

**TASARLANMIŞ ZNO TOZLARIN KİTOSAN/POLİVİNİL ALKOL  
BİYOBOZUNUR POLİMERLERİN YAPISINA VE ÖZELLİKLERİNE  
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Yeliz KÖSE**

**Doktora Tezi**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Lütfen doldurunuz Bilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI**

**(İkinci Danışman: Lütfen seçiniz Lütfen doldurunuz LÜTFEN DOLDURUNUZ)**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Ocak 2022**

*Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 20DRP036 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yeliz KÖSE'nin TASARLANMIŞ ZNO TOZLARIN KİTOSAN/POLİVİNİL ALKOL BİYOBÖZÜNÜR POLİMERLERİN YAPISINA VE ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ başlıklı çalışması 24/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### Unvan Adı Soyadı

### İmza

|     |                                    |
|-----|------------------------------------|
| Üye | : Click or tap here to enter text. |
| Üye | : Click or tap here to enter text. |
| Üye | : Click or tap here to enter text. |
| Üye | : Click or tap here to enter text. |
| Üye | : Click or tap here to enter text. |

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### TASARLANMIŞ ZNO TOZLARIN KİTOSAN/POLİVİNİL ALKOL BİYOBOZUNUR POLİMERLERİN YAPISINA VE ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Yeliz KÖSE

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2022

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

Biyobozunur polimerler, küresel sürdürülebilirlik çözümünün kritik bir parçası olmak için büyük bir potansiyel sergiler; ancak zayıf bariyer özellikleri, zayıf UV direnci, düşük termal direnci, düşük mekanik mukavemeti ve yetersiz antibakteriyal özellikleri nedeniyle uygulama alanları sınırlıdır. Nano metal oksit tozları genellikle biyobozunur polimerlerin özelliklerini geliştirmek için kullanılsa da; toksisite ve fitotoksisite sergilerler ve bazen kontrolsüz aglomerasyon yoluyla işleme zorluklarına neden olabilirler. Polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için hem mükemmel UV direnci hem de antibakteriyal etki sağlayan biyoyumlu olacak alternatif katkı formlarına ihtiyaç vardır. Son zamanlarda, biyoyumlu ve çevreye zarar vermeyen ince birincil parçacıklardan oluşan, tasarlanmış, MicNo<sup>®</sup> olarak adlandırılan mikron boyutunda altıgen plaka parçacıkları, nanoparçacıkların olumsuz etkilerini azaltırken hem mikron hem de nano boyutunun avantajlarından yararlanmak için geliştirilmiştir. Bu çalışmanın araştırma amacı, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO parçacıklarının yapı geliştirme ve dolayısıyla kitosan/PVA filmlerinin optik, mekanik ve antibakteriyal özellikleri üzerindeki etkilerini nano ZnO'ya göre literatürde ilk kez değerlendirmektir. XRD ve SEM sonuçları, MicNo<sup>®</sup> parçacıklarının herhangi bir kontrolsüz aglomerasyon göstermeden film boyunca homojen olarak dağılabileceğini gösterdi. Ek olarak, FTIR sonuçları, muhtemelen daha büyük yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle, polimerik kısım ile nanopartiküllere göre daha güçlü moleküller arası bağlanma sergilediklerini ortaya koydu. Sonuç olarak, MicNo<sup>®</sup> içeren filmler, katkılı filmler arasında sırasıyla 1,41 MPa ve % 43,54 ile en yüksek ortalama çekme

mukavemeti ve uzama sergilemiştir. Bu mukavemet değeri, saf ve nanoparçacık içeren filmlere göre sırasıyla % 206 ve % 115 iyileşme anlamına gelir. Ayrıca, hem katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO hem de Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO içeren filmler, nano ZnO partikül içeren filmlerden daha yüksek UV absorbans değerleri sergilemiştir. Bu sonuçlar, filmlerin UV direncinin, nanopartiküllere göre MicNo<sup>®</sup> partikülleri tarafından çok daha etkili bir şekilde geliştirilebileceğini göstermektedir. Bu olağanüstü performans artışı, küresel nano parçacıklara göre MicNo<sup>®</sup> parçacıklarının benzersiz altıgen morfolojisinin çok daha etkili yüzey kaplama kabiliyetine bağlanabilir. Katkısız filmler düşük antibakteriyal aktivite sergilemesine rağmen, filmlere ZnO partiküllerinin dahil edilmesi antibakteriyal etkinin gelişmesine neden olmuştur. Hem S.Aureus hem de E.Coli bakterilerine karşı katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO partikülleri çok yüksek antibakteriyal etki göstermiştir. Özellikle S.Aureus'a karşı nano ZnO içeren filmler 2,57 antibakteriyal R değeri gösterirken, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO içeren filmler için bu değer sırasıyla 6,91-7,72 ve 6.91'dir. Sonuç olarak, MicNo<sup>®</sup> partikülleri nano partiküllere göre dolgu malzemesi olarak birçok avantaja sahip durumdadırlar ve bu nedenle biyobozunur polimerler için uygulama alanlarını genişletmek için yeni nesil katkı sistemleri olarak büyük bir potansiyel sergilemektedirler.

**Anahtar Sözcükler:** Kitosan, Polivinil alkol, Çinko oksit, Ag ve geçiş metali katkılandırma, Antibakteriyal aktivite, UV-engelleme.

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF DESIGNED ZNO POWDERS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CHITOSAN/POLYVINYL ALCOHOL BIODEGRADABLE POLYMERS

Yeliz KÖSE

Department of Materials Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2022

Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI

Biodegradable polymers exhibit great potential to be a critical part of the global sustainability solution; however, their application areas are limited due to their weak barrier properties, poor UV resistance, low thermal resistance, low mechanical strength and inadequate antibacterial properties. Although nano metal oxide powders are often used to improve the properties; they exhibit toxicity and phytotoxicity, and sometimes can cause processing difficulties via uncontrolled agglomeration. Accordingly, alternative additive forms that will be biocompatible, providing both excellent UV resistance and antibacterial effect, are needed to improve the properties of polymers. Recently, designed, biocompatible and environmentally benign micron size hexagonal platelet particles that are composed of fine primary particles, called as MicNo<sup>®</sup>, have been developed to exploit the advantages of both micron and nano size, while mitigating the adverse effects of nanoparticles. Consequently, the research objective of the present study was to evaluate effects of undoped MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag and a transition metal doped MicNo<sup>®</sup> ZnO particles on structure development and hence optical, mechanical and antibacterial properties of Chitosan/PVA films with respect to nano ZnO as a first time in the literature. XRD and SEM results showed that MicNo<sup>®</sup> particles can be distributed evenly throughout the film without demonstrating any uncontrolled agglomeration. In addition, FTIR results revealed that they exhibit stronger intermolecular bonding with the polymeric part with respect than the nanoparticles probably due to larger surface area to volume ratio. As a result, the MicNo<sup>®</sup> containing films exhibited the highest average tensile strength and elongation as 1.41 MPa and 43.54 %, respectively, among the doped films. This strength value refers to 206 % and 115 % improvement with respect to pristine and nanoparticle containing films, respectively. Furthermore, both undoped MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag and a transition metal doped

MicNo<sup>®</sup> ZnO containing films exhibited higher UV-absorbance values than nano ZnO particle containing films. These results suggest that the UV resistance of the films can be improved much more effectively by MicNo<sup>®</sup> particles with respect to nanoparticles. This outstanding performance enhancement can be attributed to much more effective surface covering ability of unique hexagonal morphology of MicNo<sup>®</sup> particles with respect to spherical nano particles. Although the pristine films exhibited poor antibacterial activity, incorporation of ZnO particles into the films resulted in development of antibacterial effect. Against to both *S. Aureus* and *E.Coli* bacteria undoped MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag and a transition metal doped MicNo<sup>®</sup> ZnO particles exhibited very high antibacterial effect. Particularly against to *S. Aureus*, whereas nano ZnO containing films demonstrated 2.57 antibacterial R value, this value were 6.91, 7.72, 6.91 for undoped MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag and a transition metal doped MicNo<sup>®</sup> ZnO containing films, respectively. Consequently, MicNo<sup>®</sup> particles exhibit many advantages over nano particles and hence demonstrate a great potential as new generation additive systems for biodegradable polymers to extend their application areas.

**Keywords:** Chitosan, Polyvinyl alcohol, Zinc oxide, Ag and transition metal doping, Antibacterial activity, UV-blocking.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi esnasında desteğini, tavsiyesini, bilgi birikimini, sabrını esirgemeyen ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Laboratuvar imkânlarını ve bilgi birikimini tüm öğrencilerle paylaşan, huzurlu bir çalışma ortamı yaratan Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümündeki tüm hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma,

Doktora tez izleme komitemde bulunarak değerli bilgi birikimlerini benimle paylaşan hocalarım Prof. Dr. Murat ERDEM, Prof. Dr. Mustada Erdem ÜREYEN ve Doç. Dr. Neslihan SELLİ'ye,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen Suvacı Araştırma Grubu (SRG) üyelerine,

Çalışma sonuçlarımın yorumlanmasında bana destek veren sayın hocam Doç. Dr. R. Bengü KARABACAK'a,

BET analizlerin yapılmasında bana yardımcı olan sayın hocam Prof. Dr. Ünal ŞEN'e ve Kaan İNCEKARA'ya,

SEM analizlerin yapılmasında bana yardımcı olan Eda ATAN'a,

Antibakteriyal analizlerinin yapılmasında ve yorumlanmasında bana yardımcı olan sayın hocam Prof. Dr. Rasime DEMİREL ve Burcu ATLI'ya,

Bana her konuda her zaman destek veren ve hiç yalnız bırakmayan sevgili eşim Kürşat KÖSE'ye, hayatımdaki en değerli varlık olan canım oğlum Mete Alp KÖSE'ye, cennetten beni izlediğini bildiğim annem Server GÖKÇE'ye yürekten teşekkürlerimi sunarım. İyi ki varsınız.

Yeliz KÖSE

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

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

Yeliz KÖSE



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                                                |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| BAŞLIK SAYFASI .....                                                                                           | i    |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....                                                                                     | ii   |
| ÖZET .....                                                                                                     | iii  |
| ABSTRACT.....                                                                                                  | v    |
| TEŞEKKÜR .....                                                                                                 | vii  |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....                                                               | viii |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                                               | ix   |
| TABLolar DİZİNİ .....                                                                                          | xii  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                                          | xiv  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....                                                                            | xx   |
| (C) GİRİŞ.....                                                                                                 | 1    |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                                  | 1    |
| 1.1. Problemin Tanımı .....                                                                                    | 1    |
| 1.2. Çalışmanın Amacı.....                                                                                     | 6    |
| 1.3. Tezin Yapısı.....                                                                                         | 7    |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ.....                                                                                        | 9    |
| 2.1. Kitosan/PVA/ZnO Kompozit Filmlerini Oluşturan Bileşenlerin<br>Yapısı ve Özellikleri .....                 | 9    |
| 2.1.1. Kitosan .....                                                                                           | 9    |
| 2.1.2. Polivinil alkol (PVA).....                                                                              | 12   |
| 2.1.3. Plastikleştirici madde (Gliserol) .....                                                                 | 14   |
| 2.1.4. İnorganik toz (ZnO).....                                                                                | 15   |
| 2.2. Şerit Döküm Prosesi .....                                                                                 | 24   |
| 3. KİTOSAN-PVA-GLİSEROL HAMMADDELERİNİN<br>BİYOBOZUNUR KOMPOZİT FİLM KALİTESİNE ETKİSİNİN<br>İNCELENMESİ ..... | 28   |

|          |                                                                                                                                                                               |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1.     | Giriş.....                                                                                                                                                                    | 28        |
| 3.2.     | Deneysel Yöntem.....                                                                                                                                                          | 30        |
| 3.3.     | Sonuçlar ve Tartışma.....                                                                                                                                                     | 32        |
| 3.3.1.   | XRD analizi .....                                                                                                                                                             | 32        |
| 3.3.2.   | UV-Vis. analizi .....                                                                                                                                                         | 39        |
| 3.3.3.   | SEM analizi .....                                                                                                                                                             | 45        |
| 3.4.     | Genel Değerlendirme .....                                                                                                                                                     | 47        |
| 4.       | <b>ORTA MOLEKÜL AĞIRLIKLİ KİTOSAN VE ZNO İNORGANİK TOZLARIN BOYUT&amp;ŞEKİLLERİNİN (NANO, MİCNO®) BİYOBOZUNUR KOMPOZİT FİLM ÖZELLİKLERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....</b> | <b>49</b> |
| 4.1.     | Giriş.....                                                                                                                                                                    | 49        |
| 4.2.     | Deneysel Yöntem.....                                                                                                                                                          | 50        |
| 4.3.     | Sonuçlar ve Tartışma.....                                                                                                                                                     | 52        |
| 4.3.1.   | FTIR analizi.....                                                                                                                                                             | 52        |
| 4.3.1.1. | % 15 (m/v) PVA esaslı kompozit filmlerin FTIR analizi.....                                                                                                                    | 52        |
| 4.3.1.2. | % 7,5 (m/v) PVA / %1 (m/v) orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı kompozit filmlerin FTIR analizi .....                                                                        | 55        |
| 4.3.2.   | XRD analizi .....                                                                                                                                                             | 57        |
| 4.3.2.1. | % 15 (m/v) PVA esaslı kompozit filmlerin XRD analizi.....                                                                                                                     | 57        |
| 4.3.2.2. | % 7,5 (m/v) PVA / % 1 (m/v) orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı kompozit filmlerin XRD analizi .....                                                                        | 62        |
| 4.3.3.   | UV-Vis. analizi .....                                                                                                                                                         | 66        |
| 4.3.3.1. | % 15 (m/v) PVA esaslı kompozit filmlerin UV-Vis. analizi.....                                                                                                                 | 66        |
| 4.3.3.2. | % 7,5 (m/v) PVA / %1 (m/v) orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı kompozit filmlerin UV-Vis. analizi .....                                                                     | 73        |
| 4.3.4.   | SEM analizi .....                                                                                                                                                             | 80        |
| 4.3.4.1. | % 15 (m/v) PVA esaslı kompozit filmlerin SEM analizi.....                                                                                                                     | 80        |
| 4.3.4.2. | % 7,5 (m/v) PVA / %1 (m/v) orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı kompozit filmlerin SEM analizi .....                                                                         | 82        |
| 4.4.     | Genel Değerlendirme .....                                                                                                                                                     | 84        |

|                                                                                                                                                                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5. DÜŞÜK MOLEKÜL AĞIRLIKLİ KİTOSANIN, ZNO İNORGANİK TOZLARIN BOYUT&amp;ŞEKİLLERİNİN (NANO, MİCNO®), GÜMÜŞ VE BAKIR KATKILANDIRMASININ BİYOBOZUNUR KOMPOZİT FİLM ÖZELLİKLERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....</b> | <b>85</b>  |
| 5.1. Giriş.....                                                                                                                                                                                                      | 85         |
| 5.2. Deneyisel Yöntem.....                                                                                                                                                                                           | 86         |
| 5.3. Sonuçlar ve Tartışma.....                                                                                                                                                                                       | 88         |
| 5.3.1. Düşük molekül ağırlıklı kitosan / PVA filmlerinin yapı gelişimi üzerindeki ZnO inorganik tozlarının etkileri .....                                                                                            | 88         |
| 5.3.2. Düşük molekül ağırlıklı kitosan / PVA filmlerinin optik, termal, antibakteriyel, %şişme ve mekanik özellikleri üzerindeki ZnO inorganik tozlarının etkileri .....                                             | 100        |
| 5.4. Genel Değerlendirme .....                                                                                                                                                                                       | 127        |
| <b>6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>                                                                                                                                                                                  | <b>129</b> |
| <b>KAYNAKÇA.....</b>                                                                                                                                                                                                 | <b>134</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                                                                                                                                | <b>160</b> |

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünübilirlik durumu [9].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 10  |
| <b>Tablo 2.2.</b> Şerit dökümde kullanılan bazı çözücüler [156].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 26  |
| <b>Tablo 2.3.</b> Şerit dökümde kullanılan bazı plastikleştiriciler [149].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 27  |
| <b>Tablo 3.1.</b> % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin özelliklerinde değişkenlerin etkileri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 48  |
| <b>Tablo 5.1.</b> % 0,5-1,5-2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin termal özellikleri.....                                                                                                                                                             | 112 |
| <b>Tablo 5.2.</b> Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) karşı 6 farklı konsantrasyonda (% 0- 0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 5:0 ve hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R) ve antibakteriyal aktivite yüzdeleri (% A).....  | 116 |
| <b>Tablo 5.3.</b> Gram pozitif bakteri türü olarak S.Aureus (ATCC 6538) karşı 6 farklı konsantrasyonda (% 0- 0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO ,Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 5:0 ve hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R) ve antibakteriyal aktivite yüzdeleri (% A).... | 118 |
| <b>Tablo 5.4.</b> Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) ve Gram pozitif bakteri türü olarak S.Aureus (ATCC 6538) karşı 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 5:0 ve 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin inhibasyon zon kalınlıkları (mm).....  | 120 |
| <b>Tablo 5.5.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin 5-7-9 pH değerlerindeki % şişme değerleri.....                                                                                                                   | 123 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 5.6.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin çekme mukavemeti (MPa) ve % uzama değeri..... | 124 |
| <b>Tablo 5.7.</b> % 1,5 (m/v) oranında inorganik toz katkılanırılan hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerinin özellikleri.....                                                                                                                                                                      | 127 |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması [2].....                                                                                                                                                                             | 2  |
| Şekil 1.2. Yıllara göre akademik yayın sayısı.....                                                                                                                                                                                         | 3  |
| Şekil 1.3. MicNo <sup>®</sup> ZnO partiküllerinin (a) SEM, (b-c) TEM görüntüleri [4].....                                                                                                                                                  | 4  |
| Şekil 1.4. Nano ZnO ve MicNo <sup>®</sup> ZnO partiküllerinin UV-Vis. absorbans spektrumları [4].....                                                                                                                                      | 5  |
| Şekil 1.5. Nano ve MicNo <sup>®</sup> ZnO parçacıklarının HaCaT hücrelerinin hücre içi ROS oluşumu üzerindeki etkileri [4].....                                                                                                            | 6  |
| Şekil 2.1. (a) Kitin ve (b) kitosanın kimyasal yapıları [7].....                                                                                                                                                                           | 9  |
| Şekil 2.2. Kitosan ve oligo-kitosanların (a) Gram pozitif ve (b) Gram negatif bakterilere karşı etki mekanizmaları [22].....                                                                                                               | 12 |
| Şekil 2.3. Poli(vinil asetat) hidrolizi ile PVA elde edilmesi [24].....                                                                                                                                                                    | 13 |
| Şekil 2.4. Şerit döküm prosesinin şematik gösterimi [154].....                                                                                                                                                                             | 25 |
| Şekil 3.1. % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 3 (m/v) ve (b) % 15 (m/v) PVA filmlerin XRD grafikleri başlangıç-orta-bitiş kısmının karşılaştırılması.....                                                                    | 33 |
| Şekil 3.2. % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerinin kitosan molekül ağırlığına göre XRD analiz sonuçları karşılaştırılması.....                                                                      | 34 |
| Şekil 3.3. % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı (a) orta molekül ağırlık ve (b) düşük molekül ağırlık kitosan kullanılmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin XRD grafikleri başlangıç-orta-bitiş kısmının karşılaştırılması.....      | 35 |
| Şekil 3.4. % 2-9-13-17 (v/v) oranlarında gliserol eklenen kitosan/PVA filmlerin orta kısımlarının XRD analiz karşılaştırılması.....                                                                                                        | 36 |
| Şekil 3.5. (a) % 9 (v/v), (b) % 13 (v/v), (c) % 17 (v/v) Gliserol katkılanmış % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin başlangıç-orta-son kısımlarının XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması ..... | 38 |
| Şekil 3.6. % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 3 (m/v) ve (b) % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları başlangıç-orta-bitiş kısmının karşılaştırılması.....                                                  | 40 |
| Şekil 3.7. % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı % 3 (m/v) ve % 15 (m/v) PVA filmlerin orta kısımlarının UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.....                                                                   | 41 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.8.</b> % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerinin kitosan molekül ağırlığına göre UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.....                                                                                                 | 42 |
| <b>Şekil 3.9.</b> % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı (a) orta molekül ağırlık ve (b) düşük molekül ağırlık kitosan kullanılmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin UV Vis. absorpsiyon spektrumları başlangıç-orta-bitiş kısmının karşılaştırılması.....                              | 43 |
| <b>Şekil 3.10.</b> % 2-9-13-17 (v/v) oranlarında gliserol katkılanmış % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin orta kısımlarının UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması, (b) UV-Vis. geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırılması ..... | 44 |
| <b>Şekil 3.11.</b> % 17 (v/v) Gliserol katkılanmış % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin başlangıç-orta-son kısımlarının UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması .....                                                                 | 45 |
| <b>Şekil 3.12.</b> % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 3 (m/v) ve (b) % 15 (m/v) PVA filmlerin orta kısımlarının SEM analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....                                                                                                                | 45 |
| <b>Şekil 3.13.</b> % 2.5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı (a) yüksek molekül ağırlık, (b) orta molekül ağırlık ve (c) düşük molekül ağırlık kitosan kullanılmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin orta kısımlarının SEM analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....                      | 46 |
| <b>Şekil 3.14.</b> % 2,5 (m/v) MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 9 (v/v), (b) %13 (v/v) ve (c) %17 (v/v) gliserol katkılanmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin orta kısımlarının SEM analiz sonuçlarının karşılaştırılması .....                                                        | 47 |
| <b>Şekil 4.1.</b> Katkısız % 15 (m/v) PVA filmin FTIR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                        | 53 |
| <b>Şekil 4.2.</b> 6 farklı fda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı ve (b) katkısız nano ZnO katkılı %15 (m/v) PVA filmlerin FTIR spektrumları.....                                                                                                        | 54 |
| <b>Şekil 4.3.</b> Katkısız hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin FTIR spektrumu.....                                                                                                                                                                                     | 55 |
| <b>Şekil 4.4.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin FTIR spektrumları.....                                                                   | 57 |
| <b>Şekil 4.5.</b> Katkısız % 15 (m/v) PVA filmin XRD grafiği.....                                                                                                                                                                                                                           | 58 |

|                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.6.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo <sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin XRD grafikleri.....                                                        | 59 |
| <b>Şekil 4.7.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) %2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo <sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin XRD grafiklerinin karşılaştırması.....                                   | 61 |
| <b>Şekil 4.8.</b> Katkısız hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD spektrumu.....                                                                                                                                    | 62 |
| <b>Şekil 4.9.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo <sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD spektrumları.....                      | 63 |
| <b>Şekil 4.10.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo <sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD grafiklerinin karşılaştırması..... | 65 |
| <b>Şekil 4.11.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo <sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları.....                                     | 67 |
| <b>Şekil 4.12.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo <sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumları.....                                     | 68 |
| <b>Şekil 4.13.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo <sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırması.....               | 70 |
| <b>Şekil 4.14.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo <sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırması.....               | 72 |
| <b>Şekil 4.15.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo <sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları.....     | 74 |
| <b>Şekil 4.16.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo <sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumları.....     | 75 |



- Şekil 4.17.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c)% 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırması.....77
- Şekil 4.18.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırması.....79
- Şekil 4.19.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin SEM analizleri.....81
- Şekil 4.20.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO katkılı %15 (m/v) PVA filmlerin SEM analizleri.....81
- Şekil 4.21.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri.....83
- Şekil 4.22.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri.....83
- Şekil 5.1.** Katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO tozların FTIR spektrumları.....89
- Şekil 5.2.** %2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.....90
- Şekil 5.3.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve (d) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD spektrumları.....93
- Şekil 5.4.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD grafiklerinin karşılaştırması.....                                                                                                                                                                                                              | 95  |
| <b>Şekil 5.5.</b> (a) Katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve (d) bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO'nun SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                  | 96  |
| <b>Şekil 5.6.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri.....                                                                                                                                 | 97  |
| <b>Şekil 5.7.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri.....                                                                                                                   | 98  |
| <b>Şekil 5.8.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri.....                                                                                                                 | 99  |
| <b>Şekil 5.9.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri.....                                                                                                   | 100 |
| <b>Şekil 5.10.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve (c) bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları.....               | 102 |
| <b>Şekil 5.11.</b> 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 w/v) (a) katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve (c) bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumları.....               | 105 |
| <b>Şekil 5.12.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırması..... | 107 |
| <b>Şekil 5.13.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırması....  | 109 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 5.14.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin TG-DTA analizlerinin karşılaştırması..... | 111 |
| <b>Şekil 5.15.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan esaslı filmlerin Katı Besiyerinde Toplam Mezofil Aerob Bakteri Sayım analizleri.....                                                          | 114 |
| <b>Şekil 5.16.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan esaslı filmlerin Katı Besiyerinde Toplam Mezofil Aerob Bakteri Sayım analizleri.....                                            | 114 |
| <b>Şekil 5.17.</b> (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan esaslı filmlerin Katı Besiyerinde Toplam Mezofil Aerob Bakteri Sayım analizleri.....                                          | 115 |
| <b>Şekil 5.18.</b> İnhibasyon deneyinde kullanılan (a) pozitif ve (b) negatif kontrol plakaları.....                                                                                                                                                                                                                                  | 119 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                               |                                                |
|-------------------------------|------------------------------------------------|
| % A                           | : Antibakteriyal aktivite yüzdesi              |
| ATP                           | : Adenozin trifosfat                           |
| CS                            | : Kitosan                                      |
| DNA                           | : Deoksiribo Nükleik Asit                      |
| FDA                           | : Gıda ve İlaç İdaresi                         |
| FTIR                          | : Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | : Hidrojen peroksit                            |
| LSPR                          | : Lokalize Yüzey Plazman Rezonansı             |
| MEK                           | : Metil Etil Keton                             |
| NP                            | : Nano Partikül                                |
| PVA                           | : Polivinil alkol                              |
| PVB                           | : Polivinil butural                            |
| R                             | : Antibakteriyal aktivite değeri               |
| ROS                           | : Reaktif Oksijen Türleri                      |
| SEM                           | : Taramalı Elektron Mikroskobu                 |
| SPR                           | : Yüzey Plazman Rezonansı                      |
| T <sub>g</sub>                | : Camı Geçiş Sıcaklığı                         |
| T <sub>m</sub>                | : Erime Sıcaklığı                              |
| TCE                           | : Trikloroetilen                               |
| TEM                           | : Geçirimli Elektron Mikroskobu                |
| TG-DTA                        | : Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz  |
| UV                            | : Ultraviyole                                  |
| XRD                           | : X ışınları difraksiyonu                      |
| ZnO                           | : Çinko oksit                                  |

## (C)GİRİŞ

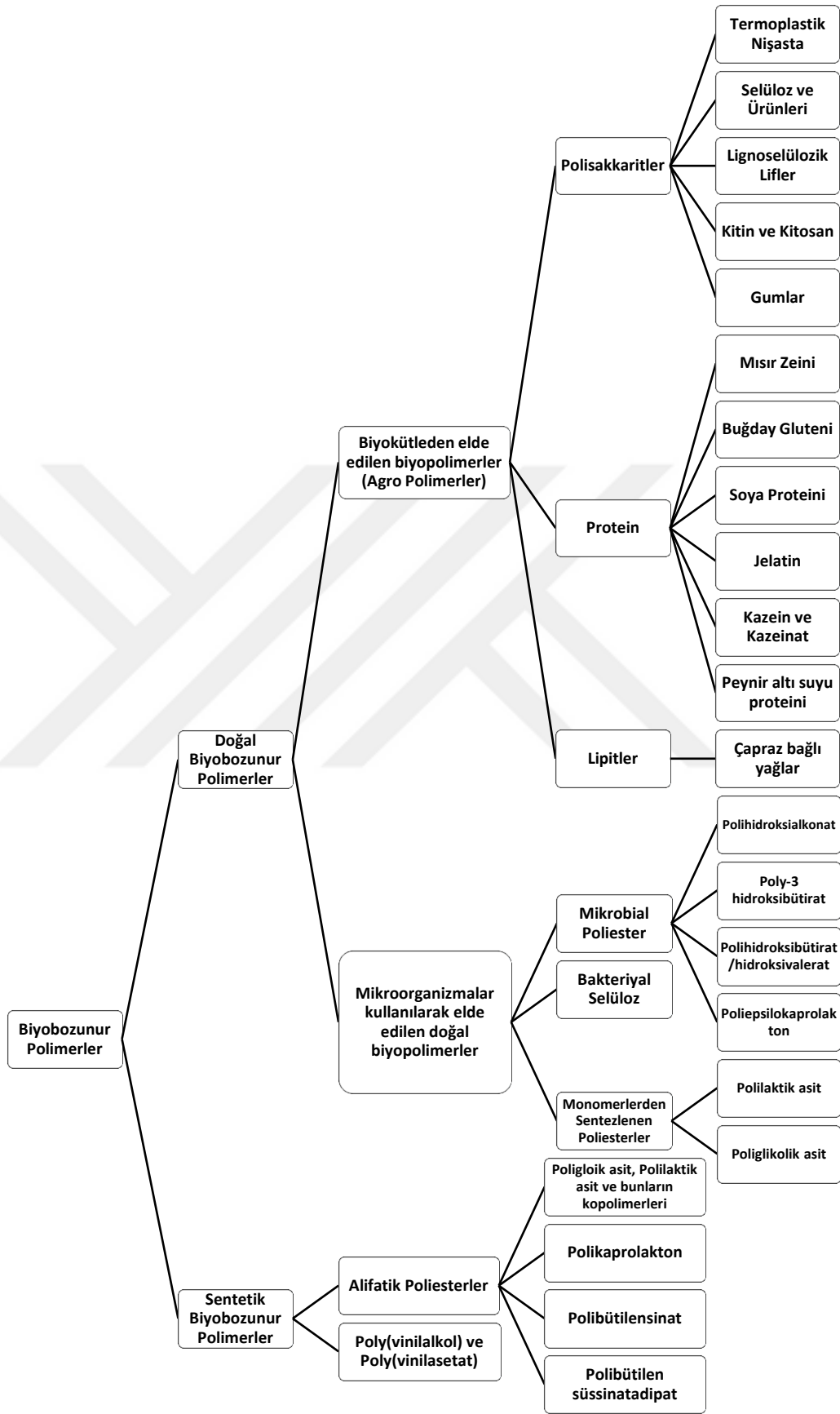
### 1. GİRİŞ

#### 1.1.Problemin Tanımı

“Transforming Our World: The 2030 Agenda For Sustainable A/Res/70/1” belgesi, Birleşmiş Milletlere üye devletlerin 2030 yılı sonuna kadar gerçekleştirmesi hedeflenen 17 hedefi içeren evrensel bir eylem çağrısıdır. Bu belgenin 12. Amacın 4. Hedefi “2030’a kadar üzerinde anlaşmaya varılan uluslararası çerçevelere uygun olarak kimyasalların ve tüm atıkların yaşam döngüleri boyunca çevresel olarak sağlam biçimde yönetimlerinin sağlanması ve bu kimyasalların ve atıkların insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirmek için havaya, suya ve toprağa karışımlarının önemli ölçüde azaltılması” maddesidir. Evrensel eylem çağrısının etkisi ile çevreye olan bilincin artması ve çevre dostu malzemelerin talep edilmesi sonucunda konvansiyonel polimerlerin yerini, değişen yasalarla birlikte biyobozunur polimerler almıştır. Biyobozunur plastikler, doğada bozulabildikleri için çevreyi daha az kirletmesinden ve atık sorununu azaltmasından dolayı daha çok tercih edilmektedirler [1].

ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayınlanan D-5488-94d standardı ve Avrupa norm EN 13432 standardına göre, biyobozunur kavramı karbondioksit, metan, suya, inorganik materyallere ve biyokütleye dönüşüm eğiliminde olan anlamına gelmektedir. Şekil 1.1’de biyobozunur polimerlerin sınıflandırılmaları gösterilmektedir. Bu şemaya göre biyobozunur polimerler doğal ve sentetik biyobozunur polimerler olarak 2 kategori altında sıralanmıştır [2].

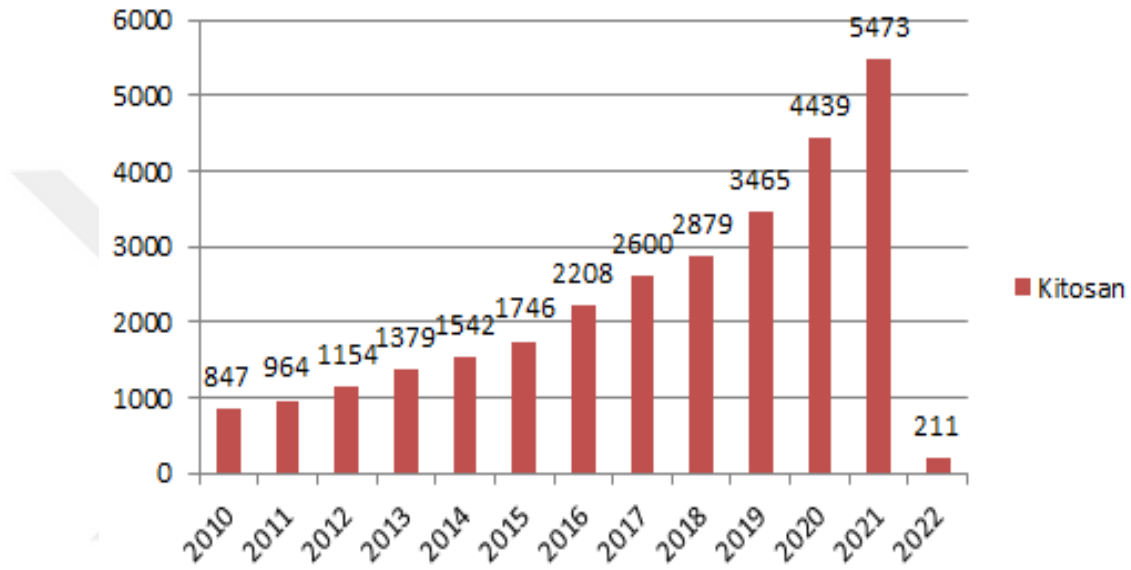
Biyopolimer üzerine yapılan pazar araştırmasında, 2021 yılında biyopolimerlerin plastik pazarının %25-30’unu kapsayacağı belirtilmiştir. 2007 yılında 1 milyar \$ değerinde olan biyoplastik endüstrisinin 2021 yılı sonunda 10 milyar \$ değerini bulacağı tahmin edilmektedir. Bir diğer market araştırmasında, 2011 yılında 931 milyon £ değerinde olan biyobozunur polimer endüstrisinin 2016 yılında 2,5 milyar £ değerini bulduğu belirtilmektedir. Biyobozunur polimerlerin en çok kullanıldığı alan olan kaplama sanayii içerisindeki değeri 2016 yılında 1,7 milyar £ değerinde olup, 2011 yılında sahip olduğu 656 milyon £ değerine göre yaklaşık olarak %20,5 kat oranla artmıştır [3].



Şekil 1.1. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması [2]

Agro polimerler düşük ayrışma sıcaklığına ve mekanik mukavemete sahip olmasına rağmen maliyeti düşük ve toksik olmamasından dolayı en çok tercih edilen biyobozunur malzemelerden biridir ve polimer endüstrisinin % 40'nı oluşturur [3]. Agro polimer türlerinden olan kitosan üzerine bilimsel çalışmalar her geçen gün artmakta (bkz. Şekil 1.2.), olumsuz özellikleri giderilmeye çalışılmaktadır.

### Yıllara Göre Akademik Yayın Sayısı

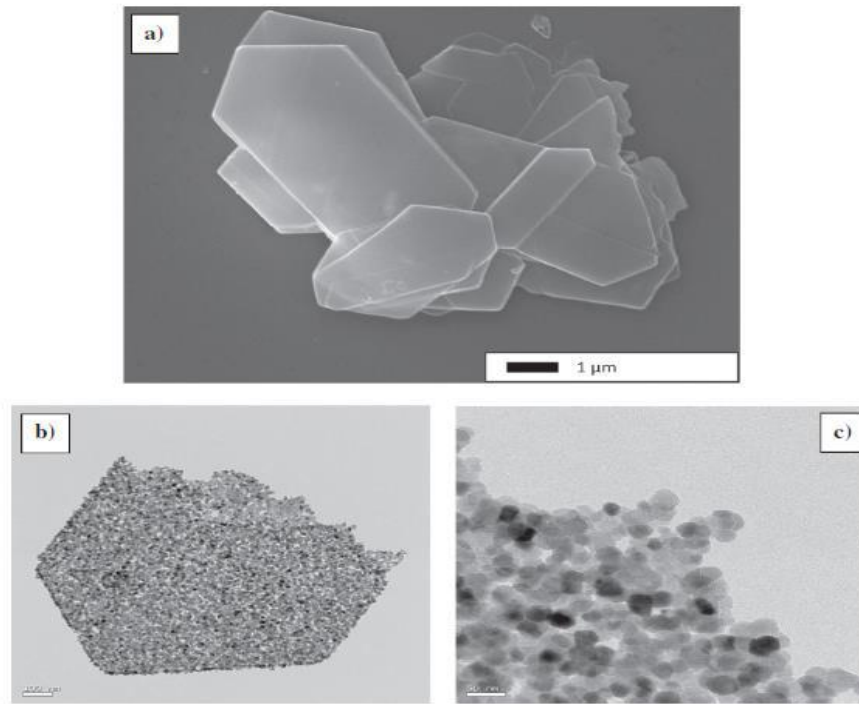


Şekil 1.2. Yıllara göre akademik yayın sayısı

Ambalaj ve yara bandı uygulamalarında agro polimerlerin kullanımı günden güne artmaktadır. Ambalaj sektöründe ve yara bandında agro polimerlerin toksik olmaması, mekanik mukavemetinin iyi, yüksek O<sub>2</sub>-nem ve UV bariyer özelliğine sahip olması beklenir. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında çeşitli inorganik katkılandırmalar ile agro polimerlerin mekanik mukavemetin düşüklüğü, yetersiz antibakteriyal özellikleri, UV bariyer özelliklerinin kısıtlılığı ve düşük termal kararlılıkları gibi problemler giderilmeye başlanmıştır. Ancak bu özelliklerin maksimum seviyede düzeltilmesi inorganik katkı malzemelerin partikül boyutları ile ilişkilidir. Mikron boyuttaki inorganik toz katkıları mekanik mukavemeti artırırken saydamlığı azaltmakta, nano boyuttaki inorganik toz katkıları saydamlığı artırırken yüksek yüzey/hacim oranından ve dolayısıyla yüksek yüzey enerjisinden dolayı topaklanmaya sebep olmaktadır, bu da bölgesel mekanik mukavemeti düşürmektedir. Aslında mikron ve nano boyuttan elde

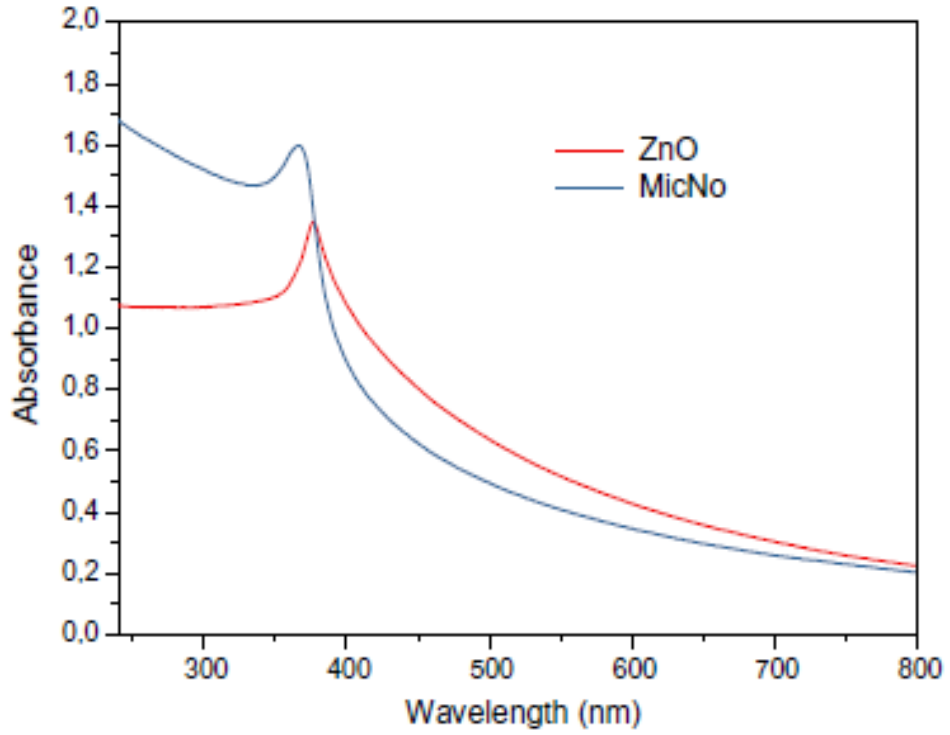
ettiğimiz avantajları içeren yeni partikül boyuta ihtiyaç vardır. Bu ihtiyaç Entekno Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş. tarafından tasarlanan MicNo<sup>®</sup> ürünleri ile giderilebilir.

Entekno Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş. literatürdeki bilgilere göre partikülün şekil ve boyutuna bağlı olarak ZnO özelliklerinin değiştiği bilindiğinden, tasarlanmış plaka şekilli mikron partikül MicNo<sup>®</sup> ZnO (=Mikron+naNo) tasarlamışlardır. MicNo<sup>®</sup> ZnO hem nano hem de mikron boyutun özelliklerini taşır. SEM-TEM analizinde görüldüğü gibi (bkz. Şekil 1.3.) partikül boyutu 30-35 nm olan eşeksenli partiküller birleşerek çok ince kalınlıkta 2-10 µm boyutlarında hekzagonal tabakalı yapılar oluşturulmuştur. Spesifik yüzey alanı 23,1 m<sup>2</sup>/g olup nano boyutlu ZnO'nun spesifik yüzey alanından (14,3 m<sup>2</sup>/g) daha büyüktür. Bu da biyoyumluluk özelliğini arttırmasının yanında görünür bölgede yüksek transparanlık, UV bölgede yüksek bariyer özelliği sağlar (bkz. Şekil 1.4) [4].



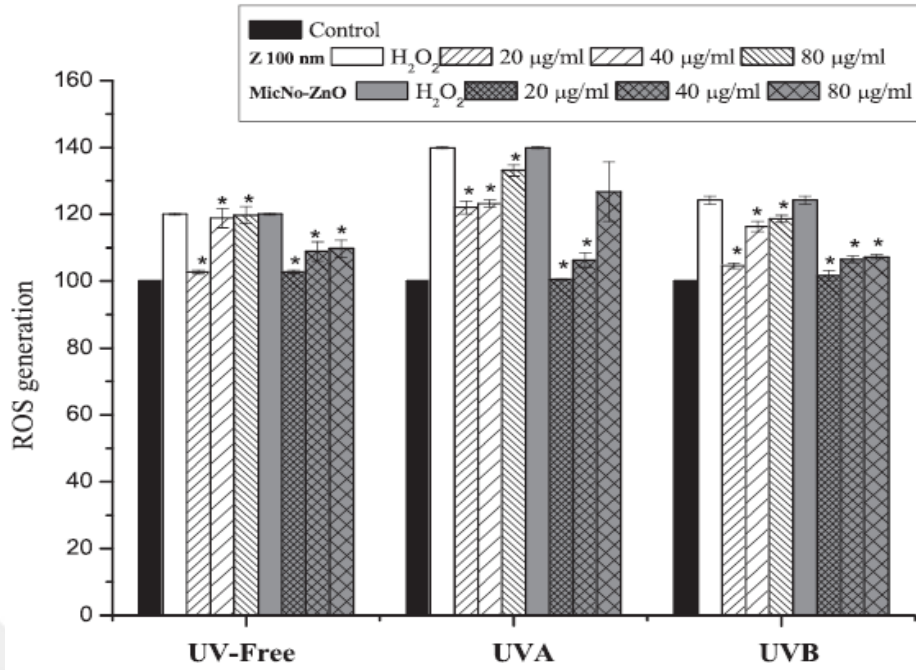
**Şekil 1.3.** MicNo<sup>®</sup> ZnO partiküllerinin (a) SEM, (b-c) TEM görüntüleri [4]





Şekil 1.4. Nano ZnO ve MicNo<sup>®</sup> ZnO partiküllerinin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları [4]

Genç vd., (2018) [4] Entekno Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş.'den temin ettikleri nano ve MicNo<sup>®</sup> boyutlu ZnO'ların insan derisi keratinosit hücreesindeki sitotoksosite, genotoksosite ve fototoksosite etkileri incelemiştir. MicNo<sup>®</sup> ZnO partiküllerin stoplazma tarafından penetre olmaması ve etkin mekanizmanın çinko iyonlarının  $Zn^{+2}$  serbest bırakılması olmasından dolayı ROS (reaktif oksijen türleri) üretimi engellenmiş, nano ZnO partiküllerine göre daha az toksisite mekanizmaları gösterdiği görülmüştür. UV maruziyeti sonucunda nano ZnO partiküllerinde ROS üretimi etkili bir şekilde artarken, MicNo<sup>®</sup> ZnO partiküllerinde bu etki gözlenmemiştir (bkz. Şekil 1.5.).



**Şekil 1.5.** Nano ve MicNo<sup>®</sup>-ZnO parçacıklarının HaCaT hücrelerinin hücre içi ROS oluşumu üzerindeki etkileri [4]

Mikron ve nano boyutun sadece avantajlarını sergileyen MicNo<sup>®</sup> toz teknolojisinin biyobozunur polimerler içinde kullanılması özgün agro polimer kompozitlerin geliştirilmesine olanak sağlayabilecektir.

## 1.2.Çalışmanın Amacı

Tezin bilimsel amacı, kullanılan bileşenin doğasına, miktarına ve kullanılan hazırlama tekniğine bağlı olarak farklı kompozit yapılar elde edildiğinden dolayı; farklı boyutlardaki (MicNo<sup>®</sup>, nano) inorganik tozların (katkısız çinko oksit, gümüş ve bir geçiş metali katkılı çinko oksit) katkılılandırılması ile biyobozunur kitosan polimer malzemenin mekanik, optik, antibakteriyal, UV-engelleme gibi bazı özelliklerinin üzerindeki etkileri konusunda temel bir anlayış geliştirmektir.

Bu amaçlar doğrultusunda tezin hedefleri şu şekilde sıralanabilir:

- Katkılılandırılan inorganik tozların tane boyut ve şekillerinin (MicNo<sup>®</sup>, nano), polimer matrisli kompozit malzeme özelliklerine etkisinin belirlenmesi
- Katkılılandırılan inorganik tozların değişen konsantrasyonlarının polimer matrisli kompozit malzeme özelliklerine etkisinin belirlenmesi

- Seçilen biyobozunur polimer malzemelerin doğasının polimer matrisli kompozit malzeme özelliklerine etkisinin belirlenmesidir.

Bu tez ile elde edilecek temel anlayış hem ülkemize ekonomik olarak hem de teknolojik olarak önemli bir alt yapı oluşturacaktır. Biyobozunur polimer kompozitlerin üretilmesi ülkemizin bilimsel kalkınma hedeflerinde öncelikli alanlarda bulunan “Malzeme Teknolojilerinin Geliştirilebilme Yeteneğini Kazanma” ögesine katkıda bulunup, önemli ölçüde ilerleme kaydettirebilecektir.

Biyolojik olarak parçalanmayan petrokimya esaslı plastik malzemelerinin neden olduğu çevresel atık sorunlarının ortadan kaldırılması toplumsal anlamda refah seviyesinin yükselmesine katkı sağlayacaktır. Kitosan polimerinin özelliklerinin katkısız MicNo<sup>®</sup> ve nano boyutlu ZnO, Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> boyutlu ZnO inorganik toz katkılandırma ile geniş çapta araştırılması ve iyileştirilmesi kullanım alanlarının artmasını sağlayacaktır.

### **1.3.Tezin Yapısı**

Bu tez beş bölümden oluşmaktadır. Bu bölümlerle ilgili bilgi aşağıda sunulmaktadır.

Bölüm 2: Bu bölüm, kullanılan hammaddelerin ve üretim yönteminin biyobozunur film özelliklerine etkilerinin incelenmesine ayrılmıştır. Literatürdeki bilgilere dayanarak yapılan bu derleme, çalışmada yapılan araştırmanın hangi probleme yönelik olduğunu, bu konuda daha önce yapılan çalışmaların neler olduğunu ve bunları tamamlamak için ne tür çalışmalara ihtiyaç olduğunu ortaya koymaktadır.

Bölüm 3: Biyobozunur filmlerde kullanılan hammaddelerin özellikleri nihai ürünün performansının belirlenmesinde önemli faktördür. Bu yüzden bu bölümde kitosanın molekül ağırlığının, bağlayıcı olarak kullanılan polivinil alkolün % konsantrasyonunun, plastikleştirici olarak kullanılan gliserolün % konsantrasyonunun film performansına etkileri incelenmiş; istenen özelliklere sahip nihai ürünü elde etmek için kullanılacak hammadde çeşidi ve kullanım oranları belirlenmiştir.

Bölüm 4: Bu bölümde % 15 PVA ve PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan matrisine farklı boyut&morfolojiye sahip (nano-MicNo<sup>®</sup>) ZnO katkılandırması ile film özelliklerindeki değişimlerine bakılmıştır. MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerin kontrolsüz aglomera eğilimi, moleküller arası bağlanma kapasiteleri ve UV-engelleme özellikleri

nano ZnO katkılı filmler ile karşılaştırılmıştır. Kullanılan ZnO tozunun ve kitosanın konsantrasyon değişiminin etkileride incelenmiştir.

Bölüm 5: Bu bölümde PVA/düşük molekül ağırlıklı kitosan esaslı katkısız nano-MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılandırılmış biyobozunur polimer filmlerin elde edilmesi gerçekleştirilmiştir. Farklı boyut&morfolojiye (nano ve MicNo<sup>®</sup>), konsantrasyona (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v), katkılandırmaya (Ag ve bir geçiş metali) sahip ZnO tozun kullanımının; farklı konsantrasyonda (% 2-9-13-17 v/v) gliserol kullanımının ve düşük molekül ağırlıklı kitosan kullanımının filmlerin UV-engelleme kapasiteleri, antibakteriyal özellikleri, mukavemet değerleri ve termal stabilitesi üzerine etkileri incelenmiştir.

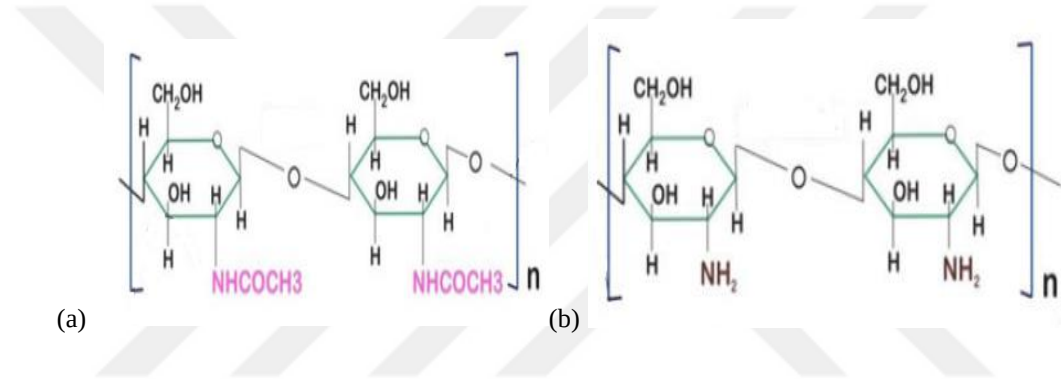
Bölüm 6: Son bölümde ise tez çalışmasının tümüne ait elde edilmiş sonuçlar, bu sonuçlara bağlı genel yorumlar ve benzer çalışmalar yapacak araştırmacılar için önerilere yer verilmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1. Kitosan/PVA/ZnO Kompozit Filmlerini Oluşturan Bileşenlerin Yapısı ve Özellikleri

#### 2.1.1. Kitosan

Kitosan  $[(C_6H_{11}NO_4)_n (C_8H_{13}NO_4)_m]$ , ilk kez Prof. Dr. Henri Braconnot tarafından 1811 yılında tanımlanmış olan kitinin ( $\beta$ -1,4-poli-N-asetil-D-glukozamin) kısmen veya tamamen deasetilasyonu ile elde edilen antimikrobiyal özelliğe sahip bir heteropolisakkarittir [5, 6]. Kitin ve kitosan arasındaki fark kitinin C-2 pozisyonunda asetamido ( $-NHCOCH_3$ ) grubu bulunurken, kitosanın C-2 pozisyonunda amin ( $-NH_2$ ) grubunun bulunmasıdır (bkz. Şekil 2.1.) [7].



Şekil 2.1. (a) Kitin ve (b) kitosanın kimyasal yapıları [7]

“Deasetilasyon Derecesi (DD)” kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesidir. Net bir ayrım olmamakla birlikte deasetilasyon derecesi 50’nin altında olanlar kitin, 50 ve üzerinde olanlar ise kitosan olarak tanımlanmaktadır. Kitosanın deasetilasyon derecesinin, başta çözünme özelliği olmak üzere fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini önemli derecede etkisi bulunmaktadır. Deasetilasyon derecesi (DD) biyobozunurluğu ve antibakteriyal aktiviteyi önemli oranda etkilemektedir. Bu etki genel olarak deasetilasyon derecesinin artmasıyla antibakteriyal aktivitenin artmasıdır [8].

Kitosanın çözünürlük özellikleri, asetil gruplarının dağılımına, N-asetilasyon derecesine, pH ve iyonik güce bağlıdır. Kitosan, katyonik yapısı sayesinde  $pH < 6$  ortamında çoğu seyreltik asitlerde çözölebilmektedir (bkz. Tablo 2.1.) [9]. Asidik ortamda amin grupları protonasyona uğrayarak  $-NH_3^+$  şeklinde bulunur ve bu durum elektrostatik itme derecesini artırarak çözünürlüğü arttırmaktadır.  $pH = 7$  ortamında

kitosanın çözünürlük stabilitesi zayıftır, daha yüksek pH değerlerinde ise çökme ve jel oluşturma eğilimindedir [10].

**Tablo 2.1.** Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünebilirlik durumu [9]

| Asitler  | Kitosan Konsantrasyonu |    |     |     |      |
|----------|------------------------|----|-----|-----|------|
|          | %1                     | %5 | %10 | %50 | >%50 |
| Asetik   | +                      | +  | +   |     |      |
| Sitrik   | -                      | +  | +   |     |      |
| Formik   | +                      | +  | +   | +   | +    |
| Laktik   | +                      | +  | +   |     |      |
| Malik    | +                      | +  | +   |     |      |
| Malonik  | +                      | +  | +   |     |      |
| Tartarik | -                      | -  | +   |     |      |

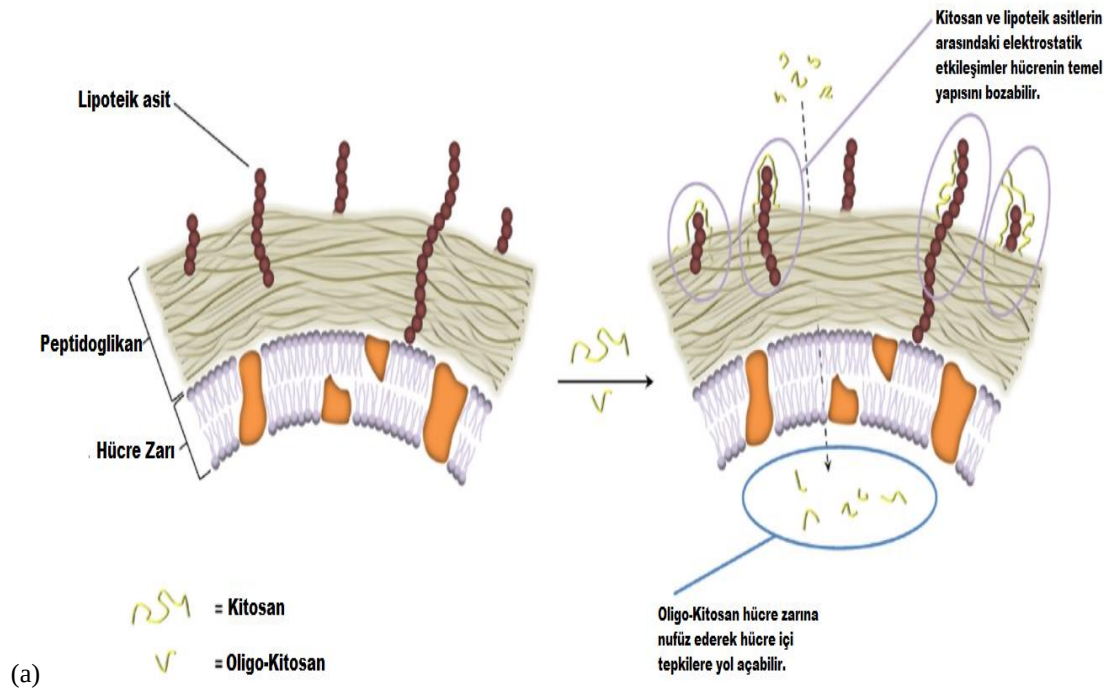
Kitosanın molekül ağırlığı 50 kDa'dan küçük olanlar düşük (low), 50-150 kDa aralığında olanlar orta (medium), 150 kDa'dan daha büyük olanlar yüksek (high) moleküler ağırlıklı olarak bilinmektedir [11]. Değişen molekül ağırlığı kitosanın fizikokimyasal özelliklerini de etkilemektedir. Örneğin molekül ağırlığı arttıkça; kitosan çözeltisinin yoğunluğu [12], suda çözünme kabiliyeti, antioksidan aktivitesi [13] ve biyobozunurluk [14] azalır, kitosan çözeltisinin viskozitesi [12] ise artar.

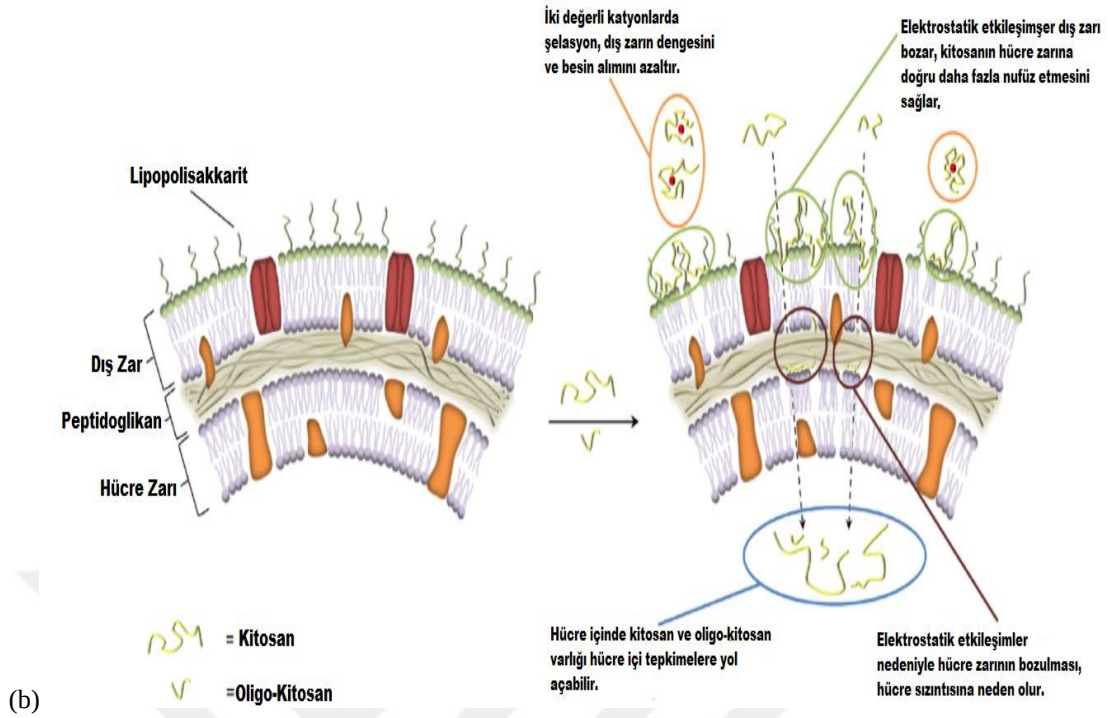
Kitosanın ticari olarak uygulanabilirliğini etkileyen en önemli parametrelerden birisi viskozitedir ve %1 asetik asit içerisinde %1'lik hazırlanmış kitosanın viskozitesi genellikle 200-3000 cp arasında değişir. Kitosanın viskozitesi pH, sıcaklık, çözelti konsantrasyonu, molekül ağırlık ve deasetilasyon derecesi gibi birçok faktörden etkilenmektedir [15]. Asetik asitteki kitosanın viskozitesi pH değerinin azalması ile artar ayrıca molekül ağırlığı yüksek olan kitosanın viskozitesi, molekül ağırlığı düşük olana göre daha yüksektir [16].

Kitosanın antimikrobiyal mekanizması; deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, konsantrasyonu, viskozitesi, pH, sıcaklık ve iyonik güç gibi farklı faktörler tarafından etkilendiği için, tam olarak aydınlatılamamıştır [17-19]. Kitosan antimikrobiyal aktivitesini en iyi maya ve küflerde gösterir, daha sonra onları Gram pozitif bakteriler ve ardından Gram negatif bakteriler takip eder [6].

Kitosan polimerik bir makro molekül olduğundan Gram negatif bakterilerin dış membranından geçiş yapamaz. Ancak  $\text{pH} < 6$  ortamlarında glukozaminmonomerlerinde bulunan pozitif yüklü amino grupları Gram negatif bakterilerin hücre yüzeyindeki negatif yüklü karboksil ( $-\text{COO}^-$ ) grupları ile etkileşime girer ve hücre yüzeyinde negatif-pozitif yüklerin dağılımı değişir. Bu da yapının bütünlüğünün bozulmasına neden olur ve geçirgenliği değiştirir. Hücre yüzeyinin geçirgenliğinin değişmesi hücre içi materyallerinin dışarıya sızması ile hücre ölümüne sebep olmaktadır [18, 20, 21].

Kitosanın negatif yüklü hücre membran bileşeni, Gram negatif bakterilerin dış membrandaki lipopolisakkaritler, Gram pozitif bakteri hücre duvarındaki çeşitli aminoasitler arasındaki elektrostatik etkileşim hücre bütünlüğü ve geçirgenliğini etkilemekte, bu durum hücrenin ölümüne neden olabilmektedir (bkz. Şekil 2.2.) [22].





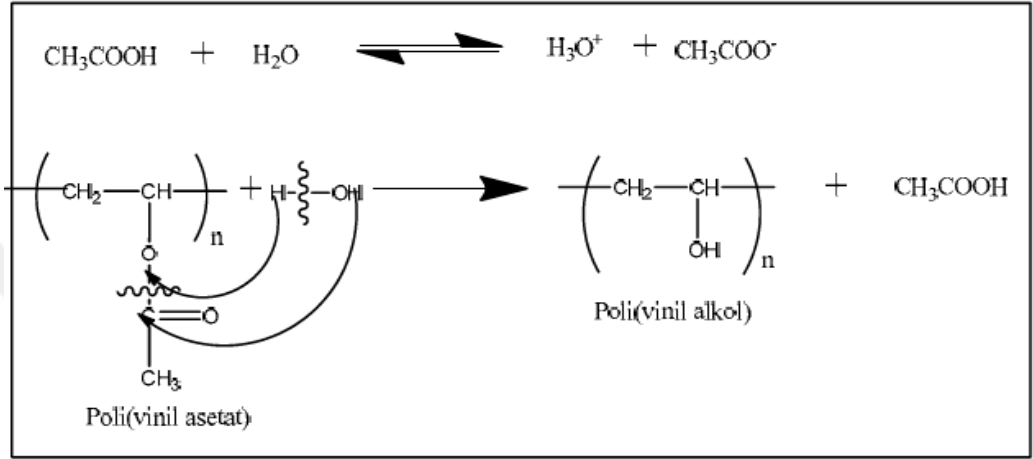
**Şekil 2.2.** Kitosan ve oligo-kitosanların (a) Gram pozitif ve (b) Gram negatif bakterilere karşı etki mekanizmaları [22]

### 2.1.2. Polivinil alkol (PVA)

Katkısız kitosanın dezavantajları zayıf mekanik özelliklere sahip olması, sadece asidik ortamda çözünmesi ve  $pH > 6,5$  ortamında antibakteriyal etkinliğini kaybetmesidir [23]. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için en etkili yöntem, kitosanı jelatin [24], polilaktik asit (PLA) [25], polivinil alkol (PVA) [26] vb. gibi diğer polimerlerle harmanlamaktır. PVA, mükemmel harmanlanma ve film oluşturma özelliklerine sahip, toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen bir sentetik polimerdir. PVA ve kitosanın birbiri içerisinde iyi karışabilmesinin nedeni fonksiyonel grupları arasında oluşan hidrojen bağlarıdır [27]. Birçok araştırmacı, çapraz bağlama, aşı kopolimerizasyonu, kimyasal modifikasyon ve polimer harmanlama gibi PVA-kitosan kompozit filmleri üretmek için kimyasal ve fiziksel yöntemler benimsemiştir. Bunlar arasında polimer harmanlama, PVA-kitosan kompozit filmler elde etmek için yaygın olarak kullanılan basit ve etkili bir yöntemdir [28]. PVA filmleri yüksek mukavemete, asit ve alkali ortamlara karşı iyi bir dirence sahiptir [29]. PVA'nın uyumluluğuna bağlı olarak, hidrojen bağları oluşturmaları ile kitosanı hareketsiz hale getirir ve böylece kitosanın mekanik özelliklerini geliştirmede kullanılabilir [30].



İlk defa polivinil alkol Hermann ve W. Haehnel tarafından 1924 yılında tanımlanmıştır. Sağlam, dayanıklı, yüksek kristalinite yapısına sahip polivinil alkoller, polivinil asetatın hidrolizi ile üretilirler (bkz. Şekil 2.3.) . Fiziksel karakteristiği ve onun özel fonksiyonel kullanımı, hidroliz ve polimerizasyonun derecesine bağlıdır. Kısmi hidroliz olanlar ve tamamen hidroliz olanlar şeklinde iki kategoride değerlendirilirler. Kısmi hidroliz olan PVA, genellikle gıdalarda tercih edilmektedir [31].



Şekil 2.3. Poli(vinil asetat) hidrolizi ile PVA elde edilmesi [24]

PVA, tamamen hidroliz ve kısmen hidroliz olanlar için sırasıyla 230 °C ve 180-190 °C bir erime noktasına ( $T_m$ ), 85 °C bir camsı geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda pirolize uğrayabileceğinden 200°C'nin üzerinde hızla ayrışır. Oda sıcaklığında PVA, sırasıyla 1,26 g/cm<sup>3</sup> amorf yoğunluğa ve 1,35 g/cm<sup>3</sup> kristal yoğunluğa sahiptir. Tipik olarak % 5 PVA solüsyonun pH değeri 5 ile 6,5 arasında değişmektedir [32].

PVA molekülündeki hidroksil gruplarının hidrojen bağı etkileşimleri, PVA'nın kısmen kristalleşmesine sebep olur. Yapısında bol miktarda hidroksil grubunun olması su ile hidrojen bağı oluşturmasını sağlar, böylece suda iyi çözünür. Yüksek gres, yağ ve organik solvent direncine, düşük nem geçirgenliğine sahiptir, UV radyasyonuna karşı stabildir [33], iyi esneklik ve oksijen bariyer özellikleri de gösterirler [34].

PVA-kitosan filmleri biyoyoumlu, biyobozunur olmaları, toksik etki göstermemeleri, yüksek mekanik dayanım ve ısı kararlılık özelliklerine sahip olduklarından dolayı, biyomedikal polimerler olarak düşünülmektedir [35].

### 2.1.3. Plastikleştirici madde (Gliserol)

Biyopolimerlere düşük moleküler ağırlıklı plastikleştirici maddelerin eklenmesi, artan sıcaklığa benzer bir etkiyle matris serbest hacmini ve moleküler hareketliliğini artırır [36, 37]. Bu katkı maddeleri, bir polimerin deformasyon gerilimini, sertliğini, yoğunluğunu, viskozitesini ve elektrostatik yükünü azaltır, aynı zamanda zincir esnekliğini, direncini ve dielektrik sabitini artırır [38].

Plastifiyanlar polimerik malzemelerde, kristal yapılarından sorumlu olan malzemelerin matris ikinci-dereceden etkileşimlerini, temel kimyasal karakterlerini değiştirmeden değiştirirler. Bu modifikasyon, polimer ile zayıf ikinci dereceden veya kovalent bağlar oluşturarak elde edilir. Plastifiyanlar ayrıca polimer içinde yer değiştirerek malzemenin yeniden kristalleşmesine ve elastikiyet kaybına uğramasına neden olabilmektedir [39]. Plastifiyanlar ayrıca su tutma kapasitesini de etkileyebilmektedir [37].

Gliserol, ksilitol, sorbitol ve maltitol gibi birkaç poliol, kitosan plastikleştirme için yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastikleştirilmiş kitosan filmlerin performansı, plastikleştiricilerin oranlarına ve kimyasal yapılarına bağlıdır [40].

Vinil polimerlerin yan zincirlerinin kimyasal yapısı karışabilirlik davranışlarını etkileyen ana faktördür. PVA ve kitosanın her biriminde sırasıyla bir ve dört hidroksil grubu bulunmaktadır. Aralarındaki güçlü etkileşimler, sıkı molekül içi yapılarını kırarak elde edilebilir. Bu onların karışabilirliklerini ve diğer bazı performanslarını iyileştirmeye yardımcı olacaktır. PVA ve kitosan arasındaki temel etkileşimi değiştirmek için olası bir aday olarak gliserol kullanılmaktadır. Gliserol tipik bir cam oluşturan malzemedir. Multi-hidroksil kısmı yapısından dolayı, hidrojen bağı etkileşimi yoluyla polisakkarit matrisi ile güçlü etkileşim yeteneğine sahiptir [41].

Cerqueira vd., (2012) [42] kitosan filmlerinin fizikokimyasal özellikleri üzerinde gliserolün etkisini araştırmışlar ve gliserol ilavesinin daha hidrofilik bir yapı oluşturduğunu ve film matrisinin suya afinitesinin arttırdığını bulmuşlardır.

Diğer poliollerle karşılaştırıldığında ağırlıkça % 20 gliserol ile plastikleştirilen kitosan filminin iyi mekanik özellikler gösterdiği bulunmuştur [40]. Bu plastikleştiricinin etkin mekanizması, polimer zincirleri arasındaki moleküller arası boşlukları genişleten ve filmlerin geçirgenliğini ve esnekliğini artırarak polimer zinciri

boyunca moleküller arası kuvvetleri azaltan hidrojen bağlarından kaynaklanır. Ayrıca, gliserol, polimer zincirleri arasındaki zorlayıcı kuvvetleri azaltarak filmlerin daha fazla esnekliğine neden olur [43-45].

#### **2.1.4. İnorganik toz (ZnO)**

Kitosan matrisine nano ölçekli katkı maddelerin ilave edilmesi ile termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirildiği, nem ve gaz geçirgenliğinin azaltıldığı [46], yüksek antibakteriyal ve bakteriyostatik aktiviteye [47] ve ayrıca antioksidan özelliklere [48] ulaşıldığı kanıtlanmıştır.

Nanopartiküllerin geniş spesifik yüzey alanı, yüksek yüzey/hacim oranı sağlayarak polimer ve partiküller arasında geniş bir bağlanmaya sebep olur. Nanopartiküller özelliklerini kompozite aktarabilmesi için güçlü bir ara yüzey bağının elde edilmesi gerekir [49]. Güçlü bir ara yüzey bağı, ara yüz boyunca verimli stres transferine izin verecektir. Bu anahtar özellik, kovalent bağlanma, elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı ve Van der Waals etkileşimleri yoluyla geliştirilebilecek olan ara yüzdeki bağlanma enerjisi ile ilgilidir [50]. Arzu edilen gelişmiş mekanik, elektriksel ve optik özellikleri elde etmek için, matris içinde iyi bir partikül dağılımının elde edilmesi, agregasyon eğiliminin üstesinden gelinmesi gerekir [51]. Ara yüzey mukavemeti, nanokompozitlerin tokluk, çekme mukavemeti ve elastik modülü dâhil olmak üzere nihai mekanik özelliklerinde önemli bir rol oynar [52].

İnorganik parçacıkların kitosan matrisine dâhil edilmesi ile mekanik özellikler gelişir ve bazı durumlarda inert bir malzemeye biyoaktivite özelliği sağlanır. Genellikle üç ana partikül grubu kitosan matrisi için tanımlanır: i) biyoaktif cam, ii) biyoaktif seramik ve iii) metal nanopartiküller [53]. Nanopartikül türünden bağımsız olarak, partikül boyutu, kimyasal bileşim, kristallik ve şekil gibi çeşitli parametreler kompozitlerin özelliklerini değiştirmektedir [54].

Metal oksit nanopartiküllerin mükemmel antimikrobiyal özellikleri nedeniyle ambalaj sektöründe kullanımında büyük ilgi vardır [55]. Antimikrobiyal ajan olarak altın ve gümüş kullanımı, yüksek fiyatları nedeniyle sınırlıdır [56]. Metal oksitler arasında ZnO, geniş bir uygulama yelpazesine sahip, işlevsel, stratejik, gelecek vaat eden ve çok yönlü bir inorganik malzeme olarak tanımlanmaktadır. Yakın zamanda FDA (Food and Drug Administration, SA) tarafından ZnO güvenli bir materyal olarak listelenmiştir [57]. ZnO benzersiz bir optik, kimyasal duyarlılık, yarı iletken, elektrik

iletkenliği ve piezoelektrik özelliklere sahiptir [58]. Yakın UV spektrumunda doğrudan geniş bant aralığı (3,3 eV), oda sıcaklığında yüksek eksitonik bağlanma enerjisi (60 meV) ve doğal n-tipi elektrik iletkenliği [59] ile karakterize edilir. ZnO'nun geniş bant aralığı, elektriksel iletkenlik ve optik absorpsiyon gibi özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Eksitonik emisyon oda sıcaklığında daha yüksek kalabilir [60] ve ZnO diğer metallerle katkılanıldığında iletkenliği artar [61]. ZnO, hafif kovalent karakter gösterse de, Zn-O'da çok güçlü iyonik bağa sahiptir. Organik malzemelere karşı yüksek stabilite ve yüksek ısı direncine sahiptir [62]. Benzersiz antibakteriyal ve antifungal özelliklerine ek olarak, ZnO nanopartiküller yüksek katalitik ve yüksek fotokimyasal aktivitelere sahiptir. ZnO nanoparçacıkları bakteri, mantar ve viral türler üzerinde biyosidal etkiler gösterir [63]. ZnO, UVA (315-400 nm) ve UVB (280-315 nm) bölgelerinde yüksek optik absorpsiyona sahiptir, bu da antibakteriyal yanıtta faydalıdır ve kozmetikte UV koruyucusu olarak kullanılır [64]. Basit sentezi, düşük maliyeti, olağanüstü optik ve fiziksel özellikleri nedeniyle ZnO, güneş pillerinde [65], su arıtmada [66], fotokatalistlerde [67], kimyasal sensörlerde [68], ışık yayan diyotlarda [69], biyosensörlerde [70] ve biyomimetik alanlarda [71] kullanılmaktadır.

ZnO řu anda hem mikro ölçekli hem de nano ölçekli formülasyonlarda bir antibakteriyal madde olarak araştırılmaktadır. ZnO, partikül boyutu nanometre aralığına indirildiğinde önemli antimikrobiyal aktiviteler sergiler. Nano boyutlu ZnO, bakteri yüzeyi ve/veya hücre içine girdiği bakteri çekirdeği ile etkileşime girebilir ve daha sonra farklı bakterisidal mekanizmalar sergiler [72]. Bu benzersiz malzemeler ve bakteriler arasındaki etkileşimler çoğunlukla toksiktir. İlginç bir şekilde, ZnO nanopartiküllerin insan hücreleri için toksik olmadığı ve insan hücrelerine iyi biyouyumluluk sağladığı birçok çalışma tarafından rapor edilmiştir [73]. Nanomalzemelerin çeşitli antibakteriyal mekanizmaları çoğunlukla yüksek spesifik yüzey alanı-hacim oranlarına [74] ve ayırt edici fizikokimyasal özelliklerine atfedilir.

Bakteriler genellikle hücre zarı, hücre duvarı ve sitoplazma ile karakterize edilir. Hücre duvarı hücre zarının dışında yer alır ve çoğunlukla homojen bir peptidoglikan tabakasından (amino asit+şeker) oluşur. Hücre duvarı, sitoplazmanın ozmotik basıncını ve ayrıca karakteristik hücre şeklini korur. Gram pozitif bakterilerin çok katmanlı peptidoglikan polimeri ve daha kalın bir hücre duvarı (20-80 nm) içeren bir sitoplazmik membranı vardır. Gram negatif bakteri duvarı ise iki hücre zarından oluşur, dış zar ve 7-8 nm kalınlığında ince bir peptidoglikan tabakasına sahip bir plazma zarıdır [75]. Bu

aralıkta boyuta sahip olan nanopartiküller peptidoglikandan kolayca geçer ve bakteriye zarar verir. Bir hücreyi dolduran jöle benzeri bir sıvı olan sitoplazma, çekirdek dışındaki tüm hücresel bileşenleri içerir. Bu organelin işlevleri büyüme, metabolizma ve replikasyondur. Sonuç olarak sitoplazma proteinler, karbonhidratlar, nükleik asitler, tuzlar, iyonlar ve sudan (%80) oluşur. Bu bileşim, hücresel yapının elektriksel iletkenliğine katkıda bulunur. Bakteri hücre duvarlarının toplam yükü negatiftir. Antibakteriyal aktivite, The American Heritage Medical Dictionary 2007'ye göre bakteri üremesini yok eden veya inhibe eden eylem olarak bilinir. Mikroorganizmalarla temas halinde olan yüzey alanının bir fonksiyonu olarak tanımlanır [76]. Antibakteriyal ajanlar, bakteri üremesine zarar verebilen veya inhibe edebilen seçici konsantrasyon ilaçları iken, konakçı için zararlı değildir. Bir antibakteriyal ajan, bakterileri öldürürse bakterisidal veya büyümelerini engellerse bakteriyostatik olarak kabul edilir [77].

İn vitro antibakteriyal aktivitenin değerlendirilmesi ve araştırılması için farklı yöntemler benimsenmiştir. Bu yöntemler arasında disk difüzyonu, et suyu seyreltmesi, agar seyreltmesi ve mikrotitre plaka bazlı yöntem bulunur [78].

ZnO nanopartiküllerin antibakteriyal aktivitesinin kesin toksisite mekanizması tamamen aydınlatılmamıştır ve antibakteriyal aktivite spektrumunda derin açıklamalar gerektiren bazı sorgular olduğu için hala tartışmalıdır. Literatürde öne sürülen belirgin mekanizmalar şu şekilde sıralanmıştır: ZnO nanopartiküllerin hücre duvarları ile doğrudan teması ve bunun sonucunda bakteri hücre bütünlüğünün bozulması [79-81],  $Zn^{+2}$  iyonlar [82, 83] ve ROS oluşumudur [84, 85]. Bununla birlikte, çözünmüş Zn türleri, ZnO nanopartiküllerin fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra ortam bileşenlerine göre değişebileceğinden, toksisite mekanizması çeşitli ortamlarda değişiklik gösterir [86].

ZnO'nun tüm inorganik fotokatalitik malzemeler arasında yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olduğu ve  $TiO_2$ 'den daha biyoyumlu olduğu bulunmuştur [87]. ZnO, UV ışığını yüksek oranda emebilir [88] ve UV ışığına daha iyi yanıt verir, böylece iletkenliği önemli ölçüde artar ve bu özellik, ZnO'nun bakterilerle etkileşimini önemli ölçüde etkinleştirir. Fotoiletkenliği UV ışığı kapatıldıktan sonra uzun süre devam eder ve yüzeyde adsorbe edilen negatif oksijen türleri ( $O_2^-$  ;  $O_2^{-2}$ ) ile güçlü bir yüzey elektron tükenme bölgesi oluşturur. UV aydınlatması, bu gevşek bağlı oksijenin yüzeyden hızla

desorpsiyonuna neden olur. Bu, yüzey elektron tükenme bölgesinin azalmasına ve fotoiletkenliğin artmasına neden olmaktadır [89]. Fotokataliz, organizmalara zarar verebilen ve inaktive edebilen foto-indüklenmiş bir oksidasyon süreci olarak tanımlanmaktadır [90]. UV radyasyonu altında sulu çözeltideki ZnO nanopartiküller, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ve süperoksit iyonları ( $O_2^{-2}$ ) gibi ROS üretebilen fototoksik etkiye sahiptir. Bu türler biyolojik uygulamalar için son derece önemlidir [91]. Üretilen aktif türler, hücrelere nüfuz edebilir, böylece mikroorganizmaları inhibe edebilir veya öldürebilir. Bu süreç, ZnO nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesinin biyonanoteknolojide ve biyonanotipta birçok antibakteriyal uygulama için kullanılmasına ilham vermiştir [74].

Yarı iletken malzeme olarak ZnO'nun elektronik bant yapısı, bir iletim bandı ve bir değerlik bandından oluşur. 3,3 eV'den daha büyük enerjili fotonlarla gelen radyasyon hemen emilir, böylece elektronlar değerlik bandından iletim bandına hareket eder. Bu elektron transferi, bir dizi olası fotoreaksiyonu başlatır. Sonuç olarak, değerlik bandında pozitif boşluklar ( $h^+$ ) oluşurken, iletim bandında serbest elektronlar oluşturulur [92]. Doğrudan bir oksidan olan ve reaktif hidroksil radikallerinin ( $OH^\bullet$ ) yaratılması için gerekli olan bu pozitif boşluk ( $h^+$ ), fotokatalitik sistemde temel oksidanlar olarak hizmet eder [93]. İletim bandındaki elektronlar, fotokatalist tarafından adsorbe edilen oksijeni azaltır [94]. Bu arada Padmavathy ve Vijayaraghavan, (2008) [62] foton reaksiyonu ile membrana nüfuz eden ve ölümcül hasara neden olan hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) moleküllerinin üretimiyle sonuçlanan bir dizi reaksiyonda antibakteriyal aktivite arasında bir ilişki önermiştir.

Birçok çalışma, toksisitenin ZnO partiküllerinin çeşitli morfolojilerinden önemli ölçüde etkilendiğini bildirmiştir [95, 96]. ZnO morfolojisi sentez koşulları tarafından belirlenir. Böylece, en iyi antibakteriyal tepki için istenen sentezlenmiş ZnO yapıları, çözücüler, sıcaklık ve pH [97] gibi fizikokimyasal ayarların yanı sıra şekil yönlendirici ajanlar gibi parametrelerin kontrol edilmesiyle elde edilebilir.

Şekle bağlı aktivite, partiküllerdeki aktif yüzeylerin yüzdesi olarak açıklanmıştır. Küresel nanoyapılar esas olarak (100) yüze sahiptir. (111) yüzeyli yüksek atom yoğunluklu yüzeyler daha yüksek antibakteriyal aktivite gösterir [98]. Yüzey bağımlı ZnO antibakteriyal aktivitesi birkaç çalışma ile değerlendirilmiştir ve farklı morfolojilere sahip nanoyapılı ZnO'nun farklı aktif yüzeyleri vardır, bu da antibakteriyal

aktivitenin artmasına neden olabilir [99]. Nanoyapılı ZnO'nun polar yüzlerinin antibakteriyal aktiviteye katkısı ile ilgili olarak, daha fazla sayıda polar yüzeyin daha fazla oksijen boşluğuna sahip olduğu öne sürülmüştür. Oksijen boşluklarının ROS oluşumunu arttırdığı ve sonuç olarak ZnO'nun fotokatalitiğini etkilediği bilinmektedir [100].

ZnO'nun partikül boyutu ve konsantrasyonu, antibakteriyal aktivitede önemli roller oynar. ZnO partiküllerinin antibakteriyal aktivitesi, birkaç çalışma tarafından bildirildiği gibi konsantrasyonları ile doğrudan ilişkilidir. Daha büyük yüzey alanı ve daha yüksek konsantrasyon, ZnO partiküllerin antibakteriyal aktivitesini etkiler [101]. Daha küçük boyutlardaki ZnO nanopartiküller, geniş arayüzey alanları nedeniyle bakteri zarlarına kolayca nüfuz edebilir, böylece antibakteriyal etkinliklerini artırır. Partikül boyutunun antibakteriyal aktivite üzerindeki önemli etkisi üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır. En iyi bakterisidal yanıtı elde etmek için ZnO nanopartiküllerin boyutunun kontrol edilmesinin kullanıldığı bilinmektedir. En yüksek antibakteriyal aktiviteyi daha küçük boyutlu (daha yüksek spesifik yüzey alanları) ZnO nanopartiküllerin gösterdiği bulunmuştur [80, 102]. Boyut ve konsantrasyonun etkisi, esas olarak ZnO'nun yüzey alanına bağlı olan  $H_2O_2$  oluşumunu tanımlayan Padmavathy ve Vijayaraghavan (2008) [62] tarafından yürütülen bir çalışma ile başarılı bir şekilde analiz edilmiştir. Yüzey alanı ne kadar büyükse ve yüzeydeki oksijen türlerinin konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, boyutla ilgili bir etki bulamayan Franklin vd., (2007) [103] aksine daha küçük partiküller tarafından daha fazla antibakteriyal aktivite elde edilmiştir [103]. Benzer şekilde, ZnO nanopartiküllerin *S.aureus* ve *E.coli*'ye karşı antibakteriyal aktivitesinin boyut küçüldükçe arttığı bulunmuştur [62, 104]. Boyuta bağlı bakterisidal aktivite, Raghupathi vd., (2011) [105] tarafından da kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiş ve ZnO nanopartiküllerin antibakteriyal aktivitesinin partikül boyutu ile ters orantılı olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Büyüme eğrilerine ve canlılık yüzdesine dayanarak, bulguları, aktivitenin boyuta bağlı olduğunu, burada daha küçük boyutlu ZnO nanopartiküllerin, görünür ışık altında en iyi antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu ortaya koymuşlardır [105].

ZnO için önerilen antibakteriyal aktivite mekanizmaları i) reaktif oksijen türleri (ROS) üretimi, ii) çinko iyonları ( $Zn^{+2}$ ) salınımı ve iii) farklı olası mekanizmalardır.

Reaktif oksijen türleri (ROS) 'un bakterilere toksisitesi, yüksek reaktivite ve oksitleyici özelliklerine atfedilir [106]. Çok sayıda çalışma, ROS oluşumunu nanotoksitenin ana nedeni olarak kabul etmiştir [79, 81, 106]. Fotokatalitik ROS üretimi, çeşitli metal oksitlerin antibakteriyal aktivitelerine önemli bir katkıda bulunmuştur [107]. Birkaç çalışma, ZnO nanopartiküllerinin antibakteriyal aktivitesinden sorumlu ana mekanizma olarak ROS oluşumunu göstermiştir [62, 84, 85, 102]. Raghupathi vd., (2011) [105], artan ZnO antibakteriyal aktivitesinin, UV maruziyeti altında ZnO'dan artan ROS üretiminden kaynaklandığını göstermiştir. Bu tür reaktif türler, süperoksit anyonu ( $O_2^{\cdot-}$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ve hidroksildir ( $OH^{\cdot}$ ). Bu türlerin toksisitesi, bakteri hücre zarına temasları sonucu lipidler, DNA ve proteinler gibi hücresel bileşenlerin yok edilmesini içerir. Bununla birlikte, ROS'un antimikrobiyal eylemlerdeki rolü, bu alandaki araştırmacılar arasında bir tartışma konusu haline gelmiştir [105]. Karanlıkta ROS oluşumunu Hirota vd., (2010) [108] ZnO nanopartiküllerini E.coli'ye karşı test ederek araştırmışlar ve süperoksit türleri üretebileceğini bulmuşlardır.

Araştırmacılar, ZnO yüzeyinde ROS ( $OH^{\cdot}$ ,  $H_2O_2$  ve  $O_2^{\cdot-}$ ) üretimini açıklamış ve foton reaksiyonları ile antibakteriyal aktivite arasında aşağıdaki gibi bir korelasyon önermiştir.

Elektron ve boşluk su ( $H_2O$ ) ile etkileşir ve  $^{\cdot}OH$  ve  $H^+$  üretir.  $O_2$  molekülleri elektronlarla etkileşime girerek süperoksit anyonu ( $^{\cdot}O_2^-$ ) oluşturur, bu da  $H^+$  ile reaksiyona girerek  $HO_2$  üretir. Daha sonra  $HO_2$ , elektronlarla ve  $H^+$  ile birleşerek hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) moleküllerini oluşturur. Hidrojen peroksit molekülleri bakterilere zarar verme veya öldürme yeteneğine sahiptir.  $H_2O_2$  üretimi, ek aktif moleküller elde etmek için esas olarak ZnO nanopartiküllerin yüzeyine bağlıdır. Üretilen  $H_2O_2$  konsantrasyonları ile ZnO partikül boyutu arasında doğrusal bir orantı vardır [109]. Bahsedilen araştırmacılar, üretilen ROS'u kimyasal denklemlerle şu şekilde ifade etmişlerdir:







Süperoksitler ve hidroksil radikalleri, negatif yüklerinden dolayı hücre zarına nüfuz edemezler [110]. Böylece bu türler bakterinin dış yüzeyinde bulunur, aksine  $H_2O_2$  molekülleri bakteri hücre duvarından geçerek yaralanmalara ve yıkıma neden olur ve sonunda hücre ölümünü tetikler [80, 109]. ZnO nanopartiküller hücre zarını öldürdüğünde veya hücre zarı ile etkileşime girdiğinde, partiküller büyük olasılıkla kalan/öldürülen bakterilerin yüzeyinde sıkıca adsorbe olarak kalır ve ek antibakteriyal aktiviteyi bloke eder. ZnO nanopartiküller büyüme ortamına girdikten sonra, ölü bakterilerin tüm yüzeylerini kaplayan peroksitleri salmaya devam edeceklerdir. Bu nedenle, bu sürekli peroksit salınımı, daha yüksek bakterisidal etkinliğe yol açar [77].

ZnO nanopartiküller için önerilen başlıca antibakteriyal mekanizmalardan biri, çinko iyonlarının salınmasıdır [78, 86, 112, 113]. Serbest bırakılan  $Zn^{+2}$  iyonu amino asit metabolizmasında ve enzim sisteminin bozulmasında olduğu kadar aktif taşıma inhibisyonunda da önemli etkiye sahiptir. Pasquet vd., (2014) [114],  $Zn^{+2}$  iyon salınım mekanizmasının iki ana parametreden etkilendiğini özetlemiştir: (i) gözeneklilik, konsantrasyon, parçacık boyutu ve morfoloji dahil olmak üzere parçacıkların fizikokimyasal özellikleri. (ii) ortamın kimyası: pH, UV aydınlatması, maruz kalma süresi ve diğer elementlerin varlığıdır. Ancak bu parametrelerin etkisi tam olarak açıklanamamıştır. Leung vd., (2012) [115], hem  $Zn^{+2}$  iyonlarının serbest bırakılmasının hem de ROS oluşumunun nanopartikül yüzeyinde meydana gelmesi nedeniyle en olası mekanizmaların yüzey modifikasyonlarından etkilenebileceğini öne sürmüştür. Ayrıca yüzey özellikleri bakteri hücre duvarlarındaki reaksiyonları etkiler.

Nanopartiküllerin bakterilerle etkileşiminin altında yatan iki mekanizmayı esas olarak ilgilendirdiğini düşündüren güçlü bir eğilim vardır [105]. Bunlar: (i) aşırı ROS üretimi, çoğunlukla hidroksil radikalleri ( $HO^*$ ) ve tekli oksijen ( $^1O_2$ ) [85, 116-118] ve (ii) bakteriyal dış yüzeyde nanopartiküllerin çökmesi; veya nanopartiküllerin sitoplazmik alanda veya periplazma boşluğunda toplanması, böylece hücresel aktiviteleri bozarak membran bozukluğuna sebep olmasıdır [79, 80]. Zhang vd., (2008) [119] etkinin bir kısmını nanopartiküller ve zar arasındaki bağlantıya ve bakteri zarının yakınında ROS üretimine atıfta bulunmuşlardır. E.coli bakteri türüne ZnO ile muamele edildiğinde elektrostatik kuvvetlerin oluştuğunu bildirmişlerdir. Stoimenov vd., (2002) [120] ayrıca büyüme inhibisyonunun bir nedeni olarak nanopartiküller ve bakteri hücre

yüzeyi arasındaki bu elektrostatik etkileşimi ve ayrık karboksil gruplarının aşırı oluşumu nedeniyle toplam bakteri yükünün negatif olduğunu öne sürmüştür. Bu nedenle, hücre yüzeyi negatif yüklüdür, ilginç bir şekilde, ZnO nanopartiküller bir su süspansiyonunda pozitif bir yük içerir [87]. Bu tür ters yükler, nanopartiküller ve bakteri yüzeyi arasında güçlü bir bağ görevi gören elektrostatik kuvvetler oluşturarak toplam etkiyi artırır. Sonuç olarak, hücre zarı hasar görür. Ek olarak, Brayner vd., (2006) [79] E.coli ve ZnO nanopartiküller arasındaki etkileşimin, hücre duvarı düzensizliğini ve ardından nanopartiküllerin hücrelere girmesini sağladığını gözlemlemiştir. Hücre içi içerik sızıntısının bir sonucu olarak değişen morfolojiyi gösteren SEM görüntüleriyle E.coli'de önemli bir hasar tespit etmişlerdir. Ayrıca görüntüler, muhtemelen bakterilerden salınan lipopolisakkaritlerle sınırlanmış hücrenin içinde ve dışında ZnO nanopartiküllerin varlığını göstermiştir. ZnO nanopartiküllerin zar içinde toplanmasına ve ardından sitoplazmaya ulaşmasına neden olan membran bozulmasına atfedilmiştir. ZnO nanopartiküller, antibakteriyal mekanizmayı etkileyen ve sırayla bakteri zarını yok eden aşındırıcı yüzey dokusuna sahiptir [62]. Köşeler, kenarlar ve kimyasal kusurlar, hücre duvarındaki mekanik hasarda antibakteriyal aktivite üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Ramani vd., (2012) [121] göre, ZnO nanoyapılarının antibakteriyal aktivitesinin, şekle bağlı olan yüzeye bağlı kusur olduğunu bildirmiştir. ZnO antibakteriyal aktivitesinin ayrıntılı mekanizması tartışılıyor olsa da, literatürde en yaygın olarak kabul edilen ve rapor edilen üç varsayımsal mekanizma bulunmaktadır. Bunlar; (i) hücrelere metal iyonları alımı, ardından hücre içi ATP'nin tükenmesi DNA replikasyonunun üretimi ve bozulması [122], (ii) nanopartiküllerin metal oksitlerinden ve iyonlarından ROS üretimi ve ardından hücresel yapılarda oksidatif hasar [123] ve (iii) bakteriyal membran geçirgenliğinde değişiklikler (lipopolisakkaritlerin, membran proteinlerinin aşamalı salınımı ve hücre içi faktörler) ve nanopartiküllerin zarda birikmesi ve çözünmesinin bir sonucu olarak proton hareket kuvvetinin dağılmasıdır [124].

ZnO'nun antimikrobiyal ve fotokatalitik aktivite performansını arttırmak için soy veya geçiş metaller ile katkılandırma çalışmaları yapılmaktadır. Bunlar arasında Ag ve Au katkılandırma, LSPR (soy metallerin iletim bandı elektronlarının gelen ışıkla salınan benzersiz bir özelliği) nedeniyle en çok tercih edilen uygulamadır. Soy metal katkılandırma ayrıca Schottky bağlantısının oluşturmasından dolayı elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu sınırlar [125] ve plazmonik fotokatalizörler olarak

kullanılmasına olanak sağlar [126]. Fotokimyasal reaksiyonlarda Ag, ZnO'dan gelen fotojenere elektronları yakalayabilir ve organik türlerin bozunma reaksiyonunu sağlayan hidroksil radikalleri oluşturmak için boşluklar oluşturabilir. Ayrıca Ag, yerel bir elektrik alanı oluşturarak ZnO nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesini iyileştirebilir ve yüzey plazmonunun optik titreşimi ile elektriksel özelliklerini geliştirebilir [127]. Oksijen boşlukları ve kristal kusurları gibi yüzey özellikleri de partiküllerin fotokatalitik aktivitesinin geliştirilmesinden sorumludur [128]. Ayrıca, Ag'nın daha yüksek ışık saçılımı, ZnO nanoparçacıklarının fotokatalitik özelliklerini de geliştirir [129].

ZnO'nun antimikrobiyal aktivite performansını arttırmak için gümüş (Ag) ve bakır (Cu) katkılı ZnO nanoparçacıkları kullanılmıştır. Bu yaklaşım, sıvılarda gümüş iyonları salarak geniş spektrumlu bir antimikrobiyal aktiviteye yol açar. Buna göre, Ag katkılı ZnO nanoparçacıkları, katkısız ZnO [130] formlarından daha iyi antimikrobiyal performans sergiler [77]. Gümüş iyonları, geniş antiviral, antibakteriyel ve antifungal aktivite spektrumları nedeniyle popüler antimikrobiyal ajanlardır [131]. Gümüş iyonlarının antimikrobiyal mekanizması, hücre morfolojisinde değişikliklere, hücre replikasyonunun inhibisyonuna [132, 133] ve çözünen ve elektron taşıma sistemlerinin bozukluğuna neden olan zara bağlı proteinlerin inaktivasyonunu içerir. Bunlar, adenosin trifosfat (ATP) gibi hayati hücre bileşenlerinin üretimini azaltarak temel enzimlere ve DNA'ya müdahale edebilir [134, 135]. Gümüş iyonlarının antimikrobiyal aktivitesi ve ayrıca inflamatuvar regülasyon aktiviteleri, yara iyileştirici ürünler geliştirmek için büyük ilgi görmektedir. Gümüş içeren belirli ürünler normalde Gram pozitif ve Gram negatif bakterilerin yanı sıra *P.aeruginosa* gibi bazı antibiyotiğe dirençli bakterileri tedavi etmek için kullanılır [133].

Optik bant aralığı enerjisini azaltması sonucu görünür ışığı absorblayabilmesinden dolayı geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin metallerle katkılanması işlemi fotokataliz uygulamaları için etkili olduğu çalışmalarda bildirilmiştir [136].  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$ 'nin benzer atom boyutu ve benzer fiziksel-kimyasal özelliklerinden dolayı ZnO katkılendirme prosesinde bakır (Cu) özellikle tercih edilmektedir. Cu ile katkılendirme, ZnO'nun optik bant aralığı enerjisinde bir azalmaya neden olur ve kristal kafeste optik absorpsiyonu daha da arttırabilen, dolayısıyla fotokatalitik özellikleri iyileştirebilen kusurlar yaratır [137].

CuO nanopartiküller kristal yapılarındaki dar bant boşlukları nedeniyle yüksek fotovoltajik ve fotokatalitik özelliklere sahiptir [138]. Ren vd., (2009) [139] CuO nanopartiküllerin metisiline dirençli Stafilokok aureus (MRSA) ve E.coli dahil olmak üzere bir dizi patojene karşı antimikrobiyal aktivitesini gözlemlediler. Meghana vd., (2015) [140] CuO nanopartiküllerinin bakteri hücrelerine temas ile öldürme mekanizmasını güçlü bir şekilde desteklemektedir. Onlara göre CuO nanopartiküller iki aşamada bakteri hücre ölümüne neden olur. İlk aşamada, CuO nanopartiküller bakteri hücrelerine zarar verirken, ikinci aşamada CuO nanopartiküller, iç hücre komplekslerini toksik hale getiren serbest radikaller üretir. Applerot vd., (2012) [142] bakteri hücrelerine yapışan CuO nanopartiküller tarafından reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretildiğini ve bunun da hücre içi oksidatif stresin iyileşmesini tetiklediğini bildirdi. Sonuçlarını doğrulamak için lipid peroksidasyonu yöntemini kullandılar. Ayrıca, küçük CuO nanopartiküllerin hücrelerin içine nüfuz ettiğini elektron mikroskopik çalışma ile gösterdiler. Mikron boyutlu CuO partiküller, ayrıca bir yara sargısı haline getirilen polimere dâhil edildi. Bu pansumanlar, standart tedavilere kıyasla enfeksiyonu etkili bir şekilde önledi ve yara iyileşme oranını artırdı [141]. CuO'nun eşsiz özelliklerine rağmen ZnO nanopartikül içeren hidrojel, CuO nanopartikül içeren hidrojelere kıyasla daha yüksek su tutma kapasitesi, mekanik mukavemet, UV taraması, termal stabilite ve antibakteriyal özellikler sergilemiştir [143].

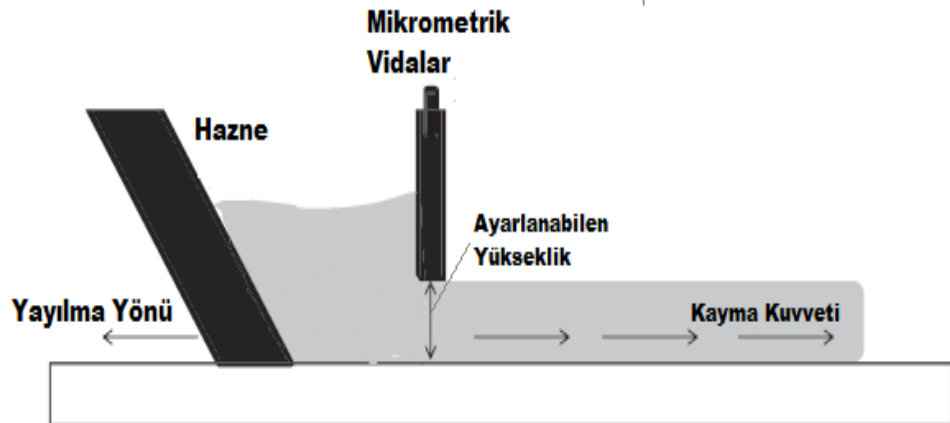
## **2.2.Şerit Döküm Prosesi**

Polisakkaritlere dayalı filmleri üretmek için iki yöntem kullanılır; i) belirli sınırlamalara rağmen, şu anda kitosan filmlerini üretebilen tek işlem olan solvent döküm yöntemi; ve ii) plastikleştiricilerle termo-mekanik işlem altında ekstrüzyon ve eriyik işleme yöntemidir [144]. Eriyik işleme yöntemi, polisakkarit bazlı malzemelerin işlenmesinde uyarlanması zor olsa da, genellikle büyük ölçekli polimerik film üretimi için tercih edilir. Diğer birçok polisakkarit gibi kitosan da çok düşük termal stabiliteye sahiptir, erimeden bozunur ve bu nedenle eriyik işleme yöntemi ile üretimi mümkün olmamaktadır [145].

Polisakkarit bazlı filmlerin laboratuvar üretimi için en yaygın kullanılan teknik solvent döküm yöntemidir [146, 147]. Filmlerin klasik döküm tekniğiyle üretimi, küçük plakalar (örneğin bir Petri kabı) üzerine bir süspansiyonun dökülmesinden, plaka üzerine dökülen süspansiyon kütlesinden elde edilen filmlerin ortalama kalınlığının kontrol edilmesinden oluşur; yerel farklılıklar genellikle kaçınılmazdır. Bu işlem, 25-30

cm'den çok daha büyük filmler oluşturmak için uygun değildir ve ölçek büyütme güçlüklerine yol açar. Çoğu çalışma, süspansiyonun kurutulmasının oda sıcaklığında veya orta sıcaklıklarda (30-40 °C) hava sirkülasyonu olan fırınlarda gerçekleştiğini ve 10-24 saatlik kurutma süreleri gerektirdiğini bildirmektedir [148]. Polisakkarit bazlı filmler üzerine yapılan araştırmaların çoğunda döküm yöntemi kullanılmış olmasına rağmen, iki önemli dezavantajı vardır: (i) üretimini daha büyük boyuta çıkarmanın zorluğu ve (ii) uzun kuruma süreleridir. Bu dezavantajlar, bu tekniği endüstriyel ölçekte uygulanamaz hale getirir [144].

Şerit döküm prosesi (yayılmış döküm veya bıçakla kaplama olarak da bilinir) kağıt, plastik, seramik ve boya imalat endüstrilerinde iyi bilinmektedir [149]. 1947 yılında Glenn Howatt, şerit dökümün patentini almıştır [150]. Şekil 2.4.'te şerit döküm prosesinin şematik gösterimi bulunmaktadır. Şerit döküm prosesinde süspansiyon, yüksekliği mikrometrik vidalarla ayarlanabilen bıçaklı bir hazneye yerleştirilir [151]. Süspansiyon, taşıyıcı bandın hareketi (sürekli işlem) veya sıyırma bıçağının hareketi (toplu işlem) nedeniyle bir destek (bant) üzerine ince bir tabaka halinde dökülür [152]. Film oluşturma çözeltisinin (veya süspansiyonun) yayılması, daha büyük destekler üzerinde veya sürekli bir taşıyıcı bant üzerinde yapılabilir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları genellikle 20 µm ile 1 mm arasında değişir. Film kalınlığı, taşıyıcı üzerindeki bıçağın yüksekliğine, taşıyıcının hızına ve kuruma çekmesi miktarına bağlıdır [149]. Şerit döküm prosesini tekrarlayarak farklı süspansiyonlara sahip çok katmanlı filmler hazırlamak mümkündür [153].



Şekil 2.4. Şerit döküm prosesinin şematik gösterimi [154]

Gardini vd., (2010) [155] parçacıkların çökmesini önlemek için şerit dökümde kullanılan karışımın, bıçak altında uygun akış koşullarını sağlaması için döküm işlemine özgü kayma hızlarında yeterince düşük viskoziteye sahip kayma incilmesi davranışı göstermesi ve düşük kayma gerilmelerinde daha yüksek viskoziteye sahip olması gerektiğini bildirmişlerdir.

Şerit dökümde kullanılacak tozların tane boyutunun geniş bir boyut dağılımı göstermesi istenir. Eğer tane boyut dağılımının aralığı çok düşük veya yüksek olursa iyi dispersiyon sağlanamaz [144].

Şerit döküm için seçilen çözücüler diğer içerikleri kolaylıkla dağıtabilmeli, optimum hızda buharlaşabilmeli ve çevreye zararsız olmalıdır. Su çözücü olarak organik çözücülere göre daha geç buharlaşır. Su dışı sistemlerde çözücüler oldukça saf ve su içeriğinden arındırılmış olması gerekir. Tablo 2.2.'de şerit dökümde kullanılan bazı çözücüler verilmiştir.

**Tablo 2.2.** Şerit dökümde kullanılan bazı çözücüler [156]

|                                |                                              |
|--------------------------------|----------------------------------------------|
| Su                             | MEK / %95 etanol                             |
| TCE / hidrolize olmayan etanol | MEK / toluen                                 |
| TCE / %95 etanol               | MEK / aseton                                 |
| TCE / MEK / etanol             | MEK / %95 etanol / butanol                   |
| TCE / aseton                   | MEK / %95 etanol / sikloheksan               |
| Toluen / etanol / sikloheksan  | MEK / hidrolize olmayan etanol / sikloheksan |
| Toluen / %95 etanol            |                                              |
| Toluen 1,1,1 trikloreten       |                                              |
| Ksilen / sikloheksan           |                                              |
| Ksilen / %95 etanol            |                                              |
| MEK / hidrolize olmayan etanol |                                              |

Diğer polimer ilavelerinin cam geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) düşürmek için plastikleştiriciler kullanılır. Böylece polimer zincirlerinin gerilip kırılmadan eğilip bükülmesini ve yük altında yapının kırılmamasını sağlar. Plastikleştiricilerin sterik itme özelliği sayesinde taneler birbirinden uzaklaşır ve tanelerin süspansiyon içerisinde homojen dağılmasına sebep olur [157]. Tablo 2.3.'te şerit döküm sistemlerinde kullanılan bazı plastikleştiriciler listelenmiştir.

**Tablo 2.3.** Şerit dökümde kullanılan bazı plastikleştiriciler [149]

| Fatalatlar        | Glikoller      | Diğerleri             |
|-------------------|----------------|-----------------------|
| n-Butil (dibutil) | Polietilen     | Etiltoluen sulfanamid |
| Dioktil           | Polialken      | Gliserin              |
| Butil benzil      | Polipropilen   | Tributil fosfat       |
| Karışık esterler  | Trietilen      | Butil streat          |
| Dimetil           | Dipropilglikol | Metil abitat          |
|                   | Dibenzoat      | Triksesil fosfat      |
|                   |                | Propilen karbonat     |

Yaş şeritin mukavemetine, esnekliğine, plastikliğine, tokluğuna, işlenebilirliğine ve yüzey düzgünlüğüne bağlayıcıların etkileri büyüktür. Bağlayıcıların çözünübilirlikleri, viskoziteleri, fiyatları, mukavemetleri ve cam geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) şeritin performansı için oldukça önemlidir. Yaş şerit üretiminde kullanılan bağlayıcılar polivinil ve poliakrilat şeklinde iki grupta incelenirler. Vinil bağlayıcı olarak su dışı sistemlerde polivinil butural (PVB), su sistemlerinde ise polivinil alkol (PVA) kullanılır. Akrlat bağlayıcılara örnek olarak polakrilat ester ve polimetilmetakrilat verilebilir [157].

### 3. KİTOSAN-PVA-GLİSEROL HAMMADDELERİNİN BİYOBOZUNUR KOMPOZİT FİLM KALİTESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

#### 3.1.Giriş

PVA konsantrasyonu filmlerin viskozitesinde, mukavemetinde, % su emme kapasitesinde ve UV-bariyer özelliğinde etkilidir. PVA konsantrasyonu arttıkça solüsyonun viskozitesi artar [158] ve böylece inorganik tozların film yüzeyinde homojen bir şekilde dağılması sağlanır. PVA, polar kısım olan ve elektrostatik etkileşim oluşturabilen hidroksil grupları ile karbon zinciri omurgasından oluşur. PVA konsantrasyonu arttıkça PVA'nın hidroksil grupları ile  $Zn^{+2}$  iyonları arasında molekül içi/moleküler arası hidrojen bağ oluşumu artar ve böylece filmlerin mukavemetinde artış gözlenir [159].  $Zn^{+2}$  iyonları ile PVA arasında oluşan hidrojen bağları sayesinde aglomera eğilimi azaltılarak inorganik tozların homojen dağılımı sağlanır ve yerel mukavemet azalmaları engellenir. PVA konsantrasyonu arttıkça 3-D ağ yapısının artmasından dolayı filmlerin % su emme kapasitesinde azalma gözlenir [159]. Saf PVA'nın 200-400 nm arasında radyasyonu güçlü bir şekilde absorblama özelliği vardır [160]. Böylece PVA konsantrasyonu arttıkça filmlerin UV bariyer özelliğinde artış gözlenmektedir.

Kitosanın molekül ağırlığı kitosanın çözünürlüğünü, viskozitesini, filmin mekanik ve antibakteriyal özelliklerini etkilemektedir. Kitosanın çözünürlüğü çözelti pH'ına ve kitosanın molekül ağırlığına bağlıdır. Kitosan, katyonik yapısı sayesinde pH<6 ortamında çoğu seyreltik asitlerde çözülebilmektedir [9]. Kitosanın molekül ağırlığı arttıkça çözünürlük kabiliyeti azalır. Düşük molekül ağırlıklı kitosanın yüksek çözünürlüğünün, Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları gibi moleküller arası etkileşimlerin azalmasına atfedildiği görülmektedir; moleküler ağırlık ne kadar düşükse, moleküller arası çekim kuvvetleri o kadar düşük olur [162]. Moleküler ağırlığın azalması kristal yapının dönüşümüne, termal stabilitenin azalmasına ve suda çözünürlüğün artmasına neden olmaktadır [163]. Molekül ağırlığı arttıkça molekül zincirinde bulunan segment içeriği artacağından kitosanın viskozitesi artmaktadır [164]. Kitosan filmlerinin çekme mukavemeti çözündüğü seyreltik asit çözeltisine ve molekül ağırlığına bağlıdır. Seyreltik asit çözeltiler arasında asetik asit çözeltisinde hazırlanan kitosan filmleri en yüksek çekme mukavemetine sahip ve en sert film olarak bildirilmektedir, ardından sırasıyla çekme mukavemeti açısından malik, laktik ve sitrik



asit çözeltisinde hazırlanan kitosan filmleri gelir [165]. Kitosanın molekül ağırlığı ne kadar düşükse, filmin çekme mukavemeti ve uzaması o kadar düşüktür. Bunun nedeni, polimer zincirlerinin daha az dolaşma faktörüdür. Ayrıca filmlerdeki kristalliğinin daha az olması sebep olarak bildirilmektedir [166]. Kitosanın molekül ağırlığı filmlerin antibakteriyal aktivitesinde etkili bir unsurdur. Gram negatif bakteri türlerine karşı düşük molekül ağırlıklı kitosan filmleri daha yüksek antibakteriyal aktivite gösterir. Birçok araştırmanın sonuçları, düşük moleküler ağırlıklı kitosanların her tür bakteri ve mantara karşı evrensel antimikrobiyal ajanlar olabileceği bildirilmektedir [167]. Gram pozitif bakteri türlerine karşı ise yüksek molekül ağırlıklı kitosan filmleri daha yüksek antibakteriyal aktivite gösterir. Gram pozitif bakteriler, özünde farklı bir hücre duvarı yapısına sahiptir. Yüksek molekül ağırlıklı kitosan bakteri hücrelerini çevreler. Oluşan polimer tabaka, besin alımını önleyen mekanik bir bariyer haline gelir ve ardından vejetatif formun ölümüne yol açar [168].

Kitosan ve gliserol bileşenleri hidrofilik özellik gösterse de, gliserol kitosana göre su moleküllere karşı daha güçlü bir afiniteye sahip higroskopik bir bileşendir. Gliserol miktarı sabit tutulup kitosan miktarı arttırıldığında filmlerin % su emme kapasiteleri azalır. Gliserol ve kitosanın beraber etkileşimleri sonucunda serbest hidroksil ve amin gruplarının varlığı azalacağından filmlerdeki nem içeriğinde azalma gözlemlenir. Benzer davranış, sitrik asit ve gliserol içeren kitosan filmlerde de gözlenmiştir [169]. Nem içeriğindeki değişim, mekanik özellikler gibi filmlerin fonksiyonel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir [170]. Gliserolün plastikleştirici etkisi, hem gliserol hem de kitosan içeren numunelerde kompozit filmlerin mekanik davranışında baskındır. Gliserol miktarı arttıkça çekme mukavemetinde azalma ve kopma uzamasında artma gözlemlenir [171]. Gliserol içeriğinin artması, kitosan'ın polimerik matriste difüzyonunu ve tutulmasını arttırarak pürüzsüz ve homojen bir yüzey sağlar [172]. Gliserol varlığı arttıkça UV ve görünür bölgesindeki geçirgenlik değerleri azalmaktadır [173]. Hidrofilik doğası gereği gliserol içeriğinin artmasıyla güçlü su-gliserol etkileşimlerinin sonucu fiziksel su daha yüksek sıcaklıklarda (110 °C) buharlaşabilir. Kitosan içeriğindeki artışın numunelerin termal stabilite özelliklerini iyileştirdiği ve düşük gliserol içeriğinde numunelerin ağırlık kaybını azalttığı bilinmektedir [172].

Bu bölümde % 2,5 (m/v) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı;

- % 3 (m/v) / % 15 (m/v) PVA filmlerin,
  - Düşük-orta-yüksek molekül ağırlıklı kitosan kullanılarak oluşturulan hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin,
  - % 2-9-13-17 (v/v) gliserol katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin,
- XRD, UV-Vis. ve SEM analizlerine bakılmıştır.

### **3.2.Deneysel Yöntem**

#### % 3 (m/v) veya % 15 (m/v) PVA filmlerin hazırlanması:

80 °C 100 ml saf suya 3 g veya 15 g PVA katıldı ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldıktan sonra, % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katılıp 80 °C’de 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen solüsyon 200 µm kalınlıkta olacak şekilde plastik zemin üzerine şerit döküm tekniği ile döküldü. Dökümün oda sıcaklığında 24 saat kuruması beklenildi sonra plastik zemin üzerinden sıyırma işlemi yapılarak biyobozunur kompozit filmler elde edildi.

#### Yüksek molekül ağırlıklı kitosan / PVA filmlerin hazırlanması:

PVA solüsyonu; 80 °C 30 ml saf suya 900 mg PVA katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Kitosan solüsyonu; oda sıcaklığında 30 ml % 90 glacial asetik asit çözeltisine 300 mg yüksek molekül ağırlıklı kitosan katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra PVA ve kitosan solüsyonlarından hacimce 3:2 oranlarında 20 ml solüsyona manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra 0,2 ml gliserol katıldı. Daha sonra % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katıldı ve oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen karışım 200 µm kalınlıkta olacak şekilde plastik zemin üzerine şerit döküm tekniği ile döküldü. Dökümün oda sıcaklığında 24 saat kuruması beklenildi sonra plastik zemin üzerinden sıyırma işlemi yapılarak biyobozunur kompozit filmler elde edildi.

#### Orta molekül ağırlıklı kitosan / PVA filmlerin hazırlanması:

PVA solüsyonu; 80 °C sıcaklıkta 30 ml saf suya 1,5 g PVA katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Kitosan solüsyonu; 80 °C 30 ml sıcaklıkta % 2 glacial asetik asit çözeltisine 300 mg orta molekül ağırlıklı kitosan katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra PVA ve kitosan solüsyonlarından hacimce 3:2 oranlarında 20 ml solüsyona manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 1 saat

karıştırıldıktan sonra 0,2 ml gliserol katıldı. Daha sonra % 2,5 (m/v) MicNo® ZnO katıldı ve oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen karışım 200 µm kalınlıkta olacak şekilde plastik zemin üzerine şerit döküm tekniği ile döküldü. Dökümün oda sıcaklığında 24 saat kuruması beklenildi sonra plastik zemin üzerinden sıyırma işlemi yapılarak biyobozunur kompozit filmler elde edildi.

#### Düşük molekül ağırlıklı kitosan / PVA filmlerin hazırlanması:

PVA çözeltisi; 80 °C sıcaklıkta 100 ml saf suya 15 g PVA katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Kitosan çözeltisi; 80 °C 100 ml sıcaklıkta % 3 glacial asetik asit çözeltisine 3 g düşük molekül ağırlıklı kitosan katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. PVA ve kitosan çözeltilerinden hacimce 3:2 oranlarında 50 ml solüsyon manyetik karıştırıcıda 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra % 17 (v/v) oranında gliserol katıldı ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Daha sonra % 2,5 (m/v) MicNo® ZnO katıldı ve 80 °C sıcaklıkta 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen çözelti 200 µm kalınlıkta olacak şekilde plastik zemin üzerine şerit döküm tekniği ile döküldü. Dökümün oda sıcaklığında 24 saat kuruması beklenildi sonra plastik zemin üzerinden sıyırma işlemi yapılarak biyobozunur kompozit filmler elde edildi.

#### % 2 (v/v) Gliserol katkılı yüksek molekül ağırlıklı kitosan/PVA filmlerin hazırlanması:

PVA solüsyonu; 80 °C 30 ml saf suya 900 mg PVA katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Kitosan solüsyonu; oda sıcaklığında 30 ml % 90 glacial asetik asit çözeltisine 300 mg yüksek molekül ağırlıklı kitosan katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra PVA ve kitosan solüsyonlarından hacimce 3:2 oranlarında 20 ml solüsyon manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra 0,2 ml gliserol katıldı ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Daha sonra % 2,5 (m/v) MicNo® ZnO katıldı ve oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen karışım 200 µm kalınlıkta olacak şekilde plastik zemin üzerine şerit döküm tekniği ile döküldü. Dökümün oda sıcaklığında 24 saat kuruması beklenildi sonra plastik zemin üzerinden sıyırma işlemi yapılarak biyobozunur kompozit filmler elde edildi.

#### % 9-13-17(v/v) Gliserol katkılı düşük molekül ağırlıklı kitosan/PVA filmlerin hazırlanması:

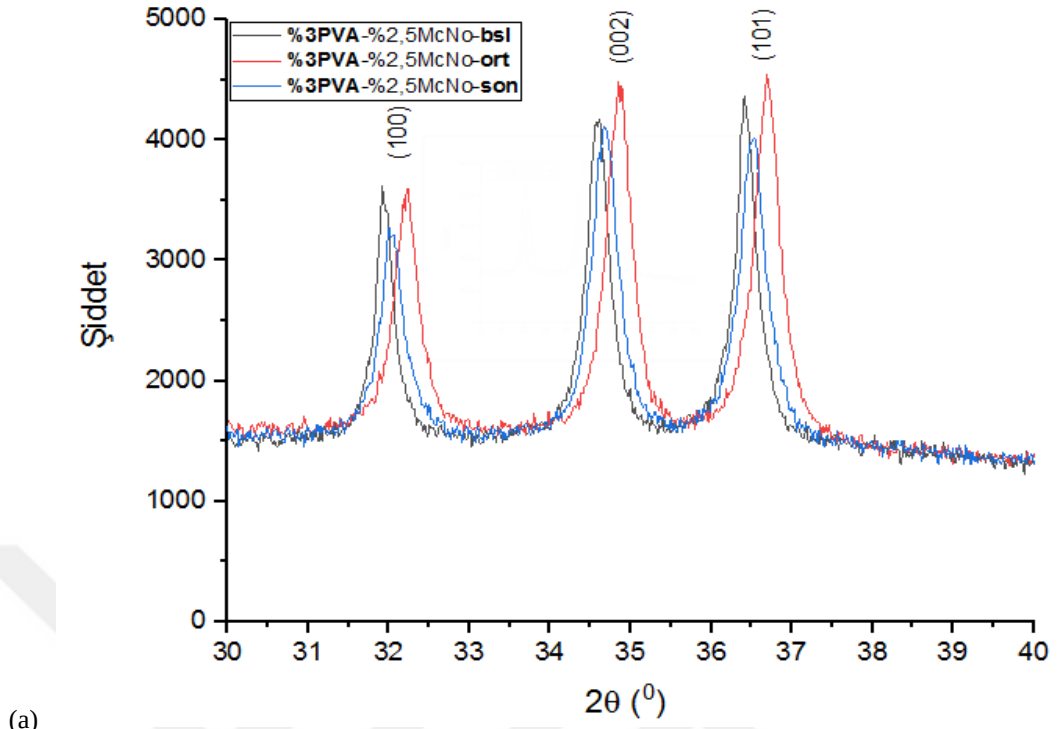
% 15 (m/v) PVA çözeltisi; 80 °C sıcaklıkta 100 ml saf suya 15 g PVA katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. % 3 (m/v) Düşük Molekül Ağırlıklı Kitosan

çözeltisi; 80 °C 100 ml sıcaklıkta % 3 glacial asetik asit çözeltisine 3 g kitosan katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra PVA ve kitosan çözeltilerinden hacimce 3:2 oranlarında 50 ml solüsyon manyetik karıştırıcıda 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra % 9 veya % 13 veya % 17 (v/v) oranında gliserol katıldı ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Daha sonra % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katıldı ve 80 °C sıcaklıkta 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen çözelti 200 µm kalınlıkta olacak şekilde plastik zemin üzerine şerit döküm tekniği ile döküldü. Dökümün oda sıcaklığında 24 saat kuruması beklenildi sonra plastik zemin üzerinden sıyırma işlemi yapılarak biyobozunur kompozit filmler elde edildi.

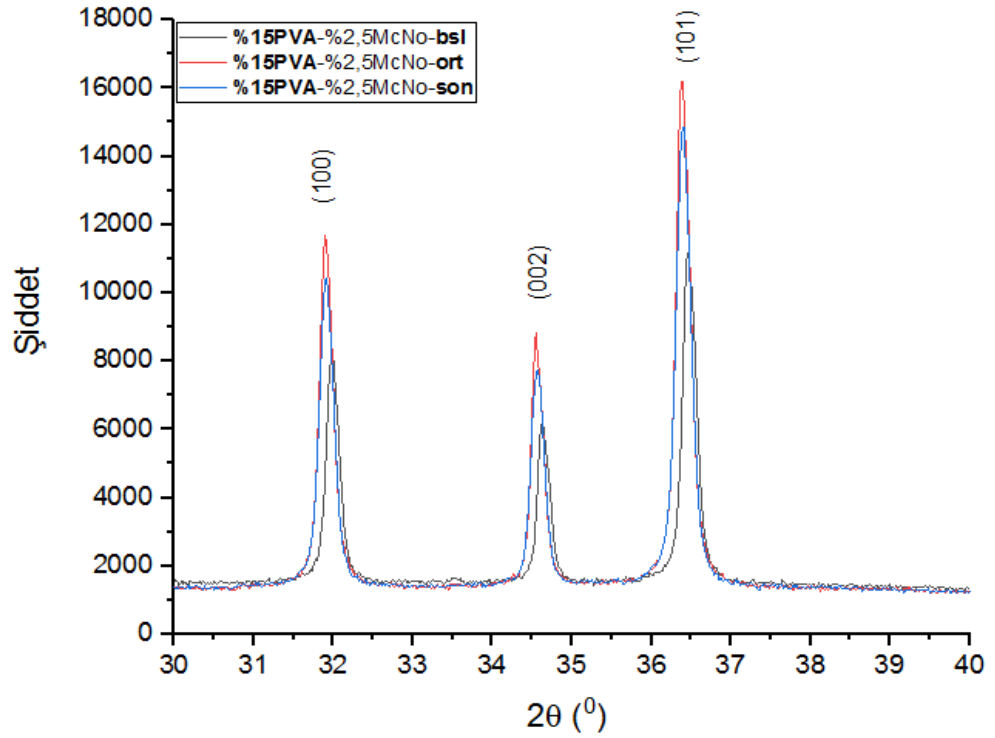
### **3.3.Sonuçlar ve Tartışma**

#### **3.3.1. XRD analizi**

Şekil 3.1.'de % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 3 (m/v) ve (b) % 15 (m/v) PVA filmlerin XRD grafikleri başlangıç-orta-bitiş kısmına göre kıyaslanmıştır. PVA konsantrasyonu arttıkça (100), (002), (101) düzlemlerine ait ZnO'nun karakteristik piklerin şiddeti artmıştır. Bunun sebebi filmlerin kristallik derecesinin artmasıdır [161]. Ayrıca % 15 (m/v) PVA filmlerin başlangıç-orta-bitiş kısmına baktığımızda pik şiddetlerinin birbirlerine yakın şiddette çıkması % 3 (m/v) PVA filmlerde yaşanan homojen olmama sorununun giderildiğinin göstergesidir. Böylece % 15 (m/v) PVA filmlerde daha iyi mukavemet, % su emme ve UV-bariyer özelliği elde edileceği söylenebilir.



(a)

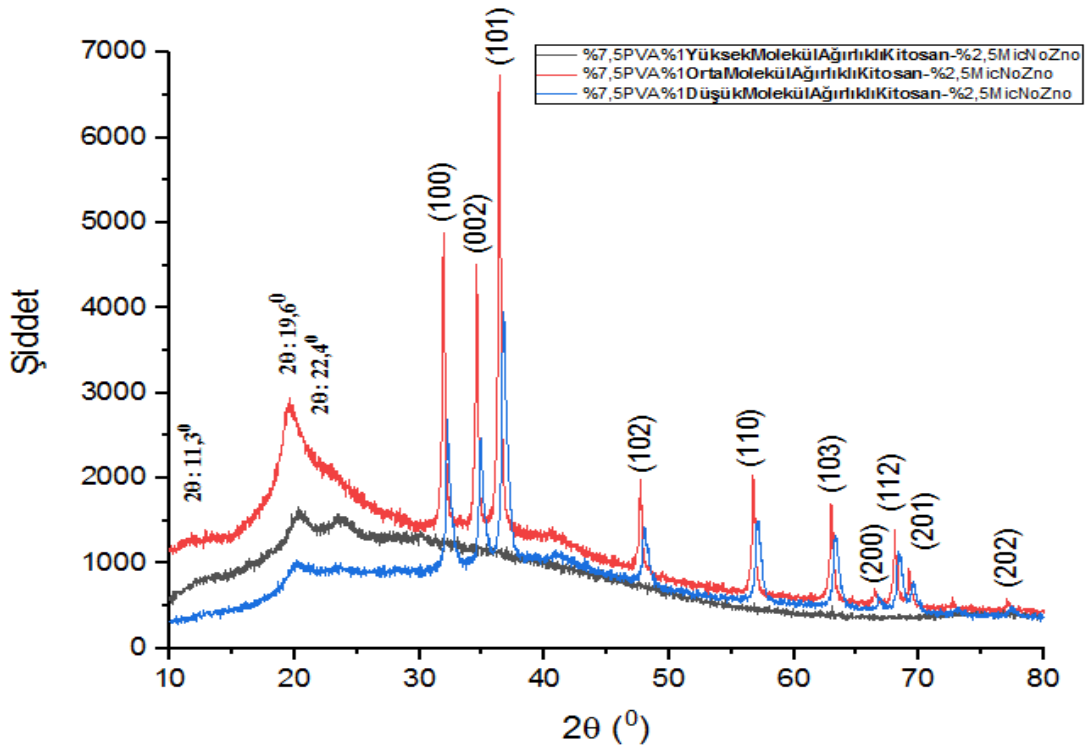


(b)

**Şekil 3.1.** % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 3 (m/v) ve (b) % 15 (m/v) PVA filmlerin XRD grafikleri başlangıç-orta-bitiş kısmının karşılaştırılması

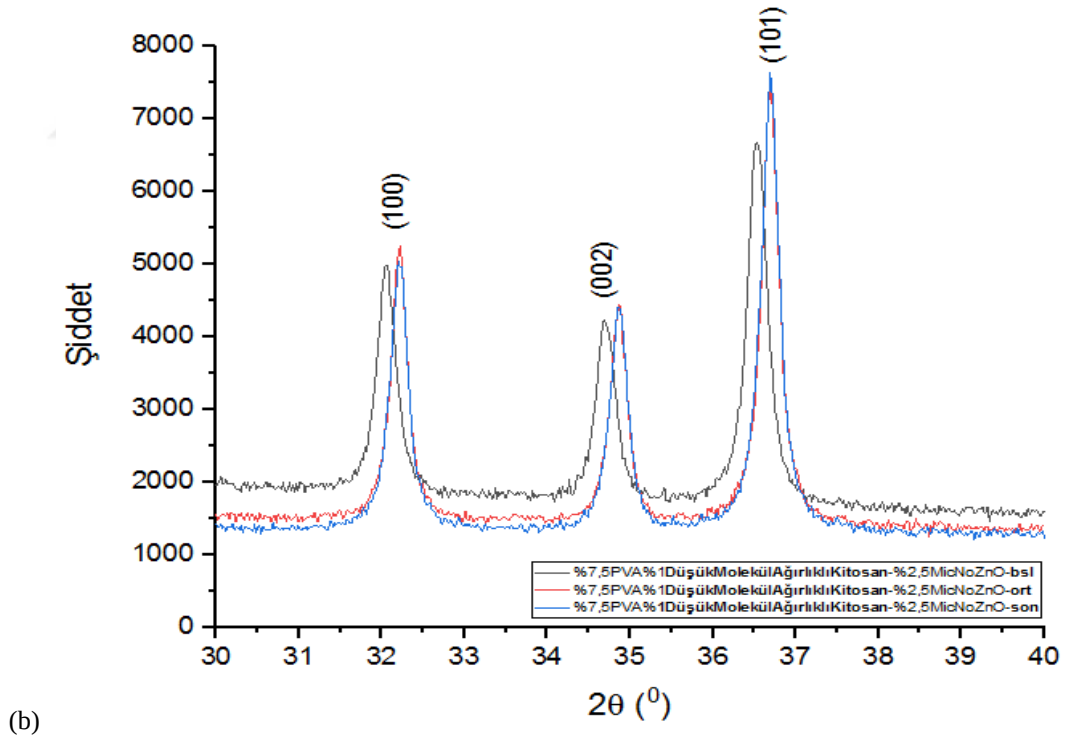
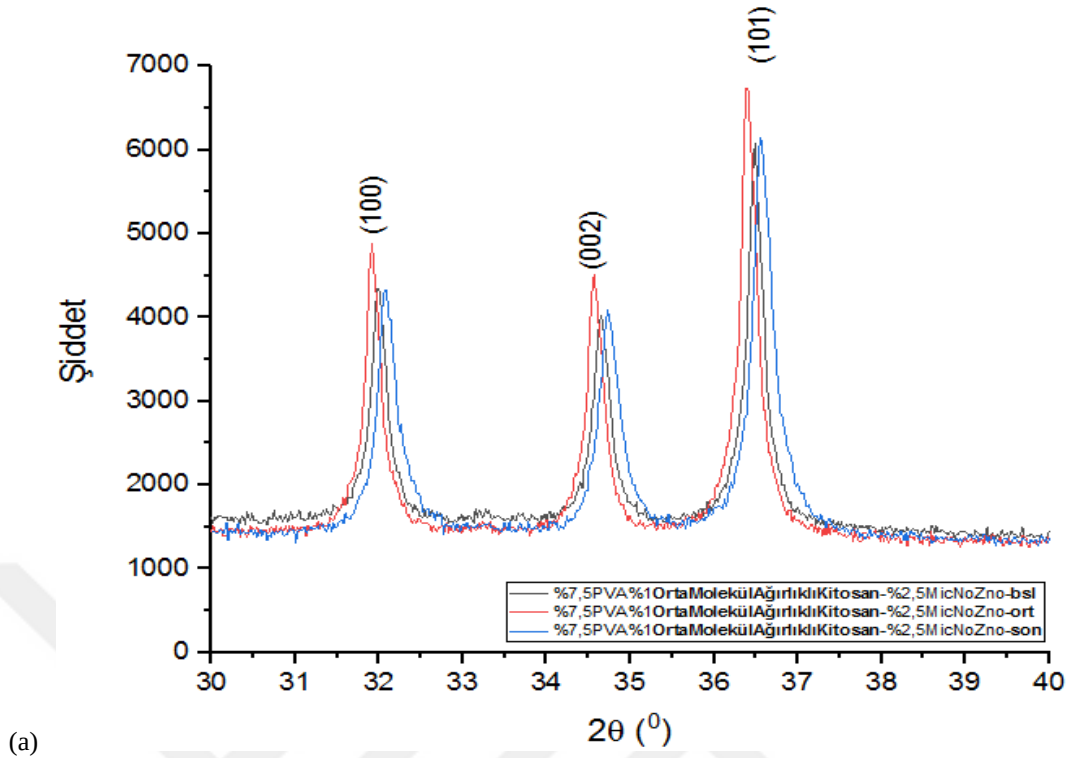
Şekil 3.2.'de % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerinin kitosan molekül ağırlığına göre XRD analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

Yüksek molekül ağırlıklı kitosan filmlerinde ZnO'ya ait karakteristik pikler elde edilememiştir. Bu da yüksek konsantrasyonda asetik asit kullanımı, ZnO inorganik tozların orijinal yapısının PVA/kitosan matrisinde bozulmasına neden olduğunu kanıtlar. Orta molekül ağırlıklı kitosan ile hazırlanan filmlerin ZnO'ya ait karakteristik pik şiddetlerinin düşük molekül ağırlıklı kitosan ile hazırlanan filmlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi molekül ağırlığı arttıkça polimer zincirlerinin dolaşma faktörünün artması sonucu kristalliğin artmasıdır. Moleküller arası mesafenin azalması ile moleküller arası etkileşimler artar, bu da yüksek kristallik ile sonuçlanır [166]. Bu kristallik derecesi filmlerin mekanik dayanımında, antibakteriyal özelliklerinde etkilidir.



**Şekil 3.2.** % 2,5 (m/v) MicNo® ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerinin kitosan molekül ağırlığına göre XRD analiz sonuçları karşılaştırılması

Şekil 3.3.'te % 2,5 (m/v) MicNo® ZnO katkılı (a) orta molekül ağırlık ve (b) düşük molekül ağırlık kitosan kullanılmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin XRD grafikleri başlangıç-orta-bitiş kısmına göre kıyaslanmıştır. Filmlerin başlangıç-orta-bitiş kısmına baktığımızda (100), (002), (101) düzlemlerine ait ZnO'nun karakteristik piklerin şiddetlerinin birbirlerine yakın çıkması filmlerde homojen olmama sorununun olmadığını göstergesidir.

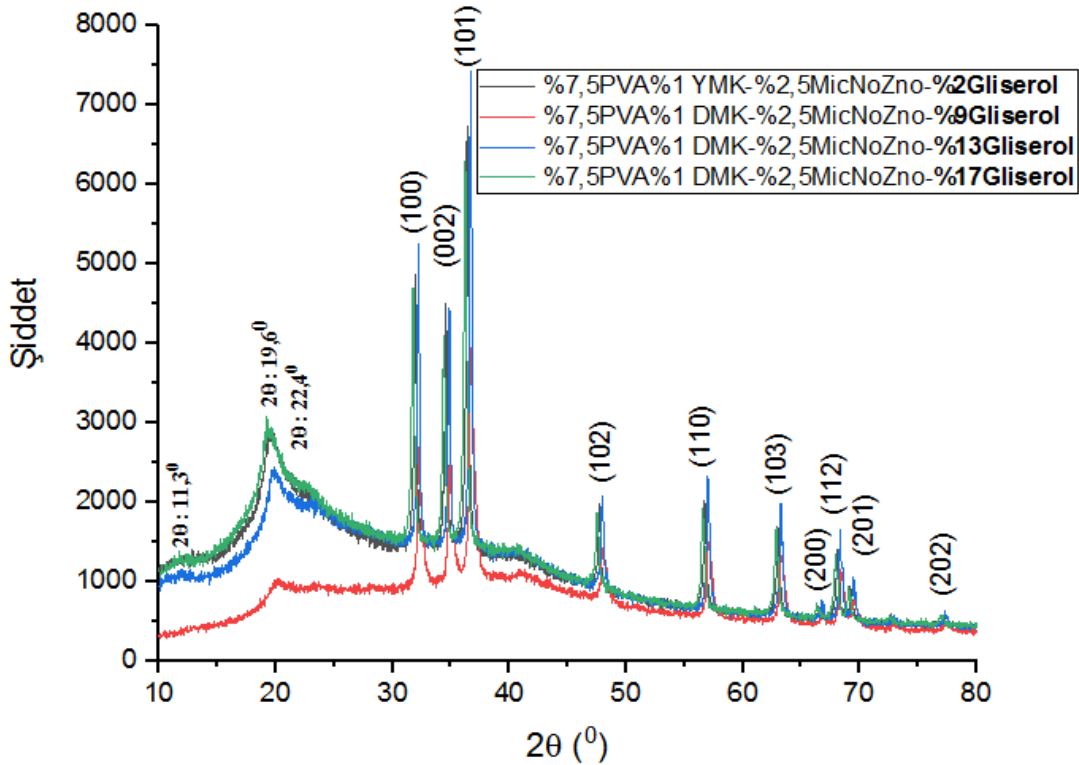


**Şekil 3.3.** % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) orta molekül ağırlık ve (b) düşük molekül ağırlık kitosan kullanılmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin XRD grafikleri başlangıç-orta-bitiş kısmının karşılaştırılması

Filmlerin homojen olmama sorununu gidermek için % 2 (v/v) olan gliserol miktarını değiştirme işlemi yapılmıştır. Gliserol miktarı değişim çalışmaları % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA/Kitosan esaslı kompozit filme uygulanmıştır.

% 2-9-13-17 (v/v) oranlarında gliserol eklenen filmlerin orta kısımlarının XRD analiz karşılaştırılması Şekil 3.4'te verilmiştir.  $2\theta=19,6^\circ$ 'deki geniş pik PVA-kitosan arasındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan yarı kristal yapısını temsil eder. Bu pikin şiddeti gliserol miktarı arttıkça azalmaktadır. Çünkü gliserol hidrojen bağlarını tahrip eder, amorf fazın artmasına sebep olur. 3-D konformasyonundaki serbestlik derecesini azaltır, kristal bölgelerin oluşumunu sınırlandırır ve hatta engeller [174].

ZnO'ya ait karakteristik piklerin şiddeti gliserol miktarının artması ile artmaktadır. Bunun sebebi  $Zn^{+2}$ 'nin ZnO'ya dönüşümünü arttıran gliserol molekülündeki -OH gruplarının mevcudiyetidir. -OH grupları, üniform dağılmış ZnO nanoparçacıklarının oluşması için şablonlar olarak işlev görür [175].

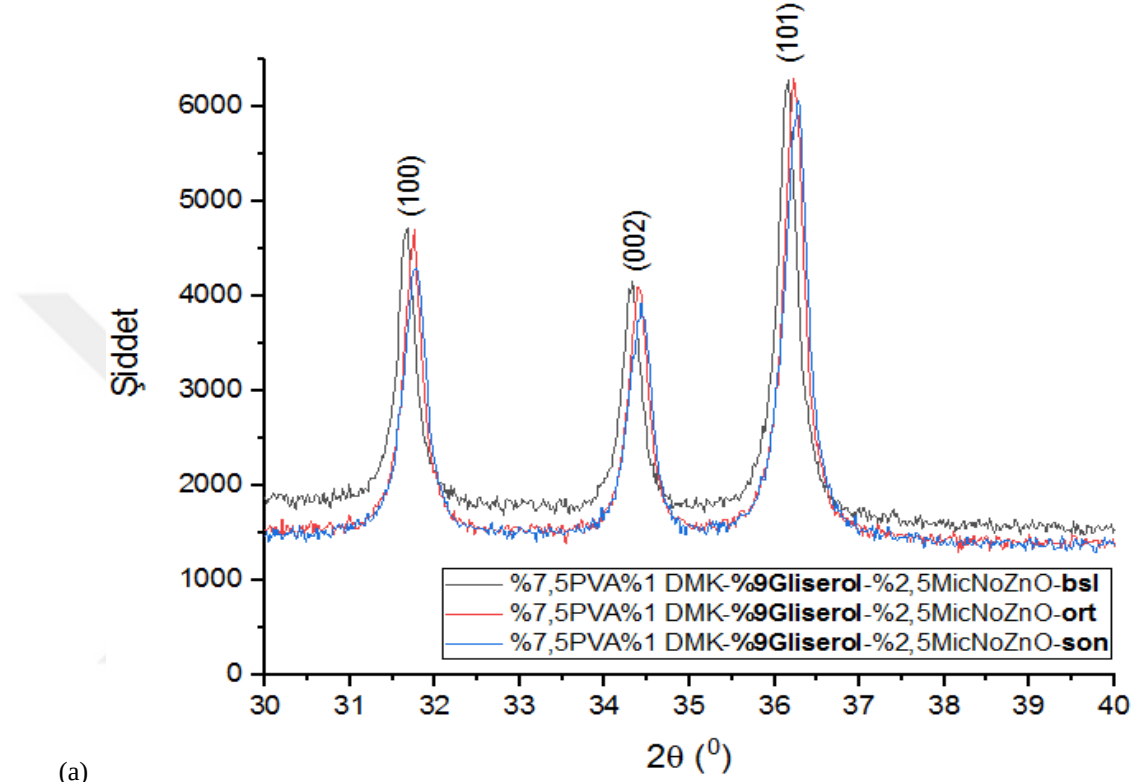


**Şekil 3.4.** % 2-9-13-17 (v/v) oranlarında gliserol eklenen kitosan/PVA filmlerin orta kısımlarının XRD analiz karşılaştırılması

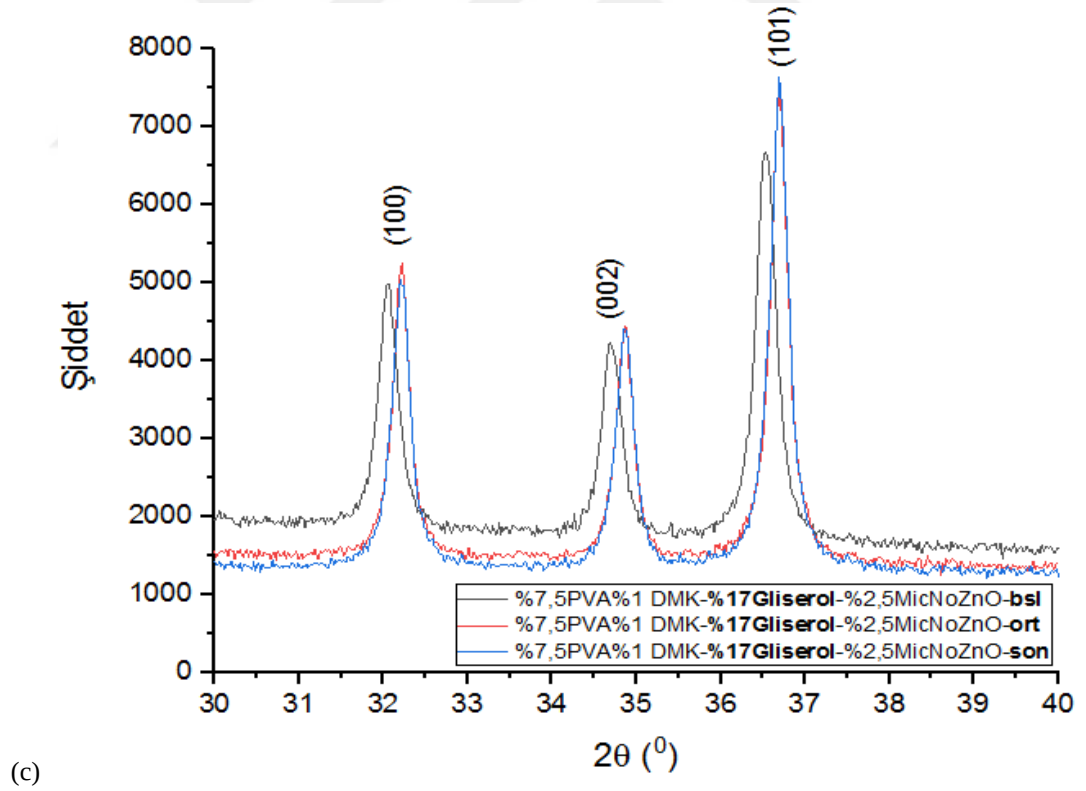
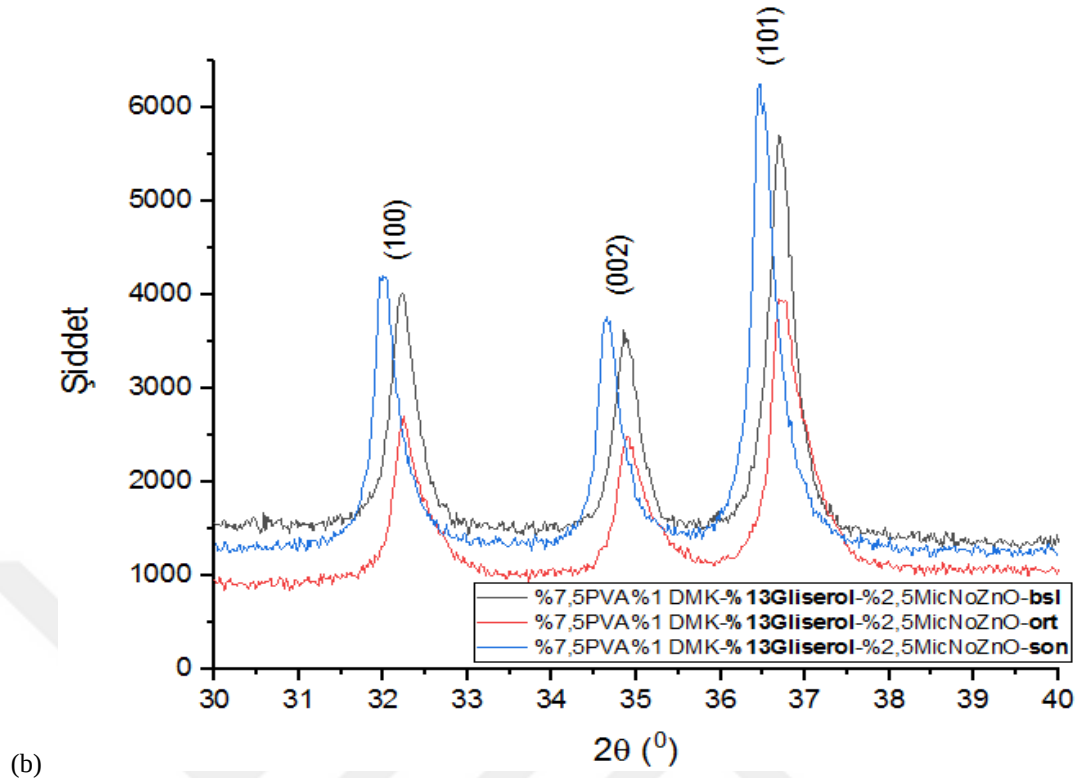
Şekil 3.5.'te (a) % 9 (v/v), (b) % 13 (v/v), (c) % 17 (v/v) Gliserol katkılanmış % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin



başlangıç-orta-son kısımlarının XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir. Başlangıç-orta-son kısımlarının (100), (002) ve (101) ZnO'ya ait karakteristik pik şiddetlerinin birbirlerine yakın şiddette çıkması homojen olmama sorununun kalktığına göstergesidir. ZnO partiküllerinin homojen dağılmasında % 17 (v/v) gliserol daha etkin olduğu ve ZnO'ya ait karakteristik piklerinin şiddetlerin fazla olduğu gözlenmiştir.



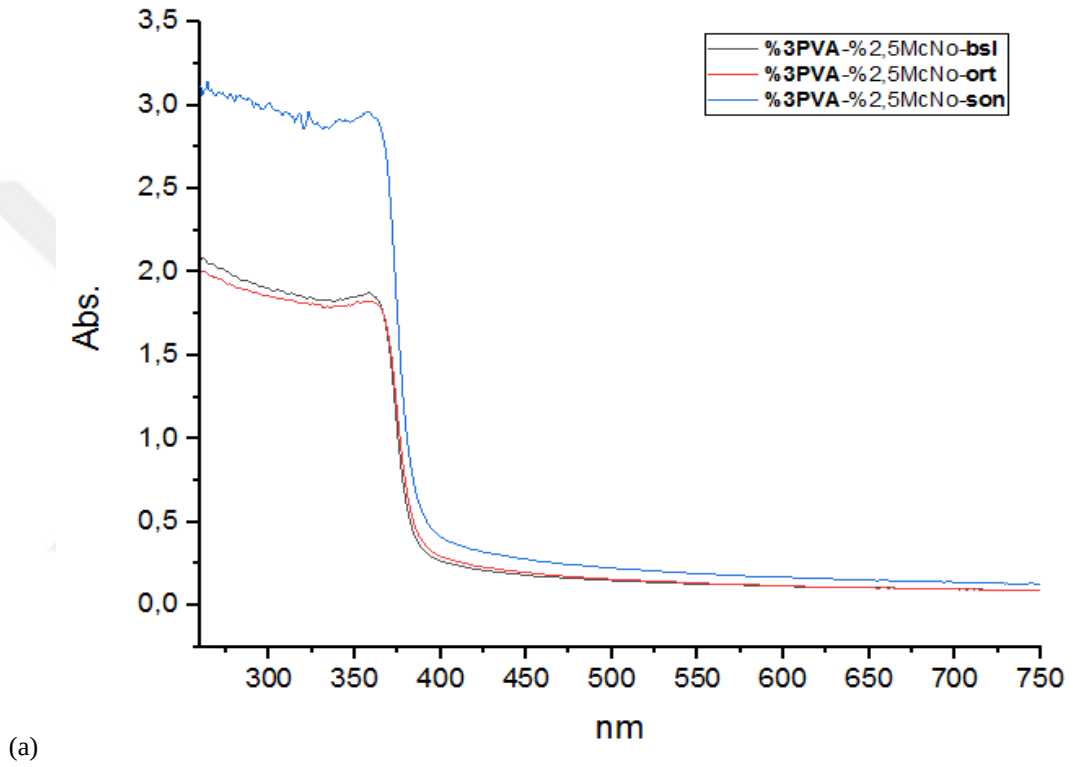
(a)

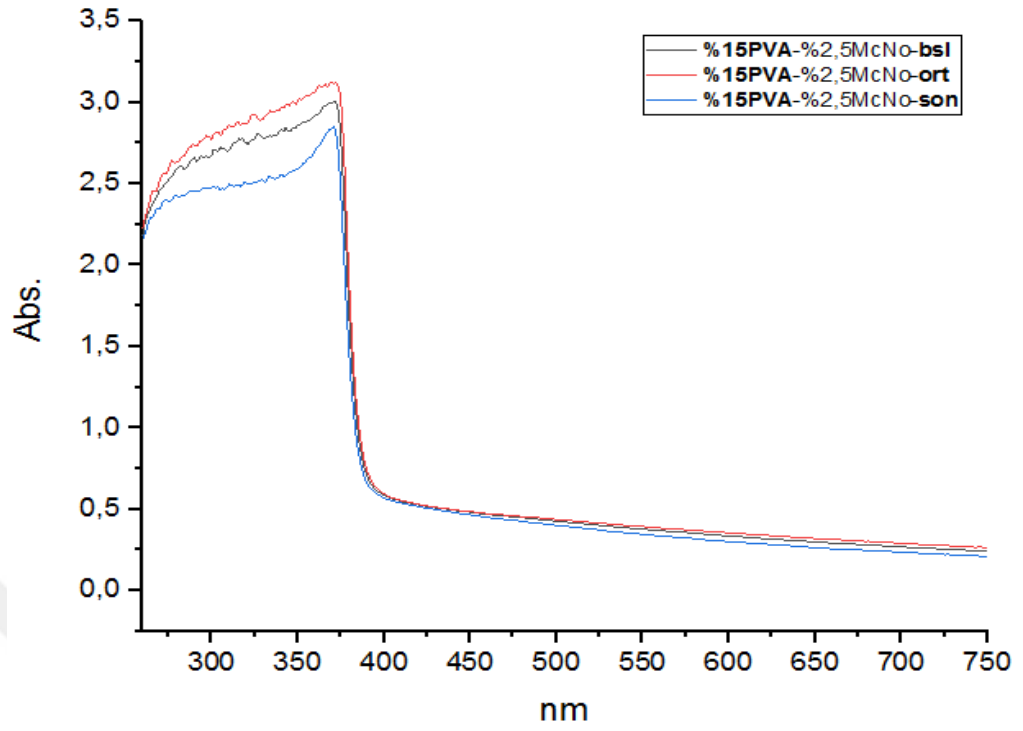


**Şekil 3.5.** (a) % 9 (v/v), (b) % 13 (v/v), (c) % 17 (v/v) Gliserol katkandırılmış % 2,5 (m/v) MicNo® ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin başlangıç-orta-son kısımlarının XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması

### 3.3.2. UV-Vis. analizi

Şekil 3.6.'da % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 3 (m/v) ve (b) % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları başlangıç-orta-bitiş kısmına göre kıyaslanmıştır. % 15 (m/v) PVA filmlerin başlangıç-orta-bitiş kısmına baktığımızda absorpsiyon eğrilerinin birbirlerine çok yakın olması % 3 (m/v) PVA filmlerde yaşanan homojen olmama sorununun ortadan kalktığının kanıtıdır. Bu sonuç XRD grafikleri ile de desteklenmektedir.

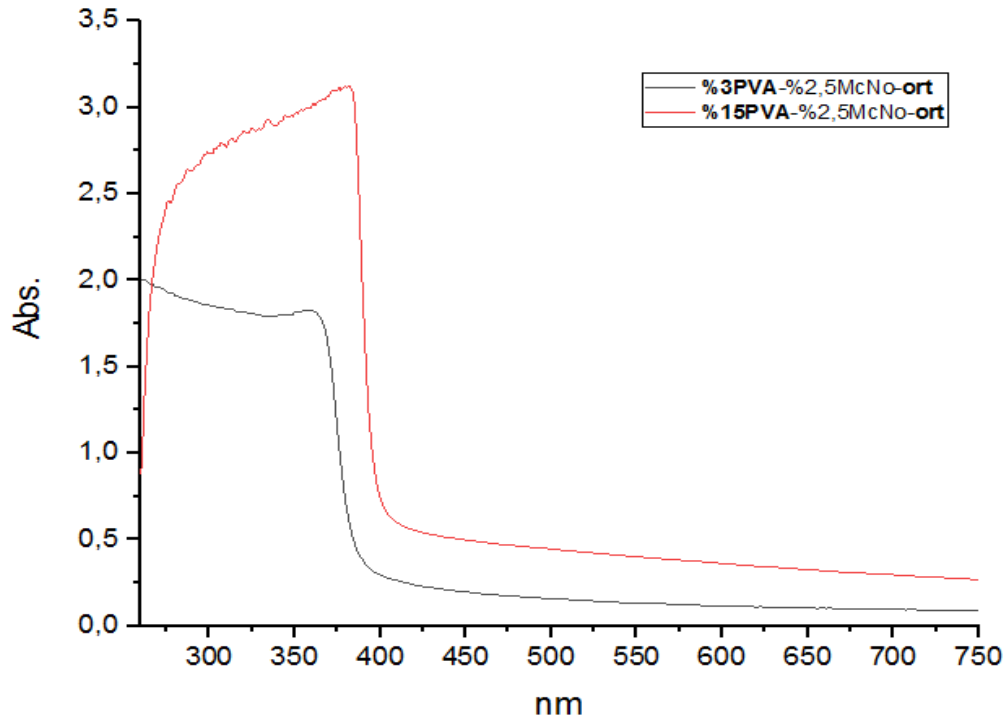




(b)

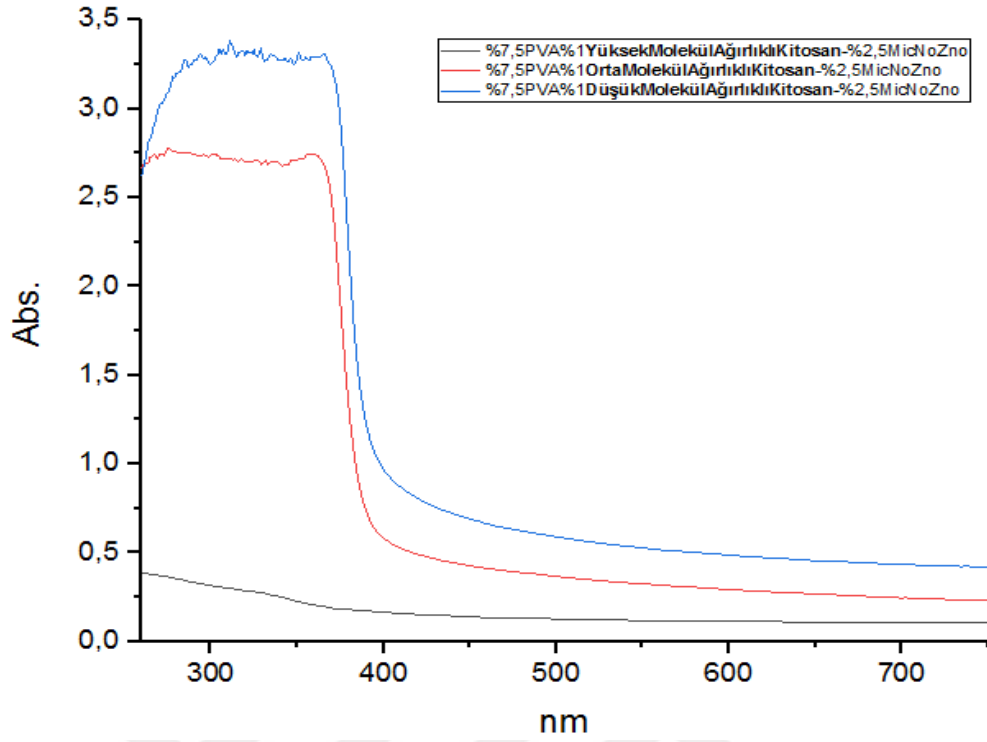
**Şekil 3.6.** % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 3(m/v) ve (b) % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları başlangıç-orta-bitiş kısmının karşılaştırılması

Şekil 3.7.'de % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı % 3 (m/v) ve % 15 (m/v) PVA filmlerin orta kısımlarının UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir. Saf PVA'nın 200-400 nm arasında radyasyonu güçlü bir şekilde absorblama özelliğinden dolayı konsantrasyon oranı fazla olan % 15 (m/v) PVA filmlerinde UV bariyer özelliği yüksek bulunmuştur.



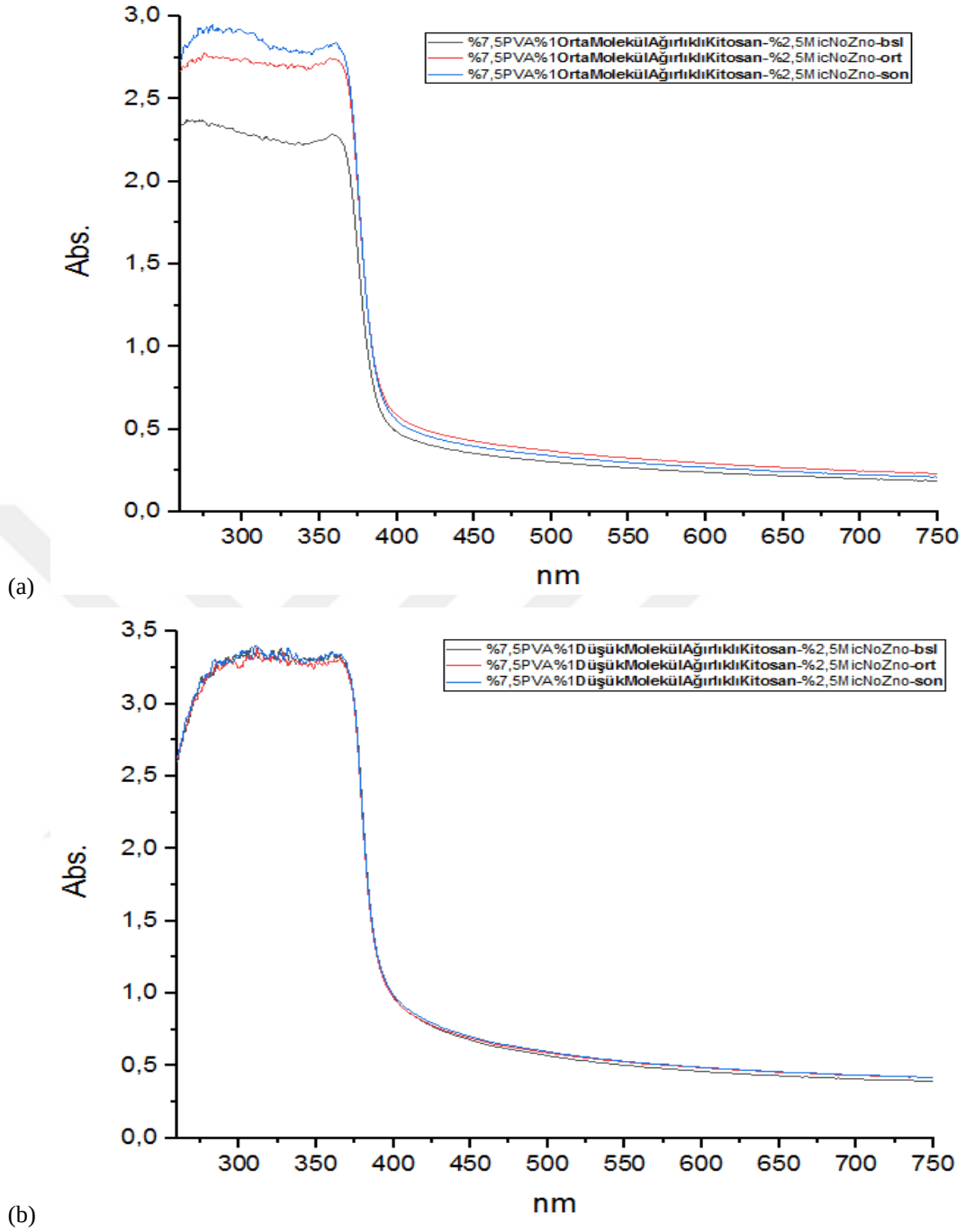
**Şekil 3.7.** % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkı % 3 (m/v) ve % 15 (m/v) PVA filmlerin orta kısımlarının UV-Vis absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması

Şekil 3.8.'de % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerinin kitosan molekül ağırlığına göre UV-Vis absorpsiyon spektrumları karşılaştırılmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı kitosan kullanılan filmlerde yüksek konsantrasyonda asetik asit kullanımı, ZnO inorganik tozların orijinal yapısının PVA/kitosan matrisinde bozulmasına neden olduğundan UVA (315-400 nm) ve UVB (280-315 nm) bölgelerinde absorpsiyon değerleri en düşük bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı kitosan kullanılan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon değerleri en yüksek bulunmuştur.



**Şekil 3.8.** % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerinin kitosan molekül ağırlığına göre UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması

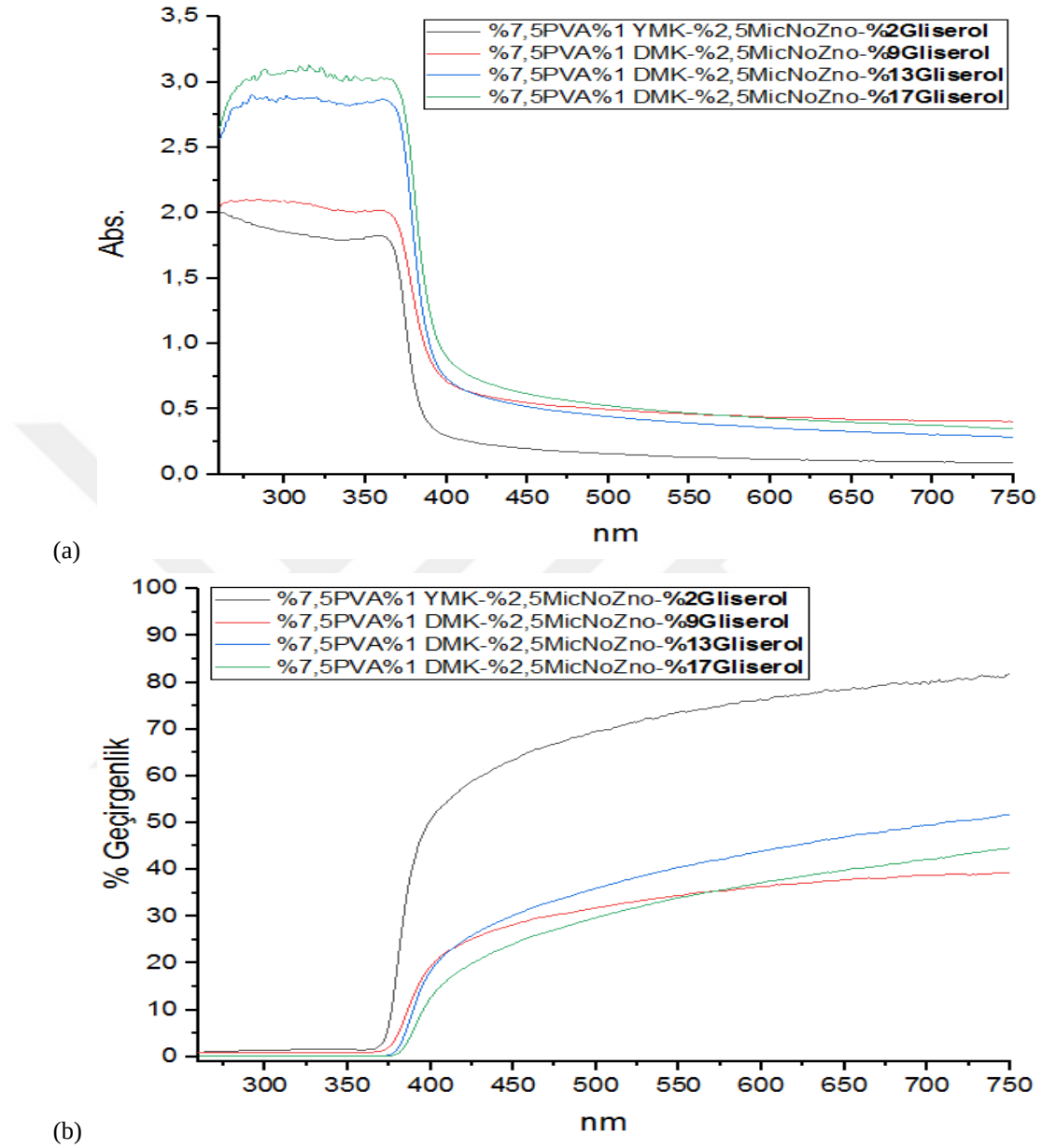
Şekil 3.9.'da % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) orta molekül ağırlık ve (b) düşük molekül ağırlık kitosan kullanılmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları başlangıç-orta-bitiş kısmına göre kıyaslanmıştır. Absorbsiyon eğrilerinin birbirlerine çok yakın olması filmlerin homojen olmama sorununun olmadığına kanıttır. Bu sonuç XRD grafikleri ile de desteklenmektedir.



**Şekil 3.9.** % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) orta molekül ağırlık ve (b) düşük molekül ağırlık kitosan kullanılmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları başlangıç-orta-bitiş kısmının karşılaştırılması

Şekil 3.10.'da % 2-9-13-17 (v/v) oranlarında gliserol katkılanmış % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin orta kısımlarının (a) UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması, (b) UV-Vis. geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir. Gliserol miktarı arttıkça UV bölgedeki absorpsiyon miktarı artmakta, görünür bölgedeki % geçirgenlik değeri azalmakta,

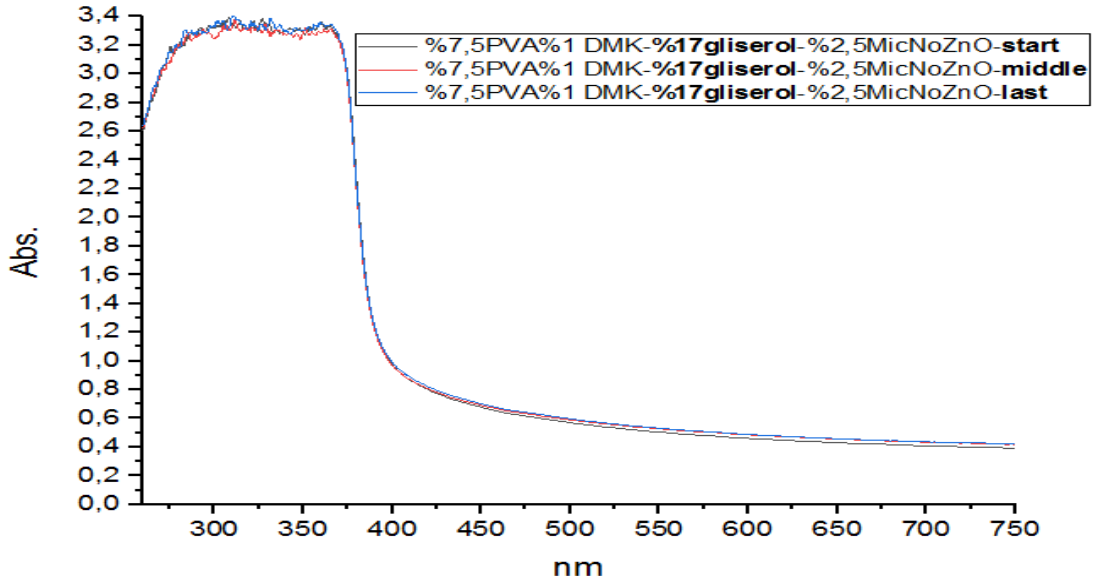
opaklık değeri artmaktadır. Sonuçlar Cazón vd, (2019b) [173] yaptığı çalışmalarının sonuçları ile tutarlı bulunmuştur.



**Şekil 3.10.** % 2-9-13-17 (v/v) oranlarında gliserol katkılandırılmış % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin orta kısımlarının (a) UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması, (b) UV- Vis. geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırılması

Şekil 3.11.'de % 17 (v/v) Gliserol katkılandırılmış % 2,5 (w/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkıli hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin başlangıç-orta-son kısımlarının UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir. Absorbsiyon eğrilerinin birbirlerine çok yakın olması filmlerin homojen olmama sorununun ortadan kalktığının kanıtıdır. Bu sonuç XRD grafikleri ile de desteklenmektedir.

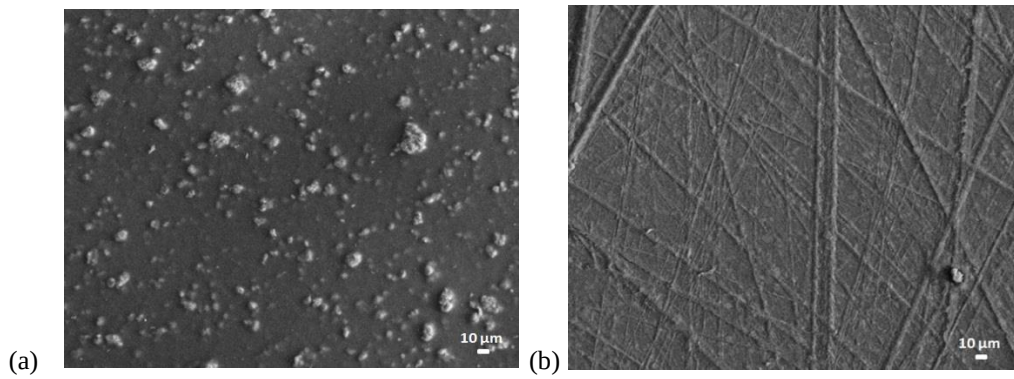




**Şekil 3.11.** % 17 (v/v) Gliserol katkılanmış % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin başlangıç-orta-son kısımlarının UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması

### 3.3.3. SEM analizi

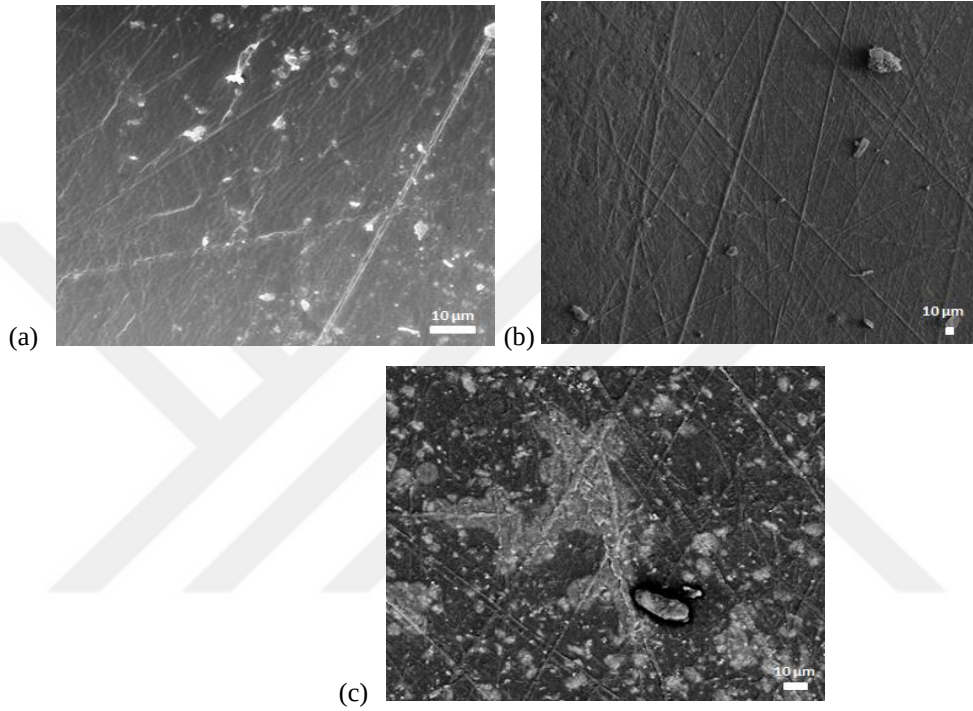
Şekil 3.12.'de % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 3 (m/v) ve (b) % 15 (m/v) PVA filmlerin orta kısımlarının SEM analiz sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir. PVA konsantrasyonu arttıkça inorganik tozların film yüzeyinde homojen dağıldığı, aglomera eğilimi göstermediği görülmüştür. Bu sonuç XRD ve UV-Vis. analizleri ile de desteklenmektedir.



**Şekil 3.12.** % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 3 (m/v) ve (b) % 15 (m/v) PVA filmlerin orta kısımlarının SEM analiz sonuçlarının karşılaştırılması

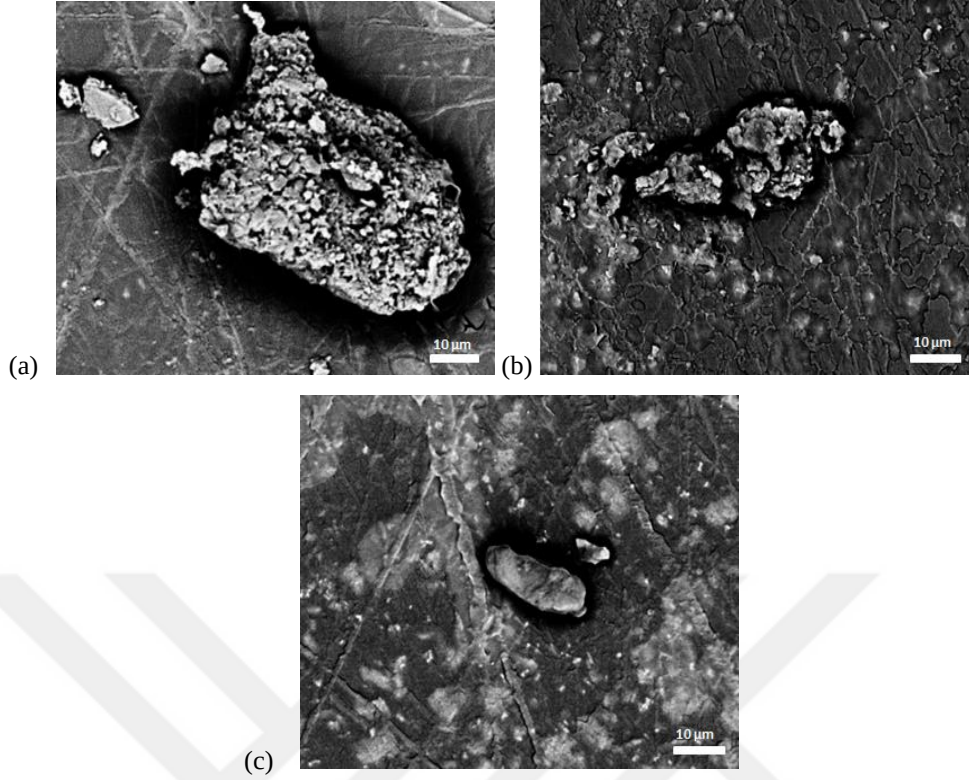
Şekil 3.13.'te % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) yüksek molekül ağırlık, (b) orta molekül ağırlık ve (c) düşük molekül ağırlık kitosan kullanılmış hacimce 3:2

PVA:kitosan filmlerin orta kısımlarının SEM analiz sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir. Yüksek molekül ağırlık kitosan kullanılmış filmlerde yüksek konsantrasyonlu asetik asit çözeltisinde çözündürme işlemi yapılmasından dolayı ZnO inorganik tozları film matrisinde görülmemiştir. Düşük molekül ağırlıklı kitosan kullanılan filmlerde aglomera eğilimi daha az bulunmuştur. Bu sonuç XRD ve UV-Vis. spektrumları ile de desteklenmektedir.



**Şekil 3.13.** % 2.5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) yüksek molekül ağırlık, (b) orta molekül ağırlık ve (c) düşük molekül ağırlık kitosan kullanılmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin orta kısımlarının SEM analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 3.14.'te % 2.5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 9 (v/v), (b) % 13 (v/v) ve (c) % 17 (v/v) gliserol katkılanmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin orta kısımlarının SEM analiz sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir. Gliserol miktarı arttıkça film yüzeyinde ZnO inorganik tozlarının aglomera eğilimleri azalmıştır. En az aglomera eğilimi % 17 (v/v) gliserol katkılı filmlerde gözlenmiştir. Bu sonuçlar XRD ve UV-Vis analizleri ile de desteklenmektedir.



**Şekil 3.14.** % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı (a) % 9 (v/v), (b) %13 (v/v) ve (c) %17 (v/v) gliserol katkılanmış hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin orta kısımlarının SEM analiz sonuçlarının karşılaştırılması

### 3.4.Genel Değerlendirme

Tablo 3.1.'de % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin özelliklerinde değişkenlerin etkileri listelenmiştir. Filmlerin aglomera eğiliminin düşük, UV bölgede absorblama özelliğinin yüksek, opaklık değerinin düşük ve gevreklik özelliğinin düşük olması beklenir. Özelliklerin kesişim noktasına baktığımızda istediğimiz tüm özellikler % 15 (m/v) PVA ve % 17 (v/v) gliserol katkılı düşük molekül ağırlıklı kitosan kullanılmış filmlerde olduğu görülmüştür. Gümüş ve bakır katkılı ZnO inorganik toz çalışmaları bu özelliklere sahip filmlerde uygulanmıştır. Farklı boyut&şekildeki inorganik tozların (nano-MicNo<sup>®</sup> ZnO) orta molekül ağırlıklı kitosan kullanılan biyobozunur kompozit filmlerdeki etkileride incelenmiştir.

**Tablo 3.1.** % 2,5 (m/v) MicNo<sup>®</sup> ZnO katkı hacimce 3:2 PVA:kitosan filmlerin özelliklerinde değişkenlerin etkileri

| Özellikler                          | Filmlerdeki Değişkenler |               |                          |               |              |                |              |      |               |
|-------------------------------------|-------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------|----------------|--------------|------|---------------|
|                                     | PVA Oranı               |               | Kitosan Molekül Ağırlığı |               |              | Gliserol Oranı |              |      |               |
|                                     | % 3                     | % 15          | Düşük                    | Orta          | Yüksek       | % 2            | % 9          | % 13 | % 17          |
| İnorganik tozların homojen dağılımı | Düşük                   | <b>Yüksek</b> | <b>Yüksek</b>            | Orta          | Düşük        | Düşük          | Düşük        | Orta | <b>Yüksek</b> |
| Kristallik derecesi                 | Düşük                   | <b>Yüksek</b> | Orta                     | <b>Yüksek</b> | Düşük        | Düşük          | Düşük        | Orta | <b>Yüksek</b> |
| UV bölgede absorblama               | Düşük                   | <b>Yüksek</b> | <b>Yüksek</b>            | Orta          | Düşük        | Düşük          | Düşük        | Orta | <b>Yüksek</b> |
| Görünür bölgede absorblama          | <b>Düşük</b>            | Yüksek        | Yüksek                   | Orta          | <b>Düşük</b> | <b>Düşük</b>   | <b>Düşük</b> | Orta | Yüksek        |
| Esneklik                            | <b>Yüksek</b>           | Düşük         | <b>Yüksek</b>            | Orta          | Düşük        | Düşük          | Düşük        | Orta | <b>Yüksek</b> |

#### **4. ORTA MOLEKÜL AĞIRLIKLİ KİTOSAN VE ZNO İNORGANİK TOZLARIN BOYUT&ŞEKİLLERİNİN (NANO, MİCNO®) BİYOBOZUNUR KOMPOZİT FİLM ÖZELLİKLERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

##### **4.1. Giriş**

Kitosanın antimikrobiyal aktivitesini etkileyen 3 ana faktör vardır. Bunlar i) kitosanın molekül ağırlığı, ii) kitosanın deasetilasyon derecesi ve iii) bakteri türüdür [176, 177].

Molekül ağırlığının kitosanın antimikrobiyal aktivitesi üzerindeki etkisi hala netlik kazanmamıştır. Düşük, orta veya yüksek molekül ağırlıklı kitosanların arasında en iyi antimikrobiyal aktivite gösterenin hangisi olduğu konusunda genel bir sonuca ulaşılammıştır [178]. Bazı çalışmalarda düşük molekül ağırlıklı kitosan'ın bakteri, maya ve mantarlara karşı daha iyi antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirtilirken [162, 177, 179] bazı çalışmalarda yüksek molekül ağırlıklı kitosan'ın bazı bakterilere karşı düşük molekül ağırlıklı kitosandan daha etkili olduğu bildirilmiştir [180, 181]. Tihonov vd., (2006) [162] düşük molekül ağırlıklı kitosanın bakteri, maya ve mantarlar üzerinde diğer kitosanlara göre daha etkili olduğunu bildirmiştir. Zheng vd. (2003) [178], yüksek molekül ağırlıklı kitosan'ın Gram pozitif bakteri türü olan *Staphylococcus aureus*'a karşı daha etkili antibakteriyal aktivite gösterdiğini, düşük molekül ağırlıklı kitosan'ın ise Gram negatif bakteri türü olan *Escherichia coli*'ye karşı daha etkili antibakteriyal aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Murat vd., (2016) [182] orta molekül ağırlıklı kitosanın, Gram pozitif bakteri türü olan *Bacillus subtilis* üzerinde düşük molekül ağırlıklı kitosana göre daha yüksek antibakteriyal aktivite özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca ZnO inorganik tozlarının boyut&morfolojisinin antimikrobiyal aktivite üzerine etkileri netlik kazanmamıştır.

Kitosanın deasetilasyon (DD) derecesinin artışına bağlı olarak artan kuaterner amonyum gruplarının, kitosanın antimikrobiyal aktivitesini büyük ölçüde arttırdığı daha önceki çalışmalarda ortaya konmuştur. Daha yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosanların küf ve Gram pozitif-Gram negatif bakterilerin büyümesini etkili bir şekilde baskıladığı bildirilmiştir [183, 184].

Bu nedenle, kitosanın molekül ağırlığı-deasetilasyon derecesinin ve inorganik tozların boyut&morfolojisinin antimikrobiyal aktivitesi üzerindeki etkisini net bir

şekilde belirlemek ve bu karışıklığı ortadan kaldırmak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

Kitosanın molekül ağırlığı arttıkça yük yoğunluğunun artması, zincir uzunluğunun azalması ile düzenli bir yapının artmasından dolayı mekanik özelliklerinde iyileşme gözlemlenir [185].

Kitosanın antimikrobiyal aktivitesini ve mekanik özelliklerini etkileyen faktörleri net bir şekilde belirlemek için farklı molekül ağırlığına sahip kitosanların kristallik, termal stabilite gibi fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir.

Bu bölümde orta molekül ağırlıklı kitosan ve farklı boyut&morfolojiye (nano-MicNo<sup>®</sup>) sahip ZnO inorganik tozların biyobozunur kompozit filmlere olan etkileri incelenmiştir.

#### 4.2. DeneySEL Yöntem

Bu bölümde PVA ve PVA/orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı (nano-MicNo<sup>®</sup>) ZnO katkılı biyobozunur polimer filmler elde edilmiştir. Biyobozunur polimer filmler şerit döküm tekniği ile üretilmiştir. Kitosan esaslı ZnO katkılı biyobozunur polimer filmler kitosanın mekanik mukavemetinin düşüklüğünden dolayı elde edilememiştir.

Kullanılan hammaddeler ve özellikleri;

- Kitosan: CAS numarası 9012-76-4 olan orta molekül ağırlıklı kitosanın markası Sigma Aldrich'tir. Moleküler ağırlığı 190000-310000 Da aralığında ve viskozite değeri 200-800 cP aralığındadır.
- PVA: CAS numarası 9012-89-5 olan polivinil alkolün markası MERCK'tir. Hidroliz derecesi  $\geq$  % 98,0 olup, viskozite değeri 20 °C'de 9-10 mPa.s aralığındadır.
- Gliserin: CAS numarası 56-81-5 olan gliserinin markası MERCK'tir. Molar ağırlık değeri 92,1 g/mol olup, yoğunluk değeri 20 °C'de 1,26 g/cm<sup>3</sup> tür.
- Asetik Asit: CAS numarası 64-19-7 olan asetik asitin markası MERCK'tir. Molar ağırlık değeri 60,05 g/mol'dür
- Nano boyut ZnO: CAS numarası 1314-13-2 olan nano boyut çinko oksitin markası Sigma Aldrich'tir. Partikül boyutu <100 nm olup, yüzey alanı 14,3 m<sup>2</sup>/g'dır.
- MicNo<sup>®</sup> boyut ZnO: Entekno Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş. temin edilmiştir. Partikül boyutu 30-35 nm olan eşeksensli

partiküller birleşerek çok ince kalınlıkta 2-10 µm boyutlarında hekzagonal tabakalı yapılardan oluşur. Yüzey alanı 23,1 m<sup>2</sup>/g'dır.

#### % 15 (m/v) PVA solüsyonunun hazırlanması ve biyobozunur kompozit filmlerin oluşturulması

80 °C 100 ml saf suya 15 g PVA katıldı ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldıktan sonra 1 ml gliserol katıldı. Daha sonra 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano veya MicNo<sup>®</sup> ZnO katıldı ve 80 °C'de 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra 200 µm kalınlıkta olacak şekilde plastik zemin üzerine şerit döküm tekniği ile döküldü. Dökümün oda sıcaklığında 24 saat kuruması beklenildi sonra plastik zemin üzerinden sıyırma işlemi yapılarak biyobozunur kompozit filmler elde edildi.

#### %7,5 (m/v) PVA / %1 (m/v) orta molekül ağırlıklı kitosan solüsyonunun hazırlanması ve biyobozunur kompozit filmlerin oluşturulması

%15 (m/v) PVA solüsyonu; 80 °C sıcaklıkta 30 ml saf suya 1,5 g PVA katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. %1 (m/v) Kitosan solüsyonu; 80 °C 30 ml sıcaklıkta % 2 glacial asetik asit çözeltisine 300 mg kitosan katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan oranlarında 20 ml solüsyon manyetik karıştırıcıda 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra 0,2 ml gliserol katıldı. Daha sonra 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano veya MicNo<sup>®</sup> ZnO katıldı ve 80 °C sıcaklıkta 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen karışım 200 µm kalınlıkta olacak şekilde plastik zemin üzerine şerit döküm tekniği ile döküldü. Dökümün oda sıcaklığında 24 saat kuruması beklenildi sonra plastik zemin üzerinden sıyırma işlemi yapılarak biyobozunur kompozit filmler elde edildi.

#### Biyobozunur Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu

Elde edilen 11 adet % 15 (m/v) PVA esaslı, 11 adet hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı biyobozunur kompozit filmlerin başlangıç-orta-bitiş kısımları XRD, FTIR, SEM ve UV-Visible analizleri yapılmıştır.

X-ışınları difraksiyonu (XRD) (D2 Phaser Bruker) ile faz oluşumları ve kristal yapılar karakterize edilmiştir. Karakterizasyon parametreleri; 2θ = 10-80°, 0,02° adım aralığı ve 1,54 Å Cu Anot k<sub>α1</sub>'dir.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR) (IR Tracer-100) ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılmış ve filmlerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Karakterizasyon parametreleri; 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığı, 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlük ve ATR yöntemi kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope SEM) (ZEISS SUPRA) ile filmlerin morfolojisi belirlenmiştir. Karakterizasyon parametreleri; 15 kV hızlandırma voltajı, 8,4 mm çalışma mesafesi ve ikincil elektron görüntüleri (SE) yöntemi kullanılmıştır.

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis.) absorpsiyon spektroskopi ile filmlerin görünür ışıktaki saydımlıkları ve UV bölgedeki koruma kapasitesi belirlenmiştir. Karakterizasyon parametreleri; dalga boyu aralığı: 260-750 nm'dir.

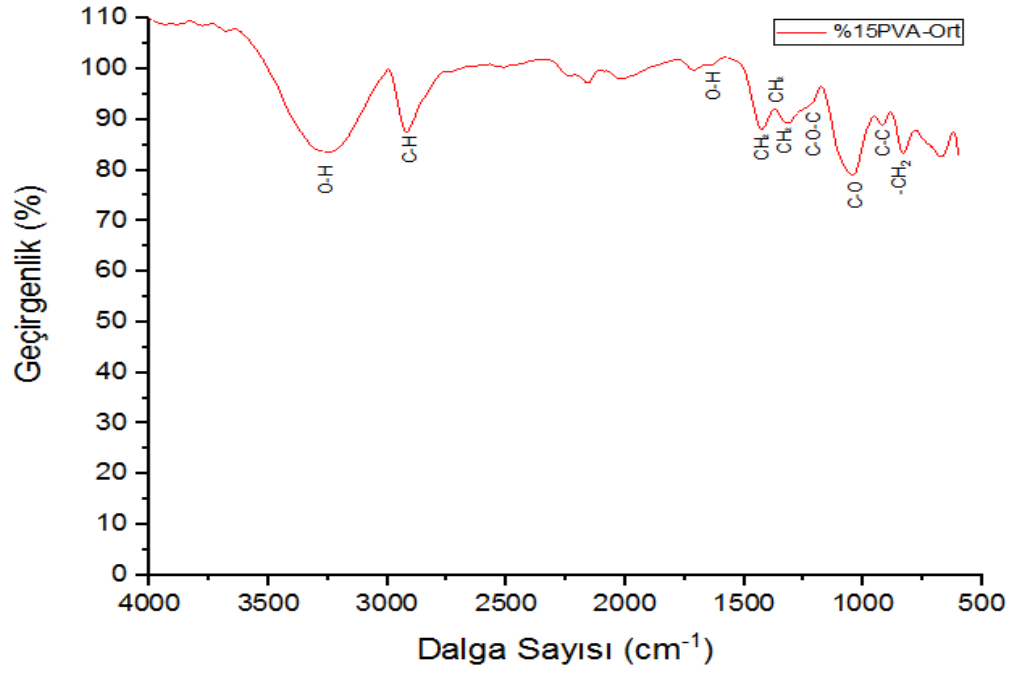
### **4.3. Sonuçlar ve Tartışma**

#### **4.3.1. FTIR analizi**

##### **4.3.1.1.% 15 (m/v) PVA esaslı kompozit filmlerin FTIR analizi**

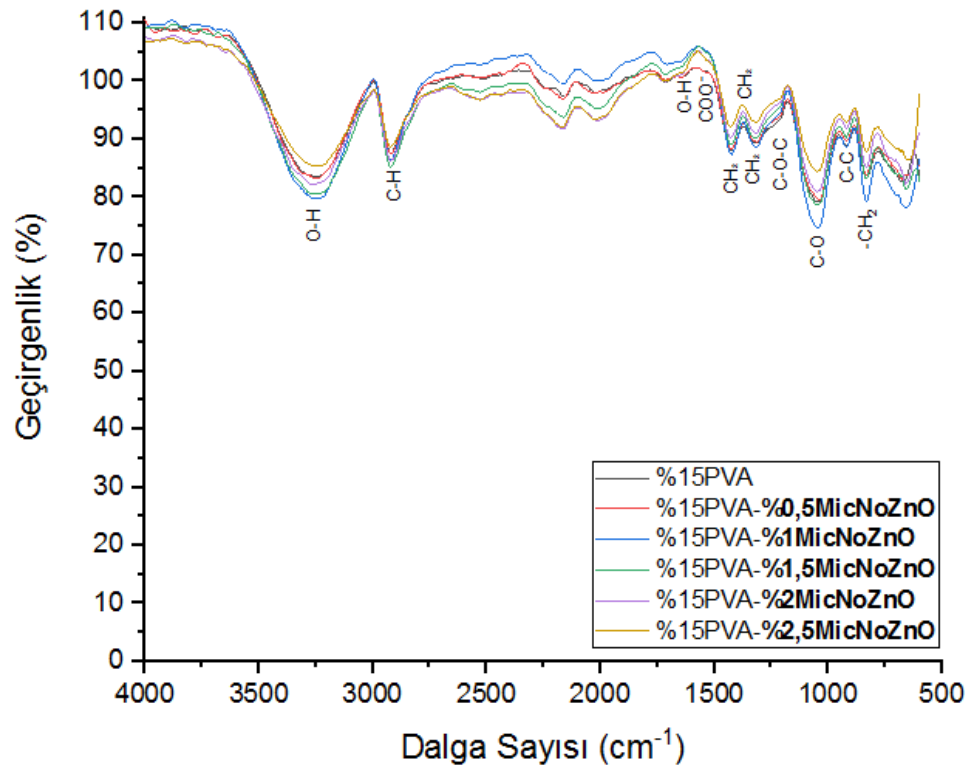
Katkısız % 15 (m/v) PVA filmin FTIR spektrumu Şekil 4.1.'de sunulmuştur. FTIR spektrumunda görüldüğü gibi 3267  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki güçlü bant, O-H gerilmelerine karşılık gelmektedir. 2924  $\text{cm}^{-1}$  bant C-H simetrik gerilmelerine bağlanabilir [186]. 1422  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, bir CH<sub>2</sub> makaslama modu olarak tanımlanırken, 1374  $\text{cm}^{-1}$  ve 1329  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler, CH<sub>2</sub> deformasyonuna ve 1035  $\text{cm}^{-1}$  ve 916  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar, sırasıyla C-O ve C-C gerilme titreşimlerine, 837  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant CH<sub>2</sub> sallama moduna bağlıdır [187]. 1658  $\text{cm}^{-1}$ 'deki orta şiddetteki pik, PVA'daki -OH gruplarının O-H bükme moduna atfedilir [188]. 1235  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant, C-O-C titreşiminden kaynaklanmaktadır [189].



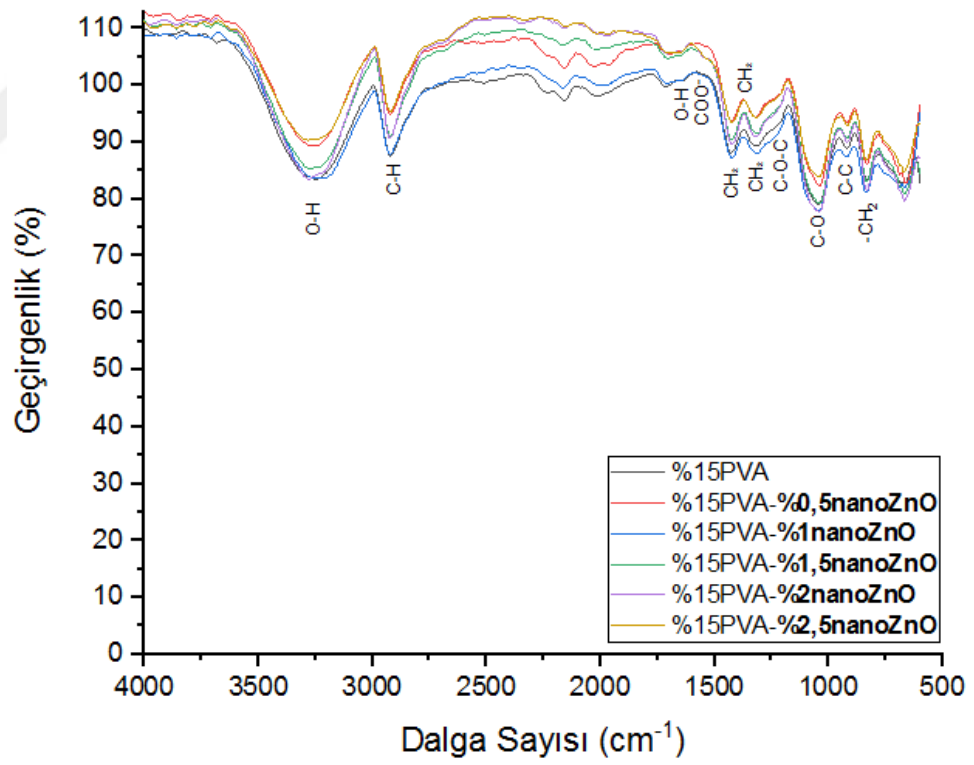


**Şekil 4.1.** Katkısız % 15 (m/v) PVA filmin FTIR spektrumu

6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.2.'de sunulmuştur. PVA/ZnO kompozit filmlerin spektrumu, PVA ile ilişkili ana pikleri içerdiği gibi, 600-750 cm<sup>-1</sup> arasında ZnO'ye ait Zn-O titreşim piklerini de içermektedir [190, 192]. Bununla birlikte, C-O ve C-O-C esneme titreşimlerine karşılık gelen bandın tepe pozisyonunda önemli bir kayma, PVA'nın hidroksil grupları ile inorganik ZnO arasında fiziksel bir etkileşime işaret etmektedir. PVA'nın hidroksil grupları, şelasyon yoluyla inorganik ZnO parçacıklarıyla yük transfer kompleksi oluşturma konusunda çok güçlü bir eğilime sahiptir [190].



(a)

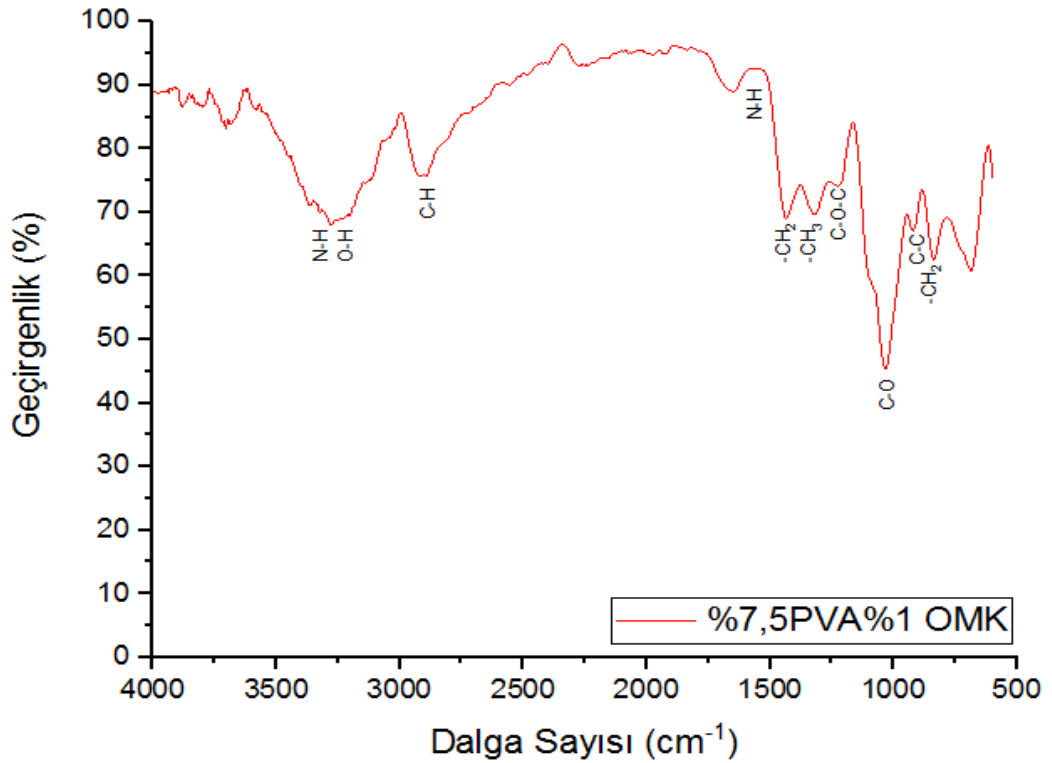


(b)

**Şekil 4.2.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı ve (b) katkısız nano ZnO katkılı %15 (m/v) PVA filmlerin FTIR spektrumları

#### 4.3.1.2.% 7,5 (m/v) PVA / %1 (m/v) orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı kompozit filmlerin FTIR analizi

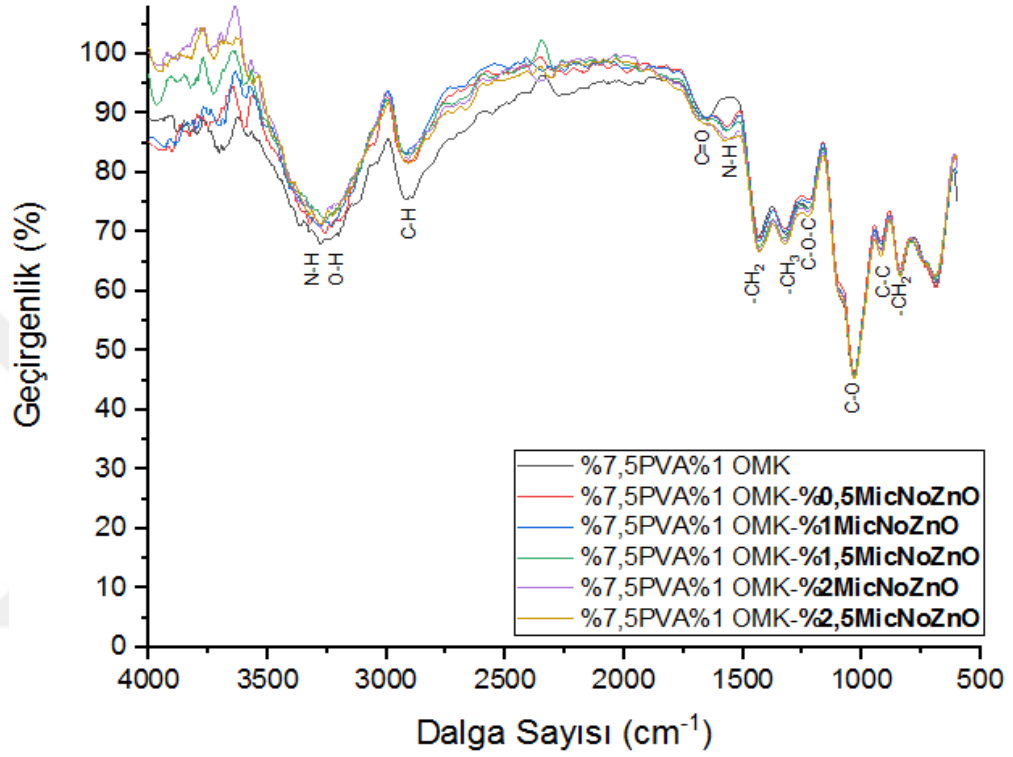
Katkısız hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin FTIR spektrumu Şekil 4.3.'te verilmiştir. FTIR spektrumunda görüldüğü gibi  $3267\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki güçlü bant, hidrojen bağları ile birlikte N-H ve O-H gerilmelerine karşılık gelmektedir.  $2929\text{ cm}^{-1}$  ve  $2885\text{ cm}^{-1}$  bantları sırasıyla C-H simetrik ve asimetrik gerilmelerine bağlanabilir.  $1649\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O amit I kalıntı N-asetil gruplarının varlığını temsil etmektedir. Bu bant, polisakkaritlerin tipik karakteristikleri olarak diğer polisakkarit spektrumlarında da bulunmaktadır [193]. Primer amin N-H bükülmesine ait olan  $1552\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik açıkça görülmektedir [194].  $\text{-CH}_2$  bükülmesi ve  $\text{-CH}_3$  simetrik gerilmesi sırasıyla  $1421\text{ cm}^{-1}$  ve  $1332\text{ cm}^{-1}$  bantları ile açıkça görülmektedir.  $1230\text{ cm}^{-1}$  bandı C-O-C asimetrik gerilmesi ile bağdaştırılır.  $1097\text{ cm}^{-1}$  ve  $1033\text{ cm}^{-1}$  bantlarındaki pikler C-O gerilmesine ait olduğu görülmektedir [195].  $918\text{ cm}^{-1}$  C-C simetrik gerilmesine ve  $842\text{ cm}^{-1}$   $\text{-CH}_2$  bükülmesine bağlanabilir [196].



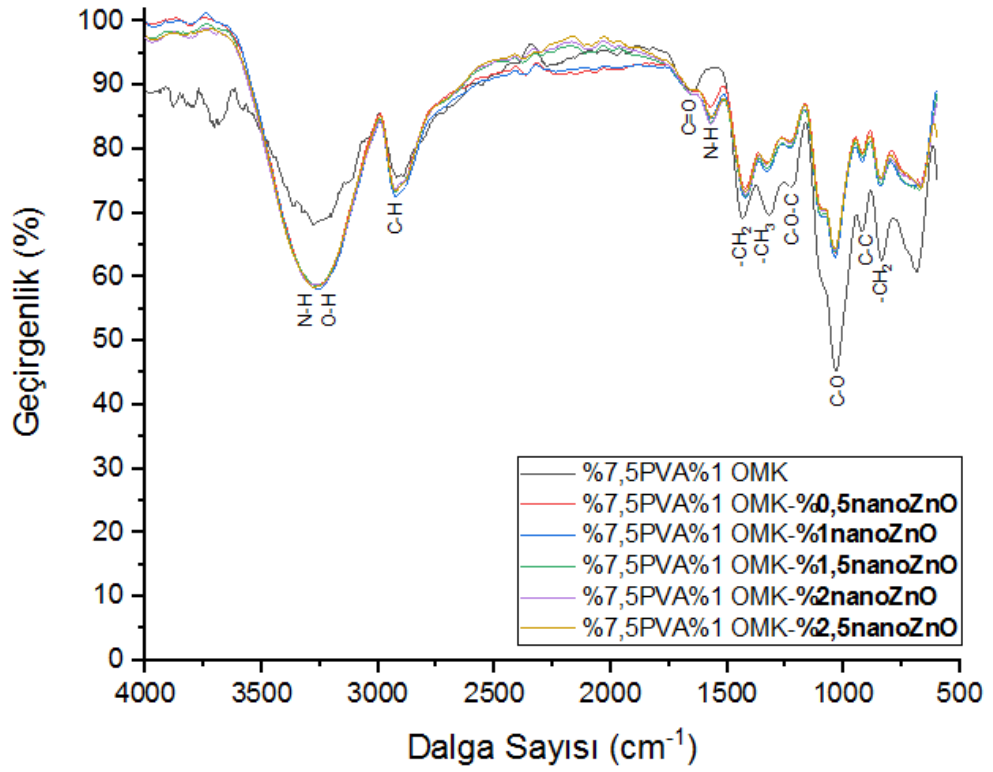
Şekil 4.3. Katkısız hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin FTIR spektrumu

6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.4'te verilmiştir. Filmlere ZnO eklenmesi ile karakteristik bantlar

daha düşük dalga sayılarına kaymış ve şiddeti artmıştır. Bunun sebebi PVA'nın –OH, kitosanın –OH ve –NH ile ZnO arasında moleküler arası hidrojen bağlarının oluşmasıdır. 1552  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin şiddetinin ZnO miktarı ile artmasının sebebi kitosanın –NH ile ZnO arasındaki moleküler arası hidrojen bağlarının artmasından kaynaklanır [197].



(a)



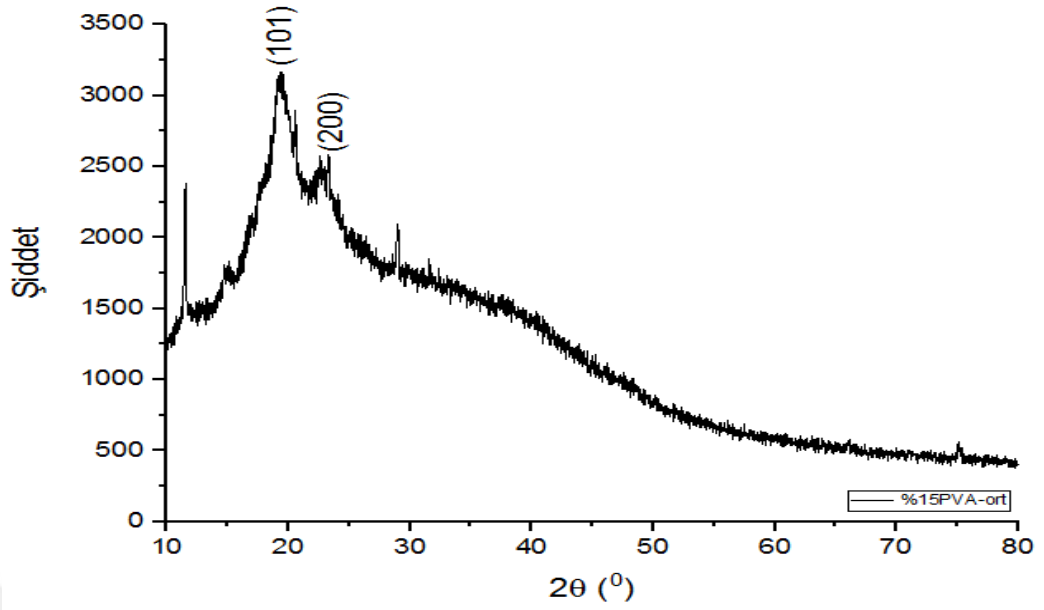
(b)

**Şekil 4.4.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin FTIR spektrumları

#### 4.3.2. XRD analizi

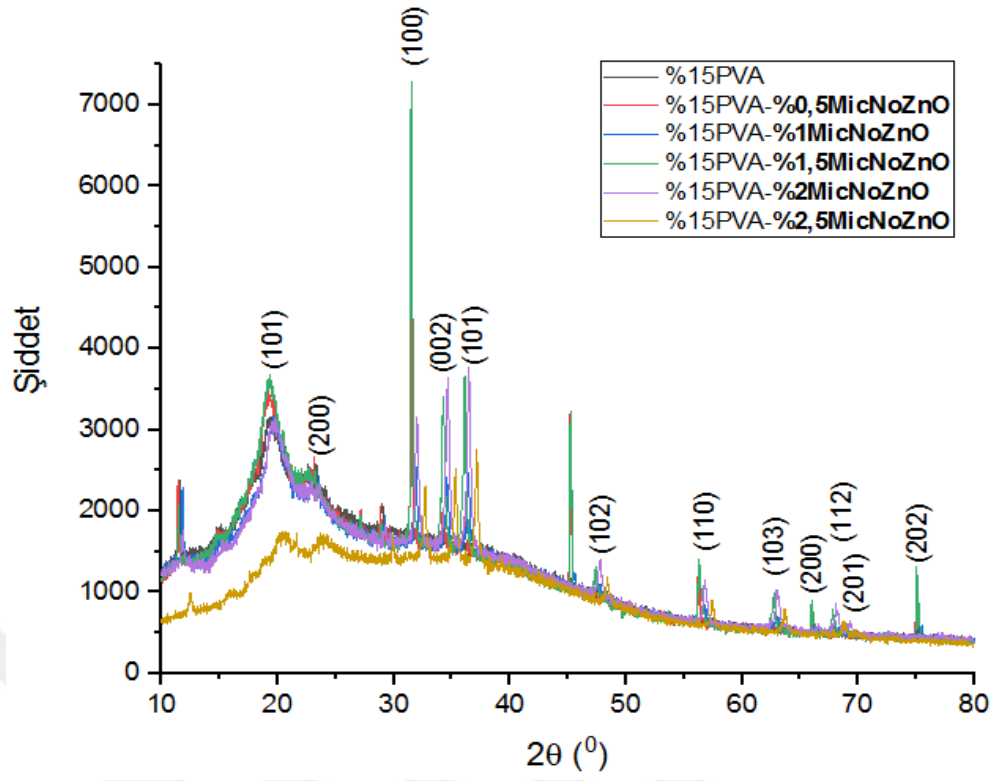
##### 4.3.2.1. % 15 (m/v) PVA esaslı kompozit filmlerin XRD analizi

Katkısız % 15 (m/v) PVA filmin XRD grafiği Şekil 4.5.'te verilmiştir. Katkısız PVA filmin kristal yapısı monoklinik olup,  $2\theta=19,92^\circ$  ve  $2\theta=22,74^\circ$  de karakteristik pikler elde edilir. Bu pikler sırasıyla (101) ve (200) düzlemlerine aittir [198].  $2\theta=11,5^\circ$  ve  $2\theta=29,4^\circ$  deki pikler, PVA'nın yarı kristal yapısından kaynaklanır [199].

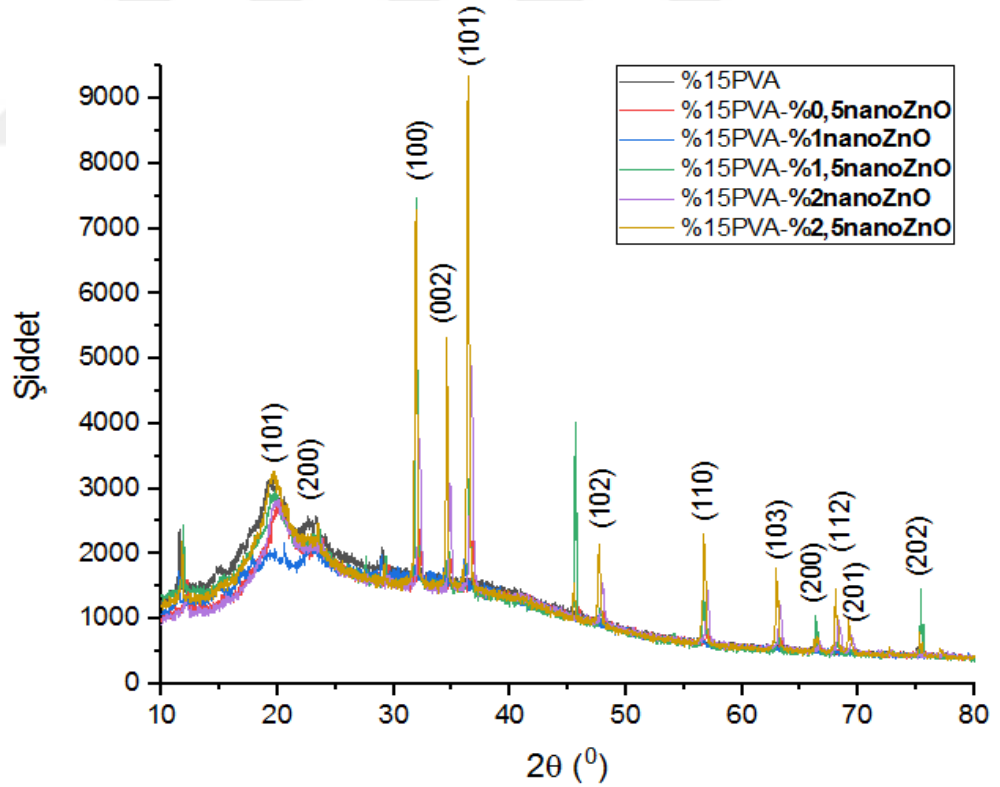


Şekil 4.5. Katkısız % 15 (m/v) PVA filmin XRD grafiği

6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.6.'da verilmiştir. PVA/ZnO kompozit filmlerin XRD spektrumunda PVA'ya ait karakteristik pikler  $2\theta=19,92^\circ$  ve  $2\theta=22,74^\circ$ 'de görülmüş olup sırasıyla (101) ve (200) düzlemlerine aittir. Ayrıca hekzagonal ZnO'ya ait keskin karakteristik pikler  $2\theta=32,04^\circ$ -  $34,71^\circ$ -  $36,54^\circ$ -  $47,85^\circ$ -  $56,94^\circ$ -  $63,20^\circ$ -  $68,32^\circ$ 'de görülmüştür. Bu pikler sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine aittir (JCPDS no. 36-1451). Bu davranış, ZnO inorganik tozların orijinal yapısının, PVA matrisinde değişmeden kaldığını gösterir [200].



(a)

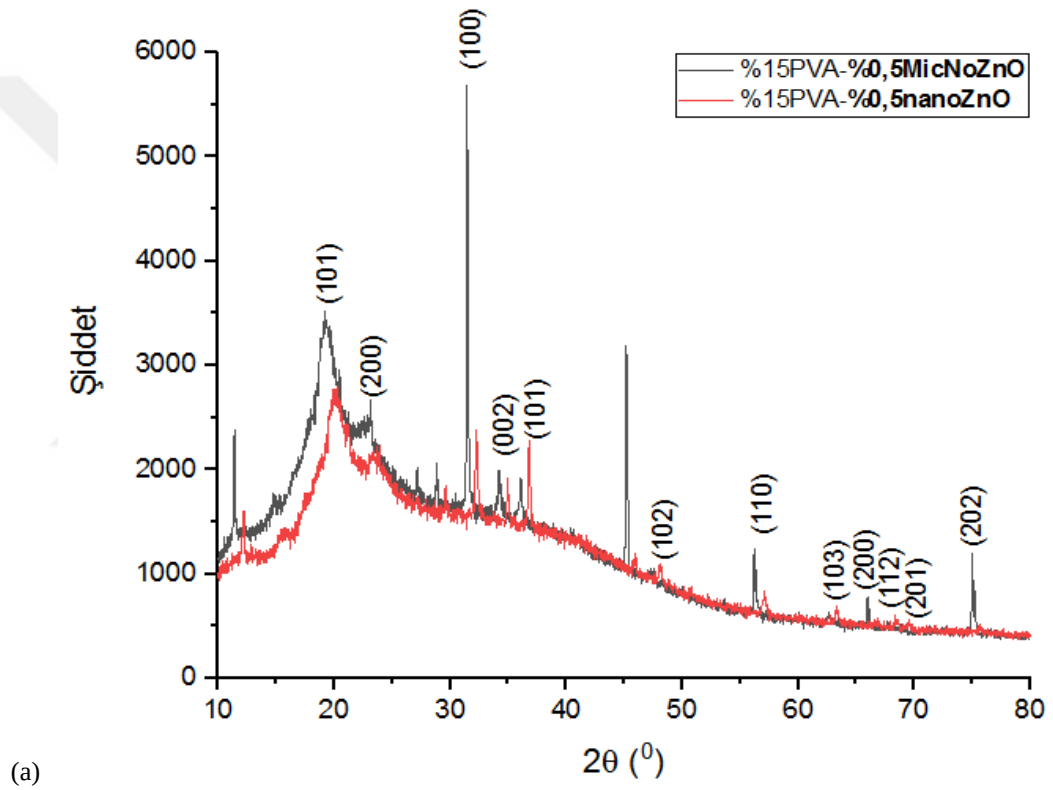


(b)

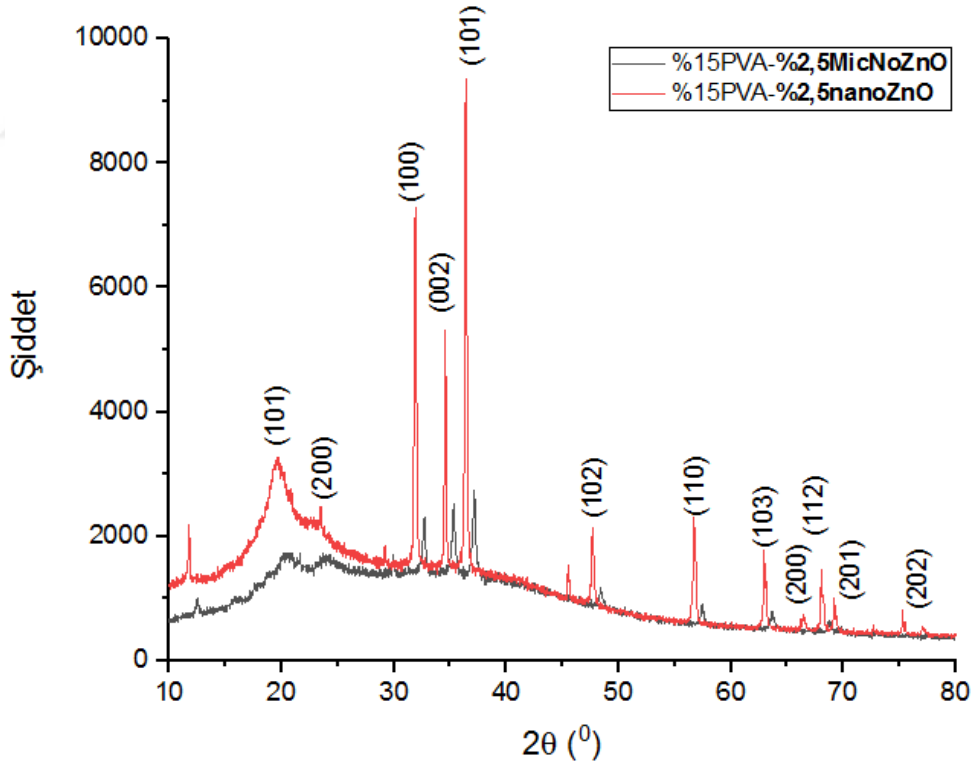
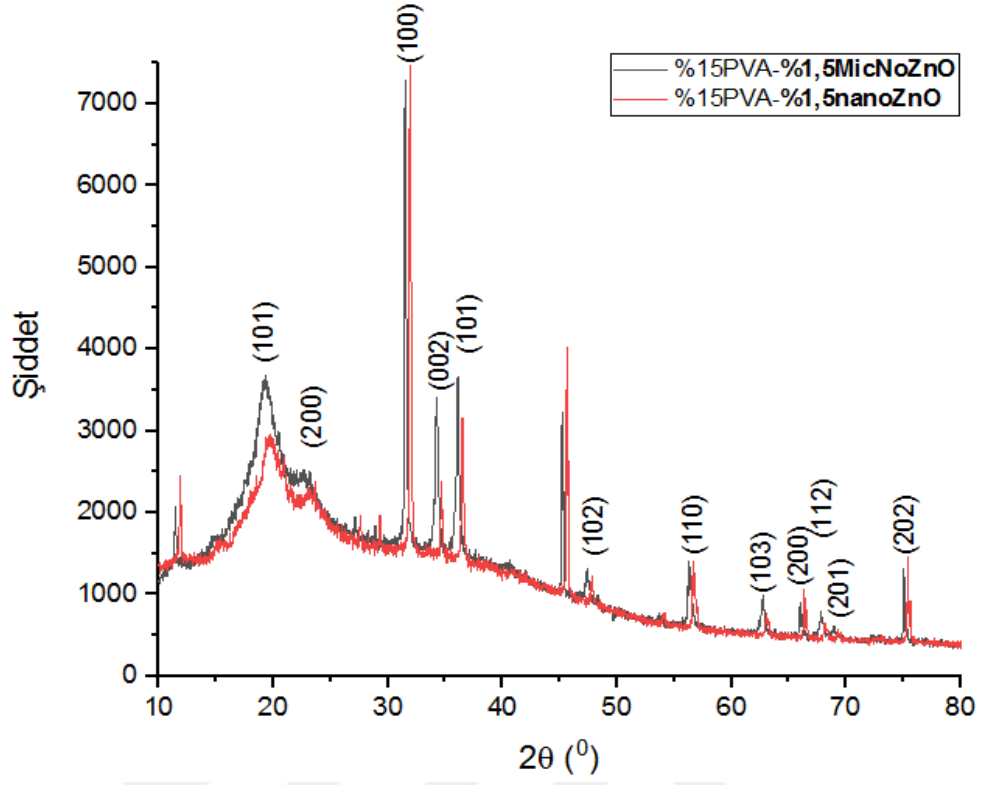
**Şekil 4.6.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo® ve (b) katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin XRD grafikleri

(a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo® ve katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin XRD grafiklerinin karşılaştırması

Şekil 4.7.'de verilmiştir. PVA'nın yüksek oranda hidroksil grubu içermesi inorganik ZnO katkı maddelerinin aglomera olmasını engeller ve PVA matris içerisinde homojen dağılmasını sağlar [201]. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO spesifik yüzey alanı katkısız nano ZnO inorganik tozlarından daha fazla olduğundan kompozit filmlerin kristallüğünde artışa yol açar. MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde XRD pik şiddetlerinin katkısız nano ZnO katkılı filmlere göre % 0,5-1,5 (m/v) oranlarda daha yüksektir. Ancak % 2,5 (m/v) orandaki filmlerde homojenlik sorunundan dolayı XRD pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. MicNo<sup>®</sup> katkılı filmlerde (100) düzlemine ait pik şiddeti (101) düzlemine ait pik şiddetinden daha fazladır. Bu da filmlerde yönelmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



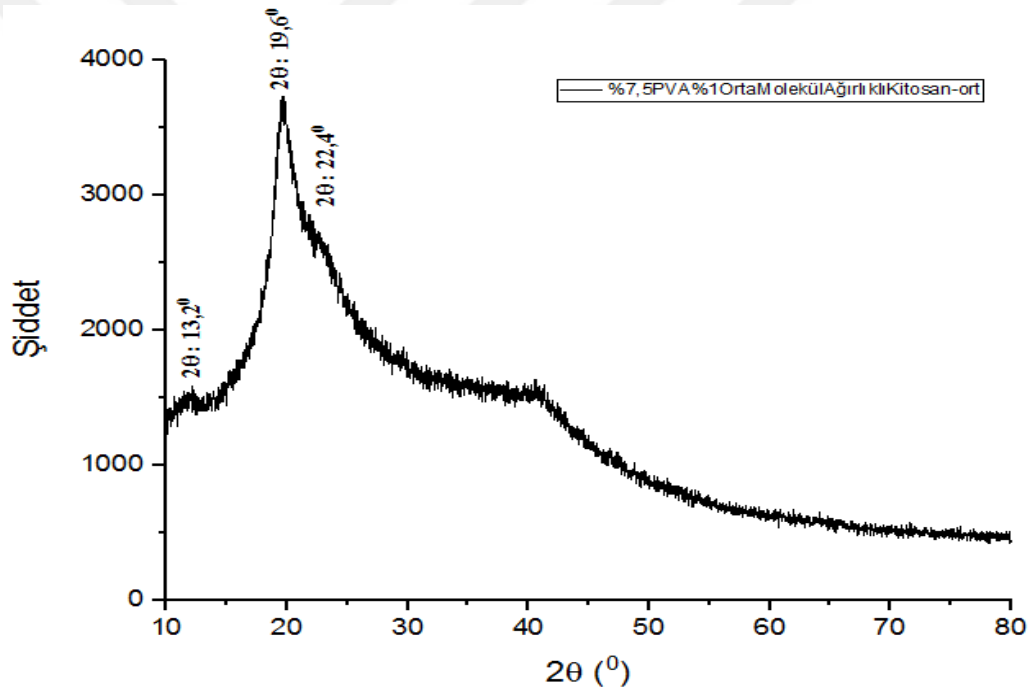




**Şekil 4.7.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) %2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin XRD grafiklerinin karşılaştırması

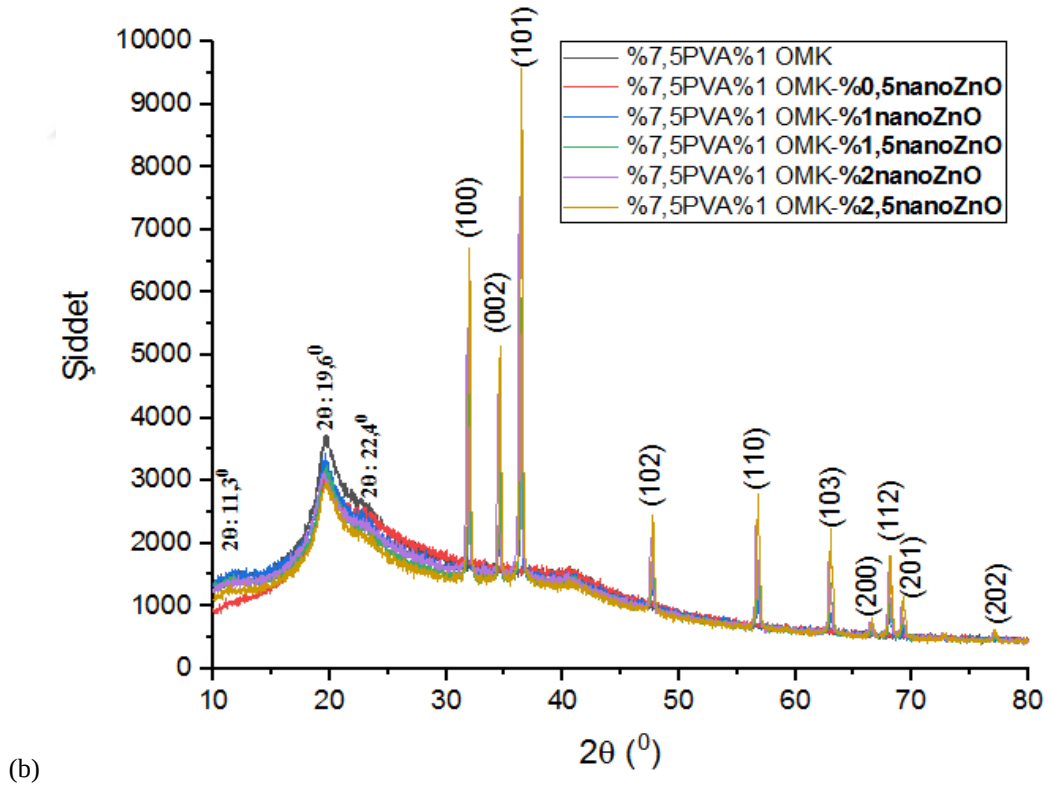
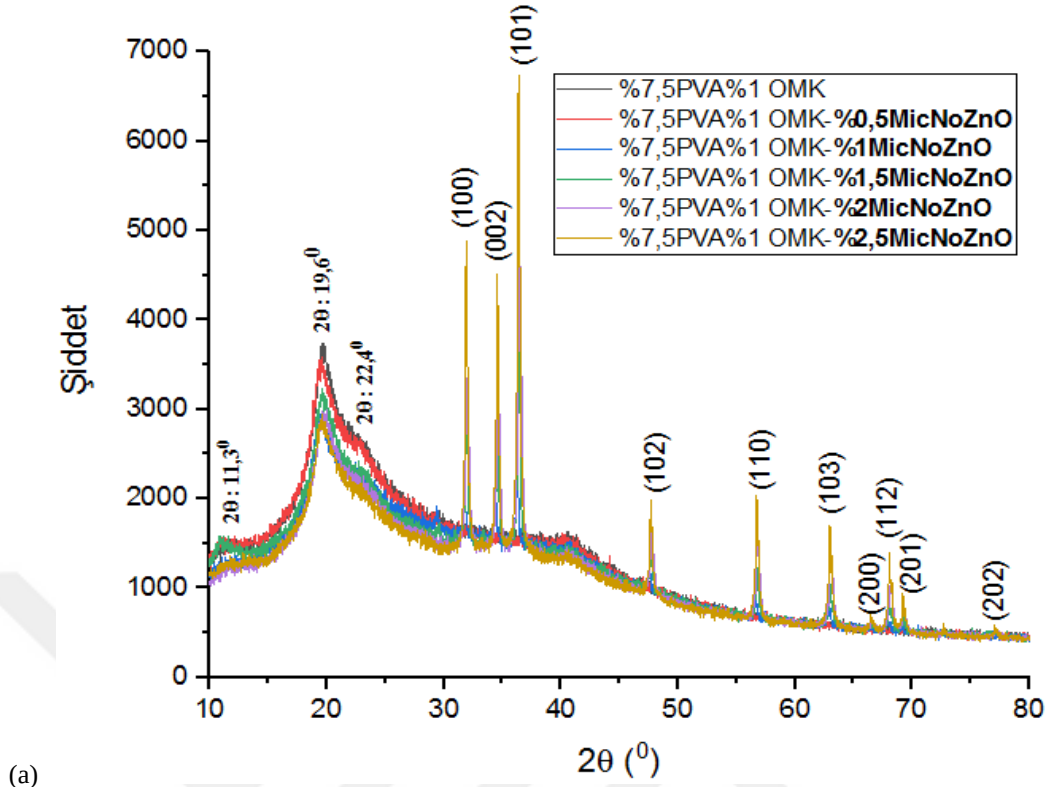
#### 4.3.2.2.% 7,5 (m/v) PVA / % 1 (m/v) orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı kompozit filmlerin XRD analizi

Katkısız hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD spektrumu Şekil 4.8.'de verilmiştir. PVA/kitosan filmlerinde 3 tane karakteristik pik oluşumu mevcuttur. Bunlar kristal fazı temsil eden  $2\theta=11,3^\circ$ 'deki pik ve amorf fazı temsil eden  $2\theta=19,4^\circ$  ve  $2\theta=22,8^\circ$  pikleridir [202]. Elde ettiğimiz numunelerde kristal fazı temsil eden pik elde edilmezken, amorf fazı temsil eden pikler elde edilmiştir. Bu durum kitosanın asetik asit içerisinde çözündükten sonra döküm işlemi süresince geçen sürenin kitosanın kristalizasyonu için gereken süreden kısa olduğunu gösterir. Aynı zamanda  $2\theta=13,2^\circ$ 'deki pik kitosanın kristal bölgelerinin katkısı ile meydana gelmiş olabilir [203].



Şekil 4.8. Katkısız hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD spektrumu

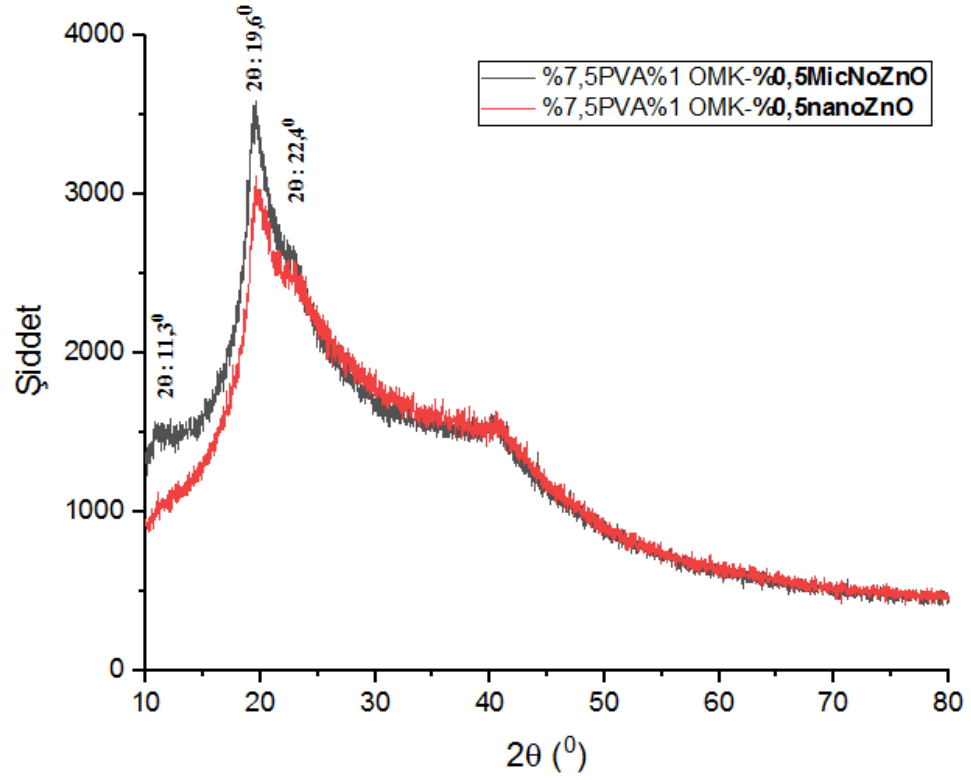
6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.9.'da verilmiştir. PVA/kitosan filmlerine ait karakteristik piklerin yanı sıra hekzagonal ZnO'ya ait keskin karakteristik pikler  $2\theta=32,04^\circ$ -  $34,71^\circ$ -  $36,54^\circ$ -  $47,85^\circ$ -  $56,94^\circ$ -  $63,20^\circ$ -  $68,32^\circ$ 'de görülmüştür. Bu pikler sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine aittir. Bu davranış, ZnO inorganik tozların orijinal yapısının, PVA/kitosan matrisinde değişmeden kaldığını gösterir [203].



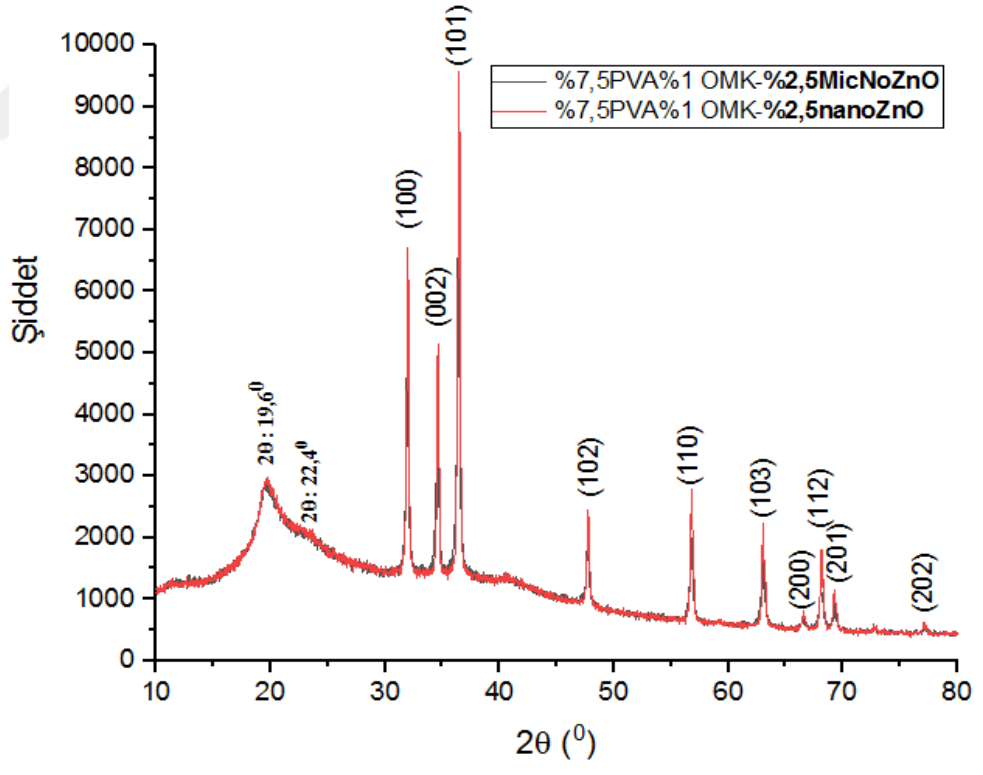
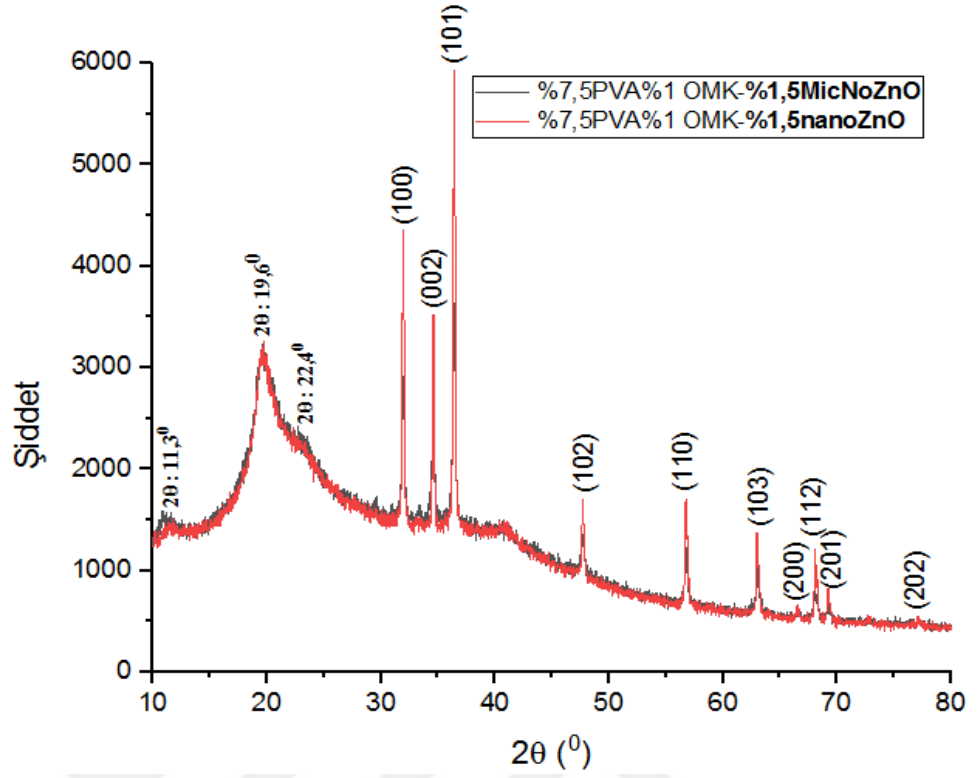
**Şekil 4.9.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD spektrumları

(a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin

XRD grafiklerinin karşılaştırması Şekil 4.10.'da verilmiştir. PVA'nın yüksek oranda hidroksil grubu içermesi inorganik ZnO katkı maddelerinin aglomera olmasını engeller ve PVA/kitosan matris içerisinde homojen dağılmasını sağlar [201]. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO spesifik yüzey alanı katkısız nano ZnO inorganik tozlarından daha fazla olduğundan kompozit filmlerin kristalliliğinde artışa yol açar. MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde XRD pik şiddetlerinin katkısız nano ZnO katkılı filmlere göre daha yüksek olması beklenir. Ancak homojenlik sorunundan dolayı XRD pik şiddetleri düşük bulunmuştur.



(a)

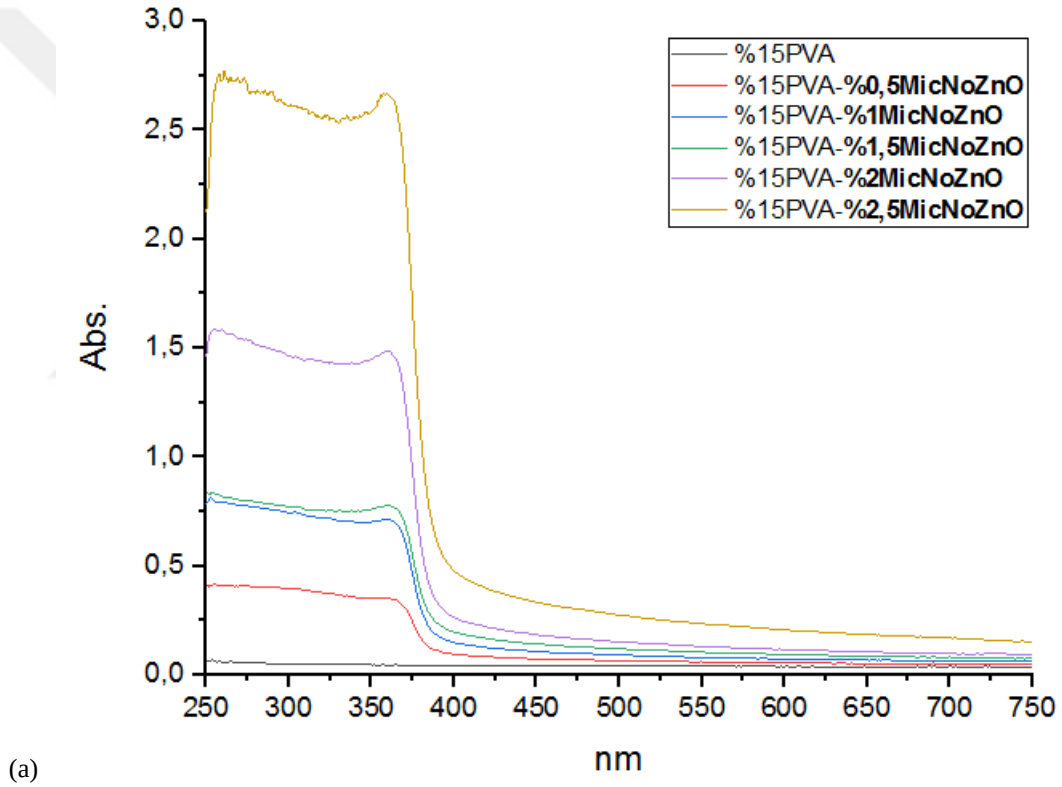


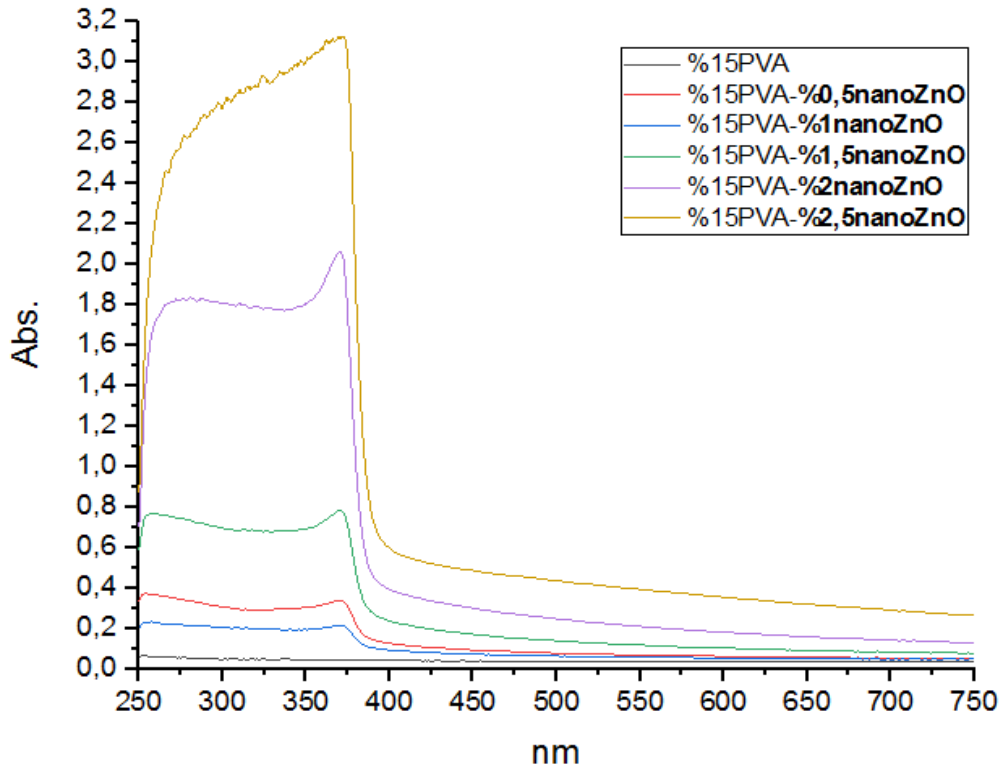
**Şekil 4.10.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD grafiklerinin karşılaştırması

### 4.3.3. UV-Vis. analizi

#### 4.3.3.1. % 15 (m/v) PVA esaslı kompozit filmlerin UV-Vis. analizi

6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları Şekil 4.11.'de verilmiştir. UVA bölgesinde (315-400 nm) ZnO miktarı arttıkça absorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir. 355-375 nm arasındaki (MicNo<sup>®</sup> ZnO (360 nm), nano ZnO (370 nm)) UV absorpsiyon yoğunluğundaki artış nanokompozit filmlerde kromofor grupların varlığını gösterir [200]. Ayrıca ZnO miktarı arttıkça absorpsiyon bantları yüksek dalga boylarına kaymıştır. Bunun sebebi PVA ana zincirindeki -OH grupları ile Zn iyonları arasında oluşan hidrojen bağlarıdır [204].

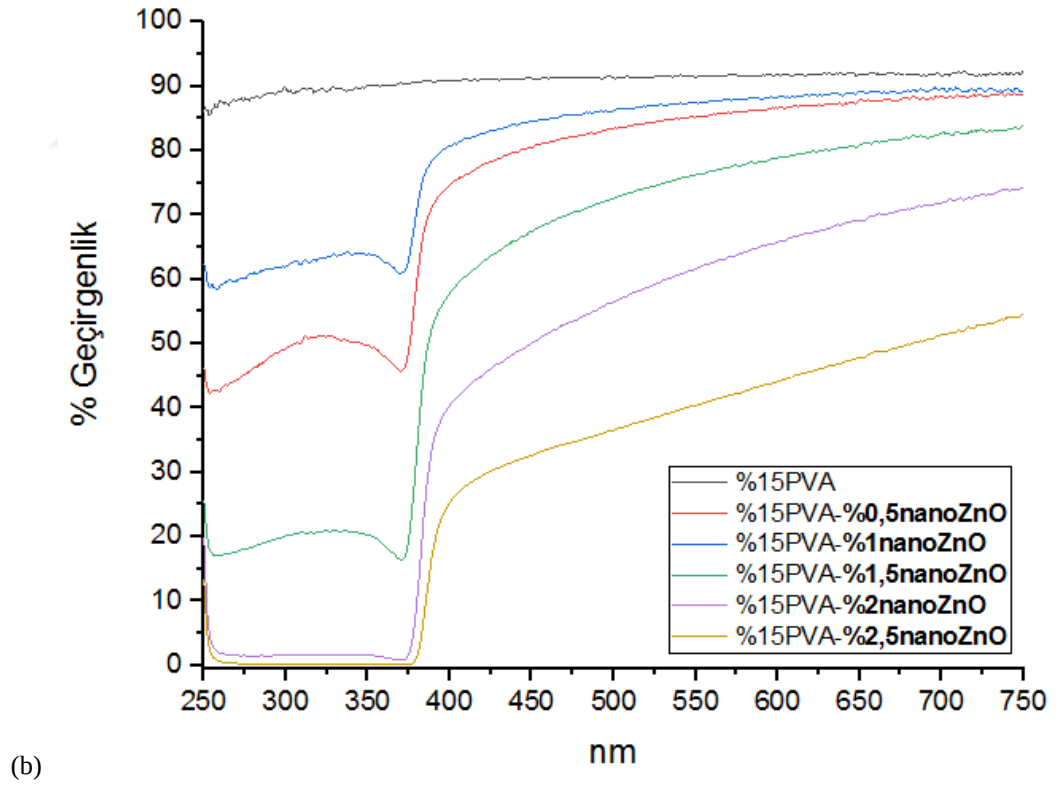
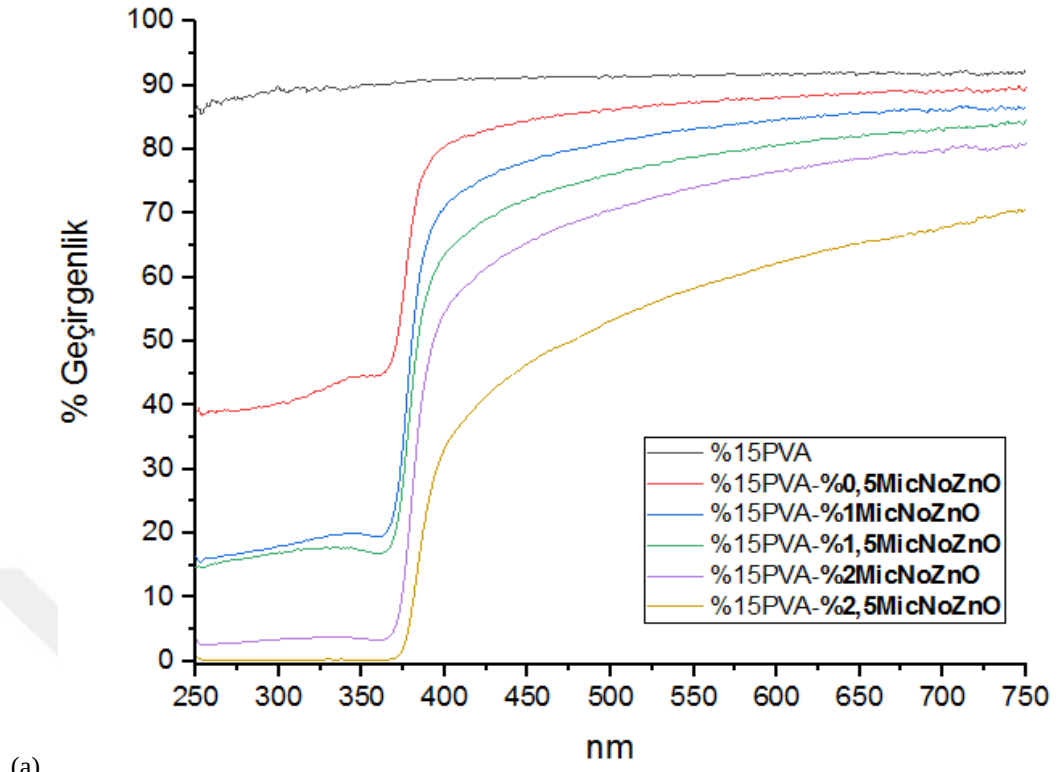




(b)

**Şekil 4.11.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları

6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumları Şekil 4.12.'de sunulmuştur. Görünür bölgedeki geçirgenliğin ZnO miktarının artmasıyla azalmasının sebebi ZnO'nun homojen dağılmayıp aglomera oluşturmasıdır [204].

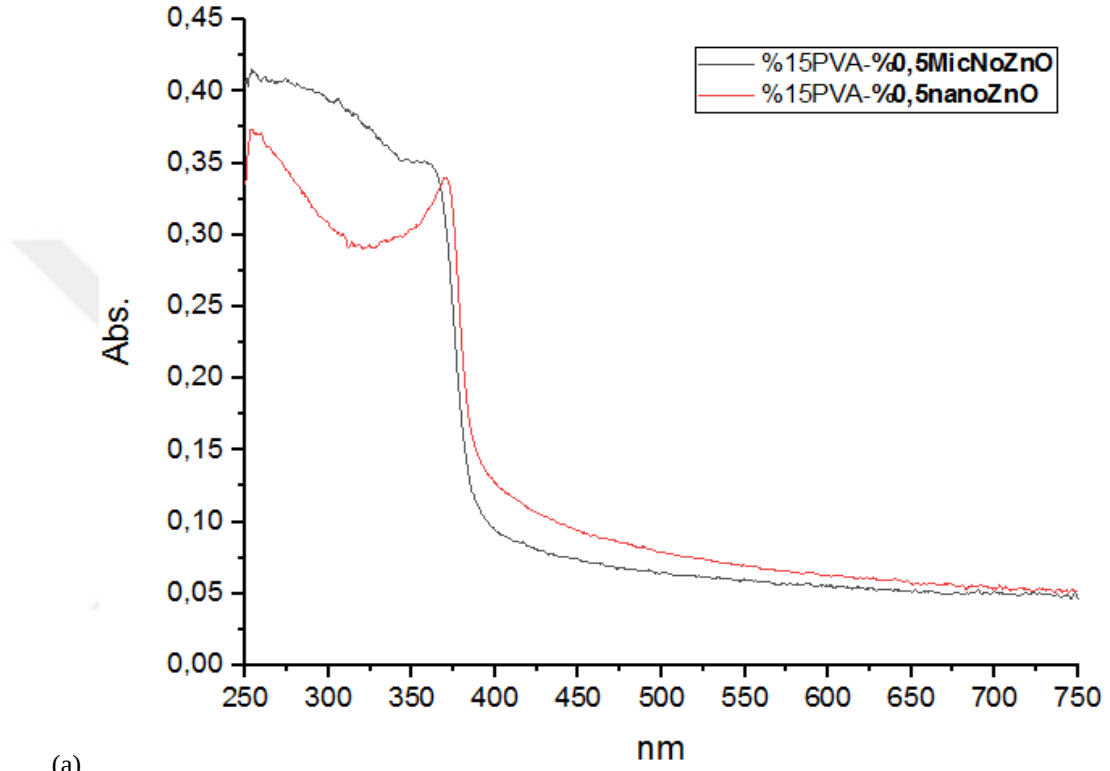


**Şekil 4.12.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumları

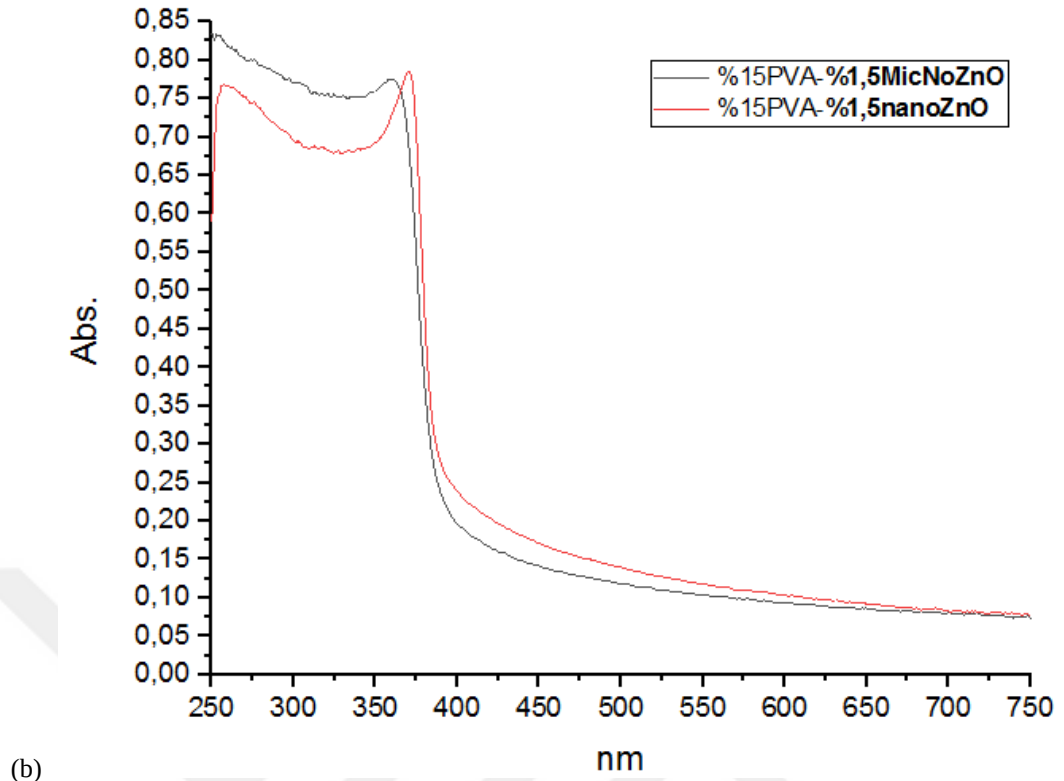
(a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis.



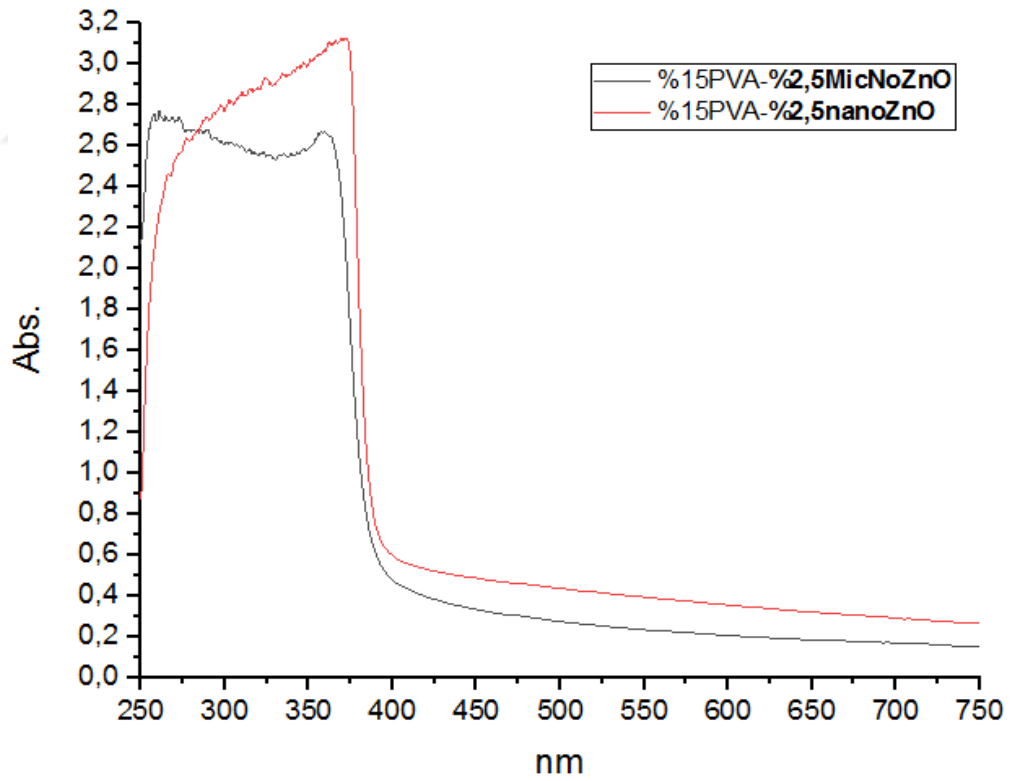
absorpsiyonspektrumlarının karşılaştırması Şekil 4.13.'te verilmiştir. UVA (315-400 nm) ve UVB (280-315 nm) bölgelerinde, MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılıdırma katkısız nano ZnO katkılıdırma göre MicNo<sup>®</sup> ZnO'nun yüzey alanın daha yüksek olmasından dolayı daha yüksek absorpsiyon beklenmektedir. XRD analizlerinde görüldüğü gibi filmlerdeki homojenlik sorunundan dolayı % 2,5 (m/v) katkı miktarında daha az absorpsiyon miktarı bulunmuştur.



(a)



(b)

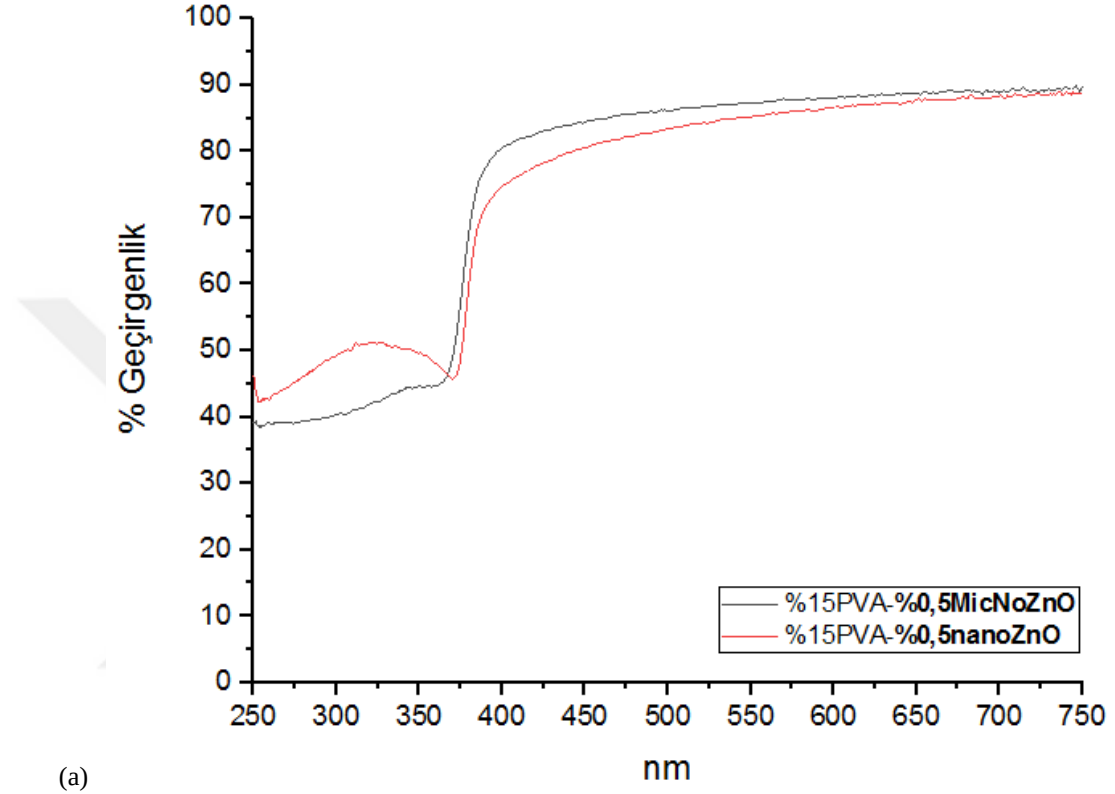


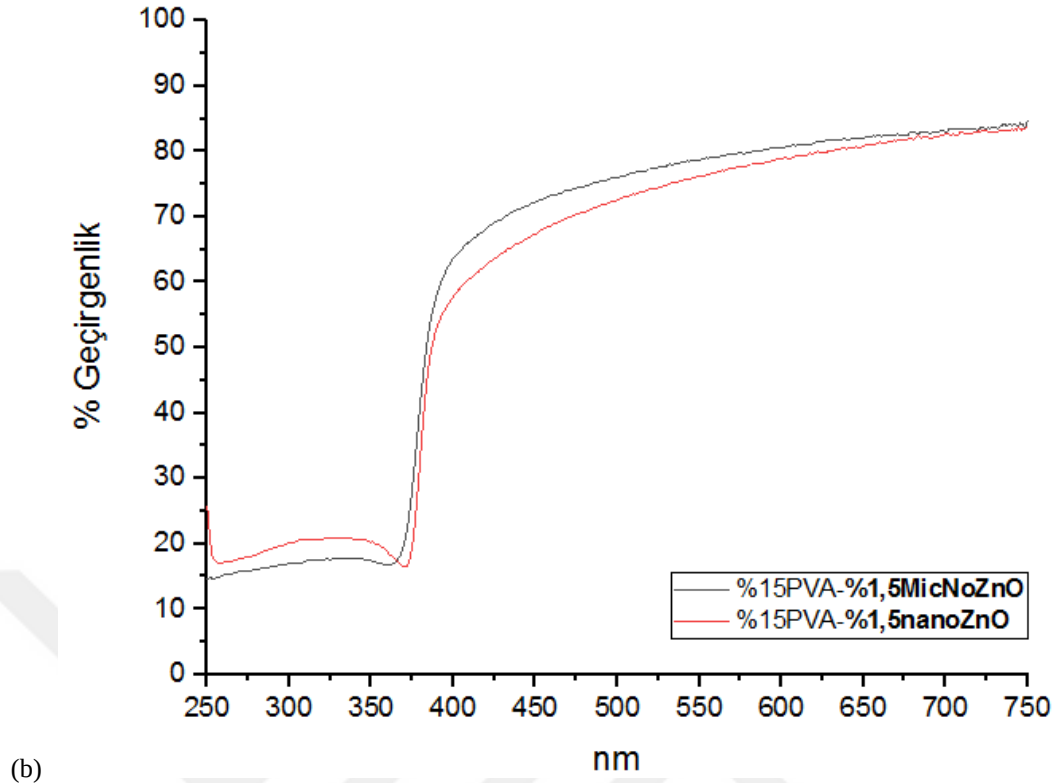
(c)

**Şekil 4.13.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırması

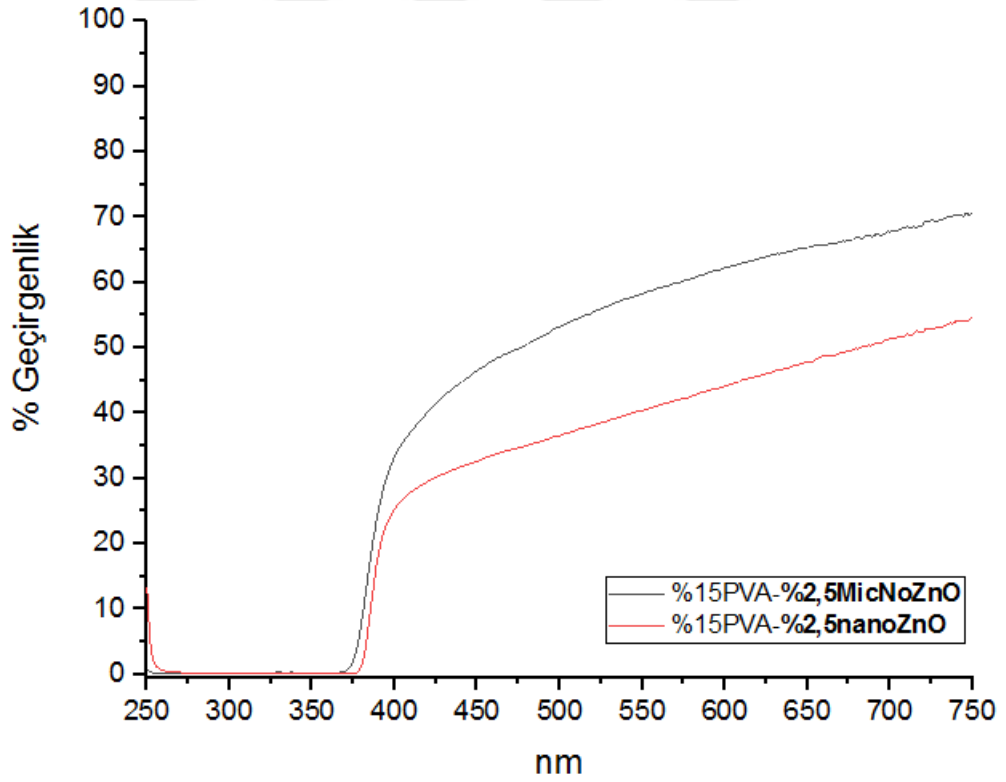
(a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. geçirgenlik

spektrumlarının karşılaştırması Şekil 4.14.'te verilmiştir. Görünür bölgedeki (400-750 nm) geçirgenlik değerleri katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde daha yüksektir, bu da görünür bölgede filmin transparanlığının daha yüksek olduğunu vurgular. Katkısız nano ZnO katkılı filmlerde transparanlığın düşük olmasının sebebi aglomeranın fazla olmasından dolayıdır.





(b)

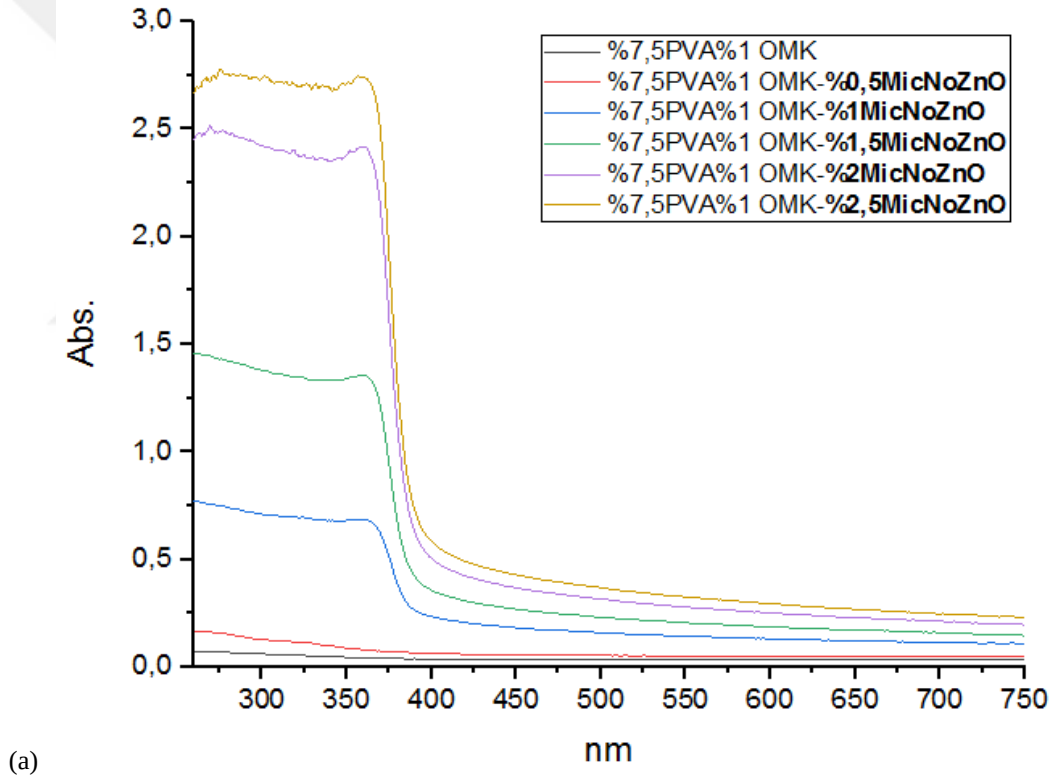


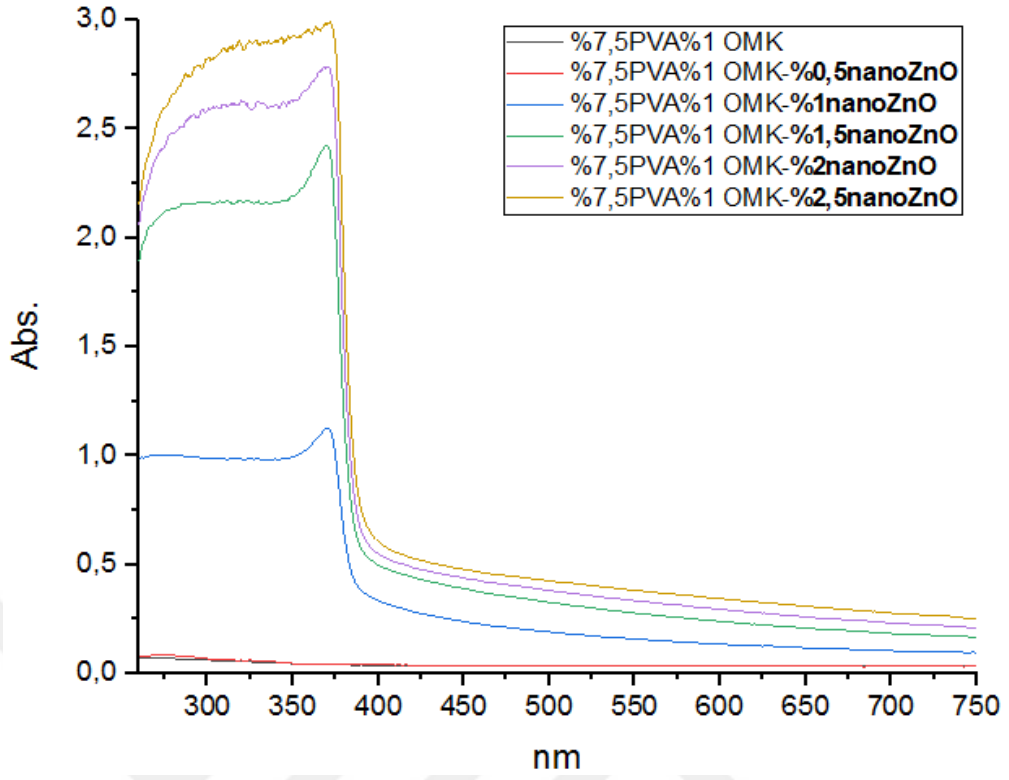
(c)

**Şekil 4.14.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırması

#### 4.3.3.2.% 7,5 (m/v) PVA / %1 (m/v) orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı kompozit filmlerin UV-Vis. analizi

6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları Şekil 4.15.'te verilmiştir. UVA bölgesinde (315-400 nm) ZnO miktarı arttıkça absorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir. 355-375 nm arasındaki (MicNo<sup>®</sup> ZnO (360 nm), nano ZnO (370 nm) ) UV absorpsiyon yoğunluğundaki artış nanokompozit filmlerde kromofor grupların varlığını gösterir [200]. Ayrıca ZnO miktarı arttıkça absorpsiyon bantları yüksek dalga boylarına kaymıştır. Bunun sebebi PVA ana zincirindeki -OH grupları, Kitosanın -OH ve -NH ile Zn iyonları arasında oluşan hidrojen bağlarıdır [204].

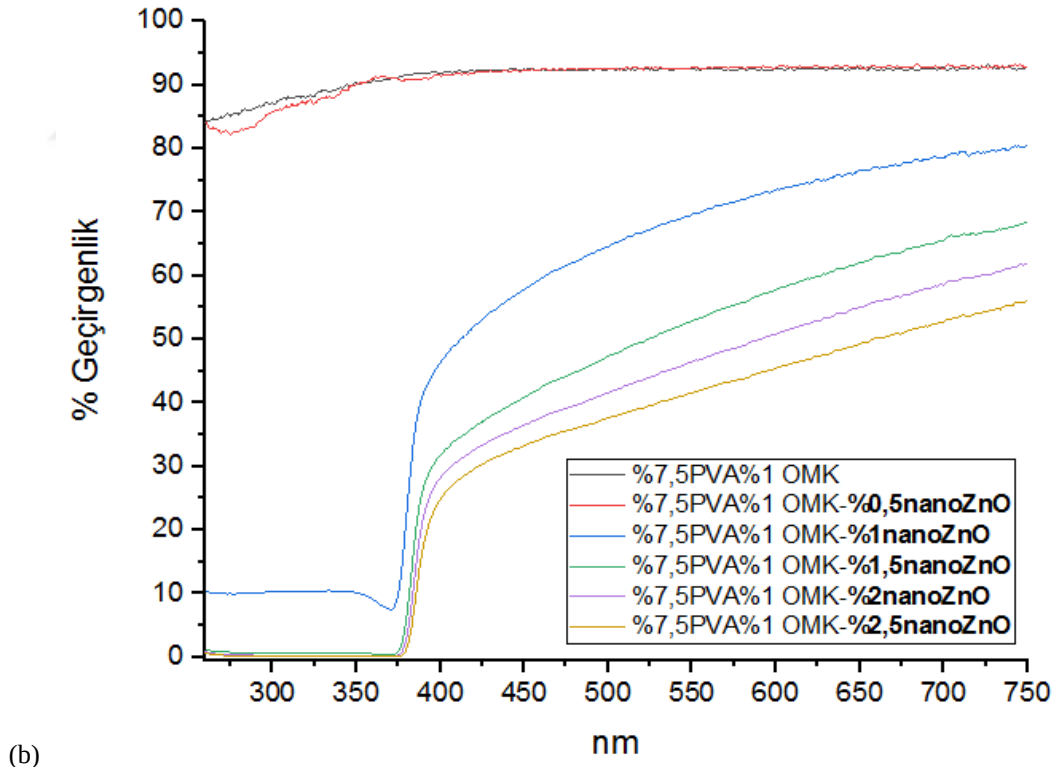
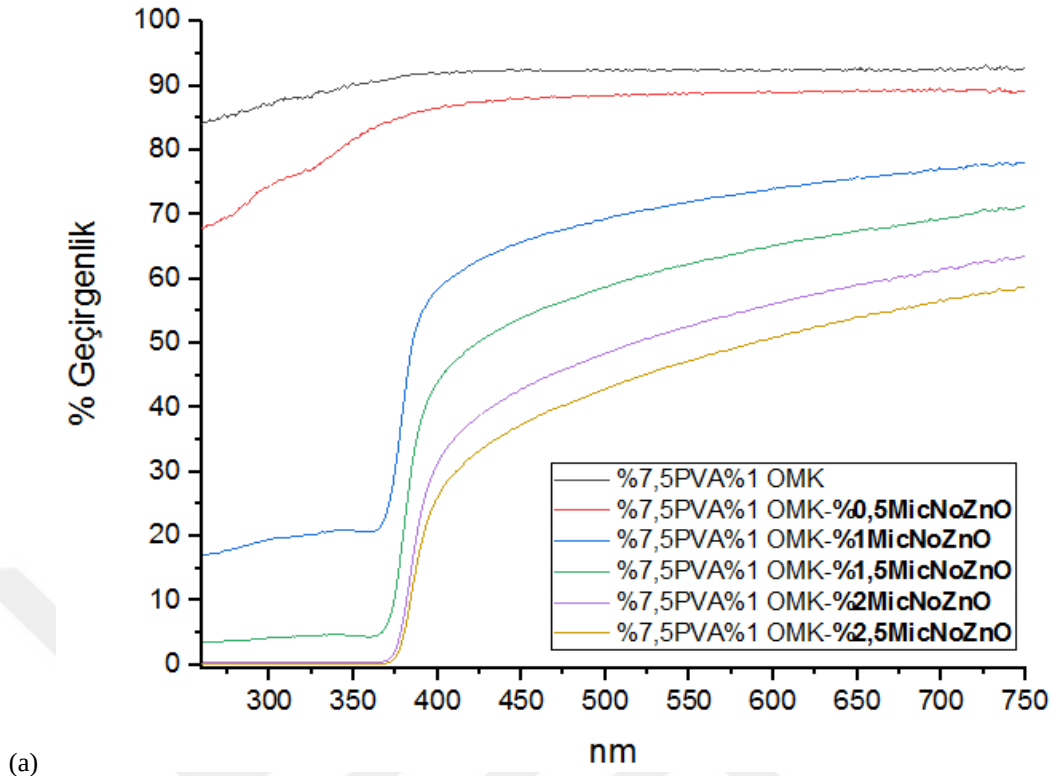




(b)

**Şekil 4.15.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları

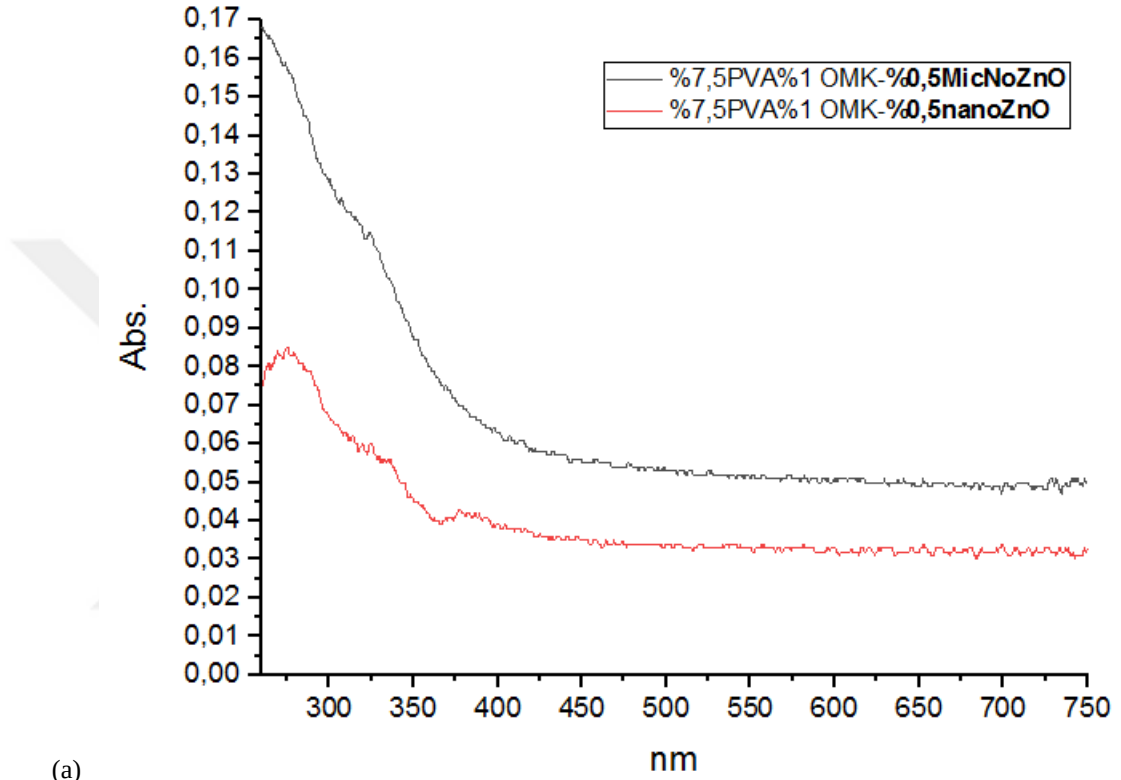
6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumları Şekil 4.16.'da verilmiştir. Görünür bölgedeki geçirgenliğin ZnO miktarının artmasıyla azalmasının sebebi ZnO'nun homojen dağılmayıp aglomera oluşturmasıdır [204].



**Şekil 4.16.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız MicNo<sup>®</sup> ve (b) katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumları

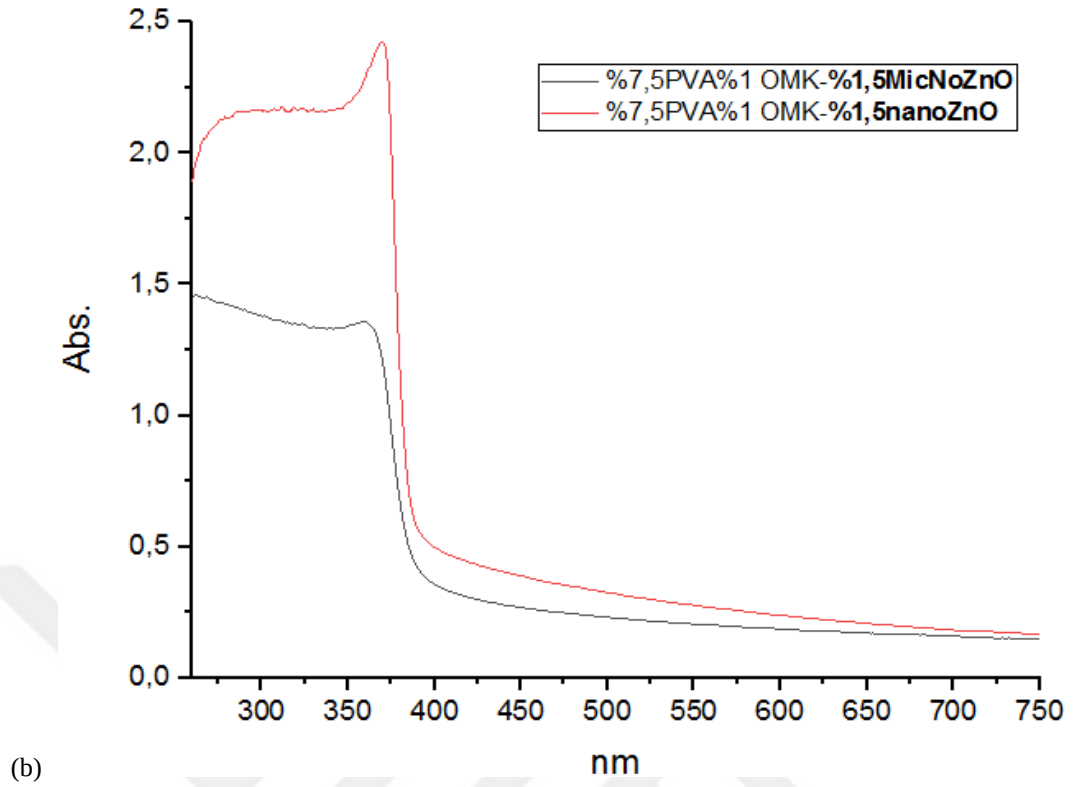
(a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin

UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırması Şekil 4.17.'de verilmiştir. UVA (315-400 nm) ve UVB (280-315 nm) bölgelerinde, MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılandırma katkısız nano ZnO katkılandırmaya göre MicNo<sup>®</sup> ZnO'nun yüzey alanının daha yüksek olmasından dolayı daha yüksek absorpsiyon beklenmektedir. Ancak XRD analizlerinde görüldüğü gibi filmlerdeki homojen olmama sorunundan dolayı MicNo<sup>®</sup> katkılı filmlerde daha az absorpsiyon miktarı bulunmuştur.

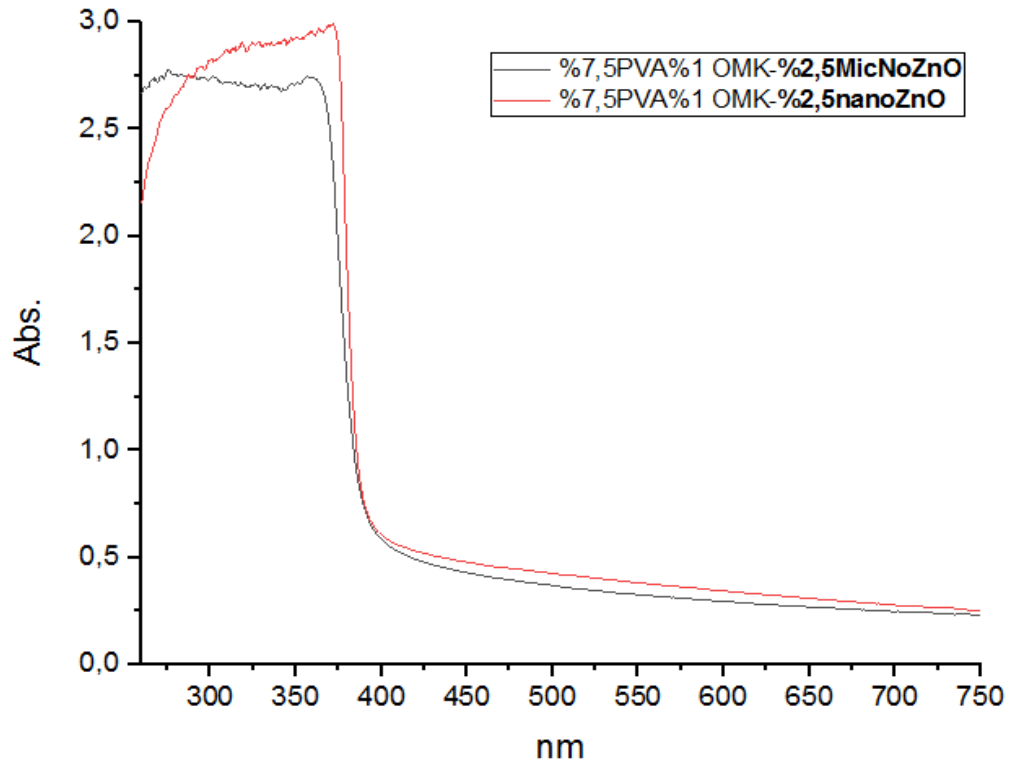


(a)





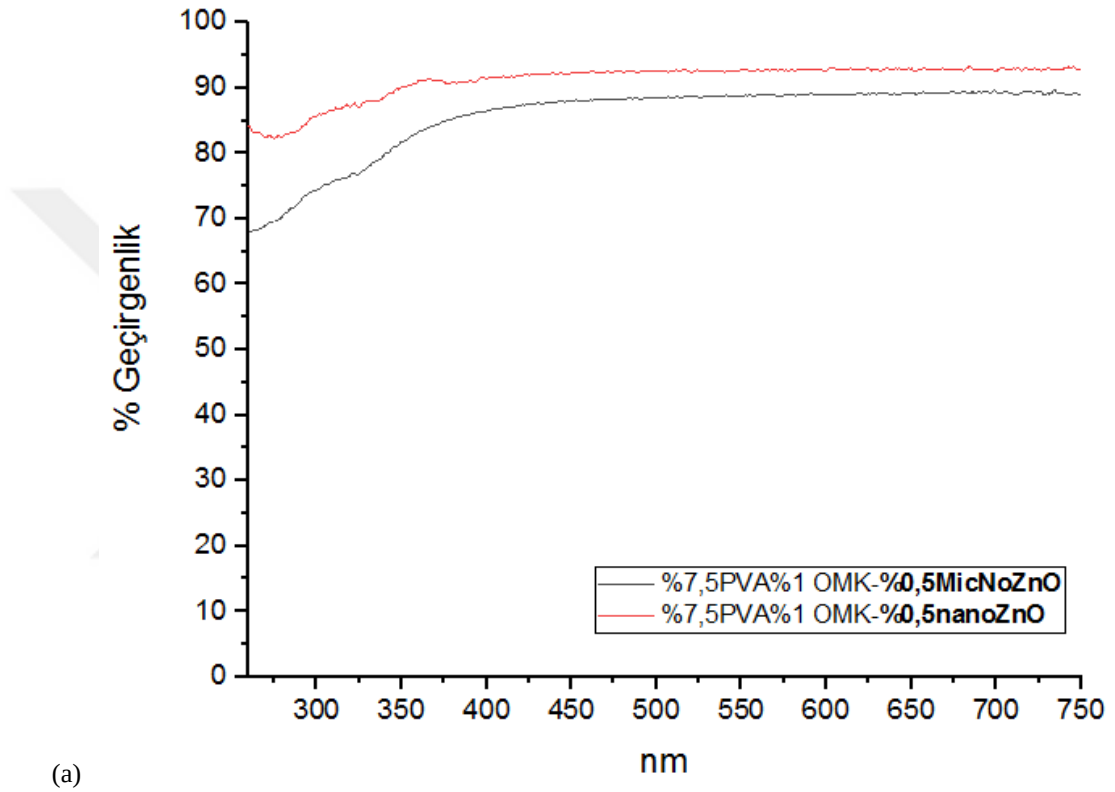
(b)

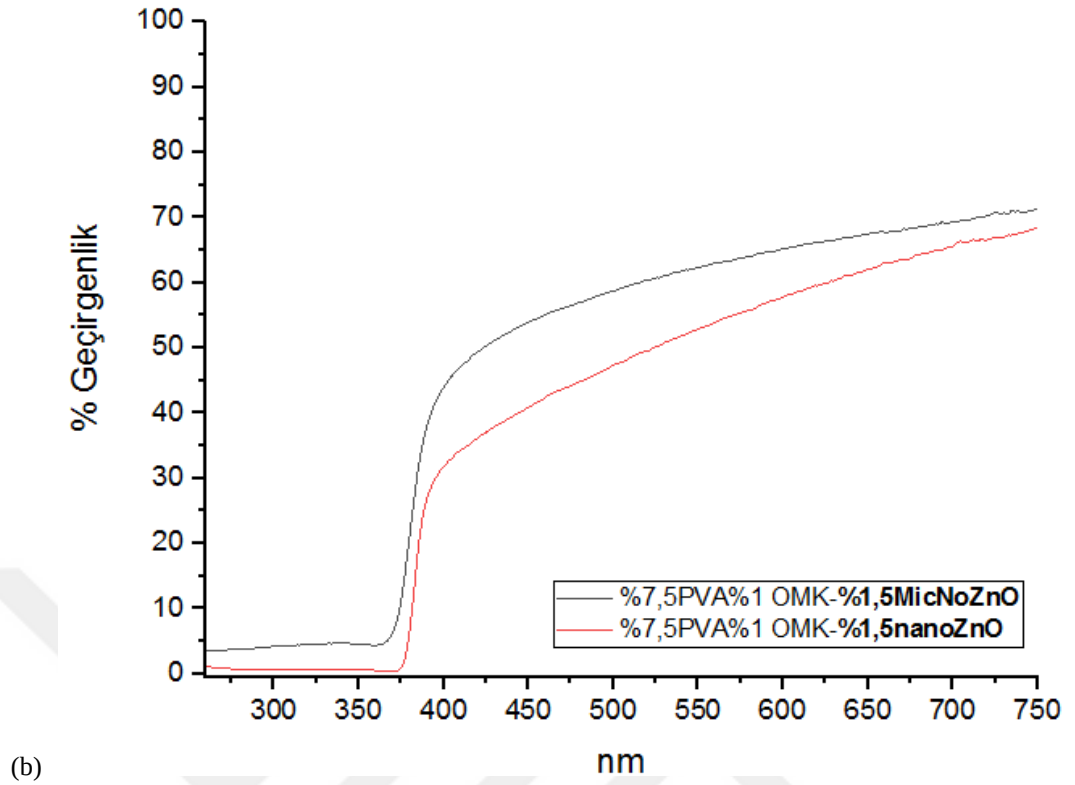


(c)

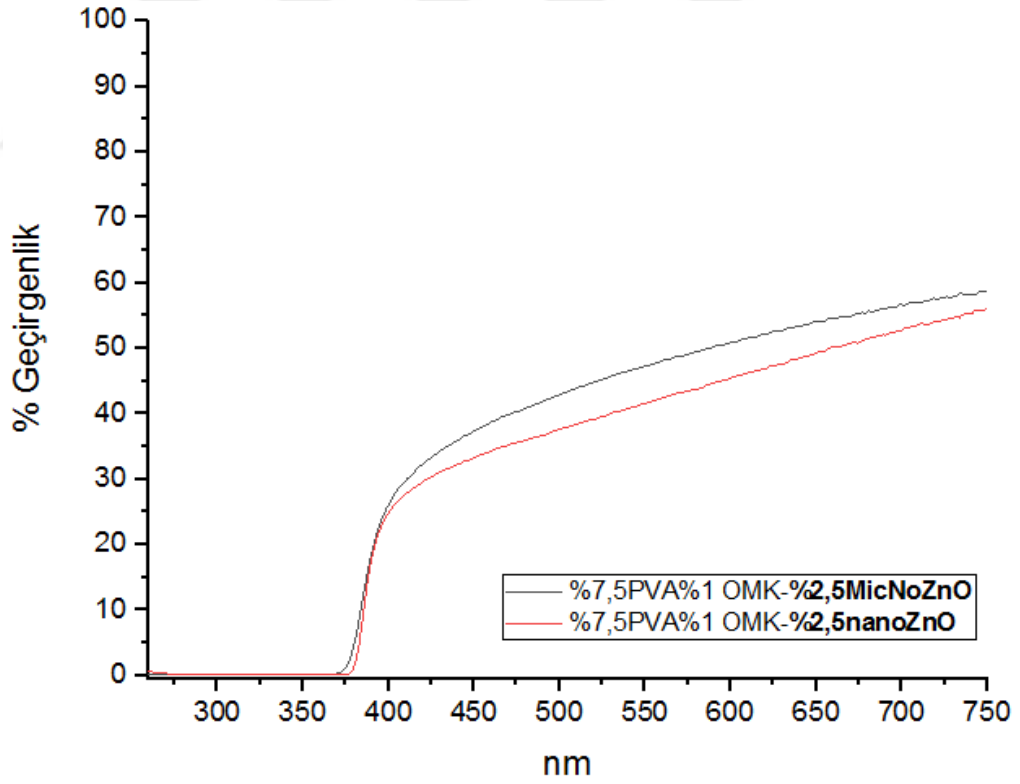
**Şekil 4.17.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekülağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırması

(a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırması Şekil 4.18.'te verilmiştir. Görünür bölgedeki (400-750 nm) geçirgenlik değerleri katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde daha yüksektir, bu da görünür bölgede filmin transparanlığının daha yüksek olduğunu vurgular. Katkısız nano ZnO katkılı filmlerde transparanlığın düşük olmasının sebebi aglomeranın fazla olmasından dolayıdır.





(b)



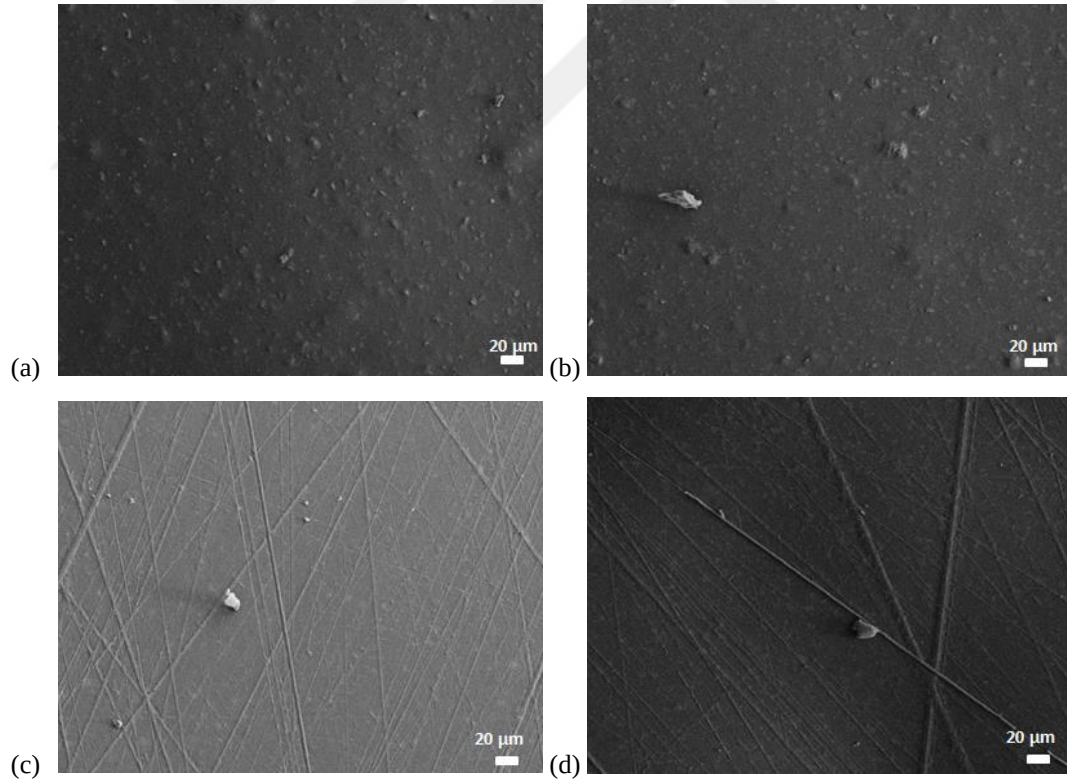
(c)

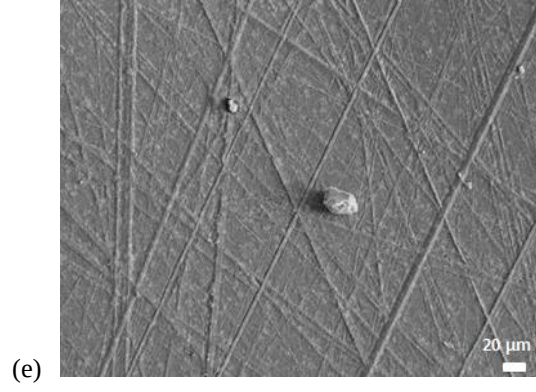
**Şekil 4.18.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız MicNo<sup>®</sup> ve katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırması

#### 4.3.4. SEM analizi

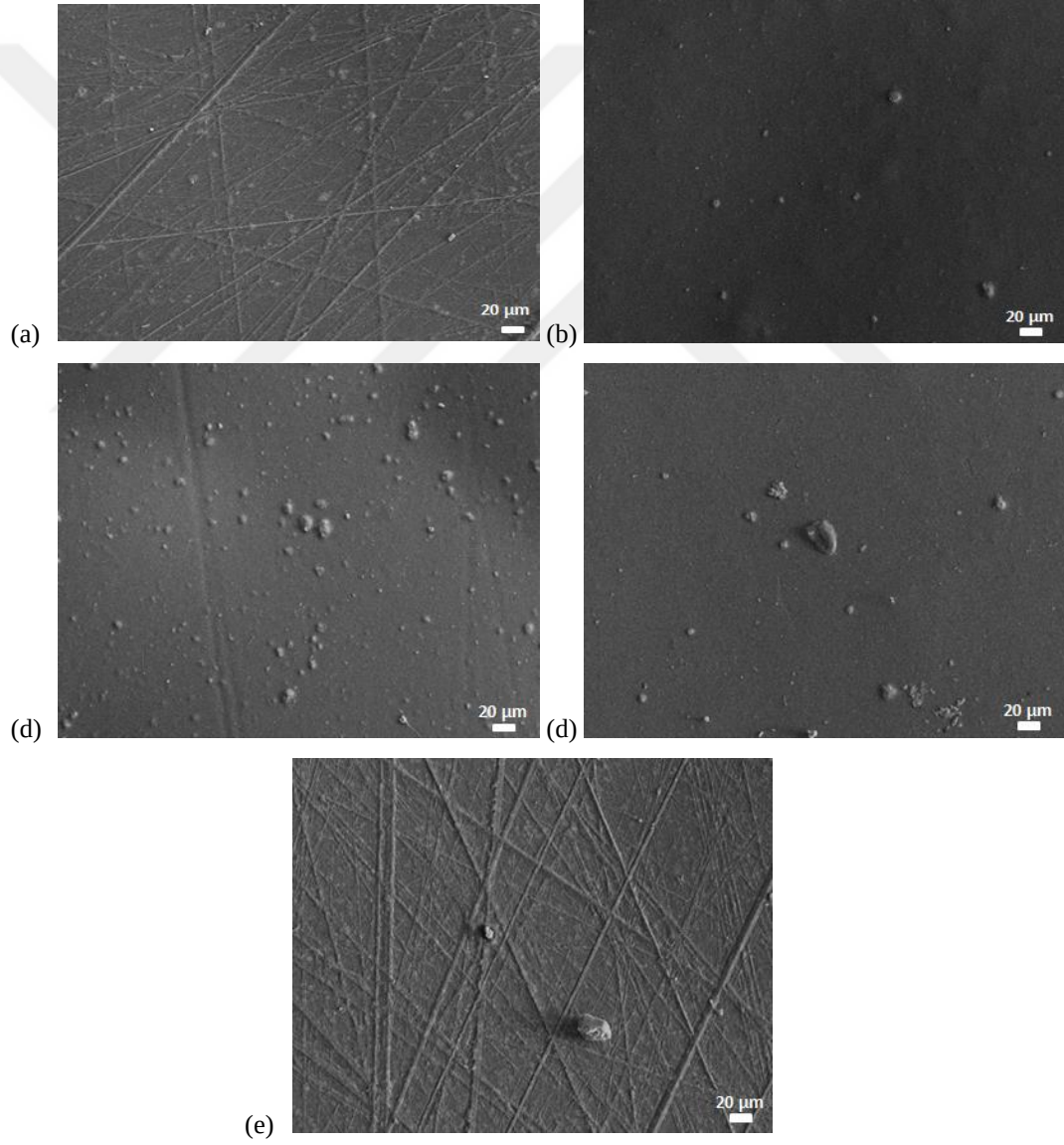
##### 4.3.4.1. % 15 (m/v) PVA esaslı kompozit filmlerin SEM analizi

Şekil 4.19.'da katkısız MicNo<sup>®</sup> katkılı %15 (m/v) PVA filmlerin katkı oranlarına göre SEM analizlerinin karşılaştırılması ve Şekil 4.20.'de katkısız nano katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin katkı oranlarına göre SEM analizlerinin karşılaştırılması verilmiştir. PVA/ZnO kompozit filmlerin ZnO inorganik tozlarının dispersiyonu ve morfolojisini değerlendirmek için taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM) yapıldı. PVA'nın yüksek oranda hidroksil grubu içermesi inorganik ZnO katkı maddelerinin aglomera olmasını engeller ve PVA matris içerisinde homojen dağılmasını sağlar [201]. Analizlerden görüldüğü üzere % 1,5 (m/v) katkılandırmaya kadar ZnO inorganik tozlar PVA matrisinde homojen dağılmış aglomera gerçekleşmemiştir. % 2 (m/v) ve % 2,5 (m/v) katkılandırmalarda aglomera oluşumu gözlenmektedir. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı PVA filmlerde aglomera oluşumu katkısız nano ZnO katkılı PVA filmlere göre daha azdır.





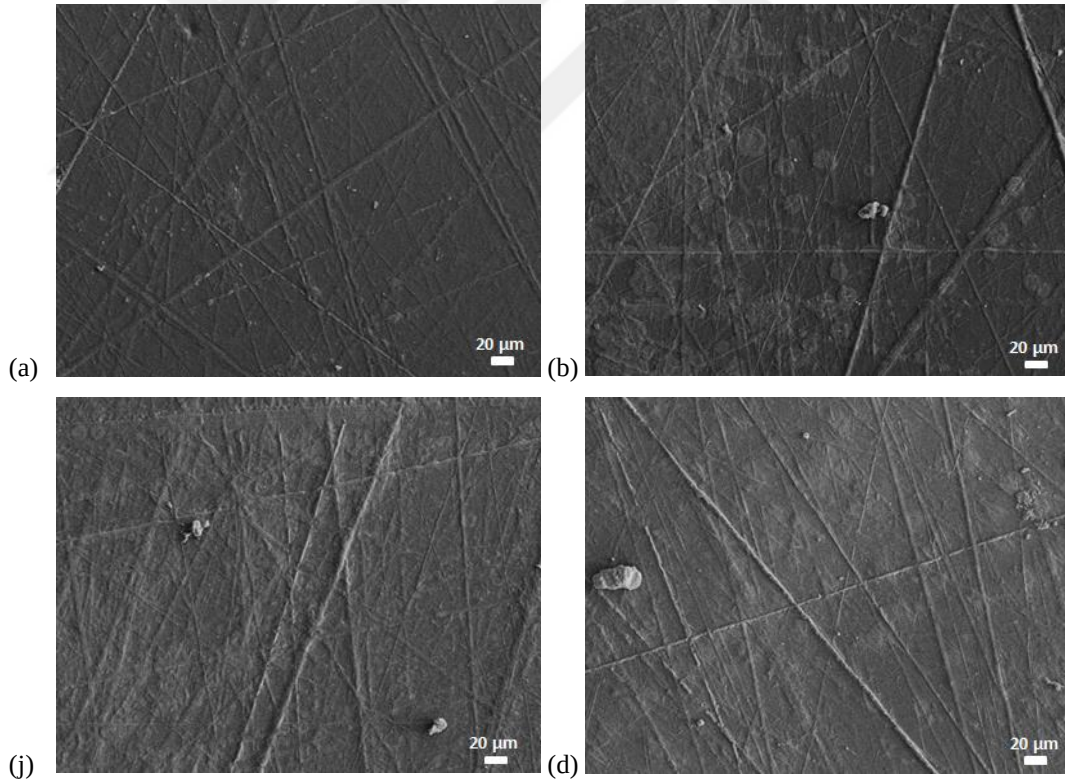
**Şekil 4.19.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı % 15 (m/v) PVA filmlerin SEM analizleri



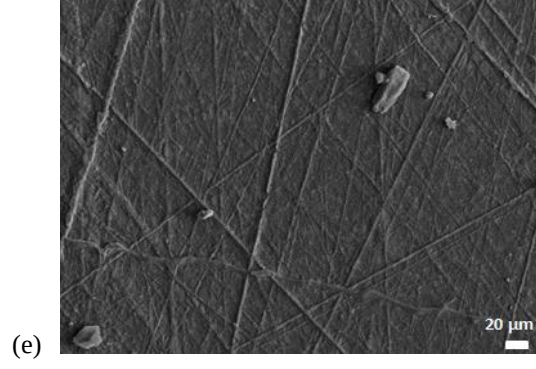
**Şekil 4.20.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO katkılı %15 (m/v) PVA filmlerin SEM analizleri

#### 4.3.4.2. % 7,5 (m/v) PVA / %1 (m/v) orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı kompozit filmlerin SEM analizi

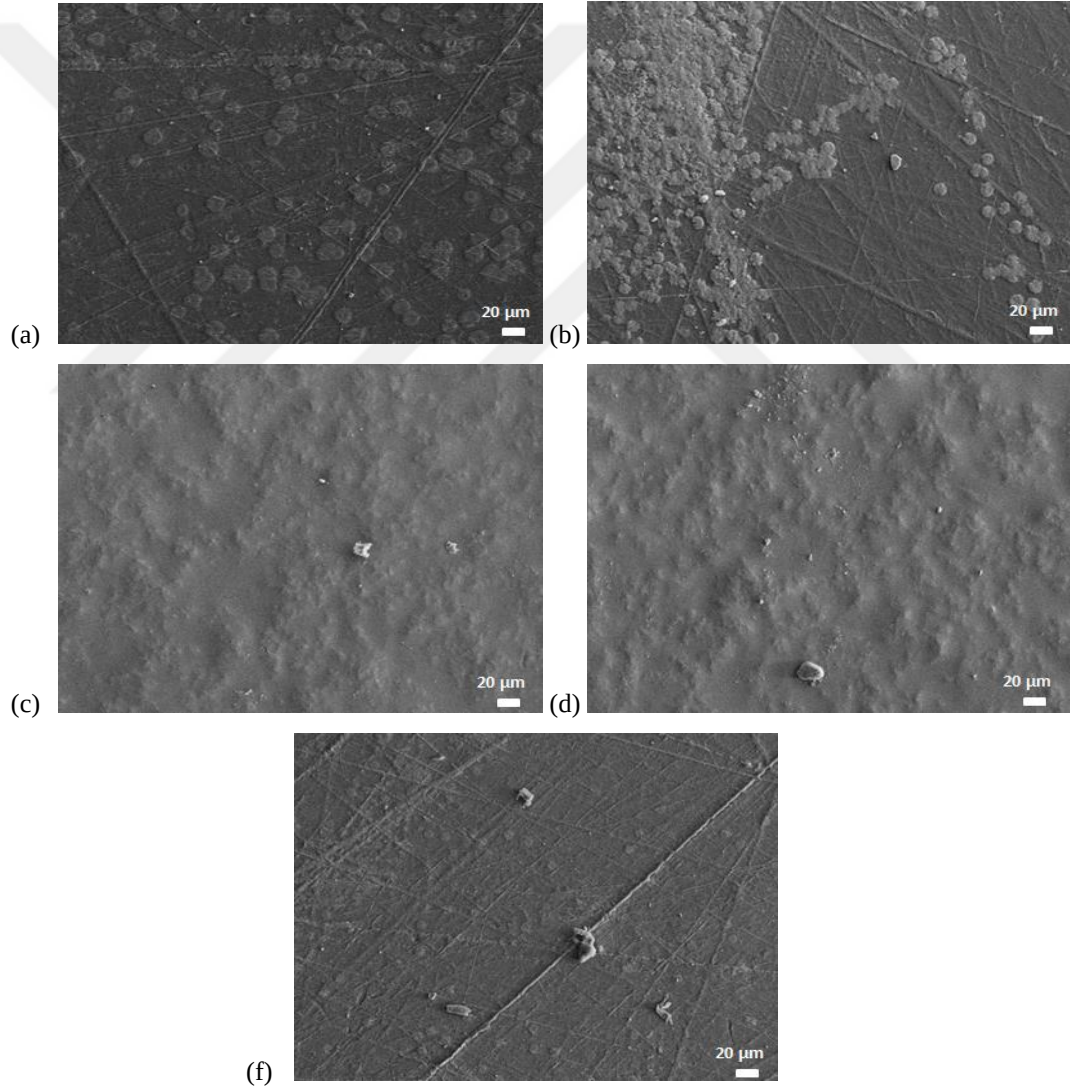
Şekil 4.21.'de katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı ve Şekil 4.22.'de katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizlerinin karşılaştırılması verilmiştir. PVA/Kitosan/ZnO kompozit filmlerin ZnO inorganik tozlarının dispersiyonu ve morfolojisini değerlendirmek için taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM) yapıldı. PVA'nın yüksek oranda hidroksil grubu içermesi inorganik ZnO katkı maddelerinin aglomera olmasını engeller ve PVA/Kitosan matris içerisinde homojen dağılmasını sağlar [201]. Analizlerden görüldüğü üzere % 1,5 (m/v) katkılandırmaya kadar ZnO inorganik tozlar PVA/Kitosan matrisinde homojen dağılmış aglomera gerçekleşmemiştir. % 2 (m/v) ve % 2,5 (m/v) katkılandırmalarda aglomera oluşumu gözlenmektedir. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerde aglomera oluşumu katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlere göre daha fazladır.







**Şekil 4.21.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri



**Şekil 4.22.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri

#### 4.4. Genel Değerlendirme

Bu bölümde % 15 PVA ve PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan matrisine farklı boyut&morfolojiye sahip (nano-MicNo<sup>®</sup>) ZnO katkılandırması ile film özelliklerindeki değişimlerine bakılmıştır. ZnO katkılandırma ile filmlerdeki kristallik derecesi ve UV-engelleme kapasitesi artmaktadır. MicNo<sup>®</sup> boyutlu ZnO katkılı filmlerde spesifik yüzey alanı nano boyutlu ZnO'ya göre daha fazla olduğundan bu artışın daha etkili olması beklenmektedir. Ancak % 2 (v/v) oranında gliserol kullanımından dolayı SEM analizleri ile desteklendiği gibi filmlerde aglomera eğilimi gözlenmiş, film yüzeyi boyunca inorganik tozların homojen dağılımı gerçekleşmemiştir. Bir sonraki bölümde filmlerde meydana gelen homojen olmama problemini gidermek için gliserol kullanım oranı çalışmaları yapılmış, antimikrobiyal özellikleri yüksek olmasından dolayı düşük molekül ağırlıklı kitosan kullanılmıştır.



## 5. DÜŞÜK MOLEKÜL AĞIRLIKLİ KİTOSANIN, ZNO İNORGANİK TOZLARIN BOYUT&ŞEKİLLERİNİN (NANO, MICNO®), GÜMÜŞ VE BAKIR KATKILANDIRMASININ BİYOBOZUNUR KOMPOZİT FİLM ÖZELLİKLERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

### 5.1. Giriş

Düşük molekül ağırlıklı kitosan diğer molekül ağırlıklı kitosanlara göre çözünürülük kabiliyeti yüksek [162], termal stabilitesi zayıf [163], viskozitesi düşük [164], mekanik dayanımları az [166] ve antimikrobiyal aktiviteleri yüksektir [167].

Bu bölümde katkısız nano-MicNo® ZnO, Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo® ZnO tozları kullanılmıştır. ZnO optik, kimyasal kararlılık, yarı iletkenlik, elektrik iletkenliği ve piezo-elektrik vs. özelliklerinden dolayı geniş uygulanabilirliğe sahip ümit vaat eden bir malzemedir. ZnO nanopartikülleri, literatürde bildirildiği gibi, farklı bakteri türlerine karşı güçlü antibakteriyal özellik sergilemektedir. ZnO nanopartiküllerin partikül büyüklüğünün antibakteriyal davranışı üzerindeki rolü tartışma konusu olmuştur: Jones vd. (2008) [104] daha küçük ZnO nanopartiküllerin daha fazla toksisiteye sahip olduğunu göstermiştir; Franklin vd., (2007) [103], ZnO nanopartiküllerin antibakteriyal yeteneklerinin boyutlarından etkilenmediğini bulmuşlardır.

Yüksek antibakteriyal aktivitenin yanı sıra, ZnO nanopartikülleri UVA (315-400 nm) ve UVB (280-315 nm) bölgelerinde yüksek optik absorpsiyon kapasitelerine sahiptir. Bu özellikler, ZnO nanopartikülleri, UV korumayı antibakteriyal fonksiyonlarla birleştiren kozmetik imalatında avantajlı kılmaktadır [64].

ZnO'nun antibakteriyal aktivite performansını artırmak için gümüş (Ag) gibi bazı elementlerin katkılanırılması yapılmaktadır. Ag<sup>+</sup> iyonlarının salınımı antibakteriyal aktiviteyi artırır. Buna göre, Ag katkılı ZnO nanopartikülleri, katkısız ZnO [130] formlarından daha iyi antibakteriyal performans sergiler [77]. Geçiş metallerinin varlığı, yük transferini iyileştirdiğinden, elektron-boşluk çifti rekombinasyonu olasılığını azalttığından ve hidrojen peroksit radikallerinin ve diğer güçlü oksitleyici malzemelerin oluşumunu teşvik ettiğinden dolayı antibakteriyal aktivite artırıcı olarak kullanılmaktadır [205].

## 5.2. Deneyisel Yöntem

Bu bölümde PVA/düşük molekül ağırlıklı kitosan esaslı katkısız nano-MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılanmış biyobozunur polimer filmlerin elde edilmesi gerçekleştirilmiştir. Biyobozunur polimer filmler şerit döküm teknolojisi ile üretilmiştir.

Kullanılan hammaddeler ve özellikleri;

- Kitosan: CAS numarası 9012-76-4 olan düşük molekül ağırlıklı kitosanın markası Sigma Aldrich'tir. Moleküler ağırlığı 50000-190000 Da aralığında ve viskozite değeri 20-300 cP aralığındadır.
- PVA: CAS numarası 9012-89-5 olan polivinil alkolün markası MERCK'tir. Hidroliz derecesi  $\geq$  % 98,0 olup, viskozite değeri 20 °C'de 9-10 mPa.s aralığındadır.
- Gliserin: CAS numarası 56-81-5 olan gliserinin markası MERCK'tir. Molar ağırlık değeri 92,1 g/mol olup, yoğunluk değeri 20 °C'de 1,26 g/cm<sup>3</sup> tür.
- Asetik Asit: CAS numarası 64-19-7 olan asetik asitin markası MERCK'tir. Molar ağırlık değeri 60,05 g/mol'dür
- Nano boyut ZnO: CAS numarası 1314-13-2 olan nano boyut çinko oksitin markası Sigma Aldrich'tir. Partikül boyutu <100 nm olup, yüzey alanı 14,3 m<sup>2</sup>/g'dır.
- MicNo<sup>®</sup> boyut ZnO: Entekno Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş. temin edilmiştir. Partikül boyutu 30-35 nm olan eşeksenli partiküller birleşerek çok ince kalınlıkta 2-10 µm boyutlarında hegzagonal tabakalı yapılardan oluşur. Yüzey alanı 23,1 m<sup>2</sup>/g'dır.
- Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> boyut ZnO: Entekno Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş. temin edilmiştir. Partikül boyutu 30-50 nm olan eşeksenli partiküller birleşerek çok ince kalınlıkta 2-5 µm boyutlarında hegzagonal tabakalı yapılardan oluşur. Yüzey alanı 21,5 m<sup>2</sup>/g'dır.
- Bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> boyut ZnO: Entekno Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş. temin edilmiştir. Yüzey alanı 18,2 m<sup>2</sup>/g'dır.

Hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan çözeltisinin hazırlanması ve biyobozunur kompozit filmlerin oluşturulması

% 15 (m/v) PVA çözeltisi; 80 °C sıcaklıkta 100 ml saf suya 15 g PVA katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılır. % 3 (m/v) Düşük Molekül Ağırlıklı Kitosan çözeltisi; 80 °C 100 ml sıcaklıkta % 3 glacial asetik asit çözeltisine 3 g kitosan katıldı ve manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra PVA ve kitosan çözeltilerinden hacimce 3:2 oranlarında 50 ml solüsyon manyetik karıştırıcıda 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra % 17 (v/v) oranında gliserol katıldı. Daha sonra 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 w/v) katkısız nano-MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katıldı ve 80 °C sıcaklıkta 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen çözelti 200 µm kalınlıkta olacak şekilde plastik zemin üzerine şerit döküm tekniği ile döküldü. Dökümün oda sıcaklığında 24 saat kuruması beklenildi sonra plastik zemin üzerinden sıyırma işlemi yapılarak biyobozunur kompozit filmler elde edildi.

#### Biyobozunur Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu

Elde edilen biyobozunur kompozit filmlerin başlangıç-orta-bitiş kısımları XRD, UV-Visible, FTIR, SEM, TG-DTA, % Şişme, mekanik dayanım ve antibakteriyal analizleri yapılmıştır.

X-ışınları difraksiyonu (XRD) (D2 Phaser Bruker) ile faz oluşumları ve kristal yapılar karakterize edilmiştir. Karakterizasyon parametreleri;  $2\theta = 10-80^\circ$ ,  $0,02^\circ$  adım aralığı ve  $1,54 \text{ \AA}$  Cu Anot  $k_{\alpha 1}$ 'dir.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR) (IR Tracer-100) ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılmış ve filmlerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Karakterizasyon parametreleri;  $4000-600 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığı,  $4 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlük ve ATR yöntemi kullanılmıştır.

Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) (TA Q600) ile filmlerin bağlı termal kararlılıklarının değerlendirilmesi yapılmıştır. Karakterizasyon parametreleri;  $0-800^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığı,  $10^\circ\text{C/dk}$  ısıtma/soğutma hızı ve azot ortamında bakılmasıdır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope SEM) (ZEISS SUPRA) ile filmlerin morfolojisi belirlenmiştir. Karakterizasyon parametreleri; 10 kV hızlandırma voltajı, 8,4 mm çalışma mesafesi ve saçılan elektron görüntüleri (BSE) yöntemi kullanılmıştır.

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis.) absorpsiyon spektroskopisi ile filmlerin görünür ışıktaki saydamlıkları ve UV bölgedeki koruma kapasitesi belirlenmiştir. Karakterizasyon parametreleri; dalga boyu aralığı: 260-750 nm'dir.

% Şişme analizi ile farklı pH aralığında filmlerin % şişme kapasiteleri belirlenmiştir. Karakterizasyon parametreleri; 5-7-9 pH değerleri, 25 °C ortam sıcaklığı ve 2 saat uygulama süresidir.

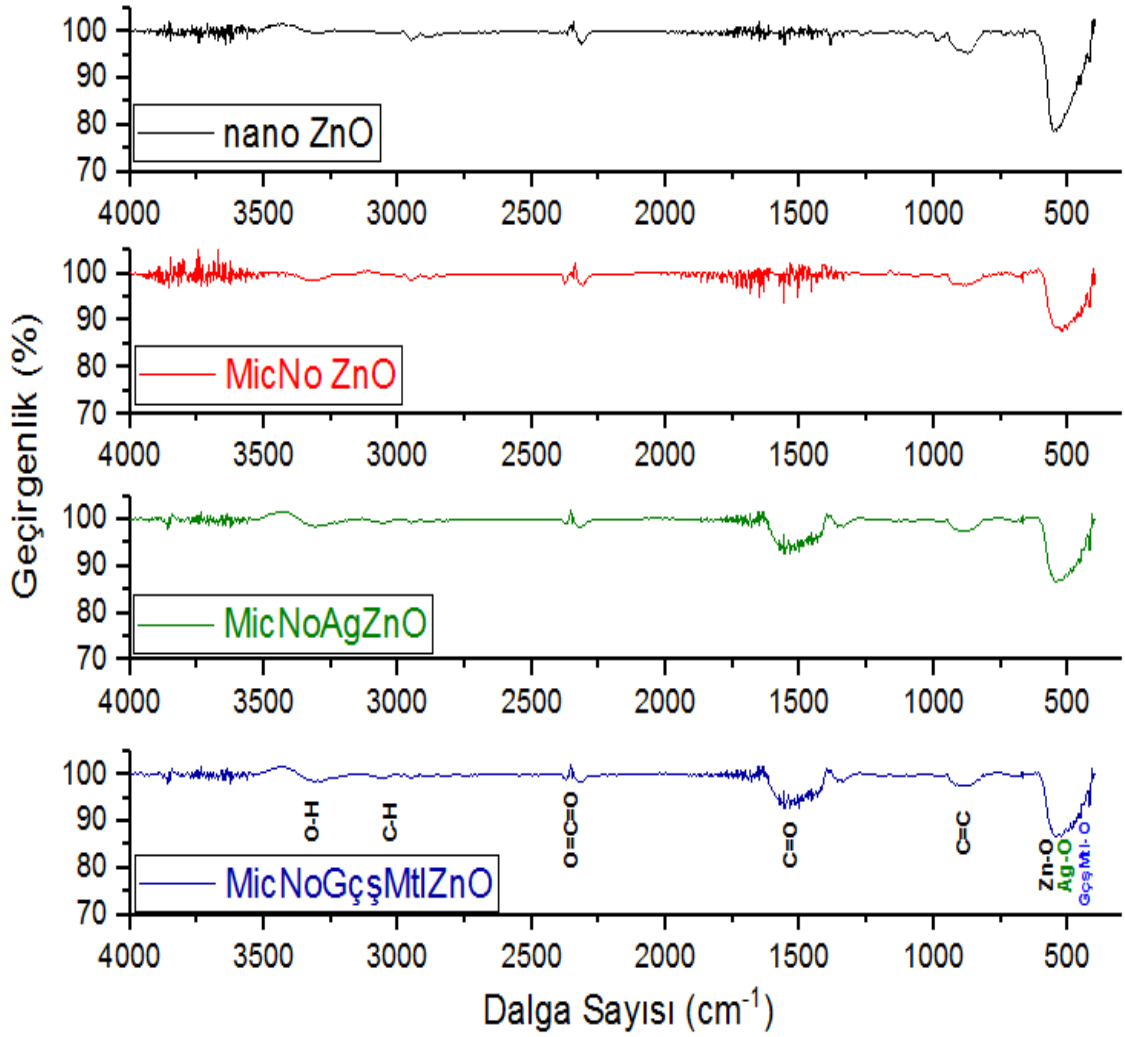
ISO 22196:2011 standardı ve Toplam Mezofil Aerob Bakteri Sayımı yöntemi ile antibakteriyal aktivite analizi yapılmıştır. Karakterizasyon parametreleri; E.Coli (ATCC 8739) - S.Aureus (ATCC 6538) bakteri türleri ve katı besiyerinde toplam mezofil aerob bakteri sayımı ve agar difüzyon yöntemi kullanılmıştır.

Instron 5581 ile filmlerin mekanik dayanımları belirlenmiştir. Karakterizasyon parametreleri; 50 mm/dk cihazın çene hızı, 100 mm x 20 mm x 200 µm numune ebatları ve ASTM D882 standardı kullanılmıştır.

### **5.3. Sonuçlar ve Tartışma**

#### **5.3.1. Düşük molekül ağırlıklı kitosan / PVA filmlerinin yapı gelişimi üzerindeki ZnO inorganik tozlarının etkileri**

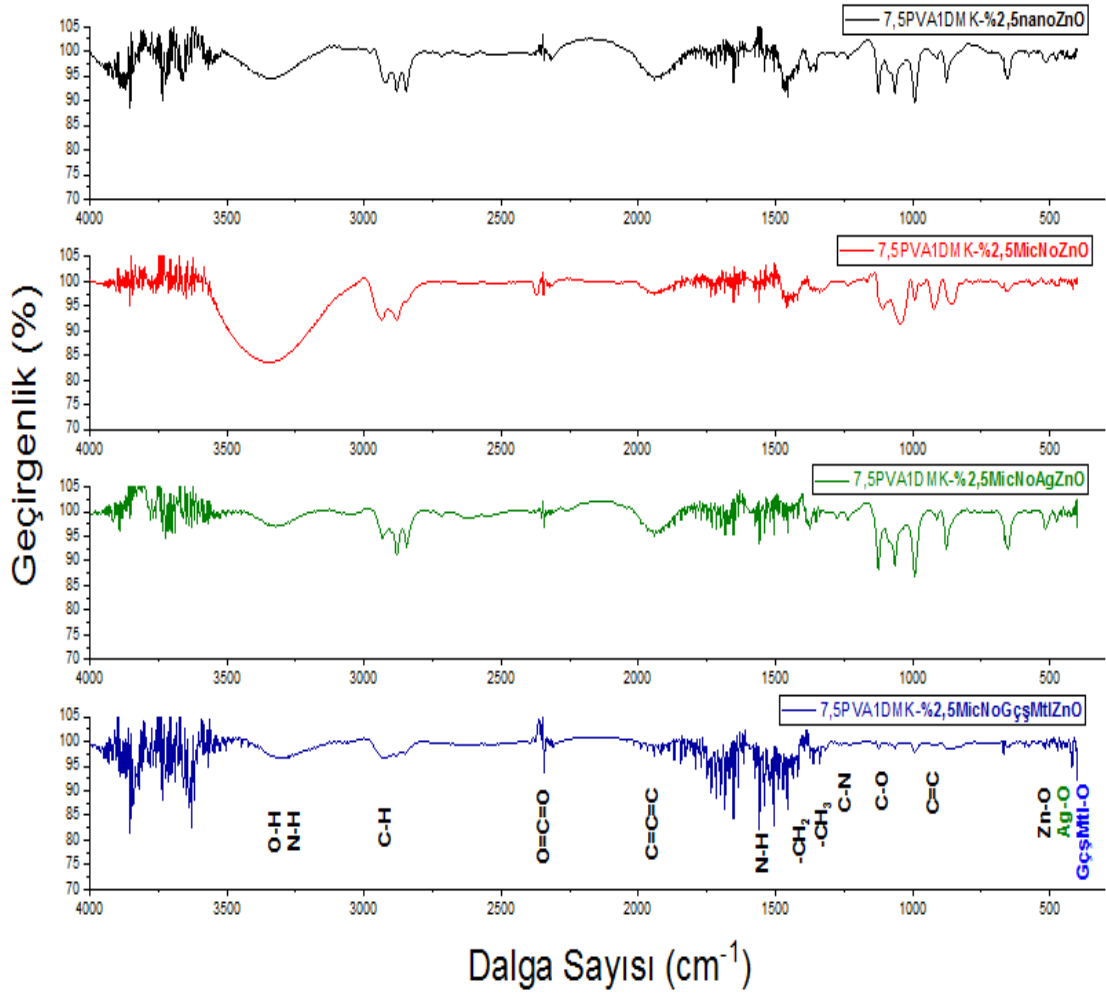
Şekil 5.1.'de katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, gümüş katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO tozlarının FTIR spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir. Katkısız veya katkılı ZnO tozları hekzagonal wurzite yapıya sahiptir. 3300-3400 cm<sup>-1</sup> arasındaki absorpsiyon bantları, ZnO yapısı tarafından absorbe edilen az miktarda suyun varlığını ortaya çıkaran O-H grubunun gerilme modu nedeniyle ortaya çıkar. 3100-3000 cm<sup>-1</sup> arasındaki absorpsiyon bantları C-H gerilme titreşimlerini belirtir. 2349 cm<sup>-1</sup>'deki pik cihazda bulunan atmosferik CO<sub>2</sub>'den kaynaklanmaktadır. 1600-1450 cm<sup>-1</sup> arasındaki absorpsiyon bantları C=O ve 940-820 cm<sup>-1</sup> arasındaki absorpsiyon bantları C=C esneme modlarını temsil eder [207]. 590-460 cm<sup>-1</sup> arasındaki absorpsiyon bantları Zn-O, Ag-O ve geçiş metali-O bağlarının karakteristik gerilme modunu simgeler [206].



**Şekil 5.1.** Katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO tozların FTIR spektrumları

Şekil 5.2.'de %2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, gümüş katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir. 3550-3200 cm<sup>-1</sup> arasındaki güçlü bant, hidrojen bağları ile birlikte N-H ve O-H gerilmelerine karşılık gelmektedir. 3000-2840 cm<sup>-1</sup> arasındaki absorpsiyon bantları C-H simetrik ve asimetrik gerilmelerine bağlanabilir [193]. 2370-2320 cm<sup>-1</sup> arasındaki absorpsiyon bantları cihazda bulunan atmosferik CO<sub>2</sub>'den kaynaklanmaktadır [206]. 2000-1900 cm<sup>-1</sup> arasındaki absorpsiyon bantları C=C=C gerilmelerine denk gelmektedir. Primer amin N-H bükülmesine ait olan 1543 cm<sup>-1</sup>'deki pik elde edilmiştir [194]. -CH<sub>2</sub> bükülmesi ve -CH<sub>3</sub> simetrik gerilmesi sırasıyla 1458 cm<sup>-1</sup> ve 1371 cm<sup>-1</sup> bantları ile açıkça görülmektedir. 1236 cm<sup>-1</sup>'deki pik bandı C-N esneme modunu temsil

eder.  $1155-1050\text{ cm}^{-1}$  arasındaki absorpsiyon bantları C-O gerilmesine ait olduğu görülmektedir [195].  $995-875\text{ cm}^{-1}$  arasındaki absorpsiyon bantları C=C simetrik gerilmesine bağlanabilir [196].  $590-460\text{ cm}^{-1}$  arasındaki absorpsiyon bantları Zn-O, Ag-O ve geçiş metali-O bağlarının karakteristik gerilme modunu simgeler [206].



**Şekil 5.2.** %2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve (d) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD spektrumları Şekil 5.3.'te verilmiştir. PVA/Kitosan filmlerinde 3 tane karakteristik pik oluşumu mevcuttur. Bunlar kristal fazı temsil eden  $2\theta=11,3^\circ$ 'deki pik ve amorf fazı

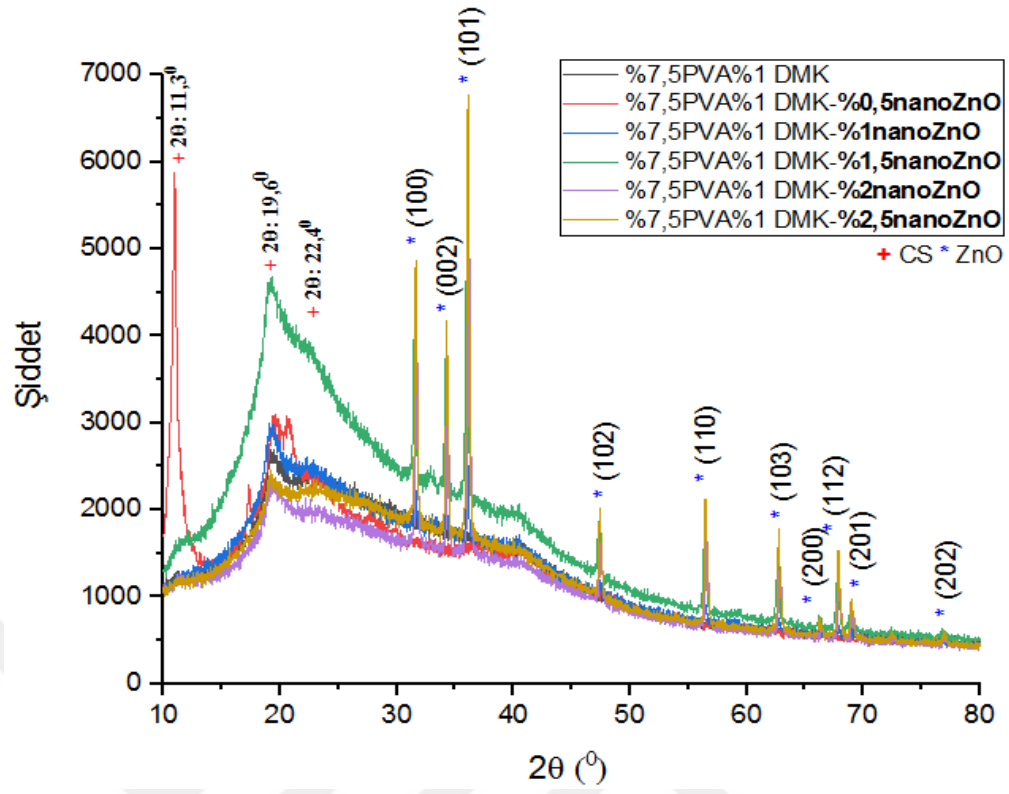
temsil eden  $2\theta=19,4^\circ$  ve  $2\theta=22,8^\circ$  pikleridir [202]. Hekzagonal ZnO'ya ait keskin karakteristik pikler  $2\theta=32,04^\circ$ -  $34,71^\circ$ -  $36,54^\circ$ -  $47,85^\circ$ -  $56,94^\circ$ -  $63,20^\circ$ -  $68,32^\circ$ 'de görülmüştür. Bu pikler sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine aittir (JCPDS no. 36-1451) [203]. Ayrıca Kübik faz Ag'a ait keskin karakteristik pikler  $2\theta=38,2^\circ$ -  $44,2^\circ$  ve  $64,3^\circ$ 'te görülmüştür. Bu pikler sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerine aittir (JCPDS no. 2-109) [208]. (111) düzlemine ait  $2\theta=38,73^\circ$ 'teki pik (111) düzlemine aittir (JCPDS card No. 45-0937) [209].

Şekil 5.3.(c)'de görüldüğü gibi Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerin XRD paterninde hem metalik Ag'a ait karakteristik piklerin olması hem de ZnO'ya ait karakteristik piklerin daha düşük  $2\theta$  değerlerindeki kayma; Ag kümelerinin varlığına ve Ag<sup>+</sup> iyonlarının ZnO kafesinde ikame ettiğini gösterir [210].

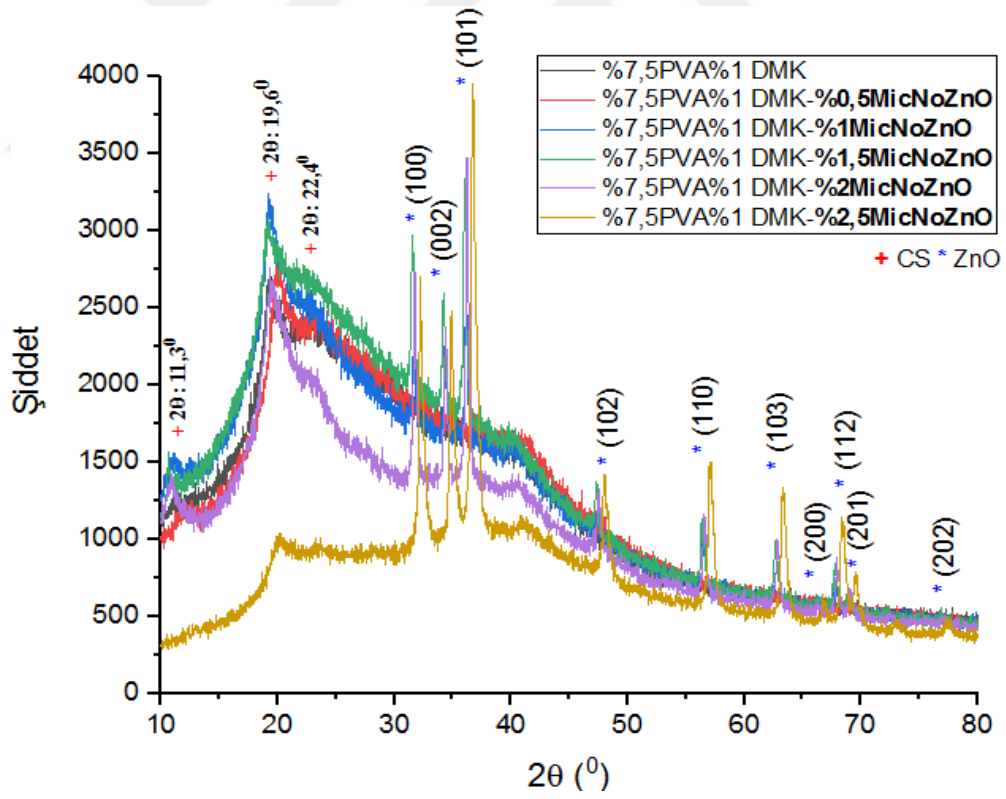
Kitosan/PVA polimer zinciri ve Ag-ZnO arasında oluşan etkileşim ile amorflik derecesinin artması sonucu  $2\theta=19,6^\circ$  pikin şiddeti Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO arttıkça azalmaktadır [212].  $2\theta=11,3^\circ$  pikin şiddetinin Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO arttıkça azalmasının sebebi hem sterik etki hem de moleküller arası hidrojen bağları ile kitosan zincirlerinin sırasını engelleyen Ag-ZnO partiküllerinin varlığı ile ilişkilendirilir [213]. (101) düzlemine ait karakteristik pik daha yüksek Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO konsantrasyonlarda daha düşük  $2\theta$  değerlerine kaydığı gözlenmiştir. Bunun sebebi Ag<sup>+</sup> iyonlarının ZnO kafesinde ikame etmesidir. Ag<sup>+</sup> ( $1,26 \text{ \AA}$ ) ve Zn<sup>+2</sup> ( $0,74 \text{ \AA}$ ) iyonları arasındaki iyonik boyut farkından dolayı kafes genişlemesi beklendiğinden, karakteristik pikin daha düşük  $2\theta$  değerlerine kayması beklenen bir durumdur [214].

Şekil 5.3.(d)'de görüldüğü gibi bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO'nun katkı oranları arttıkça;  $2\theta=38,73^\circ$ 'teki pikin şiddeti doğru orantılı artış göstermiş [211], ZnO'ya ait (100), (002), (101) karakteristik piklerin şiddeti artmış ve daha düşük  $2\theta$  değerlerine kaymıştır. Bu durum ZnO mikroyapılarının kristallliğini ve c-ekseni yöneliminin geliştirildiğini gösterir. Daha düşük  $2\theta$  değerlerine kayma c-ekseni kafes parametresinin artışı simgeler [215]. Bu artış geçiş metalin iyonik yarıçapı ( $0,57 \text{ \AA}$ ) Zn<sup>+2</sup> iyonik yarıçapından ( $0,74 \text{ \AA}$ ) daha küçük olduğu için geçiş metali iyonunun Zn bölgesinde düzgün olmayan konumuna bağlanabilir [216].

Bu iki durum, geçiş metali-ZnO ve Ag-ZnO inorganik tozların orijinal yapısının, PVA/kitosan matrisinde değişmeden kaldığını gösterir [202].

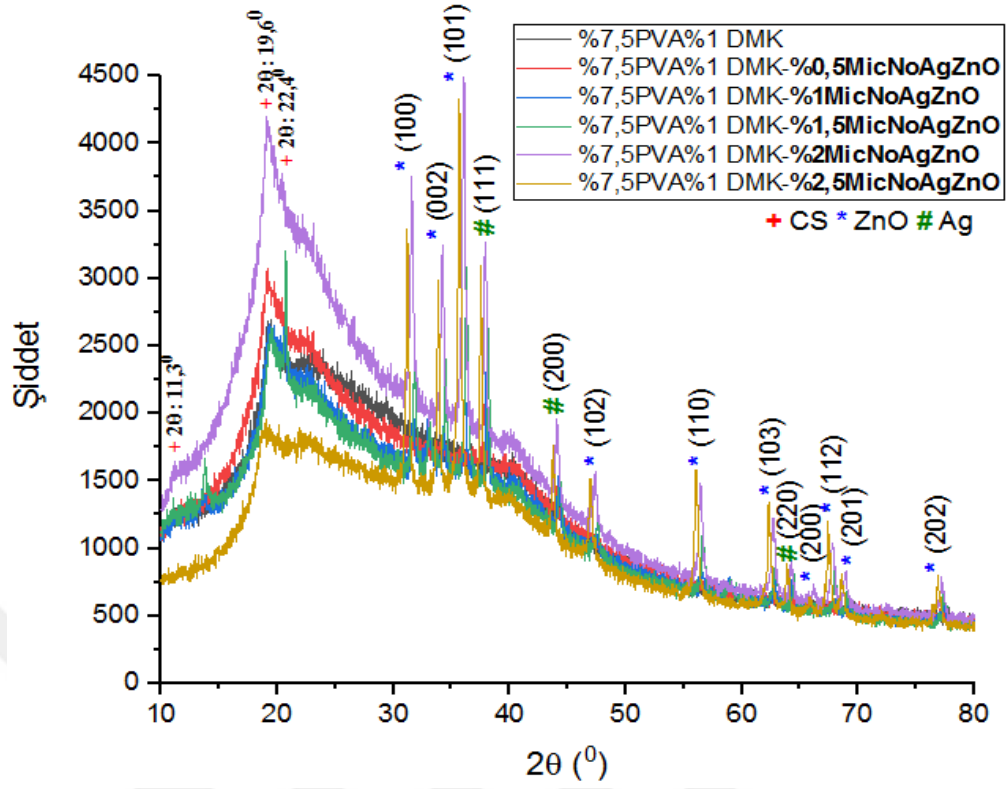


(a)

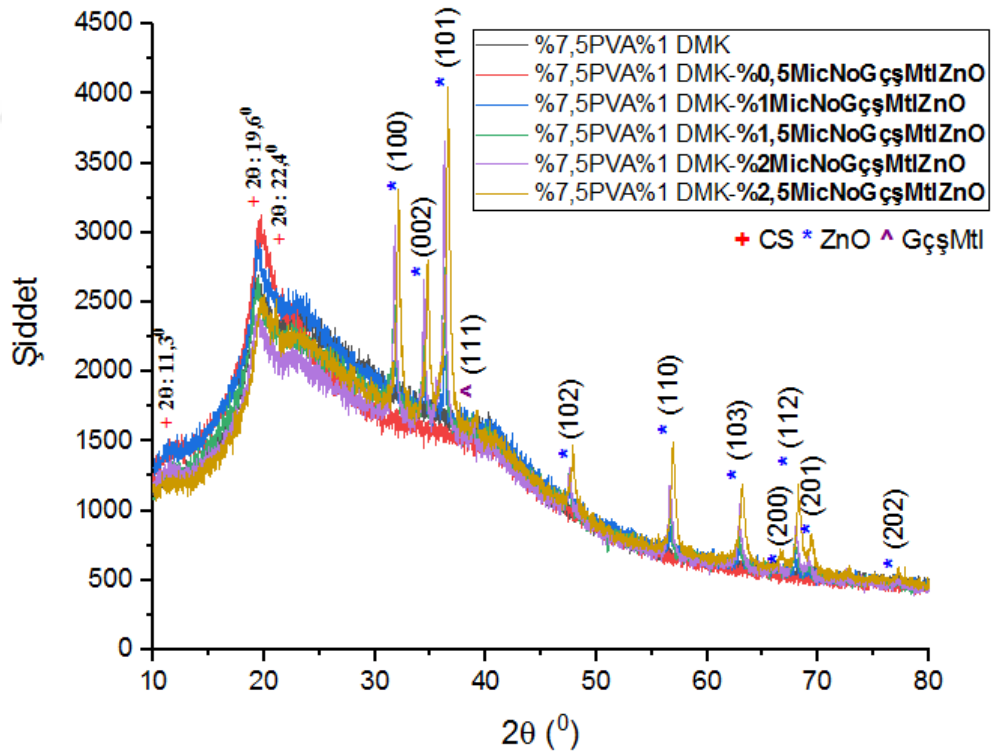


(b)





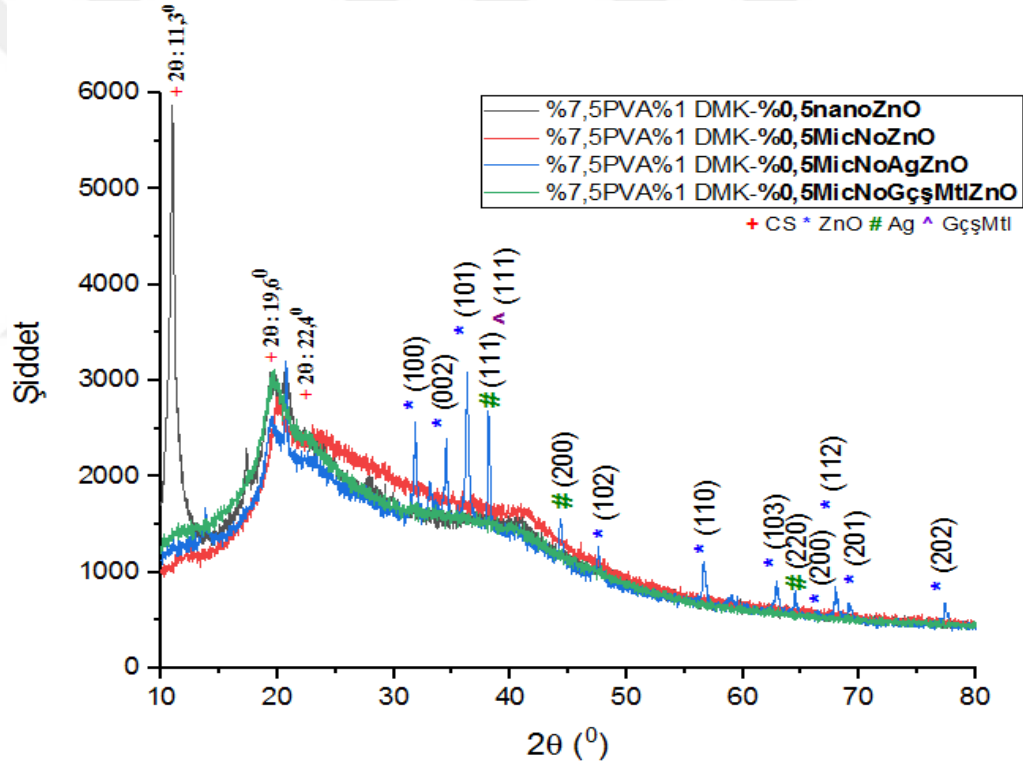
(c)



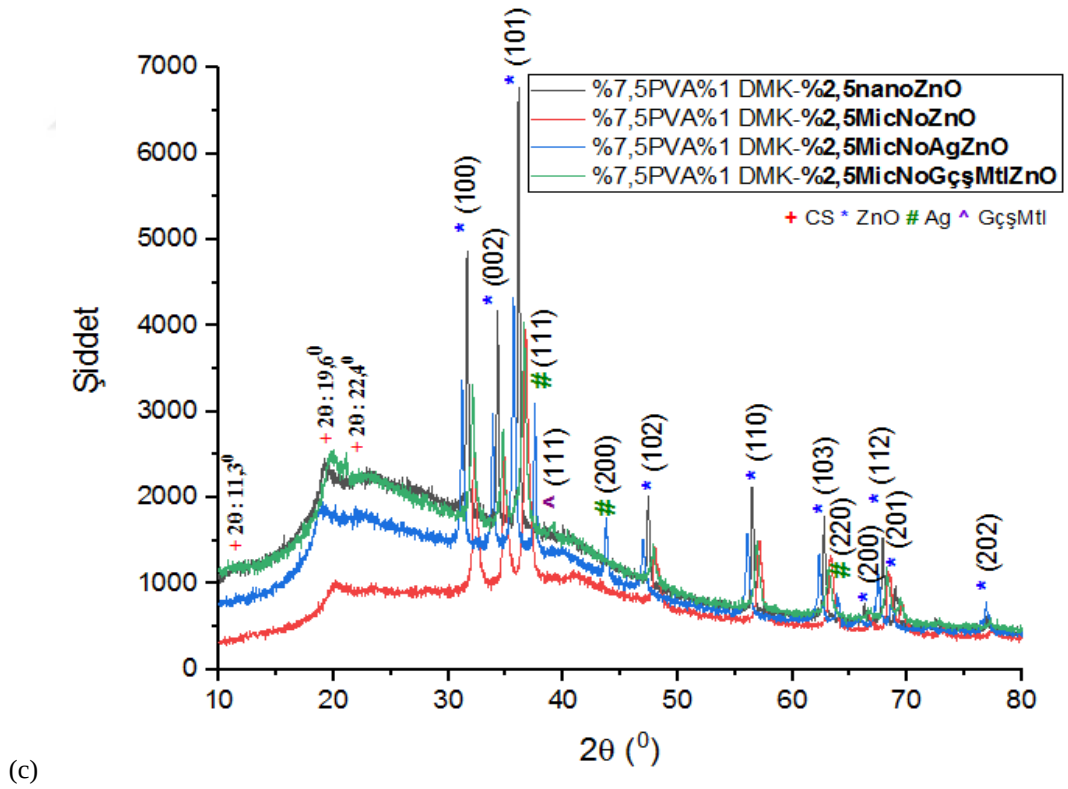
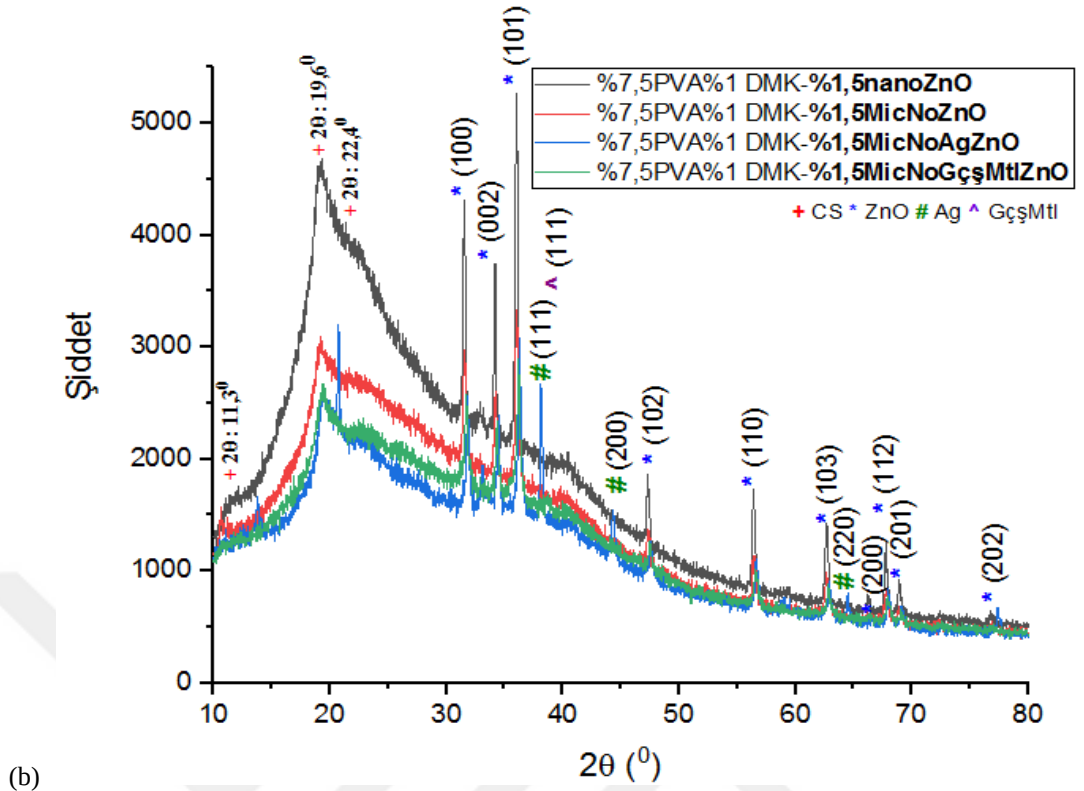
(d)

**Şekil 5.3.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve (d) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD spektrumları

(a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD grafiklerinin karşılaştırması Şekil 5.4.'te verilmiştir. PVA'nın yüksek oranda hidroksil grubu içermesi inorganik ZnO katkı maddelerinin aglomera olmasını engeller ve PVA/kitosan matris içerisinde homojen dağılmasını sağlar [201]. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO spesifik yüzey alanı diğer inorganik tozlarından daha fazla olduğundan kompozit filmlerin kristalliliğinde artışa yol açar. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde XRD pik şiddetlerinin en yüksek olması beklenir. Ancak MicNo<sup>®</sup> ZnO tozlarının yüksek yüzey enerjisinden dolayı aglomerasyona eğilimi daha fazla olduğu görülmüştür ve bu durum XRD pik şiddetlerinin düşük çıkmasına sebep olmuştur.

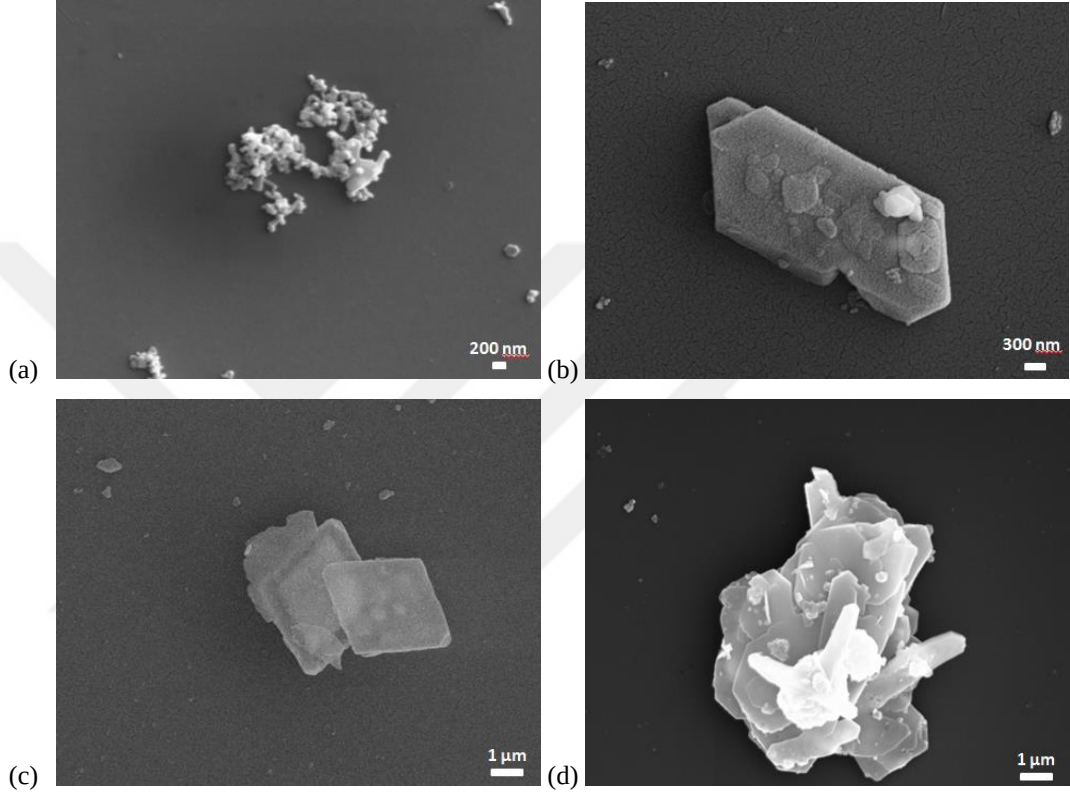


(a)



**Şekil 5.4.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin XRD grafiklerinin karşılaştırması

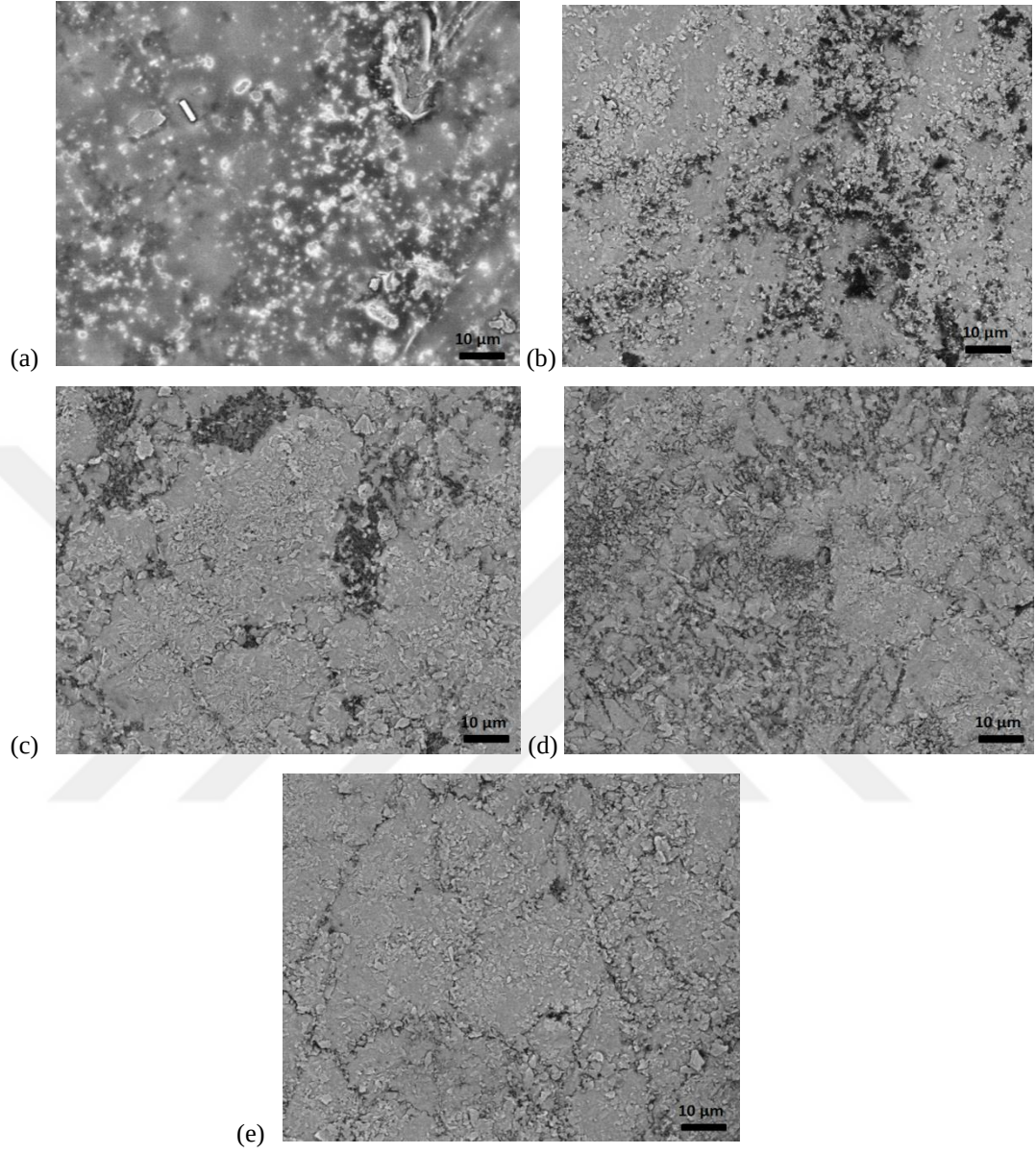
Şekil 5.5.'te (a) katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve (d) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO'nun SEM görüntüsü bulunmaktadır. Katkısız nano ZnO eşeksenli küresel bir morfolojiye, MicNo<sup>®</sup> boyutlu ZnO inorganik tozların hepsi hekzagonal levha şeklinde morfolojiye sahiptir. Levhalar şeffaf bir morfolojiye sahip olduğundan üst üste olan levhalar açık bir şekilde görülebilmektedir [221].



**Şekil 5.5.** (a) Katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve (d) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO'nun SEM görüntüleri

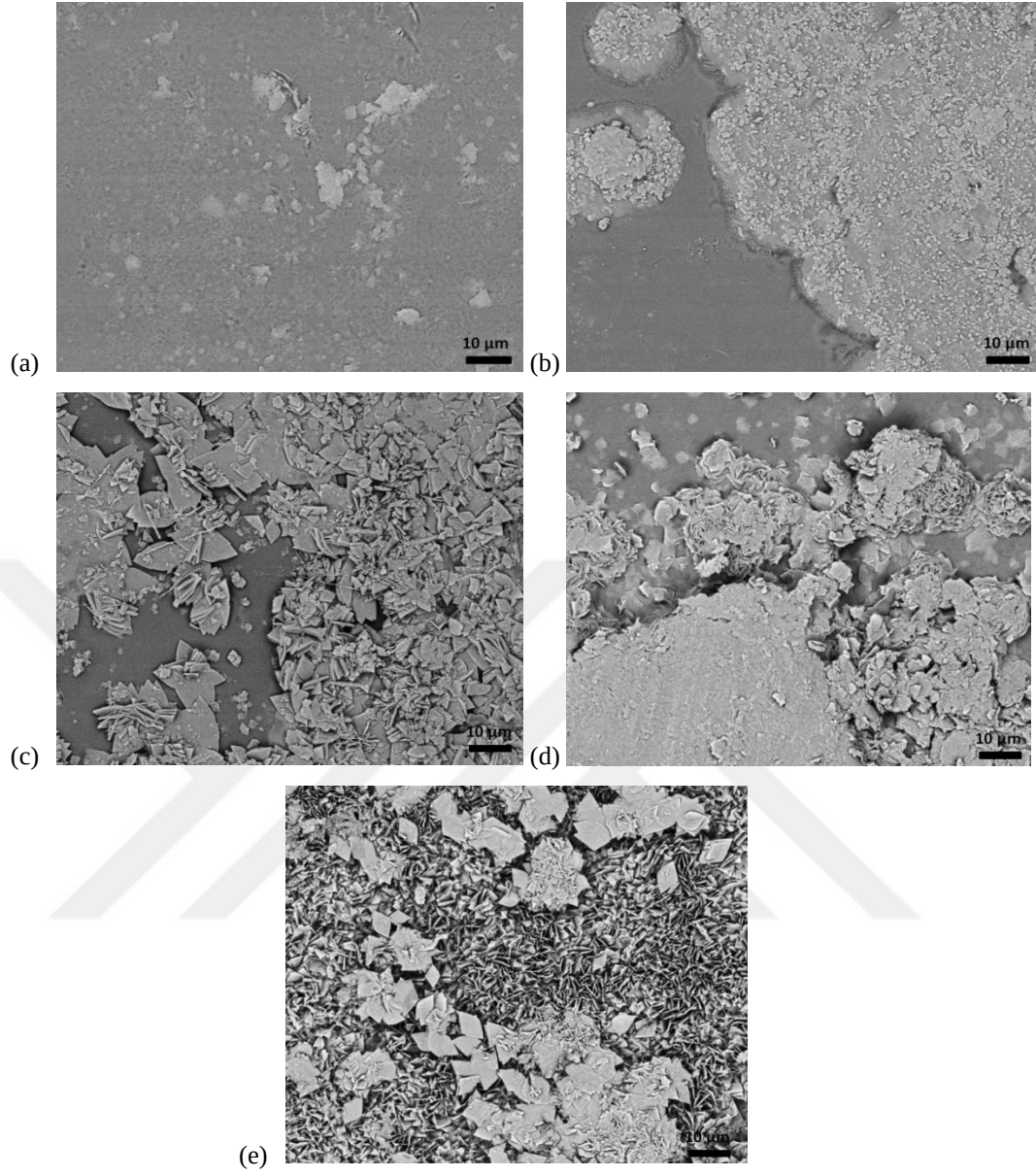
Şekil 5.6.'da katkısız nano ZnO katkılı, Şekil 5.7.'de katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı, Şekil 5.8.'de Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı ve Şekil 5.9.'da bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin katkı oranlarına göre SEM analizlerinin karşılaştırılması verilmiştir. PVA/kitosan/ZnO kompozit filmlerin ZnO inorganik tozlarının dispersiyonu ve morfolojisini değerlendirmek için taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM) yapılmıştır. PVA'nın yüksek oranda hidroksil grubu içermesi inorganik ZnO katkı maddelerinin aglomera olmasını engeller ve matris içerisinde homojen dağılmasını sağlar [201]. Analizlerden görüldüğü üzere % 1,5 (m/v) katkılandırmaya kadar ZnO inorganik tozlar PVA/kitosan

matrisinde homojen dağılmış aglomera gerçekleşmemiştir. %2 (m/v) ve %2,5 (m/v) katkılandırmalarda aglomera oluşumu gözlenmektedir.

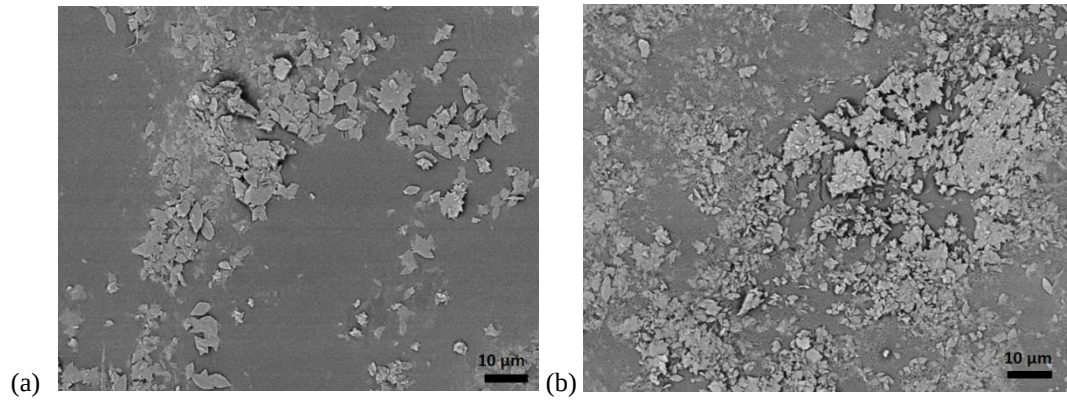


**Şekil 5.6.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri

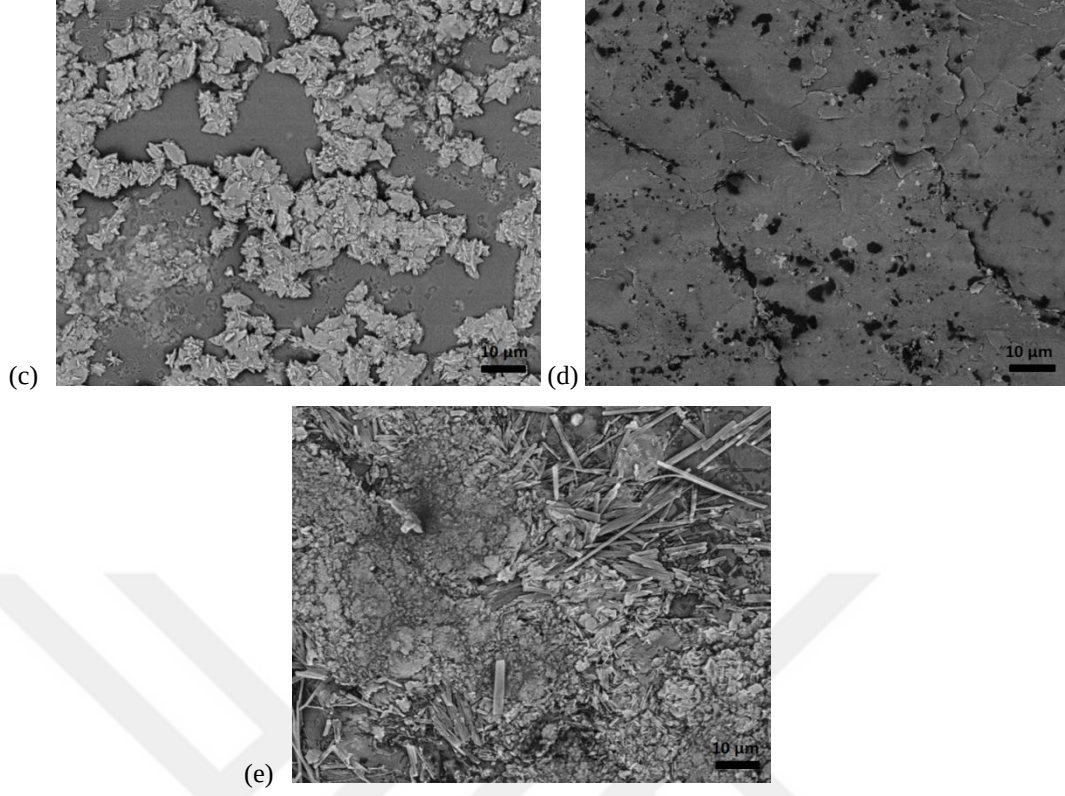




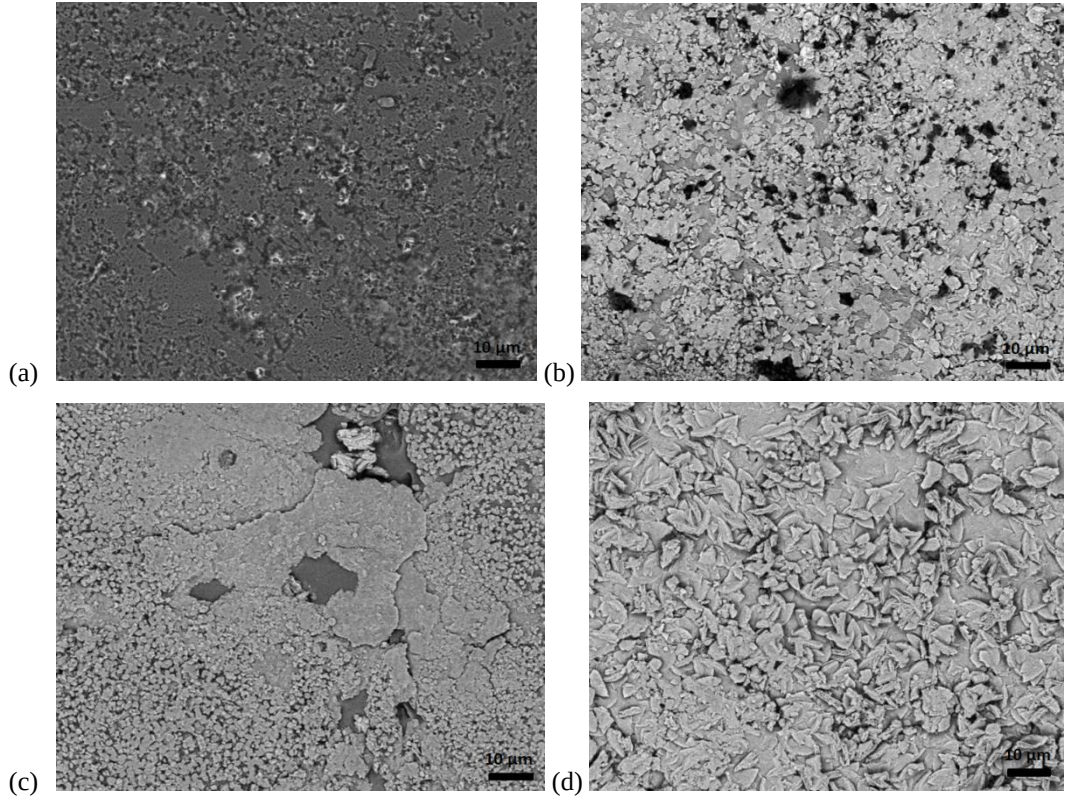
**Şekil 5.7.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri

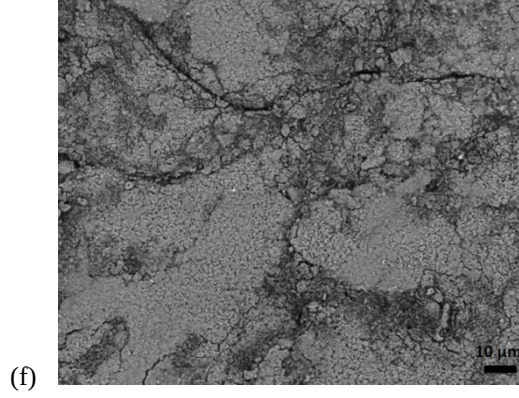






**Şekil 5.8.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında Ag katkılı MicNo® ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri



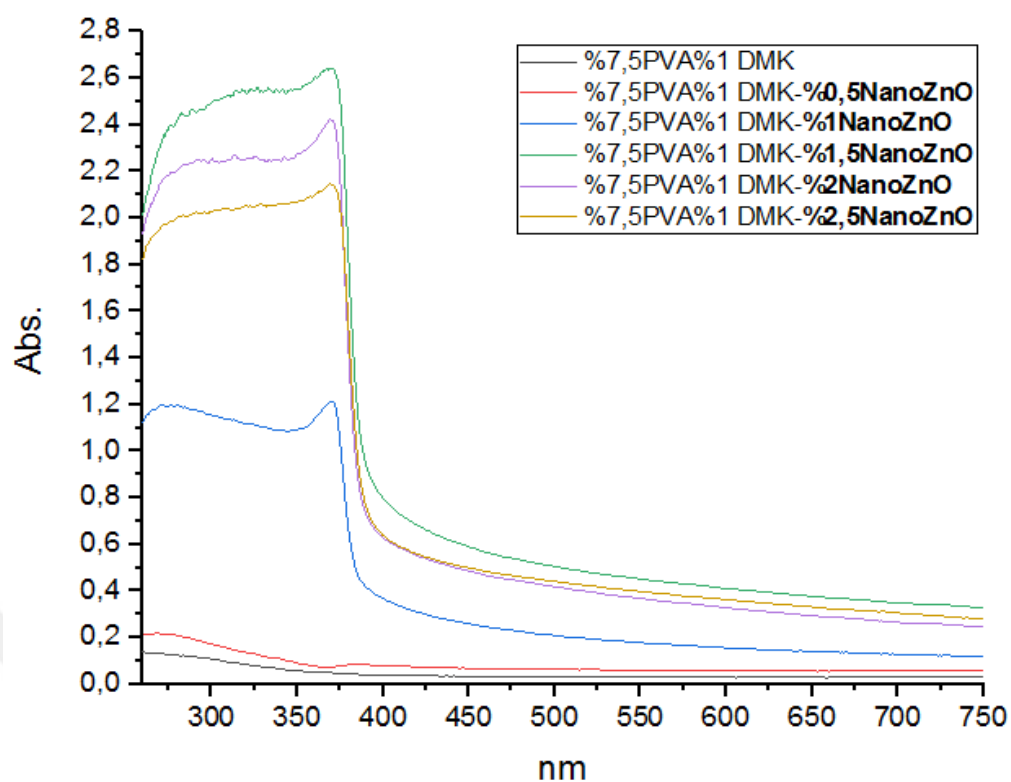


**Şekil 5.9.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) % 2 (m/v) ve (e) % 2,5 (m/v) oranında bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin SEM analizleri

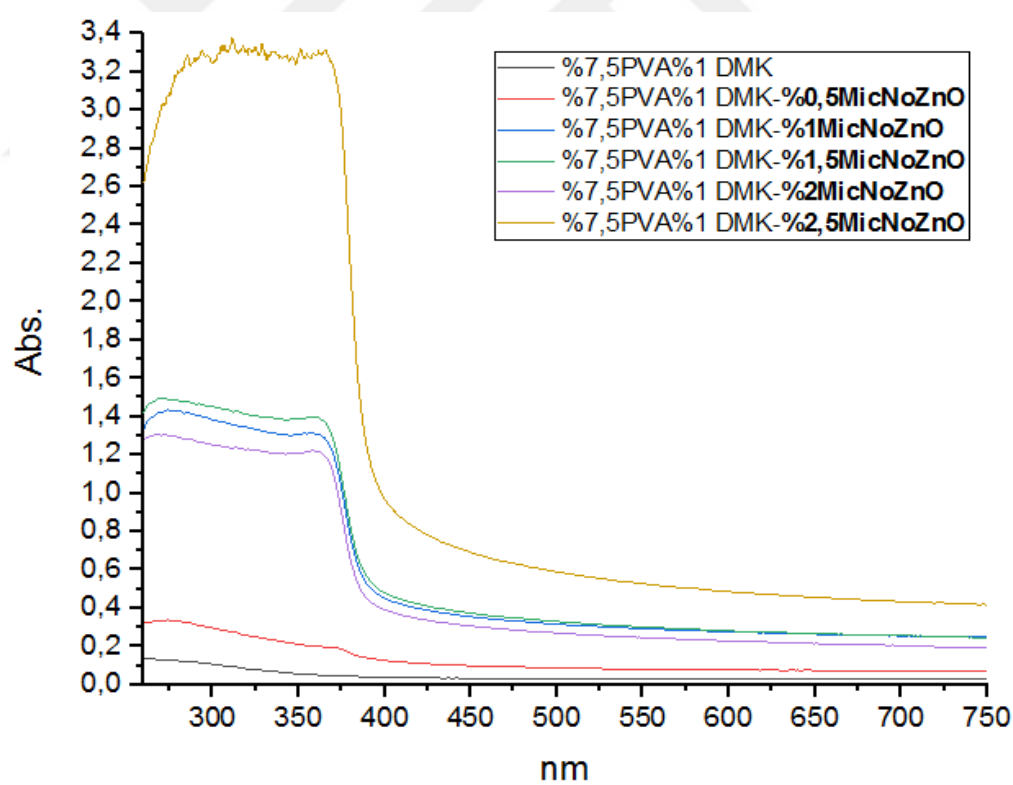
### 5.3.2. Düşük molekül ağırlıklı kitosan / PVA filmlerinin optik, termal, antibakteriyal, %şişme ve mekanik özellikleri üzerindeki ZnO inorganik tozlarının etkileri

6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve (c) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları Şekil 5.10.'da verilmiştir. UVA bölgesinde (315-400 nm) ZnO miktarı arttıkça absorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir. 355-375 nm arasındaki UV absorpsiyon yoğunluğundaki artış kompozit filmlerde kromofor grupların varlığını gösterir [200]. Ayrıca ZnO miktarı arttıkça absorpsiyon bantları yüksek dalga boylarına kaymıştır. Bunun sebebi PVA –OH grupları, kitosanın –OH ve –NH ile Zn iyonları arasında oluşan hidrojen bağlarıdır [204].

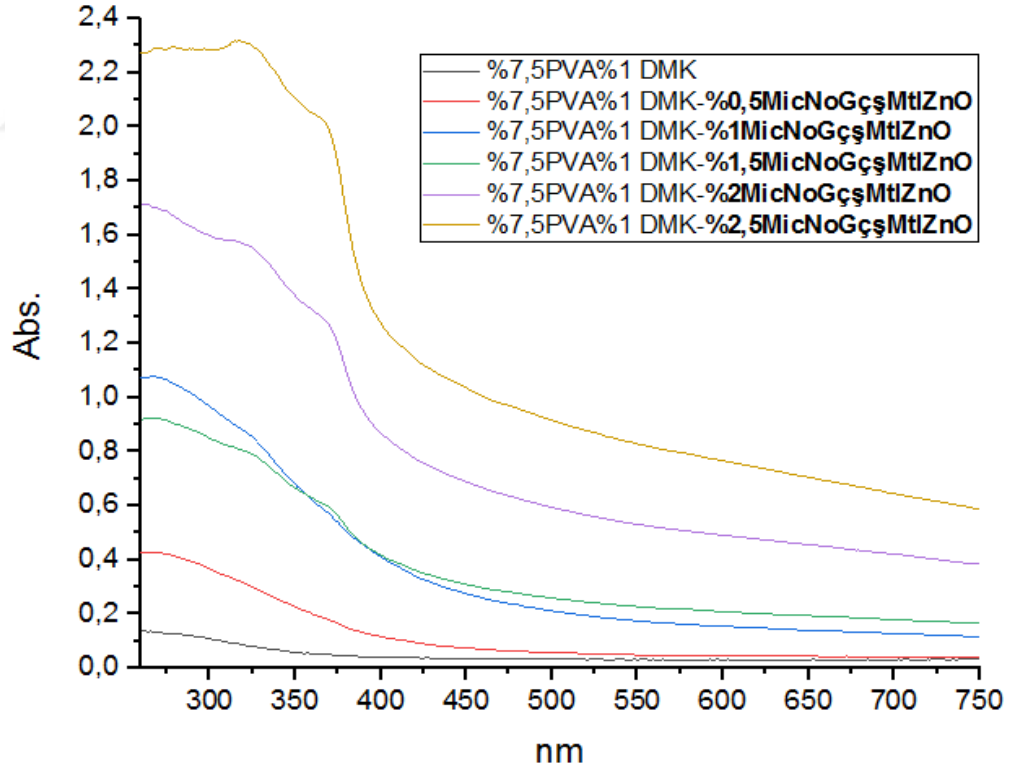
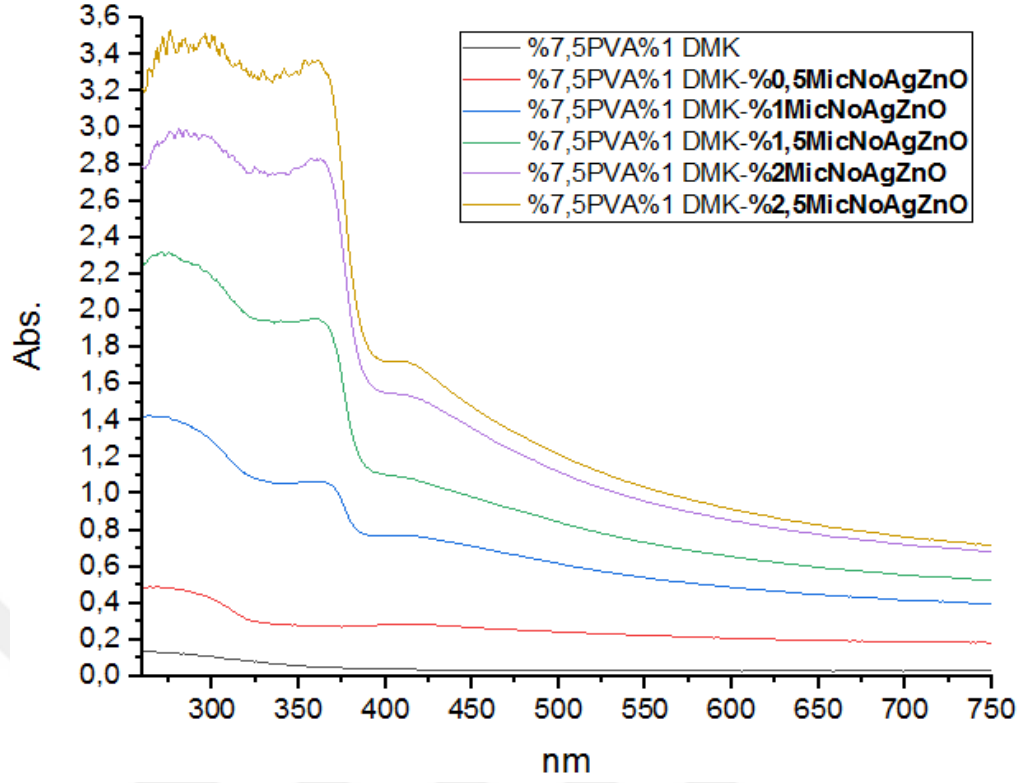




(a)

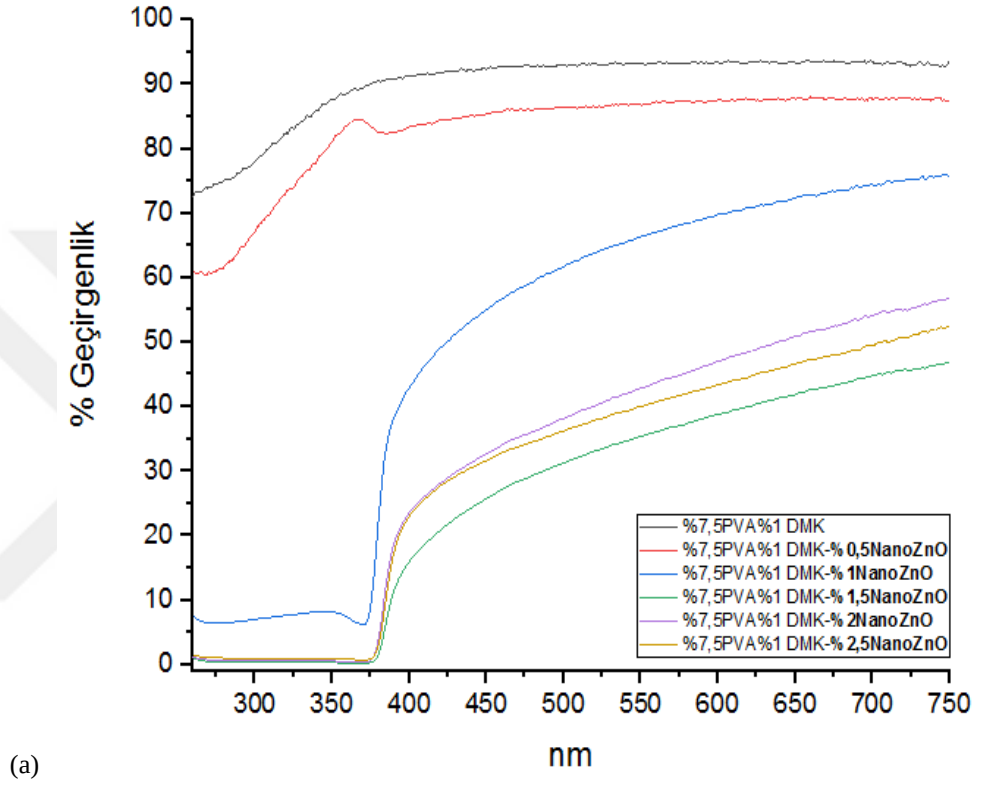


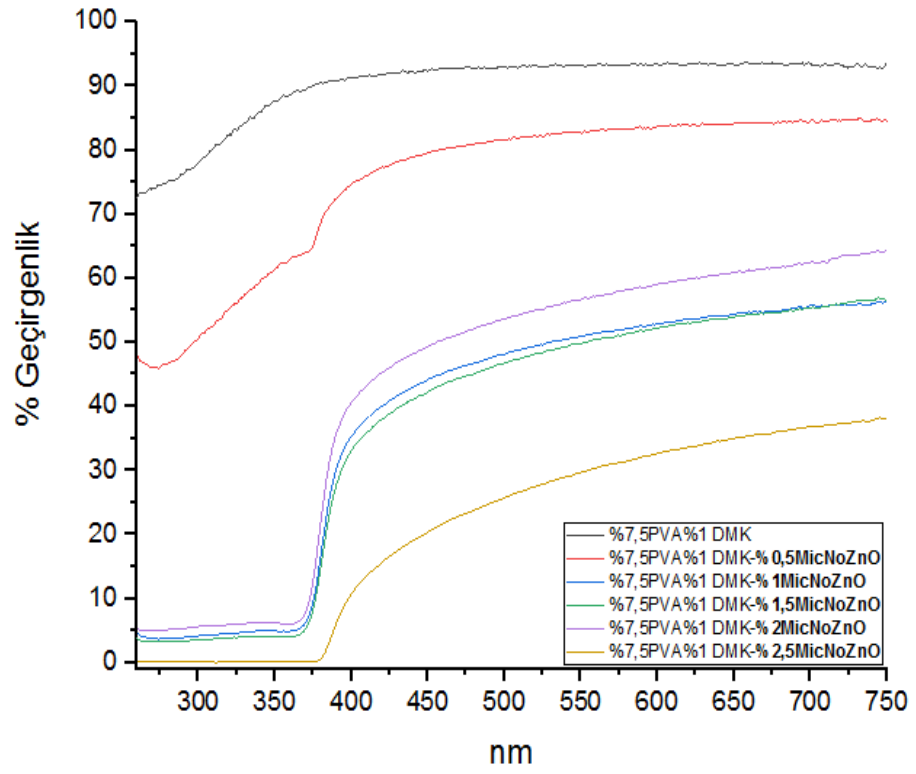
(b)



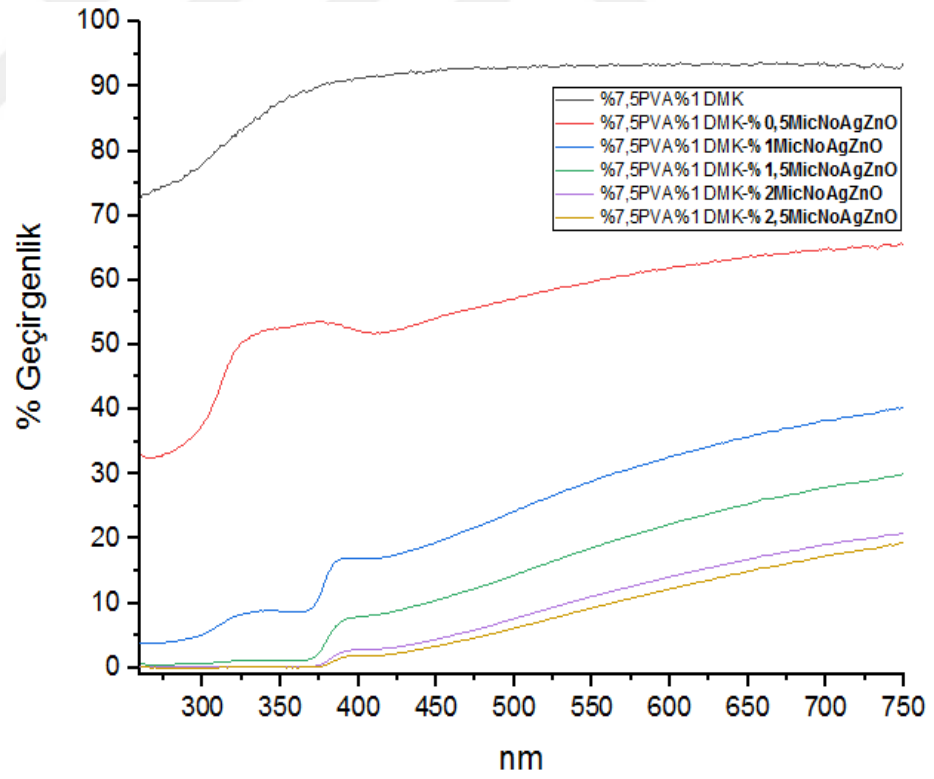
**Şekil 5.10.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) (a) katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve (d) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları

6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 w/v) (a) katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve (c) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumları Şekil 5.11.'de verilmiştir. Görünür bölgedeki geçirgenliğin ZnO miktarının artmasıyla azalmasının sebebi ZnO'nun homojen dağılmayıp aglomera oluşturmasıdır [204].

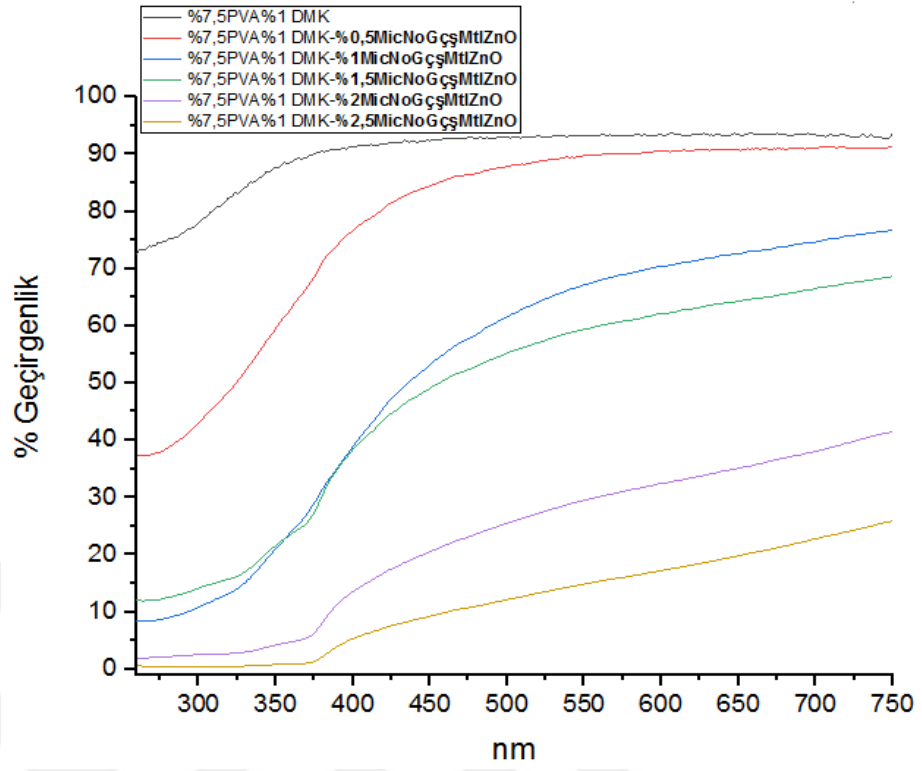




(b)



(c)



(d)

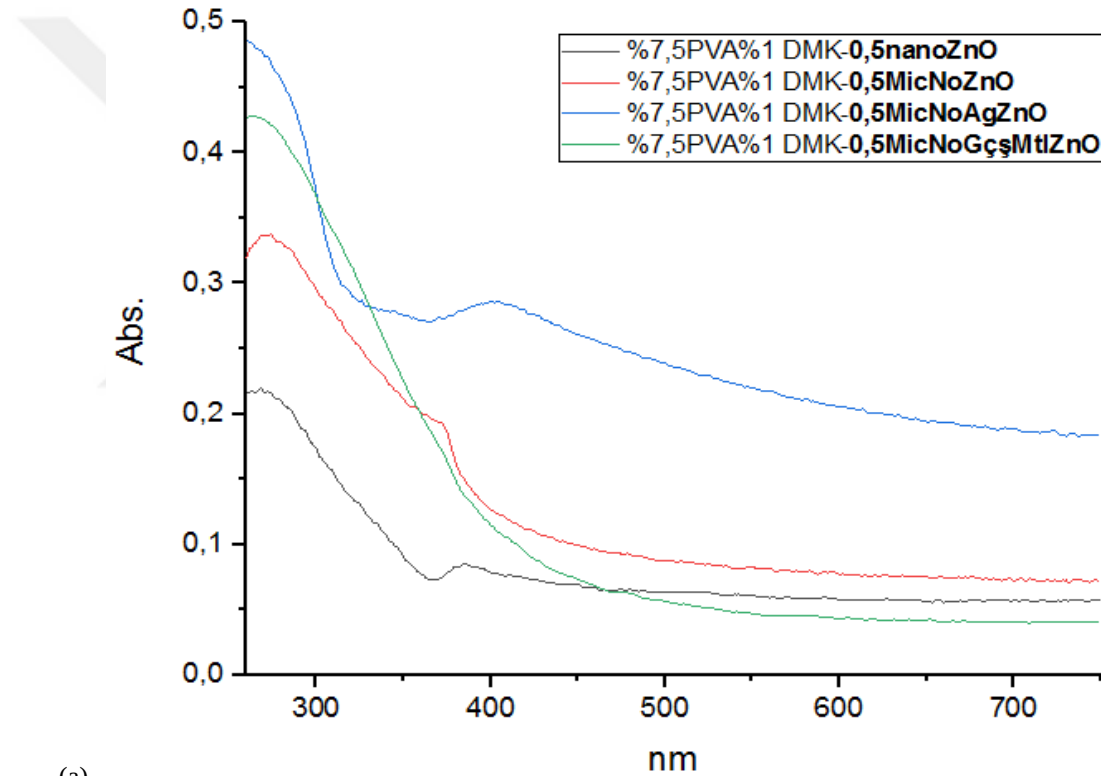
**Şekil 5.11.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 w/v) (a) katkısız nano ZnO, (b) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, (c) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve (c) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumları

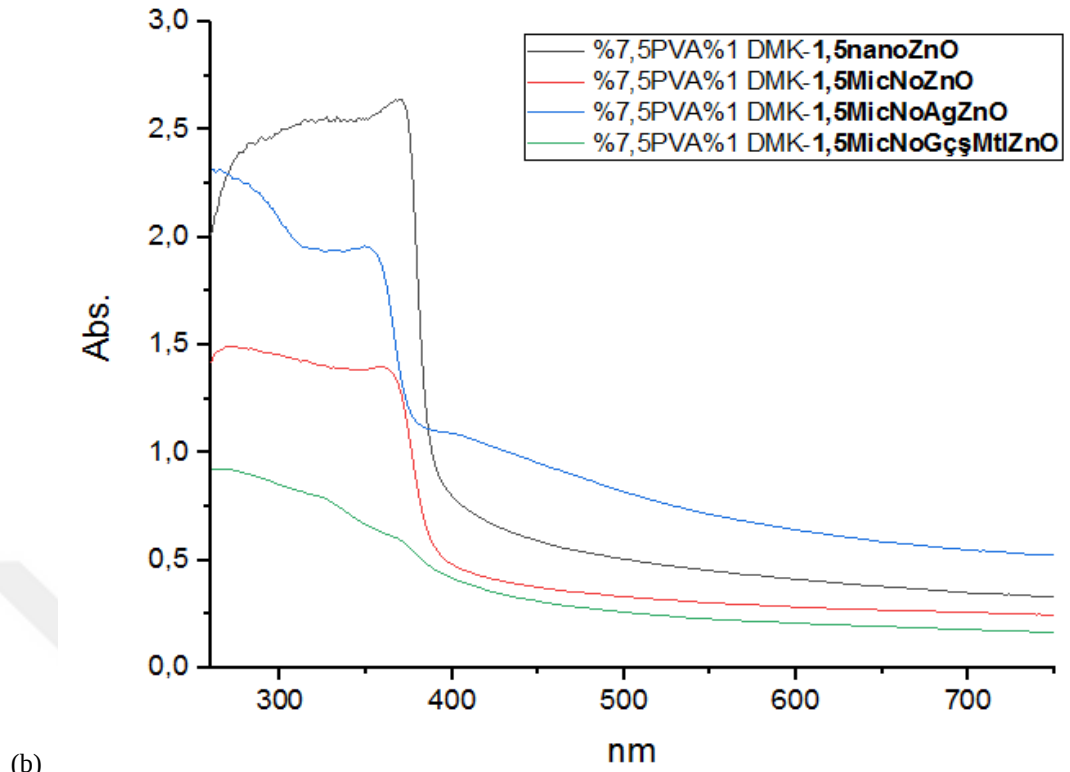
(a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırması Şekil 5.12.'de verilmiştir. Katkısız ZnO, yaklaşık 365 nm'de absorpsiyon başlangıcı ile UV aktif yarı iletken malzemelerin tipik yansıma spektrumunu göstermiştir. Bu davranış, ZnO'nun enerji bant yapısına göre değerlik bandından iletim bandına geçişe karşılık gelen O 2p'den Zn 3d'ye elektron geçişinden kaynaklanmaktadır [217]. UVA (315-400nm) ve UVB (280-315 nm) bölgelerinde, MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılandırma diğer ZnO katkılandırmalara göre MicNo<sup>®</sup> ZnO'nun yüzey alanının daha yüksek olmasından dolayı daha yüksek absorpsiyon beklenmektedir. Ancak XRD analizlerinde görüldüğü gibi filmlerdeki aglomerasyon sorunundan dolayı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde daha az absorpsiyon miktarı bulunmuştur.

ZnO'nun bir geçiş metali ile katkılandırması, literatüre göre UV bölgesinde ışık absorpsiyonunun yoğunluğunda bir iyileşmeye yol açar. Ancak hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerinde tam tersi sonuç gözlenmiştir. Bunun sebebi kristal

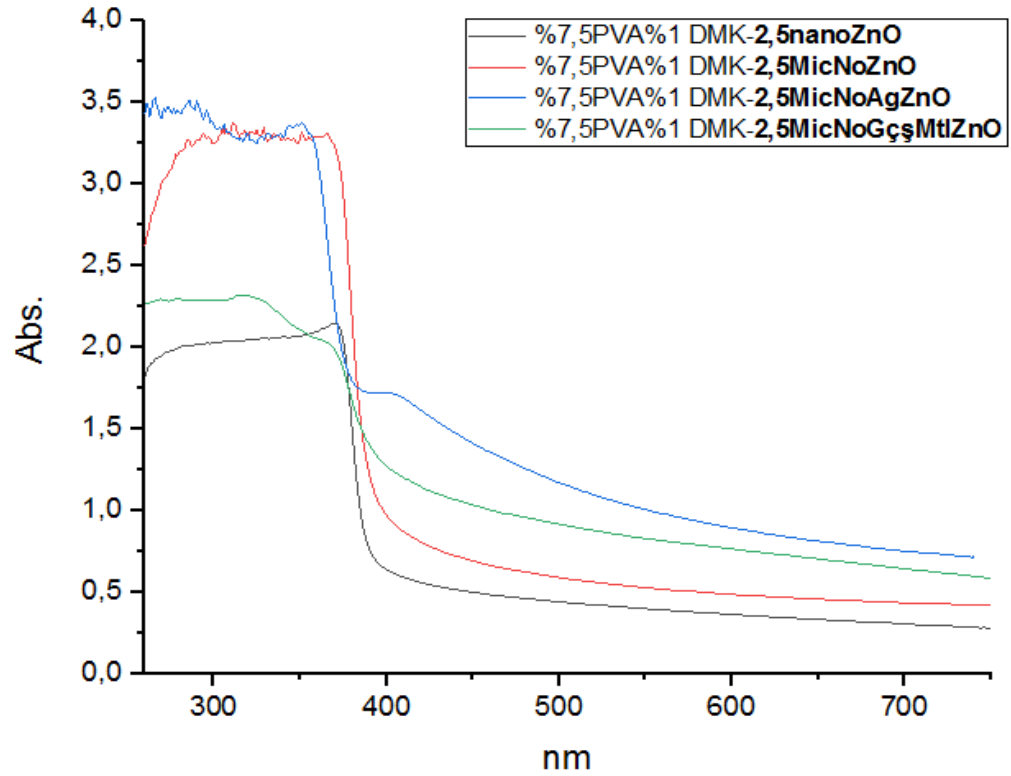
kalitesi ve paketleme yoğunluğunun azalmasıyla ilgili olduğu literatürde bildirilmiştir [220]. Görünür ışık dalga boylarında absorpsiyondaki MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılıya göre azalış, büyük oranda geçiş metalinin oksit fazının varlığına bağlanmaktadır. Büyük oranda geçiş metalinin oksit fazının oluşumu, görünür ışığı dağıtarak düşük absorbansa yol açar [218].

Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde hem UV hem de görünür bölgede absorpsiyon spektrumlarında artış gözlenmiştir. Bunun sebebi hem Ag ile ZnO arasındaki elektronların etkileşim ve transferi hem de gümüş partiküllerinin “Yüzey Plazman Rezonansı (SPR)” absorpsiyonudur [219]. Bu yüzden en yüksek absorpsiyon miktarları Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO filmlerde görülmüştür.





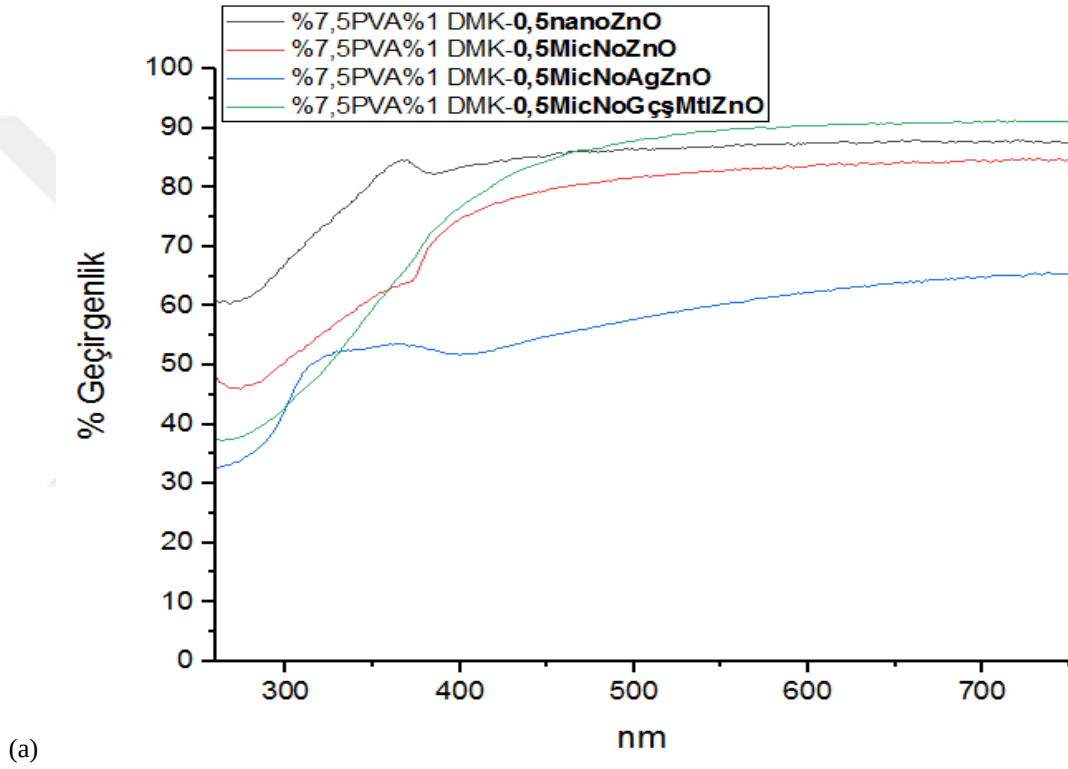
(b)



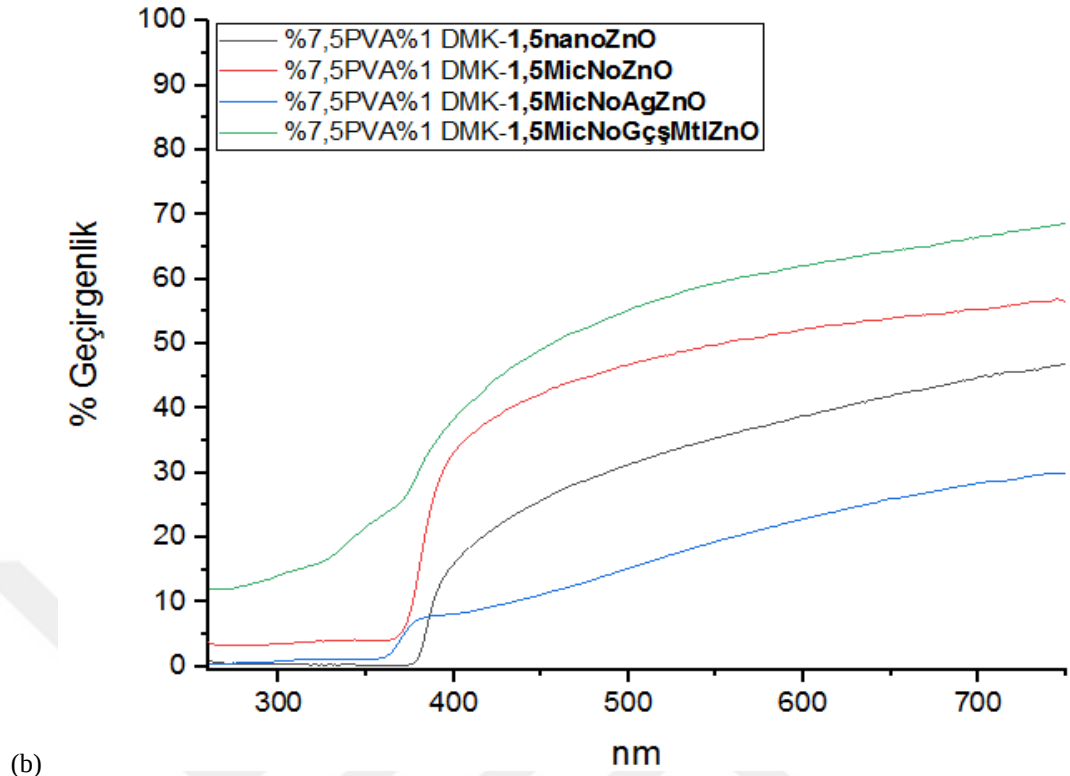
(c)

**Şekil 5.12.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırması

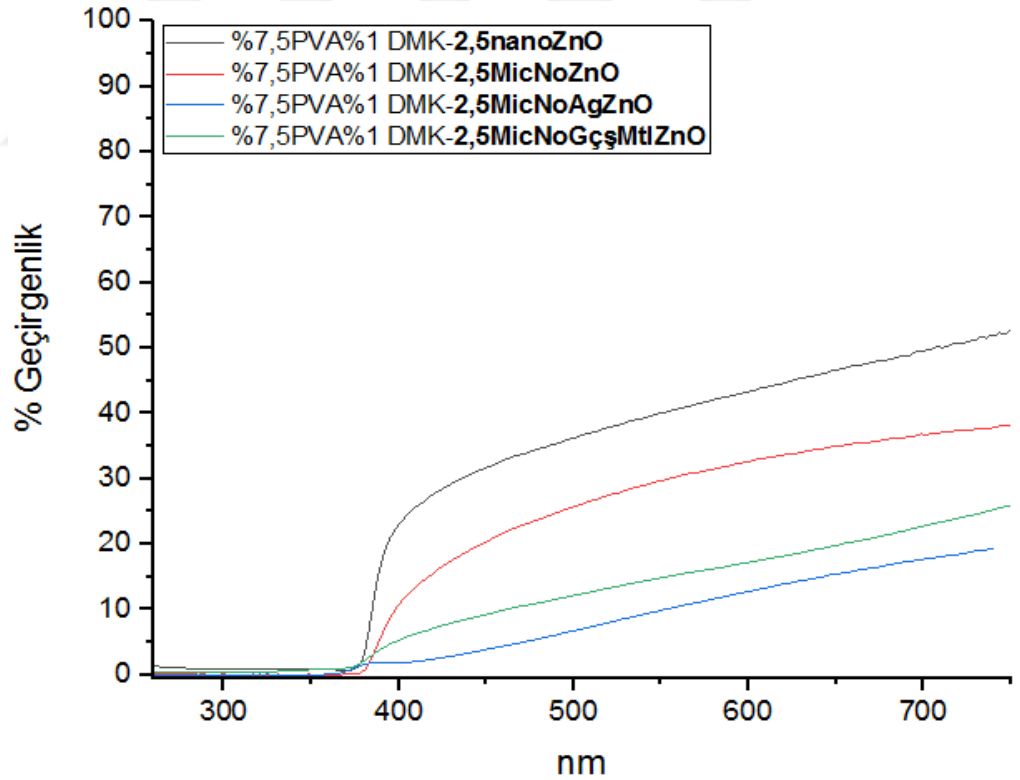
(a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırması Şekil 5.13.'te verilmiştir. Görünür bölgedeki (400-750 nm) geçirgenlik değeri MicNo<sup>®</sup> Ag-ZnO katkılı filmlerde en düşüktür, bu da görünür bölgede filmin transparanlığının daha düşük olduğunu vurgular. MicNo<sup>®</sup> GçşMtl-ZnO katkılı filmlerde transparanlığın en yüksek olmasının sebebi aglomeranın daha az olmasından dolayıdır.







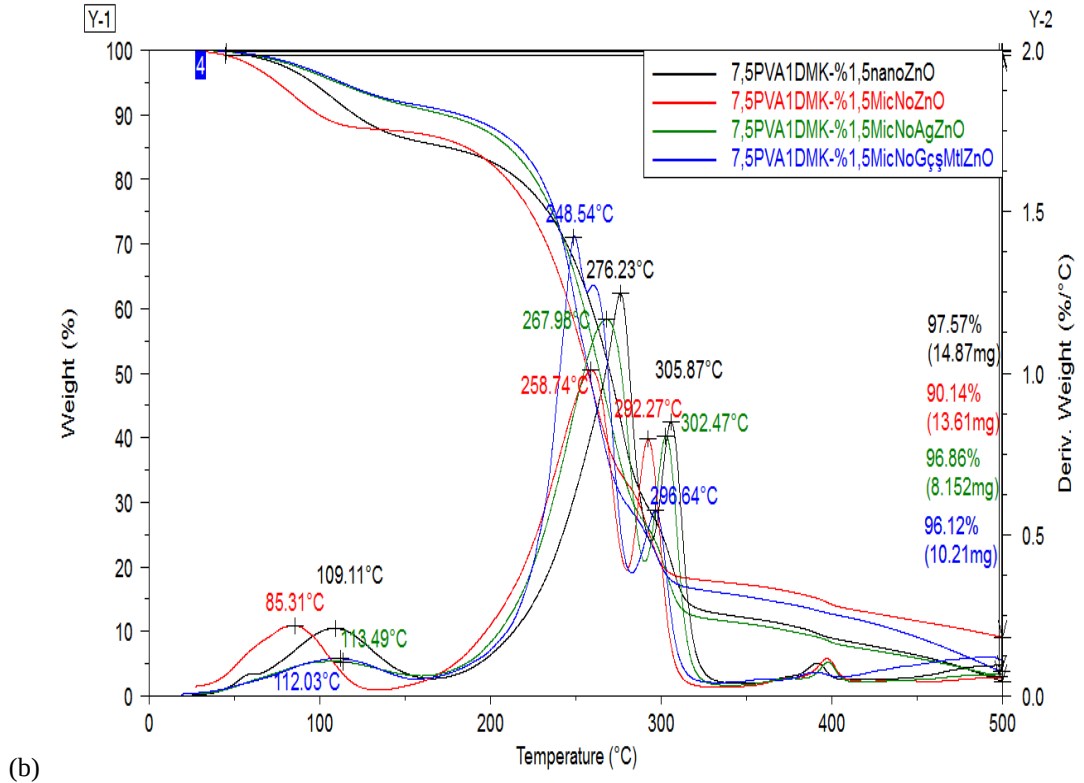
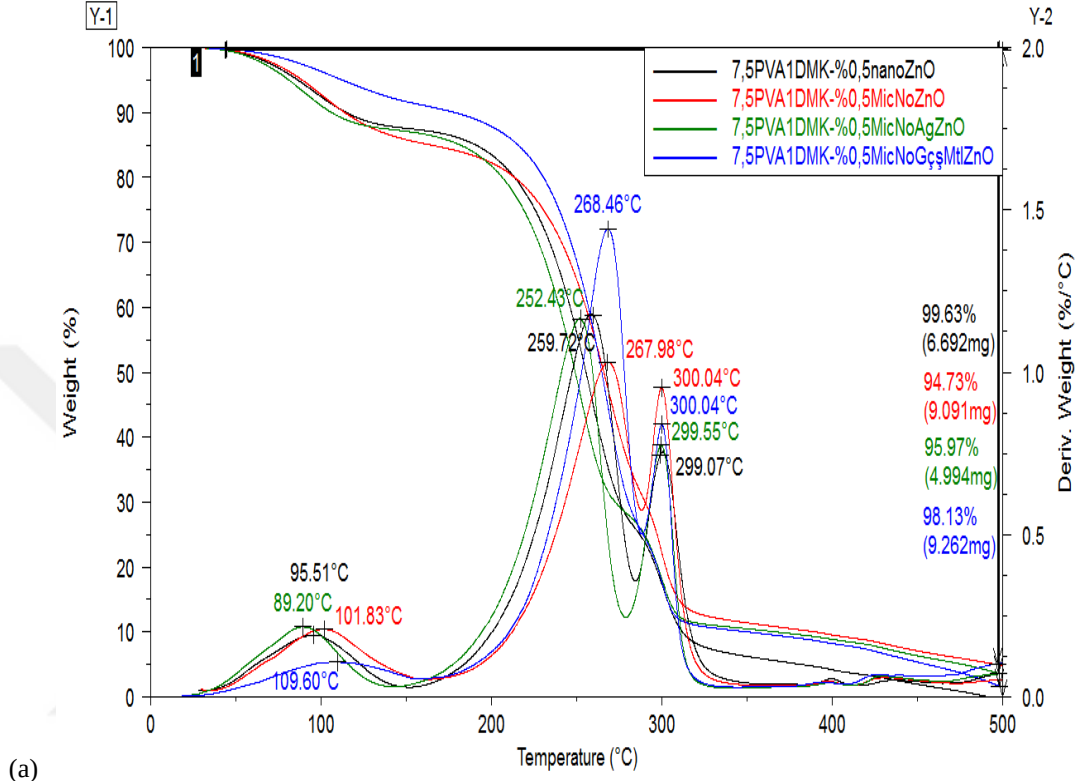
(b)

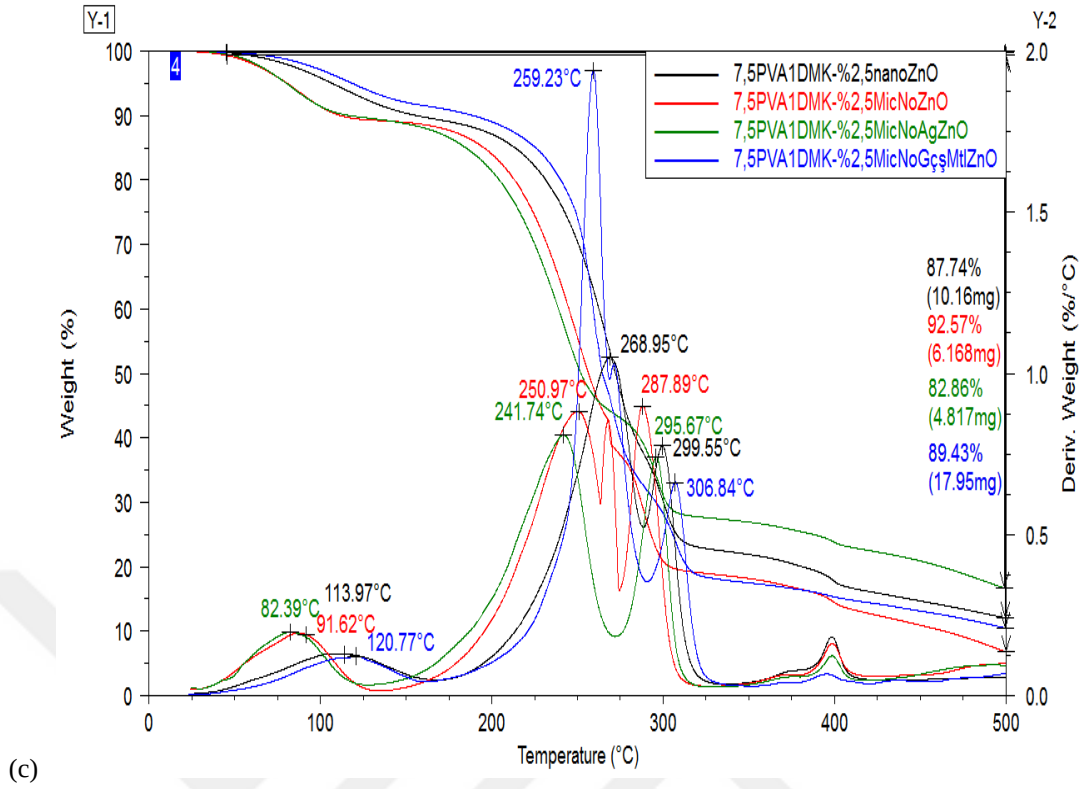


(c)

**Şekil 5.13.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin UV-Vis. geçirgenlik spektrumlarının karşılaştırması

(a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin TG-DTA analizlerinin karşılaştırması Şekil 5.14.'te verilmiştir.





**Şekil 5.14.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1,5 (m/v), (c) % 2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve Cu katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin TG-DTA analizlerinin karşılaştırması

DTA eğrileri, termal sürecin üç adımını vurgular. 50-150 °C arasındaki ilk bozunma aşaması, fiziksel H<sub>2</sub>O'nun buharlaşmasına ek olarak reaksiyona girmemiş tepkenlerin ve ayrılmamış yan ürünlerin buharlaşmasına bağlanabilir [222]. 150 ile 280 °C arasındaki ikinci bozunma aşaması, kitosanın deasetilasyon ve depolimerizasyonu [223] ve PVA'nın yan zincirinin bozulmasıyla bağlantılıdır [190]. İnorganik ZnO konsantrasyonu arttıkça kütle kaybı azalır, bu da ZnO partikülleri ile kitosan arasındaki etkileşimi doğrular, amin gruplarıyla başlayan ve doymamış bir yapıya yol açan ayrışma sürecini yavaşlatır [224]. Ayrıca termal stabilitedeki gelişme, PVA'nın daha yüksek kristalleşmesi ve sınırlanan polimer segmenti hareketliliğinden kaynaklanabilir [186]. 280 ile 500 °C arasındaki üçüncü bozunma aşaması, -NH<sub>2</sub> ve -OH fonksiyonel grupları arasında güçlü bir şekilde oluşan kitosan zincirler arasındaki hidrojen bağının ayrışmasına karşılık gelir [225]. Bozulmanın maksimum sıcaklığını ve toplam ağırlık kaybını içeren termal parametreler Tablo 5.1.'de özetlenmiştir. DTA zirvelerinin maksimum sıcaklığı (Tablo 5.1.) ayrıca ZnO partiküllerinin kitosan ile kimyasal etkileşimini gösterir. Partiküllerin yüzey alanının geniş olması, kitosan ile kimyasal

etkileşimi arttıracığından toplam ağırlık kaybı oranı azalır. Toplam kütle kaybı (%):  
nano ZnO > MicNo<sup>®</sup> GeçMtl-ZnO > MicNo<sup>®</sup> Ag-ZnO > MicNo<sup>®</sup> ZnO.

**Tablo 5.1.** % 0,5-1,5-2,5 (m/v) oranlarında katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin termal özellikleri

| Konsantrasyon (%) | İnorganik Toz Türü            | Tmax (°C) |         |          | Toplam Kütle Kaybı (%) |
|-------------------|-------------------------------|-----------|---------|----------|------------------------|
|                   |                               | Adım I    | Adım II | Adım III |                        |
| 0,5               | nano ZnO                      | 95,51     | 259,72  | 299,07   | 99,63                  |
|                   | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 101,83    | 267,98  | 300,04   | 94,73                  |
|                   | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 89,20     | 252,43  | 299,55   | 95,97                  |
|                   | MicNo <sup>®</sup> GeçMtl-ZnO | 109,60    | 268,46  | 300,04   | 98,13                  |
| 1,5               | nano ZnO                      | 109,11    | 276,23  | 305,87   | 97,57                  |
|                   | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 85,31     | 258,74  | 292,27   | 90,14                  |
|                   | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 113,49    | 267,98  | 302,47   | 96,86                  |
|                   | MicNo <sup>®</sup> GeçMtl-ZnO | 112,03    | 248,54  | 296,64   | 96,12                  |
| 2,5               | nano ZnO                      | 113,97    | 268,95  | 299,55   | 87,74                  |
|                   | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 91,62     | 250,97  | 287,89   | 92,57                  |
|                   | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 82,39     | 241,74  | 295,67   | 82,86                  |
|                   | MicNo <sup>®</sup> GeçMtl-ZnO | 120,77    | 259,23  | 306,84   | 89,43                  |

ZnO nanopartiküllerinin antibakteriyal aktivitesi için öngörülen üç mekanizma vardır.

- I. Bakteriyal hücre zarları, ZnO tarafından üretilen reaktif oksijen türleri tarafından zarar görür,
- II. ZnO'nun kısmi çözünmesi ve sitotoksik Zn<sup>+2</sup> iyonlarının salınması,
- III. ZnO parçacıklarının mikrobiyal hücrelere adsorpsiyonunun bir sonucu olarak mikrobiyal hücre duvarlarının kararsız hale gelmesidir [77, 226, 227].

ZnO'nun antibakteriyal aktivite performansını artırmak için gümüş (Ag) ve geçiş metali gibi bazı elementlerin katkılandırılması yapılmaktadır. Ag<sup>+</sup> iyonlarının salınımı antibakteriyal aktiviteyi artırır. Buna göre, Ag katkılı ZnO nanopartikülleri, katkısız ZnO [130] formlarından daha iyi antibakteriyal performans sergiler [77]. Bakırın antibakteriyal aktivite sergilediği iyi bilinmektedir ve eski Mısır'da MÖ 2400'e kadar uzanan yara tedavisinde kullanılmıştır [228]. Son yıllarda, antibakteriyal malzemeler

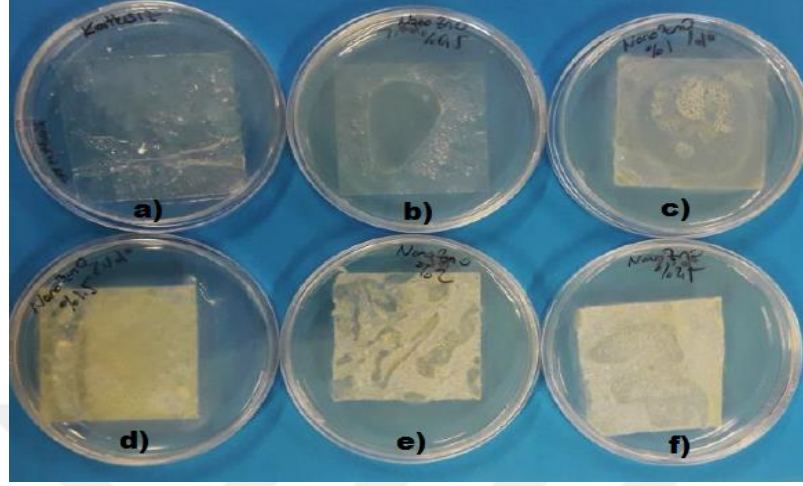
olarak bakır oksit, bakır sülfür, bakır iyonları ve bakır alaşımları dâhil olmak üzere farklı bakır türleri incelenmiştir [229]. Kitosan/geçiş metali nanokompozitler, diğer soy metallere göre üstün antibakteriyal performanslar sunabilir çünkü geçiş metali nanopartiküller daha düşük bir maliyetle daha yüksek antibakteriyal özellikler sergiler [205]. Son zamanlarda birçok bilimsel araştırmacı, ZnO katkı maddesinin miktarı, boyut, şekil ve katkı parametrelerinin antibakteriyal aktivitesi üzerindeki etkilerine odaklanmıştır [77, 230-232]. ZnO nanopartiküllerinin partikül boyutunun küçülmesi ile, hücreye artan penetrasyon ve yüksek spesifik yüzey alanından dolayı ZnO  $Zn^{+2}$  iyonlarına daha hızlı çözünmekte bu da antimikrobiyal aktivitenin artmasına neden olmaktadır [232]. Ancak her zaman olmasa da azalan tane boyutu ile toksisite artmaktadır. MicNo<sup>®</sup> ZnO partiküllerin insan derisi keratinosit hücreleri üzerinde test edilmesi sonucu, ZnO nanopartiküllerine göre UVA'nın varlığında daha az sitotoksisite, genotoksisite ve fotogenotoksisite olduğu görülmüştür [4].

#### **Mikrobiyal kalite analizi**

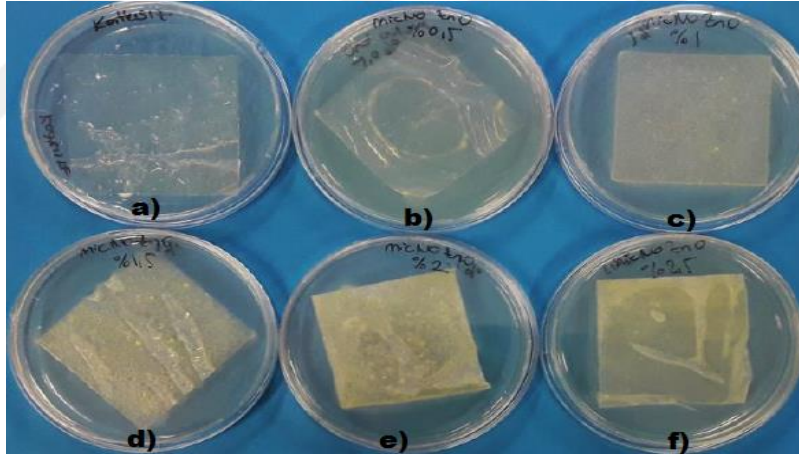
Parçacıkların difüzyonuna dayalı etkilerden korunma ve koloni büyümesi üzerindeki etkilerin araştırılması amacıyla ISO 22196:2011 standartına göre agar seyreltme yöntemi uygulanmıştır. Kullanılan mikroorganizmalar Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) ve Gram pozitif bakteri türü olarak S.Aureus (ATCC 6538)'dir. Agar plakaları bakteriler için 32,5 °C'de 24 saat süreyle inkübe edilmiştir. Her bir numune 6 adet ve 50 mm x 50 mm ölçülerindedir. Referans malzeme cam olup, 6 adet ve 50 mm x 50 mm ölçülerindedir. Mikrobiyal kalite analizleri katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerine uygulanmıştır.

Şekil 5.15.'te 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO katkılı, Şekil 5.16.'da 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı, Şekil 5.17.'de 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin Katı Besiyerinde Toplam Mezofil Aerob Bakteri Sayımı sonuçları bulunmaktadır. Toplam bakteri sayımı genel olarak hijyen kontrolü amacıyla yapılır. Plate Count Agar besiyeri üzerine yerleştirilen numunenin inkübasyondan sonra bu besiyerinde oluşan koloniler sayılarak bakteri sayısı belirlenir. Hacimce 5:0 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmleri ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerde analiz esnasında sıvıyla

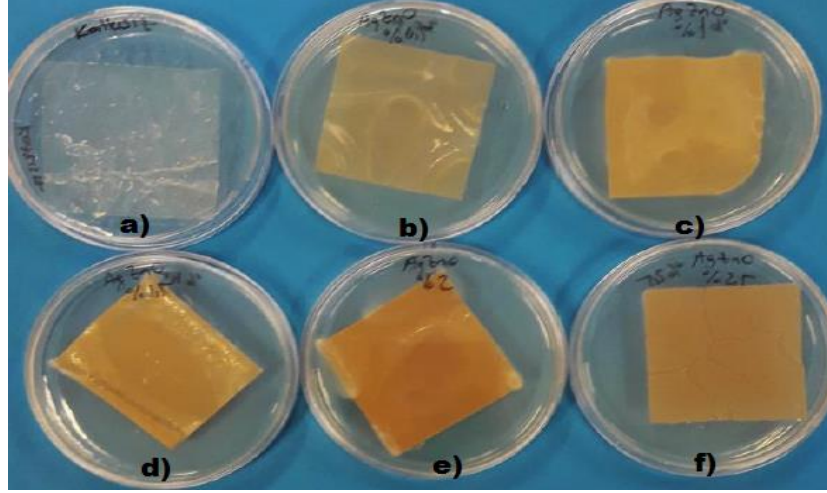
temasta hızlı kıvrılma/katlanma eğilimi göstermiştir. Bu yüzden analiz resimleri teze konulamamıştır. Test edilen numunelerin hiçbirinde bakteriyal üreme gözlenmemiştir.



**Şekil 5.15.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) %2 (m/v) ve (e) %2,5 (m/v) oranında katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan esaslı filmlerin Katı Besiyerinde Toplam Mezofil Aerob Bakteri Sayım analizleri



**Şekil 5.16.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) %2 (m/v) ve (e) %2,5 (m/v) oranında katkısız MicNo® ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan esaslı filmlerin Katı Besiyerinde Toplam Mezofil Aerob Bakteri Sayım analizleri



**Şekil 5.17.** (a) % 0,5 (m/v), (b) % 1 (m/v), (c) % 1,5 (m/v), (d) %2 (m/v) ve (e) %2,5 (m/v) oranında Ag katkılı MicNo® ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan esaslı filmlerin Katı Besiyerinde Toplam Mezofil Aerob Bakteri Sayım analizleri

### **Antibakteriyal aktivite analizi**

Parçacıkların difüzyonuna dayalı etkilerden korunma ve koloni büyümesi üzerindeki etkilerin araştırılması amacıyla ISO 22196:2011 standartına göre agar seyreltme yöntemi uygulanmıştır. Kullanılan mikroorganizmalar Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) ve Gram pozitif bakteri türü olarak S.Aureus (ATCC 6538)'dir. Agar plakaları bakteriler için 32,5 °C'de 24 saat süreyle inkübe edilmiştir. Her bir numune 6 adet ve 50 mm x 50 mm ölçülerindedir. Referans malzeme cam olup, 6 adet ve 50 mm x 50 mm ölçülerindedir. Mikrobiyal kalite analizleri katkısız nano ZnO, katkısız MicNo® ZnO, Ag katkılı MicNo® ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo® ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerine uygulanmıştır.

Antibakteriyal aktivite değeri (R) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır [233]:

$$R=(B-A)-(C-A)=B-C \quad (5.1)$$

$$R=\log(B-C) \quad (5.2)$$

**R:** Antibakteriyal aktivite değeri

**A:** İşlem görmemiş numunenin inkübasyondan hemen sonraki ortalama üreyen mikroorganizma sayısının (cfu/ml) logaritmik değeri

**B:** İşlem görmemiş numunenin 24 saat inkübasyon sonundaki ortalama üreyen mikroorganizma sayısının (cfu/ml) logaritmik değeri

**C:** İşlem görmüş numunenin 24 saat inkübasyon sonundaki ortalama üreyen mikroorganizma sayısının (cfu/ml) logaritmik değeri



ISO 22196 standartına göre bir yüzeyin antibakteriyal aktivite değeri  $R \geq 2$  olmalıdır. % A: Antibakteriyal aktivite yüzdesidir.

Tablo 5.2.'de Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) karşı 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 5:0 ve hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R) ve antibakteriyal aktivite yüzdeleri (% A) verilmiştir. Hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R) tüm inorganik katkı çeşitlerinde  $R \geq 2$  değerindedir ve antibakteriyal aktivite yüzdeleri %100'dür. Ancak 6 farklı konsantrasyonda katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO inorganik toz katkılı hacimce 5:0 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerinde antibakteriyal aktivite değerleri  $R \leq 2$  değerindedir ve antibakteriyal aktivite değerleri ISO 22196:2011 standartına uygun değildir. Ama Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 5:0 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri  $R \geq 2$  değerindedir ve antibakteriyal aktivite değerleri ISO 22196:2011 standartına uygundur. Tüm konsantrasyon değerlerinde antibakteriyal aktivite kapasitesi açısından en iyi sonuçlar Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılılarda görülmüştür.

**Tablo 5.2.** Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) karşı 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 5:0 ve hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R) ve antibakteriyal aktivite yüzdeleri (% A)

| Gram negatif bakteri türü E.Coli (ATCC 8739) |                                |                         |       |                         |       |
|----------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
| Konsantrasyon (%)                            | İnorganik Toz Türü             | Hacimce 5:0 PVA:kitosan |       | Hacimce 3:2 PVA:kitosan |       |
|                                              |                                | R                       | A (%) | R                       | A (%) |
| 0                                            | -                              | 0,1                     | 20,69 | 0,38                    | 58,62 |
| 0,5                                          | nano ZnO                       | 1,63                    | 97,64 | 7,72                    | 100   |
|                                              | MicNo <sup>®</sup> ZnO         | 0,47                    | 65,86 | 7,76                    | 100   |
|                                              | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO      | 1,2                     | 93,62 | 7,8                     | 100   |
|                                              | MicNo <sup>®</sup> GeçMtl -ZnO | 7,52                    | 100   | 7,52                    | 100   |
| 1                                            | nano ZnO                       | 1,6                     | 97,47 | 7,72                    | 100   |
|                                              | MicNo <sup>®</sup> ZnO         | 0,48                    | 66,72 | 7,76                    | 100   |
|                                              | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO      | 3,76                    | 99,98 | 7,8                     | 100   |



|     |                                 |      |       |      |     |
|-----|---------------------------------|------|-------|------|-----|
|     | MicNo <sup>®</sup> GeçşMtl -ZnO | 7,52 | 100   | 7,52 | 100 |
| 1,5 | nano ZnO                        | 1,8  | 98,41 | 7,72 | 100 |
|     | MicNo <sup>®</sup> ZnO          | 0,47 | 66,03 | 7,76 | 100 |
|     | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO       | 7,76 | 100   | 7,8  | 100 |
|     | MicNo <sup>®</sup> GeçşMtl -ZnO | 7,52 | 100   | 7,52 | 100 |
| 2   | nano ZnO                        | 1,78 | 98,33 | 7,72 | 100 |
|     | MicNo <sup>®</sup> ZnO          | 0,47 | 65,86 | 7,76 | 100 |
|     | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO       | 7,76 | 100   | 7,8  | 100 |
|     | MicNo <sup>®</sup> GeçşMtl -ZnO | 7,52 | 100   | 7,52 | 100 |
| 2,5 | nano ZnO                        | 1,7  | 97,98 | 7,72 | 100 |
|     | MicNo <sup>®</sup> ZnO          | 0,48 | 66,9  | 7,76 | 100 |
|     | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO       | 7,76 | 100   | 7,8  | 100 |
|     | MicNo <sup>®</sup> GeçşMtl -ZnO | 7,52 | 100   | 7,52 | 100 |

Tablo 5.3.'te Gram pozitif bakteri türü olarak S.Aureus (ATCC 6538) karşı karşı 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 5:0 ve hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R) ve antibakteriyal aktivite yüzdeleri (% A) verilmiştir. Hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R) tüm inorganik katkı çeşitlerinde  $R \geq 2$  değerindedir ve antibakteriyal aktivite yüzdeleri %100'dür. Ancak 6 farklı konsantrasyonda katkısız nano ZnO katkılı hacimce 5:0 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerinde antibakteriyal aktivite değerleri  $R \leq 2$  değerindedir ve antibakteriyal aktivite değerleri ISO 22196:2011 standartına uygun değildir. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde bu durum % 2 (m/v) konsantrasyon miktarına kadar geçerlidir. Ama Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 5:0 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R)  $R \geq 2$  değerindedir ve antibakteriyal aktivite değerleri ISO 22196:2011 standartına uygundur. Tüm konsantrasyon değerlerinde antibakteriyal aktivite kapasitesi açısından en iyi sonuçlar Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılılarda görülmüştür.

**Tablo 5.3.** Gram pozitif bakteri türü olarak S.Aureus (ATCC 6538) karşı 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO ,Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir

geçiş metali katkı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkı hacimce 5:0 ve hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R) ve antibakteriyal aktivite yüzdeleri (% A)

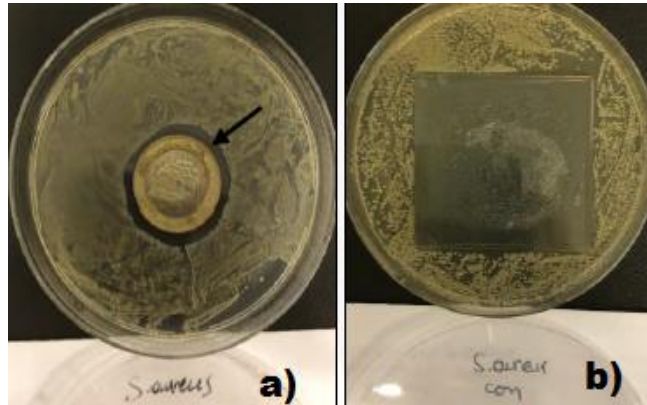
| Gram pozitif bakteri türü S.Aureus (ATCC 6538) |                               |                         |       |                         |       |
|------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
| Konsantrasyon (%)                              | İnorganik Toz Türü            | Hacimce 5:0 PVA:kitosan |       | Hacimce 3:2 PVA:kitosan |       |
|                                                |                               | R                       | A (%) | R                       | A (%) |
| 0                                              | -                             | 0,08                    | 18,62 | 0,10                    | 20,69 |
| 0,5                                            | nano ZnO                      | 1,09                    | 91,9  | 2,57                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 0,62                    | 75,86 | 6,91                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 6,76                    | 100   | 7,72                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | 6,91                    | 100   | 6,91                    | 100   |
| 1                                              | nano ZnO                      | 2,86                    | 100   | 2,57                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 0,65                    | 77,41 | 6,91                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 6,76                    | 100   | 7,72                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | 6,91                    | 100   | 6,91                    | 100   |
| 1,5                                            | nano ZnO                      | 1,23                    | 94,48 | 2,57                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 1,61                    | 97,57 | 6,91                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 6,76                    | 100   | 7,72                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | 6,91                    | 100   | 6,91                    | 100   |
| 2                                              | nano ZnO                      | 1,16                    | 93,1  | 2,57                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 2,07                    | 100   | 6,91                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 6,76                    | 100   | 7,72                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | 6,91                    | 100   | 6,91                    | 100   |
| 2,5                                            | nano ZnO                      | 1,38                    | 95,86 | 2,57                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 2,17                    | 98,73 | 6,91                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 6,76                    | 100   | 7,72                    | 100   |
|                                                | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | 6,91                    | 100   | 6,91                    | 100   |

Hacimce 5:0 ve 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) karşı daha yüksektir. Bu sonuç Ganganagappa vd., (2017) [234] yapmış olduğu çalışma ile desteklenmektedir. Bir geçiş metali katkı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkı filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R) değerleri katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkı filmlere göre daha yüksektir. Çünkü Vimbela vd., (2017) [235], geçiş metali nanopartiküllerin mikroorganizmalarla etkileşimi, proteinler, DNA ve lipitler gibi hücre içi bileşenlerin sızınmasına neden olan ve önemli bakteriyal hasara ve bunların büyümesinin

inhibisyonuna neden olan reaktif oksijen türleri üretebilir. Akhavan ve Ghaderi (2010) [236] tarafından, bakteri negatif yükünün ve geçiş metali nanopartiküllerin hem elektron transferine hem de bakteri zarının yırtılmasına katkıda bulunan iyi elektron alıcıları olarak hareket ettiği başka bir hipotez önerilmiştir. Bu hipotez, geçiş metali nanopartiküllerin daha yüksek antibakteriyal aktivite değerleri (R) değeri göstermesinin nedenlerini açıklar [139]. Ayrıca filmlerdeki kitosan miktarının artması sonucu antibakteriyal aktivite performansının arttığı gözlenmiştir ve bu sonuç Perelshtein vd., (2013) [233] yapmış olduğu çalışma ile desteklenmiştir.

#### **Çözünürlük testleri**

Agar difüzyon yöntemi ile inhibasyon deneyi uygulanmıştır. Kullanılan mikroorganizmalar Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) ve Gram pozitif bakteri türü olarak S.Aureus (ATCC 6538)'dir. İnhibasyon deneyi; Test numunelerinin her biri, eşit sayıda test mikroorganizmasını içeren besin ortamına konularak 32,5 °C'de 24 saat bekletilmesi ve inkübasyon sonrasında zon oluşup oluşmadığının kontrolü ile uygulanmış bir yöntemdir. Değerlendirme, numuneden etken madde çözünürlüğünün olması durumunda zon oluşumu beklenirken, çözünürlüğün olmaması durumunda herhangi bir zon oluşumunun olmaması beklenir. Pozitif kontrol olarak antimikrobiyal etkiye sahip metal yüzey (1 TL), negatif kontrol olarak inert cam yüzey kullanılmıştır. Şekil 5.18.'de inhibasyon deneyinde kullanılan pozitif ve negatif kontrol plakaları görülmektedir.



**Şekil 5.18.** İnhibasyon deneyinde kullanılan (a) pozitif ve (b) negatif kontrol plakaları

Bu analizde etken maddenin, numuneden çözünme (ayrılma) durumunun gerçekleşip gerçekleşmediği incelenmiştir. Tablo 5.4.'te Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) ve Gram pozitif bakteri türü olarak S.Aureus (ATCC 6538) karşı 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız

MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 5:0 ve 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin inhibasyon zon kalınlıkları (mm) verilmiştir. Pozitif-negatif kontrol, referans ve test numunesi ile yapılan analizde katkısız numunelerde zon oluşumu görülmemiştir. Ayrıca hacimce 5:0 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkısı dışında Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) karşı zon oluşumu göstermediği görülmüştür. İnhibasyon bölgesinin meydana gelmesi, test edilen ZnO toz sistemlerinin bakteriler üzerinde farklı seviyelerde antimikrobiyal aktivitelere sahip olduğunu gösterir [221]. Tüm inorganik tozların S.Aureus'u (1-7 mm) inhibe ettiği görülmektedir. Hücreye daha kolay nüfuz etmesinden dolayı, daha küçük boyutlu tozlar, daha büyük boyutlu tozlara göre daha fazla antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Tasarlanmış hegzagonal MicNo<sup>®</sup> partikülünün modifikasyonu antibakteriyal etkinliği etkilememiştir [221]. S. aureus'a (7 mm) karşı en yüksek antibakteriyal aktiviteyi % 2 (m/v) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmleri göstermiştir. Geçiş metallerinin varlığı, yük transferini iyileştirdiğinden, elektron-boşluk çifti rekombinasyonu olasılığını azalttığından ve perhidroksil radikallerinin ve diğer güçlü oksitleyici malzemelerin oluşumunu teşvik ettiğinden dolayı antibakteriyal aktivite artırıcı olarak kullanılmaktadır [205].

**Tablo 5.4.** Gram negatif bakteri türü olarak E.Coli (ATCC 8739) ve Gram pozitif bakteri türü olarak S.Aureus (ATCC 6538) karşı 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 5:0 ve 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin inhibasyon zon kalınlıkları (mm)

| İNHİBASYON ZONU (mm) |                               |                         |          |                         |          |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------|----------|-------------------------|----------|
| Konsantrasyon (%)    | İnorganik Toz Türü            | Hacimce 5:0 PVA:Kitosan |          | Hacimce 3:2 PVA:Kitosan |          |
|                      |                               | E.Coli                  | S.Aureus | E.Coli                  | S.Aureus |
| 0                    | -                             | -                       | -        | analiz yapılmadı        | -        |
| 0,5                  | nano ZnO                      | -                       | 1        | analiz yapılmadı        | 2        |
|                      | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | -                       | -        | analiz yapılmadı        | -        |
|                      | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | -                       | 3        | analiz yapılmadı        | -        |
|                      | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | -                       | 2,5      | 4,5                     | 3        |
| 1                    | nano ZnO                      | -                       | 5        | analiz yapılmadı        | 4        |
|                      | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | -                       | 4        | analiz yapılmadı        | 4        |
|                      | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 3                       | 4        | analiz yapılmadı        | 4        |
|                      | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | -                       | -        | 5,5                     | 5        |

|     |                               |   |     |                  |   |
|-----|-------------------------------|---|-----|------------------|---|
| 1,5 | nano ZnO                      | - | 1   | analiz yapılmadı | 3 |
|     | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | - | 3   | analiz yapılmadı | 4 |
|     | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 3 | 5   | analiz yapılmadı | 4 |
|     | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | - | 4,5 | 6                | 6 |
| 2   | nano ZnO                      | - | 3   | analiz yapılmadı | 4 |
|     | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | - | 5   | analiz yapılmadı | 3 |
|     | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 2 | 1   | analiz yapılmadı | 3 |
|     | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | - | 5   | 7                | 7 |
| 2,5 | nano ZnO                      | - | 3   | analiz yapılmadı | 3 |
|     | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | - | 5   | analiz yapılmadı | 3 |
|     | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 2 | 3   | analiz yapılmadı | 4 |
|     | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | - | -   | -                | - |

İnhibisyon testiyle antibakteriyal aktivite testini birlikte değerlendirdiğimizde bakteriyosidal bir etkinin olduğunu söylemek mümkündür [77]. Ortamdan etken maddenin uzaklaştırılması ile birlikte bakterilerde üreme meydana gelmemektedir. Aksi durumda bakteriyostatik etkiden söz etmemiz gerekirdi.

% Şişme analizi 5-7-9 pH değerlerinde, 25 °C ortam sıcaklığında, 2 saat uygulama süresinde yapılmıştır. Her numune için 3 kez ölçüm yapılmış, ortalaması alınmıştır.

% Şişme değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır [237]

$$\left[ \frac{W_1 - W_0}{W_0} \right] * 100 \quad (5.3)$$

**W<sub>0</sub>** : Kuru ağırlık

**W<sub>1</sub>** : Yaş ağırlık

Filmlerin şişme özelliklerini etkileyen faktörler: i) çapraz bağlama ajanı oranı, ii) ortam pH'ı, iii) ortam sıcaklığı ve iv) uygulama süresidir. Kitosan polimerinin amin grubu (NH<sub>2</sub>) asidik çözeltide kolayca protonlaşarak amonyum grubuna (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) dönüşür. Öte yandan, PVA polimeri, su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturan çok sayıda hidroksil grubuna sahiptir ve sonuç olarak sulu ortamdaki çözünürlüğü büyüktür. Sonuç olarak kitosan ve PVA'nın harmanlanması filmin sulu ortamda şişme kabiliyetini arttırmıştır [238]. Filmlerin şişme kapasitesi, segmentlerindeki mevcut hidrofilik (polar) gruplara ve bunların doğasına da bağlıdır. Polar gruplar ve sulu ortam arasındaki güçlü etkileşim, polimerin şişmesini artırır [239].

Genel olarak, kitosan/PVA/ZnO nanokompozitinin şişme özelliklerinin davranışı, ana polimerinkine (kitosan/PVA) benzerdir. Nanokompozit oluşumunun,

ortamın tüm pH aralığında, filmin şişme kabiliyetini azalttığı bilinmektedir. Farklı pH ortamlarında nanokompozitin şişme özelliklerindeki azalmalar, nanokompozit oluşumunda inorganik tozlar ile polar gruplarının etkileşimine bağlanabilir. Nanokompozitlerin daha az şişme eğiliminde bulunmasının sebebi, nanokompozit segmentlerinde daha az sayıda polar grup bulunmasına atfedilir [238].

Abdeen vd., (2018) [238] çalışmasında her pH ortamında 25 °C'ye kadar sıcaklığın artması ile kitosan/PVA polimerinin şişme kabiliyetinin arttığı bulunmuştur. Hidrojen bağlarının oluşumu için ortamdan emilen oluşum enerjisine ihtiyaç duyulur. Ortamın sıcaklığının artması ortamın aktivasyon enerjisini artırır ve bu da polar grupları ile su arasında oluşan hidrojen bağı oluşumunu artırır. Ancak sıcaklığın sürekli artması, moleküllerin serbest enerjisini arttırdığından oluşan hidrojen bağlarının parçalanmasına neden olur ve bu da polimerlerin şişmesini kademeli olarak azaltır. O yüzden maksimum şişme özelliğinin elde edildiği 25 °C'de testler yapılmıştır.

Polimerin sulu ortamda şişme derecesi, polar gruplar ve su molekülleri arasındaki temasa bağlıdır. Daha uzun uygulama süresi, su moleküllerinin polimer segmentlerine difüzyonunu kolaylaştırır ve sonuç olarak polar grup ile su molekülleri arasında hidrojen bağları oluşumu artar. Böylece polimerin şişme kabiliyeti artmış olur [238]. Literatürdeki çalışmalara bağlı olarak uygulama süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

Nötr ortamda (pH=7), OH ve NH<sub>2</sub> polar grupların, hidrojen bağları oluşturmak üzere su molekülleri ile etkileşime girme isteği yüksektir. Nötr ortam, polar grupların polaritelerini ve dolayısıyla su molekülleri ile etkileşimlerini değiştirmez. Sonuç olarak, farklı pH değerlerine göre nötr ortamda (pH=7), polimerin şişme eğilimi maksimum değerdedir [238].

Asidik ortamda (pH=5), PVA ve kitosan zincirlerinin polar grupları protonlanır ve pozitif yük oranı artar, bu da su molekülleri ile karşılıklı itmeyi artırır. Sonuç olarak polimerin şişme eğilimi azalır [240].

Alkali ortamda (pH=9) amin grupları güçlü bir şekilde devre dışı bırakılır ve ortamdaki hidroksil gruplarıyla karşılıklı itme nedeniyle azot atomları üzerindeki tek elektron çiftleri kullanılamaz hale gelir. Sonuç olarak, amin grupları ve su molekülleri arasındaki etkileşim engellenir, bu da polimer zincirlerinin şişmesini azaltır [241].

Tablo 5.5.'te 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup>

ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin 5-7-9 pH değerlerindeki % şişme değerleri verilmiştir. Literatürdeki çalışmalara [238] uygun bir şekilde en yüksek % şişme değerleri nötr ortamda (pH=7) elde edilirken, ZnO miktarı arttıkça azaldığı görülmüştür. Nötr ortamda en yüksek % şişme değerleri katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde görülmüştür, sebebi en yüksek spesifik yüzey alanı olmasına bağlanabilir. Asidik ve alkali ortamlardaki değerler nötr ortama göre daha azdır.

**Tablo 5.5.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin 5-7-9 pH değerlerindeki % şişme değerleri

| pH Değeri | İnorganik Toz Türü            | % Şişme           |        |        |        |        |        |
|-----------|-------------------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           |                               | Konsantrasyon (%) |        |        |        |        |        |
|           |                               | 0                 | 0,5    | 1      | 1,5    | 2      | 2,5    |
| 5         | nano ZnO                      | 20,10             | 14,74  | 6,62   | 5,24   | -15,85 | -16,20 |
|           | MicNo <sup>®</sup> ZnO        |                   | 17,91  | -12,90 | -13,10 | -18,63 | -23,13 |
|           | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     |                   | -17,74 | -20,67 | -33,03 | -41,90 | -43,01 |
|           | MicNo <sup>®</sup> GeçMtl-ZnO |                   | 5,50   | -20,86 | -22,18 | -25,94 | -38,56 |
| 7         | nano ZnO                      | 68,85             | 60,52  | 46,74  | 40,77  | 35,98  | 16,74  |
|           | MicNo <sup>®</sup> ZnO        |                   | 61,81  | 49,68  | 42,78  | 30,99  | 17,95  |
|           | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     |                   | 34,55  | 18,58  | 12,06  | 9,52   | 9,21   |
|           | MicNo <sup>®</sup> GeçMtl-ZnO |                   | 51,27  | 48,08  | 36,86  | 27,88  | 11,05  |
| 9         | nano ZnO                      | 43,78             | 16,69  | 16,61  | 14,63  | 5,12   | -3,70  |
|           | MicNo <sup>®</sup> ZnO        |                   | 27,64  | 8,94   | 3,00   | 0,13   | -11,03 |
|           | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     |                   | 17,41  | 5,57   | 3,33   | -6,48  | -12,68 |
|           | MicNo <sup>®</sup> GeçMtl-ZnO |                   | 21,81  | 20,38  | 16,81  | 12,23  | 3,59   |

ASTM D882 standartına göre tüm numuneler 100 mm uzunluk, 20 mm genişlik, 200 µm kalınlık olacak şekilde hazırlanmış her ölçüm 5 kez tekrarlanmış ve ortalaması alınmıştır. Cihazın çene hızı 50 mm/dk'dır. Filmlerin çekme mukavemeti ve % uzama miktarları tespit edilmiştir.

Tablo 5.6.'da 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin çekme mukavemeti (MPa) ve % uzama değerleri bulunmaktadır. Katkısız hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin çekme mukavemet değeri 0,46 Mpa ve %

uzama miktarı % 20,25'tir. Katkısız veya katkılı inorganik ZnO katkılandırılması ile çekme mukavemetinde artış ve % uzamada azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi PVA'nın -OH, kitosanın -OH ve -NH ile ZnO arasında moleküler arası hidrojen bağlarının oluşmasıdır. Öte yandan bu etkileşim uzamanın azalmasına neden olan moleküler zincir segmentlerinin hareketini kısıtlar [242].

**Tablo 5.6.** 6 farklı konsantrasyonda (% 0-0,5-1-1,5-2-2,5 m/v) katkısız nano ZnO, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin çekme mukavemeti (MPa) ve % uzama değerleri

| Konsantrasyon (%) | İnorganik Toz Türü            | Çekme Mukavemeti (Mpa) | Ortalama Çekme Mukavemeti (MPa) | % Uzama | Ortalama %Uzama |
|-------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------------|---------|-----------------|
| 0                 | -                             | 0,55                   | 0,46                            | 25,30   | 20,25           |
|                   |                               | 0,48                   |                                 | 20,47   |                 |
|                   |                               | 0,62                   |                                 | 27,37   |                 |
|                   |                               | 0,38                   |                                 | 17,63   |                 |
|                   |                               | 0,27                   |                                 | 10,47   |                 |
| 0,5               | nano ZnO                      | 1,14                   | 1,35                            | 16,53   | 23,17           |
|                   |                               | 1,17                   |                                 | 19,33   |                 |
|                   |                               | 1,45                   |                                 | 25,80   |                 |
|                   |                               | 1,53                   |                                 | 30,40   |                 |
|                   |                               | 1,46                   |                                 | 23,80   |                 |
|                   | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 0,56                   | 0,46                            | 33,70   | 22,37           |
|                   |                               | 0,48                   |                                 | 22,43   |                 |
|                   |                               | 0,51                   |                                 | 24,63   |                 |
|                   |                               | 0,43                   |                                 | 19,83   |                 |
|                   |                               | 0,31                   |                                 | 11,23   |                 |
|                   | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 0,70                   | 0,73                            | 28,70   | 30,36           |
|                   |                               | 0,63                   |                                 | 16,00   |                 |
|                   |                               | 0,75                   |                                 | 34,50   |                 |
|                   |                               | 0,81                   |                                 | 40,27   |                 |
|                   |                               | 0,74                   |                                 | 32,33   |                 |
|                   | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | 0,29                   | 0,28                            | 18,43   | 15,54           |
|                   |                               | 0,30                   |                                 | 17,37   |                 |
|                   |                               | 0,29                   |                                 | 14,10   |                 |
|                   |                               | 0,24                   |                                 | 7,73    |                 |
|                   |                               | 0,27                   |                                 | 20,07   |                 |
| 1                 | nano ZnO                      | 0,76                   | 0,81                            | 19,97   | 24,37           |
|                   |                               | 0,89                   |                                 | 33,93   |                 |
|                   |                               | 0,80                   |                                 | 18,90   |                 |
|                   |                               | 0,82                   |                                 | 28,53   |                 |
|                   |                               | 0,75                   |                                 | 20,53   |                 |



|     |                               |      |      |       |       |
|-----|-------------------------------|------|------|-------|-------|
|     | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 0,62 | 0,60 | 10,57 | 12,10 |
|     |                               | 0,50 |      | 7,33  |       |
|     |                               | 0,60 |      | 11,70 |       |
|     |                               | 0,70 |      | 18,80 |       |
|     |                               |      |      |       |       |
|     | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 0,45 | 0,43 | 12,80 | 10,51 |
|     |                               | 0,48 |      | 13,07 |       |
|     |                               | 0,48 |      | 13,70 |       |
|     |                               | 0,35 |      | 6,13  |       |
|     |                               | 0,38 |      | 6,83  |       |
|     | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | 0,84 | 0,77 | 49,13 | 43,21 |
|     |                               | 0,71 |      | 39,00 |       |
|     |                               | 0,88 |      | 54,17 |       |
|     |                               | 0,55 |      | 17,53 |       |
|     |                               | 0,88 |      | 56,23 |       |
| 1,5 | nano ZnO                      | 1,42 | 0,86 | 32,80 | 27,80 |
|     |                               | 1,42 |      | 25,80 |       |
|     |                               | 1,44 |      | 27,17 |       |
|     |                               | 1,36 |      | 25,43 |       |
|     |                               |      |      |       |       |
|     | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 0,79 | 1,41 | 29,00 | 28,38 |
|     |                               | 0,79 |      | 25,23 |       |
|     |                               | 0,85 |      | 30,30 |       |
|     |                               | 0,87 |      | 21,47 |       |
|     |                               | 1,00 |      | 35,90 |       |
|     | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 0,31 | 0,54 | 2,87  | 11,89 |
|     |                               | 0,64 |      | 13,13 |       |
|     |                               | 0,62 |      | 14,00 |       |
|     |                               | 0,55 |      | 15,13 |       |
|     |                               | 0,60 |      | 14,33 |       |
|     | MicNo <sup>®</sup> GçşMtl-ZnO | 0,34 | 0,37 | 16,87 | 29,71 |
|     |                               | 0,36 |      | 20,77 |       |
|     |                               | 0,34 |      | 27,80 |       |
|     |                               | 0,42 |      | 43,90 |       |
|     |                               | 0,39 |      | 39,23 |       |
| 2   | nano ZnO                      | 1,14 | 1,05 | 37,43 | 27,36 |
|     |                               | 0,98 |      | 18,17 |       |
|     |                               | 1,03 |      | 24,63 |       |
|     |                               | 1,10 |      | 26,37 |       |
|     |                               | 1,01 |      | 30,20 |       |
|     | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 0,37 | 0,30 | 15,33 | 13,67 |
|     |                               | 0,24 |      | 14,50 |       |
|     |                               | 0,26 |      | 15,53 |       |
|     |                               | 0,36 |      | 15,37 |       |

|     |                               |      |      |       |       |
|-----|-------------------------------|------|------|-------|-------|
|     |                               | 0,28 |      | 7,63  |       |
|     | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 0,99 |      | 23,70 |       |
|     |                               | 0,72 |      | 11,60 |       |
|     |                               | 0,87 | 0,92 | 9,50  | 14,43 |
|     |                               | 0,97 |      | 13,27 |       |
|     |                               | 1,03 |      | 14,07 |       |
|     | MicNo <sup>®</sup> GeçMtl-ZnO | 0,28 |      | 5,97  |       |
|     |                               | 0,28 |      | 11,20 |       |
|     |                               | 0,31 | 0,29 | 17,00 | 12,82 |
|     |                               | 0,24 |      | 5,90  |       |
|     |                               | 0,35 |      | 24,03 |       |
|     | nano ZnO                      | 0,78 |      | 14,13 |       |
|     |                               | 0,82 |      | 16,87 |       |
|     |                               | 0,72 | 0,73 | 15,20 | 15,52 |
|     |                               | 0,68 |      | 15,93 |       |
|     |                               | 0,64 |      | 15,70 |       |
|     | MicNo <sup>®</sup> ZnO        | 1,14 |      | 15,90 |       |
|     |                               | 1,31 |      | 15,20 |       |
|     |                               | 1,25 | 1,21 | 15,63 | 15,63 |
|     |                               | 1,20 |      | 15,97 |       |
|     |                               | 1,16 |      | 15,30 |       |
| 2,5 | MicNo <sup>®</sup> Ag-ZnO     | 0,88 |      | 18,40 |       |
|     |                               | 0,86 |      | 7,40  |       |
|     |                               | 0,83 | 0,87 | 20,53 | 13,91 |
|     |                               | 0,90 |      | 13,50 |       |
|     |                               | 0,84 |      | 9,73  |       |
|     | MicNo <sup>®</sup> GeçMtl-ZnO | 0,92 |      | 50,47 |       |
|     |                               | 0,80 |      | 25,33 |       |
|     |                               | 0,91 | 0,87 | 47,63 | 43,54 |
|     |                               | 0,86 |      | 51,87 |       |
|     |                               | 0,86 |      | 42,40 |       |

En yüksek çekme mukavemeti değeri % 1,5 (m/v) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlere aittir. Bu değer katkısız filmin çekme mukavemeti değerine göre % 206 daha fazladır. En düşük çekme mukavemeti değeri ise % 0,5 (m/v) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlere aittir. Bu değer katkısız filmin çekme mukavemeti değerine göre % 39,87 daha azdır.

En yüksek % uzama değeri % 2,5 (m/v) bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlere aittir. Bu değer katkısız filmin % uzama değerine göre % 115 daha fazladır. En düşük % uzama değeri ise % 1 (m/v) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlere aittir. Bu değer katkısız filmin % uzama değerine göre % 48,1 daha azdır.

#### 5.4. Genel Değerlendirme

Bu bölümde PVA/düşük molekül ağırlıklı kitosan esaslı katkısız nano-MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılanmış biyobozunur polimer filmlerin elde edilmesi gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.7.'de % 1,5 (m/v) oranında inorganik toz katkılanılan hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerinin özellikleri verilmiştir. FTIR ve XRD analizleri sonucu inorganik ZnO toz katkılı kitosan/PVA matrisli kompozit filmlerin elde edildiği tespit edilmiştir. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO tozlarının en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmasından dolayı polimerik kısım ile MicNo<sup>®</sup> parçacıkları arasındaki moleküller arası bağın bu sistemde en kuvvetli olduğu bulunmuştur. UV-Vis. spektrumlarına göre ZnO miktarı arttıkça UV bölgedeki absorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir. En iyi sonuç Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde elde edilmiştir. Bunun sebebi hem Ag ile ZnO arasındaki elektronların etkileşim ve transferi hem de gümüş partiküllerinin “Yüzey Plazman Rezonansı (SPR)” absorpsiyonudur. TG-DTA analizlerine göre inorganik ZnO konsantrasyon miktarı arttıkça filmlerin termal stabilitesinde gelişme gözlenmiştir. Bunun sebebi ZnO partikülleri ile kitosan arasında ayrışma sürecini yavaşlatan etkileşimden kaynaklı olduğu bulunmuştur. SEM analizlerine göre % 1,5 (m/v) katkı oranına kadar aglomerasyon eğiliminin olmadığı bulunmuştur. Antibakteriyal analizlere göre hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin tüm inorganik katkı çeşitlerinde bakteriyal üreme gözlenmemiş, bakteriyosidal bir etkinin olduğu bulunmuştur. Mekanik mukavemet analizlerine göre hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin katkısız veya katkılı inorganik ZnO katkılanması ile çekme mukavemetinde artış ve % uzamada azalma olduğu gözlenmiştir.

**Tablo 5.7.** % 1,5 (m/v) oranında inorganik toz katkılanılan hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerinin özellikleri

| ÖZELLİKLER                 | EN YÜKSEK DEĞER   |                                 |                                   |                                             |
|----------------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|
|                            | Katkısız nano ZnO | Katkısız MicNo <sup>®</sup> ZnO | Ag katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO | Geçiş metali katkılı MicNo <sup>®</sup> ZnO |
| Kristallik Derecesi        | ++++              | +++                             | ++                                | +                                           |
| İnorganik Tozların Homojen | ++++              | +++                             | ++                                | +                                           |

|                                                                       |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| Dağılımı                                                              |      |      |      |      |
| UV Bölgede<br>Absorplama                                              | ++++ | ++   | +++  | +    |
| Görünür<br>Bölgede<br>Absorplama                                      | +++  | ++   | ++++ | +    |
| Termal Stabilité                                                      | +    | ++++ | ++   | +++  |
| % Şişme<br>Kapasitesi                                                 | +++  | ++++ | +    | ++   |
| Çekme<br>Mukavemeti                                                   | +++  | ++++ | ++   | +    |
| % Uzama                                                               | ++   | +++  | +    | ++++ |
| Gram Negatif<br>Bakteri Türüne<br>Karşı<br>Antibakteriyal<br>Aktivite | ++   | +++  | ++++ | +    |

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Petrol türevli polimer malzemelerin kullanımı sonucu oluşan atık sorununu azaltmak için biyobozunur polimer kullanımı büyük önem arz etmektedir. Ancak biyobozunur polimer türlerinden biri olan agro polimerlerin yetersiz bazı özellikleri kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Agro polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için inorganik toz katkılandırma çalışmaları yapılmaktadır. Fakat inorganik tozların boyut&morfolojisinin ve agro polimerlerin fizikokimyasal özelliklerinin filmlere olan etkileri detaylı olarak incelenmemiştir. Bu nedenle yapılan bu çalışmada agro polimer türü olan kitosan esaslı kompozit filmler elde edilmiş, katkısız nano, katkısız veya katkılı MicNo® boyutlu ZnO tozlarla filmlerin özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Tezin 3. Bölümünden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Filmlerin ZnO'ya ait karakteristik XRD piklerinin şiddeti PVA oranı arttıkça filmlerin kristallik derecesinin artmasından dolayı arttığı gözlenmiştir. Ayrıca PVA oranı arttıkça pik şiddetlerinin birbirine yakın çıkması ile filmlerin homojen olmama sorununun giderildiği bulunmuştur. Yüksek molekül ağırlıklı kitosan filmlerinde ZnO'ya ait karakteristik XRD pikler elde edilememiştir. Bu da yüksek konsantrasyonda asetik asit kullanımı, ZnO inorganik tozların orijinal yapısının PVA/kitosan matrisinde bozulmasına neden olduğunu kanıtlamıştır. Orta molekül ağırlıklı kitosan ile hazırlanan filmlerin ZnO'ya ait karakteristik XRD pik şiddetlerinin düşük molekül ağırlıklı kitosan ile hazırlanan filmlere göre molekül ağırlığı arttıkça polimer zincirlerinin dolaşma faktörünün artmasından dolayı daha yüksek olduğu görülmüştür.  $2\theta=19,6^\circ$ 'deki geniş pik PVA-kitosan arasındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan yarı kristal yapısını temsil eder. Bu pikin şiddeti gliserol miktarı arttıkça hidrojen bağlarını tahrip olması, amorf fazın artmasından dolayı azaldığı görülmüştür. ZnO'ya ait karakteristik piklerin şiddeti gliserol miktarının artması ile arttığı görülmüştür.
- Saf PVA'nın 200-400 nm arasında radyasyonu güçlü bir şekilde absorblama özelliğinden dolayı konsantrasyon oranı fazla olan % 15 (m/v) PVA filmlerinde UV bariyer özelliği yüksek bulunmuştur. Yüksek molekül ağırlıklı kitosan kullanılan filmlerde yüksek konsantrasyonda asetik asit kullanımı, ZnO inorganik tozların orijinal yapısının PVA/kitosan matrisinde bozulmasına neden

olduğundan UVA (315-400nm) ve UVB (280-315 nm) bölgelerinde absorpsiyon değerleri en düşük bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı kitosan kullanılan filmlerin UV-Vis. absorpsiyon değerleri en yüksek bulunmuştur. Gliserol miktarı arttıkça UV bölgedeki absorpsiyon miktarının arttığı, görünür bölgedeki % geçirgenlik değerinin azaldığı, opaklık değerinin arttığı görülmüştür.

- PVA konsantrasyonu arttıkça inorganik tozların film yüzeyinde homojen dağıldığı, aglomera eğilimi göstermediği görülmüştür. Bu sonuç XRD ve UV-Vis. analizleri ile de desteklenmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı kitosan kullanılmış filmlerde yüksek konsantrasyonlu asetik asit çözeltisinde çözeltirme işlemi yapılmasından dolayı ZnO inorganik tozları film matrisinde bulunamamıştır. Düşük molekül ağırlıklı kitosan kullanılan filmlerde aglomera eğiliminin daha az olduğu bulunmuştur. Gliserol miktarı arttıkça film yüzeyinde ZnO inorganik tozlarının aglomera eğilimleri azalmıştır. En az aglomera eğilimi % 17 (v/v) gliserol katkılı filmlerde gözlenmiştir. Bu sonuçlar XRD ve UV-Vis. analizleri ile de desteklenmektedir.
- Yapılan analizlere bakarak % 15 (m/v) PVA ve % 17 (v/v) Gliserol katkılı düşük molekül ağırlıklı kitosan kullanılmış filmlerin aglomera eğiliminin düşük, UV bölgede absorblama özelliğinin yüksek, opaklık değerinin düşük ve gevreklik özelliğinin düşük olacağı öngörülmüştür.

Tezin 4. Bölümünden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan esaslı 6 farklı konsantrasyonda katkısız nano ZnO ve katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılılandırılmış biyobozunur polimer filmler şerit döküm teknolojisi ile başarıyla üretilmiştir.
- Filmlere ZnO eklenmesi ile FTIR karakteristik bantlar moleküler arası hidrojen bağlarının oluşmasından dolayı daha düşük dalga boylarına kaymış ve şiddeti artmıştır.
- PVA/kitosan filmlerine ait karakteristik XRD piklerin yanı sıra hekzagonal ZnO'ya ait keskin karakteristik piklerinde elde edilmesi, ZnO inorganik tozların orijinal yapısının, PVA/kitosan matrisinde değişmeden kaldığını göstermiştir. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO spesifik yüzey alanı katkısız nano ZnO inorganik tozlarından daha fazla olduğundan kompozit filmlerin kristalliğinde artışa yol açar ve XRD pik şiddetlerinin daha yüksek olması beklenir. Ancak homojenlik sorunundan dolayı XRD pik şiddetleri düşük bulunmuştur.

- UV bölgede ZnO miktarı arttıkça absorpsiyon miktarının arttığı ve absorpsiyon bantlarının oluşan hidrojen bağlarından dolayı yüksek dalga boylarına kaydığı gözlenmiştir. UVA (315-400 nm) ve UVB (280-315 nm) bölgelerinde, katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılandırmada katkısız nano ZnO katkılandırmaya göre MicNo<sup>®</sup> ZnO'nun yüzey alanın daha yüksek olmasından dolayı daha yüksek absorpsiyon beklenmektedir. Ancak XRD analizlerinde görüldüğü gibi filmlerdeki homojenlik sorunundan dolayı MicNo<sup>®</sup> katkılı filmlerde daha az absorpsiyon miktarı bulunmuştur.
- SEM analizlere göre % 1,5 (m/v) katkılandırmaya kadar ZnO inorganik tozlar PVA/kitosan matrisinde homojen dağılmış aglomera gerçekleşmemiştir. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlerde aglomera oluşumu katkısız nano ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA:orta molekül ağırlıklı kitosan filmlere göre daha fazla olduğu bulunmuştur.

Tezin 5. Bölümünden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Hacimce 3:2 PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan esaslı 6 farklı konsantrasyonda katkısız nano-MicNo<sup>®</sup> ZnO, Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılandırılmış biyobozunur polimer filmler şerit döküm teknolojisi ile başarıyla üretilmiştir.
- Filmlere ZnO eklenmesi ile FTIR karakteristik bantlar moleküler arası hidrojen bağlarının oluşmasından dolayı daha düşük dalga boylarına kaymış ve şiddeti artmıştır. FTIR spektrumlarında Ag ve geçiş metalinin metalik biçimde olması ve oksijen veya ZnO ile kimyasal bağ oluşturmamasından dolayı; AgO, Ag<sub>2</sub>O, geçiş metali oksiti ile ilgili hiçbir absorpsiyon bandı görülmemiştir.
- Ag ve bir geçiş metali katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerin XRD paterninde hem metalik Ag ve geçiş metale ait karakteristik piklerin olması hem de ZnO'ya ait karakteristik piklerin 2θ değerlerindeki kayma; Ag ve geçiş metali kümelerinin varlığına, Ag<sup>+</sup> ve geçiş metali iyonlarının ZnO kafesinde ikame ettiğini gösterir. Bu iki durum, Geçiş metali-ZnO ve Ag-ZnO inorganik tozların orijinal yapısının, PVA:düşük molekül ağırlıklı kitosan matrisinde değişmeden kaldığını göstermiştir. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO spesifik yüzey alanı diğer inorganik tozlarından daha fazla olduğundan kompozit filmlerin kristallüğünde artışa yol açar. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde XRD pik şiddetlerinin en yüksek olması beklenir. Ancak MicNo<sup>®</sup> ZnO tozlarının yüksek yüzey

enerjisinden dolayı aglomerasyona eğilimi daha fazla olduğu görülmüştür ve bu durum XRD pik şiddetlerinin düşük çıkmasına sebep olmuştur.

- UVA bölgesinde (315-400 nm) ZnO miktarı arttıkça absorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca ZnO miktarı arttıkça PVA ana zincirindeki -OH grupları ile Zn iyonları arasında oluşan hidrojen bağlarından dolayı absorpsiyon bantları yüksek dalga boylarına kaydığı görülmüştür. Katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılандırmada diğer ZnO katkılандırmalara göre katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO'nun yüzey alanın daha yüksek olmasından dolayı daha yüksek absorpsiyon beklenmektedir. Ancak XRD analizlerinde görüldüğü gibi filmlerdeki aglomerasyon sorunundan dolayı katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde daha az absorpsiyon miktarı bulunmuştur. Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde hem UV hem de görünür bölgede absorpsiyon spektrumlarında artış gözlenmiştir. Bunun sebebi hem Ag ile ZnO arasındaki elektronların etkileşim ve transferi hem de gümüş partiküllerinin “Yüzey Plazman Rezonansı (SPR)” absorpsiyonudur. Bu yüzden en yüksek absorpsiyon miktarları Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde görülmüştür.
- ZnO partikülleri ile kitosan arasındaki etkileşimden dolayı ZnO konsantrasyon miktarı arttıkça kütle kaybı azalmış, PVA'nın daha yüksek kristalleşmesi ve polimer zincirleri ve inorganik kısımların ağlarının oluşturulması ile sınırlanan polimer segmenti hareketliliğinden dolayı termal stabilitesinde artış gözlenmiştir. Partiküllerin yüzey alanının geniş olması, kitosan ile kimyasal etkileşimi arttıracığından toplam ağırlık kaybı oranı (%) sıralaması nano ZnO > MicNo<sup>®</sup> GçşMtl-ZnO > MicNo<sup>®</sup> Ag-ZnO > MicNo<sup>®</sup> ZnO şeklinde bulunmuştur.
- %1,5 (m/v) katkılандırmaya kadar ZnO inorganik tozlar PVA/kitosan matrisinde homojen dağılmış aglomera gerçekleşmemiştir. Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı hacimce 3:2 PVA: düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerde aglomera oluşumu inorganik tozun spesifik yüzey alanının yüksek olmasından dolayı diğer filmlere göre daha az olduğu görülmüştür.
- Test edilen numunelerin hiçbirinde bakteriyal üreme gözlenmemiştir. Hacimce 3:2 PVA: düşük molekül ağırlıklı kitosan filmlerin antibakteriyal aktivite değerleri (R) tüm inorganik katkı çeşitlerinde  $R \geq 2$  değerindedir ve antibakteriyal aktivite yüzdeleri %100'dür. Tüm konsantrasyon değerlerinde antibakteriyal aktivite kapasitesi açısından en iyi sonuçlar Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı



filmlerde görülmüştür. İnhibisyon testiyle antibakteriyal aktivite testini birlikte değerlendirdiğimizde bakteriyosidal bir etkinin olduğu görülmüştür.

- En yüksek % şişme değerleri nötr ortamda (pH=7) elde edilirken, ZnO miktarı arttıkça azaldığı görülmüştür. Nötr ortamda en yüksek % şişme değerleri katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlerde görülmüştür, sebebi en yüksek spesifik yüzey alanı olmasına bağlanabilir. Asidik ve alkali ortamlardaki değerler nötr ortama göre daha azdır.
- Katkısız veya katkılı inorganik ZnO katkılandırılması ile çekme mukavemetinde moleküler arası oluşan hidrojen bağlarından dolayı artış ve % uzamada moleküler zincir segmentlerinin hareketini kısıtlanmasından dolayı azalma gözlenmiştir. En yüksek çekme mukavemeti değeri katkısız filmin çekme mukavemeti değerine göre % 206 daha fazla bulunan % 1,5 (m/v) katkısız MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlere aittir. En düşük % uzama değeri katkısız filmin % uzama değerine göre % 48,1 daha az olan % 1 (m/v) Ag katkılı MicNo<sup>®</sup> ZnO katkılı filmlere aittir.

Bu çalışma sonunda elde edilen bulgulara göre gelecekte yapılabilecek çalışmalara verilebilen öneriler şu şekildedir:

- 3 farklı molekül ağırlığına sahip kitosanın farklı organik asitler içinde çözünürlüklerinin ve kullanılan organik asitlerin filmlerin antimikrobiyal aktivite üzerine etkilerinin incelenmesi,
- Plastikleştirici olarak gliserol dışında hammaddelerin filmlerin özellikleri üzerinde etkilerinin incelenmesi,
- Filmlerin elde edilmesi sırasında inorganik tozların matris içerisinde daha homojen dağılması için viskozite optimizasyonu, tozların yüzey modifikasyonu, döküm hızı ayarı ve döküm tıraşı ucu kullanımı gibi uygulamalarının yapılması,
- Orta molekül ağırlıklı kitosan ve MicNo<sup>®</sup> ZnO kullanılan filmlerin antimikrobiyal, mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi,
- Düşük molekül ağırlıklı kitosan ve MicNo<sup>®</sup> ZnO kullanılan filmlerin UV maruziyeti sonucu optik, termal, antimikrobiyal ve mekanik özelliklerdeki değişimlerinin incelenmesi,
- 3 farklı molekül ağırlığına sahip kitosan ve MicNo<sup>®</sup> ZnO kullanılan filmlerin % nem ve O<sub>2</sub> geçirgenlik analizlerinin yapılmasıdır.

## KAYNAKÇA

- [1] Saklar Ayyıldız, S. (2009). Nanoteknolojinin Gıda ambalajında uygulanması. *INFOVET*, 101, 61-98.
- [2] Reddy, R.L., Reddy, V.S. ve Gupta, G.A. (2013). Study of Bio-plastics As Green & Sustainable Alternative to Plastics. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 3 (5), 82-89.
- [3] Yoruç, A.B.H. ve Uğraşkan, V. (2017). Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. *AKU J. Sci. Eng.*, 17 017102, 318-337.
- [4] Genç, H., Barutca, B., Koparal, A.T., Özöğüt, U., Şahin, Y., Suvacı, E. (2018). Biocompatibility of designed Micro-ZnO particles: Cytotoxicity, genotoxicity and phototoxicity in human skin keratinocyte cells. *Toxicology in Vitro*, 47, 238-248.
- [5] Muzzarellia, R.A.A., Boudrant, J., Meyer, D., Manno, N., Demarchis, M., Paoletti, M.G. (2012). Current Views on Fungal Chitin/Chitosan, Human Chitinases, Food Preservation, Glucans, Pectins and Inulin: A Tribute to Henri Braconnot, Precursor of the Carbohydrate Polymers Science, on the Chitin Bicentennial. *Carbohydrate Polymers*, 87, 995-1012.
- [6] Kong, M., Chen, X.G., Xing, K., Park, H.J. (2010). Antimicrobial Properties of Chitosan and Mode of Action: A State of the Art Review. *Int. J. Food Microbiol.*, 144, 51-63.
- [7] Komi, D.E.A. ve Hamblin, M.R. (2016). Chitin and Chitosan: Production and Application of Versatile Biomedical Nanomaterials. *Int J Adv Res (Indore)*, March ; 4(3): 411-427.
- [8] Akila, R. (2014). Fermentative production of fungal Chitosan, a versatile biopolymer (perspectives and its applications). *Adv Appl Sci Res*, 5(4): 157-170.
- [9] Knittel, D. ve Schollmeyer, E. (1998). Chitosan und seine Derivate für die Textilveredlung Teil 1: Ausgangsposition. *Textilveredlung*, 33, Nr. 3/4

- [10] Mourya, V.K. ve Inamdar N.N. (2008). Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore. *Reactive & Functional Polymers*. 68: 1013-1051.
- [11] Goy, R.C., De Britto, D., ve Assis, O.B.G. (2009). A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19, 241-247.
- [12] Khan, T.A. ve Peh, K.K. (2003). Influence of chitosan molecular weight on its physical properties. *The International Medical Journal*, 2, 1, ISSN 1823-4631.
- [13] Aranaz, I., Mengíbar, M., Harris, R., Paños, I., Miralles, B., Acosta, N., Galed, G., Heras Á. (2009). Characterization of Chitin and Chitosan, *Curr. Chem. Biol.*, 3, 203-230, pISSN 1872-3136.
- [14] Zhang, H. ve Neau, S.H. (2001). In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: effect of molecular weight and degree of deacetylation. *Biomaterials*, 22, 1653-1658, pISSN 0142-9612.
- [15] Sagheer, F.A.A., Sughayer, M.A.A., Muslim, S., Elsabee, M.Z. (2009). Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydrate Polymers*. 77: 410-419.
- [16] Muzzarelli, R.A.A. (1985). New derivatives of chitin and chitosan: properties and applications. V.Crescenzi, I.C.M. Dea ve S.S. Stivala (Editörler), *New developments in industrial polisaccharides*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers.
- [17] Raafat D. ve Sahl, H.G. (2009). Chitosan and its antimicrobial potential - a critical literature survey. *Microbial Biotechnology*. 2 (2), 186-201.
- [18] Aider, M. (2010). Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. *Food Science and Technology*. 43: 837-842.
- [19] Vinšová, J. ve Vavříková, E. (2011). Chitosan Derivatives with Antimicrobial, Antitumour and Antioxidant Activities - a Review. *Current Pharmaceutical Design*. 17: 3596-3607.

- [20] Helander I.M., Nurmiäho-Lassila E.-L., Ahvenainen R., Rhoades J., Roller, S. (2001). Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria. *International Journal of Food Microbiology*. 71: 235-244.
- [21] No, H.K., Meyers, S.P., Prinyawiwatkul, W., Xu, Z. (2007). Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: A Review. *Journal of Food Science* 72 (5): 87-100.
- [22] Verlee, A., Mincke, S. ve Stevens, C.V. (2017). Recent developments in antibacterial and antifungal chitosan and its derivatives. *Carbohydrate Polymers* 164, 268-283.
- [23] Hu, D. ve Wang, L. (2016). Fabrication of antibacterial blend film from poly (vinylalcohol) and quaternized chitosan for packaging. *Materials Research Bulletin* 78, 46-52.
- [24] Jridi, M., Hajji, S. Ayed, H.B., Lassoued, I., Mbare Physical, A., Kammoun, M., Souissi, N., Nasri, M. (2014). Physical structural, antioxidant and antimicrobial properties of gelatin-chitosan composite edible films. *Int. J. Biol. Macromol.* 67, 373-379.
- [25] Liu, Y., Wang, S. ve Zhang, R. (2017). Composite poly(lactic acid)/chitosan nanofibrous scaffolds for cardiac tissue engineering. *Int. J. Biol. Macromol.* 103, 1130-1137.
- [26] Wang, H., Zhang, R., Zhang, H., Jiang, S., Liu, H., Sun, M., Jiang, S. (2015). Kinetics and functional effectiveness of nisin loaded antimicrobial packaging film based on chitosan/poly (vinyl alcohol). *Carbohydrate Polymers* 127, 64-71.
- [27] Bonilla, J., Fortunati, E., Atarés, L., Chiralt, A., Kenny, J.M. (2014). Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films. *Food Hydrocoll.*, 35, 463-470.
- [28] Wang, J.H., Li, W., Yu, H.J., Zain-ul-Abdin, Y.S., Chen, Q., Chen, W., Zhou, H., Zhang, X. (2016). Recent progress on synthesis, property and application of modified chitosan: an overview. *Int. J. Biol. Macromol.* 88, 333-344.

- [29] Patricia, C., Gonzalo, V., José, R., Manuel, A.V. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: a review. *Food Hydrocoll.* 68, 136-148.
- [30] Kumar, M.N.R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 46, 1-27.
- [31] Yıldırım, Y., Altundaş, A. ve Dişli, A. (2014). *Organik Kimya 'Yaşamın Kalbi.'* Ankara: Bilim Yayıncılık.
- [32] Xia, L., Li, C. ve Wang, Y. (2017). In-situ crosslinked PVA/organosilica hybrid membranes for pervaporation separations. *Journal of Membrane Science* 498, 263-275.
- [33] Kashyap, S., Pratihari, S. ve Behera, S. (2016). Strong and ductile graphene oxide reinforced PVA nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* 684, 254-260.
- [34] Srinivasa, P.C., Ramesh, M.N., Kumar, K.R., Tharanathan, R.N. (2003). Properties and sorption studies of chitosan-polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*, 53 (4), 431-438.
- [35] Karimi, A. ve Navidbakhsh, M. (2014). Mechanical properties of PVA material for tissue engineering applications. *Materials Technology* 29 (2), 90-100.
- [36] Lazaridou, A. ve Biliaderis, C.G. (2002). Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydrate Polymers*, 48, 179-190.
- [37] Lefebvre, J.M. ve Escaig, B. (1993). The role of molecular mobility in the yielding of solid polymers. *Polymer*, 34(3), 518-527.
- [38] Ferry, J.D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [39] Domjan, A., Bajdik, J. ve Pintye-Hódi, K. (2009). Understanding of the plasticizing effects of glycerol and PEG 400 on chitosan films using solid-state NMR spectroscopy. *Macromolecules*, 42, 4667-4673.
- [40] Rodríguez-Núñez, J.R, Madera-Santana, T.J., Sánchez-Machado, D.I., López-Cervantes, J., Soto Valdez, H. (2014). Chitosan/hydrophilic plasticizer-based

- films: preparation, physicochemical and antimicrobial properties. *J. Polym. Environ.* 22, 41-51.
- [41] Suyatma, N.E., Tighzert, L., Copinet, A., Coma, V. (2005). Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films. *J. Agric. Food Chem.* 53, 10, 3950-3957.
- [42] Cerqueira, M.A., Souza, B.W.S., Teixeira, J.A., Vicente, A.A. (2012). Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films—a comparative study. *Food Hydrocoll.* 27, 175-184.
- [43] Azevedo, V.M., Dias, M.V., Borges, S.V., Costa, A L.R., Silva, E.K., Medeiros, É.A.A., Nilda de Fátima, F.S. (2015). Development of whey protein isolate bio-nanocomposites: Effect of montmorillonite and citric acid on structural, thermal, morphological and mechanical properties. *Food Hydrocolloids*, 48, 179-188.
- [44] Ma, Y.E., Xin, L., Tan, H., Fan, M., Li, J., Jia, Y., Ling, Z., Chen, Y., Hu, X. (2017). Chitosan membrane dressings toughened by glycerol to load antibacterial drugs for wound healing. *Materials Science and Engineering: C*, 81, 522-531.
- [45] Sandoval Cerqueira, T., Jacomino, A.P., Fumi Sasaki, F., Carraro Alleoni, A.C. (2011). Recobrimento de goiabas com filmes proteicos e de quitosana. *Bragantia*, 70(1), 216-221.
- [46] Sorrentino, A., Gorrasi, G. ve Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends Food Sci Technol* 18: 84-95.
- [47] Chen, S. ve Wang, Y. (2001). Study on b-cyclodextrin grafting with chitosan and slow release of its inclusion complex with radioactive iodine. *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 2414.
- [48] Heras, A., Rodriguez, N.M. ve Ramos, V.M. (2001). N-methylene. Phosphonic chitosan: a novel soluble derivative. *Carbohydr. Polym.* 44, 1.
- [49] Hu, K.S., Kulkarni, D.D. ve Choi, I. (2014). Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Prog. Polym. Sci.* 39: 1934-1972.

- [50] Fischer H. (2003). Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.* 23: 763-772.
- [51] Kuilla, T., Bhadra, S. ve Yao, D.H. (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* 35: 1350-1375.
- [52] Terrones, M., Martin, O. ve Gonzalez, M. (2011). Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: achievements and challenges. *Adv Mater.* 23: 5302-5310.
- [53] Caridade, S.G., Merino, E.G. ve Alves, N.M. (2013). Chitosan membranes containing micro or nano-size bioactive glass particles: evolution of biomineralization followed by in situ dynamic mechanical analysis. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 20: 173-183.
- [54] Peponi, L., Puglia, D. ve Torre, L. (2014). Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R.* 85: 1-46.
- [55] Ghanbarzadeh, B., Oleyaei, S.A. ve Almasi, H. (2015). Nanostructured materials utilized in biopolymer-based plastics for food packaging applications. *Crit. Rev. Food Sci.Nutr.* 55, 1699-1723.
- [56] Pantani, R., Gorrasi, G., Vigliotta, G., Murariu, M., Dubois, P. (2013). PLA-ZnO nanocomposite films: water vapor barrier properties and specific end-use characteristics. *Eur. Polym. J.* 49, 3471-3482.
- [57] Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., Zad, S.S. (2010). Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* Volume 11, Issue 4 742-748.
- [58] Fan, Z. ve Lu, J.G. (2005). Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5(10), 1561-1573.
- [59] Wellings, J., Chaure, N., Heavens, S., Dharmadasa, I. (2008). Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films* 516(12), 3893-3898.

- [60] Janotti, A. ve Van de Walle, C.G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* 72 (12), 126501.
- [61] Wang, Z.L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (25), R829-R858.
- [62] Padmavathy, N. ve Vijayaraghavan, R. (2008). Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles-an antimicrobial study. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9(3), 035004.
- [63] Adams, L.K., Lyon, D.Y. ve Alvarez, P.J.J. (2006). Comparative ecotoxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions. *Water Research*, 40, 3527-3532.
- [64] Song, Z., Kelf, T.A., Sanchez, W.H., Roberts, M.S., Rička, J., Frenz, M., Zvyagin, A.V. (2011). Characterization of optical properties of ZnO nanoparticles for quantitative imaging of transdermal transport. *Biomed. Opt. Express* 2 (12), 3321-3333.
- [65] Gao, R., Cui, Y., Liu, X., Wang, L., Cao, G. (2014). A ZnO nanorod/nanoparticle hierarchical structure synthesized through a facile in situ method for dye sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* 2: 4765.
- [66] Lv, R., Wang, T., Su, F., Zhang, P., Li, C., Gong, J. (2014). Facile synthesis of ZnO nanopencil arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy* 7, 143-150.
- [67] Basu, M., Garga, N. ve Ganguli, A.K. (2014). A type-II semiconductor (ZnO/CuS heterostructure) for visible light photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* 2:7517.
- [68] Yu, M., Wu, R. ve Chavali, M. (2011), "Effect of 'Pt' loading in ZnO-CuO hetero-junction material sensing carbon monoxide at room temperature. *Sens. Actuators* 321-328.
- [69] Chen, C., He, H., Lu, Y., Wu, K., Ye, Z. (2013). Surface passivation effect on the photoluminescence of ZnO nanorods. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 6354-6359.
- [70] Ahm, R., Tripathy, N. ve Hahn, Y. (2013). High-performance cholesterol sensor based on the solution-gated field effect transistor fabricated with ZnO nanorods. *Biosens. Bioelectron.* 45, 281-286.
- [71] Heng, X., Xiang, M., Lu, Z., Luo, C. (2014). Branched ZnO wire structures for water collection inspired by cactus. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 8032-8041.



- [72] Seil, J.T. ve Webster, T.J. (2012). Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. *Int. J. Nanomed.* 7, 2767-2781.
- [73] Colon, G., Ward, B.C. ve Webster, T.J. (2006). Increased osteoblast and decreased Staphylococcus epidermidis functions on nanophase ZnO and TiO<sub>2</sub>. *J. Biomed. Mater. Res.* 78(3), 595-604.
- [74] Seil, J.T., Taylor, E.N. ve Webster, T.J. (2009). Reduced activity of Staphylococcus epidermidis in the presence of sonicated piezoelectric zinc oxide nanoparticles. *2009 IEEE 35th Annual Northeast Bioengineering Conference*, Boston, MA, USA, pp. 1–2.
- [75] Fu, G., Vary, P.S. ve Lin, C.-T. (2005). Anatase TiO<sub>2</sub> nanocomposites for antimicrobial coatings. *J. Phys. Chem. B* 109 (18), 8889-8898.
- [76] Wahab, R., Kim, Y.-S., Mishra, A., Yun, S.-I., Shin, H.-S. (2010). Formation of ZnO micro-flowers prepared via solution process and their antibacterial activity. *Nanoscale Res. Lett.* 5 (10), 1675-1681.
- [77] Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N.H.M., Ann, L.C., Bakhori, K.M., Hasan, H., Mohamad, D. (2015). Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Lett.* 7 (3): 219-242.
- [78] Premanathan, M., Karthikeyan, K., Jeyasubramanian, K., Manivannan, G. (2011). Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 7 (2), 184-192.
- [79] Brayner, R., Ferrari-Iliou, R., Brivois, N., Djediat, S., Benedetti, M.F., Fiévet, F. (2006). Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Lett.* 6 (4), 866-870.
- [80] Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M., York, D. (2007). Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *J. Nanopart. Res.* 9 (3), 479-489.
- [81] Adams, L.K., Lyon, D.Y. ve Alvarez, P.J. (2006). Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions. *Water Res.* 40(19), 3527-3532.

- [82] Kasemets, K., Ivask, A., Dubourguier, H.-C., Kahru, A. (2009). Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Toxicol. In Vitro* 23 (6), 1116-1122.
- [83] Brunner, T.J., Wick, P., Manser, P., Spohn, P., Grass, R.N., Limbach, L.K., Bruinink, A., Stark, W.J. (2006). In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility. *Environ. Sci. Technol.* 40 (14), 4374-4381.
- [84] Jalal, R., Goharshadi, E.K., Abareshi, M., Moosavi, M., Yousefi, A., Nancarrow, P. (2010). ZnO nanofluids: green synthesis, characterization, and antibacterial activity. *Mater. Chem. Phys.* 121 (1), 198-201.
- [85] Sawai, J., Shoji, S., Igarashi, H., Hashimoto, A., Kokugan, T., Shimizu, M., Kojima, H. (1998). Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. *J. Ferment. Bioeng.* 86 (5), 521-522.
- [86] Li, M., Zhu, L. ve Lin, D. (2011). Toxicity of ZnO nanoparticles to *Escherichia coli*: mechanism and the influence of medium components. *Environ. Sci. Technol.* 45 (5), 1977-1983.
- [87] Zhang, J. (2011). Silver-coated zinc oxide nanoantibacterial synthesis and antibacterial activity characterization. *2011 International Conference on Electronics and Optoelectronics (ICEOE)*, vol. 3, Dalian, Liaoning, USA, pp. V3- 94–V3-98.
- [88] Nirmala, M., Nair, M.G., Rekha, K., Anukaliani, A., Samdarshi, S., Nair, R.G. (2010). Photocatalytic activity of ZnO nanopowders synthesized by DC thermal plasma. *Afr. J. Basic Appl. Sci.* 2 (5–6), 161-166.
- [89] Bao, I.S.J., Su, Z., Gurwitz, R., Capasso, F., Wang, X., Ren, Z. (2011). Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires. *Nanoscale Res. Lett.* 6 (404), 1-7.
- [90] Baruah, S., Mahmood, M.A., Myint, M.T.Z., Bora, T., Dutta, J. (2010). Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc oxide nanorods. *Beilstein J. Nanotechnol.* 1(1), 14-20.
- [91] Zhang, H., Chen, B., Jiang, H., Wang, C., Wang, H., Wang, X. (2011). A strategy for ZnO nanorod mediated multi-mode cancer treatment. *Biomaterials* 32 (7), 1906-1914.

- [92] Seven, O., Dindar, B., Aydemir, S., Metin, D., Ozinel, M., Icli, S. (2004). Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO<sub>2</sub>, ZnO and Sahara Desert dust. *J. Photochem. Photobiol. A* 165 (1), 103-107.
- [93] Ahmed, S., Rasul, M., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination* 261 (1), 3-18.
- [94] Zhang, Y., Ram, M.K., Stefanakos, E.K., Goswami, D.Y. (2012). Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *J. Nanomater.* 1-22.
- [95] Talebian, N., Amininezhad, S.M. ve Doudi, M. (2013). Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties. *J. Photochem. Photobiol.* 120, 66-73.
- [96] Ma, J, Liu, J., Bao, Y., Zhu, Z., Wang, X., Zhang, J. (2013). Synthesis of largescale uniform mulberry-like ZnO particles with microwave hydrothermal method and its antibacterial property. *Ceram. Int.* 39 (3), 2803-2810.
- [97] Espitia, P.J.P., Soares, N.d.F.F., Reis Coimbra, J.S., Andrade, N.J., Cruz, R.S., Medeiros, E.A.A. (2012). Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food Bioprocess Technol.* 5 (5), 1447-1464.
- [98] Pal, S., Tak, Y.K. ve Song, J.M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 73 (6), 1712-1720.
- [99] Ramani, M., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., Marsili, E. (2014). Amino acid-mediated synthesis of zinc oxide nanostructures and evaluation of their facet-dependent antimicrobial activity. *Colloids Surf. B* 117, 233-239.
- [100] Li, G., Hu, T., Pan, G., Yan, T., Gao, X., Zhu, H. (2008). Morphology-function relationship of ZnO: polar planes, oxygen vacancies, and activity. *J. Phys. Chem. C* 112 (31), 11859-11864.
- [101] Peng, X., Palma, S., Fisher, N.S., Wong, S.S. (2011). Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae. *Aquat. Toxicol.* 102 (3), 186-196.

- [102] Yamamoto, O. (2001). Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (7), 643-646.
- [103] Franklin, N.M., Rogers, N.J., Apte, S.C., Batley, G.E., Gadd, G.E., Casey, P.S. (2007). Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl<sub>2</sub> to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): the importance of particle solubility. *Environ. Sci. Technol.* 41 (24), 8484-8490.
- [104] Jones, N., Ray, B., Ranjit, K.T., Manna, A.C. (2008). Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiol. Lett.* 279 (1), 71-76.
- [105] Raghupathi, K.R., Koodali, R.T. ve Manna, A.C. (2011). Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir* 27 (7), 4020-4028.
- [106] Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y., Li, J. (2009). P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano* 4 (1), 380-386.
- [107] Prasad, R., Basavaraju, D., Rao, K., Naveen, C., Endrino, J., Phani, A. (2011). Nanostructured TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Ag antimicrobial thin films. *2011 International Conference on Nanoscience, Technology and Societal Implications (NSTSI)*, Bhubaneswar, USA, pp. 1-6.
- [108] Hirota, K., Sugimoto, M., Kato, M., Tsukagoshi, K., Tanigawa, T., Sugimoto, H. (2010). Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions. *Ceram. Int.* 36 (2), 497-506.
- [109] Sawai, J., Kawada, E., Kanou, F., Igarashi, H., Hashimoto, A., Kokugan, T., Shimizu, M. (1996). Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity. *J. Chem. Eng. Jpn.* 29 (4), 627-633.
- [110] Xie, Y., He, Y., Irwin, P.L., Jin, T., Shi, X. (2011). Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*. *Appl. Environ. Microbiol.* 77 (7), 2325-2331.
- [111] Song, W., Zhang, J., Guo, J., Zhang, J., Ding, F., Li, L., Sun, Z. (2010). Role of the dissolved zinc ion and reactive oxygen species in cytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Toxicol. Lett.* 199 (3), 389-397.
- [112] Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H.-C., Kahru, A. (2008). Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio fischeri*

- and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere* 71 (7), 1308-1316.
- [113] Aydin Sevinc, B. ve Hanley, L. (2010). Antibacterial activity of dental composites containing zinc oxide nanoparticles. *J. Biomed. Mater. Res. B* 94 (1), 22-31.
- [114] Pasquet, J., Chevalier, Y., Pelletier, J., Couval, E., Bouvier, D., Bolzinger, M.-A. (2014). The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide. *Colloids Surf. A* 457, 263-274.
- [115] Leung, Y., Chan, C., Ng, A., Chan, H., Chiang, M., Djurišić, A., Ng, Y., Jim, W., Guo, M., Leung, F. (2012). Antibacterial activity of ZnO nanoparticles with a modified surface under ambient illumination. *Nanotechnology* 23 (47), 475703.
- [116] Yang, H., Liu, C., Yang, D., Zhang, H., Xi, Z. (2009). Comparative study of cytotoxicity, oxidative stress and genotoxicity induced by four typical nanomaterials: the role of particle size, shape and composition. *J. Appl. Toxicol.* 29 (1), 69-78.
- [117] Berry, V., Gole, A., Kundu, S., Murphy, C.J., Saraf, R.F. (2005). Deposition of CTAB-terminated nanorods on bacteria to form highly conducting hybrid systems. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (50), 17600-17601.
- [118] Lipovsky, A., Tzitrinovich, Z., Friedmann, H., Applerot, G., Gedanken, A., Lubart, R. (2009). EPR study of visible light-induced ROS generation by nanoparticles of ZnO. *J. Phys. Chem. C* 113 (36), 15997-16001.
- [119] Zhang, L., Ding, Y., Povey, M., York, D. (2008). ZnO nanofluids –a potential antibacterial agent. *Prog. Nat. Sci.* 18 (8), 939-944.
- [120] Stoimenov, P.K., Klinger, R.L., Marchin, G.L., Klabunde, K.J. (2002). Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir* 18 (17), 6679-6686.
- [121] Ramani, M., Ponnusamy, S. ve Muthamizhchelvan, C. (2012). From zinc oxide nanoparticles to microflowers: a study of growth kinetics and biocidal activity. *Mater. Sci. Eng. C* 32 (8), 2381-2389.

- [122] Lok, C.-N., Ho, C.-M., Chen, R., He, Q.-Y., Yu, W.-Y., Sun, H., Tam, P.K.-H., Chiu, J.-F., Che, C.-M. (2006). Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. *J. Proteome Res.* 5 (4), 916-924.
- [123] Meruvu, H., Vangalapati, M., Chippada, S.C., Bammidi, S.R. (2011). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and its antimicrobial activity against *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli*. *J. Rasayan Chem.* 4 (1), 217-222.
- [124] Amro, N.A., Kotra, L.P., Wadu-Mesthrige, K., Bulychev, A., Mobashery, S., Liu, G.-Y. (2000). High-resolution atomic force microscopy studies of the *Escherichia coli* outer membrane: structural basis for permeability. *Langmuir* 16 (6), 2789-2796.
- [125] Zhang, X., Chen, Y.L., Liu, R-S., Tsai, D.P. (2013). Plasmonic photocatalysis. *Rep. Prog. Phys.* 76: 046401.
- [126] Dao, T.D., Han, G., Arai, N., Nabatame, T., Wada, Y. (2015). Plasmon-mediated photocatalytic activity of wet-chemically prepared ZnO nanowire arrays. *Phys. Chemi. Chem. Phys.* 17: 7395-403.
- [127] Wu, J.-J. ve Tseng, C.-H. (2006). Photocatalytic Properties of nc-Au/ZnO Nanorod Composites. *Appl. Catal. B*, 66 [1-2] 51-7.
- [128] Seery, M.K., George, R., Floris, P., Pillai, S.C. (2007). Silver Doped Titanium Dioxide Nanomaterials for Enhanced Visible Light Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol., A*, 189 [2-3] 258-263.
- [129] Zheng, Y., Zheng, L., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., Wei, K. (2007). Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalysis. *Inorg. Chem.*, 46 [17] 6980-6986.
- [130] Sharma, N., Kumar, J., Thakur, S., Sharma, S. (2013). Antibacterial study of silver doped zinc oxide nanoparticler against *Staphylococcus aureus* and *Bacillus subtilis*. *Drug Invent. Today* 5, 50-54.
- [131] European Wound Management Association (2006), "Position Document: Management of Wound Infection" MEP Ltd.: London, UK.

- [132] Feng, Q., Wu, J., Chen, G., Cui, F., Kim, T., Kim, J. (2000). A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *J. Biomed. Mater. Res.* 52, 662-668.
- [133] Lansdown, A.B.G., (2002). Silver. I: Its antibacterial properties and mechanism of action. *J. Wound Care*, 11, 125-130.
- [134] Graham, C. (2005). The role of silver in wound healing. *Br. J. Nurs.*, 14, 22-28.
- [135] Hermans, M.H. (2006). Silver-Containing Dressings and the Need for Evidence. *Am. J. Nurs*, 106, 60-68.
- [136] Qi, K., Xing, X., Zada, A., Li, M., Wang, Q., Liu, H. Lin, S.-Y., Wang, G. (2020). Transition metal doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial performances: experimental and DFT studies. *Ceram. Int.* 46 (2) 1494-1502.
- [137] Chang, Y.S., Choi, M., Baek, M., Hsieh, P.Y., Yong, K., Hsu, Y.J. (2018). CdS/CdSe cosensitized brookite H:TiO<sub>2</sub> nanostructures: charge carrier dynamics and photoelectrochemical hydrogen generation. *Appl. Catal. B Environ.* 225, 379-385.
- [138] Li, J., Sun, F., Gu, K., Wu, T., Zhai, W., Li, W., Huang, S. (2011). Preparation of spindle CuO micro-particles for photodegradation of dye pollutants under a halogen tungsten lamp. *Appl. Catal. A Gen.*, 406, 51-58.
- [139] Ren, G., Hu, D., Cheng, E.W.C., Vargas-Reus, M.A., Reip, P., Allaker, R.P. (2009). Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *Int. J. Antimicrob. Agents*, 33, 587-590.
- [140] Meghana, S., Kabra, P., Chakraborty, S., Padmavathy, N. (2015). Understanding the pathway of antibacterial activity of copper oxide nanoparticles. *RSC Adv.*, 5, 12293-12299.
- [141] Gabbay, J., Borkow, G., Mishal, J., Magen, E., Zatcoff, R., Shemer-Avni, Y. (2006). Copper oxide impregnated textiles with potent biocidal activities. *J. Ind. Text.* 35, 323-335.

- [142] Applerot, G., Lellouche, J., Lipovsky, A., Nitzan, Y., Lubart, R., Gedanken, A., Banin, E. (2012). Understanding the antibacterial mechanism of CuO nanoparticles: Revealing the route of induced oxidative stress. *Small* 8, 3326-3337.
- [143] Oun, A.A. ve Rhim, J.-W. (2017). Carrageenan-based hydrogels and films: Effect of ZnO and CuO nanoparticles on the physical, mechanical, and antimicrobial properties. *Food Hydrocoll.* 67, 45-53.
- [144] Dean, K., Sangwan, P., Way, C., Zhang, X., Martino, V.P., Xie, F., Halley, P.J., Pollet, E., Avérous, L. (2013). Glycerol plasticised chitosan: A study of biodegradation via carbon dioxide evolution and nuclear magnetic resonance. *Polymer Degradation and Stability* 98, 1236-1246.
- [145] Epure, V., Griffon, M., Pollet, E., Averous, L. (2011). Structure and properties of glycerol plasticized chitosan obtained by mechanical kneading. *Carbohydrate Polymers* 83: 947-952.
- [146] Müller, C., Yamashita, F. ve Laurindo, J. (2008). Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers* 72 (1), 82-87.
- [147] Mali, S., Grossmann, M., Garcia, M., Martino, M., Zaritzky, N. (2005). Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids* 19 (1), 157-164.
- [148] Godbillet, L., Dole, P., Joly, C., Roge, B., Mathlouthi, M. (2006). Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry* 96 (3), 380-386.
- [149] Mistler, R.E. ve Twina, E.R. (2000). *Tape Casting: Theory and Practice*. USA: American Ceramics Society, p 293.
- [150] Howatt, G.N., Breckenridge, R.G. ve Brownlow, J.M. (1947). Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. *J. of Am. Ceram. Soc.*, 30 (8), 237-342.
- [151] Hotza, D. (1997). Colagem de Folhas Cerâmicas. *Tape Casting Cerâmica*, 159-166.



- [152] Larotonda, F.D.S. (2007). *Biodegradable films and coatings obtained from carrageenan from Mastocarpus stellatus and starch from Quercus suber*. Doktora Tezi. Portugal: Universidade do Porto, pp. 136-140.
- [153] Tanimoto, Y., Hayakawa, T. ve Nemoto, K. (2005). Tape-casting technique can prepare beta-TCP sheets with uniform thickness and flexibility. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 73 (1), 157-163.
- [154] Wonisch, A., Polfer, P., Kraft, T., Dellert, A., Heunisch, A., Roosen, A. (2011). A comprehensive simulation scheme for tape casting: from flow behavior to anisotropy development. *Journal of the American Ceramic Society* 94 (7), 2053-2060.
- [155] Gardini, D., Deluca, M., Nagliati, M., Galassi, C. (2010). Flow properties of PLZTN aqueous suspensions for tape casting. *Ceramics International* 36 (5), 168-1696.
- [156] Shanefield, D.J. (1996). *Organic additives and ceramic processing, second edition: with applications in powder metallurgy, ink and paint*. Kluwer Academic Publishers.
- [157] Lewis, J.A. (2000). Colloidal chemistry of ceramics. *J. of Am. Cer. Soc.*, 83 (10), 2341-2359.
- [158] Sharifi, F., Bai, Z., Montazami, R., Hashemi, N. (2016). Mechanical and physical properties of poly(vinyl alcohol) microfibers fabricated by a microfluidic approach. *RSC Adv.*, 6, 55343.
- [159] Kim, S., Lim, H., Kim, S., Lee, D.Y. (2020). Effect of PVA Concentration on Strength and Cell Growth Behavior of PVA/gelatin Hydrogels for Wound Dressing. *Journal of Biomedical Engineering Research* 41: 1-7.
- [160] El-Ahdal ve M.A. (2000). Radiation effect on the molecular structure of dyed poly(vinyl alcohol). *International Journal of Polymeric Materials*, vol. 48, no. 1, pp. 17-28.
- [161] Hemalatha, K.S., Rukmani, K., Suriyamurthy, N., Nagabhushana, B.M. (2014). Synthesis, characterization and optical properties of hybrid PVA-ZnO

nanocomposite: A composition dependent study. *Materials Research Bulletin* 51, 438-446.

- [162] Tikhonov, V.E., Stepnova, E.A., Babak, V.G., Yamskov, I.A., Palma-Guerrero, J., Lopez-Llorca, L.V., Salinas, J., Gerasimenko, D.V., Avdienko, I.D., Varlamov, V.P. (2006). Bactericidal and antifungal activities of a low molecular weight chitosan and its N-2(3)-(dodec-2-enyl)succinoyl-derivatives. *Carbohydrate Polymers* 64, 66-72.
- [163] Qin, C., Du, Y., Zong, L., Zeng, F., Liu, Y., Zhou, B. (2003). Effect of hemicellulase on the molecular weight and structure of chitosan. *Polymer Degradation and Stability* 80, 435-441.
- [164] Fox, T.G., Fox, J.C. ve Flory, P.J. (1951). The effect of rate of shear on the viscosity of dilute solutions of polyisobutylene. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (5), 1901-1904.
- [165] Park, S.Y., Marsh, K.S. ve Rhim, J.W. (2002). Characteristics of Different Molecular Weight Chitosan Films Affected by the Type of Organic Solvents. *Journal of Food Science*-Vol. 67, Nr. 1.
- [166] Chen, R.H. ve Hwa, H.-D. (1996). Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane. *Carbohydrate Polymers* 29, 353-358.
- [167] Gerasimenko, D.V., Avdienko, I.D., Bannikova, G.E., Zueva, O.Yu., Varlamov, V.P. (2004). Antibacterial Effects of Water-Soluble Low-Molecular-Weight Chitosans on Different Microorganisms. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 40, 253-257.
- [168] Fernandes, J.C., Eaton, P., Gomes, A.M., Pintado, M.E., Malcata, F.X. (2009). Study of the antibacterial effects of chitosans on *Bacillus cereus* (and its spores) by atomic force microscopy imaging and nanoindentation. *Ultramicroscopy*, 109, 854-860.
- [169] Priyadarshi, R., Sauraj, Kumar, B., Negi, Y.S. (2018). Chitosan films incorporated with citric acid and glycerol as an active packaging material for extension of green chilli shelf life. *Carbohydrate Polymers*, 195, 329-338.

- [170] Cazón, P., Velázquez, G. ve Vázquez, M. (2020a). Bacterial cellulose films: Evaluation of the water interaction. *Food Packaging and Shelf Life*, 25, 100526.
- [171] Vázquez, M., Velázquez, G. ve Cazón, P. (2021). UV-Shielding films of bacterial cellulose with glycerol and chitosan. Part 1: equilibrium moisture content and mechanical properties. *Cyta-Journal of Food*, Vol. 19, No. 1, 105-114.
- [172] Vázquez, M., Velázquez, G. ve Cazón, P. (2021). UV-Shielding films of bacterial cellulose with glycerol and chitosan. Part 2: Structure, water vapor permeability, spectral and thermal properties. *Cyta-Journal of Food*, Vol. 19, No. 1, 115-126.
- [173] Cazón, P., Vázquez, M. ve Velázquez, G. (2019b). Composite films with UV-barrier properties of bacterial cellulose with glycerol and poly (vinyl alcohol): Puncture properties, solubility, and swelling degree. *Biomacromolecules*, 20(8), 3115-3125.
- [174] Jiang, X.C., Jiang, T., Gan, L.L., Zhang, X.F., Dai, H., Zhang, X. (2012). The plasticizing mechanism and effect of calcium chloride on starch/poly(vinylalcohol) films. *Carbohydrate Polymers*, 90, 1677-1684.
- [175] Bajpai, S.K., Chand, N. ve Chaurasia, V. (2010). Investigation of water vapor permeability and antimicrobial property of zinc oxide nanoparticles-loaded chitosan-based edible film. *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (2), 674-683.
- [176] Jarmila, V. ve Vavříková, E. (2011). Chitosan derivatives with antimicrobial, antitumour and antioxidant activities-a review. *Curr. Pharm. Des.*, 17, 3596-3607.
- [177] Liu, N., Chen, X.G., Park, H. J., Liu, C.G., Liu, C.S., Meng, X.H., Yu, L.J. (2006). Effect of MW and concentration of chitosan on antibacterial activity of *Escherichia coli*. *Carbohydr. Polym.*, 64, 60-65.
- [178] Zheng, L.Y. ve Zhu, J.F. (2003). Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights. *Carbohydr. Polym.*, 54, 527-530.

- [179] Omura, Y., Shigemoto, M., Akiyama, T., Saimoto, H., Shigemasa, Y., Nakamura, I., Tsuchido, T. (2003). Antimicrobial activity of chitosan with different degrees of acetylation and molecular weights. *Biocontrol Sci.*, 8, 25-30.
- [180] Jeon, Y.J., Park, P.J. ve Kim, S.K. (2001). Antimicrobial effect of chitooligosaccharides produced by bioreactor. *Carbohydr. Polym.*, 44, 71-76.
- [181] No, K.H., Park, N.Y., Lee, S.H., Meyers, S.P. (2002). Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *Int. J. Food Microbiol.*, 74, 65-72.
- [182] Kaya, M., Asan-Ozusaglam, M. ve Erdogan, S. (2016). Comparison of antimicrobial activities of newly obtained low molecular weight scorpion chitosan and medium molecular weight commercial chitosan. *Journal of Bioscience and Bioengineering* Vol. 121 No. 6, 678-684.
- [183] Chung, Y.C., Yeh, J.Y. ve Tsai, C.F. (2011). Antibacterial characteristics and activity of water-soluble chitosan derivatives prepared by the Maillard reaction. *Molecules*, 16, 8504-8514.
- [184] 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. *Fish. Sci.*, 68, 170-177.
- [185] Hsu, S. Whu, S.W., Tsai, C.-L., Wu, Y.-H., Chen, H.-W., Hsieh, K.-H. (2004). Chitosan as Scaffold Materials: Effects of Molecular Weight and Degree of Deacetylation. *Journal of Polymer Research* 11: 141-147.
- [186] Chandrakala, H.N., Ramaraj, B. ve Madhu, G.M. (2012). The influence of zinc oxide-cerium oxide nanoparticles on the structural characteristics and electrical properties of polyvinyl alcohol films. *J. Mater. Sci.*; 47: 8076-8084.
- [187] Lee, J., Lee, K.J. ve Jang, J. (2008). Effect of silica nanofillers on iso thermal crystallization of poly(vinyl alcohol): In situ ATR–FTIR study. *Polym. Test*; 27: 360-367.

- [188] Kumar, G.N.H., Rao, J.L., Gopal, N.O., Narasimhulu, K.V., Chakradhar, R.P.S., Rajulu, A.V. (2004). Spectroscopic investigations of  $Mn^{2+}$  ions doped polyvinylalcohol films. *Polymer*; 45: 5407-5415.
- [189] Alexy, P., Lacík, I., Šimková, B., Bakoš, D., Prónayová, N., Liptaj, T. (2004). Effect of melt processing on thermo-mechanical degradation of polyvinylalcohols. *Polym. Degrad. Sta.b*; 85: 823-830.
- [190] Sui, X.M., Shao, C.L. ve Liu, Y.C. (2005). White-light emission of polyvinyl alcohol/ZnO hybrid nanofibers prepared by electrospinning. *Appl. Phys. Lett.*; 87:113115.
- [191] Liu, W.G., Zhang, X.C., Li, H.Y., Liu, Z. (2012). Effect of surface modification with 3-aminopropyltriethyloxy silane on mechanical and crystallization performances of ZnO/poly(butylecesuccinate) composites. *Compos. B Eng.*; 43: 2209-2216.
- [192] Fu, Y.S., Du, X.W., Kulinich, S.A., Qiu, J.S., Qin, W.J., Li, W. (2007). Stable aqueous dispersion of ZnO quantum dots with strong blue emission via simple solution route. *J. Am. Chem. Soc.*; 129 (51): 16029-16033.
- [193] Biazar, E., Zaeifi, D., Keshel, S.H., Ojani, S., Hajiaghaee, A., Safarpour, R., Sadeghpour, S. (2015). Design of Electrospun Poly vinyl alcohol/Chitosan Scaffoldand Its Cellular Study. *Journal of Paramedical Sciences*, 6(3).
- [194] Fernandes Queiroz, M., Melo, K.R.T., Sabry, D.A., Sassaki, G.L., Rocha, H.A.O. (2014). Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?. *Marine Drugs*, 13(1), 141-158.
- [195] Lim, S.H. ve Hudson, S.M. (2004). Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group. *Carbohydrate Research*, 339(2), 313-319.
- [196] Vino, A.B., Ramasamy, P., Shanmugam, V., Shanmugam, A. (2012). Extraction, characterization and in vitro antioxidative potential of chitosan and sulfated chitosan from Cuttlebone of Sepia aculeata Orbigny, 1848. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2(1), 334-341.

- [197] Vicentini, D.S., Jr., A.S. ve Laranjeira, M.C.M. (2010). Chitosan/poly (vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers. *Materials Science and Engineering C* 30 503-508.
- [198] Yu, Y.H., Lin, C.Y., Yeh, J.M., Lin, W.H. (2003). Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposite materials. *Polymer* ;44: 3553-3560.
- [199] Alkan, M. ve Benlikaya, R. (2009). Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with Sepiolite and heat-treated Sepiolites. *J. Appl. Polym. Sci.*; 112: 3764-3774.
- [200] Chouhan, S., Bhatt, R., Bajpai, A.K., Bajpai, J., Katore, R.D. (2015). Investigation of UV Absorption and Antibacterial Behavior of Zinc Oxide Containing Poly(vinyl alcohol-g-acrylonitrile) (PVA-g-PAN) Nanocomposites Films. *Fibers and Polymers*, Vol.16, No.6, 1243-1254.
- [201] Rashmi, S.H., Raizada, A., Madhu, G.M., Kittur, A.A., Suresh, R., Sudhina, H.K. (2014). Influence of zinc oxide nanoparticles on structural and electrical properties of polyvinyl alcohol films. *Plastics, Rubber and Composites*, Vol.44, No.1.
- [202] Azizi, S., Ahmad, M.B., Ibrahim, N.A., Hussein, M.Z., Namvar, F. (2014). Cellulose nanocrystals/ZnO as a bifunctional reinforcing nanocomposite for poly(vinyl alcohol)/chitosan blend films: Fabrication, characterization and properties. *Int. J. Mol. Sci.*, 15, 11040-11053.
- [203] Talebian, S., Mehrali, M., Mohan, S., Mehrali, M., Khanlou, H.M., Kamarul, T., Abass, A.A. (2014). Chitosan (PEO)/bioactive glass hybrid nanofibers for bone tissue engineering. *Rsc Advances*, 4 (90), 49144-49152.
- [204] Kumar, N.B.R., Crasta, V. ve Praveen, B.M. (2014). Advancement in Microstructural, Optical, and Mechanical Properties of PVA (Mowiol 10-98) Doped by ZnO Nanoparticles. *Hindawi Publishing Corporation Physics Research International* Volume 2014, Article ID 742378, 9 pages.
- [205] Prokhorov, E., España-Sánchez, B.L., Luna-Bárcenas, G., Padilla-Vaca, F., Cruz-Soto, M-E., Vázquez-Lepe, M.O., Kovalenko, Y., Elizalde-Peña, E.A. (2019). Chitosan/copper nanocomposites: Correlation between electrical and antibacterial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 180, 186-192.

- [206] Waterhouse, G.I.N., Bowmaker, G.A. ve Metson, J.B. (2001). The Thermal Decomposition of Silver (I, III) Oxide: A Combined XRD, FT-IR and Raman Spectroscopic Study. *Phys. Chem.*, 3 [15] 3838–3845.
- [207] Shah, A. H., Manikandan, E., Ahmed, M.B., Ganesan, V. (2013). Enhanced Bioactivity of Ag/ZnO Nanorods-A Comparative Antibacterial Study. *J. Nanomed. Nanotechnol.* 4, 1.
- [208] Wang, T., Jiao, Z., Chen, T., Li, Y., Ren, W., Lin, S., Lu, G., Ye, J., Bi, Y. (2013). Vertically aligned ZnO nanowire arrays tip-grafted with silver nanoparticles for photoelectrochemical applications. *Nanoscale* 5, 7552-7557.
- [209] Fernandes, D.M., Silva, R., Hechenleitner, A.A.W., Radovanovic, E., Melo, M.A.C., Pineda, E.A.G. (2009). Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. *Mater. Chem. Phys.*; 115: 110.
- [210] Altıntaş, O., Unalan, E. ve Durucan, C. (2013). Highly Efficient Room Temperature Synthesis of Silver-Doped Zinc Oxide (ZnO:Ag) Nanoparticles: Structural, Optical, and Photocatalytic Properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 [3] 766-773.
- [211] Das, A., Wary, R.R. ve Nair, R.G. (2020). Cu modified ZnO nanoflakes: an efficient visible light-driven photocatalyst and a promising photoanode for dye sensitized solar cell (DSSC). *Solid State Sci.* Volume 104: 106290.
- [212] Hezma, A.M., Rajeh, A. ve Mannaa, M.A. (2019). An insight into the effect of zinc oxide nanoparticles on the structural, thermal, mechanical properties and antimicrobial activity of Cs/PVA composite. *Colloids and Surfaces A* 581 123821.
- [213] Jayasuriya, A.C., Aryaei, A. ve Jayatissa, A.H. (2013). ZnO nanoparticles induced effects on nanomechanical behavior and cell viability of chitosan films. *Materials Science and Engineering: C*, 33(7), 3688-3696.
- [214] Ahn, B.D., Kang, H.S., Kim, J.H., Kim, G.H., Chang, H.W., Lee, S.Y. (2006). Synthesis and Analysis of Ag-Doped ZnO. *J. Appl. Phys.*, 100 [9] 093701–6.

- [215] Khan, Z.A., Rai, A., Barman, S.R., Ghosh, S. (2013). Green luminescence and room temperature ferromagnetism in Cu doped ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 102, 022105.
- [216] Arrays, C.Z.N., Chu, Y., Ji, L., Lu, H., Young, S., Tang, I. (2020). Fabrication and characterization of UV photodetectors with Cu-doped ZnO nanorod arrays. *J. Electrochem. Soc.* 167, 027522.
- [217] Zhang, L., Yang, Y., Fan, R., Yua, J., Lia, L. (2013). Improving the efficiency of ZnO-based dye-sensitized solar cells by Pr and N co-doping. *Journal of Materials Chemistry A* Issue 39.
- [218] Pawar, R.C., Choi, D.-H., Lee, J.-S., Lee, C.S. (2015). Formation of polar surfaces in microstructured ZnO by doping with Cu and applications in photocatalysis using visible light. *Materials Chemistry and Physics* 151, 167-180.
- [219] Saoud, K., Soubaihi, R.A., Saeed, S., Bensalah, N., Al-Fandi, M., Singh, T. (2018). Heterogeneous Ag and ZnO Based Photocatalytic For Waste Water Treatment Under Different Irradiation Conditions. *J. Mater. Environ. Sci.*, Volume 9, Issue 2, Page 400-413.
- [220] Goktas, A. (2020). Role of simultaneous substitution of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in ZnS thin films: defects-induced enhanced room temperature ferromagnetism and photoluminescence. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 117 (November 2019) 113828.
- [221] Demirel, R., Suvacı, E., Şahin, İ., Dağ, S., Kılıç, V. (2018). Antimicrobial activity of designed undoped and doped MicNo-ZnO particles. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 47, 309-321.
- [222] Gong, X., Tang, C.Y., Pan, L., Hao, Z., Tsui, C.P. (2014). Characterization of poly(vinyl alcohol) (PVA)/ZnO nanocomposites prepared by a one-pot method. *Composites: Part B* 60, 144-149.
- [223] De Britto, D. ve Campana-Filho, S.P. (2007). Kinetics of thermal degradation of chitosan”, *Thermochim. Acta*, 465, 73.



- [224] Wanjun, T., Cunxin, W. ve Donghua, C. (2005). Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. *Polym. Degrad. Stab.*, 87, 389.
- [225] Haldorai, Y. ve Shim, J.J. (2013). Chitosan-Zinc Oxide hybrid composite for enhanced dye degradation and antibacterial activity. *Compos. Interfaces*, 20, 365.
- [226] Pasquet, J., Chevalier, Y., Couval, E., Bouvier, D., Noizet, G., Morlière, C., Bolzinger, M.A. (2014). Antimicrobial activity of zinc oxide particles on five micro-organisms of the Challenge Tests related to their physicochemical properties. *Int. J. Pharm.* 460, 92-100.
- [227] Pasquet, J., Chevalier, Y., Couval, E., Bouvier, D., Bolzinger, M.A. (2015). Zinc oxide as a new antimicrobial preservative of topical products: interactions with common formulation ingredients. *Int. J. Pharm.* 479, 88-95.
- [228] Hans, M., Mathews, S., Mucklich, F., Solioz, M. (2016). Physicochemical properties of copper important for its antibacterial activity and development of a unified model. *Biointerphases* 11.
- [229] Kim, Y.H., Lee, D.K., Cha, H.G., Kim, C.W., Kang, Y.C., Kang, Y.S. (2006). Preparation and characterization of the antibacterial Cu nanoparticle formed on the surface of SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Phys. Chem B* 110, 24923-24928.
- [230] Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Sangkanu, S., Sukhoom, A., Muensit, N., Baltrusaitis, J. (2012). Synthesis, characterization, photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer. *Powder Technol.* 219, 158-164.
- [231] Gunalan, S., Sivaraj, R. ve Rajendran, V. (2012). Green synthesized ZnO nanoparticles against bacterial and fungal pathogens. *Prog. Nat. Sci.-Mater.* 22, 693-700.
- [232] Abinaya, C., Marikkannan, M., Manikandan, M., Mayandi, J., Suresh, P., Shanmugaiah, V., Ekstrum, C., Pearce, J.M. (2016). Structural and optical characterization and efficacy of hydrothermal synthesized Cu and Ag doped zinc oxide nanoplate bactericides. *Mater. Chem. Phys.* 184, 172-182.

- [233] Perelshtein, I., Ruderman, E., Perkas, N., Tzanov, T., Beddow, J., Joyce, E., Mason, T.J., Blanes, M., Mollá, K., Patlolla, A., Frenkele, A.I., Gedanken, A. (2013). Chitosan and chitosan–ZnO-based complex nanoparticles: formation, characterization, and antibacterial activity. *J. Mater. Chem. B*, 1, 1968-1976.
- [234] Ganganagappa, N., Udayabhanu, Patil, S., Adarakatti, P.S., Shastri, M., Yathish, K.V., Chalimeswamy, A., Rangappa, D. (2017). Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag-ZnO nanomaterial. *Materials Research Bulletin* 94, 54-63.
- [235] Vimbela, G.V., Ngo, S.M., Frazee, C., Yang, L., Stout, D.A. (2017). Antibacterial properties and toxicity from metallic nanomaterials”, *Int. J. Nanomed.* 12, 3941-3965.
- [236] Akhavan, O. ve Ghaderi, E. (2010). Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts. *Surf. Coat. Technol.* 205, 219-223.
- [237] Zhang, D., Zhou, W., Wei, B., Wang, X. Tang, R., Nie, J., Wang, J. (2015). Carboxyl-modified poly(vinyl alcohol)-crosslinked chitosan hydrogelfilms for potential wound dressing. *Carbohydrate Polymers* 125, 189-199.
- [238] Abdeen, Z.I., El Faragy, A.F. ve Negm, N.A. (2018). Nanocomposite framework of chitosan/polyvinyl alcohol/ZnO: Preparation, characterization, swelling and antimicrobial evaluation. *Journal of Molecular Liquids* 250, 335-343.
- [239] Khan, S. ve Ranjha , N.M. (2014). Effect of degree of cross-linking on swelling and on drug release of low viscous chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogels. *Polym. Bull.* 71: 2133-2158.
- [240] Kim, S.J., Lee, K.J., Kim, I.Y., Kim, S.I. (2003). Swelling kinetics of interpenetrating polymer hydrogels composed of poly(vinyl alcohol)/chitosan. *J. Macromol. Sci. A.* 40 (5): 501-510.
- [241] Sung, J.H., Hwang, M.R., Kim, J.O., Lee, J.H., Kim, Y.I., Kim, J.H., Chang, S.W., Jin, S.G., Kim, J.A., Lyoo, W.S., Han. S.S., Ku, S.K., Yong, S.H., Choi,

- H.G. (2010). Gel characterization and in vivo evaluation of minocycline-loaded wound dressing with enhanced wound healing using poly(vinyl alcohol) and chitosan. *Int. J. Pharm.* 392: 232-240.
- [242] Yin, M., Lin, X., Ren, T., Li, Z., Ren, X., Huang, T.-S. (2018). Cytocompatible quaternized carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) blend film loaded copper for antibacterial application. *International Journal of Biological Macromolecules* Volume 120, Part A, Page 992-998.



## ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO:

Adı Soyadı : Yeliz Köse

Yabancı Dil: İngilizce

### Eğitim:

- 2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora
- 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans
- 2009, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Lisans

### Mesleki Geçmiş:

- 2018-2022, Araştırma Görevlisi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
- 2016-2018, Araştırma Görevlisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
- 2012-2014, Gülaylar Group, Satın Alma Mühendisi
- 2010-2012, De-Ka Elektroteknik A.Ş., Ar-Ge Mühendisi

### Yayınlar ve/veya Bilimsel Faaliyetler:

- 2019, Bildiri, Poster sunum, Köse, Y., Suvacı, E., Erdem, M., Ureyen, M.E., “Improving the Properties of Polymers with Designed Metal Oxide Powders” 24th International Biomedical Science, Technology Symposium, İzmir / TÜRKİYE
- 2012, Bildiri, Poster sunum, Baydoğan, N., Gökçe, Y., Baydoğan, M., Cimenoglu, H., “Capacitance-Voltage (C-V) Properties of ZnO:Al/p-Si Heterojunctions” 8th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids-DSL-2012, İstanbul / TÜRKİYE

- Baydoğan, N., Gökçe, Y., Baydoğan, M., Cimenoglu, H. (2012). Capacitance-Voltage (C-V) Properties of ZnO:Al/p-Si Heterojunctions. Defect Diffus. Forum, Vol. 334-335, s. 349-352.

Projeler:

- 2020-2022 Araştırmacı, Tasarlanmış Metal Oksit Tozlarla Polimerlerin Özelliklerinin Geliştirilmesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, BAP, 20DRP036

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

- 2008, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Türkiye
- 2021, Türk Seramik Derneği, Türkiye