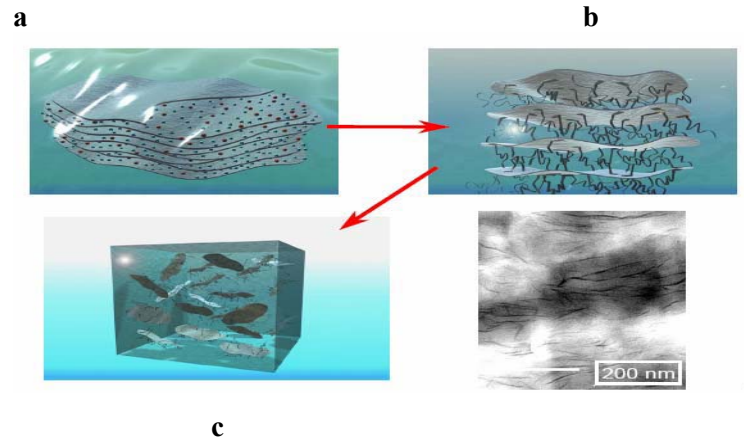


**Şekil 1.** Nanoteknolojinin gıda ve gıda ambalajlama endüstrisindeki potansiyel uygulamaları.  
**Figure 1.** The potential applications of nanotechnology in the food and food packaging industries.

Nanoteknoloji araştırmacılara ambalaj malzemesinin yapısını molekül düzeyinde değiştirme şansı vermektedir. Araştırmacılar molekülleri yeniden tasarlayarak pek çok fonksiyonu bir araya getirebilmektedir. Değişik gaz ve sıvı geçirgenlikleri elde edilebilmektedir. Nano parçacıkların ilavesi ile ürünlerde ışığa ve alev direnç, güçlü mekanik ve ısıl performans ve gazlara karşı yüksek bariyer özellikleri sağlanmaktadır. Gıdanın tazeliğini sağlamak ve donmuş ürünün daha önce çözünüp çözünmediğini görmek bu ambalajlarla mümkündür. Nano-yapılandırılmış malzemeler ile oksijen absorblayıcı, antimikrobiyal ve gaz geçirgenliği olan filmler elde edilmektedir. Ambalajın içindeki kirli havayı dışarı atmak için nano-kompozit film tabakası kullanılabilir. Nano-malzeme ile yapılandırılmış polimerler radyasyon kürlenme ile birleştiği zaman çok güçlü ve dayanıklı filmler elde edilebilmektedir (Çeliker, 2006).

Nanoteknoloji gıda ambalajı için 3 farklı kategoride kullanılmaktadır:

1. Aktif özellikte ve akıllı nano ambalajlar,
2. Nanokompozit ambalaj malzemeleri,
3. Biyobozunur nanokompozit ambalaj malzemeleri.



**Şekil 2.** Farklı nanokompozit yapıları: a) Konvansiyonel faz-ayrılmış mikrokompözit, b) Sıralı şekilde araya eklenmiş kompozit, c) Pullar halinde dökülmüş nanokompözit.

**Figure 2.** Different nanocomposite structures: a) Conventional phase-separated microcomposite, b) Intercalated composite, c) Exfoliated nanocomposite.

### Aktif Özellikte ve Akıllı Nano Ambalajlar

Nanoteknolojinin gıda ambalajındaki uygulamaları güvenli ve kaliteli gıda ürünlerini geliştirmesi nedeniyle oldukça ümit vericidir. Bu gelişim gıda ürünüyle etkileşimde olan çevreyi ve aktif ambalajı reaktif eden akıllı paketlemeyi

çermektedir. Aktif paketleme ambalajlanmış gıdanın kalitesini koruyan, raf ömrünü uzatmak veya gıda güvenliğini ve duyuşsal özellikleri geliştirmek için ambalajlanmış ürünün durumunu değiştiren paketleme sistemi olarak tanımlanmaktadır (Ahvenainen, 2003). Aktif paketleme marka sahipleri ve perakendeciler için lojistik zincir, revizyon zamanı, fiyat ve müşteri memnuniyetinde faydalar getirmiştir. Bu teknoloji müşteriler için, gıdanın daha uzun süre saklanabileceği anlamına gelmektedir ve bakmak, koklamak, hatta tatmaktan daha iyidir (Anon, 2006). Aktif paketleme uygulamaları; O<sub>2</sub> temizleyiciler, CO<sub>2</sub> temizleyici ve vericiler, nem kontrol ajanları ve antimikrobiyal paketleme teknolojilerinden oluşmaktadır.

Akıllı paketleme su ürünlerinde gıda güvenliğini, kaliteyi ve kolaylığı geliştirmek için heyecan verici fırsatlar sunan, ambalajlama bilimi ve teknolojisinin yeni bir branşıdır. Bir ürünün satılmasına yardım eden ambalaj akıllı ambalaj olarak tanımlanmaktadır. Akıllı paketleme karar vermeyi kolaylaştırmak için ambalajın iletişim fonksiyonunu kullanmaktadır (Gormley, 2006).

Aktif ve akıllı paketleme marketi, global olarak 21. yy'ın yaşam tarzına uyan ürünlerin talebi nedeniyle büyümeye devam eden milyarlarca poundluk bir endüstridir. Avrupa bu konuda Japonya ve USA'nın gerisinde kalmıştır. Akıllı paketlemedeki paketleme yeniliği çoğunlukla EEC düzenlemelerindeki değişikliklerle yapılmaktadır (Murphy ve diğ., 2003).

Akıllı paketleme tekniklerinin birçoğunda sensörler ve indikatörler kullanılmaktadır. Son yıllarda vakum ambalajlama ve modifiye atmosferle paketleme sistemlerindeki gaz oranlarının izlenmesinde optik sensörlerin kullanımı artmıştır (Gök, 2007). Nanosensörlerin ambalaj malzemesine entegre edilmesiyle akıllı nano ambalajlar geliştirilmekte ve gıdaların farklı özelliklerini takip etmek mümkün olmaktadır (Saklar Ayyıldız, 2008). Transparan fleksible filmleri içeren bariyer filmlerin kullanılmasını gerektiren ve gıda ambalajlamada en hızlı gelişen teknoloji olan MAP'ın akıllı paketleme ile birleşmesinin faydalı olabileceği düşünülmektedir (Murphy ve diğ., 2003). Sensörlerin ölçümlerini gerçekleştirebilmeleri için kaynaktan sürekli olarak sinyal almaları gerekmektedir. Çoğu sensör temelde reseptör ve dönüştürücüden oluşmaktadır. Reseptörler kaynaktan aldığı fiziksel ve kimyasal bilgiyi dönüştürücü ölçümünde uygun enerjiye dönüştürmektedirler (Gök, 2007).

Akıllı paketlemede yararlanılan gelişmeler şunlardır;

- Barkod sistemi,
- Radyo frekansı tanımlama etiketi(RFID tag),
- Zaman-sıcaklık indikatörü(TTI),
- Gaz sensörleri,
- Biyosensörler (Yam ve diğ., 2005).

### Nanokompozit Ambalaj Malzemeleri

Nano yapıdaki kilin polimerlere eklenmesiyle polimerin mekanik ve termal özellikleri, nem stabilitesi, alev ve hava direncini artırmak amacıyla ağırlıkça çok az miktardaki nanokil polimer matrisine içine dahil edilebilmektedir. Nanokompozit malzemeler en az bir boyutunda nano boyutta malzeme içeren polimerlerdir. Montmorillonit(MMT) plastik malzemelere en çok eklenen nanokil malzemesidir. Plastik veya film içinde disperse edilen nano parçacıklar oksijen, karbondioksit ve nemin gıdaya geçmesini önleyecek önemli bir bariyer oluşturmaktadırlar. Bu amaçla kullanılan nanokil aynı zamanda malzemenin hafif, yırtılmaz ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlamaktadır (Saklar Ayyıldız, 2008).

### Biyobozunur Nanokompozit Ambalaj Malzemeleri

Biyolojik olarak parçalanmayan petrokimya bazlı plastik ambalaj malzemelerinin neden olduğu çevresel atık sorunlarının yanında tüketicilerin yüksek kaliteli gıda ürünlerine olan talepleri, polisakkaritler ve proteinler gibi yıllık olarak yenilenebilir doğal biyopolimerler kullanılarak biyobozunur ambalajlama materyallerinin geliştirilmesini gündeme getirmiştir (Rhim ve Ng, 2007).

Biyobozunur, yani doğada bozunan plastikler; nişasta, selüloz, protein gibi doğal polimerlerden üretilmektedir. Doğada bozunabildikleri için çevreyi daha az kirletmekte, atık sorununu azalttığı için tercih edilmektedirler (Saklar Ayyıldız, 2008).

Biyopolimer bazlı ambalajlama materyalleri gıda kalitesinin geliştirilmesi ve üründeki mikrobiyal gelişmeyi minimize ederek raf ömrünün uzatılması gibi bazı faydalı özelliklere sahiptir.

Bu materyaller sadece neme, su buharına, gazlara ve çözünen maddelere karşı bariyer olarak değil, aynı zamanda bazı aktif maddelerin taşıyıcısı olarak da hizmet ederler. Ayrıca antioksidanlar, anti-fungal ajanlar, antimikrobiyaller, renk maddeleri ve diğer gıda bileşenleri gibi büyük bir katkı çeşidinin birleştirilmesi için mükemmel araçlardır. Doğal biyopolimerler biyolojik olarak parçalanması ve yenilenebilir olmasının yanında yenilebilir olduğu için de sentetik polimerlerin üzerinde avantajlara sahiptir (Rhim ve Ng, 2007).

Özellikle biyopolimer bazlı antimikrobiyal filmler et, balık, tavuk ürünleri, tahıl, peynir, meyve ve sebze ürünlerini içeren geniş bir gıda grubu için, potansiyel uygulamaları ile gıda endüstrisinde daha çok ilgi uyandırmaktadır. Ancak, kombine özellikli biyopolimer filmlerin kullanılması özellikle nemli ortamlarda suya karşı hassaslığı ve nispeten az olan katılığı ve gücü nedeniyle sınırlıdır. Birçok araştırma çalışması hidrofilitiyi azaltarak ve mekaniksel özellikleri geliştirerek biyopolimer bazlı filmlerin fiziksel özelliklerini iyileştirmeye odaklanmıştır. Nötral lipidler, yağ asitleri veya vaklar gibi hidrofobik materyaller biyopolimer filmlerin nem bariyeri özelliklerini geliştirmek için ilave edilmiştir. UV-veya  $\gamma$ -radyasyonu, ultrasonik muamele ve ısı muamele gibi çeşitli fiziksel araçlar ve pH'nın ayarlanması, kimyasal modifikasyon ve çapraz bağlama ajanlarının ilavesi gibi kimyasal araçlar polimer matriksi içinde inter- veya intramoleküller çapraz bağlarla indüklenen biyopolimer bazlı filmlerin özelliklerini modifiye etmek için denenmiştir (Rhim ve diğ., 2006).

Biyopolimer filmler nem göçünü ve uçucu bileşenlerin kaybını yavaşlatmakta, solunum oranını azaltmakta ve tekstürel özelliklerdeki değişiklikleri geciktirmektedir. Bu filmler mandalina, vişne ve çilek gibi farklı ürünlerin kaplanması için kullanılmaktadır. Yağlara karşı da mükemmel bariyerlerdir ve konvansiyonel sentetik filmlerle karşılaştırıldıklarında yüksek hassasiyetli gaz geçirgenlik oranına ( $\text{CO}_2/\text{O}_2$ ) sahiptirler (Casariego ve diğ., 2009).

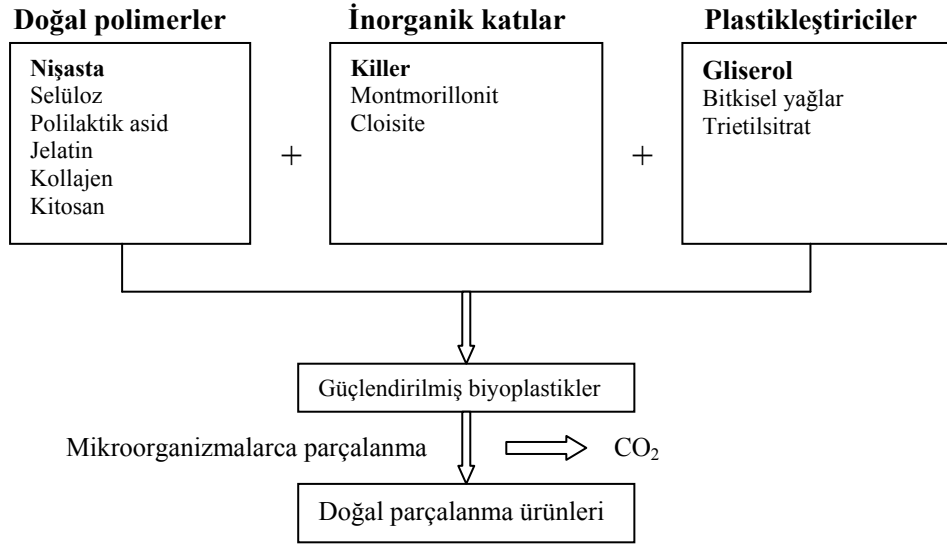
Nanoteknolojinin bu polimerlere uygulanması sadece özelliklerin gelişmesi için değil, aynı zamanda düşük fiyat etkinliği için de yeni imkanlar yaratmaktadır (Sorrentino ve diğ., 2007). Nano parçacıkların biyobozunur plastiklere entegre edilerek güçlendirilmesiyle, tamamen farklı özelliklerde yeni malzemeler geliştirilmekte ve materyallerin olumsuz özellikleri iyileştirilmektedir (Saklar ve Ayyıldız, 2008). Son zamanlarda, am-

balajlama uygulamaları için uygun olan, üzerinde en çok çalışılan biyobozunur nanokompozitler nişasta ve derivatları, polilaktik asit(PLA), poli (bütilen süksinat)(PBS), polihidroksibütirat(PHB) ve polikaprolakton(PCL) gibi alifatik polyesterlerdir (Sorrentino ve diğ., 2007). Özellikle nişasta, soya yağı ve polilaktik asitten(PLA) geliştirilen biyobozunur nanokompozitlerin bariyer ve mekanik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir (Saklar Ayyıldız, 2008).

Biyopolimerlerin polietilen veya polipropilen gibi daha güçlü ve daha biçimlendirilebilir olan ticari polimerlerle rekabet etmesi için fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla farklı yöntemler denenmiştir. Polimer tabakalı silikat nanokompozit(PLSNs) teknolojisinin termal stabilite, mekaniksel özellikler ve bariyer özellikleri gibi nitelikleri geliştirmek için iyi bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Polimer/kil nanokompozitlere daha çok ilgi duyulurken; polilaktid/kil nanokompozitleri, pamuk/kil nanokompozitleri, poli (bütilen süksinat)/kil nanokompozitleri ve bitkisel yağ/kil nanokompozitleri gibi biyopolimer/kil nanokompozitlerine nispeten daha az ilgi duyulmaktadır (Wang ve diğ., 2005).

Biyo nanokompozitler mekaniksel, termal ve gaz bariyeri özelliklerini geliştiren nanoyapılı materyallerdir. Biyo nanokompozitlerin gıda ambalajlamada kullanılması sadece gıdayı koruyup raf ömrünü uzatmaz; aynı zamanda plastiklerin ambalaj materyali olarak kullanımını azalttığı için daha çevre dostu bir solüsyon oluşturmaktadır. Ancak günümüzdeki alternatif paketleme materyali olan biyobozunur filmler zayıf mekaniksel ve bariyer özellikleri gösterdiğinden geleneksel plastiklerin yerine konulmadan ve böylece dünyanın atık sorununa yardımcı olmadan önce özelliklerinin oldukça geliştirilmesi gerekir (Sözer ve Kokini, 2009).

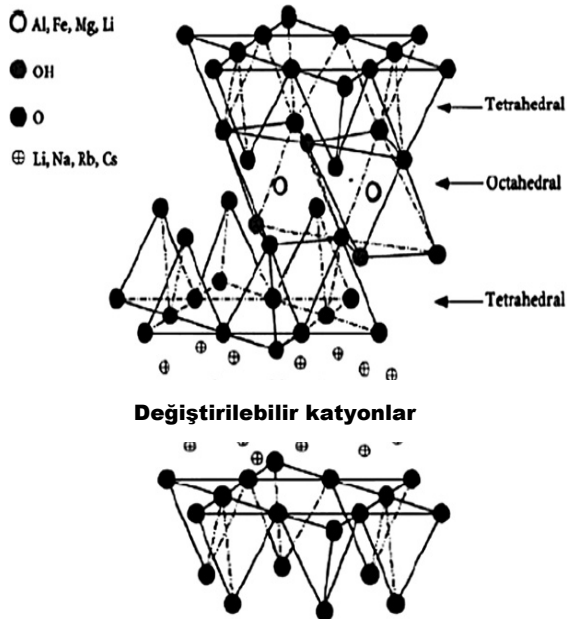
Bir ambalajlama materyalinin biyobozunurluğu biyopolimer matriksi içerisine kil gibi inorganik partiküllerin ilavesiyle geliştirilebilir ve tabakalı silikatların modifikasyonunda kullanılan sürfektanlar ile de kontrol edilebilir (Şekil 3). İnorganik partiküllerin kullanımı yenilenebilir kapsüller içindeki kırılabilir mikro besinlerin dağılımının gelişmesine yardım eden çoklu fonksiyonelliğin açığa çıkmasını da mümkün kılmaktadır (Sözer ve Kokini, 2009).



**Şekil 3.** Biyananokompozitlerin oluşumu. Biyobozunurluk sayesinde materyal özelliklerinin gelişmesinin yanında geleneksel ambalajlara alternatif çevre dostu nanokompozitler üretilmektedir.

**Figure 3.** The formation of bionanocomposites. Besides their improved material properties, its produced environmentally friendly nanocomposites alternative to traditional packaging via biodegradability.

Biyobozunur filmlerin özelliklerini geliştirmek için diğer bir yaklaşım özellikle tabakalı silikatları içeren hibrid organik-inorganik sistemleri kullanmaktır. Tabakalı silikatlar gibi polimerik bir matris içerisine gömülen hibrid kompozitleri filmin stabilitesini geliştirmektedir. Bu kompozitler biyobozunurluk özelliğini de, filmlerin kullanım olanaklarını oldukça genişleten, kullanılan solvent miktarının değiştirilmesiyle mükemmel şekilde ayarlamaktadırlar (Sözer ve Kokini, 2009).



**Şekil 4.** 2:1 tabakalı silikatların yapısı.

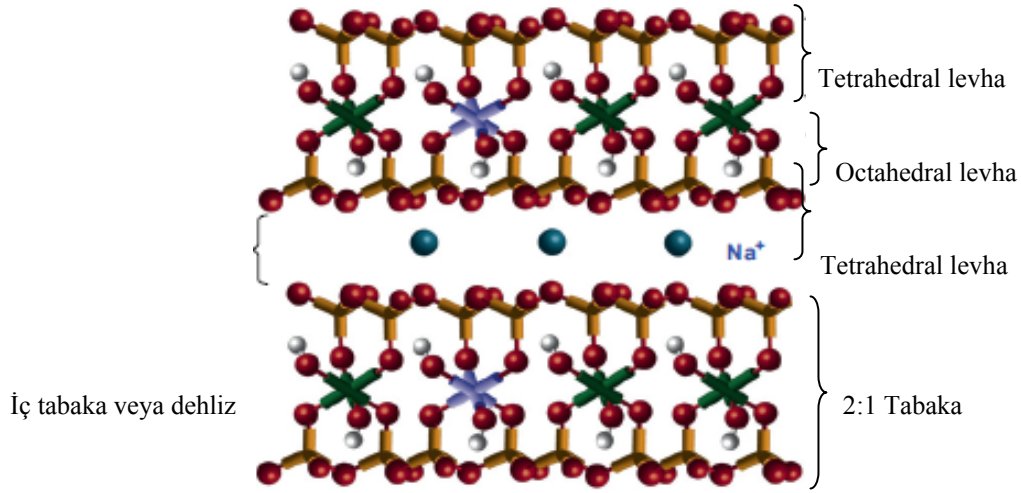
**Figure 4.** The structure of 2:1 layered silicates.

Polimer/kil kompozitleri ince filmlerin bariyer özelliklerini geliştirmek için mükemmel olanakları nedeniyle oldukça ilgi uyandırmaktadır. Bu kompozitler organik polimer matrisleri ve mikro/nano boyuttaki organofilik kil dolgularından oluşan hibrid materyallerin bir sınıfıdır. Büyük en boy oranı ve geniş yüzey bölgesine sahip olduklarından kil partikülleri %1-5(w/w) yükleme seviyesinde polimer matrisi içerisine uygun şekilde dağıldığında, endüstriyel uygulamalarda kullanılan film ve kaplamaların yapımı için gerekli olan fiziksel ve kimyasal özelliklerin eşsiz bir kombinasyonu oluşturulmaktadır (Casariego ve diğ., 2009).

Montmorillonit(MMT) kili ve organik polimerler gibi tabakalı silikatın inorganik nanotabakalarından oluşan nanokompozit filmler materyal ve polimer bilimi alanlarında yoğun araştırma ilgisi uyandırmıştır (Rhim ve Ng, 2006). Hidrate alümin silikat tabakalı kil olan MMT iki tabakalı tetrahedral tabakanın alüminyum hidroksidin kenarına katılmış octahedral bir tabakaya birleşmesiyle oluşmaktadır. Geniş yüzey bölgesinin avantajı olan geniş en boy oranı(50-1000 nm) ve 10 Å platelet kalınlığı MMT'yi güçlendirme amacıyla kullanmak için uygun hale getirmiştir. MMT'nin inorganik yüzeyi, çeşitli organik katyonları poli-

merlerle daha uyumlu olan plateletlere dönüştürerek iç tabakalı sodyum iyonlarının organik yerle-

şimleriyle modifiye de edilir (Xu ve diğ., 2006).



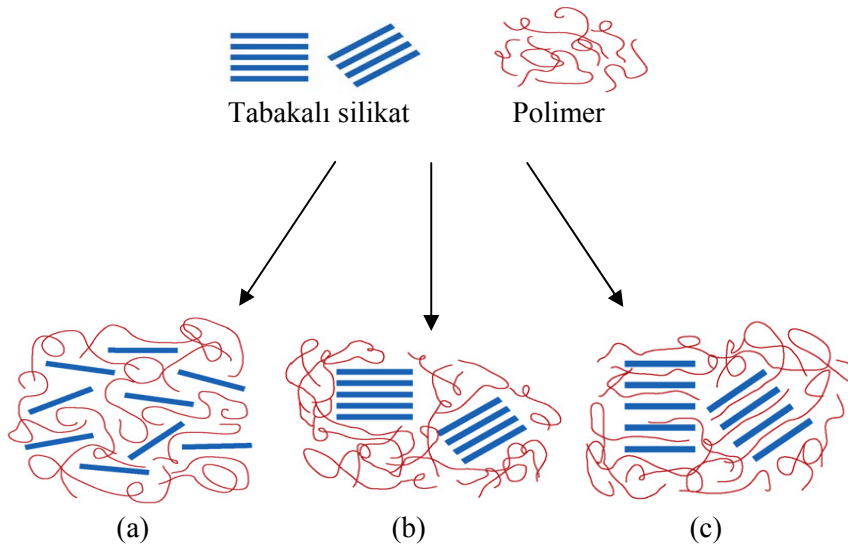
Şekil 5. Sodyum montmorillonitin yapısı.

Figure 5. The structure of sodium montmorillonite.

Nanokil polimerle karıştırıldığında üç tip kompozit elde edilir (tactoids, intercalation ve exfoliation) (Şekil 6). Tactoids durumunda, bütün kil partikülleri polimer matrisi içine dağılır ve tabakalar ayrılmaz. Polimerin ve organik kilin karıştırılması kilin sadece konvansiyonel bir dolgu olarak bulunduğu mikro boyutta bir nanokompozit oluşturur. İntercalation ve exfoliation nano boyuttaki iki ideal kompozitlerdir. İntercalation polimerin küçük bir miktarı kilin tabakaları arasına girdiğinde oluşmaktadır, böylece iç tabaka boşlukları genişlemekte ve iyi düzenlenmiş çok tabakalı bir yapı oluşmaktadır. Exfoliationda ise kilin tabakaları tamamen ayrılmakta ve bireysel tabakalar polimer matrisinin içerisine dağılmaktadır. İntercalation ve exfoliationun oluşumu kullanılan nanokilin tipine ve miktarına bağlıdır (Xu ve diğ., 2006).

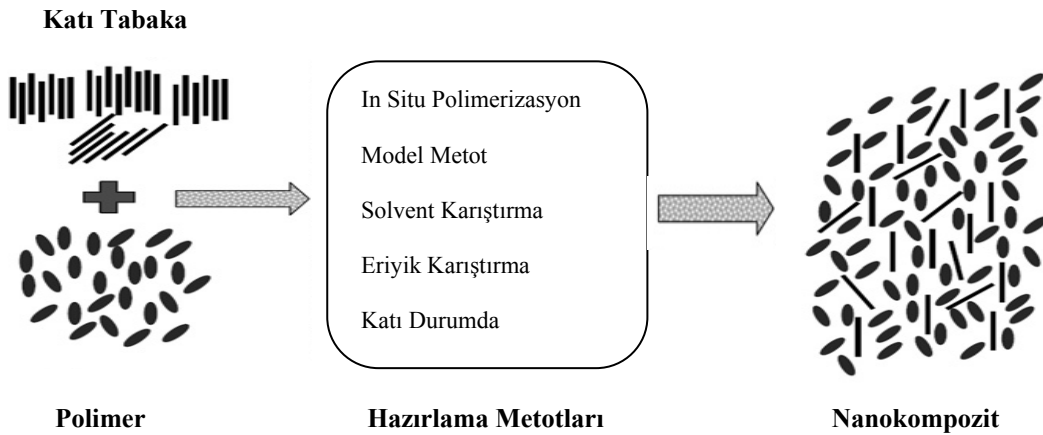
Organik kilin polimere eklenmesiyle oluşan nanokompozitler biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahip olmakta ve son degradasyondan sonra sadece inorganik doğal mineraller(kil) kalmaktadır. Kitosan, nano-gümüş, gümüş zeolite ve nano-boyuttaki tabakalı silikatlar gibi biyopolimerleri kullanarak gıda ambalajlama uygulamaları için kabul edilebilir özelliklere sahip biyobozunur antimikrobiyal bionanokompozit filmlerini geliştirmek mümkündür (Rhim ve diğ., 2006).

Katı tabakanın polimer içine dispersiyonu intercalation ve exfoliation olmak üzere iki büyük aşamadan oluşmakta ve bu aşamaların oluşumunda farklı yöntemler kullanılmaktadır (Şekil 7). Polimer karışımının ve organik olarak modifiye edilmiş nano partiküllerin exfoliated veya intercalated nanokompoziti üretip üretmediği önemli derecede polimer matrisinin karakteristiğine ve organik modifiyelerle bağlıdır. Bu karakteristikler organik yüzeydeki organik modifiyelerin tipi, ambalajlama yoğunluğu ve büyüklüğünün yanında polimerin yapısını da içermektedir. Genelde, inorganik dehlizler içerisinde polimer zincirlerinin intercalationu iki yaklaşımdan birisi kullanılarak yapılmaktadır. Uygun polimerizasyon olarak tanımlanan birinci yaklaşımda nano dolgu, sucu monomer içinde şişer, böylece polimer formasyonu intercalated levhalar arasında meydana gelir. Polimerizasyon ısı muamelesi veya radyasyonla, uygun öncü bir maddenin difüzyonuyla veya organik bir öncünün veya katalistin monomer sayesinde şişme aşamasından önce intertabakanın içindeki katyonik değişimle sabitlenmesiyle başlamaktadır. İkinci yaklaşımda tabakalı inorganik bileşen çözülebilir polimerdeki hem erimiş durumdaki hem de bir solventteki polimer matrisiyle karıştırılır. Bu şartlar altında ve tabaka yüzeyleri seçilen polimer ile başarılı bir şekilde uyum gösterirse, polimer intertabaka boşluğunun içerisine ilerleyebilir ve hem intercalated hem de exfoliated nanokompozit oluşturabilir (Sorrentino ve diğ., 2007).



**Şekil 6.** Tabakalı silikatlar ve polimerler arasındaki etkileşimden açığa çıkan farklı tipteki nanokompozit yapıları: (a) Faz ayrılmış kompozit (mikrokompozit), (b) Sıralı şekilde araya eklenmiş kompozit (nanokompozit), (c) Pullar halinde dökülmüş kompozit (nanokompozit).

**Figure 6.** Illustration of different types of composite that can arise from the interaction between layered silicates and polymers. (a) Phase-separated composite (microcomposite), (b) Intercalated composite (nanocomposite), (c) Exfoliated composite (nanocomposite).



**Şekil 7.** Polimer nanokompozitlerinin hazırlanma metotları.

**Figure 7.** Preparation methods of polymer nanocomposites.

Doğal polimerler nedeniyle nanokompozitlerin hazırlanmasında uygun metodun seçimi doğal materyallerin işleme olanaklarıncı sınırlanmaktadır. Doğa, olası matriks polimerlerini kendisi ürettiğinden, sadece uygun inorganik partiküllerle karışma/birleşme, hem eriyikte hem de solüsyonda ulaşılabilir bir üretim olanağıdır. Son zamanlarda nanokompozitlerin hazırlanmasında oda sıcaklığındaki bir katı hal karışımını içeren (top öğütme) yeni bir alternatif metot önerilmiştir. Bu durumda, katı tabakalı dispersiyon öğütülen araçlar (genelde toplar) ve polimer/inor-

ganik partikül karışımı arasındaki enerji transferi ile teşvik edilmektedir. Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan mevcut teknikler arasında, top öğütme yüksek sıcaklığın veya solvent muamelesinin kullanımını gerektirmeyen önemli avantaja sahiptir (Sorrentino ve diğ., 2007).

Biyo-bazlı nanokompozit filmler güçlendirici faz olarak selüloz kıl-kristalleri ve matriks olarak kitosan kullanılarak başarılı bir şekilde geliştirilebilir. Nanokompozit filmler selüloz kıl-kristalleri ile birleştiğinde mükemmel termal stabilite



ve su buharı direnci göstermektedir (Li ve diğ., 2009).

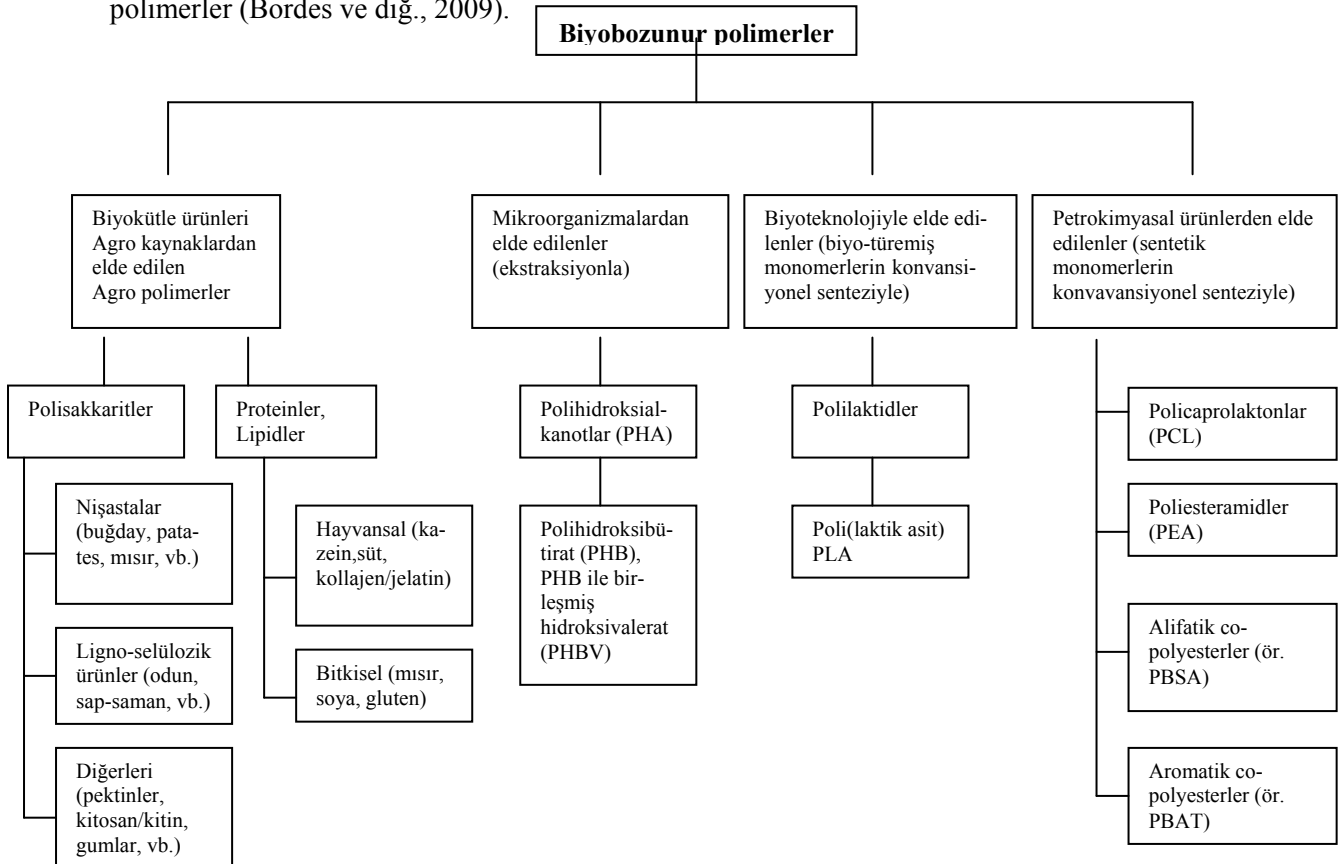
### Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması

Biyobozunur polimerlerin(biyopolimer) büyük miktarı bütün organizmaların büyüme dönümleri sırasında kimyasal veya biyolojik olarak sentezlenmektedir. Biyopolimerlere indirgenebilen bazı mikroorganizmalar ve enzimler de incelenmiştir. Şekil 8 biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak dört farklı kategorili bir sınıflandırmasını göstermektedir:

- Tarımsal kaynaklardaki agro-polimerler gibi biyokütlelerden elde edilen polimerler, ör. nişasta, selüloz,
- Mikrobiyal üretimden elde edilen polimerler, ör. polihidroksilalkanotlar,
- Tarımsal kaynaklardan elde edilen monomerler kullanılarak kimyasal olarak sentezlenen polimerler, ör. Poli (laktik asit),
- Hem monomerleri hem de polimerleri fosil kaynakların kimyasal sentezinden elde edilen polimerler (Bordes ve diğ., 2009).

### Doğal Biyopolimerler ve Oluşturdukları Nanokompozit Filmler

Yenilenebilir kaynaklardan türeyen doğal olarak meydana gelen polimerlerin nişasta, selüloz ve kauçuk gibi büyük bir miktarı çeşitli materyal uygulamalarında aktif olarak kullanılmaktadır. Doğal polimerler değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Örneğin; fiziksel karakteristiklerine göre nişasta ve selüloz farklı gruplara ayrılırken, kimyasal sınıflandırmaya göre her ikisi de polisakkarittir. Tablo 1 bazı doğal polimerlerin listesini içermektedir. Bu doğal polimerler kendilerine has fonksiyonları, farklı şekillerde yerine getirmektedir. Örneğin; polisakkaritlerin fonksiyonu membranlarda ve intrasellüler bağlantılardadır; proteinler yapısal materyaller ve katalistler olarak ve lipidler enerji depoları olarak fonksiyon göstermektedir. Doğa; fiberlerde, yapışkanlarda, kaplamalarda, jellerde, köpüklerde, filmlerde, termoplastiklerde ve termoset reçinelerde potansiyel olarak kullanılan polimerlerin etkili bir düzenini sağlamaktadır (Yu ve diğ., 2006).



Şekil 8. Biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak sınıflandırılması.

Figure 8. Classification of the biodegradable polymers depending on the synthesis.

**Tablo 1.** Doğal Polimerler.**Table 1.** Natural polymers.**Polisakkaritler**

- Bitkisel/Algsel: nişasta, selüloz, pektin, konjak, aljinat, karragenan, gumlar
- Hayvansal: hyluronik asit
- Fungal: pullulan, elsinan, sikleroglukan
- Bakteriyal: kitin, kitosan, levan, ksantan, poligalaktozamin, kürdlan, jellan, dekstran

**Proteinler**

Soya, zein, buğday gluteni, kazein, serum, albumin, kollajen/jelatin, deri, resilin, polilisin, poliamino asitler, poli ( $\gamma$ -glutamik asit), elastin, poliarjinil-poliaspartik asit

**Lipidler/sümfaktanlar**

Asetoglisericidler, vakslar, sümfaktanlar, emülsan

**Özel polimerler**

Lignin, şellak, doğal kauçuk

Doğal polimerlerin büyük çoğunluğu suda çözüdüğünden, birçok doğal polimer karışımının üretiminde solvent, dispersiyon aracı ve plastikleştirici olarak su kullanılmaktadır. Proteinler ve polisakkaritler doğal polimerlerin ana bileşenleridir, su ve birbirleriyle olan etkileşimleri bu materyallerdeki yapısal özelliklerin ilişkilerini vermektedir. Cam transisyon sıcaklığı ve termal profilin analizi doğal polimerlerde suyun rolünü en iyi şekilde göstermektedir (Yu ve diğ., 2006).

Biyobazlı nanokompozit filmlerin bariyer özelliklerinin, özellikle de mekaniksel özelliklerinin yenilebilir filmlerden ve sentetik polimerik filmlerden daha güçlü olduğu tespit edilmiştir. Biyobazlı nanokompozitler solunum döngüsünü kontrol ederek, meyve ve sebze gibi taze ürünlerin raf ömrünü uzatmak için kullanılabilir. Nem kaybını yavaşlatarak, lipid oksidasyonu ve rengin solmasını azaltarak, ürün görünüşünü geliştirerek ve kızartma sırasında kaplama ve paneleme nedeniyle olan yağ alımını azaltarak, taze, dondurulmuş, işlenmiş et, tavuk ve su ürünlerinin kalitesini de geliştirebilir (Akbari ve diğ., 2007).

Nanometre boyutundaki partiküller dispersiyonla elde edildikleri için bu biyonanokompozitler birçok avantaj sergilemektedir. Bunlardan bazıları şunlardır (Zhao ve diğ., 2008):

- Biyobozunur,
- Görünüş, koku ve flavor gibi gıdanın organoleptik karakteristiklerini geliştirir,

- Ambalaj hacmini, ağırlığını ve atığını azaltır,
- Raf ömrünü uzatır ve ambalajlanmamış kısımların kalitesini genelde geliştirir,
- İç bileşenleri kontrol altında tutar,
- Fındık ve kuru üzüm gibi küçük partikül gıdaların bireysel ambalajlanmasını sağlar,
- Antimikrobiyal ve antioksidant ajanlar için taşıyıcı olarak fonksiyon görür,
- Aktif ingredientlerin kontrollü salınımını sağlar,
- Yıllık olarak yenilenebilir kaynaklardır.

Bu yüzden biyonanokompozit ambalajlama materyalleri gıda kalitesinin, güvenliğinin ve yenilikçi bir ambalajlama ve işleme teknolojisi olarak stabilitenin geliştirilmesi için büyük potansiyele sahiptir. Doğal biyopolimer ambalajlarının eşsiz avantajı; partikül gıdaların bireysel ambalajlanması, aktif maddelerin ve besinsel katkıların taşınması işlevi gibi gıda endüstrisinde yeni ürünlerin geliştirilmesine izin vermeleridir (Zhao ve diğ., 2008).

**Polisakkarit Bazlı Nanokompozitler****1. Selüloz Bazlı Nanokompozitler**

Selüloz dünyada en çok bulunan ve doğal olarak meydana gelen biyopolimerdir. D-glukoz mo-

leküllerinin dallanmamış, linear zincirlerinden oluşmakta, 1,4-β-D glukozidik bağlarla bir diğere bağlanmaktadır. Yenilenebilir, biyobozunur ve biyoyumlu olduğu için biyoambalaj materyallerinin üretiminde kullanılmak için yüksek bir potansiyele sahiptir. Doğal olarak, çok yüksek derecede kristalin olduğundan yüksek molekül ağırlıklı bir polimerdir. Eritilemez olduğundan daha işlenebilir hale getirmek için derivatlarına dönüştürülür. Bu tür derivatlar metil selüloz(MC), karboksimetil selüloz(CMC), hidroksipropil selüloz(HPC), hidroksipropil metilselüloz (HPMC) gibi selüloz eterlerini ve selüloz asetat(CA), selüloz asetat propiyonat(CAP), selüloz asetat bütirat(CAB) gibi selüloz esterlerini içermektedir. Selüloz eterlerin arasında, HPC gerçek termoplastik reçinesidir ve bu yüzden erimiş durumda elde edilen filmlere ekstrüde edilebilir. Selüloz asetat günümüzde fiberlerden filmlere, enjeksiyon kalıplama termoplastiklere kadar yüksek hacim uygulamalarında kullanılmaktadır. Son yıllarda selüloz asetat filmlerinin mekaniksel ve termal özelliklerini ve geçirgenliğini iyileştirmesi nedeniyle fonksiyonel materyalleri elde etmek için selülozik materyallere sahip nanokompozitlerin geliştirilmesine olan ilgi artmıştır (Rhim ve Ng, 2007).

Uzun fibröz hücrelerin yapısal materyali olan selüloz son derece güçlü materyallerdendir. Selüloz nanofiberleri doğal olarak düşük fiyatlıdır ve yaygın şekilde elde edilmektedir. Ayrıca, çevre dostudur, yanmayla kolayca geri dönüştürülür ve üretimde düşük enerji tüketimi gerektirmektedir. Tüm bunlar selüloz nanofiberlerini düşük fiyatlı, düşük ağırlıklı ve çok güçlü nanokompozitlerin hazırlanması için kullanılan nanomateriyallerin ilgi çekici bir sınıfı haline getirmiştir. Temelde, selülozdan iki tip nanogüçlendirme elde edilmektedir: mikrofibriller ve kıl-kristalleri. Bitkilerde veya hayvanlarda selüloz zincirleri hidrojen bağları sayesinde uzayan ve stabilize olan moleküllerin birleşimleri olan mikrofibril(veya nanofiber) şekline sentezlenir. Mikrofibriller nano boyutta(orjine bağlı olarak 2 nm-20 nm) çapa ve mikrometre aralığında uzunluğa sahiptir. Her bir nanofibril kristalin ve amorf kısımların meydana getirdiği başlangıçtaki fibrillerin topaklanmasıyla oluşur. Birkaç muamele ile izole edilen kristalin kısımları, uzunlukları 500 nm ile 1 µm -2 µm arasında değişen ve çapı yaklaşık 8 nm-20 nm veya daha az olan, büyük en boy oranına neden olan, nanokristal, nanorodlar veya rod benzeri selüloz mikrokristali ola-

rak bilinen kıl-kristallerdir. Her bir mikrofibril sadece amorf domainlerle(yapısal eksiklik olarak meydana gelen) bağlanan kıl-kristallerin bir dizisinden oluşur ve yerli selülozun bir kristalinin modül birleşimine ve yaklaşık 10 GPa'lık bir güce sahiptir(değerler tek duvarlı karbon nanotüplerinininkinden yedi kat daha düşüktür) (De Azeredo, in press).

Selülozun amorf bölgeleri kısa monokristallerin içindeki mikrofibrillerin çapraz bölünmesini teşvik eden asit hücumuna karşı hassastır. Monokristallerin geometrik karakteristikleri zaman, sıcaklık, asit çeşidi ve konsantrasyonu gibi hidroliz prosesi koşullarına bağlıdır. Selülozun asit hidrolizi kıl-kristalleri olarak isimlendirilen yüksek ölçüde kristalin olan iyi tanımlanmış rod partiküllerini oluşturur. Selüloz kıl-kristalleri yüksek katılığı, yüksek gücü ve düşük yoğunluğu nedeniyle nanokompozitler için oldukça ümit veren güçlendirici materyallerdir. Bazı araştırmalar selüloz kıl-kristallerinin nişasta, deri fibroini, soya proteini, poli(b-hidroksioktanat), polilaktik asit ve selüloz asetat bütirat gibi biyopolimer matrikslerinin mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi için iyi dolgular olduğunu göstermiştir. Kompozit materyallerin mekaniksel özelliklerinin hidrojen bağlarının oluşumuna atfedildiği ve dolgu dispersiyonu, dolgunun geometrisi ve dolgu/dolgu ve dolgu/matriks etkileşimleri ile belirlendiği düşünülmektedir (Li ve diğ., 2009).

Polimer filmlerinin nem bariyer özelliklerinin selüloz nanogüçlendirmesi ile geliştiği gözlemlenmiştir. Materyallerde eğriliğin artması için düşünülen kristalin fiberlerinin varlığı daha düşük difüzyon prosesi ve böylece daha düşük geçirgenlik oluşturmaktadır. Eğer dolgu daha az geçirgen olursa, matrikste iyi dağılım ve yüksek en boy oranı gösterirse, bariyer özellikleri gelişmektedir. Nanoboyuttaki selüloz fibrillerinin polimerlerin termal özelliklerini de geliştirdikleri belirtilmiştir. Selüloz kıl-kristaline sahip nanokompozitlerdeki polimerlerin termal stabilite-lerinin benzer polimer kümeleriyle karşılaştırıldığında geliştiği ifade edilmiştir. Wu ve diğ. (2007), poliüretanı selüloz nanofibrilleriyle geliştirdiklerinde konvansiyonel mikro boyutta selüloz dolgusu sayesinde uzamasının azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu farklılıklar matriks-selüloz etkileşimlerinin farklı dereceleriyle ilgili olabilir. Jordan ve diğ., (2005)'e göre matriks bulunduran zayıf etkileşimli nanogüçlendirmelerin ilavesi uzamaya ve materyal gücünün azalmasına neden olmaktadır, diğer taraftan modülün bu etkileşim-

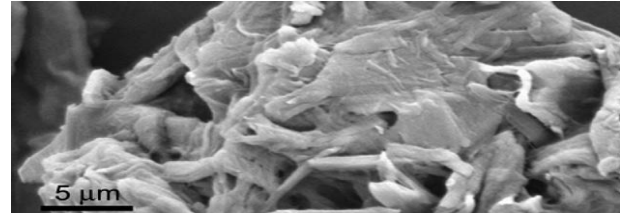
lere bağlı olmadığı görülmektedir (De Azeredo, in press).

Tarımsal rezidülerden elde edilen selüloz nanofiberlerinin güçlendirme potansiyelinin nişasta bazlı termoplastik polimerlerde incelenmesi için selüloz nanofiberleri buğday saplarından kimyasal-mekaniksel teknikle izole edilmiş ve 10 nm-80 nm boyutunda çapa ve birkaç bin nanometre uzunluğa sahip olduğu belirlenmiştir. Fiberlerin degradasyon sıcaklığı muamelenin her bir aşamasından sonra artmıştır. Buğday sapı nanofiberlerinden elde edilen nanokompozitler ve termoplastik nişasta, solüsyon dökme metoduyla hazırlanmıştır. Elektron mikroskobu taramasında nanofiberler polimer matriksi içinde uniform bir dağılım göstermiştir. Nanokompozit filmlerin gerilme gücü ve modülü saf termoplastik nişastayla karşılaştırıldığında oldukça gelişmiş özellikler ortaya çıkmıştır. Nanokompozitlerin cam transiyonu saf termoplastik nişastaya göre daha yüksek sıcaklıklara ötelenmiştir (Alemdar ve Sain, 2008).

Selüloz nanogüçlendirmelerinin polimer matrikslerinin modülünün geliştirilmesinde büyük etkisinin olduğu belirtilmektedir. Örneğin; Helbert ve diğ. (1996), %30 wt saman selülozu kıl-kristali içeren poli(stiren-co-bütül akrilat) lateks filminin matriks kümesinden bin kat daha yüksek bir modül oluşturduğunu söylemişlerdir. Bu araştırmacılara göre böyle büyük bir etki kıl-kristallerinin sadece geometrisine ve katılığına atfedilemez, aynı zamanda polimer matriksi içindeki fibril ağının oluşumu, selüloz fiberlerinin hidrojen bağlarıyla bağlanmasıyla da ilgilidir. Zimmermann ve diğ. (2004), PVOH kompozitlerinin gücünün ve katılığının geliştirilmesinde %5'in üzerindeki fibril içeriğinin etkili olmadığını gözlemlemişlerdir. Fibriller arasında yoğun etkileşimleri indüklemek ve böylece ağların oluşumu için minimum fibril içeriğine ihtiyaç olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, selüloz fiberleri polimer modülünün ve gücün geliştirilmesinde, özellikle matriks polimerinin cam transiyon sıcaklığı ( $T_g$ ) üzerindeki sıcaklıklarda etkilidir; diğer taraftan uzamayı da engelleme eğilimindedir. Ancak, diğer çalışmalarda polimer uzamasının fiberler sayesinde geliştirildiği veya en azından uzamanın fiberler tarafından önemli derecede etkilenmediği ifade edilmiştir. Chen ve diğ., (2009) farklı en boy oranına neden olan değişik hidroliz süreçleriyle bezelye kabuğu fiberlerinden ekstrakte edilen selüloz kıl-kristalleri ekleyerek bezelye nişastası matriksinden kompozitler üretmiş-

lerdir. Daha yüksek en boy oranına sahip kıl-kristalleri kullanılarak üretilen kompozit daha yüksek transparanlık ve en iyi gerilme özellikleri göstermiştir (De Azeredo, in press).

Polimer matriks olarak poli(laktik asit) kullanılan filmlerde tabakalı silikat bentonit ve mikrokristalin selüloz nanogüçlendirici olarak seçilmiştir. Nanokompozitler solüsyon dökme metodu kullanılarak PLA içine her bir nanogüçlendiriciden %5 wt ilave ederek hazırlanmıştır. Bentonit nanokompozitleri hem gerilme modülünde hem de üretim gücünde büyük gelişme göstermiştir. MCC nanokompozitleri ise sadece üretim gücünü geliştirme eğiliminde olmuştur. Kopma sırasındaki uzama üzerinde iki materyalin de farklı etkilere sahip olduğu görülmüştür. MCC nanokompozitleri kopma sırasındaki uzamayı oldukça azaltan bentonitle karşılaştırıldığında daha tatmin edici davranışlar göstermiştir. Oksijen geçirgenliğinde bentonit nanokompozitleri için bir azalma görülürken MCC nanokompozitleri için aynı etki görülmemiştir. Nanokompozitler aracılığıyla iletilen ışığın miktarı tamamen exfoliated olmayan her iki nanogüçlendirmeyi içeren saf PLA ile karşılaştırıldığında azalmıştır (Pettersson ve Oksman, 2006).



Şekil 9. MCC'nin yapısı.

Figure 9. The structure of MCC.

Gliserolle plastikleştirilmiş bezelye nişastası(GPS) matriksinde dolgu olarak karboksimetil-selüloz sodyum(CMC) ile stabilize edilen ZnO nanopartikülleri kullanılarak dökme prosesiyle bir nanokompozit hazırlanmıştır. ZnO(yaklaşık %60 wt), boyutları yaklaşık 30 nm-40 nm olan ZnO-CMC partiküllerindeki CMC(yaklaşık %40 wt) ile enkapsüle edilmiştir. ZnO-CMC partiküllerinin düşük yüklemesi GPS/ZnO-CMC nanokompozitlerinin çirif viskozitesini, depolama modülünü, cam transiyon sıcaklığını ve UV absorbansını açıkça geliştirmiştir. ZnO-CMC içeriği %0 wt'den %5 wt'ye değiştiğinde gerilme gücü artmış, kopma sırasındaki % uzama ve su buharı geçirgenliği azalmıştır (Yu ve diğ., 2009).

## 2. Nişasta Bazlı Nanokompozitler

Nişasta petrokimyasal bazlı, biyolojik olarak parçalanmayan plastik materyallerin yerine geçmek için çevre dostu ambalajlama materyallerinin geliştirilmesinde oldukça yaygın şekilde kullanılan doğal biyopolimerlerdendir. Kendi doğası gereği biyobozunur, yenilenebilir ve düşük fiyatlı materyal olan nişasta, gıda veya gıda olmayan ürünlerin ambalajlama uygulamalarında yüksek potansiyele sahiptir. Ancak, birçok uygulaması su bariyer özelliğinin olmaması ve yüksek intermoleküler güçlerin neden olduğu film parlaklığı gibi zayıf mekaniksel özellikleri nedeniyle sınırlıdır (Rhim ve Ng, 2007).

Saf nişasta gerçek termoplastik değildir, fakat plastik benzeri materyale dönüştüğü için termoplastik nişasta olarak isimlendirilmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki (90°C - 180°C) plastikleştiricilerin varlığında nişasta kolayca erimekte ve birçok geleneksel sentetik termoplastik polimerlere benzeyerek enjeksiyon, ekstrüzyon veya şişe kalıplama materyali olarak kullanılabilir şekilde akmaktadır. Ancak, saf termoplastik nişastası saf nişasta gibi aynı sınırlamalara sahiptir. Çoğunlukla suya karşı hassastır ve zayıf mekaniksel özelliklere sahiptir. Suya direncini ve nişasta plastiğinin mekaniksel özelliklerini geliştirmek için kompozitlerin biyobozunurluğuna müdahale etmeden nano boyuttaki minerallerle nişastanın güçlendirilmesi düşünülmüştür (Rhim ve Ng, 2007).

Ekstrüzyondan sonra, nişasta tipik olarak düşük mekaniksel dirençli, oksijen ve neme karşı zayıf korumalı termoplastik bir materyale dönüşmektedir. Park ve diğ., (2002) nanokille termoplastik nişastanın(TPS) hibridlerini hazırlamışlar ve nihai özelliklerini incelediklerinde TPS ve nanokil arasındaki güçlü etkileşimin gerilme gücünü geliştirdiğini ve saf TPS matriksiyle karşılaştırıldığında daha düşük su buharı geçirgenliğine sahip olduğunu bulmuşlardır (Sözer ve Kokini, 2009).

Nişastanın parlaklığı için nişasta esnekliğini geliştiren, fakat diğer taraftan termomekaniksel özelliklerini azaltan, polioller gibi plastikleştiricilerin kullanılması gerekmektedir. Nişasta sistemlerine selüloz kıl-kristallerinin eklenmesi termomekaniksel özelliklerini geliştirmekte, suya hassaslığını azaltmakta ve biyobozunurluk özelliklerini muhafaza etmektedir. Bazı araştırmacılar nişasta üzerinde selüloz nanofiberlerinin cam transisyon sıcaklığını artırıcı bir etkiye sahip ol-

duğunu belirtmişlerdir. Angles ve Dufrense (2001)'e göre bu güçlendirme etkisi büyük ölçüde evaporasyon basamağında oluşan hidrojen bağlarından meydana gelen matriks içindeki selüloz mikrofibrillerinin oluşumuna bağlıdır (De Azeredo, in press).

Hidrolize karşı daha dirençli olan kristalin lamellerinin ayrışmasını sağlayan amorf bölgeler hidrolize edildiğinde, yerli nişasta granülleri jelatinizasyon sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda uzun süreli hidrolize tabi tutulabilir. Nişasta kristalin partikülleri, 6 nm-8 nm'lik kalınlığa sahip platelet morfolojisi göstermektedir. Kristo ve Biliaderis (2007), nişasta nanokristallerinin(SNC) ilavesinin pullulan filmlerinin gerilme gücünü ve modülünü geliştirdiğini, fakat uzamasını azalttığını söylemişlerdir. Cam transisyon sıcaklığı değerleri, dolgu ve matriks arasında olduğu gibi SNC'ler arasındaki güçlü etkileşimler sebebiyle pullulan zincirlerinin sınırlanan hareketine atfedilen, artan SNC içeriğinde daha yüksek sıcaklıklara çıkmıştır. Pullulan filmlerinin su buharı geçirgenliği %20 ve daha fazla SNC ilavesinde azalmıştır. SNC'nin PVOH'e ilavesi farklı etkilere neden olmuştur. PVOH'nin gerilme gücü ve uzamasının sadece SNC'nin %10 wt'nin yukarısında ilavesiyle hafif derecede geliştiğini gözlemleyen Chen ve diğ., (2008)'e göre; bu içeriğin yukarısında, bahsedilen özellikler saf PVOH'deki değerlerden daha düşük olmuştur. Diğer taraftan SNC'li PVOH kompozitlerinin özelliklerinin, SNC yerine yerli nişasta kullanıldığında değerlere göre daha iyi olması, SNC'nin daha homojen dağıldığını ve yerli nişasta granüllerine göre PVOH ile etkileşimlerinin daha güçlü olduğunu göstermektedir (De Azeredo, in press).

Sodyum montmorillonitin küçük miktarı(%5'ten daha az) varlığında TPS'nin hem gerilme direncinin hem de kopma sırasındaki uzamasının arttığı görülmüştür. Ayrıca, TPS'nin relatif su buharı difüzyon katsayısı azalırken dekompozisyon sıcaklığı artmıştır. Nişasta/kil nanokompozit filmleri polimer eritme prosesi tekniğiyle montmorillonit nano partiküllerinin dispersiyonundan elde edilmiştir. Mekaniksel karakterizasyon sonuçları modülde ve gerilme gücünde bir artış göstermiştir. Nihai materyal örneğinin, biyobozunur materyaller hakkındaki gerçek düzenlemeler ve Avrupa direktifleri ile uygunluğu migrasyon testleriyle doğrulanmıştır (Sorrentino ve diğ., 2007).

Nanokompozitler matriks olarak sorbitolle plastikleştirilmiş mumsu mısır nişastasından ve

güçlendirici faz olarak hayvansal bir selüloz olan tunisin kıl-kristallerinin stabil sıvı süspansiyonundan hazırlanmıştır. Kompozitler farklı relatif nem seviyelerine getirilmiştir. Tunisin kıl-kristali-sorbitol-mısır nişastası sistemi tekli cam-kauçuk transisyonu sergilemiş ve selüloz kıl-kristallerinin yüzeyi üzerindeki amilopektinin transkristalizasyonunun kanıtına rastlanmamış, sonuç olarak meydana gelen antiplastikleştirici etkisi gözlemlenmiştir. Plastikleştirilmiş amilo-pektin matrisinin cam-kauçuk transisyon sıcaklığı kıl-kristal içeriği %10 wt-15 wt olduğunda başlangıçta yükselmiş ve daha sonra azalmıştır. Kıl-kristalinin nem içeriğinin de artmasıyla kompozitlerin kristalinitesinde belirgin bir artış tespit edilmiştir (Mathew ve Dufrense, 2002).

Doğal MMT kiline benzer yapısal karakteristikler sergileyen sentetik  $\alpha$ -zirkonyum fosfat( $\alpha$ -ZrP), örneğin  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ , polimer nanokompozitlerin temel yapısal özellikleri ile ilgili çalışmalar için idealdir.  $\alpha$ -ZrP'nin model sistem olarak MMT kili üzerindeki avantajı çok daha yüksek saflığı, iyon değiştirme kapasitesi ve intercalation/exfoliation kolaylığıdır.  $\alpha$ -ZrP'nin farklı yükleme seviyelerine sahip gliserolle plastikleştirilmiş bezelye nişastası/ $\alpha$ -ZrP(PS/ZrP) nanokompozit filmleri dökme ve solvent evaporasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. PS ve  $\alpha$ -ZrP arasındaki uyumluluğu geliştiren bezelye nişastası ve  $\alpha$ -ZrP arasında oluşan hidrojen bağlarıdır. Saf PS ile karşılaştırıldığında PS/ZrP nanokompozit filmlerinin gerilme gücü(rb) ve kopma sırasındaki uzaması(eb) artan  $\alpha$ -ZrP içeriğiyle önemli derecede gelişmiştir. Rb ve eb'nin maksimum değerleri %0.3  $\alpha$ -ZrP ve %25 gliserol içeriğinde bulunmuştur. Nanokompozit filmlerinin %92 relatif neme sahip ortamda ölçülen nem alımı  $\alpha$ -ZrP'nin ilavesiyle azalmıştır. Bezelye nişastası bazlı filmlerin yapısı ve özellikleri  $\alpha$ -ZrP'nin katılmasıyla modifiye edilmiş ve geliştirilmiştir (Wu ve diğ., 2009).

Mısır nişastası ve MMT nanokillerinden erime ekstrüzyon prosesiyle başarılı bir şekilde üretilen biyobozunur nanokompozitler üzerine geleneksel bir plastikleştirici olarak gliserol içeriğinin etkisi incelenmiştir. Gliserol içeriği %20'den %5'e düştüğünde kil exfoliationunun derecesi artmıştır. %5 gliserol içerikli filmler en düşük su buharı geçirgenliği, en yüksek cam transisyon sıcaklığı ve en yüksek gerilme gücü sergilemiş, fakat kopma sırasındaki uzaması düşük olmuştur. Üre ve formamid de nişasta-kil nanokompozitleri için alternatif plastikleştiriciler olarak test edil-

miştir. Yeni plastikleştiricilerin kullanılmasının kil exfoliation derecesini artırdığı görülmüştür. Formamid ile plastikleştirilmiş nişasta-kil nanokompozit filmleri aynı seviyelerde(%15 wt) kullanılan diğer iki plastikleştiriciden daha düşük su buharı geçirgenliği, daha yüksek cam transisyon sıcaklığı ve daha yüksek gerilme gücü sergilemiştir. Nişasta, plastikleştirici ve kil yüzeyi arasındaki güçlü polar-polar etkileşimleri, etkileşimlerin dengesi nedeniyle nanokompozit yapısının oluşumunu kontrol edebildiği ve ilaveten nanokompozit filmlerinin performansını etkilediği sonucuna varılmıştır (Tang ve diğ., 2008).

Dökme yöntemiyle hazırlanan kassava nişastası/MMT kompozit filmlerini inceleyen bir çalışmada nişasta matrisi içindeki kil partiküllerinin homojen dağılması için kompatibilize edici ajan olarak kitosanın kullanılmasına odaklanılmıştır. Kassava nişastası, MMT, kitosan, plastikleştirici olarak gliserol karışımı ve asetik asit ilavesiyle pH'sı 3'e ayarlanan distile su homojenize edilmiş ve 70 °C-80 °C'deki sıcaklıklarda ısıtılarak jelatinize edilmiştir. Elde edilen homojen nişasta solüsyonu akrilik bir kalıba dökülüp açık havada kurumaya bırakılmıştır. Kurutulmuş filmin X-ray difraksiyonu, kitosanla muameleden sonra MMT'nin iç tabaka boşluğunun 14.78 Å'dan 15.80 Å'ya yükseldiğini ortaya çıkarmıştır. Bu hafif yükseliş kitosanın nanokompozit üretimi amacıyla kil dehlizleri içerisine girmesi için çok büyük olduğu bilgisiyle doğrulanmaktadır. Nanokompozitin başarısız olmasına rağmen, SEM'den elde edilen kanıtlar kitosan içeren kompozit filmde kil partiküllerinin daha ince boyutunun elde edildiğini belirtmiştir. Sonuçlar, kitosanın hidrofilitesini ve kil yüzeyine tutunma kapasitesi nedeniyle nişasta matrisi ve MMT arasında kompatibilize edici rol oynadığını göstermiştir. Sonuç olarak, nişasta/MMT kompozit filmi düşük MMT içeriğinde, güçlendirme etkisi nedeniyle, gerilme gücünde bir gelişmeye neden olmuştur. Kompozit filmin yüzey hidrofobitesinin artan kitosan içeriğiyle arttığı da bulunmuştur. Film hidrofobitesini ile birlikte su buharı transimiyon oranının ve nem absorpsiyonunun artan kitosan içeriğiyle azaldığı tespit edilmiştir (Kampeera-pappun ve diğ., 2007).

Bezelye kabuğu fibri(PHF) ve asit hidroliziyle izole edilen PHF'den türemiş nano kıl-kristalleri(PHFNW), bezelye nişastası(PS) bazlı biyokompozit filmlerde dolgu olarak kullanılmıştır. PS/PHFNW nanokompozit filmleri saf PS filmi ve PS/PHF mikrokompozit filmlerinin her

ikisinin üzerinde gelişmiş fiziksel özellikler sergilemiştir. PS/PHFNW nanokompozit filmlerinin özelliklerinin gelişmesi, PS içerisindeki PHFNW'nin homojen dispersiyonuna ve matriks ve nano boyuttaki dolgular arasında güçlü etkileşimlere neden olan PHFNW'nin nanometre büyüklüğündeki etkisine atfedilmiştir (Chen ve diğ., 2009).

Poli(vinil alkol) hem saf bezelye nişastası(NPS) hem de NPS'den asit hidroliziyle elde edilen, 30 nm-80 nm boyutunda nanokristaller içeren bezelye nişastası nanokristalleri(PSN) dispersiyonu ile karıştırılmıştır. PVA/NPS filmlerinin ışık transmittansı(Tr), gerilme gücü(rb) ve kopma sırasındaki uzaması(eb) PVA filminden daha düşük olmuş ve NPS içeriğindeki artışla azalmıştır. Ancak, %5 wt ve %10 wt PSN içeren PVA/PSN nanokompozit filmleri PVA filminin üzerinde gelişmiş fiziksel özellikler sergilemiştir. PVA/PSN filmleri aynı bileşen oranına sahip PVA/NPS filmlerine göre daha yüksek Tr, rb, eb ve daha düşük nem alımı göstermiştir. PSN, NPS ile karşılaştırıldığında daha küçük boyuta sahip olmuş ve PVA ile daha güçlü etkileşimlere neden olarak PVA matriksi içinde daha homojen bir şekilde dağılmıştır. PSN, PVA bazlı kompozitlerin özelliklerini geliştirmede NPS'den daha büyük potansiyel sergilemiştir (Chen ve diğ., 2008).

### 3. Kitin/Kitosan Bazlı Nanokompozitler

Kitosan selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci biyopolimer olan kitinin kısmen deasetile edilmiş bir derivatıdır. Yapısal olarak kitosan glukozamin ve  $\beta$ -1,4 glukozidik bağla bağlanmış N-asetilglukozamin birimlerinden oluşmaktadır. Kitosan biyobozunur, nontoksik ve biyogeçirimli olması nedeniyle çeşitli endüstriyel ve ambalajlama uygulamalarında yaygın şekilde çalışılmıştır. Ancak, diğer hidrofilik doğal biyopolimer bazlı ambalajlama materyallerinde olduğu gibi kitosanın da ambalajlama materyali olarak özellikleri geliştirilmelidir (Rhim ve Ng, 2007).

Lu ve diğ., (2004) ve Sriupayo ve diğ., (2005) kitinin asit hidroliziyle kitin kıl-kristalleri hazırlamışlardır. Kıl-kristallerinin ortalama boyutları Lu ve diğ. (2004) tarafından 500 nm uzunluk ve 50 nm çap, Sriupayo ve diğ., (2005) tarafından ise 417 nm uzunluk ve 33 nm çap olarak gözlemlenmiştir. Lu ve diğ., (2004) kitin kıl-kristallerini soya protein izolatu termoplastiklerine katmış ve kıl-kristalleri sadece matriksin gerilme özelliklerini(gerilme gücü ve elastik modülü) değil, aynı zamanda suya karşı direncini de oldukça

geliştirmiştir. Sriupayo ve diğ., (2005) kitin kıl-kristallerini kitosan filmlerine eklemiş ve %2.96'lık kıl-kristal içeriğine kadar, kıl-kristallerinin kitosanın gerilme gücünü geliştirdiğini, daha yüksek kıl-kristali içeriğinin gerilme gücünde azalmaya neden olduğunu gözlemlemişlerdir. Filmlerin uzaması kıl-kristalinin %2.96'nın üzerinde ilave edilmesiyle azalmakta, daha yüksek kıl-kristali içeriğinde ise sabitlenmiştir. Kitin kıl-kristallerinin ilavesi kitosan filmlerinin suya karşı direncini geliştirmiştir. De Moura ve diğ., (2009) kitosan-tripolifosfat(CS-TPP) nanopartikülleri hazırlamışlar ve hidroksiopropil metilselüloz (HPMC) filmlerine katmışlardır. CS-TPP nanopartiküllerinin ilavesi filmlerin mekaniksel ve bariyer özelliklerini oldukça geliştirmiştir. Araştırmacılar bu tür etkileri nanopartiküllerin HPMC matriksinde sürekli olmayan şekilde dolmasına atfetmektedirler (De Azeredo, in press).

Kitosanın antibakteriyel ve antifungal aktivitesi üzerindeki çalışmalar bu materyaldeki tuzların %0.025 wt'den daha fazla kitosan varlığında bakteri, alg ve fungusların(*Escherichia coli*, *Fusarium*, *Alternaria* ve *Helminthosporium*) gelişimini baskıladığını göstermiştir. Kitosanın katyonik amino gruplarının bu mikroorganizmaların anyonik gruplarına bağlanması gelişimin inhibisyonuna neden olmuştur. Başka araştırmacılar kitosanın polivinilalkol veya selüloz gibi diğer polimerlerle karışımını üretmişler ve kitosanın polikatonik doğasının hücre membranı yüzeyindeki makromoleküllerin negatif yüklü rezidüleri ile etkilenmesinin bakteri ve fungusların ölümüne neden olduğunu belirtmişlerdir (Torres-Giner ve diğ., 2008).

Kitosanın hidrofilik karakteri nedeniyle, su varlığında ve nemli ortamlardaki zayıf mekaniksel özellikleri kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu yüzden, kitosan zincirlerini silikatın iç tabakalarına ekleyerek kitosan tabakalı silikat nanokompozitler oluşturularak mekaniksel özellikleri geliştirilmiştir. Exfoliated nano yapılar MMT-Na<sup>+</sup>'nin küçük miktarının kitosan matriksine ilavesiyle oluşmuştur. Intercalation, exfoliationla birlikte, MMT-Na<sup>+</sup>'nin miktarının %5 wt'ye yükselmesiyle meydana gelmiştir. Yüzey pürüzlülüğü nanokilin küçük bir miktarda ilavesiyle artmıştır. Mikro boyuttaki kompozitler(tactoids) Cloisite 30B kitosan matriksine ilave edildiğinde oluşmuştur. Kitosan filminin gerilme gücü MMT-Na<sup>+</sup>'nin küçük miktarda ilavesiyle artmış, Cloisite 30B eklendiğinde önemli bir artış olmamıştır. Kopma sırasındaki uzama killerin ilave-

siyle azalmış, fakat MMT-Na<sup>+</sup> eklendiğinde önemli bir azalma olmamıştır. Kitosan kompozit filmlerinin erime sıcaklığı(T<sub>m</sub>) ve termal degradasyonun başlangıç sıcaklığı(T<sub>d</sub>) MMT-Na<sup>+</sup> eklendiğinde artmış, Cloisite 30B ilavesiyle olan değişim ise önemsiz olmuştur. Genel olarak MMT-Na<sup>+</sup>'nin ilavesi filmlerin mekaniksel ve termal özelliklerini Cloisite 30B'ye göre daha çok geliştirmiştir (Xu ve diğ., 2006).

Biyo-bazlı nanokompozit filmler güçlendirici faz olarak selüloz kıl-kristalleri ve matriks olarak kitosan kullanılarak başarılı bir şekilde geliştirilebilir. Ortalama 400 nm±92 nm uzunluğunda ve 24 nm±7.5 nm çapındaki selüloz kıl-kristalleri sülfirik asit solüsyonuyla pamuk linterin hidroliziyle hazırlanmış, nanokompozitlerin iyi karışabilirlik özelliği sergilediği, kıl-kristalleri ve matriks arasında güçlü etkileşimlerin meydana geldiği görülmüştür. Artan kıl-kristali içeriği, kuru ve yaş durumdaki kompozit filmlerin gerilme gücünü yükseltmiştir. Ayrıca, nanokompozit filmler selüloz kıl-kristalleri ile birleştiğinde mükemmel termal stabilite ve su buharı direnci göstermiştir (Li ve diğ., 2009).

Nanopartiküllerin dört tipinin birleştirilmesiyle solvent-dökme metodu kullanılarak dört farklı tipte kitosan bazlı nanokompozit film hazırlanmıştır. Bu nanopartiküller; modifiye edilmiş montmorillonit(Na-MMT), organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit(Cloisite 30B), nano-gümüş ve Ag-zeolit(Ag-Ion)'tir. Nanokompozit filmlerin X-ray difraksiyon örnekleri intercalationun belli bir derecesinin nanokompozit filmlerin içerisinde oluştuğunu göstermiştir. En yüksek intercalation Na-MMT filmlerinde, ardından Cloisite 30B ve Ag-Ion içeren filmlerde oluşmuştur. Elektron mikroskop taraması(SEM), Nano-gümüşle birleştirilen filmlerdeki nanopartiküllerin kitosan polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Sonuç olarak kitosan filmlerinin mekaniksel ve test edilen nanopartikül materyaline bağlı olarak bariyer özellikleri; gerilme gücünü %7-16 artıran, su buharı geçirgenliğini %25-30 azaltan, nanopartiküllerin intercalationundan etkilenmiştir. Ayrıca, kitosan bazlı nanokompozit filmler, özellikle gümüş kaplama olan, ümit verici düzeyde antimikrobiyal bir aktivite göstermiştir (Fan ve diğ., 2007).

Laktik asit emdirilen kitosan ve tabakalı silikatların nanokompozitleri L-laktik asitin sıvı solüsyonunda kitosanın çözünmesi, sodyum montmorillonitin dağılması ve ardından ısıtılıp filmin

oluşturulmasıyla hazırlanmıştır. Filmler PLA ile karşılaştırıldıklarında artan hidrofilite göstermiştir. Nanokompozitlerin saf kitosan-g-LA ve PLA'ya göre daha iyi termal ve fiziksel özellikler sergilediği gözlemlenmiştir. Emirdirilen poli(laktik asit) zincirleri kitosan filmlerinin parlaklığını azaltmak veya daha yumuşak ve elastik film elde etmek için internal plastikleştirici olarak hareket etmiş, bu hareket yan zincirleri ortaya çıkarmış ve böylece çeşitli moleküler dizaynların, doğal polisakkarit ve emdirilmiş polimerden oluşan uyarlanmış hibrid materyallerinin yeni tiplerinin yaratılmasını mümkün kılmıştır (Depan ve diğ., 2006).

Kitosan/tripolifosfat nanopartiküllerinin hidrokispropil metilselüloz filmlerine katılması mekaniksel ve bariyer özelliklerini önemli derecede geliştirmiştir. Kitosan nanopartikülleri porların yıkılmasını artırarak, böylece gerilme özelliklerini ve su buharı geçirgenliğini geliştirerek, HPMC matriksinin porları içindeki boş alanları doldurma eğiliminde olmuştur. Filmlerin termal stabilitesi nanopartiküllerin ilavesiyle artmıştır (De Moura ve diğ., 2009).

#### 4. Diğer Polisakkarit Kaynaklarından Oluşan Nanokompozitler

Karasal bitkilerin ksilanları, heliksel yapıdaki kısa karbonhidrat zincirleriyle dallanan β-(1-4)-D-ksilopiranoz omurgaya sahip heteropolimerlerdir. Mısır fiber gümü olarak da atfedilen mısır koçanı ksilanı tamamen yapışkan bir polimerdir. Bu yüzden yapıştırıcı, koyulaştırıcı, plastiklere(uzamasını, kopma direncini artırması ve biyodegradasyona karşı daha hassas yapması nedeniyle) ve gıdalara katkı(emülsifiye edici aktivitesi ve ısıtma sırasında protein köpüğünü stabilize etme yeteneği nedeniyle) olarak kullanılabilir. Ksilanların çeşitliliği ve karmaşıklığı potansiyel olarak birçok kullanışlı yan ürünün üretilebileceği fikrini vermekte ve bu yüzden bu polisakkaritler çeşitli işletmeler için olası biyopolimer çığ materyal olarak düşünülmektedir. Bu amaçla yürütülen bir çalışmada alkalın oksidatif muamele ile mısır koçanından ekstrakte edilen ksilan ve MMT tip kil (NaMt) kullanılmıştır. Ksilanın maksimum çözünürlüğü oda sıcaklığındaki suda %1(w/v) olarak belirlenmiştir. Bu tür sentez iki yöntemle elde edilmiştir. Birincisinde NaMt konsantrasyonu sürekli 2.0x10<sup>-2</sup> g/ml'de tutulmuş ve ksilan konsantrasyonu değiştirilmiştir. Diğerinde ksilan konsantrasyonu sürekli 1.0x10<sup>-2</sup> g/ml'de tutulmuş ve NaMt konsantrasyonu değiştirilmiştir. Sonuç-



lar, daha düşük miktardaki kitosanın yüzeydeki NaMt ile etkileşime girdiğini, ancak ksilan miktarı arttığında NaMt'nin intercalationun da oluştuğunu göstermiştir. Başlangıç materyalleriyle karşılaştırıldığında biyokompozitler daha iyi termal ve reolojik özellikler sergilemiştir (Ünlü ve diğ., 2009).

Doğal biyopolimerleri selülozik kıl-kristalleri ile güçlendirilmenin, ksilan filmlerini kapsayan fiziksel güç özellikleri için faydalı olduğu görülmüştür. Sülfirik asitle hidrolize edilmiş kraft pulpundan hazırlanan selülozik kıl-kristalleri ile güçlendirilen ksilan filmlerinin su transmisyonu özellikleri çalışılmıştır. %10 hidrolize kıl-kristallerince güçlendirilen ksilanla hazırlanan filmler saf ksilan filmine göre su transmisyonu özelliklerinde %74'lük bir azalma ve %10 kraft fibriyle güçlendirilen ksilan filmine göre %362'lik bir gelişme göstermiştir (Saxena ve Ragauskas, in press).

Doğal polimerler arasındaki pektinler olgun meyvelerde ve birtakım sebzelerde bulunan beyaz, amorf, kompleks karbonhidratlardır. Pektin meyve suyu, ayçiçeği yağı ve şeker üretiminde ikincil üründür. Gıda işleme endüstrisi atığı olduğundan çevre dostu biyobozunur materyaller için çok iyi bir adaydır. Ancak pektinlerin zayıf olan su dirençleri ve az olan güçleri nedeniyle sadece doğal kaynaklardan üretilen materyallerde kullanımı sınırlıdır. Bu problemin üstesinden gelmenin alternatif bir yolu, daha özel veya ciddi durumlardaki uygulamalarını daha da genişleten inorganik dolguların birleştirilmesiyle doğal polimerlerin modifiye edilmesidir. Pektinin ve poli (vinil alkolün) veya yüksek amilaz nişastanın plastikleştirilmiş karışımları, deterjanlar için suda çözünür torbalar ve insektisidler veya medikal dağıtım sistemi cihazları olarak kullanılan güçlü, fleksible filmler vermektedir (Mangiacapra ve diğ., 2006).

Hem doğal hem de organik olarak modifiye edilmiş MMT kilinin %3 oranına sahip elma kabuğu pektininin iki kompoziti, oda sıcaklığındaki yüksek enerjili top öğütme katı hal karışımına dayanan yeni bir alternatif metot kullanılarak hazırlanmıştır. Bu teknik mekaniksel öğütme ile organik ve inorganik komponentlerin etkin bir karışımını içermektedir. Öğütülen tozlar su ile film olarak dökülmüş ve karakterize edilmiştir. Kompozit örneklerinin X-ray difraktogramlarındaki kilin bazal boşluğuna ilişkin pikin varlığı, kil levhalarının exfoliationuyla yer tutan pektin matriksi içindeki kilin dispersiyonunu düşündür-

mektedir. Termal degradasyon, elastik modülü, su buharı ve oksijenin sorpsiyonu ve difüzyonu gibi fiziksel özellikler analiz edilmiştir. Bütün bu özelliklerin nanokompozitlerde, özellikle doğal sodyum MMT içeren örneklerde geliştiği bulunmuştur (Mangiacapra ve diğ., 2006).

Nişasta nanokristalleriyle doldurulmuş doğal kauçuğun(NR) mekaniksel özellikleri incelenmiştir. İçeriğin %20 wt'nin üzerinde olmasının bu yeni dolgunun materyalin kopma sırasındaki uzamasını önemli derecede azaltmadan NR'yi güçlendirmek için avantajlı olduğu görülmüştür. %20 wt oranında dolgu içeren nanokompozit filmlerinin oda sıcaklığındaki yumuşama modülü doldurulmamış matriksin birinden 75 kez daha yüksek bulunmuştur. Partikül-partikül etkileşimleri nişasta nanokristalleri ile doldurulmuş NR'nin özelliklerinde kritik bir rol oynamıştır (Angellier ve diğ., 2005).

Pullulan fungus benzeri maya olan *Aureobasidium pullulans* tarafından üretilen extra-sellüler mikrobiyal bir polisakkarittir. Suda çözünmekle birlikte mükemmel, renksiz, transparan ve fleksible filmler oluşturmaktadır. Nanokompozit materyaller amorf matriks olarak sorbitolle plastikleştirilmiş pullulan ve güçlendirici faz olarak nişasta nanokristallerinin(mumsu mısır nişastasından gelen saf granüllerin 35 °C'deki asit hidrolizine tabi tutulmasıyla hazırlanan) sıvı bir süspansiyonu kullanılarak hazırlanmıştır. Artan nişasta nanokristal içeriğiyle kompozit biyopolimer filmlerinin kristalinitesinin arttığı görülmüştür. Pullulan-nişasta nanokompozitlerinin su alımı dolgu içeriğinin artmasıyla azalmış, su buharı geçirgenliği sürekli %20 (w/w)'nin üstünde kalırken, nanokristallerin daha sonraki ilavesiyle önemli derecede azalmıştır. Cam transisyon sıcaklığı, sadece nişasta nanokristalleri arasında değil, aynı zamanda dolgu ve matriks arasındaki güçlü etkileşimlerin belirlenmesi nedeniyle pullulan zincirlerinin mobilitesinin sınırlanmasına atfedilen nanokristallerin artan miktarıyla daha yüksek sıcaklıklara doğru ötelenmiştir. Ayrıca, nanokristallerin ilavesi Young modülünün ve gerilme gücünün güçlü gelişimine neden olmuş, fakat farklı ortamlarda(%43'ten %75 RH'ye kadar) denenilen örneklerin kopma sırasındaki gerilmesinin şiddetli şekilde azalmasını sağlamıştır (Kristo ve Biliaderis, 2007).

### Yağ Bazlı Nanokompozitler

Nötral lipidler, yağ asitleri veya vakslar gibi hidrofobik yağ bazlı materyaller nem bariyeri

özelliklerini geliştirmek için biyopolimer filmlere ilave edilmektedir.

Epoksidize edilmiş ayçiçeği yağının organik kil içerisine katılmasıyla hazırlanan hibrid nanokompozit kaplama filmlerinin hem katyonik hem de hibrid başlatmalı ultraviyole radyasyonla iyileştirilebildiği görülmüştür. Çalışmada kullanılan organik kil, alkil amonyum iyonlarıncaya yeri değiştirilen sodyum iyonlarındaki katyonik değişim prosesiyle hazırlanmıştır. Filmlerin sertliğinin formülasyondaki organik kil miktarının artmasıyla arttığı, organik kilin film içinde exfoliated bir yapı gösterdiği tespit edilmiştir (Jiratumnukul ve Intarat, 2008).

Elektron transfer reaksiyonu ve serbest radikal polimerizasyon prosesleri kullanılarak, trigliserid yağı bazlı polimer-gümüş nanokompozitlerinin bir serisi başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Tüm prosesler eş zamanlı iki aşamaya ayrılmıştır: (i) stirene sahip kısmi gliseridlerden elde edilen makromonomerlerin kopolimerizasyonu ve (ii) gümüş nitratin radikalleri 2,20-azoizobütronitrilin termolizisiyle engellenen metalik gümüş nano partiküllerine indirgenmesi. Elde edilen polimer nanokompozit filmleri gram pozitif (*S. aureus*), gram negatif (*P. aeruginosa*) ve spor formundaki (*B. subtilis*) bakterilere karşı iyi antibakteriyal etkiye sahip olmuştur. Bakterilerin her çeşidi öldürülmüş ve film örneklerinin etrafındaki gümüşün antibakteriyal etkisi nedeniyle bir inhibisyon zonu oluşmuştur. Ayrıca gümüş kompozit filmlerinin uzaklaştırılmasından sonra inkübasyon 37 °C'de 24 saat sürdürülmüş ve bu sürenin sonunda bakteriyal gelişme belirlenmemiş, kompozit filminin gelişme inhibisyonundan çok öldürme etkisinin olduğu görülmüştür. Nanokompozit örnekleri gümüş nanopartikülleri dışındaki polimerlerden daha iyi film özellikleri göstermiştir (Ek-sik ve diğ., 2008).

Epoksidize edilmiş soya fasülyesi yağı(ESO) bazlı yüksek güçlü ve sert kompozitler ve nanokompozitler keten fiberi ve organik kil güçlendirmesi aracılığıyla oluşturulmuş, ESO/kil nanokompozitlerinin intercalated yapıda geliştiği görülmüştür (Liu ve Erhan, 2008). Bu nanokompozitin özelliklerinin geliştirilmesinde iyileştirme ajanı olarak trietilenetramin(TETA) de kullanılmış ve termogravimetrik analizler ESO/kil nanokompozitlerinin 180 °C'den daha düşük sıcaklıklarda termal olarak stabil kaldığını göstermiştir. Kil içeriğinin %5-10(wt) arasında değişmesiyle depolama ve Young modülü de değişmiştir. Epoksinin(ESO) hidrojene(TETA'nın amino gru-

bu) oranı dinamik ve gerilme mekaniksel özellikleri oldukça etkilemiştir. Daha yüksek TETA miktarında nanokompozitler daha güçlü gerilme ve dinamik özellikler sergilemiştir (Liu ve diğ., 2005).

### Protein Bazlı Nanokompozitler

Proteinlerden yapılan yenilebilir filmler en ilgi çekici filmlerdir. Bunun birinci nedeni; besinsel değeri artırması, ikincisi; lipid ve polisakkarit filmlerle karşılaştırıldığında etkileyici gaz bariyeri özelliklerine sahip olmasıdır. Örneğin; soya proteini bazlı filmlerin oksijen geçirgenliği(eğer nemli değilse) alçak yoğunluklu polietilen, metilselüloz, nişasta ve pektine göre sırasıyla 500, 260, 540 ve 670 kez daha düşüktür. Diğer taraftan, proteinler daha geniş fonksiyonel özellikler, özellikle yüksek intermoleküler bağlanma potansiyeli barındıran spesifik bir yapıya sahip olduğu için mekaniksel özellikleri de polisakkarit ve yağ bazlı filmlerden daha iyidir. Ayrıca, kazein, süt proteinleri ve mısır zeini gibi proteinler bol miktarda buldukları, ucuz ve kolayca elde edildikleri için yenilebilir filmlerin formülasyonunda nem bariyeri olarak da kullanılırlar. Bu yüzden yenilebilir filmlere, özellikle protein filmlerine, nanokil ilavesiyle özellikleri oldukça geliştirilmektedir (Akbari ve diğ., 2007).

Buğday gluteni/montmorillonit(WG/MMT) nanokompozit filmleri dökme metoduyla hazırlanmış ve transmisyon elektron mikroskobu MMT partiküllerinin matrisi içinde homojen bir şekilde dağıldığını, fakat tamamen exfoliated olmadığını göstermiştir. Kontakt açısı, su alımı ve su buharı sorpsiyon ölçümleri MMT varlığının WG bazlı materyallerin su hassasiyetinin önemli derecede azalmasını sağladığını göstermiştir. Bu etki MMT varlığında protein ağının farklı olan yapısına atfedilmiştir. MMT içeriği %5'ten daha yüksek olduğunda filmlerin O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> geçirgenlikleri değişmeden kalırken, su buharı ve aroma bileşenlerine karşı geçirgenliklerinde önemli değişimler gözlemlenmiştir. Son olarak, dolgu içeriği %2.5'ten daha yüksek olduğunda gerilme özelliklerinde hafif bir artış elde edilmiştir (Tunc ve diğ., 2007).

Son zamanlarda tabakalı silikat kil materyalleriyle soya proteini kompoziti, film özelliklerini geliştirmek için test edilmiştir. Örneğin, Otaigbe ve Adams (1997) soya proteini kompozitlerini polifosfat dolgularıyla karıştırarak, iyileştirilmiş su direncine sahip daha iyi mekaniksel film özellikleri elde etmişlerdir. Rhim ve diğ., (2005) or-

ganik olarak modifiye edilmiş MMT veya bentonit ile hibridlenen soya protein izolatu(SPI) filmlerinin su buharı geçirgenliğini iyileştirdiğini ve gerilme gücünü artırdığını da belirtmişlerdir (Rhim ve Ng, 2007).

Kimyasal ve mekaniksel muamelelerin kombinasyonu soya fasüyesinden izole edilen nanofiberler üç farklı polimerin(polivinil alkol, polipropilen ve polietilen) içine katılmıştır. İzole edilen nanofiberler 50 nm-100 nm arasında çapa ve çok yüksek en boy oranına neden olan mikroboyuttaki uzunluğa sahip olmuştur. %5 (wt) PVA ile güçlendirilen soya fasüyesi nanofiberlerinin artan sertliği çok ümit vericidir. Nanofiber ilavesi kompozitlerin gerilme davranışını önemli derecede değiştirmiş ve dispersant olarak etilen-akrilik oligomer emülsiyonuyla kaplanan nanofiberlerin gerilmesi artmış, ancak uzaması azalmıştır. Soya fasüyesi nanofiberinin ilavesinin PVA'nın termal özelliklerini geliştirdiği ve ilave edilen miktarının değiştirilmesinin PVA'nın çıkış pikini ve depolama modülünü etkilediği görülmüştür (Wang ve Sain, 2007).

SPI bazlı nanokompozit filmler suyun gliserolle karıştırılması ve Cloisite Na<sup>+</sup> eklenmesi ve daha sonra bir saatlik ultrasound muameleyle hazırlanmıştır. Cloisite Na<sup>+</sup> süspansiyonu yüksek hızlı karıştırıcı kullanılarak soya fasüyesi protein izolatıyla(SPI) birleştirilmiş ve sonra çift vidalı ekstrüder kullanılarak 140 °C'de ekstrüde edilmiştir. Sonuçlar en önemli gelişmenin elastik modülünde olduğunu göstermiştir. Hem ultrasonik muameleyle hem de bu muamele olmadan, nanokompozit filmlerin gerilme gücü artmıştır. SPI ve çeşitli killerden(OMMT, bentonit, pudra tozu ve zeolit) de kompozit filmler hazırlanmıştır. Killerin süspansiyonu kil mineral örneğinin distile su ile gliserolün karışımına eklenmesi ve sonikasyon uygulamasından sonra gayretle karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Nihai soya fasüyesi proteini/kil biyonanokompozitleri geleneksel SPI filmine göre su buharı geçirgenliği ve suda çözünürlüğü önemli derecede azaltırken, gerilme gücünü ise önemli derecede artırmıştır (Zhao ve diğ., 2008).

Bir prolamin olan zein, mısır proteininin ana bileşeni olarak eşsiz özellikleri ve moleküler yapısı nedeniyle bilim ve endüstri için önemli bir materyaldir. Zeinin hem etanolde hem de asetonda çözülmesiyle gerilme ve su buharı bariyer özellikleri iyi olan biyobozunur zein filmleri elde edilebilir. Nanoteknoloji yaklaşımlarının, zein için özel gıdalarda ve biyobozunur plastik en-

düstrisinde yeni uygulamalar oluşturacağı düşünülmektedir. Zein, örneğin formaldehit ile muameleden sonra mikrobiyolojik olarak dirençli ve hareketsiz olan, tübular yapılardan oluşan bir ağ örgüsü oluşturabilir. Ayrıca, zein nano boncukları veya nano partikülleri plastik veya biyoaktif gıda ambalajlarının dayanıklılığını geliştirmek için olduğu gibi, flavor bileşenleri veya nutrasötiklerin enkapsülasyonu için yenilebilir taşıyıcı olarak da kullanılabilir. Nano boyuttaki zein filmlerinin uniformitesini ve organizasyonunu kontrol etmek mekaniksel ve gerilme özellikleri konularında kritik öneme sahiptir. Zein filmlerinin yüzey morfolojisini kontrol etmek için yapılan bir çalışmada asetik asitte elde edilen filmlerin solvent olarak etanolün kullanıldığı filmlere göre daha yumuşak ve yapısal olarak daha homojen olduğu bulunmuştur (Sözer ve Kokini, 2009).

Nanokillerin üç farklı tipiyle(Cloisite Na<sup>+</sup>, Cloisite 20A ve Cloisite 30B) WPI bazlı kompozit filmler solüsyon dökme metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Nihai filmler opak bir görünüş ve hafif sis sergilemiştir. Bu etkinin derecesi ilave edilen nanokilin tipine bağlıdır. Ancak, bu filmler saf WPI filmiyle benzer parlaklık ve hafifçe daha transparanlık göstermiştir. Kullanılan nanokilin tipi, negatif etkiye sahip olan Cloisite 30B dışında, kompozit filmlerin gerilme ve su buharı bariyer özelliklerini önemli derecede etkilemiş, WPI/nanokil kompozit filmleri su buharı geçirgenliğini bir derece azaltmıştır. WPI kompozit filmlerinin mekaniksel özelliklerinde önemli bir gelişime neden olmayan Cloisite 30B, *L. monocytogenes* gram pozitif bakterisine karşı dikkat çekecek derecede önemli bir bakteriyostatik etki sergilemiş, ancak gram negatif bakterilere karşı hiçbir antimikrobiyal etki göstermemiştir. WPI/nanokil kompozit filmlerinin antimikrobiyal etkisi MMT'nin ve test edilen mikroorganizmaların tipine bağlıdır. Düşünüldüğü gibi; kontrol WPI, WPI/Cloisite Na<sup>+</sup> ve WPI/Cloisite 20A filmleri hem gram negatif(*E. coli* O157:H7) ve hem de gram pozitif (*L. monocytogenes*) bakterilere karşı hiçbir antimikrobiyal aktivite göstermemiştir. Bu sonuçlar polimer matriksi içine katılan nanokillerin sadece film özelliklerini geliştirmek için dolgu olmadığını, aynı zamanda fonksiyonel özellikleri sağlamak için antimikrobiyal bir ajan da olduğunu belirtmektedir. Kompozit filminin bu özelliği et, balık, tavuk, tahıl, peynir, meyve ve sebze gibi çeşitli gıdalar için yararlı uygulamaları oluşturabilir (Sothornvit ve diğ., 2009).

Süt proteini bazlı biyonanokompozitlerin hazırlanması için solvent dökme metodu veya solüsyon interlasyonu kullanılmıştır. İlk olarak, süt proteinleri ve kil solüsyonları ayrı ayrı hazırlanmıştır. Süt proteinleri yüksek gerilimli karıştırıcıda çözündürülmüş ve kil solüsyonu başlangıçta şişirilerek ve film oluşturma solüsyonu için kullanılan aynı solvent içinde tabakalı nanokil partiküllerinin çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. İstiflenmiş tabakaların içerisinde solventin intercalationunu başarmak için karışım yüksek gerilimli karıştırıcıda ve ultrasonik muameleye tabi tutulmuştur. Daha sonra kil solüsyonu süt protein solüsyonuna damlama biçiminde eklenmiştir. Nihai karışım tekrar yüksek gerilimli karıştırıcıya ve ultrasonik muameleye tabi tutulmuş ve cam bir levha üzerine dökülmüştür. Solüsyon ayrı bir film yapmak için ortam sıcaklığında veya yükseltilmiş sıcaklık şartlarında kurumaya bırakılmıştır. Bu proseste, polimer matriksindeki nanokil partiküllerinin intercalationu veya exfoliationu süt proteini bazlı biyonanokompozitleri hazırlamak için en önemli aşamadır (Zhao ve diğ., 2008).

Polipropilen(PP) filmi üzerine plastikleştirilmiş protein kaplama hazırlanmış, gıda ambalajlama uygulamaları için yeni bir kompozit filmden yararlanmada protein ve plastikleştirici tipinin etkisini belirlemek için optik ve gerilme özellikleri incelenmiştir. Üç çeşit proteinle(soya protein izolatu:SPI, süt protein izolatu:WPI, mısır zeini:CZ) kaplanmış PP filminin kompozit yapısı ve çeşitli plastikleştiriciler(propilen glikol, gliserol, polietilen glikol, sorbitol, sükroz) basit dökme metoduyla elde edilmiştir. WPI ve CZ ile kaplanan filmlerin üzerinde çok parlak yüzeyler gözlemlenmiş, en yüksek parlaklığı ise sükrozla plastikleştirilen WPI kaplama vermiştir. Plastikleştiricilerin yanında proteinler de kaplanan filmlerin rengi üzerinde fark edilir bir etki göstermiştir. WPI kaplanan filmler diğer kaplanan filmlere göre daha büyük transparanlık ve gerilme gücü göstermiştir. PP filmi üzerindeki nisinle birleştirilen WPI kaplamalar *Lactobacillus plantarum*'a karşı önemli düzeyde bakteriyel gelişme inhibisyonu sergilemiştir. Sonuçlar uygun plastikleştiricilerle birleştirilen WPI kaplamaların mükemmel görsel ve mekaniksel karakteristiklere ve aktif ambalajlama sistemlerindeki uygulamalar için büyük potansiyele sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır (Lee ve diğ., 2008).

Nanokompozit filmlerin hazırlanmasında kullanılan bir diğer protein kaynağı da jelatindir. Jelatin gıda, farmasötikal, fotografik ve kozmetik

üretiminde yaygın şekilde kullanılan kompleks bir polipeptittir. Biyopolimer filmlerinin oluşumunda kullanılan birincil materyallerden birisidir. Yenilebilir film çalışmalarında kullanılmakla birlikte, bol bulunmakta, düşük maliyetli, global olarak elde edilebilmekte ve mükemmel film oluşturma özelliklerine sahip olmaktadır (Bae ve diğ., 2009a).

Jelatinin mekaniksel ve suya karşı direnç özellikleri zayıf olduğu için diğer protein kaynaklarında olduğu gibi bu özelliklerini geliştirmek için MMT kil ile birleştirilmiştir. XRD sonuçları intercalated ve kısmen exfoliated nanokompozitlerin oluştuğunu göstermiştir. Gerilme gücü ve Young modülü jelatin matriksinin pH'sı ve MMT içeriğinin etkisiyle değişerek belirgin şekilde gelişmiştir(sırasıyla %60'dan ve %80'den yukarı). Çoğunlukla jelatin matriksindeki MMT'nin nanodispersiyonunu ve solvent moleküllerine karşı MMT levhalarının bariyer etkisini belirleyen yaş mekaniksel gücü de nanokompozitte önemli derecede iyileşmiştir (Rhim ve Ng, 2007).

Solüsyon prosesi aracılığıyla üretilen transparan jelatin-kil nanokompozit filmleri gelişmiş fiziksel performans sergilemiştir. Jelatindeki nano boyutlu faz içerisindeki montmorillonitin tek tipinin sadece %10 wt dağılmasıyla kompozit filminin Young modülü saf jelatine göre yaklaşık üç kat daha büyük bulunmuştur. Kil nanopartiküllerinin ilavesiyle, jelatinin kristalinitesi azalmış, erime noktası ise hafifçe yükselmiştir. Kil nanoplateletleri iyi exfoliate olmuş ve dağılmış, aynı zamanda nanokompozit filmdeki film düzlemine paralel olmuştur (Rao, 2007).

Jelatin/MMT biyonanokompozitleri solüsyon intercalation metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Jelatin(Tip B, sığır derisinden ekstrakte edilen) solüsyonu jelatin deiyonize suyun çözündürülmesiyle hazırlanmış, 70 °C'de ısıtılmış ve ultrasonla ön muameleye tabi tutulmuş MMT'nin süspansiyonu eklenmiştir. Daha sonra karışım döküldüğünde intercalated veya kısmen exfoliated biyonanokompozitler vermiştir. MMT içeriğinin yanında jelatin matriksinin değişmesiyle gerilme gücü ve Young modülü fark edilir bir şekilde gelişmiştir. Çoğunlukla MMT'nin jelatin matriksi içerisindeki nanodispersiyonuna ve solvent moleküllerine karşı MMT levhalarının bariyer etkisine atfedilen, biyonanokompozitlerdeki ıslak mekaniksel güç de önemli derecede gelişmiştir (Zhao ve diğ., 2008).

Jelatinin geleneksel kaynakları öncelikle domuz derisi ve sığır derisidir, ancak dini yasaklar ve deli dana hastalığının yayılması gibi nedenlerden dolayı, memeli bazlı jelatinler için alternatif olabilecek kaynaklara olan talep artmıştır. Son yıllarda memeli jelatinine potansiyel bir alternatif olarak balık jelatininin karakteristikleri ve özellikleri çalışılmaktadır (Bae ve diğ., 2009a). Ayrıca balık derisi, balık işleme endüstrisinde atık oluşturan ve kirliliğe neden olan temel bir yan üründür. Dolayısıyla bu yan ürün jelatinin değerli bir kaynağını sağlayabilmektedir (Bae ve diğ., 2009b). Ancak balık jelatini uygulamalarında bazı sınırlamalar vardır. Bu sınırlamalardan birisi memeli jelatiniyle karşılaştırıldığında zayıf mekaniksel özelliklerle beraber oldukça düşük jelleşme ve erime sıcaklığına sahip olmasıdır. Bu etki esasen balık jelatinin daha düşük prolin ve hidroksprolin içermesi nedeniyle. Bu yüzden, balık jelatininden hazırlanan filmlerin mekaniksel özelliklerini ve oksijen ve su buharına karşı bariyer özelliklerini geliştirmek için balık jelatini tabakalı silikatlarla birleştirilmiştir. Karışımlarda ilk olarak modifiye edilmemiş sodyum montmorillonit kili gliserol ve distile suyun solüsyonunda yüksek güçlü ultrasonikasyon ile muamele edilmiştir. Daha sonra nano-kil solüsyonu balık jelatini solüsyonuna eklenmiş ve mekaniksel film dökücüler kullanılarak dökülmüştür. Ultrasonik olarak muamele edilmiş nanokompozit filmler gelişmiş gerilme gücü ve bariyer özelliklerine sahip exfoliated tip yapı göstermiş, filmler uniform kalınlıkta ve oldukça transparan şekilde üretilmiştir. Nanokilin %5(w/w) eklenmesi gerilme gücünü artırmış, 9 g kil/100 g jelatin filmi oksijen ve su bariyeri özelliklerinde en büyük gelişmeyi göstermiştir. Filmin oksijen geçirgenliği ve su buharı geçirgenliği ise azalmıştır (Bae ve diğ., 2009a).

Mikrobiyal transglutaminaz(MTGase) jelatine çapraz bağlandığı ve polimer moleküllerinin mekaniksel özelliklerini geliştirerek polimer matrikslerindeki çapraz bağların derecesini artırdığı için film solüsyonunun MTGase ile muamelesiyle balık jelatini/Na-montmorillonit nanokompozit filminin mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. MTGase ile muamele edilmiş jelatin solüsyonunun(%2 w/w) viskozitesi artmıştır. Balık jelatin solüsyonunun moleküller ağırlığı MTGase ile muameleden sonra artmıştır. %2 (w/w) MTGase konsantrasyonunda % E(Young modülü) artarken gerilme gücü azalmıştır. Oksijen geçirgenliği ve su buharı geçirgenliği %2 (w/w) MTGase konsantrasyonunda muamele

zamanının bir fonksiyonu olarak değişmemiş, nanokille birleşme oksijen geçirgenliğinde artışa neden olmuştur (Bae ve diğ., 2009b).

Jelatin içeren balık derisinin dışında balık pulu da diğer bir hayvansal protein kaynağı olan kollajen ve hidroksil apatitten oluşan doğal bir nanokompozittir. Balık pullarının birçoğu ıskartaya çıkarılmakta ve günümüzde etkin bir şekilde kullanılmamaktadır. Kollajen peptid(ColP) balık pulunun yüksek basınç altında sıcak suyla ekstraksiyonu aracılığıyla elde edilmektedir. ColP'nin moleküler ağırlığının hidroliz nedeniyle saf kollajenden daha düşük olması sebebiyle ColP'den elde edilen film çok parlak olduğundan biyobozunur ve biyogeçirimli materyallerin birçoğu için uygulanabilir olmamaktadır. Bu yüzden, glutaraldehit(GA) çapraz bağlı ColP(GA-ColP) ve N-(3-dimetilaminopropil)-N0-etilkarbodiimid hidroklorid(EDC-HCl) ve 1-hidroksibenzotriazol(HOBt) kullanılarak zinciri uzatılmış ColP(CE-ColP), sodyum montmorillonit ile solüsyon dökme metoduyla hazırlanmıştır. GA miktarının artmasıyla GA-ColP/MMT için exfoliation derecesi azalırken filmler çok parlak, CE-ColP/MMT filmleri ise oldukça katı olmuştur. CE-ColP/MMT filmlerinin depolama modülü CE-ColP filmininkinden daha yüksek olmuş ve artan inorganik içeriğiyle artmıştır. GA-ColP'nin %10 ağırlık kaybı sıcaklığı(325 °C) CE-ColP'nin sıcaklığından(302 °C) daha yüksek bulunmuş ve MMT'nin GA-ColP ve CE-ColP'ye eklenmesi bozulma sıcaklığında hafif bir yükselmeye neden olmuştur (Teramoto ve diğ., 2007).

## Nanokompozit Filmlerin Su Ürünlerindeki Potansiyel Uygulamaları

Nanokompozit filmlerin gıda ürünlerindeki uygulamaları daha çok aktif/akıllı paketleme ve yenilebilir film/kaplama teknolojisiyle kombine halde olmaktadır. Nanoteknoloji aktif/akıllı ambalajın, yenilebilir film ve kaplamaların sahip olduğu nitelikli özelliklerini bir adım daha öne götürerek geliştirmekte ve daha etkin gıda güvenliği sağlamaktadır.

Yenilikçi aktif paketleme uygulamalarından birisi olan antimikrobiyal paketleme, antimikrobiyal bileşenleri gıda ambalaj materyaliyle birlikte uygulayarak et, balık, tavuk ürünleri, ekmek, peynir, meyve ve sebzeleri içeren gıda çeşitleri için potansiyel bir uygulama olmaktadır. Antimikrobiyal aktivitelere sahip bu filmlerin uygulamaları patojenlerin ve bozulma yapan mikroorganizmaların gelişmesinin kontrolüne yardım

eden gıdalarla yüzey temasına izin vermektedir (Rhim ve Ng, 2007).

Antimikrobiyal ambalajlar, sentetik ve doğal antimikrobiyal ajanların bir polimerin içine katılmasıyla veya ambalajın yüzeyine kaplanmasıyla ya da küçük bir torbacıkla paketin içerisine bırakılmasıyla üretilmektedir (Miltz ve diğ., 2006). Bu uygulama gıdalar için sadece film halinde değil konteyner ve kap olarak da etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Antimikrobiyal paketlenme materyalleri mikroorganizmaların lag periyodunu uzatmakta ve gıda güvenliğini sağlayarak raf ömrünü uzatmak için mikroorganizma gelişimini baskılamaktadır (Han, 2000).

Bu amaç için sorbat, propiyonat ve benzoat gibi organik asitleri veya onların ayrı ayrı asit anhidrelerini, nisin ve pediosin gibi bakteriosinleri, lizozim gibi enzimleri, metalleri, benomil ve imazalil gibi fungusitleri içeren çeşitli antimikrobiyal ajanlar önerilmiş ve/veya test edilmiştir. Antimikrobiyal sistemlerin aktif bileşenleri hem organik hem de inorganik olabilir. Özellikle inorganik sistemler gümüş, bakır ve platinyum gibi metal iyonlardan oluşmaktadır. Antimikrobiyal olarak gümüş iyonları oldukça geniş uygulamalarda kullanılmaktadır: aletler, inşaat ürünleri, medikal cihazlar, su filtrasyonu, dağıtım sistemi, gıda işleme ve ambalajlama. Ag-ikameli zeolit, plastiklere katılan en yaygın antimikrobiyal ajandır. Metabolik enzimlerin büyük miktarını inhibe eden Ag-iyonları güçlü antimikrobiyal aktiviteye sahiptir (Rhim ve Ng, 2007).

Uygulanan antimikrobiyal ajanların gıda sistemi içerisine hareketi yöntemin başarısı için kritik öneme sahiptir. Antimikrobiyal ajanların veya gelişim inhibitörlerinin gıda formülasyonuna katılması ürün bileşenlerince aktifleştirilen maddelerin kısmen inaktivasyonuna neden olur ve bu nedenle yüzey florası üzerinde sadece sınırlı bir etkiye sahiptir. Antimikrobiyal ajanların gıda yüzeyine daldırma veya spreylemeyle direkt olarak uygulanması da gıda içindeki aktif maddelerin hızlı difüzyonu nedeniyle etkisiz olmaktadır. Oysa antimikrobiyal ajanlar film veya kaplama halinde uygulandıklarında sinerjistik bir etki ortaya çıkmakta ve koruma sisteminin sürekliliği daha da uzatılmaktadır. Biyopolimer filmler içine gıdayla uyumlu antimikrobiyallerin katılmasıyla biyopolimer bazlı antimikrobiyal filmler geliştirilebilir. Antimikrobiyal, polimer bazlı ambalaj filminin kullanımı aktif maddelerin düşük migrasyonuna sahip gıda yüzeyi üzerinde yüksek konsantrasyonu sağlayarak daha çok etkinlik sağ-

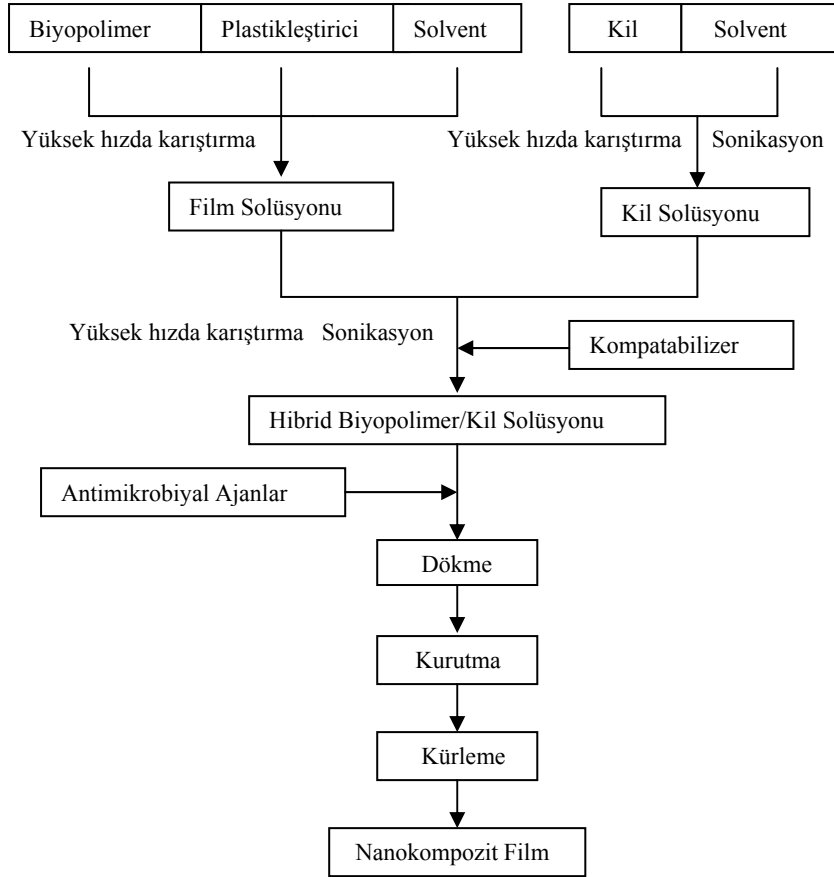
lamaktadır. Ancak antimikrobiyalın seçimi ambalaj materyaline sahip bileşenin uyumluluğuyla veya ekstrüzyon sırasında bileşenin ısıl değişkenliğiyle sınırlanmaktadır. Bu olgu uygun biyopolimer matriksinin ve antimikrobiyal ajanın yanında plastikleştirici ve kompatibilizer gibi diğer ingredientlerin seçiminin önemini de açıklamaktadır. Her bir antimikrobiyal ajanın spesifik bir mikroorganizmaya karşı karakteristik inhibitör mekanizması ve spesifik aktivitesi nedeniyle antimikrobiyal filmler sınırlı bir antimikrobiyal spektruma sahiptir. İki veya daha fazla antimikrobiyal kombinasyonu bu sınırlı spektrumu genişletebilir (Rhim ve Ng, 2007).

Potansiyel antimikrobiyal aktivitesi ve iyi film oluşturma yeteneği hesaba katılırsa, kitosan ideal bir antimikrobiyal film hazırlama materyali olarak görülmektedir. Fakat neme karşı yüksek hassasiyeti nedeniyle kitosan filminin ambalajlamadaki uygulamaları sınırlanmaktadır. Bu olumsuzluğun üstesinden gelmek için bir strateji olarak kitosan ürünün biyobozunurluğunu sağlayan, neme dirençli bir polimerle birleştirilmektedir. Polimerler arasındaki birleşme karışımları veya çok tabakalı ürünleri (örneğin; kaplama veya laminat) oluşturabilir, fakat karıştırma istenen özelliklere sahip multi fazlı polimerik materyalleri hazırlamak için daha kolay ve daha etkili bir yoldur. Kitosanın su hassasiyeti özelliğini modifiye etmek için diğer biyobozunur polimerlerle, örneğin; poli(3-hidroksibütirik asit-PHB), polikaprolakton(PCL) ve polilaktik asit(PLA) ile karıştırılması da kullanılmaktadır (Rhim ve Ng, 2007).

Kompozit bir antimikrobiyal nanokompozit filmi nanokompozit matriksle geliştirilen kabul edilebilir yapısal bütünlüğü, bariyer özellikleri ve içerisine emprenye edilmiş doğal antimikrobiyal ajanların katkıda bulunduğu antimikrobiyal özellikleri nedeniyle özellikle arzu edilmektedir. Ayrıca, doğal biyopolimerlerden hazırlanan bu tür nanokompozit filmler hem biyopolimer hem de nanokompozit ambalajlama materyalinden gelen bütün faydaları sağlayarak oldukça çevre dostu olmaktadır (Rhim ve Ng, 2007).

Doğal biyopolimer/kil nanokompozitlerinin faydalarının tamamen açığa çıkması için kil partiküllerinin tamamen exfoliated olması ve polimer matriksi içinde üniform bir şekilde dağılması gerekmektedir. Antimikrobiyal aktiviteye sahip doğal biyopolimer bazlı nanokompozit filmlerin hazırlanması için solvent oluşturma metodu Şekil 10'da gösterildiği gibi kullanılabilir. Bu proseste

en uygun materyalin(nanokil, biyopolimer, antimikrobiyal ajanlar ve plastikleştiriciler gibi) seçiminde olduğu gibi polimer matrisi içindeki nanokil partiküllerinin intercalationu veya exfoliationu nanokompozit filmlerinin hazırlanmasında en önemli aşamadır (Rhim ve Ng, 2007).



**Şekil 10.** Solvent dökme metodu kullanılarak antimikrobiyal biyopolimer bazlı nanokompozit filmlerin hazırlanması için akış diyagramı.

**Figure 10.** Flow diagram for the preparation of antimicrobial biopolymer-based nanocomposite films using a solvent casting method.

Antimikrobiyal yenilebilir filmler çeşitli et ürünlerinde potansiyel patojen müdahale stratejisi geliştirerek ilgi toplamaktadır. Organik asitleri içeren aljinat kaplamaların *L. monocytogenes*, *S. typhimurium* ve *E. coli* 0157:H7 seviyelerini sırasıyla 1.80 log, 2.11 log ve 0.74 log azaltarak biftek karkasları üzerinde marjinal bir şekilde etkili olduğunu belirtilmiştir. Jambon, hindi göğsü ve biftek üzerindeki *L. monocytogenes*'in tamamen inhibisyonu selüloz kılıf üzerine fikse edilen pediosin ve nisinin kullanılmasıyla elde edilmektedir. Bu teknolojinin ticari uygulaması da bulunmaktadır. Polimer filmi veya rejenere edilmiş selüloz filmi gibi bir film olan ambalaj gıdyla temasta olan *L. monocytogenes*'i inhibe etmek veya öldürmek için çelat ajanıyla sinerjistik bir

kombinasyonda *Pediococcus*'tan türemiş bakterisinin olan ısıl bir rezistant içermektedir (Quintavalla ve Vicini, 2002).

Çeşitli organik asitlerin ve esansiyel yağların kitosan matrisi içerisine dahil edilmesiyle antimikrobiyal filmler hazırlanmış ve vakum paketlenmiş kürlenmiş et ürünleri üzerindeki endijenöz(laktik asit bakterisi ve *Enterobacteriaceae*) veya inoküle edilmiş bakteri (*Lactobacillus sakei* ve *Serratia liquefaciens*) gelişimini inhibe etme yetenekleri incelenmiştir. Polimer matrisinin içi ve dış çevre arasındaki iyon konsantrasyonunun derecesi yüksekken organik asitlerin(asetik ve propiyonik asit) açığa çıkması başlangıçta hızlı olmakta; daha sonra yükselen asitlerin açığa çıkmasıyla azalmaktadır. Çalışma

şartlarında antimikrobiyal filmler laktik asit bakterilerini etkilemez iken *Enterobacteriaceae* ve *Serratia liquefaciens*'in gelişimi geciktirilmede veya 4 °C'de 21 günlük depolamadan sonra tamamen inhibe edilmektedir. En güçlü inhibisyon, üzerindeki asit salınımı daha yavaş olan, sin-namaldehit içeren filmlere sahip ve bu şartlar altında daha büyük antimikrobiyal aktivitenin sonucunda daha düşük su aktivitesine sahip yüzeylerde gözlemlenmiştir (Quintavalla ve Vicini, 2002).

Higroskobik yapısı nedeniyle nişasta bazlı absorben pedlerin et eksudasyonundaki geleneksel absorbente potansiyel bir alternatif sağlayacağı tahmin edilmektedir. Filmler veya poşet olarak nişasta; meyveler ve sebzeler, snack veya kuru ürünler için ambalajlama materyali olarak kullanılabilir. Ancak, bu uygulamalarda etkin mekaniksel, oksijen ve nem koruması gerekmektedir. Yalnızca termoplastik nişasta(TPS) bütün bu gereksinimleri karşılamadığından potansiyel bir dolgu olarak kil bu tür uygulamalarda TPS'nin özelliklerini geliştirmek için seçilmektedir (Sorrentino ve diğ., 2007).

Yenilebilir filmler yaygın şekilde çalışılıp uygulanmasına rağmen, şimdiki kadar sadece birkaç araştırma çalışması bu materyallerin fiziksel özelliklerini geliştirmek için nanopartiküllerle birleşiminin olasılığını içermektedir. Mangiacapra ve diğ., (2005) pektinlerin içine kil montmorillonitin ilavesiyle oksijen difüzyonunun daha düşük olduğunu belirtmiştir. Benzer şekilde Zheng ve diğ. (2002) jelatin ve montmorillonit ile hazırlanan nanokompozitlerdeki fiziksel özelliklerin önemli bir gelişme gösterdiğini belirtmişlerdir. Kitosan/tabakalı montmorillonitlerin stabilitesinde de büyük bir artış tespit edilmiştir (Sorrentino ve diğ., 2007).

Spesifik literatür verisinin olmamasına rağmen inorganik nano dolgunun yenilebilir film materyalleri üzerinde faydalı etkiler sağladığına dair başarılı kanıtlar vardır. Bu etkilerin arasında flavorun, asitlerin, şekerlerin, tekstürün ve rengin tutulmasının geliştirilmesi, nakliyat ve depolama sırasında stabilitenin artışı, görünüşün geliştirilmesi ve bozulmanın azaltılması bulunmaktadır (Sorrentino ve diğ., 2007).

Yapılan literatür araştırmalarından elde edilen bilgiler ışığında su ürünlerinin muhafazasında yenilebilir film ve kaplamaların yaygın şekilde kullanıldığı görülmektedir. Balık filetoalarının kollajen filmiyle (Gennadios ve diğ., 1997), du-

manlanmış sardalyaların organik asit, kitosan ve jelatin bazlı filmlerle (Gomez-Esteca ve diğ., 2007), dondurulmuş somon filetoalarının asetillenmiş monogliserid, kazeinat ve kesilmiş sütün suyu protein izolatıyla kombine kaplamalarla (Gennadios ve diğ., 1997), alabalık filetoalarının gluten, ksantan gum, buğday-mısır unu kaplamalarıyla (Kılınççeker ve diğ., 2009), dumanlanmış somonların lizozim ve peynir altı suyundaki proteinlerden elde edilen filmlerle (Min ve diğ., 2005), Pink salmon filetoalarının Arrowtooth flounder(*Atheresthes stomias*) proteini filmi ve yumurta albumini, kitosan, somon proteini, soya proteini gibi farklı kaplamalarla (Sathivel, 2005) kaplanması doğal protein bazlı yenilebilir filmler için en iyi uygulama örnekleridir.

Asetillenmiş monogliseridin sıvı emülsiyonu, kalsiyum kazeinat ve hidroksipropil selüloz kaplamalar dondurulmuş salmon filetoaları üzerine uygulanmış (Gennadios ve diğ., 1997), nişasta-aljinat solüsyonuyla karidesler (Erickson ve Hung, 1997), sodyum aljinatla uskumrular, (Gennadios, 2002), aljinat jeliyle yağlı ringa balıkları (Gennadios ve diğ., 1997) kaplanmıştır. Lizozim ve/veya nisin ilaveli aljinatların dondurulmuş salmon filetoaları üzerine inoküle edilen *Listeria monocytogenes* ve *Salmonella anatum*' un gelişimlerini baskıladığı görülmüştür (Data ve diğ., 2008).

Kitosanla kaplamanın lipid oksidasyonunu azaltarak, iki farklı balık çeşidinin(*Gadus morhua* ve *Clupea harengus*) raf ömrünü uzattığı görülmüştür (Yılmaz ve diğ., 2006). Kitosan ve jelatin solüsyonu karışımından oluşan bir kaplama dondurulmuş morinadan yapılan köftelere uygulanmış, mikroorganizma sayısındaki azalma sayesinde köftelerin bozulması önlenmiştir (Lo'pez-Caballero ve diğ., 2005). Kitosanın salmon balıkları (Kim ve diğ., 2007) ve ringa balıkları (Shahidi ve diğ., 2002) üzerinde antioksidatif etki gösterdiği görülmüştür. Yüksek deasetile derecesine sahip kitosan salmon filetoalarını çeşitli bakterilere karşı korumuş ve raf ömrünü uzatmıştır (Tsai ve diğ., 2002).

Tüm bu bahsedilen çalışmalardan yola çıkılarak antimikrobiyal filmlerin, yenilebilir film ve kaplamaların nanopartiküller veya nanodolgularla birlikte, nano boyuttaki kompozitleri oluşturularak elde edilen materyallerin, su ürünlerinin muhafazasında daha etkin koruma sağlayacağı düşünülmektedir. Bu kombinasyonla geliştirilecek yeni ambalajlama sistemleri su ürünleri işleme teknolojisinde günümüzde kullanılan muhafaza tek-



niklerini bir adım ileriye götürecek, MAP ve vakum uygulanmış su ürünleri ambalaj materyallerinin içerisinde yerleştirilecek nanosensörler sayesinde ambalajın etkinliği ve ürünlerin tazeliği sürekli kontrol altında tutulacaktır. Balık proteini, aljinat, kitosan, jelatin, kollajen, karragenan gibi su ürünlerinin doğal yapısında bulunan temel polimerlerden de üretilebilecek olan nanokompozit ambalaj materyalleri hem çevresel atık sorunlarını hem de kanserojen madde riskini azaltarak insanlık ve dünya için daha faydalı olacaktır.

## Sonuç

Nanokompozit konsepti yeni ve yenilikçi materyallerin yaratılmasında ve doğal polimerlerin alanında teşvik edici bir yöntem sunmaktadır. Nanoteknoloji ürünleri, üretimi daha ucuz ve daha etkin hale getirmektedir. Daha az atık oluşturur ve daha az enerji kullanır. Hem fiyatta hem de performansta, geleneksel ambalajlamadaki sentetik polimerik materyallerle yarışmaktadır. Uygun nanopartiküllerin eklenmesiyle mekaniksel, bariyer ve termal özellikleri daha güçlü olan yüksek performanslı ambalajları üretmek mümkündür. Nano yapıları materyaller gıda güvenliğinin sürekliliğini sağlamada büyük önem taşıyan bakteri ve mikroorganizmaların yayılımını önlemekte, ambalajın içine sokulan nano sensörler sayesinde gıda bozulduğunda tüketici uyarılarak ürünün tazeliği hakkında da fikir verebilmektedir.

## Kaynaklar

- Ahvenainen, R., (2003). Active and Intelligent Packaging: An Introduction. In R. Ahvenainen (Ed.), *Novel Food Packaging Techniques*, Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd., p.5-21.
- Akbari, Z., Ghomashchi, T., Moghadam, S., (2007). Improvement in Food Packaging Industry with Biobased Nanocomposites, *International Journal of Food Engineering*, **3**(4): 1-24.
- Alemdar, A., Sain, M., (2008). Biocomposites from Wheat Straw Nanofibers: Morphology, Thermal and Mechanical Properties, *Composites Science and Technology*, **68**: 557-565. doi:10.1016/j.compscitech.2007.05.044
- Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Dufrense, A., (2005). Mechanical Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystal Reinforced Natural Rubber, *Macromolecules*, **38**: 9161-9170. doi:10.1021/ma0512399
- Anon, (2006). Future Markets for Active and Antimicrobial Packaging. Conference by Intertech-Pira.
- Bae, H. J., Park, H. J., Hong, S. I., Byun, Y. J., Darby, D. O., Kimmel, R. M., Whiteside, W. S., (2009a). Effect of Clay Content, Homogenization RPM, pH, and Ultrasonication on Mechanical and Barrier Properties of Fish Gelatin/Montmorillonite Nanocomposite Films, *LWT - Food Science and Technology*, **42**: 1179-1186. doi:10.1016/j.lwt.2008.12.016
- Bae, H. J., Darby, D. O., Kimmel, R. M., Park, H. J., Whiteside, W. S., (2009b). Effects of Transglutaminase-Induced Cross-Linking on Properties of Fish Gelatin-Nanoclay Composite Film, *Food Chemistry*, **114**: 180-189. doi:10.1016/j.foodchem.2008.09.057
- Bordes, P., Pollet, E., Averous, L., (2009). Nanobiocomposites: Biodegradable Polyester/Nanoclay Systems, *Progress in Polymer Science*, **34**: 125-155. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002
- Casariello, A., Souza, B. W. S., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., Cruz, L., Di'az, R., Vicente, A. A., (2009). Chitosan/Clay Films' Properties as Affected by Biopolymer and Clay Micro/Nanoparticles' Concentrations, *Food Hydrocolloids*, xxx:1-8. doi:10.1016/j.foodhyd.2009.02.007
- Chen, Y., Cao, X., Chang, P. R., Huneault, M. A., (2008). Comparative Study on The Films of Poly (Vinyl Alcohol)/Pea Starch Nanocrystals and Poly(Vinyl Alcohol)/Native Pea Starch, *Carbohydrate Polymers*, **73**: 8-17. doi:10.1016/j.carbpol.2007.10.015
- Chen, Y., Liu, C., Chang, P. R., Anderson, D. P., Huneault, M. A., (2009). Pea Starch-Based Composite Films With Pea Hull Fibers and Pea Hull Fiber-Derived Nanowhiskers, *Polymer Engineering and Science*, **49**: 369-378. doi:10.1002/pen.21290
- Çeliker, G., (2006). Nanotechnology in Packaging Industry and Its Applications. Yaşar Paint and Chemical Group, 8 s.

- Datta, S., Janes, M. E., Xue, Q. G., Losso, J., La Peyre, J. F., (2008). Control of *Listeria monocytogenes* and *Salmonella anatum* on the Surface of Smoked Salmon Coated with Calcium Alginate Coating Containing Oyster Lysozyme and Nisin, *Journal of Food Science*, **73**(2): M67-M71. doi:10.1111/j.1750-3841.2007.00633.x
- De Azeredo, H. M. C., (in Press). Nanocomposites for Food Packaging Applications. *Food Research International*, doi:10.1016/j.foodres.2009.03.019
- De Moura, M. R., Aouada, F. A., Avena-Bustillos, R. J., McHugh, T. H., Krochta, J. M., Mattoso, L. H. C., (2009). Improved Barrier and Mechanical Properties of Novel Hydroxypropyl Methylcellulose Edible Films with Chitosan/Tripolyphosphate Nanoparticles, *Journal of Food Engineering*, **92**: 448–453. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.12.015
- Depan, D., Kumar, A. P., Singh, R. P., (2006). Preparation and Characterization of Novel Hybrid of Chitosan-g-Lactic Acid and Montmorillonite, *Journal of Biomedical and Material Research*, **78A**: 372–382. doi:10.1002/jbm.a.30738
- Eksik, O., Erciyes, A. T., Yağcı, Y., (2008). In situ Synthesis of Oil Based Polymer Composites Containing Silver Nanoparticles, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **45**: 698–704. doi:10.1080/10601320802218887
- Erickson, M. C., Hung, Y., (1997). Quality in Frozen Food. Springer, 484 p.
- Fan, Q., Shan, D., Xue, H., He, Y., Cosnier, S., (2007). Amperometric Phenol Biosensor Based on Laponite Clay–Chitosan Nanocomposite Matrix, *Biosensors and Bioelectronics*, **22**: 816–821. doi:10.1016/j.bios.2006.03.002
- Gennadios, A., (2002). Protein Based Films and Coatings. CRC Press LLC, 672 p.
- Gennadios, A., Hana, M. A., Kurth, L. B., (1997). Application of Edible Coatings on Meats, Poultry and Seafoods: A Review, *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, **30**: 337-350. doi:0023-6438/ 97/040337+14 \$25.00/0/fs960202.
- Gomez-Estaca, J., Montero, P., Gimenez, B., Gomez-Guillen, M. C., (2007). Effect of Functional Edible Films And High Pressure Processing on Microbial And Oxidative Spoilage In Cold-Smoked Sardine (*Sardina pilchardus*), *Food Chemistry*, **105**: 511–520. doi:10.1016/j.foodchem.2007.04.006
- Gormley, R., (2006). Waves of Innovation Conference-Adding Value Through Smart Packaging. Ashtown Food Research Centre. <http://bim.fusio.net/download.aspx?rid=55>.
- Gök, V., (2007). Gıda Paketleme Sanayinde Akıllı Paketleme Teknolojisi, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **1**: 45-58.
- Han, J. H., (2000). Antimicrobial Food Packaging, *Food Technology*, **54**(3): 56-65.
- Jiratumnukul, N., Intarat, R., (2008). Ultraviolet-Curable Epoxidized Sunflower Oil/Organoclay Nanocomposite Coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, **110**: 2164–2167. doi:10.1002/app.28551
- Kampepappun, P., Aht-ong, D., Pentrakoon, D., Srikulkit, K., (2007). Preparation of Cassava Starch/Montmorillonite Composite Film, *Carbohydrate Polymers*, **67**: 155–163. doi:10.1016/j.carbpol.2006.05.012
- Kılınççeker, O., Doğan, İ. S., Küçüköner, E., (2009). Effect of Edible Coatings on the Quality of Frozen Fish Fillets, *LWT - Food Science and Technology*, **42**: 868-873. doi:10.1016/j.lwt.2008.11.003
- Kim, K. W., Thomas, R. W., (2007). Antioxidative Activity of Chitosans with Varying Molecular Weights, *Food Chemistry*, **101**: 308-313. doi:10.1016/j.foodchem.2006.01.038
- Kristo, E., Biliaderis, C. G., (2007). Physical Properties of Starch Nanocrystal-Reinforced Pullulan Films, *Carbohydrate Polymers*, **68**: 146–158. doi:10.1016/j.carbpol.2006.07.021
- Lee, J. W., Son, S. M., Hong, S. I., (2008). Characterization of Protein-Coated Polypropylene Films as a Novel Composite Structure for Active Food Packaging Application. *Journal of Food Engineering*, **86**: 484–493. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.10.025
- Li, Q, Zhou, J., Zhang, L., (2009). Structure and Properties of the Nanocomposite Films of

- Chitosan Reinforced with Cellulose Whiskers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **47**: 1069–1077. doi:10.1002/polb.21711
- Liu, Z., Erhan, S. Z., (2008). “Green” Composites and Nanocomposites from Soybean Oil, *Materials Science and Engineering A*, **483–484**: 708–711. doi:10.1016/j.msea.2006.12.186
- Liu, Z., Erhan, S. Z., Xu, J., (2005). Preparation, Characterization and Mechanical Properties of Epoxidized Soybean Oil/Clay Nanocomposites, *Polymer*, **46**: 10119–10127. doi:10.1016/j.polymer.2005.08.065
- López-Caballero, M. E., Gomez-Guillen, M. C., Perez-Mateos M., Montero, P., (2005). A Chitosan–Gelatin Blend as a Coating for Fish Patties, *Food Hydrocolloids*, **19**: 303–311. doi:10.1016/j.foodhyd.2004.06.006
- Mangiacapra, P., Gorrasi, G., Sorrentino, A., Vittoria, V., (2006). Biodegradable Nanocomposites Obtained by Ball Milling of Pectin and Montmorillonites, *Carbohydrate Polymers*, **64**: 516–523. doi:10.1016/j.carbpol.2005.11.003
- Mathew, A. P., Dufrense, A., (2002). Morphological Investigation of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers, *Biomacromolecules*, **3**: 609–617. doi: 10.1021/bm0101769
- Miltz, J., Rydlo, T., Mor, A., Polyakov, V., (2006). Potency Evaluation of a Dermaseptin S4 Derivative for Antimicrobial Food Packaging Applications, *Packaging Technology and Science*, **19**: 345–354. doi:10.1002/pts.738
- Min, S., Haris, L. J., Krochta, J. M., (2005). *Listeria monocytogenes* Inhibition by Whey Protein Films and Coatings Incorporating Lysozyme, *Journal of Food Protection*, **68**(11): 2317–2325.
- Murphy, A., Millar, N., Cuney, S., (2003). Active and Intelligent Packaging the Kitchen of the Future. Presentation to Innovation Day, Cambridge Consultants Ltd., 17p.
- Petersson, L., Oksman, K., (2006). Biopolymer Based Nanocomposites: Comparing Layered Silicates and Microcrystalline Cellulose as Nanoreinforcement. *Composites Science and Technology*, **66**: 2187–2196. doi:10.1016/j.compscitech.2005.12.010
- Quintavalla, S., Vicini, L., (2002). Antimicrobial Food Packaging in Meat Industry. *Meat Science*, **62**: 373–380. doi:10.1016/S0309-1740(02)00121-3
- Rao, Y. Q., (2007). Gelatine Clay Nanocomposites of Improved Properties, *Polymer*, **48**: 5369–5375. doi:10.1016/j.polymer.2007.06.068
- Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M., Ng, K. W., (2006). Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**(16): 5814–5822. doi:10.1021/jf060658h
- Rhim, J. W., Ng P. K. W., (2007). Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **47**(4): 411–433. doi:10.1080/10408390600846366
- Saklar Ayyıldız, S., (2008). Ambalaj ve Nanoteknoloji. [http://www.gidabilimi.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=1553&Itemid=57](http://www.gidabilimi.com/index.php?option=com_content&task=view&id=1553&Itemid=57).
- Sathivel, S., (2005). Chitosan and Protein Coatings Affect Yield, Moisture Loss, and Lipid Oxidation of Pink Salmon (*Oncorhynchus Gorbuscha*) Fillets During Frozen Storage, *Journal of Food Science*, **70**(8): 455–459. doi:10.1111/j.1365-2621.2005.tb11514.x.
- Saxena, A., Ragauskas, A. J., (in press). Water Transmission Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Cellulosic Whiskers and Xylan, *Carbohydrate Polymers*, doi:10.1016/j.carbpol.2009.03.039
- Shahidi, F., Kamil, J., Jeon, Y. J., Kim, S. K., (2002). Antioxidant Role of Chitosan in Cooked Cod (*Gadus morhua*) model system, *Journal of Food Lipids*, **9**(1): 57–64. doi:10.1111/j.1745-4522.2002.tb00208.x
- Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V., (2007). Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications, *Trends in Food Science & Technology*, **18**: 84–95.

- doi:**10.1016/j.tifs.2006.09.004
- Sothornvit, R., Rhim, J. W., Hong, S. I., (2009). Effect of Nano-Clay Type on the Physical and Antimicrobial Properties of Whey Protein Isolate/Clay Composite Films, *Journal of Food Engineering*, **9**: 468-473. **doi:**10.1016/j.jfoodeng.2008.09.026
- Sözer, N., Kokini, J. L., (2009). Nanotechnology and Its Applications in the Food Sector, *Trends in Biotechnology*, **27**(2): 82-89. **doi:**10.1016/j.tibtech.2008.10.010
- Tang, X., Alavi, S., Herald, T. J., (2008). Effects of Plasticizers on The Structure and Properties of Starch–Clay Nanocomposite Films, *Carbohydrate Polymers*, **74**: 552-558. **doi:**10.1016/j.carbpol.2008.04.022
- Teramoto, N., Uchiumi, D., Niikura, A., Someya, Y., Shibata, M., (2007). Polypeptide/Layered Silicate Nanocomposites Using Fish-Based Collagen Peptide: Effect of Crosslinking and Chain Extension of the Collagen Peptide, *Journal of Applied Polymer Science*, **106**: 4024-4030. **doi:**10.1002/app.27043
- Torres-Giner, S., Ocio, M. J., Lagaron, J. M., (2008). Development of Active Antimicrobial Fiber Based Chitosan Polysaccharide Nanostructures using Electrospinning, *Engineering in Life Science*, **8**(3): 303-314. **doi:**10.1002/elsc.200700066
- Tsai, G. J., Su, W. H., Chen, H. C., Pan, C. L., (2002). Antimicrobial Activity of Shrimp Chitin and Chitosan from Different Treatments and Applications of Fish Preservation, *Fisheries Science*, **68**: 170-177. **doi:**10.1046/j.1444-2906.2002.00404.x
- Tunc, S., Angellier, H., Cahyana, Y., Chalier, P., Gontard, N., Gastaldi, E., (2007). Functional Properties of Wheat Gluten/Montmorillonite Nanocomposite Films Processed by Casting, *Journal of Membrane Science*, **289**: 159-168. **doi:**10.1016/j.memsci.2006.11.050
- Ünlü, C. H., Günister, E., Atıcı, O., (2009). Synthesis and Characterization of NaMt Biocomposites with Corn Cob Xylan in Aqueous Media, *Carbohydrate Polymers*, **76**: 585-592. **doi:**10.1016/j.carbpol.2008.11.029
- Wang, B., Sain, M., (2007). Isolation of Nanofibers from Soybean Source and Their Reinforcing Capability on Synthetic Polymers, *Composites Science and Technology*, **67**: 2521-2527. **doi:**10.1016/j.compscitech.2006.12.015
- Wang, S. F., Shen, L., Tong, Y. J., Chen, L., Pheng, I. Y., Lim, P. Q., Liu, T. X., (2005). Biopolymer Chitosan/Montmorillonite Nanocomposites, *Preparation and Characterization. Polymer Degradation and Stability*, **90**: 123-131. **doi:**10.1016/j.polyimdeggradstab.2005.03.001
- Wu, H., Liu, C., Chen, J., Chang, P. R., Chen, Y., Anderson, D. P., (2009). Structure and Properties of Starch/ $\alpha$ -Zirconium Phosphate Nanocomposite Films. *Carbohydrate Polymers*, **77**: 358-364. **doi:**10.1016/j.carbpol.2009.01.002
- Xu, Y., Ren, X., Hana, M. A., (2006). Chitosan/Clay Nanocomposite Film Preparation and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, **99**: 1684–1691. **doi:**10.1002/app.22664
- Yam, K. L., Takhistov, P. T., Miltz, J., (2005). Intelligent Packaging: Concepts and Applications, *Journal of Food Science*, **70**(1): R1-R10. **doi:**10.1111/j.1365-2621.2005.tb09052.x
- Yılmaz, E., Tekinay, A. A., Çevik, N., (2006). Deniz Ürünleri Kaynaklı Fonksiyonel Gıda Maddeleri, *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, **23**(1/1): 523-527.
- Yu, J., Yang, J., Liu, B., Ma, X., (2009). Preparation and Characterization of Glycerol Plasticized-PeaStarch/ZnO–Carboxymethyl-cellulose Sodium Nanocomposites, *Biore-source Technology*, **100**: 2832-2841. **doi:**10.1016/j.biortech.2008.12.045
- Yu, L., Dean, K., Li, Lin, (2006). Polymer Blends and Composites from Renewable Resources, *Progress in Polymer Science*, **31**: 576-602. **doi:**10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002
- Zhao, R., Torley, P., Halley, P. J., (2008). Emerging Biodegradable Materials: Starch- and Protein-Based Bio-Nanocomposites, *Journal of Materials Science*, **43**:3058-3071. **doi:**10.1007/s10853-007-2434-8