

## Biberiye Ekstresi ve Kaolin İçeren Polivinil Alkol/Nişasta Aktif Kompozit Filmler: Yapısal, Mekanik ve Antioksidan Aktivite Özellikleri

Eslem Kavas<sup>1</sup>, Pınar Terzioğlu<sup>1\*</sup>, Meltem Taş<sup>2</sup>, Fatma Nur Parın<sup>1</sup>, Çiğdem Kuş<sup>2</sup>, Selçuk Küçükaydın<sup>3</sup>, Mehmet Emin Duru<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,  
Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

<sup>2</sup> Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Muğla, Türkiye

<sup>3</sup> Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Köyceğiz Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü,  
Muğla, Türkiye

\*Corresponding author: [pınar.terzioğlu@btu.edu.tr](mailto:pınar.terzioğlu@btu.edu.tr)  
Orcid No: <https://orcid.org/0000-0003-4114-7044>

Received : 02/05/2020  
Accepted : 25/12/2020

**Özet:** Biyobozunur ambalaj endüstrisi, petrol esaslı plastiklerin yol açtığı atık bertaraf sorunlarının önlenmesi ihtiyacı nedeniyle sürekli büyümektedir. Son yıllarda, biyobozunur ve aktif ambalajların geliştirilmesine yönelik çalışmalar artmaktadır. Bu çalışmada, polifenollerce zengin biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) ekstresi ve kaolinin polivinil alkol/mısır nişastası esaslı filmlerin özelliklerine olan etkisi incelendi. Filmlerin yapısal özellikleri FT-IR analizi, mekanik özellikleri çekme testi, morfolojik özellikleri optik mikroskop ile belirlendi. Filmlerin şişme davranışları incelendi. Ayrıca, ABTS ve DPPH radikali giderme aktivitesi ile antioksidan aktivitesi belirlendi. Ekstre ve kilin birlikte ilavesi filmin mekanik özelliklerini iyileştirirken su absorpsiyonunu da arttırdı. Ekstre ilavesi ile filmler antioksidan aktivite sergiledi. Sonuçlar bu filmlerin aktif ambalajlama uygulamalarında potansiyel adaylar olarak değerlendirilebileceğini gösterdi.

**Anahtar Kelimeler:** aktif ambalajlama, antioksidan aktivite, nişasta, polivinil alkol, kompozit film

### *Polyvinyl Alcohol / Starch Active Composite Films Containing Rosemary Extract and Kaolin : Structural, Mechanical and Antioxidant Activity Properties*

**Abstract:** The biodegradable packaging industry is constantly growing due to the need to prevent waste disposal problems caused by petroleum-based plastics. In recent years, efforts to improve biodegradable and active packaging have been increasing. In this study, the effects of polyphenols rich rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract and kaolin on the properties of polyvinyl alcohol / corn starch based films were investigated. Structural properties of films were determined by FT-IR analysis, mechanical properties tensile test, morphological properties by optical microscope. Swelling behavior of films was examined. In addition, antioxidant activity was determined with ABTS and DPPH radical removal activity. The addition of extract and clay improved the mechanical properties of the film while increasing the water absorption. The films exhibited antioxidant activity with the addition of extract. The results showed that these films could be considered as potential candidates in active packaging applications.

**Keywords:** active packaging, antioxidant activity, starch, polyvinyl alcohol, composite film

## 1. Giriş

Gün geçtikçe artan çevre kirliliği ve sağlık sorunları plastik ambalaj endüstrisinin pazarındaki yerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu yüzden ambalaj sektöründe biyobozunur ve doğal polimerlerin petrol esaslı polimerlerin yerine kullanılmasına yönelik çalışmalar her geçen gün artmaktadır (Mustafa ve ark. 2019). Petrol

esaslı polimerler nispeten düşük maliyete, kolay işlenebilirliğe, iyi termal ve mekanik özelliklere sahiptir (Abdullah ve Dong 2019). Fakat, plastiklerin durumu sürdürülebilirlik noktasında tartışılmaktadır. Avrupa'da her yıl 25 milyon ton atık üretilmektedir ve bu miktarın sadece %30'u geri dönüştürülebilmektedir. Bu nedenle, 2030 yılına kadar plastik ambalajların tamamının geri

dönüştürülmesi amaçlanmaktadır (Sade 2019). Ayrıca, petrol esaslı polimerlerin yerine biyopolimerlerin kullanılması çevresel problemlerin üstesinden gelmek için gereken çözüm yollarından biridir (Abdullah ve Dong 2019). Biyobozunur polimerler yani çevreci plastikler bakteri, mantar ve alg gibi mikroorganizmaların enzimatik aktivitelerinin sonucunda biyoaktif çevrede bozunarak CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, biokütle, su, humus ve diğer doğal maddelere dönüşürler. Böylelikle, çevre sorunlarına neden olmazlar (Kılınç ve ark. 2017).

Biyobozunur polimerlerden olan polivinil alkol (PVA) polivinil asetatın hidrolizi sonucu elde edilmektedir (Kılınç ve ark. 2017). Nispeten yüksek maliyet, iyi mekanik ve termal özelliklerin yanı sıra iyi şeffaflık ve oksijen geçirgenliğine karşı direnci olan suda çözünebilir sentetik bir polimerdir (Abdullah ve Dong 2019). Ayrıca yapısında bulunan hidroksil grupları sayesinde, düşük bozunma oranına sahip, çapraz bağlanabilen, biyouyumlu, ve mükemmel film oluşturma gibi özellikleri olan bir polimerdir (Abdullah ve Dong 2019, Kılınç ve ark. 2017). Son zamanlarda, genellikle maliyetinin düşürülmesi ve biyobozunurluğunun artırılması amacıyla farklı polimerler ve katkıları ile kompozit ürünler elde edilmesinde kullanılmaktadır.

PVA'nın maliyetinin düşürülmesi, düşük boyutsal stabilitesinin artırılması ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin geliştirilmesi amacıyla kullanılan polimerlerden biri nişastadır. Nişasta günümüzde pek çok uygulamada yaygın olarak kullanılan biyobozunur bir polimerdir. Amiloz ve amilopektin gibi iki farklı mikro yapıdan oluşan heterojen bir maddedir. Nişasta doğadaki bazı mikroorganizmalar tarafından besin maddesi olarak kullanılır. PVA gibi polimerlerle harmanlandığında, mikroorganizmalar nişastaya ulaşabilmek için çeşitli enzimler salgılayarak plastiği parçalar ve bu sayede üretilen ürünün çevreye zarar vermeden bozunmasına yol açarlar (Kılınç ve ark. 2017, Gümüşderelioğlu 2012). Ambalaj sektöründe kullanılan biyobozunur PVA-Nişasta filmlerinin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla bazı katkı (antioksidanlar ve antimikrobiyal ajanlar) ve dolgu malzemeleri ile desteklenir (Lopez-Cordoba ve ark. 2017b).

Polifenollerce zengin olan çeşitli bitki ekstreleri, polimer esaslı filmler için potansiyel doğal antioksidan ve antimikrobiyal katkılarıdır. *Labietae* ailesine ait olan biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.), gıda ambalajlarında katkı maddesi olarak kullanılabilir zengin antioksidan bileşik kaynaklarından biridir (Lopez-Cordoba ve ark. 2017a). Biberiye yapısında bulunan önemli biyoaktif antioksidan bileşikler flavonlar (apigenin, hesperetin, genkwanin ve cirsimaritin), fenolik diterpenler (karnosik asit, karnosol, rosmanol, rosmadial, epirrosmanol, karnosik asit o-kinon) ve fenolik asitler (kafeik asit ve rosmarinik asit)dir (Doudin ve ark. 2016, Bentayeb ve ark. 2007). Biyobozunur filmlere biberiye ekstresi ilavesi antimikrobiyal ve antioksidan aktiviteye sahip aktif paketleme ürünlerinin elde edilmesini sağlamıştır (Lopez-Cordoba ve ark. 2017a, Darie-Nită ve ark. 2018).

Kaolin polimer kompozitlerde yaygın olarak kullanılan ucuz, kolay bulunabilen ve toksik olmayan bir takviye malzemesidir (Ismail ve ark. 2013, Kwasniewska ve ark. 2020). Biyopolimer matrisine kaolin ilavesi ile filmlerin su buharı geçirgenliğinin azaltılması ve gaz bariyer özelliklerinin geliştirilmesini sağlamaktadır (Arora 2010). Ayrıca kaolin ilavesi polimerlerin termal stabilitesini ve mekanik özelliklerini iyileştirmektedir (Lu ve ark. 2012).

Bu çalışmanın amacı, kaolin ve biberiye ekstresi ilavesinin polivinil alkol/mısır nişastası esaslı döküm yöntemiyle üretilen kompozit filmlerinin özellikleri üzerindeki etkisini incelemektir. Dört farklı kompozisyona sahip filmlerin hazırlanmasında plastikleştirici olarak sitrik asit ve çapraz bağlayıcı olarak glüteraldehit kullanıldı. Elde edilen filmlerin su tutma, suda şişme kapasitesi, yapısal, morfolojik ve mekanik özelliklerinin yanı sıra antioksidan aktiviteleri belirlendi.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Malzemeler

Filmlerin hazırlanmasında, glüteraldehit çözeltisi (%50'lik, Alfamol), kaolin (yoğunluk 2,6 g/cm<sup>3</sup>, moleküler ağırlık 258,16 g/mol, 5,5 µm, ZAG Kimya), metanol (Emsure, Merck), mısır nişastası (Güneş Nişastası), PVA (yoğunluk 0,4-0,6 g/cm<sup>3</sup>, saflık % 87,8, ZAG Kimya), sitrik asit (gıda saflığında, Aksu) ve Tween 80 (Sigma-Aldrich) kullanıldı.

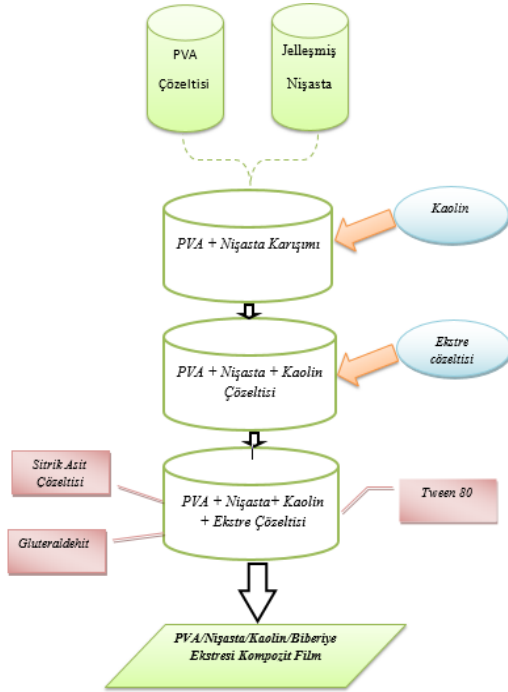
### 2.2 Biberiye Ekstresi

*Rosmarinus officinalis* L., Mentеше, Muğla, Türkiye'de toplandıktan sonra bitki yaprakları metanol ile oda sıcaklığında 24 saat boyunca ekstrakte edildi. Ekstraksiyon işlemi çözücü yenilenecek 4 kez tekrarlandı. Rotary evaporatör ile çözücüsü uzaklaştırılan ekstre kullanılabilecek kadar +4°C'de muhafaza edildi.

### 2.3 Filmlerin Hazırlanması

Bu çalışmada PVA/Nişasta, PVA/Nişasta/Biberiye Ekstresi, PVA/Nişasta/Biberiye Ekstresi/Kaolin esaslı dört farklı kompozit film dökme metodu ile üretildi (Şekil 1). Filmlerin kompozisyonu Tablo 1'de gösterilmektedir. PVA/Nişasta/Ekstre/Kaolin filmini (PS3-PS4) üretmek için PVA (4 g) distile su (20 mL) içerisinde 70°C'de ve 60 rpm hızda karıştırılarak PVA çözeltisi elde edildi. Uygun miktarda nişasta jelleştirildi. PVA sulu çözeltisi ve jelleştirilmiş nişasta birleştirilerek 70°C'de 30 dk karıştırıldı. Kaolin saf suda (5 mL) vortex karıştırıcı yardımıyla dağıtıldı ve çözeltinin içerisine eklenerek 30 dk karıştırıldı. Ardından biberiye ekstresi (0.05 g) metanolde (5 mL) çözülerek karışıma eklendi ve yarım saat karıştırıldı. Elde edilen homojen çözeltinin içerisine Tween 80 (50 µL) ilave edildi ve 30 dk boyunca ortam sıcaklığında karıştırıldı. Aynı bir beherde sitrik asit saf suda çözdürülerek karışmakta olan çözeltinin içerisine ilave edildi. Yarım saat sonra, glüteraldehit (25 µL) çözeltiye eklenerek 10 dk karıştırıldı. Elde edilen çözelti sık gözenekli süzgeçten süzülerek 40 mL çözelti cam petri kabına (12 cm) döküldü. Kurutma işlemi 40°C etüvde 2 saat boyunca gerçekleştirildi. Filmler etüvden alındıktan sonra 1 gece boyunca çeker ocak altında muhafaza

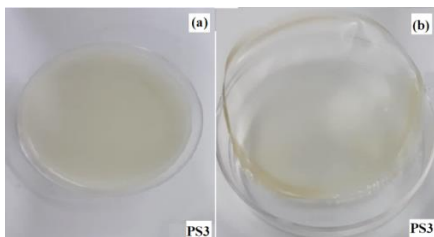
edildikten sonra ağız kilitli plastik torbalarda muhafaza edildi. PVA/Nişasta/Ekstre (PS2) ve PVA/Nişasta (PS1, kontrol filmi) kompozit filmleri de aynı aşamalar takip edilerek sırasıyla kaolin ve ekstre-kaolin içermeyecek şekilde hazırlandı.



Şekil 1. Kompozit film üretimi akış şeması

Tablo 1. PVA / mısır nişastası esaslı kompozit filmlerin kompozisyonu

Numune Kodu	PVA (%) w/v)	Nişasta (%) w/v)	Biberiye Ekstresi (%) w/v polimer çözeltisi)		Kaolin (% w/w polimer çözeltisi)	Sitrik Asit (% w/w polimer ağırlığı)
			(%)	(w/v)		
PS1	80	20	-	-	-	10
PS2	80	20	0.1	-	-	10
PS3	80	20	0.1	1	1	10
PS4	80	20	0.1	3	3	10



Şekil 2. PVA/Nişasta/Biberiye Ekstresi/Kaolin a) film çözeltisi b) filmi dijital kamera görüntüsü

## 2.4 Filmlerin Karakterizasyonu

**FT-IR analizi:** Filmlerin FT-IR spektrumu, 4000–500  $\text{cm}^{-1}$  tarama aralığında ve 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte Thermo Scientific Nicolet i550 spektrometresi kullanılarak elde edildi.

**İç yapı tayini:** Film çözeltisini oluşturan polimer ve katkı maddelerinin iç yapıları stereo mikroskop (Leica M125, Leica Mi-crosystems; Heerbrugg, İsviçre) ile belirlendi. Filmlerin iç yapıları optik mikroskop (Nikon Eclipse LV150N, Japonya) ile belirlendi.

**Mekanik özellikler:** Filmlerin mekanik özellikleri, Shimadzu AGS-X universal test cihazı ile ASTM D882 standardına göre gerçekleştirildi.

**Kalınlık:** Filmlerin kalınlığı 5 ayrı noktadan Asimeto ABS tip dijital kumpas ile belirlendi. Bu amaçla her bir filmin 5 farklı noktasından ölçüm yapıldı ve ortalaması alındı.

**Su absorpsiyon kapasitesi:** Film örnekleri 2 cm x 2 cm boyutunda kesildi ve kuru ağırlıkları ( $W_{kuru}$ ) tartıldı. Ardından, numunelerin kare örnekleri, 24 saat boyunca oda sıcaklığı şartlarında bulunan 20 mL su içine daldırıldı. Süre sonunda suyun içinden alınan numunelerin ıslaklığı kağıt peçete yardımıyla hafifçe alındıktan sonra ıslak ağırlığını ( $W_{yaş}$ ) ölçmek için tartıldı. Filmlerin su emme kapasitesi aşağıdaki formül ile hesaplandı (Abdullah ve Dong 2019, Mathew ve ark. 2018a).

$$W_{abs}(\%) = \left[ \frac{W_{yaş} - W_{kuru}}{W_{kuru}} \right] \times 100 \quad (1)$$

**Suda çözünürlük:** Su absorpsiyon testlerinden elde edilen tüm şişmiş numuneler, 60°C'ye ayarlanmış etüvde (ECOCELL 55 L) 24 saat bekletildi. Etüvden alındıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğuyan numunelerin kuru ağırlık ( $W_{son}$ ) tartımı yapıldı. Numunelerin suda çözünürlüğü aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (Taghizadeh ve ark. 2013).

$$W_s(\%) = \left[ \frac{W_{kuru} - W_{son}}{W_{kuru}} \right] \times 100 \quad (2)$$

**Antioksidan aktivite:** Filmlerin antioksidan aktivitesi Darie-Nita ve ark. (2018) metoduna göre belirlendi. Sonuçlar üç deneyin ortalaması ± standart sapma şeklinde gösterildi.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1 Kalınlık, Su Absorpsiyon Kapasitesi ve Suda Çözünürlük

Kompozit filmlerin kalınlık, su absorpsiyon kapasitesi ve suda çözünürlük değerleri Tablo 2'de gösterilmektedir. Filmlerin kalınlığı 0,33-0,36 mm aralığında değişmektedir. Kaolin ve biberiye ekstresi ilavesinin filmlerin kalınlığında artışa neden olduğu ve bu artışın ilave edilen kaolin miktarının %1'den %3'e artması ile sürdüğü belirlendi. Bu sonuç film çözeltisindeki katı madde miktarındaki artıştan dolayıdır. Benzer bulgular Jafarzadeh ve ark. (2016)

tarafından gerçekleştirilen nano-kaolin katkısının irmik unu esaslı filmlerin özelliklerine olan etkisinin belirlendiği çalışmada elde edilmiştir. Kitosan/kaolin esaslı filmlerin kalınlığının da artan miktarda kaolin ilavesi ile arttığı ve kalınlığın filmin şeffaflığı hakkında bilgi verebileceği belirtilmiştir (Neji ve ark. 2020).

Su absorpsiyonu, kompozitlerin uygulanmasını değerlendirmede önemli bir parametredir (Lu ve ark. 2012). Deney sonuçları PS1 filminin su absorpsiyon kapasitesinin %239,74 olduğunu gösterdi. Sadece biberiye ekstresi ile zenginleştirilen film (PS2) kontrol numunesi (PS1) ile karşılaştırıldığında filmin su absorpsiyon kapasitesinin düşük oranda düştüğü saptandı. Kaolin ilavesinin PS3 ve PS4 filmlerinin su absorpsiyon kapasitesinin PS1 filmine oranla sırasıyla yaklaşık 1,70-1,90 kat arttığı gözlemlendi. Bu artış killerin hidrofilik yapıda olmasından ve su moleküllerinin, kil kristallerinin yanıl genişlemesine neden olmasından kaynaklanmaktadır (Taghizadeh ve ark. 2013).

Filmlerin suda çözünürlüğünün ekstre ve ekstre-%1 kil ilavesi ile azaldığı belirlendi. Benzer sonuçlar metil selüloz/montmorillonit (Tunç ve Duman, 2010) ve kitosan/kaolin esaslı (Neji ve ark. 2020) filmlerde gözlemlenmiştir. Bu durum biyopolimer matris ile ekstre ve kaolinin hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlarının güçlü etkileşimi ile filmin bariyer özelliklerinin artmasından ve dekompozisyonunun azalmasından kaynaklanmaktadır (Neji ve ark. 2020, Chen ve ark. 2019, Jafarzadeh ve ark. 2016). Kil miktarındaki artış filmin çözünmesini arttırmıştır çünkü aglomere olan kaolin suyun filme daha kolay girmesine sebep olmuştur (Johansson ve Clegg 2015).

**Tablo 2.** Kompozit filmlerin kalınlık, su absorpsiyon kapasitesi ve suda çözünürlük değerleri

Numune Kodu	Kalınlık (mm)	W <sub>abs</sub> (%)	W <sub>s</sub> (%)
PS1	0,33	239,74	15,14
PS2	0,34	229,67	14,17
PS3	0,34	402,68	12,72
PS4	0,36	454,30	18,58

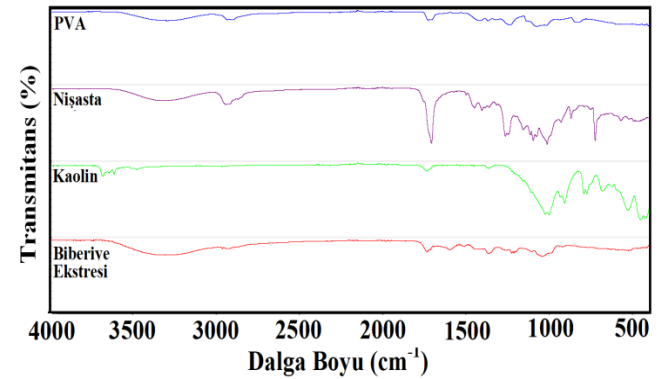
### 3.2 FT-IR analizi

Kompozit filmi oluşturan polimerler ve katkı maddelerine ait FT-IR spektrumu Şekil 3'de verilmektedir. PVA, nişasta, ve biberiye ekstresinde 3500-3100 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunan geniş bant hidroksil grubunu temsil etmektedir (Terzioğlu ve Parın 2020). PVA'ya ait spektrum incelendiğinde 2935 ve 1732 cm<sup>-1</sup>'de sırasıyla CH<sub>2</sub> asimetrik gerilme ve C=O gerilme pikleri tespit edildi

(Parın ve ark. 2020). CH gruplarının deformasyon titreşim piki 1404 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir (Bal-Öztürk ve Akgüner 2020). Nişastaya ait spektrumda ise 1160 ve 1100 cm<sup>-1</sup>'deki pikler glikosidik bağ titreşiminin bir kanıtı olarak C-O-C gerilmesine aittir (Dolaz ve ark. 2017). Ayrıca, 933 cm<sup>-1</sup>'deki pik C-O gerilmesini temsil ederken, 873 cm<sup>-1</sup>'deki pik -CH deformasyonunu göstermektedir (Karahan-Toprakçı ve ark. 2019).

Kaolin için -OH'a ait pikler 3688 ve 3618 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. 1005 ve 1032 cm<sup>-1</sup>'de Si-O gerilme, 912 cm<sup>-1</sup>'de Al-Al-OH gerilme ve 796 cm<sup>-1</sup>'de Si-O-Al gerilme pikleri tespit edildi. Ayrıca, 682 ve 534 cm<sup>-1</sup>'deki pikler Si-O ve Si-O-Al gerilmelerini temsil etmektedir (Kumar ve Lingfa 2020).

Biberiye ekstresi, aromatik ve fenolik gruplar içeren çok çeşitli organik moleküllere sahiptir. FT-IR spektrumu incelendiğinde biberiye metanol ekstresinde bulunan polifenoller ~1600 cm<sup>-1</sup>'de tespit edildi. Ayrıca, fenolik gruplara ait C-H gerilmesi (2931 cm<sup>-1</sup>), C=O grupları (1740 cm<sup>-1</sup>), C=C halka gerilmesi (1597 cm<sup>-1</sup> ve 1517 cm<sup>-1</sup>) ve C-OH gerilmesi (1264 cm<sup>-1</sup> ve 1029 cm<sup>-1</sup>) belirlendi (Estevez-Areco ve ark. 2018, Eskandarabadi ve ark. 2019).

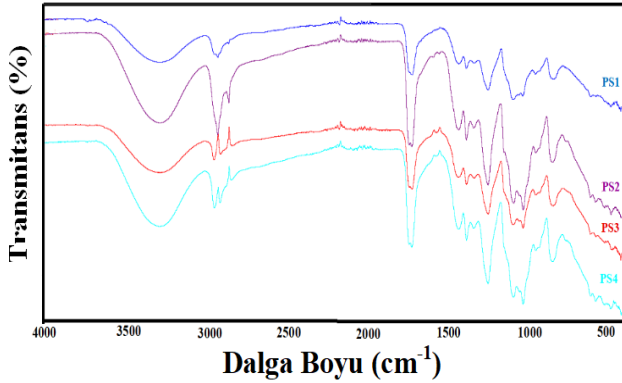


**Şekil 3.** PVA, nişasta, kaolin ve biberiye ekstresinin FT-IR spektrumu

Kompozit filmlerin FT-IR spektrumu Şekil 4'de gösterilmektedir. PVA/Nişasta kompozit filminin (PS1) FT-IR spektrumu incelendiğinde OH gruplarının gerilmesi (3400- 3200 cm<sup>-1</sup>), C=O gerilmesi (1712 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub> bükülme (1420 cm<sup>-1</sup>), CO gruplarının deformasyon titreşimi (1330 cm<sup>-1</sup>), CH grubu sallanma titreşimleri (1240 cm<sup>-1</sup>)'ne ait karakteristik pikler belirlendi (Popescu ve ark., 2018). PVA/nişasta filmine biberiye ekstresinin ilavesi (PS2) ile 2920 cm<sup>-1</sup>'de bulunan CH<sub>2</sub> metil grubuna ve C=O gerilmesine ait piklerin yoğunluğunda artış meydana gelmiştir. PS2 filminde 1024 cm<sup>-1</sup>'deki artış biberiye ekstresindeki aromatik bileşiklerden dolayıdır (Ionita ve ark., 2015). Kil-ekstre içeren filmlere (PS3-PS4) ait spektrumlar incelendiğinde 2929 ve 2904 cm<sup>-1</sup>'de iki adet yeni pik oluştuğu belirlendi. Özellikle %3 kil içeren filme (PS4) ait spektrum PS1 filmi ile karşılaştırıldığında 1712, 1372, 1240, 1020 ve 838 cm<sup>-1</sup>'deki piklerde artış meydana geldiği görülmektedir. Bu değişimler kil-ekstre-



polimer matris bileşenleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. Kompozit filmlerin FT-IR spektrumu

### 3.3 Mekanik Özellikler

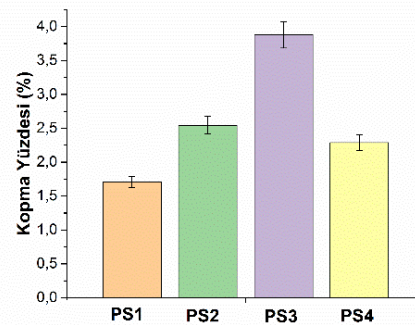
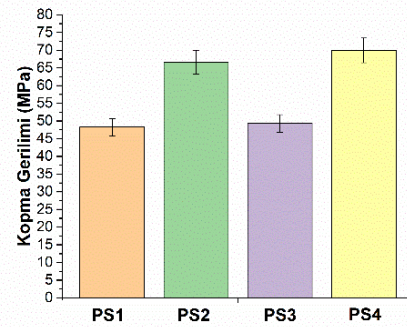
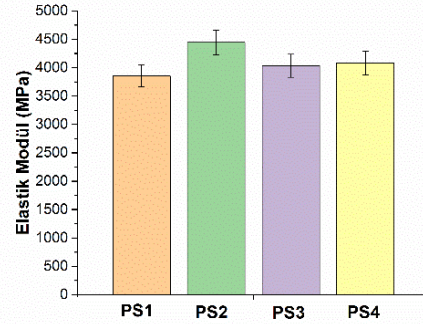
Ambalajlardan içerisindeki malzemelerin depolanması ve taşınması sırasındaki süreçte uygun mukavemet ve esnekliğe olması beklenmektedir. Kompozit filmlerinin mekanik davranışı, polimer zincirindeki moleküller arası ve moleküller içi etkileşimlerin dağılımı ve yoğunluğu ile yakından ilişkilidir (Kasai ve ark. 2018). Kompozit filmlerin mekanik özellikleri Tablo 3 ve Şekil 5 'de gösterilmektedir.

PVA/nişasta kompozit filminin (PS1) kopma gerilmesi  $48,26 \pm 3,46$  MPa ve kopma uzaması  $1,71 \pm 0,025$  olarak belirlendi. Literatür çalışmaları incelendiğinde gliserol ile plastikleştirilen PVA:Nişasta oranı 70:30 olan filmlerin kopma gerilmesinin ve kopma uzamasının sırasıyla 24 MPa ve % 27,5 (Jose ve ark. 2017) iken PVA:Nişasta oranı 50:10 olan filmlerin bu özelliklerinin 18.4 MPa ve %184 (Wu ve ark. 2019) olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada, PVA:Nişasta oranının 80:20 olması ve plastikleştirici olarak sitrik asitin ve özellikle çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehitin birlikte kullanımının filmlerin kopma gerilmesini arttırdığı belirlendi. Singha ve Kapoor (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da PVA/Nişasta blendlerine sitrik asit ile birlikte gluteraldehit kullanımının filmlerin kopma gerilmesini arttırdığı belirtilmiştir.

Filmlere ekstre ve kaolin-ekstre ilavesinin filmlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği tespit edildi. Mekanik özelliklerdeki artış film kompozisyonunu oluşturan malzemelerin iyi etkileşim gösterdiğini ve uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır. Biberiye ekstresinin ilavesi ile kontrol filminin (PS1) kopma uzaması  $1,71 \pm 0,02$ 'den  $2,54 \pm 0,44$ 'e çıktı. Farklı bitki ekstreleri içeren biyofilmlerde benzer bulgular raporlanmıştır (Nouri ve Nafchi 2014, Ju ve ark. 2019). Kopma uzamasındaki artış biberiye ekstresinde bulunan fenolik bileşikler ile PVA ve nişasta molekülleri arasındaki etkileşimler ile ilişkilidir (Homayouni ve ark. 2017, Ju ve ark. 2019). En yüksek kopma uzamasının PS3 filmine ait olduğu tespit edildi. Kaolin miktarının %1'den %3'e çıkarılması

durumunda kopma uzamasının azaldığı belirlendi. Bu durumun %3 oranında kaolinin aglomere olmasından ve film matrisinde yeterince homojen biçimde dağılmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Guo ve ark. 2019). Sonuçlar, ekstre ve kaolin-ekstre ilavesinin filmlerin esnekliğini arttırdığını gösterdi.

Filmlerin kopma gerilmeleri incelendiğinde ekstre ve kaolin-ekstre ilavesinin filmin kopma gerilmesini ve elastik modülünü arttırdığı belirlendi. Java eriği ekstresi içeren PVA esaslı filmlerin kopma gerilmesinin az miktarda ekstre ilavesi ile arttığı artan miktarda ekstre ilavesinin ise kopma gerilmesinde düşüşe neden olduğu belirtilmiştir (Kasai ve ark. 2018).



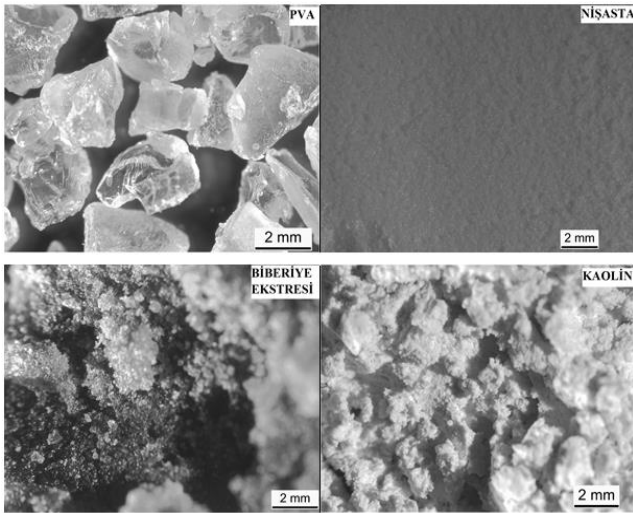
Şekil 5. Kompozit filmlerin mekanik özellikleri a) elastik modül b) kopma gerilimi c) kopma yüzdesi

**Tablo 3.** Kompozit filmlerin mekanik özellikleri

Numune Kodu	Elastik Modülü (MPa)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PS1	3851,76 ± 306,55	48,26 ± 3,46	1,71 ± 0,02
PS2	4444,62 ± 632,05	66,68 ± 5,47	2,54 ± 0,44
PS3	4033,58 ± 100,26	49,34 ± 2,24	3,87 ± 0,22
PS4	4081,95 ± 227,81	69,95 ± 12,17	2,29 ± 0,45

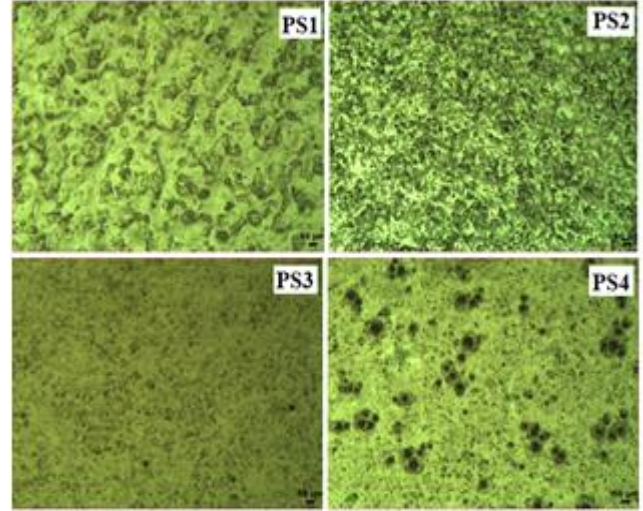
### 3.4 Morfoloji

PVA, nişasta, biberiye ekstresi ve kaolinin optik mikroskop görüntüleri Şekil 6'da verilmektedir. PVA taneciklerinin düzensiz şekillere ve farklı parçacık boyutlarına sahip olduğu görülmektedir. Biberiye ekstresi ve kaoline ait taneciklerin ise aglomera olduğu belirlendi.



**Şekil 6.** PVA, nişasta, biberiye ekstresi ve kaolinin optik mikroskop görüntüleri (2.5 kX)

Kompozit filmlerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 7'de verilmektedir. Film yüzeylerinin heterojen olmakla beraber birbirinden farklı olduğu tespit edildi. PS3 filminin daha homojen bir yüzey görüntüsüne sahip olduğu belirlendi. PS4 filmine ait görüntü incelendiğinde yüksek konsantrasyonda (%3) kaolin ilavesinin kaolin partiküllerinin bir araya gelerek aglomere olmasına neden olduğu ve film matrisinde heterojen dağılım gösterdiği görüldü. Ayrıca, kaolin partiküllerinin dairesel şekle sahip olduğu gözlemlendi.



**Şekil 7.** Kompozit filmlerin optik mikroskop görüntüleri

### 3.5 Antioksidan Aktivite Çalışmaları

Oksidatif reaksiyonlar, gıda maddelerinin görünümünü, besin değerini ve kalitesini olumsuz yönde etkileyerek renk değişikliğini, ekşimeyi ve kötü tatların gelişimini teşvik eder (Liu ve ark. 2019). Antioksidanlar, oksitleyici zincir reaksiyonlarını sonlandırarak serbest radikalleri temizleyebilen mikrobileşenlerdir (Eskandarabadi ve ark. 2019). Bu yüzden antioksidan aktivite aktif paketleme için önemli bir özelliktir. ABTS<sup>+</sup> katyonu radikal giderim ve DPPH serbest radikal giderim metodu paketleme filmlerinin antioksidan kapasitesini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Filmlerin antioksidan aktivitesi ABTS<sup>+</sup> katyonu radikal giderim ve DPPH serbest radikal giderim metodu ile belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4 ve Tablo 5'de gösterilmektedir. PVA/nişasta esaslı kontrol filmi oldukça düşük antioksidan aktivite gösterdi. Her iki yöntemde de en yüksek antioksidan aktivitenin PS2 filmine ait olduğu ve PS4 filminin aktivitesinin bu filme yakın olduğu belirlendi. Sonuç olarak, biberiye ekstresinin polimer matrise ilave edilmesi ile filmlerin antioksidan aktivitelerinin arttığı gözlemlendi. Bu durum, biberiye ekstresinin antioksidan özelliğe sahip karnozik asit, karnosol, rosmarinik asit gibi fenolik bileşiklerce zengin bileşimi ile ilişkilidir (Song ve ark. 2020). Biberiye ekstresi ile birlikte kaolin ilavesinin filmlerin aktivitesini az bir miktar düşürdüğü belirlendi. Benzer sonuçlar, Eskandarabadi ve ark. (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada antosiyanin, biberiye ekstresi ve ZnO/ demirle sabitlenmiş montmorillonit takviyeli etilen vinil asetat esaslı aktif akıllı filmler için raporlanmıştır. Biberiye ekstresi ve antosiyanin ilavesi ile filmlerin antioksidan aktivitesi artarken, diğer katkılarla birlikte filmlerin aktivitelerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu durumun katkı maddelerinin eşzamanlı varlığının sinerjik etkisinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Ayrıca, Piñeros-Hernandez ve ark. (2017) da kasava nişastasına biberiye ekstresi ilavesi ile filmlerin polifenol içeriğinin arttığını ve

böylece filmlerin DPPH yöntemine göre antioksidan aktivitelerinde artış olduğunu bildirmiştir.

**Tablo 4.** Kompozit filmlerin ABTS<sup>+</sup> katyonu radikal giderim aktiviteleri

Numune Kodu	ABTS <sup>+</sup> katyonu radikal giderim aktivitesi (% İnhibisyon)			
	100 µg/ml	200 µg/ml	400 µg/ml	800 µg/ml
PS1	5,18±0,5	17,67±0,9	23,76±0,5	37,85±0,4
PS2	46,79±1,1	52,56±0,8	64,43±0,3	72,99±1,1
PS3	29,09±1,2	37,67±0,4	41,01±1,2	54,18±0,8
PS4	33,02±0,2	42,44±0,7	54,12±1,0	68,07±1,0
BHA	82,63±0,2	86,7±0,2	90,75±0,2	95,89±9,1
α-Tokoferol	81,81±0,1	85,83±0,2	88,79±0,1	94,96±0,2

**Tablo 5.** Kompozit filmlerin DPPH serbest radikal giderim aktivitesi

Numune Kodu	DPPH serbest radikal giderim aktivitesi (% İnhibisyon)			
	100 µg/ml	200 µg/ml	400 µg/ml	800 µg/ml
PS1	17,05±1,2	27,45±1,3	38,87±1,0	41,55±1,0
PS2	38,21±0,7	49,16±0,5	54,64±0,8	63,64±0,8
PS3	33,11±0,3	40,56±0,3	45,15±0,1	51,07±0,2
PS4	29,25±1,0	36,98±0,7	48,15±0,7	59,09±0,8
BHA	86,58±0,2	88,36±0,3	97,79±0,1	96,05±0,1
α-Tokoferol	87,7±0,2	90,07±0,2	94,74±0,1	96,12±0,1

#### 4. Sonuç

Çözelti döküm yöntemi ile antioksidan özelliğe sahip biberiye ekstresi ve kil içeren PVA-niştasta esaslı filmler başarılı bir şekilde elde edildi. Filmlerin su absorpsiyon kapasitesinin % 239,74-454,30 aralığında değiştiği belirlendi. En yüksek su absorpsiyon kapasitesine sahip olan filmin %0,1 biberiye ve %3 kaolin içeren örnek olduğu tespit edildi. Mekanik özellikler incelendiğinde PVA/niştasta esaslı filmin mekanik özelliklerinin ekstre ve kil ilavesi ile iyileştiği gözlemlendi. Yine %0,1 biberiye ve %3 kaolin içeren filmin en yüksek kopma gerilmesi değerini (69,95 ± 12,17 MPa) sergilediği belirlendi. Beklenen bir sonuç olarak PVA/niştasta esaslı filmlere

biberiye ekstresini ilavesi ile filmlerin *in vitro* biyoaktivitelerinin önemli ölçüde arttığı belirlendi. Sadece biberiye ekstresi içeren film ise en iyi ABTS<sup>+</sup> katyonu radikal giderim (% 72,99±1,1) ve DPPH serbest radikal giderim kapasitesi (% 63,64±0,8) sergiledi. Genel olarak sonuçlar, bu filmlerin aktif gıda ambalaj filmi uygulamaları için potansiyel adaylar olarak değerlendirilebileceğini ortaya koydu.

#### Yazar katkıları:

Eslem KAVAS: Deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi ve makalenin yazımında katkı sağlamıştır.

Pınar TERZİOĞLU: Deneysel çalışmaların planlanması, yürütülmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve makalenin yazımında katkı sağlamıştır.

Meltam TAŞ: Antioksidan aktivite çalışmalarında görev almıştır.

Fatma Nur PARIN: Filmlerin karakterizasyonunda (FT-IR optik mikroskop ve mekanik test) görev almıştır.

Çiğdem KUŞ: Biberiyeden ekstre eldesini gerçekleştirmiştir.

Selçuk KÜÇÜKAYDIN: Antioksidan aktivite çalışmalarında görev almıştır.

Mehmet Emin DURU: Antioksidan aktivite çalışmalarında görev almıştır.

#### Çıkar çatışması açıklaması:

Çalışmamızı etkileyecek bir çıkar çatışması yoktur.

#### KAYNAKLAR

- Abdullah ZW, Dong Y. 2019. Biodegradable and Water Resistant Poly(vinyl) Alcohol (PVA)/Starch (ST)/Glycerol (GL)/Halloysite Nanotube (HNT) Nanocomposite Films for Sustainable Food Packaging. *Front Mater.* 6(58):1-17.
- Arora A, Padua GWA. 2010. Nanocomposites in Food Packaging. *J Food Sci.* 75(1):R43-R49.
- Bal-Öztürk A, Akgüner ZP. 2020. İpek Fibroin/Polivinil Alkol Esaslı İlaç Taşıyıcı Yara Örtüleri, *SDÜ Fen Bil Enst Der.* 24(1):25-34.
- Bentayeb K, Rubio C, Battle R, Nerin C. 2007. Direct determination of carnosic acid in a new active packaging based on natural extract of rosemary. *Anal Bioanal Chem.* 389(6):1989-1996.
- Chen J, Chen F, Meng Y, Wang S, Long Z. 2019. Oxidized microcrystalline cellulose improve thermoplastic starch-based composite films: Thermal, mechanical and water-solubility properties. *Polymer.* 168:228-235.
- Cordoba AL, Jaramillo CM, Hernand DP, Goyanes S. 2017a. Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. *Food Hydrocoll.* 71:26-34
- Cordoba AL, Jaramillo CM, Hernand DP, Goyanes S. 2017b. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food Hydrocoll.* 63:488-495.

- Darie-Nita RN, Vasile C, Stoleru E, Pamfil D, Zaharescu T, Tartău L, Tudorachi N, Brebu MA, Pricope GM, Dumitriu RP, Leluk K. 2018. Evaluation of the Rosemary Extract Effect on the Properties of Polylactic Acid-Based Materials. *Materials*. 11(10):1825.
- Dolaz M, Celikci N, Zıba CA. 2017. Synthesis and Characterization of Adhesive Obtained from Waste Potato Starch: Its Application on Bobbin Cardboard. *KSU J Eng.Sci*. 20(4):30-36.
- Doudin K, Al-Malaika S, Sheena HH, Tverezovskiy V, Fowler P. 2016. New genre of antioxidants from renewable natural resources: Synthesis and characterisation of rosemary plant-derived antioxidants and their performance in polyolefins. *Polym Degrad Stabil*. 130:126-134.
- Eskandarabadi SM, Mahmoudian M, Farah KR, Abdali A, Nozad E, Enayati M. 2019. Active intelligent packaging film based on ethylene vinyl acetate nanocomposite containing extracted anthocyanin, rosemary extract and ZnO/Fe-MMT nanoparticles. *Food Packag Shelf Life*. 22: 100389.
- Estevez-Areco S, Guz L, Candal R, Goyanes S. 2018. Release kinetics of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) polyphenols from polyvinyl alcohol (PVA) electrospun nanofibers in several food simulants. *Food Packag Shelf Life*. 18:42-50.
- Guo G, Tian H, Wu Q. 2019. Nanoclay Incorporation Into Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Blends to Enhance the Mechanical and Barrier Properties. *Polym Compos*. 40(9):3768-3776.
- Gümüşderelioğlu M. 2012. Biyoplastikler. *Bilim ve Teknik* 76-79.
- Homayouni H, Kavosi G, Nassiri, SM. 2017. Physicochemical, antioxidant and antibacterial properties of dispersion made from tapioca and gelatinized tapioca starch incorporated with carvacrol. *LWT - Food Sci Technol*. 77:503-509.
- Ionita P, Dinoiu V, Munteanu C, Turcu IM, Tecuceanu V, Zaharescu T, Oprea E, Ilie C, Anghel D, Ionita G. 2015. Antioxidant activity of rosemary extracts in solution and embedded in polymeric systems. *Chem Pap*. 69:872-880.
- Ismail H, Khoo W S, Ariffin A. 2013. Effects of Halloysite Nanotubes and Kaolin Loading on the Tensile, Swelling, and Oxidative Degradation Properties of Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Blends. *J Vinyl Addit Techn*. 19(1):55-64.
- Jafarzadeh S, Alias AK, Ariffin F, Mahmud S, Najafi A. 2016. Preparation and characterization of bionanocomposite films reinforced with nano kaolin. *J Food Sci Technol*. 53:1111-1119.
- Johansson C, Clegg F. 2015. Effect of clay type on dispersion and barrier properties of hydrophobically modified poly(vinyl alcohol)-bentonite nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. 132(28):1-11.
- Jose J, Al-Harhi MA. 2017. Citric acid crosslinking of poly (vinyl alcohol)/starch/graphene nanocomposites for superior properties. *Iran Polym J*. 26(8):579-587.
- Ju A, Baek SK, Kim S, Song KB. 2019. Development of an antioxidative packaging film based on khorasan wheat starch containing moringa leaf extract. *Food Sci Biotechnol*. 28(4):1057-1063.
- Kasai D, Chougale R, Masti S, Chalannavar R, Malabadi R B, Gani R. 2018. Influence of *Syzygium cumini* leaves extract on morphological, thermal, mechanical, and antimicrobial properties of PVA and PVA/chitosan blend films. *J Appl Polym Sci*. 135(17):46188.
- Karahan-Toprakçı HA, Turgut A, Toprakçı O. 2019. A Novel Approach for Fabrication of Thermoplastic Starch Based Biocomposites. *Tekstil ve Mühendis*, 26(115):216-223.
- Kılınç M, Tomar O, Çağlar A. 2017. Biyobozunur Gıda Ambalaj Malzemeleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 17: 988-996.
- Kumar A, Lingfa P. 2020. Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. *Mater Today Proc*. 22( 3):737-742.
- Kwasniewska A, Chocyk D, Gładyszewska G, Borc J, Swietlicki M, Gładyszewska B. 2020. The Influence of Kaolin Clay on the Mechanical Properties and Structure of Thermoplastic Starch Films. *Polymers*. 12(1):73.
- Liu Y, Qin Y, Bai R, Zhang X, Yuan L, Liu J. 2019. Preparation of pH-sensitive and antioxidant packaging films based on κ-carrageenan and mulberry polyphenolic extract. *Int J Biol Macromol*. 134: 993-1001.
- Lu P, Zhang M, Qian P, Zhu Q. 2012. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch-Kaolinite Nanocomposite Films. *Polym Compos*. 33(6): 889-896.
- Mathew S, Snigdha S, Mathew J, Radhakrishnan EK. 2018. Poly(vinyl alcohol): Montmorillonite: Boiled rice water (starch) blend film reinforced with silver nanoparticles; characterization and antibacterial properties. *Appl Clay Sci*. 161:464-473.
- Mustafa P, Niazi MBK, Jahan Z, Samin G, Hussain A, Ahmed T, Naqvi SR. 2019. PVA/starch/propolis/anthocyanins rosemary extract composite films as active and intelligent food packaging materials. *J Food Saf*. 40(1):e12725.
- Neji AB, Jridi M, Kchaou H, Nasri M, Sahnoun RD. 2020. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-kaolinite nanocomposite. *Polym Test*. 84:106380.
- Nouri L, Nafchi AM. 2014. Antibacterial, mechanical, and barrier properties of sago starch film incorporated with betel leaves extract. *Int J Biol Macromol*. 66:254-259.
- Parin FN, Terzioğlu P, Sicak Y, Yildirim K, Öztürk M. 2020. Pine honey-loaded electrospun poly (vinyl alcohol)/gelatin nanofibers with antioxidant properties. *J Tex. Inst*. doi:10.1080/00405000.2020.1773199.
- Piñeros-Hernandez D, Medina-Jaramillo C, López-Córdoba A, Goyanes S. 2017. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food Hydrocoll*. 63: 488-495.
- Popescu MC, Dogaru BI, Goanta M, Timpu D. 2018. Structural and morphological evaluation of CNC reinforced PVA/Starch biodegradable films. *Int J Biol Macromol*. 116:385-393.



- Sade G. 2019. Avrupa ve Türkiye plastik atıklarla nasıl mücadele ediyor?, tr.euronews.com/2019/01/24/avrupa-plastik-atiklarla-nasil-mucadele-ediyor-turkiye-ne-yapiyor. Erişim 06.02.2020.
- Singha AS, Kapoor H. 2014. Effects of plasticizer/cross-linker on the mechanical and thermal properties of starch/PVA blends. *Iran Polym J.* 23:655–662.
- Song XC, Canellas E, Wrona M, Becerril R, Nerin C. 2020. Comparison of two antioxidant packaging based on rosemary oleoresin and green tea extract coated on polyethylene terephthalate for extending the shelf life of minced pork meat. *Food Packag Shelf Life.* 26: 100588.
- Taghizadeh MT, Sabouri N. 2013. Thermal Degradation Behavior of Polyvinyl Alcohol/Starch/Carboxymethyl Cellulose/Clay Nanocomposites. *Univers J Chem.* 2:21-29.
- Terzioğlu P, Parın FN. 2020. Biochar Reinforced Polyvinyl Alcohol /Corn Starch Biocomposites. *SDÜ Fen Bil Enst Der.* 24(1):35-42.
- Tunç S, Duman O. 2010. Preparation and characterization of biodegradable methylcellulose/montmorillonite nanocomposite films. *Appl Clay Sci.* 48: 414-424.
- Wu ZJ, Huang YC, Xiao LJ, Lin DR, Yang YM, Wang HW, Yang YQ, Wu DT, Chen H, Zhang Q, Qin W, Pu SY. 2019. Physical properties and structural characterization of starch/polyvinyl alcohol/graphene oxide composite films. *Int J Biol Macromol.* 123:569-575.