



*Erciyes University Journal of the Institute of Science and Technology*  
*Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*  
 ISSN 1012-2354

Cilt (Volume): 27, Sayı (Issue): 3, Temmuz/July-2011  
<http://fbe.erciyes.edu.tr/>



## Biyobozunur ve anti-kanserojen kitosan/benzaldehit modifikasyonu ve nanokompozitin hazırlanması

\* Mehmet ÇABUK<sup>1</sup>, Mustafa YAVUZ<sup>2</sup>, Jan HLAVÁČ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Muş Alparslan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, MUŞ

<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ISPARTA

<sup>3</sup>Palacky University, Department of Organic Chemistry, Olomouc, CZECH REPUBLIC

### ÖZET

Kitosan, çeşitli alanlarda fazla kullanım potansiyeline sahip yeni bir fonksiyonel materyaldir. Günümüzdeki araştırmalar ve mevcut materyallere dayanarak, bu alanda bazı yeni ve gelecek vadeden yaklaşımlar kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Kitosan, temel olarak karides kabuklarından elde edilmekte ve kitinin deasetilasyonu sonucu türetilen kitosan elde edilmektedir. Bu çalışmada, asidik çözeltide anyonik yüzey aktif madde varlığında kil tabakaları arasında kitosan/benzaldehit modifikasyonu hedeflendi. Kil olarak nano boyuttaki bentonit kullanıldı. İlk olarak kil tabakalarının sürfaktan varlığında açılması sağlandı. Kitosan/benzaldehit modifikasyonu bu tabakalar arasında kimyasal yöntemle gerçekleştirildi. Elde edilen biyokompozitin FT-IR, XRD, TGA ve SEM analiz yöntemleri kullanılarak karakterizasyonu yapıldı. Sonuç olarak, modifiye kitosanın, bentonit tabakaları arasına girerek biyobozunur ve anti kanserojen nanokompoziti sentezlendi.

### Anahtar

### Kelimeler

Kitosan,  
Benzaldehit,  
Nanokompozit,  
Biyobozunma.

## Biodegradable and anti-carcinogenic chitosan/benzaldehyde modification and preparation of its nanocomposite

### ABSTRACT

Chitosan is a new functional material of much potential in various fields. Based on current research and existing materials, some new and futuristic approaches in this fascinating area are thoroughly investigated. Chitosan basically is obtained from prawn/crab shells; deacetylation of chitin produces chitosan which is the derivative of chitin. In this study, chitosan / benzaldehyde modification was made between the clay layers in acidic aqueous solutions containing an anionic surfactant. The bentonite clay was used as a nanoscale. First opened in the presence of surfactant in the clay layers was achieved. Chitosan/benzaldehyde modification between these layers was performed by chemical methods. Characterizations of synthesized biocomposite were obtained by FT-IR, XRD, TGA and SEM analysis techniques. As a result, the modified chitosan entering between the layers of bentonite, anti-carcinogenic and biodegradable nanocomposites were synthesized.

### Keywords

Chitosan,  
Benzaldehyde,  
Nanocomposite,  
Biodegradation.

## 1. Giriş

Biyobozunur, yani doğada bozunabilen (parçalanabilen) malzemeler; nişasta [1], selüloz[2], kitosan[3] gibi doğal polimerlerden üretilmektedir. Doğada bozunabildikleri için çevreyi daha az kirletmekte ve atık sorununu azalttığından dolayı tercih edilmektedirler[4]. Nanoteknolojinin bu polimerlere uygulanması sadece özelliklerinin olumlu yönde gelişmesi için değil, aynı zamanda düşük fiyat etkinliği için de yeni imkanlar yaratmaktadır. Nano parçacıkların biyobozunur polimerlerle modifiye edilerek güçlendirilmesiyle tamamen farklı özelliklerde yeni malzemeler geliştirilmekte ve bazı materyallerin olumsuz özellikleri iyileştirilebilmektedir [5].

Biyonanokompozitler [6], mekaniksel ve termal özellikleri geliştirilmiş nanoyapılı materyallerdir [7]. Biyobozunur polimerler zayıf mekaniksel ve termal özellikler gösterdiğinden dolayı önce bu özelliklerinin geliştirilmesi gerekir [8]. Polimerlerin bu tür özellikleri, polimer zincirleri arasına kil gibi inorganik taneciklerin ilavesiyle veya organik moleküllerle modifikasyonu yoluyla geliştirilebilir [9].

Kitosan, selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci biyopolimer olan kitinin [10] kısmi deasetilasyonu sonucu elde edilir. Yapısal olarak kitosan, reaktif fonksiyonel amino gruplarına sahip biyopolimerdir. Glukozamin ve  $\beta$ -1,4 glukozidik bağla bağlanmış N-asetilglukozamin birimlerinden oluşmaktadır. Kitosan; biyobozunur, nontoksik ve biyouyumlu olması nedeniyle çeşitli endüstriyel ve akademik alanlardaki çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [11].

Son zamanlarda, incirin antikanserijen tesiri üzerine de çalışmalar bulunmaktadır. Anti kanserojen etki yapan maddenin incirdeki "benzaldehit"den ileri geldiği belirlenmiştir. Benzaldehit [12] 57 kanserli hasta üzerinde denenmiş, 19 hastada tamamen, 10 hastada kısmen iyileşme görülmüştür. 19 hastanın durumunun ise daha iyiye gittiği tespit edilmiştir [13]. Önemli bir nokta da incirdeki benzaldehitin kanser hücrelerinin büyümesini önlerken normal hücrelere zarar vermemiş olmasıdır.

Bu çalışmada, ilk olarak bentonit kili anyonik sodyumdodesilsülfat yüzey aktif maddesi ile etkileştirilerek kil tabakalarının açılması sağlandı. Daha sonra kitosan biyopolimeri açılan bu tabakalar arasına asidik çözelti içerisinde dağıtıldı. Son aşamada ise kitosan molekülleri benzaldehit ile modifiye edilerek modifiye edilmiş kitosan/bentonit nanokompoziti sentezlendi. Elde edilen

biyanokompozitin yapısı FT-IR, XRD ve SEM analizleri ile termal özellikleri ise TGA analizi ile belirlenmiştir.

## 2. Gereç ve Yöntem

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar

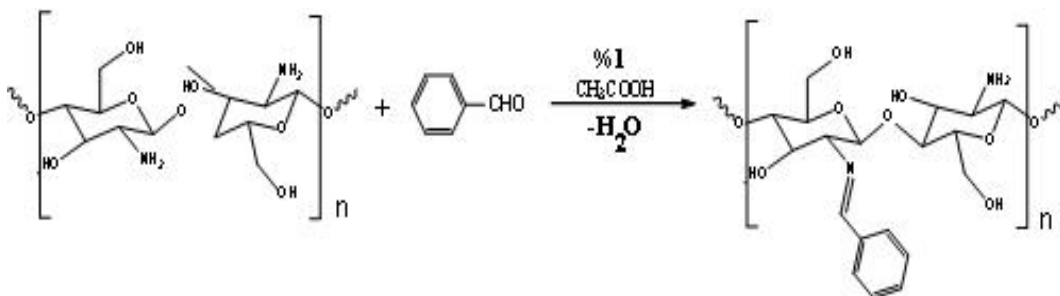
Kitosan (brookfield viskozitesi = 200.000 cps, orta molekül ağırlıklı) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kil mineralinin bir çeşidi olan bentonitin genel kimyasal formülü; (Na,Ca) (Al,Mg)  $6(\text{Si}_4\text{O}_{10}) 3(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Bentonit (Sigma-Aldrich) toz halinde satın alınmıştır. Benzaldehit ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ ), sodyum hidroksit (NaOH) ve asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , % 96) analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edildiği şekliyle kullanılmıştır.

### 2.2. Kullanılan Cihazlar

Kitosan / benzaldehit modifikasyonun karakterizasyonu, FT-IR spektrumları Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında Shimadzu marka IR Prestige-21 model FT-IR spektrometresi kullanılarak alınmıştır. Oluşan nanokompozitin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizleri, Çek Cum. Palacky Üniversitesi Nanoteknoloji laboratuvarında bulunan SEM-AFM Jeol model JSM 5600 marka cihazla yapılmıştır. Nanokompozitlerin termal gravimetrik analizleri (TGA), Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka Diamond TG/DTA model (30 ile 900°C sıcaklık aralığında ve azot atmosferinde) cihaz ile ölçülmüştür. X-ışınları toz kırınım (XRD) desenleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Philips marka PW1040 model cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Bentonit ve nanokompozitin ortalama tanecik boyutları Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Laboratuvarında bulunan, Malvern marka Mastersizer 2000 model cihazıyla belirlenmiştir.

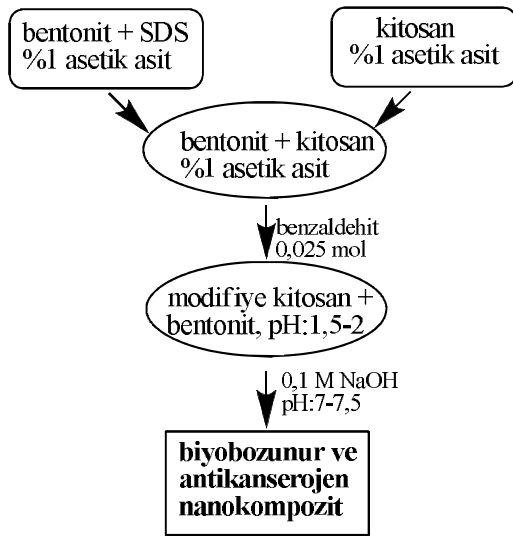
### 2.3. Deneysel Kısım

Bu çalışmada, asidik ortamda bentonit tabakaları arasında kitosan/benzaldehit modifikasyonu hedeflendi. İlk olarak; üç boyunlu cam balon içerisinde bentonit (10g), 0,1g sodyumdodesilsülfat (SDS) varlığında 100 mL %1'lik asetik asit içeren süspansiyon ortamında 2 saat magnetik olarak karıştırılarak kil tabakalarının açılması sağlandı.



Şekil 1. Modifikasyon tepkimesi.

SDS ile etkileşmiş bentonit süspansiyonu karıştırılırken 1%'lik asetik asit içerisinde çözülerek hazırlanan kitosan çözeltisi (0,5g/L) ilave edildi. Kitosanın benzaldehit ile modifikasyonu bu tabakalar arasında kimyasal yöntemle gerçekleştirildi. Benzaldehit (0,025 mol) balon içerisine damla damla ilave edilerek geri soğutucu altında 50 °C de 12 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan çözünmüş haldeki modifiye kitosan nanokompoziti, süspansiyon ortamı 0,1 M NaOH ile alkali hale (pH= 7-7,5) getirilerek çöktürüldü. Sonuç olarak; modifiye kitosan, kil tabakaları arasında girerek biyobozunur nanokompoziti hazırlandı.



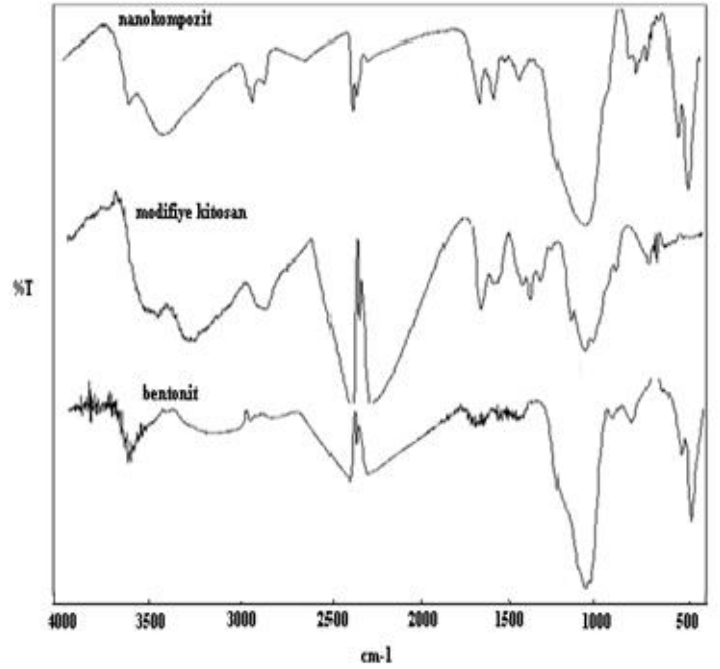
Şekil 2. Nanokompozit sentezi akış diyagramı [14].

### 3. Bulgular

Bentonit ve nanokompozitin ortalama tanecik boyutları sırasıyla 14,1 ve 23,6  $\mu\text{m}$  olarak bulunmuştur. Nanokompozit için bulunan tanecik boyutu değerinin daha büyük olması, kilin yüzeyaktif molekülleri ile etkileştiğini ve tabakaların genişlediğini göstermektedir.

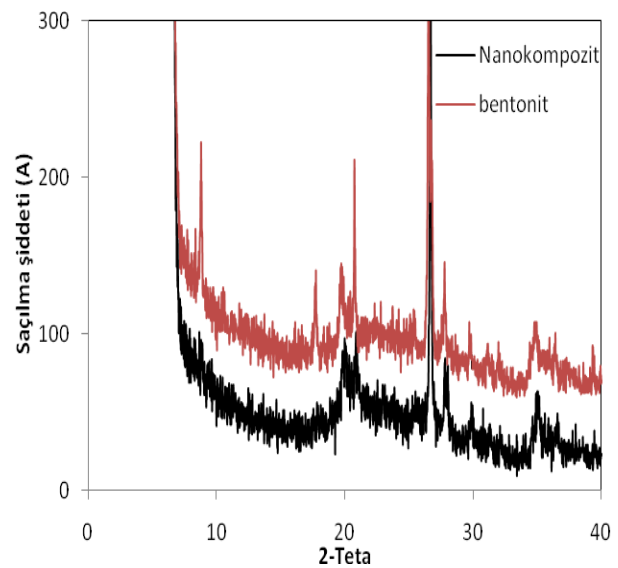
FT-IR spektrumları incelendiğinde; nanokompozit yapısında, hem bentonite ait ( $470\text{ cm}^{-1}$  Si-O-Si eğilme piki,  $550\text{ cm}^{-1}$  Si-O-Al eğilme piki,  $1030\text{ cm}^{-1}$  Si-O gerilme piki) hem de modifiye kitosana ait ( $1176\text{ cm}^{-1}$  C-N gerilmesi,  $1667\text{ cm}^{-1}$  C=N gerilmesi,  $2800\text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi,  $3400\text{ cm}^{-1}$  OH ve N-H gerilmeleri, benzaldehitten gelen  $1600\text{ cm}^{-1}$  (fenil çekirdeği) C=C aromatik soğurmaları) kendine özgü titreşimler benzaldehitin kitosan zincirlerine bağlandığını ve bentonit ile nanokompozitin sentezlendiğini açıklamaktadır.

X-ışınları toz kırınım desenlerinde, bentonite ait toz kırınım deseni incelendiğinde kristalin yapıdan dolayı daha şiddetli ve belirgin piklerin olduğu görülmektedir.  $2\theta = 8,8^\circ; 17,6^\circ$  ve  $20,9^\circ$  değerlerine karşılık gelen d değerleri sırasıyla,  $d = 10,0\text{ \AA}; 5,02\text{ \AA}$  ve  $4,4\text{ \AA}$  olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Modifiye kitosan, bentonit ve nanokompozite ait FT-IR spektrumları.

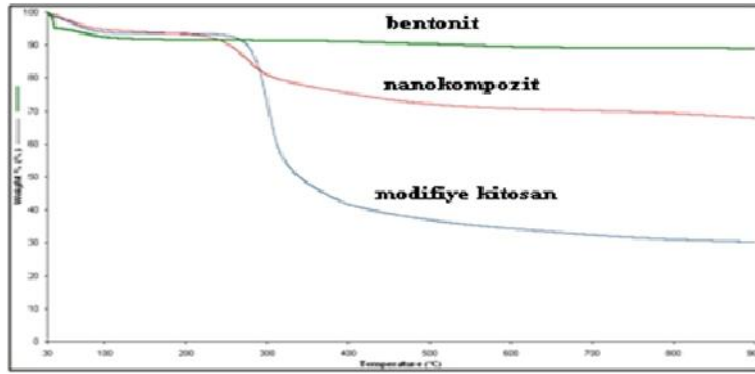
Nanokompozit yapısında ise, amorf yapıdan dolayı piklerin yayvanlaştığı görülmektedir. Bentonit tabakaları arasında modifiye kitosan yapılarının girmesiyle bentonite ait  $2\theta$  açılar değerlerine karşılık gelen piklerin d değerleri,  $d = 9,8\text{ \AA}; 4,9\text{ \AA}$  ve  $4,1\text{ \AA}$  değerlerine kaymaktadır. Bu sonuç; kitosanın, kil tabakaları arasında benzaldehit ile modifikasyonunun gerçekleştiğini açıklar niteliktedir.



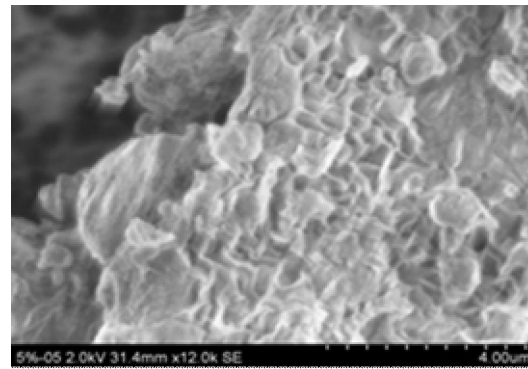
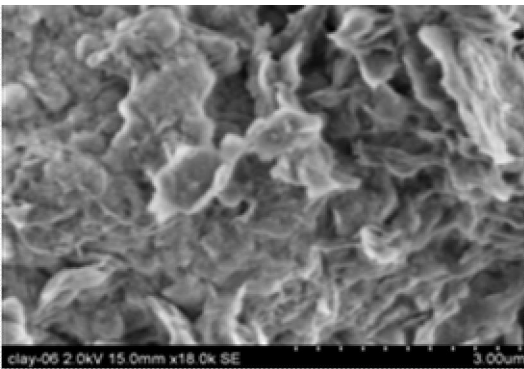
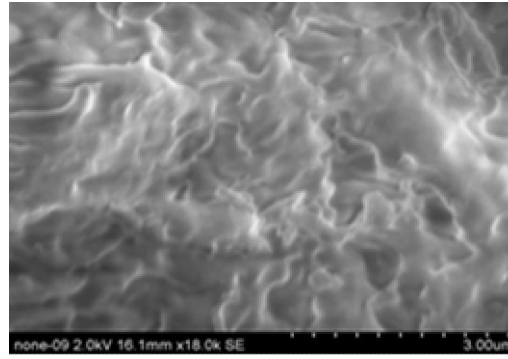
Şekil 4. Bentonit ve nanokompozite ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

TGA eğrileri incelendiğinde, üç örnek için de, 40-100 °C arasına tekabül eden toplam kütlede %6'lık azalmayı yapıdaki su ve diğer küçük moleküllerin (dimer, trimer...) ortamdaki uzaklaşması olarak değerlendirilebilir. Termal kararlılığı en yüksek olan bentonit 800 °C sonunda ortamda kalan madde miktarı açısından bakıldığında başlangıç miktarına göre %90 termal kararlılık göstermiştir. Modifiye kitosan yapısında ise, 280 °C'deki ağırlıkta meydana gelen hızlı bir azalma 375 °C'ye kadar devam etmiştir. 800 °C sonunda ise yine ortamda kalan madde miktarı açısından bakıldığında başlangıç miktarına göre %30 termal kararlılık göstermiştir. Bentonite göre daha küçük, modifiye kitosana göre ise daha büyük termal kararlılığa sahip olan nanokompozitte ise 220-310 °C arasında toplam kütledeki azalma hızlı olmasına rağmen 800 °C sonunda ortamda %70

oranda katı madde kalmıştır. Polimere nano ölçekte inorganik tanecikler eklendiğinde bu taneciklerle polimer arasında bağlar oluşmakta, oluşan bağlar polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtlamakta, bu durumda termal kararlılığın artmasına neden olmaktadır [15]. Sonuç olarak modifiye kitosanın termal kararlılığının bentonit ile nanokompozitinin oluşturulması yoluyla artırdığı söylenebilir. SEM görüntüleri incelendiğinde; modifiye kitosan, bazı bölgelerde çapraz bağlanmalar görünmekle birlikte homojen-kıvamlı polimer yapısındadır. Bentonit yapısının parçalı ve tabakalı bir yapıda olduğu görülmektedir. Nanokompozit yapısında ise, hem modifiye kitosana ait homojen-kıvamlı polimer yapıları hem de modifiye kitosan tarafından sarılmış haldeki bentonitin tabakalı-parçalı yapıları bir arada yer almaktadır.



Şekil 5. Modifiye kitosan, bentonit ve nanokompozite ait termal gravimetrik analiz sonuçları.



Şekil 6. a) Modifiye kitosan(x 18.0 k, 3µm) b) Bentonit (x 18.0 k, 3µm) c) Nanokompozite (x 12.0 k, 4µm) ait SEM görüntüleri.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, doğal biyobozunur bir madde olan kitosan ile anti kansorejen bir madde olan benzaldehitin kimyasal yöntemle modifikasyonu nano yapıdaki bentonit kil tabakaları arasında gerçekleştirildi. Sentezlenen nanokompozitin yapısı FT-IR, XRD, TGA ve SEM teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Böylelikle her iki maddenin nanokompoziti hazırlanarak iyi özellikleri bir araya getirilmiştir.

FT-IR analiz sonuçlarından benzaldehit ile kitosan modifikasyonunun gerçekleştiği özellikle  $1667\text{ cm}^{-1}$  C=N ve  $1600\text{ cm}^{-1}$  aromatik C-C titreşimlerinden anlaşıldı. Bentonit tabakaları arasına polimer zincirlerinin girdiği ve kırınım değerlerinde değişmelerin meydana geldiği XRD analiz sonuçlarında görüldü. TGA sonuçlarından, sentezlenen nanokompozitin termal kararlılığının modifiye kitosana göre yaklaşık 2,5 kat fazla olduğu sonucuna varıldı. Morfolojik özelliklerinin belirlendiği SEM analizlerine göre modifiye kitosanın homojen-kıvamlı, bentonitin ise tabakalı-parçalı şekilde olduğu ve nanokompozit yapısında homojen dağılım gösterdiği sonucuna varıldı. Sentezlenen nanokompozit, biyoyumlu ve anti kansorejen özelliklere sahip olduğundan ve çevre dostu olmasından dolayı çeşitli medikal ve endüstriyel alanlarda kullanım alanı bulabileceği düşünülmektedir.

#### Kaynaklar

1. Yavuz, M., et al., Electrorheological behavior of biodegradable modified corn starch/corn oil suspensions, *Carbohydrate Polymers*, 79, 2, 318-324, 2009.
2. Tilki, T., et al., Investigation of Electrorheological Properties of Biodegradable Modified Cellulose/ Corn Oil Suspensions, *Carbohydrate Research*, 345, 672-679, 2010.
3. Julkapli, N.M., Akil, H., Degradability of kenaf dust-filled chitosan biocomposites, *Materials Science and Engineering*, 28, 1100-1111, 2008.
4. Wu, T., Wu, C., Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization *Polymer Degradation and Stability*, 91, 9, 2198-2204, 2006.
5. Wang, S. F., et al., Biopolymer Chitosan/Montmorillonite Nanocomposites, Preparation and Characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 123-131, 2005.
6. Shi, O., et al., Biopolymer-clay nanoparticles composite system (Chitosan laponite) for electrochemical sensing based on glucose oxidase, *Materials Science and Engineering: C*, 28, 8, 1372-1375, 2008.
7. Sorrentino, A., et al., Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications, *Trends in Food Science & Technology*, 18, 84-95, 2007.
8. Rhim, J. W., et al., Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 16, 5814-5822, 2006.
9. Sözer, N., Kokini, J. L., Nanotechnology and Its Applications in the Food Sector, *Trends in Biotechnology*, 27, 2, 82-89, 2009.
10. Kurita, K., Controlled functionalization of the polysaccharide chitin, *Progress in Polymer Science* 26, 1921-1971, 2001.
11. Bostan, K., et al., Kitosan ve antimikrobiyal aktivitesi, *Türk Mikrobiyol Cem Derg.*, 37, 2, 118-127, 2007.
12. Uchi, T., Benzaldehyde as a carcinogenic principle in figs. *Agric. Riol Chem.* 42, 7, 1449- 1451, 1978.
13. Kochi, M., et al., Antitumor activity of a benzaldehyde derivative. *Cancer Treatment Reports.* 69, 5, 533-537, 1985.
14. Casariego, A., et al., Chitosan/Clay Films' Properties as Affected by Biopolymer and Clay Micro/Nanoparticles' Concentrations, *Food Hydrocolloids*, 1-8, 2009.
15. Canbaz, E. G., Güngör, N., Kil/Kitosan ve Organokil/Kitosan nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu, *itü dergisi/c fen bilimleri*, 7, 1, 45-53, 2009.