

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALJİNAT FİLMLERİNDE DIŞ ÇAPRAZ BAĞLAMA VE GLİSERİN  
KATKISININ YAPI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Melisa BERBEROĞLU**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**HAZİRAN 2018**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALJİNAT FİLMLERİNDE DIŞ ÇAPRAZ BAĞLAMA VE GLİSERİN  
KATKISININ YAPI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Melisa BERBEROĞLU  
509161275**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Huceste GİZ**

**HAZİRAN 2018**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509161275 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Melisa BERBEROĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ALJİNAT FİLMLERİNDE DIŞ ÇAPRAZ BAĞLAMA VE GLİSERİN KATKISININ YAPI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERE ETKİLERİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Huçeste GİZ** .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Fatma Bedia BERKER** .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Yrd. Doç. Dr. Özlem YAZICI** .....

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi : 3 Mayıs 2018**

**Savunma Tarihi : 1 Haziran 2018**



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenim sürecim ve tez çalışmam boyunca, çalışmamı yürüten, görüş ve önerileriyle bana yol gösteren, derin bilgi ve birikiminden yararlandığım danışman hocam saygıdeğer Prof. Dr. Huceste GİZ'e destekleri için sonsuz teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan ve bana güvenen anneme, babama ve tüm aileme ayrıca çok teşekkür ederim.

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje Numarası: 40821.

Mayıs 2018

Melisa BERBEROĞLU  
(Kimyager)



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>v</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOLLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xv</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Amaç .....	1
1.2 Yöntem .....	1
<b>2. POLİELEKTROLİTLER</b> .....	<b>3</b>
2.1 Sentetik Polielektrolitler .....	4
2.2 Doğal Polielektrolitler .....	4
2.2.1 Doğal katyonik polielektrolitler .....	4
2.2.2 Doğal anyonik polielektrolitler .....	4
<b>3. ALJİNAT</b> .....	<b>5</b>
3.1 Kimyasal Yapısı .....	5
3.2 Üretimi .....	6
3.3 Fiziksel Özellikleri .....	9
3.3.1 Çapraz bağlanması .....	9
3.3.2 Çözünürlüğü .....	11
3.4 Uygulama Alanları .....	11
3.4.1 Sağlık sektörü .....	11
3.4.2 Gıda sektörü .....	12
3.4.3 Diğer sektörler .....	12
<b>4. YENİLEBİLİR ALJİNAT FİMLERİ</b> .....	<b>15</b>
<b>5. LİTERATÜRDE ALJİNAT ÇALIŞMALARI</b> .....	<b>19</b>
<b>6. DENEYSEL KISIM</b> .....	<b>23</b>
6.1 Kullanılan Malzemeler .....	23
6.2 Film Hazırlığı .....	23
6.3 Filmlerin Çapraz Bağlanması .....	24
6.4 SEM Görüntülemeleri .....	25
6.5 UV Analizleri .....	25
6.6 Su Buharı Geçirgenliği (WVP) Deneyleri .....	25
6.7 Mekanik Deneyler .....	27
6.8 Şişme Deneyleri .....	29
<b>7. SONUÇLAR</b> .....	<b>31</b>
7.1 SEM Görüntülemeleri .....	31
7.2 UV Analizleri .....	32
7.3 Su Buharı Geçirgenliği (WVP) Deneyleri .....	35
7.4 Mekanik Deneyler .....	35

7.5 Şişme Deneyleri.....	43
<b>8. TARTIŞMA .....</b>	<b>49</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>51</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>55</b>



## SEMBOLLER

<b>Ca</b>	: Kalsiyum
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	: Kalsiyum klorür
<b>Ba</b>	: Baryum
<b>Sr</b>	: Stronsiyum
<b>Zn</b>	: Çinko
<b>Cu</b>	: Bakır
<b>Cd</b>	: Kadmiyum
<b>Co</b>	: Kobalt
<b>Pb</b>	: Kurşun
<b>Mn</b>	: Mangan
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	: Kalsiyum karbonat



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 5.1 : Literatürdeki dış çapraz bağlanmış gliserin içeren aljinat filmleri.....	22
Çizelge 6.1 : Film hazırlığı için gerekli malzeme ölçüleri. ....	23
Çizelge 7.1 : Aljinat filmlerinin WVTR ve WVP sonuçları.....	35
Çizelge 7.2 : Aljinat filmlerinin ortalama çekme mukavemeti ve uzama değerleri. .	42



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Polielektrolit örnekleri.....	3
Şekil 3.1 : Aljinat monomerlerinin yapısı : Mannuronik asit (M) ve guluronik asit (G).....	5
Şekil 3.2 : Aljinat biyopolimerlerinin yapısı : a) zincir yapısı, b) blok dağılım.....	6
Şekil 3.3 : Aljinik asit (a) ve sodyum aljinate (b) moleküler yapıları.....	6
Şekil 3.4 : Sodyum aljinate üretiminin şematik gösterimi. ....	8
Şekil 3.5 : Yumurta kutusu modeli.....	10
Şekil 6.1 : Aljinate filmleri : a) çapraz bağlanmamış, b) çapraz bağlanmış.....	24
Şekil 6.2 : %0 Gliserinli filmlerin ağırlık kaybı-zaman grafikleri: a) %1 Ca, b) %2 Ca.....	25
Şekil 6.3 : %10 Gliserinli filmlerin ağırlık kaybı-zaman grafikleri: a) %1 Ca, b) %2 Ca.....	26
Şekil 6.4 : %20 Gliserinli filmlerin ağırlık kaybı-zaman grafikleri: a) %1 Ca, b) %2 Ca.....	26
Şekil 6.5 : Cihaza yerleştirilmesi için özel olarak kesilip hazırlanan filmler.....	27
Şekil 6.6 : Cihaza yerleştirilen film.....	28
Şekil 6.7 : Germe kuvveti uygulanan filmler : a) gerilen film, b) kopmuş film.....	28
Şekil 7.1 : Aljinate filmlerinin SEM görüntüleri: a) %0 Gliserinli, çaprazlanmamış (0Gli-0Ca), b) %0 Gliserinli, çaprazlanmış (0Gly-2Ca), c) %30 Gliserinli, çaprazlanmamış (30Gli-0Ca), d) %30 Gliserinli, çaprazlanmış (30Gli-2Ca).....	31
Şekil 7.2 : %0 Gliserinli filmlerin UV absorbans grafikleri.....	32
Şekil 7.3 : %10 Gliserinli filmlerin UV absorbans grafikleri.....	33
Şekil 7.4 : %20 Gliserinli filmlerin UV absorbans grafikleri.....	34
Şekil 7.5 : %30 Gliserinli filmlerin UV absorbans grafikleri.....	34
Şekil 7.6 : Sabit %0 Ca (çapraz bağlanmamış) konsantrasyonunda ve farklı gliserin konsantrasyonlarında aljinate filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.....	36
Şekil 7.7 : Sabit %0,5 Ca (çapraz bağlanmamış) konsantrasyonunda ve farklı gliserin konsantrasyonlarında aljinate filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.....	37
Şekil 7.8 : Sabit %1 Ca (çapraz bağlanmamış) konsantrasyonunda ve farklı gliserin konsantrasyonlarında aljinate filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.....	37
Şekil 7.9 : Sabit %1,5 Ca (çapraz bağlanmamış) konsantrasyonunda ve farklı gliserin konsantrasyonlarında aljinate filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.....	38
Şekil 7.10 : Sabit %2 Ca (çapraz bağlanmamış) konsantrasyonunda ve farklı gliserin konsantrasyonlarında aljinate filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.....	38

- Şekil 7.11** : Sabit %0 Gliserin konsantrasyonunda ve farklı kalsiyum klorür konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri grafikleri. .... **39**
- Şekil 7.12** : Sabit %10 Gliserin konsantrasyonunda ve farklı kalsiyum klorür konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri grafikleri. .... **40**
- Şekil 7.13** : Sabit %20 Gliserin konsantrasyonunda ve farklı kalsiyum klorür konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri grafikleri. .... **40**
- Şekil 7.14** : Sabit %30 Gliserin konsantrasyonunda ve farklı kalsiyum klorür konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri grafikleri. .... **41**
- Şekil 7.15** : %2, %1 ve %0,5 Ca içeren filmlerin suda % Şişme-zaman grafikleri : a) %10 Gliserinli, b) %20 Gliserinli, c) %30 Gliserinli. .... **44**
- Şekil 7.16** : %2, %1 ve %0,5 Ca içeren filmlerin asetik asitte % Şişme-zaman grafikleri : a) %10 Gliserinli, b) %20 Gliserinli, c) %30 Gliserinli.. **45**
- Şekil 7.17** : %2, %1 ve %0,5 Ca içeren filmlerin sitrik asitte % Şişme-zaman grafikleri : a) %10 Gliserinli, b) %20 Gliserinli, c) %30 Gliserinli.. **46**

## ALJİNAT FİLMLERİNDE DİŞ ÇAPRAZ BAĞLAMA VE GLİSERİN KATKISININ YAPI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERE ETKİLERİ

### ÖZET

Biyobozunur olmayan malzemelerden üretilen ambalaj ürünleri çevreye oldukça büyük zararlar vermektedir. Bunun yanında, her sene daha fazla miktarda ambalaj ürünü ihtiyacı doğmaktadır. Üreticiler genellikle ucuzlukları dolayısıyla, doğada senelerce bozunmadan kalan ve çevre kirliliğine yol açan bu malzemeleri sıklıkla tercih etmektedir.

Aljinat ise kahverengi deniz yosunundan elde edilen ve tamamen doğal içerikli bir polimerdir. Aljinat filmleri; yenilebilir, biyo-uyumlu ve biyo-bozunabilir doğaları sayesinde gıda ambalajından biyomedikal uygulamalara kadar oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir. Kolay bulunması, ucuz olması, gıda temasına uygun olması sayesinde gıda ambalajları için oldukça avantajlı bir malzemedir. Aljinatın çözünmesi için organik bir çözücüye ihtiyaç duyulmaması, tamamen suda çözünür olması da aljinatın yenilebilir gıda kaplamaları uygulamaları için oldukça uygun olduğunu bir kez daha göstermektedir. Ancak, sadece suyla karıştırılarak hazırlanan saf aljinat filmleri kırılabilir yapıları ve suda çözünmeleri nedeniyle bu uygulamalar için pek elverişli değildir.

Bu çalışmada, aljinat filmlerine gliserin eklenerek kırılabilir yapıları giderildi. Gliserin, film yapısına esneklik kattı. Kalsiyum ile dış çapraz bağlama yapılarak filmlerin suda çözünmeleri engellenmiş oldu. Çapraz bağlama işlemi, aljinatın yapısındaki sodyum ile dışarıdan ilave edilen kalsiyumun yer değiştirmesi sonucunda birbirine sıkıca tutunmuş aljinat zincirleri elde edilmiş oldu. Çapraz bağlanmış filmler günlerce sulu çözeltilerde bırakılsa bile yapılarında herhangi bir bozulma ve çözünme yaşanmadı.

Gliserinli aljinat filmleri çözüldükten dökme yöntemi ile hazırlandı ve içlerindeki suyun uçurulması sağlandı. Daha sonra hazırlanan filmler farklı kalsiyum klorür çözeltilerine yatırılarak dış çapraz bağlandı. Farklı karakterlerde filmler elde edebilmek için farklı gliserin ve kalsiyum klorür konsantrasyonları içeren filmler hazırlandı. İlk önce gliserin konsantrasyonu %10, %20 ve %30 gibi değişen ve aynı zamanda hiç gliserin içermeyen filmler elde edildi. Daha sonra hazırlanan bu filmler %0,5, %1, %1,5 ve %2 kalsiyum klorür içeren çözeltilerde çapraz bağlandı, aynı zamanda her film tipinden çapraz bağlanmamış filmler de bırakıldı.

Hazırlanan filmlerle örneğin; çözünürlük özelliklerine bakıldığında, tam çözünür filmler ve hiç çözünmeyen filmler elde edildi. Mekanik özellikler açısından ise hem sert ve kırılabilir hem de yumuşak ve esnek yapıları filmler hazırlandı. Çapraz bağlama derecesi değiştirilerek az ve çok şişen filmler elde edildi. Kalsiyum klorür çapraz bağlaması aljinat filmlerinin tüm fiziksel özelliklerini kuvvetle etkiledi. Hazırlanan filmlerin çeşitli özellikleri incelendi. SEM görüntülemeleri, UV analizleri yapıldı, su buharı geçirgenliği deneyleri, mekanik testleri ve şişme deneyleri yapıldı. SEM görüntüleri, filmlerin yumurta kutusu yapısını net bir şekilde göstererek, çapraz

bağlanmış olduklarını kanıtladı, çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlı filmler arasındaki fark net olarak ortaya kondu. Filmlerin UV spektrumları incelendiğinde gliserinsiz filmlerde, çapraz bağ derecesi artışı ile ışık geçirgenliği azaldı. Filmlerin görünür bölgede absorbanlarının olmayışı gıda ambalajı uygulamaları için bir avantaj yarattı. Su buharı geçirgenliği deneylerinden, çapraz bağ derecesi arttıkça geçirgenliğin azaldığı görüldü. Mekanik özellikler detaylıca tartışıldı. Kalsiyum ilavesinin filmlere mukavemet verdiği görüldü. Ancak belirli bir limit üzerinde gliserin ve kalsiyum ilavesi mekanik açıdan güçsüz filmlere neden oldu. Çapraz bağlanmış filmler suda çözünmemekte, ancak şişme özelliği göstermektedir. Şişme davranışları ise su, asetik asit ve sitrik asit ortamlarında incelendi. Kalsiyum artışı ile filmler daha az şişti. Gliserin artışı ile de şişmelerde artış görüldü. Filmler en fazla sitrik asit çözeltisinde şişti.

Böylece tüm bu deneyler sonucu, gliserin plastikleştiricisi ve dışarıdan kalsiyum klorür çapraz bağlanmasının aljinat filmleri üzerine etkileri geniş bir değişken aralığında incelenmiş oldu. Filmler, ele alınan özelliklerine göre gıda ve ilaç sektörlerinde uygulamaları için değerlendirilebilir hale geldi.



## EFFECT OF CALCIUM CROSSLINKING AND GLYCEROL PLASTICIZING IN ALGINATE FILMS

### SUMMARY

Packaging wastes creates big environmental problems, because of using non-biodegradable polymers for food packaging applications. These materials do not decompose for years and cause environmental pollution. Producer companies usually choose the non-biodegradable polymers for their cheapness. However, natural polysaccharides like alginate can be a good choice for food and health applications. Thanks to their edible, biodegradable and biocompatible nature, alginate films have found a vast field of applications ranging from food packaging, especially edible food packaging, to biomedical applications such as wound dressing. Alginate is a natural polymer, extracted from brown seaweed. It is accessible and cheap material. Pure alginate films are not suitable for packaging applications since they are water soluble and brittle with poor tensile properties. To improve its physical properties, different plasticizers and covalent or ionic crosslinking are applied and films with sufficient water vapor permeability, mechanical and film forming properties are obtained. Polysaccharide chains have many hydroxide groups along the chain. Hydrogen bonds give extra strength to the system. Glycerol is a small covalent molecule, which has three hydroxide groups. When glycerol is added to the alginate, hydroxides of glycerol replace the hydrogen bonds of the system and relieve the tension leading to an increase in ductility.

Sodium alginate is a polyelectrolyte, namely a poly-salt that has a high mean molecular weight. When a polyelectrolyte is dissolved in water, salt groups dissociate, upon which positively and negatively charged chain members and counter ions appear. In the case of sodium alginate, alginic acid residue (-) and sodium ion (+) appear. When calcium chloride is added to the system,  $\text{Ca}^{2+}$  ions attract negatively charged alginic acid residues in the chain and create an egg-box structure. Beyond a certain amount of glycerol, hydroxide groups suppress the calcium-alginic acid interaction and deteriorate the tensile properties of the system. External Ca crosslinking imposes a considerable amount of anisotropy and inhomogeneity into the film structure. Calcium crosslinking has prominent effect on tensile properties. In this work, alginate – glycerol films were prepared by solvent cast method and externally crosslinked by calcium chloride.

For film preparation, alginate is dissolved in water (1%) mixing vigorously for 2-3 hours at room temperature until a homogenous solution was obtained. 0, 10, 20, 30% glycerol (w/w alginate) is added. Films were cast on polystyrene petri dishes with 8.5 cm diameters and dried in an air-ventilated oven at 60°C overnight. Dry films were crosslinked with 0.5, 1, 1.5 and 2% calcium chloride/ethanol solutions. Films were first immersed in calcium chloride/ethanol solution 30 minutes, then the surface alcohol was wiped off with a paper towel and wet films were immersed in  $\text{Ca}^{2+}$  containing 50% ethanol- 50% water solution for another 30 minutes. At the end of this period films were wiped off again and immersed in  $\text{Ca}^{2+}$  containing 100% water

and soaked for another 30 minutes. Wet films were dried at room temperature for 1-2 hours and kept at room temperature (25°C), 50% humidity.

Films with a wide spectrum of properties were prepared by varying glycerol and calcium concentrations. For example, solubilities ranging from completely water-soluble to nonsoluble were obtained, while tensile properties could be tuned from hard and brittle to soft and flexible. Low and high swelling films were prepared with low and high crosslinking ratios, respectively. Calcium chloride crosslinking strongly affected all physical properties of the films. SEM pictures clearly showed the crosslinked, egg-box structures in the films. Their UV spectra, water vapor permeabilities and swelling profiles in water, acetic acid and citric acid were investigated. Mechanical properties were discussed in detail. Properties of alginate films such as tensile strength, % elongation, water vapor permeability and swelling depend on both calcium chloride and glycerol concentrations.

A suitable set of parameters for a given application can be achieved by varying both concentrations. Here we report results of a parametric investigation of the effect of both concentrations on these properties.

SEM pictures clearly show continuous smooth alginate appearance in uncrosslinked 0% glycerol films, 0% glycerol – 0% Ca and 30% glycerol – 0% Ca. Films containing 0% glycerol and 0% Ca, show the brittle structure. Fractures of the film caused by lack of glycerol. Crosslinked films clearly show the egg-box structure. The sizes of the boxes increased slightly with increasing the glycerol concentration. Sizes of the boxes were 160-200nm in 0% glycerol - 2% Ca films but in 30% glycerol - 2% Ca films sizes of the cells increased to 240-300nm. We can see the difference between uncrosslinked films and crosslinked films clearly from SEM images.

If we look at UV absorbances, we can say that all films have absorption in the 200-250 nm band and a minor absorption beyond 300 nm. Films do not have absorption in the visible region which is important in packaging applications. The uncrosslinked pure film has the lowest absorption as expected and as the crosslinking was decreased absorption increased. Decreasing in the egg box sizes with crosslinking causes less light transition. The crosslinked films were soaked in calcium salt containing ethanol and water-ethanol and water baths. Glycerol is water soluble and in the presence of glycerol containing films, a part of glycerol is solubilized during crosslinking and correlation of absorption with Ca concentration is not as clear as in pure alginate films.

When we investigate results of water vapour permeability experiments, we can say that, if Ca crosslinking degree increased, water vapour permeability decreased. With high crosslinking degree, the pores (egg-box models) become smaller. The results are all expected. Uncrosslinked pure alginate films easily dissolve in water but crosslinked alginate films swell but not dissolve.

Mechanical experiments show that all samples that had glycerol, a clear pattern was that increasing calcium chloride increased tensile strength in the samples, although it also decreased plastic behavior, resulting in more brittle samples. For 0% glycerol, the differences in strain and tensile strength were minimal. Overall highest tensile strength was seen at 20% glycerol and 1.5% calcium chloride. Crosslinking increased strength in all samples, strain increased in all samples except 2% calcium, where high crosslinking lead to brittle films, decreasing strain values. Addition of glycerol also increased tensile strength, although for higher calcium values such as 1.5% Ca and 2% Ca, 30% Glycerol showed a decrease in strength.

When swelling results take into consideration, experiments show that increasing Ca concentration makes film more swelled. The results of 10%, 20% and 30% glycerol

containing 0.5% and 2% calcium crosslinked films in water, 1M acetic acid and 1 M citric acid are examined. Limit swelling in water and acetic acid are around 50%-70% and in citric acid are around 110%-120%. Films were observed for several weeks and were stable for the whole period. As calcium content increased, swelling decreased and as glycerol content increased, swelling increased. For example, swelling values in water decreased from 66 for 10% glycerol - 0.5% Ca to 51 for 10% glycerol – 2% Ca. Swelling increased from 66 to 68 to 80 as the glycerol content increased from 10 to 20 to 30 percentages. Films reach limit swelling value in 5 minutes after insertion into the water, in 100-110 minutes after insertion into the acetic acid solution and 30 minutes after insertion into the citric acid solution. Swelling decreased as the calcium content increased. The films swelled the most in citric acid.

The properties of alginate films can easily be modified by calcium crosslinking and glycerol addition. Films with desirable water vapor permeability, swelling and mechanical properties, for applications from wound dressing to food packaging can be obtained by appropriate amounts of these additives. Even though previous studies also discuss glycerol containing alginate films and external calcium crosslinking, it is hard to compare their results with the present study due to differences in the parameters. The same trend is the increase in tensile strength and decrease in strain with calcium crosslinking was observed partly in this work too. However, increasing both glycerol and calcium beyond a certain limit resulted in weaker films. Thus, the effects of glycerol plasticizing and external calcium chloride crosslinking in alginate films were investigated for a wide parameter range and the films were evaluated as candidates for packaging and pharmaceutical applications.



## 1. GİRİŞ

### 1.1 Amaç

Paketleme atıklarının yol açtığı büyük çevresel problemler, biyo-bozunur veya yenilebilir paketleme malzemelerine karşı bir ihtiyaç doğurmuştur. Polisakkaritler bu alanda kullanımı için büyük bir rağbet görmektedir.

Doğal ve güvenilir gıda ürünlerine karşı artan talep antimikrobik paketleme üzerine araştırmaları yoğunlaştırmıştır. Paketlemedeki bu yenilikçi kavram ile ürünün bozulması engellenip raf ömrü arttırılabilmektedir. Biyo-bozunur filmler, bu amaçla aljinat gibi polisakkaritlerden hazırlanabilmektedir [1].

### 1.2 Yöntem

Aljinat, kahverengi algdeki (Phaeophyceae) yapısal bileşenlerden ve bazı bakterilerdeki kapsüler polisakkaritlerden elde edilen, mannuronik asit ve guluronik asit olmak üzere iki çeşit yapı birimine sahip, dallanmış bir zincir olup doğal bir polisakkarittir [2, 3]. Aljinat jelleri ise, kalsiyum gibi iki değerlikli katyonlar varlığında basit kompleksleşme ile hazırlanır. Çok değerlikli katyonlar varlığında, sıcaklıktan bağımsız çözelti-jel geçişi, yaşayan hücreler için de oldukça elverişli bir ortam sağlamaktadır. Bu kompleksler güvenilir ve ucuz olup çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Aljinatın endüstriyel uygulamalarının temeli; aljinatın su tutma, jelleşme ve sağlamlaştırma özellikleri üzerine kurulmuştur. Aljinat gıda ve tekstil endüstrisinde kıvam arttırıcı, jel ve film oluşturucu olarak sıklıkla kullanılmaktadır [4, 5,6].

Çevre ve enerji sorunları dikkate alındığında, biyo-bozunur ve yenilebilir paket malzemesi olarak aljinat filmlerinin kullanımı iyi bir çözümdür.

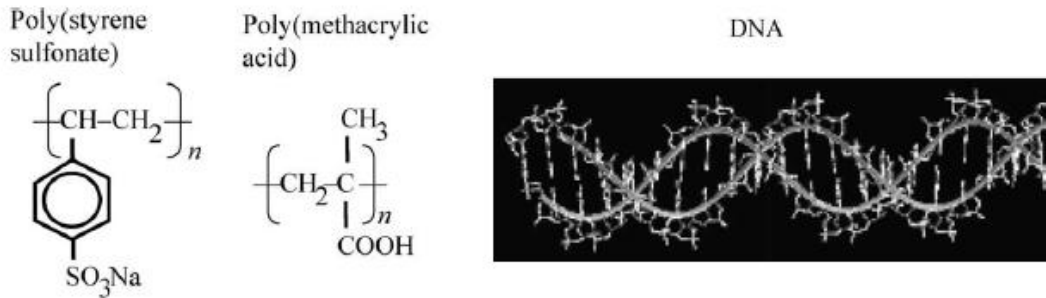
Saf aljinat filmleri, suda çözünür ve kırılğan olmaları sebebiyle gıda paketlemeleri için elverişli değildir. Çözeltiden dökme yöntemi plastikleştirilmiş aljinat malzemeleri üretimi için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde, aljinat distile su ile çözelti haline getirilir, çözelti kalıplara dökülür ve içindeki suyun buharlaşması

sağlanır [7]. Bu çalışmada gliserinli aljinat filmleri, kalsiyum klorür çözeltisine batırılarak dış çapraz bağlandı. Hazırlanan filmlerin SEM görüntüleri, UV analizleri, su buharı geçirgenliği deneyleri, mekanik testleri ve şişme deneyleri yapıldı ve sonuçlar tartışıldı.



## 2. POLİELEKTROLİTLER

Polielektrolitler; yüklü veya uygun koşullar altında yüklü hale gelebilen fonksiyonel gruplar taşıyan polimerlerdir [8]. Bu makromoleküller polianyon ya da polikasyonlardan oluşabilir ve net yükleri fonksiyonel gruplara bağlı olduğu için pozitif ve negatif yük ya da her iki yükü de taşıyabilirler. Polielektrolitlerdeki fonksiyonel gruplar, polimer zincirlerindeki iyonları ve karşıt iyonları çözeltiye bırakarak su gibi polar çözücülerde çözünürler. Polielektrolitlere örnek olarak; polistiren sülfonat, poliakrilik ve polimetakrilik asit ve tuzları, DNA ve diğer poliasitler ve polibazlar verilebilir. Şekil 2.1’de bazı polielektrolit örnekleri verilmiştir.



Şekil 2.1 : Polielektrolit örnekleri.

Polielektrolit çözeltiler, yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimlerden dolayı yüksüz polimerlerden oldukça farklı davranış gösterirler. Örneğin; nötral zincir içeren çözeltilere göre daha düşük polimer konsantrasyonlarında seyreltikten yarı seyreltik çözeltiye doğru bir geçiş meydana gelir. Tuzsuz çözeltilerdeki polielektrolitlerin osmotik basıncı, aynı polimer konsantrasyonlarındaki nötral polimerlere göre daha fazladır. Polielektrolitler için osmotik basınç, polimer konsantrasyonu ile lineer olarak artar ve geniş bir polimer konsantrasyonu aralığında, polimer zincirinin molekül ağırlığından bağımsızdır. Yüksüz polimer içeren çözeltilerin viskoziteleri, polimer konsantrasyonu ile orantılıyken polielektrolitlerin viskoziteleri, polimer konsantrasyonun karekökü ile orantılıdır [9].

## **2.1 Sentetik Polielektrolitler**

Sentetik katyonik polielektrolit ailesi diğerk polielektrolitlere göre oldukça çeşitli moleküler yapılarasahiptir. Katyonik polielektrolitler genellikle pH'dan bağımsız olarak pozitif formal yüke sahip kuaterner amonyum grupları içerirler. Sentetik katyonik polimerlere örnek olarak poli diallil dimetil amonyum klorür, polietilenimin, polistiren türevleri ve polivinilamin verilebilir.

Sentetik anyonik poliektrolitler ise yük yoğunluğu pH'a göre değışen ve yaygın olarak zayıf asidik karboksilik asit grupları içeren polimerlerdir. Sülfonik asit grupları gibi güçlü asidik gruplardan oluşan türleri de mevcuttur [10].

## **2.2 Doğal Polielektrolitler**

Doğal polielektrolitler yük özelliklerine göre anyonik ve katyonik olmak üzere ikiye ayrılır.

### **2.2.1 Doğal katyonik polielektrolitler**

Doğal olarak katyonik özelliklere sahip olan veya bir katyonik polielektrolit olacak şekilde düzenlenmiş birçok polimer vardır. Bunların en önemli örneğı kitosan ve nişastadır. Kitosan, piyasada yaygın olarak bulunan bir random kopolimer olup, pH'a bağılı olarak orta moleköl ağırlığına ve yük yoğunluğuna sahiptir. Kitosan gıda endüstrisinde kıvam arttırıcı madde olarak ve ilaç salım özelliğı sayesinde ilaç sektöründe kullanılır. Nişasta; D-glukoz momomerinden oluşan bir polimerdir. Katyonik yapı nişastaya eterin polimer zincirine bağlanmasıyla eklenir. Bu ürün orta moleköl ağırlığına sahiptir ve yük yoğunluğu düşükten ortaya doğrudur [11].

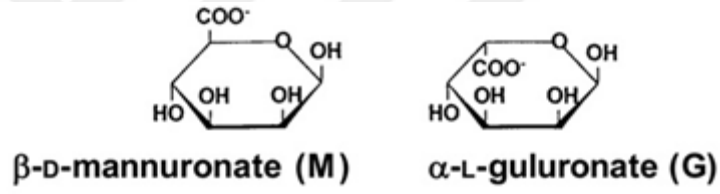
### **2.2.2 Doğal anyonik polielektrolitler**

Anyonik gruplar içeren polimerler fonksiyonelliklerine göre gruplandırılır. Anyonik poliakrilamit (PAM) bunlara en önemli örnektir. Birçok sülfolanmış polisakkarit, doğal polimerler ve türevleri olarak doğada bulunur. Bunlara örnek olarak heparin, dextran sülfat, mannan sülfat verilebilir. Bu polielektrolitler genel olarak medikal alanlarda kullanılır [10]. Aljinat da gıda ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılan doğal anyonik bir polielektrolittir.

### 3. ALJİNAT

Aljinat, kahverengi algin (*Phaeophyceae*) yapısal bileşenlerinden oluşan doğal bir polisakkarittir. Aynı zamanda bazı bakterilerde bulunan kapsüller polisakkaritlerden de meydana gelebilir. Ticari aljinat günümüzde hala çoğunlukla alg kaynaklarından çıkartılmaktadır. Ancak mikrobik fermantasyon ile üretimi de teknik olarak mümkündür [3].

Aljinat, Şekil 3.1’de gösterildiği gibi, (1→4) bağlanmış  $\beta$ -D-mannuronik asit (M) ve  $\alpha$ -L-guluronik asitten (G) meydana gelen lineer bir çiftli kopolimerdir.

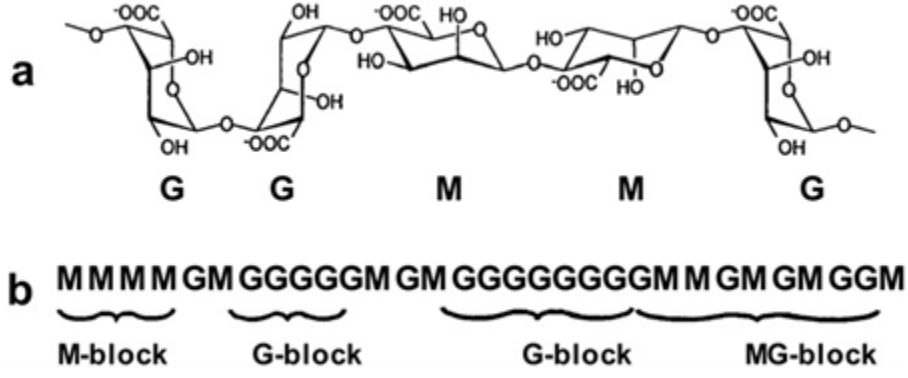


**Şekil 3.1 :** Aljinat monomerlerinin yapısı: Mannuronik asit (M) ve guluronik asit (G).

#### 3.1 Kimyasal Yapısı

Aljinat zincirlerindeki M bloğu, G bloğu ve MG bloğu; M ve G monomerlerinin dağılımı sebebiyle oluşur. Bu bloklar rastgele sıralanmış kopolimerlerden meydana gelmemiş olup, MMMMM, GGGGG ve GMGMGM gibi benzer ve tam sıralanabilir bloklardır. Bu şekilde oluşan polimerler geniş molekül ağırlıklarına sahip olabilirler Aljinat zincir yapısı ve blok dağılımı Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

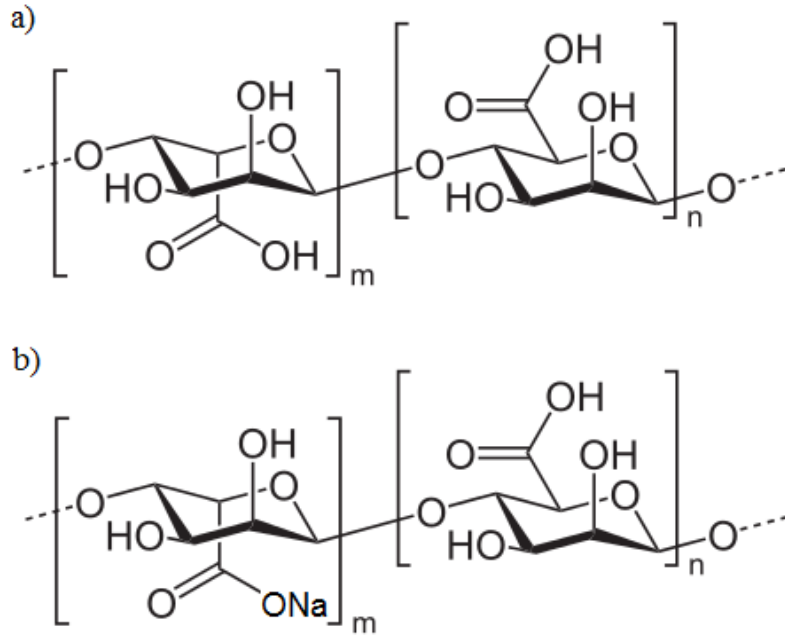
Her zincirde bulunan M/G oranı, bir su yosunundan diğerine farklılık gösterebilir. Başka bir deyişle tüm aljinatlar yapısal olarak aynı değildir. Bundan dolayı, örneğin; bir su yosunundan üretilmiş aljinat, suda çözündüğünde yüksek viskozite özelliği verirken, bir başkası düşük viskozite gösterebilir. Aljinatın kimyasal bileşimi ve dizilişi alg türlerine bağlı olarak değişebildiği gibi aynı algin farklı kısımları, yıl içindeki farklı hasat zamanları, mevsimsel değişiklikler ve deniz koşullarıyla da değişebilmektedir [3, 5, 12].



**Şekil 3.2 :** Aljinat biyopolimerinin yapısı: (a) zincir yapısı, (b) blok dağılımı.

### 3.2 Üretimi

Aljinat, genellikle aljinik asit tuzları için kullanılan bir terim olup, aljinik asit veya aljinik asidin türevleri yerine de kullanılmaktadır. Aljinat, kahverengi algin hücre duvarlarında aljinik asidin kalsiyum, magnezyum ve sodyum tuzları halinde bulunur. Aljinatın kalsiyum ve magnezyum tuzları suda çözünmezken, sodyum tuzu suda çözünmektedir. Kahverengi alglerden aljinatın ekstraksiyonu işleminde, kuru ve pudra halinde sodyum aljinat elde edilmesi amaçlanır. Şekil 3.3'te aljinik asit ve sodyum aljinatın yapıları gösterilmektedir.



**Şekil 3.3 :** Aljinik asit (a) ve sodyum aljinatın (b) moleküler yapıları.

Aljinatın alg kaynağından ekstraksiyonu şu şekilde gerçekleşir; tüm aljinat tuzlarının sodyum tuzlarına dönüştürülmesi, suda çözünmesi ve deniz yosunu artıklarının filtre edilerek uzaklaştırılması. Daha sonra aljinat bu sulu çözeltiden geri kazanılmalıdır. Ancak çözelti oldukça seyreltiktir ve suyun uçurulması ekonomik bir işlem değildir. Aljinatın, bu ekstraksiyon karışımlarından geri kazanımı için iki farklı yöntem geliştirilmiştir.

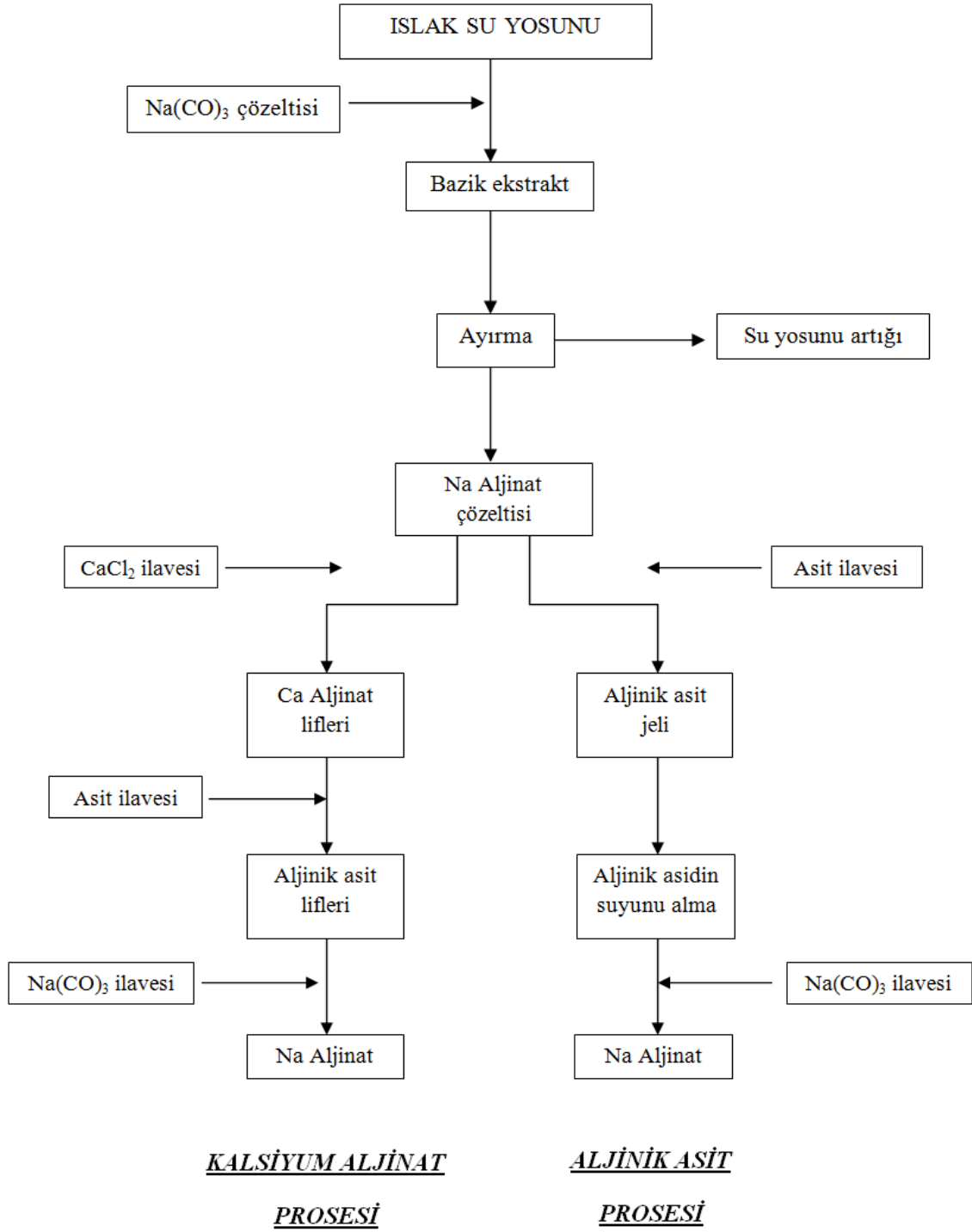
Birincisi; asit ekleyerek aljinik asit elde etmektir. Aljinik asit suda çözünmez ve böylece katı aljinik asit sudan ayrılmış olur. Aljinik asit yumuşak bir jel olarak ayrılır, bu yüzden, bir miktar suyun jelden uzaklaştırılması gerekir. Bu adım da gerçekleştirildikten sonra, aljinik aside alkol eklenir ve ardından sodyum karbonat ilavesi ile aljinik asit sodyum aljinata dönüştürülmüş olur. Sodyum aljinat, bu alkol ve su karışımında çöker ve böylece karışımdan toplanır, kurutulur ve istenilen partikül boyutuna ulaşması için öğütülür.

Başlangıçtaki ekstraksiyon çözeltisini sodyum aljinata dönüştürmek için kullanılan ikinci yöntem ise; bir kalsiyum tuzunun eklenmesidir. Böylece kalsiyum aljinat, lifli bir dokuya sahip olur, suda çözünmediği için karışımdan ayrılır. Karışımdan ayrılan kalsiyum aljinat suda askıda kalır ve aljinik aside dönüşmesi için asit ilavesi yapılır. Bu lifli aljinik asit kolayca alınır, alkol ile karıştırılır ve aljinik asit tamamen sodyum aljinata dönüşene kadar kademeli olarak sodyum karbonat ilave edilir.

Sodyum aljinat üretimi şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

Kimyasal olarak işlem özetlenecek olursa:

- Su yosunundaki çözünmez aljinat tuzlarının, çözünür sodyum aljinata çevrilmesi,
- Sodyum aljinatın ekstraksiyon çözeltisinden aljinik asit veya kalsiyum aljinat halinde çöktürülmesi,
- Aljinik asit veya kalsiyum aljinatın, bu sefer sodyum tuzunun çözünmediği alkol ve su karışımında tekrar sodyum aljinata çevrilmesi [12].



Şekil 3.4 : Sodyum aljinat üretiminin şematik gösterimi.

### 3.3 Fiziksel Özellikleri

#### 3.3.1 Çapraz bağlanması

Aljinatın en önemli fiziksel özelliği çok değerlikli katyonlarla seçici olarak bağlanmasıdır. Bu özellik jel oluşumun temelidir ve sıcaklıktan bağımsız bir olaydır. Aljinat molekülleri M ve G olarak basitçe kısalttığımız asidik bileşenlerden meydana gelmektedir. Jel oluşumu G blokları arasındaki etkileşim tarafından yürütülür. Bu olay ile çok değerlikli katyonlar varlığında sıkıca tutulmuş kesişim noktaları oluşur. G bloklarına ek olarak MG blokları da zayıf kesişim noktalarının oluşumuna katılır. Bu nedenle, G içeriği fazla olan aljinatlardan daha güçlü jeller elde edilir. Bu yüzden yüksek oranda guluronik asit içeren aljinatlar aljinat jelinin mekanik özellikleri için önem arz etmektedir.

Her zincirde bulunan M/G oranı, bir su yosunundan diğerine farklılık gösterebilir. Başka bir deyişle tüm aljinatlar yapısal olarak aynı değildir. Yani, bir su yosunundan üretilmiş aljinat, suda çözüldüğünde yüksek viskozite özelliği verirken, bir başkası düşük viskozite gösterebilir. Örneğin; *Macrocystis*, dikkatli bir ekstraksiyon işlemi uygulanırsa, orta ve yüksek viskozitede aljinatlar verebilir. *Sargassum* genelde düşük viskozitede ürünler verir. *Laminaria digitata* yumuşaktan-orta sertliğe doğru jeller verirken, *Laminaria hyperborea* ve *Durvillaea* güçlü jeller verir. Bu da farklı amaçlarda kullanımları için aljinatlarda çeşitliliğe sebep olmaktadır [3, 12, 13].

Aljinatın jelleşmesi olayı ‘yumurta kutusu’ modeli ile açıklanmaya çalışılır. ‘Yumurta kutusu’ yapısal modeli, aljinat polimer zincirleri ve çok değerlikli katyonlar arasındaki birleşimi tanımlamak amacıyla kullanılmaktadır. Yumurta kutusu modeli Şekil 3.5’te verilmiştir. Çok değerlikli katyonlar aljinattaki sodyum ile yer değiştirir, uzun aljinat molekülünü bir arada tutar ve jel oluşmuş olur. İyonik olarak çapraz bağlanmış aljinat hidrojelleri  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Co^{2+}$  gibi çok değerlikli katyonlar varlığı ile oluşmaktadır [12, 14].

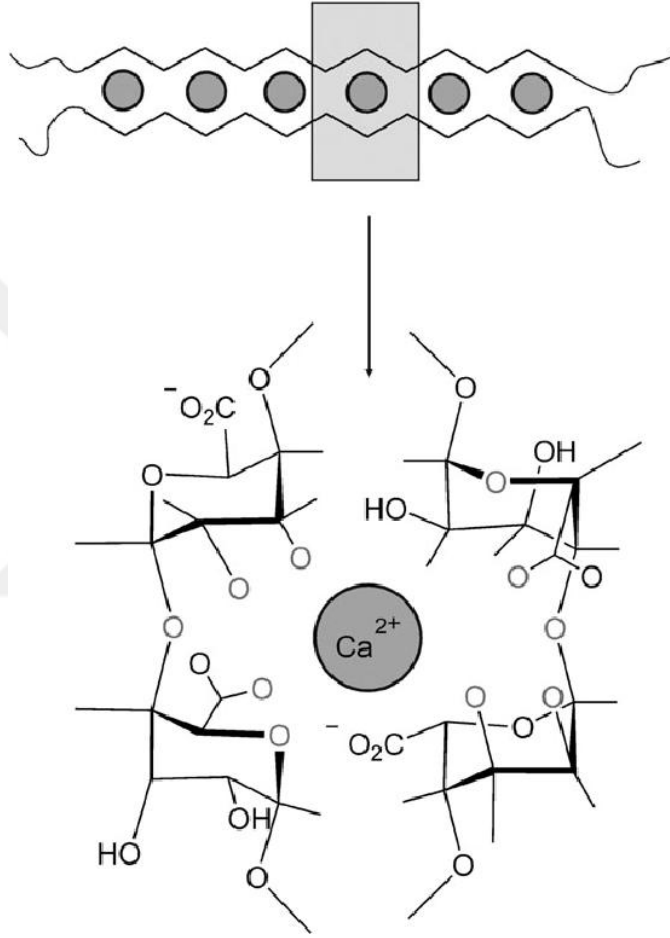
Aljinatın çok değerlikli katyonlara karşı ilgisi şu sırayla azalmaktadır:  $Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Co, Ni, Zn > Mn$ . Bununla birlikte,  $Ca^{2+}$  aljinat jeli oluşumu için en sık kullanılan katyondur.

Aljinatın kalsiyum ile çapraz bağlanması iki yöntem ile gerçekleştirilebilir:

- Dış jelleşme
- İç jelleşme

Dış jelleşme yöntemi ile; jelin kalınlığı ile jeldeki  $\text{Ca}^{2+}$  iyonu konsantrasyonu değişir. İç jelleşme yönteminde, iyon konsantrasyonu baştan sona kadar tek tip olan jeller elde edilir.

Dış jelleşme yönteminde jeller genellikle  $\text{CaCl}_2$  banyosuna aljinat filmlerinin yatırılması ile elde edilirken, iç jelleşmede ise  $\text{CaCO}_3$  gibi kalsiyum tuzları kalsiyum kaynağı olarak kullanılır [13].



**Şekil 3.5 :** Yumurta kutusu modeli.

Oluşan aljinat jellerinin mekanik ve şişme özellikleri; monomer bileşimine, blok yapısına ve çapraz bağlayıcı iyonla bağlıdır. İyonik olarak çapraz bağlanmış jeller jel oluşumu süreci boyunca su kaybederler. Bu yüzden orijinal aljinat çözeltisi ile kıyaslandığında, jellerin polimer konsantrasyonu, yani viskozitesi artar ve jellerde büzülme görülür [14].

### 3.3.2 Çözünürlüğü

Aljinatın sudaki çözünürlüğü üç parametre tarafından kontrol edilir: a) çözücünün pH'si, b) ortamın iyonik şiddeti ve c) çözücüdeki jelleşme iyonlarının varlığı.

Aljinatı çözünür hale getirmek için pH'ın belirli kritik bir değerden yüksek olması ve karboksilik asit gruplarının de-protonlanmış olması gereklidir. Ortamın iyonik şiddetinin değiştirilmesi, polimer konformasyonu, zincir uzaması, viskozite ve dolayısıyla çözünürlük gibi parametreler çözeltili özelliklerini etkilemektedir.

Aljinat jeli  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  ve  $Ba^{2+}$  gibi çok değerlikli katyonlar içerir. Bu yüzden, aljinat jellerinin çözünür olması için, sulu çözeltilerinin çapraz bağlanma iyonlarından arınmış olması gerekir.

Aljinatın çözünürlüğü karboksilik asit gruplarının durumlarına kuvvetle bağlıdır. Karboksilik asit grupları protonlanmış halde olan aljinik asit, su dâhil olmak üzere incelenen hiçbir çözücü sisteminde tamamen çözünür değildir. Aljinat suda çözünür. Ancak test edilen hiçbir organik ortamda tamamen çözünür değildir [13].

### 3.4 Uygulama Alanları

Aljinat kahverengi deniz yosunundan meydana gelen, biyo-uyumluluğu, düşük zehirliliği, nispeten düşük fiyatı ve  $Ca^{2+}$  gibi katyonların ilavesi ile yumuşak jelleşmesi sayesinde yaygın olarak araştırılan ve birçok biyomedikal uygulamada kullanılan doğal anyonik bir polimerdir [15].

Aljinatın üç ana özelliği vardır ve kullanım alanları bu özelliklerine dayanır. İlk özelliği, sulu çözeltilerin viskozitelerini arttırmasıdır. İkinci özelliği, sıcaklık gerektirmeksizin kalsiyum tuzu ilavesi ile jel oluşturma kabiliyetidir. Son özelliği ise, film oluşturmalarıdır [12].

Sağlık, gıda, tekstil ve başka birçok sektörde aljinat kullanımını yaygındır.

#### 3.4.1 Sağlık sektörü

Aljinat, yıllardır çeşitli insan sağlığı uygulamaları için malzeme olarak kullanılmaktadır. Örneğin; ilaç dağıtım sistemlerinde yardımcı madde, yara örtücü madde, dental ölçü malzemesi ve bazı mide rahatsızlıklarını önleyici madde [3].

Aljinat günümüzde yara örtücü malzeme olarak akut ve kronik yaraların tedavisi için kullanılmaktadır [13].

Aljinat hidrojellerinin canlı dokuların hücre dışı matrisleri ile olan yapısal benzerliği, yara iyileşmesi, küçük kimyasal ilaçlar ve proteinler gibi biyoaktif ajanların teslimatı ve hücre nakli gibi geniş uygulamalar sağlar [15].

Aljinat jelleri düşük molekül ağırlığına sahip ilaçların dağıtımı için incelenmektedir. Aljinat jelleri genellikle nano-porlu (yaklaşık 5 nm por boyutunda) yapıda olup, bu yapı sayesinde küçük molekülü ilaçlar jelden hızla difüze olurlar. Örneğin; iyonik olarak çapraz bağlanmış aljinat jelinden flurbiprofen salımı neredeyse 1,5 saatte gerçekleştirilebilmektedir [14].

Aljinat yara örtüsü, fizyolojik olarak nemli mikro-ortamın sürekliliğini sağlar, yara alanındaki bakteri enfeksiyonunu en aza indirir ve yarayı tedavi eder. Küçük kimyasal ilaçlardan makromoleküler proteinlere kadar ilaç moleküllerinin aljinat jellerinden kontrollü olarak salımı, çapraz bağlanma türü ve çapraz bağlanma metotlarına bağlı olarak mümkündür. Ayrıca, aljinat jelleri vücuda oral yolla veya enjeksiyon ile alınabilir. Bu özellik aljinata ilaç alanında geniş uygulamalar sağlamaktadır. Aljinat jelleri doku mühendisliği alanında hücre nakli için de umut vericidir. Doku mühendisliği, doku ve organ kaybı veya yetersizliği çeken hastalara insan yapımı doku ve organ naklini amaçlamaktadır. Bu yaklaşımda, hidrojeller, hücreleri istenen bölgeye teslim edip, yeni doku oluşumu için alan sağlar ve işlenmiş dokunun yapı ve fonksiyonunu kontrol eder [15].

### **3.4.2 Gıda sektörü**

Dünya pazarındaki aljinat üretiminin %20'si gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Bunun sebebi ise aljinatın toksik bir özelliğinin olmamasıdır. Dondurma, puding, mayonez, meyve suları ve bunlar gibi birçok gıda ürünüde kıvam arttırıcı, stabilizatör, köpük yapıcı ve köpük ömrünü arttırıcı ve koruyucu olarak kullanılır.

Aljinat suyla ıslatıldığında şişme özelliği gösterir. Pek çok diyet ürünüde aljinatın bu özelliğinden yararlanır. Örneğin, diyabetik biskivülerde kullanılan aljinat, midede şişer ve diyet yapan kişi açlık hissini bastırabilir [12].

### **3.4.3 Diğer sektörler**

Tekstil sektöründe; kumaş boyama işleminde, kumaş boyalarının kıvamının arttırılması ve koyulaştırılmasında da aljinat kullanılmaktadır. Aljinat, kumaşın içinde bulunan selüloz ile birleştiğinden reaktif boyalarla etkileşime girmemektedir.

Diğer kıvam arttırıcı maddeler reaktif boyalarla reaksiyon vererek renk kalitesinde azalma problemine neden olurken, aljinat molekölü bu özelliği ile bu problemi elimine eder. Aljinatın tekstilde kullanılmasının bir diğer avantajı ise yıkamayla kolayca uzaklaştırılabiliyor olmasıdır. Firmalar aljinatın maliyetinden dolayı özellikle modifiye nişasta tercih etseler de dünya aljinat pazarının %50'si tekstilde boyama işlemlerinde aljinat kullanmaya devam etmektedir [12].

Aljinat, kağıt, yapıştırıcı, boya ve seramik endüstrilerinde sıklıkla tercih edilir. Örneğin, kâğıt endüstrisinde; baskı kalitesinin arttırılmasında kullanıldığı gibi kozmetik sektöründe; nemlendirici olarak kullanıldığı bilinmektedir [12, 16].

Aljinat ayrıca gıda ve ilaç endüstrisinde film oluşturma malzemesi olarak kullanılmaktadır. Hazırlanan filmler çoğunlukla ilaç ve gıda uygulamaları için biçimlendirilir. Örneğin, ilaç tesliminde taşıyıcı veya belirli gıda ürünlerine paketleme malzemesi olarak kullanılabilirler [16].



#### 4. YENİLEBİLİR ALJİNAT FİMLERİ

Ambalaj malzemelerinin sayısı her sene %8 oranında artmaktadır. Plastiklerin %5'inden az bir kısmının geri dönüştürülmesi, çevrede yüksek seviyede plastik birikimine neden olmaktadır. Ayrıca, tüketicilerin gıda güvenliği üzerine endişeleri, gıda ambalajı için uygun film ve kaplamaların geliştirilmesine neden olmuştur. Ancak sentetik polimerlerin düşük maliyeti sebebiyle biyo-bozunur malzemeler fazla tercih edilmemektedir. Günümüzde biyo-polimerler, geleneksel tarım hammaddeleri tarafından elde edilmeleri sebebiyle fazlaca önem kazanmıştır. Bu çevre dostu malzemelerden yapılan filmlerin yenilebilir olmaları ve biyo-bozunurlukları en yararlı özelliklerindedir [17].

Çevresel endişeler ve doğal kaynakların tükenmesi, petrol bazlı biyo-bozunur olmayan plastikler yerine, tarımsal veya biyolojik ürünlerden elde edilmiş tamamen biyo-bozunur yeşil paketleme malzemelerinin geliştirilmesine neden olmuştur. Çeşitli karbonhidratlar, proteinler ve yağ bazlı malzemeler, çevre dostu, biyo-bozunur, biyo-uyumlu olmaları, bol bulunmaları ve yenilenebilir doğaları gereği, biyo-bozunur paketleme malzemesi üretimi için alternatif olarak incelenmiştir. Karbonhidratlar, mükemmel film oluşturmaları ve mekanik özellikleri dolayısıyla birçok biyo-polimer arasında film hazırlığı için en yaygın olarak kullanılan biyopolimerdir. Biyo-bozunur gıda paketlemesi için kullanılan filmlerin üretimi ve iyileştirilmesi amacıyla çoğunlukla bir karbonhidrat olan aljinattan faydalanılır [18]. Yenilebilir filmler, hızlı bozulan gıda ürünlerinin korunmasını ve kalitesini iyileştirmek için geliştirilmektedir. Bu kaplamalar bazı meyvelerin kalitesini, saklama sırasında ağırlık kaybını ve nemini kontrol ederek iyileştirmektedir. Taze, donmuş veya işlenmiş et, tavuk ve deniz mahsullerine uygulanan yenilebilir kaplamalar nem kaybını azaltır, yağ oksitlenmesi ve renk değişikliğini engeller, ürünün genel görünüş ve kalitesini iyileştirir. Yenilebilir film ve kaplamalar, antimikrobik, antioksidan, renklendirici, tatlandırıcı ve baharat gibi gıda katkı maddelerini taşıyabilir [19].

Aljinat film hazırlanmasında nadiren tek başına kullanılır. Bir veya iki bileşen eklenerek bileşimin değiştirilmesi ve böylece filmin yapışma özelliklerinin ve film performansının geliştirilmesi sağlanabilir. Bir filmin yenilebilir olması için, biyo-polimerler, plastikleştiriciler ve diğer katkıları dahil tüm film bileşenleri gıdada kullanılabilir özellikte olmalıdır [16, 17].

Plastikleştiriciler, camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) düşürmek için bu filmlere eklenmektedir. Böylece kırılma azalır; esneklik, dayanıklılık ve çekme mukavemeti artar. Film çözeltisine eklenecek plastikleştiriciler, polimer ve çözücü ile uyumluluklarına göre seçilir. Örneğin, kuruma sırasında zamansız ayrışmalardan kaçınmak için, plastikleştiriciler polimer ile çözelti içinde çözünür olmalıdır. Plastikleştiricilerin film içindeki konsantrasyonu genellikle, kuru polimer malzemesi miktarının %10 ile %60'ı arasında, istenilen esnekliğe göre değişir.

Plastikleştiricinin etkili olabilmesi için polimer ve plastikleştiricinin molekül yapısı benzer olmalıdır.

Polioller, zincirler arasındaki hidrojen bağlarını azalttıkları için boş moleküler hacmi artırırlar. Bu yüzden karbonhidratlar için en sık kullanılan plastikleştiriciler poliollerdir (özellikle sorbitol ve gliserin). Diğer plastikleştiricilere örnek olarak fruktoz, disakkaritler veya polietilen glikol (PEG) verilebilir. Su da karbonhidrat ve proteinler için güçlü bir plastikleştiricidir. Farklı polioller, su ile birleşimlerinin farklı olması nedeniyle farklı sonuçlar verir. Plastikleştirici tarafından filmin boş molekül hacminin artırılması ile film esnekliğinin artmasının yanında, gaz, buhar ve çözünmüş madde (ilaçlar gibi) geçirgenliği de artar.

Geçirgenlik, polimerik matristeki difüzyon gücüne ve yüzeyler arası denge çözünürlüğüne bağlıdır. Bu sebeple, daha az hidrofilik karakterde plastikleştiriciler tercih edilerek, su buharı geçirgenliğinde azalma sağlanabilir.

Film üretiminde; suda çok iyi çözünen plastikleştiriciler kullanılırsa, plastikleştiricinin suya geçmesiyle film içeriğinde plastikleştirici kaybı olabilir. Bu problem sonucunda, sabit kararlılığa sahip olmayan filmler oluşabilir.

Yenilebilir aljinat filmlerinde kullanılan plastikleştiriciler arasında gliserin, en pratik ve etkili olanıdır. Gliserin kolay bulunur ve ucuzdur, ancak büyük ölçüde nem çeker ve suda son derece çözünürdür. Gliserinin yüksek nem çekme özelliği karbonhidrat bazlı yapılarda kullanımı için iyi bir seçimdir, ancak sudaki çözünürlüğü filmlerin nemli ortamlarda kullanımını sınırlandırmaktadır.

Filmlerin nemli ortamlarda da kullanımını sağlamak için, filmler farklı yöntemlerle çapraz bağlanmaktadır. Yapının çapraz bağlanması, aljinat filmlerinin sudaki çözünürlüğünü oldukça azaltmaktadır. Aynı zamanda çapraz bağlama ile filmlerin esneklikleri de azalmaktadır [20].

Aljinatın çapraz bağlanması dış jelleşme, iç jelleşme veya iki tekniğin kombinasyonu halinde gerçekleşebilir. Dış jelleşme, sodyum aljinat çözeltisinin kalsiyum klorür çözeltisine damlatılmasıyla veya hazırlanan aljinat kompleksinin kalsiyum klorür çözeltisine yatırılmasıyla elde edilebilir. İç jelleşme ise önceden aljinat çözeltisi içinde dağıtılmış kalsiyum tuzunun kullanılmasıyla oluşur.

Dış jelleşmede, aljinat ve kalsiyum iyonları arasındaki hızlı gerçekleşen çapraz bağlanma sonucu bölgesel jelleşmeler oluşur. Bu ise filmlerin homojenliğini ve kalitesini etkiler. Bunun yanında iç jelleşmede ise; asidik bir ortamda, çözünmez bir kalsiyum tuzundan kalsiyum iyonlarının yavaş salımı sayesinde, homojen bir çapraz bağlama gerçekleşir. Ancak, iç jelleşme yöntemini geniş ölçekte uygulamak zordur ve bu dezavantaja neden olmaktadır. Bu yüzden yöntemin endüstriyel alanda kullanımını sınırlıdır [16].

Endüstriyel ve biyoteknoloji bakış açılarında, basitçe elde edilişi nedeniyle dış jelleşme, aljinatın çapraz bağlanmasında kullanılan en yaygın yöntemdir [21].

Hazırlanan aljinat filmleri, çekme-uzama mukavemeti, su buharı geçirgenliği, oksijen geçirgenliği, ilaç salım testleri ve gıda korunma aktivitesi gibi sertlik ve fonksiyonellikleri üzerine test edilirler [16].



## 5. LİTERATÜRDE ALJİNAT ÇALIŞMALARI

Saf aljinat filmleri, suda çözünür ve kırılğan olmaları sebebiyle paketleme uygulamaları için uygun değildir. Filmlerin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için farklı plastikleştiriciler eklenir, dış veya iç çapraz bağlanma uygulanır. Bunların sonucunda yeterli su buharı geçirgenliği, mekanik ve film oluşturma özelliklerine sahip filmler elde edilir.

Film kalitesi ve uygulanabilirliğini arttırmak için doğal polimerler ve organik/inorganik plastikleştiriciler karıştırılabilir. Selüloz nano partiküller (CNP) ve montmorillonit (MMT) gibi inorganik katkı maddeleri de bu amaçla kullanılmıştır. Abdollahi, Razaee ve Behrooz (2013) tarafından yapılan çalışmaya göre saf aljinat filmlerinde CNP ve MMT içeriklerinin her ikisi de suda çözünürlüğü ve su buharı geçirgenliğini azaltmış, CNP çekme mukavemetini (TS) ve uzamayı (E) arttırırken, MMT ilavesi ile çekme mukavemetinde düşüş görülmüştür [22]. Yang vd. (2016), aljinat ve silikon dioksit ile plastikleştirici olarak gliserin ve çapraz bağlayıcı olarak da kalsiyum klorür kullanarak çapraz bağlanmış nanokompozit filmler hazırlamış ve fiziksel, mekanik ve optik özelliklerini incelemiştir [23]. Aljinat ve nano-demir oksit partikülleri ile manyetik nano kompozit filmler hazırlayan Kloster vd. (2017), plastikleştirici olarak gliserin kullanmış ve X-ray, SEM, IR, çekme mukavemeti özelliklerini analiz etmiştir [24]. Silva (2009) ve Galus (2012) grupları ise aljinat filmlerini pektin ilavesi ile hazırlamıştır [25, 26]. Silva, Bierhalz ve Kieckbusch (2009), çalışmalarında filmleri iki adımlı çapraz bağlama yöntemi ile çapraz bağlamış ve plastikleştirici olarak gliserin kullanmıştır. Gliserin konsantrasyonu %3'ten düşük olduğunda kırılğan filmler elde edilmiş, %12'den yüksek olduğunda ise film yüzeylerinde faz ayrımları gerçekleşmiştir [25]. Galus ve Lenart (2012), farklı oranlarda pektin-aljinat içeren filmlerin su buharı geçirgenliği, çekme mukavemeti ve uzamalarını incelemiştir. İki polisakkaritin kombinasyonu sonucunda homojen ve şeffaf filmler elde edilmiştir [26]. Akaju ağacı, Azeredo vd. (2011) tarafından aljinat filmlerine eklenmiştir. Hazırlanan filmler, kalsiyum klorür

çözeltisine yatırılarak çapraz bağlanmıştır. Akaju ağacı, çapraz bağlanma etkisini azaltmış, film yapısını gevşetmiş ve sonuç olarak yüksek akaju ağacı konsantrasyonu içeren filmlerde esneklik artmıştır [27]. Fazilah vd. (2011) tarafından hazırlanan yenilebilir filmler değişen oranlarda sago nişastası ve aljinat içermektedir. Filmler kalsiyum klorür çözeltisine yatırılmış ve yatırma sürelerinin çekme mukavemeti ve % uzama üzerine etkileri incelenmiştir [28].

Aljinat filmlerinin fiziksel özelliklerini geliştirmek için gliserin ile plastikleştirme ve kalsiyum klorür ile çapraz bağlama oldukça popülerdir.

Gliserin, ksilitol ve mannitol gibi farklı poliollerin aljinat filmlerinde plastikleştirici olarak kullanımının, su buharı geçirgenliği, opaklık, mekanik ve fiziksel özellikler üzerine etkileri Santana ve Kieckbusch (2013) tarafından belirlenmiştir. Gliserin ve ksilitol ile plastikleştirilmiş filmler, gıda paketlenme uygulamaları için ele alındığında oldukça benzer davranışlar göstermiştir.  $Ca^{2+}$  ile çapraz bağlanmış mannitol filmleri ise en yüksek çekme mukavemetini göstermiştir ( $>140$  MPa) [20]. Olivas ve Barbosa Canovas (2007), çalışmalarında fruktoz, gliserin, sorbitol ve polietilen glikol (PEG-8000) gibi çeşitli plastikleştiricilerin kalsiyum klorür ile çapraz bağlanmış filmlerdeki etkilerini araştırmıştır [29].

Plastikleştirici içermeyen filmlerin su adsorplama kapasiteleri plastikleştirici içerenlere göre daha düşüktür. Bağlı nem artışı ile birlikte, tüm filmler için çekme mukavemeti azalmakta ve uzama artmaktadır.

Turbiani, Kieckbusch ve Gimenes (2011), aljinat filmlerini kalsiyum klorür ve kalsiyum benzoat ile çapraz bağlamış ve plastikleştirici olarak gliserin kullanmıştır. İki aşamalı çapraz bağlama işlemi uygulanmış ve benzoat salımı değerlendirilmiştir [30]. Interfacial (yüzeyler arası, ICG) jelleşme ve dry cast (kuru döküm, DCG) jelleşme olmak üzere iki farklı çapraz bağlama yönteminin karşılaştırılmasını ilk kez doğrudan Crossingham, Kerr ve Kennedy (2014) yapmıştır. ICG filmlerinin DCG filmlerinden mekanik olarak daha zayıf olduğu görülmüştür [31]. Rhim (2003) çalışmasında aljinat filmlerinin özelliklerini, iki farklı yöntem kullanıp kalsiyum klorür ile muamele ederek değiştirmiştir. Bu iki yöntem, kalsiyum klorürün film çözeltisine doğrudan ilavesi ve aljinat filmlerinin kalsiyum klorür çözeltisine yatırılmasıdır. Bu muamele yöntemlerinin çekme mukavemeti, yüzde uzama, su buharı geçirgenliği ve suda çözünürlük üzerine etkileri incelenmiştir [32]. Liakos vd. (2013), aljinat filmleri ve küreciklerinden kontrollü antiseptik salımı üzerine

çalışmıştır [33]. Aynı grup, 2014 yılında uçucu yağlar enkapsüle edilmiş aljinat filmlerinin anti-mikrobik ve anti-mantar özelliklerini incelemiştir [34].

Gao, Pollet ve Averos (2016), gliserin ile plastikleştirilmiş ve termo-mekanik karıştırma ile elde edilmiş aljinat filmlerinin özelliklerini araştırmıştır. Gliserin içeriğinin, aljinat bazlı malzemelerin mikro yapıları ve özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir [7]. Farklı iyonik çapraz bağlama parametrelerinin, aljinat filmlerinin kalınlıkları, radyometrik profilleri, mekanik özellikleri ve su buharı geçirgenlikleri üzerine etkisi Liling vd. (2015) tarafından araştırılmıştır.  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  ile çapraz bağlanan filmler arasından  $Ca^{2+}$  ile hazırlanmış filmler en yüksek çekme mukavemetine sahip olup, en yüksek uzamayı ve ışık geçirgenliğini sergilemiştir.  $Ca^{2+}$  konsantrasyonunun artışı ile su buharı geçirgenliği ve ışık geçirgenliğinde azalma görülmüştür [35].

Film hazırlığı sırasında kalsiyum klorürün doğrudan eklenmesi veya aljinat filmlerinin dışarıdan kalsiyum klorür çözeltisi içine yatırılması ile hazırlanan filmler birbirinden farklı fiziksel özelliklere sahiptir.

Bu çalışmada dış çapraz bağlama yöntemi seçilmiştir. Daha önce yapılmış çalışmalardan dış çapraz bağlama yöntemi ile hazırlanmış ve gliserin ile plastikleştirilmiş filmlerin maksimum gerilme ve kırılma anındaki uzama değerleri Çizelge 5.1'de özetlenmiştir. Literatürde bulunan bu çalışmalarda gliserin ve kalsiyum klorür konsantrasyonundan biri değişirken diğeri sabit tutulmuştur. Bu çalışmalardan hiçbirinde hem gliserin hem de kalsiyum klorürün değişen konsantrasyonlarında parametrik bir çalışma yürütülmemiştir.

Aljinat filmlerinin çekme mukavemetleri, % uzamaları, su buharı geçirgenliği ve şişme gibi özellikleri hem kalsiyum klorür hem de gliserin konsantrasyonlarına bağlıdır. Belirli bir uygulama için parametrelerden uygun bir set elde edilmesi iki konsantrasyonun da değişimi ile sağlanabilir.

Bu çalışmada iki konsantrasyonun da çeşitli özellikler üzerine etkileri açıklanmaktadır.

Bu çalışmada çözeltilerden dökme yöntemi ile aljinat-gliserin filmleri hazırlanmıştır. Filmler kalsiyum klorür ile dış çapraz bağlanmıştır. Yumuşak ve esnekten sert ve kırılana kadar geniş yelpazede çekme özelliklerine sahip filmler elde edilmiştir. SEM görüntüleri, UV absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Su buharı geçirgenliği ve farklı ortamlardaki şişme özellikleri test edilmiş ve mekanik özellikleri tartışılmıştır.

**ÇİZELGE 5.1** : Literatürdeki dış çapraz bağlanmış gliserin içeren aljinat filmleri.

% Aljinat	% Gliserin	Dış Çapraz Bağlama % CaCl <sub>2</sub>	Max Çekme Mukavemeti	Max Uzama	Kaynak
1,75	40	1	64,7	2,8	[22]
1,5	25	5	92,52± 3,54	5,03 ± 0,29	[23]
2	30	2	26,6 ± 1,0	3,79 ± 0,2	[27]
2	50	1	75,8 ± 4,9	8,2 ± 2,2	[32]
		2	74,9 ± 5,1	3,4 ± 1,4	
		3	73,3 ± 6,9	3,6 ± 0,5	
		5	85,9 ± 7,8	3,8 ± 0,9	
1	30	0	~ 39	~ 2,9	[35]
		2	~ 137	~ 4,2	

## 6. DENEYSEL KISIM

### 6.1 Kullanılan Malzemeler

Sodyum aljinat (Medium viscosity), gliserin, kalsiyum klorür ve sitrik asit Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Asetik asit (glasiyal, %100) ve etil alkol (absolute, %  $\geq 99.9$ ) analitik saflıktadır ve Merck firmasından alınmıştır. Film hazırlıklarında distile su kullanılmıştır.

### 6.2 Film Hazırlığı

%1 (w/w) aljinat ve distile su oda sıcaklığında homojen bir çözelti elde edilene kadar 1-2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda kuvvetle karıştırıldı. Aljinat çözeltisine %0, 10, 20, 30 (w/w aljinat) gliserin eklendi. Bu çözeltilerin hazırlanması için gerekli miktarlar Çizelge 6.1'deki gibi hesaplanmış ve tartımlar bu şablona uygun şekilde arttırılarak alınmıştır.

**Çizelge 6.1:** Film hazırlığı için gerekli malzeme ölçüleri.

Film ismi	Aljinat Miktarı (g)	Gliserin Miktarı (g)	Distile su Miktarı (g)	Oluşan Film
%0 Gli	1	0	99	%1 Aljinat-%0 Gliserin
%10 Gli	0,9	0,1	99	%1 Aljinat-%10 Gliserin
%20 Gli	0,8	0,2	99	%1 Aljinat-%20 Gliserin
%30 Gli	0,7	0,3	99	%1 Aljinat-%30 Gliserin

Hazırlanan çözeltiler, 8,5 cm çapındaki polistiren petri kaplarının her birine eşit miktarda (30 ml) döküldü. Son olarak Petri kapları 60 °C etüvde bir gece boyunca tutularak filmler içerisindeki suyun uçması sağlandı.

### 6.3 Filmlerin apraz Bağlanması

Kurutulan filmler %0,5, 1, 1,5, 2 (w/w) kalsiyum klorür içeren su-etil alkol çözeltisinde çapraz bağlandı. Filmler ilk önce belirtilen miktarlarda kalsiyum klorür içeren %100 etil alkol çözeltisine 30 dakika boyunca yatırıldı. Islak filmler kağıt peçeteyle silinip kurutuldu. Daha sonra belirtilen miktarlarda kalsiyum klorür içeren %50 etil alkol-%50 su çözeltisine 30 dakika boyunca yatırıldı. Islak filmler tekrar kağıt peçeteyle silinip kurutuldu. Bu aşamanın da ardından belirtilen oranlarda kalsiyum klorür içeren %100 su çözeltisinde 30 dakika boyunca bekletildi. Islak filmler 1-2 saat boyunca oda sıcaklığında kurutuldu. Tüm apraz bağlama süreci boyunca filmlerin her iki yüzeyinin de çözeltiye temas etmesine dikkat edildi. Çapraz bağlanan filmlere işlem uygulanana kadar oda sıcaklığında (25°C) ve %50 nem oranında saklandı. Çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış filmler Şekil 6.1'deki gibidir.



Şekil 6.1 : Aljinat filmleri: a) apraz bağlanmamış, b) apraz bağlanmış.

## 6.4 SEM Görüntülemeleri

SEM görüntüleri FEI Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobundan elde edildi.

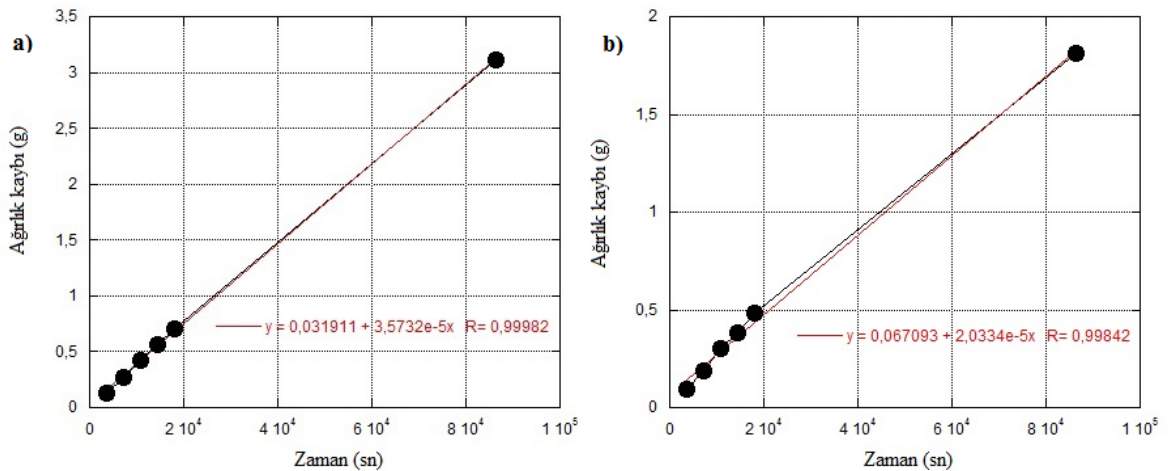
## 6.5 UV Analizleri

UV analizleri Shimadzu Double Beam Spectrophotometer (UV-150-02 UV/VIS Spectrofotometre) cihazı ile gerçekleştirildi. Filmler  $1\text{cm}^2$  boyutunda kesilerek hücrelere yerleştirildi. Filmlerin her birinin kalınlığı elektronik mikrometre ile ölçülüp absorbans değerleri film kalınlığına göre normalize edildi.

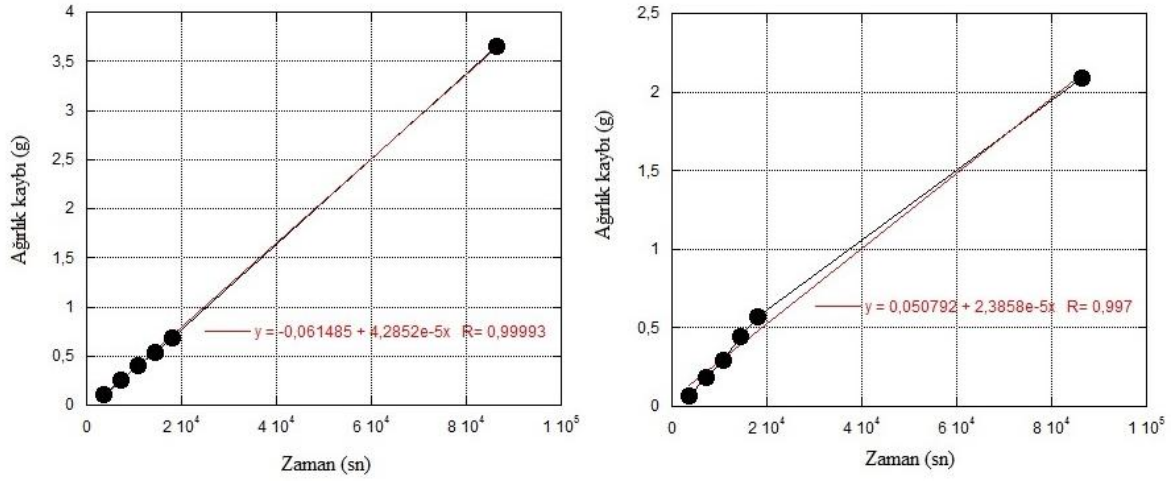
## 6.6 Su Buharı Geçirgenliği (WVP) Deneyleri

Su buharı geçirgenliği (WVP) deneyleri ASTM E96-05 standart yöntemi ile yapıldı [36]. İçerisinde 50 ml distile su bulunan silindirik beherler, dairesel filmler ile hava geçirmeyecek şekilde kaplandı ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Deneyler boyunca su karıştırıldı. Beher dışında, durgun hava katmanı oluşumu, su buharının taşınmasına karşı güçlü bir dirence neden olabilir. Bunun engellenmesi için bir fan yardımıyla beher üzerinden sürekli olarak hava üflenmesi sağlandı [37].

Deneyler oda sıcaklığında ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) ve  $\%50 \pm 5$  nem oranında gerçekleştirildi. Beherlerin 6 saat boyunca sürekli olarak ve en son 24 saat sonunda ağırlıkları ölçüldü ve ağırlık kaybı hesaplandı. Lineer regresyon yöntemi ile ağırlık kaybına karşı zaman eğrisinin eğimi bulundu ve film alanı ile bölünerek WVTR hesaplandı. Şekil 6.2, 6.3 ve 6.4'te ağırlık kaybına karşı zaman grafikleri ve doğru eğimleri verilmiştir.

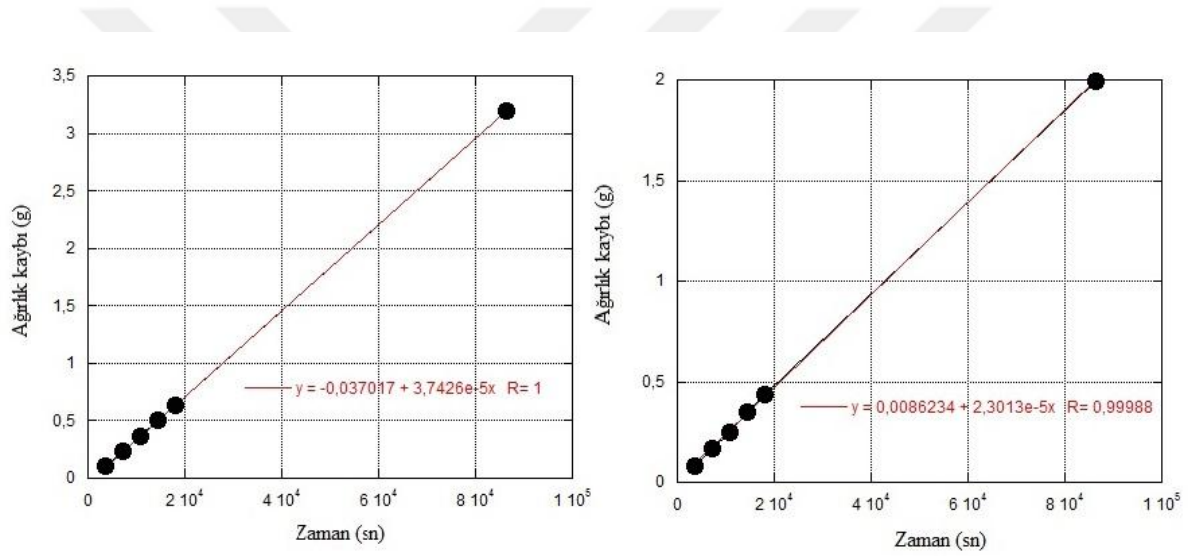


Şekil 6.2 : %0 Gliserinli filmlerin ağırlık kaybı-zaman grafikleri: a) %1 Ca, b) %2 Ca.



Şekil 6.3 : %10 Gliserinli filmlerin ağırlık kaybı-zaman grafikleri: a) %1 Ca, b) %2

Ca



Şekil 6.4 : %20 Gliserinli filmlerin ağırlık kaybı-zaman grafikleri: a) %1 Ca, b) %2

Ca

Daha sonra filmlerin WVP değerleri şu eşitliğe göre hesaplandı:

$$WVP = \frac{WVTR \times L}{\Delta P}$$

WVP : su buharı geçirgenliği (g/msPa)

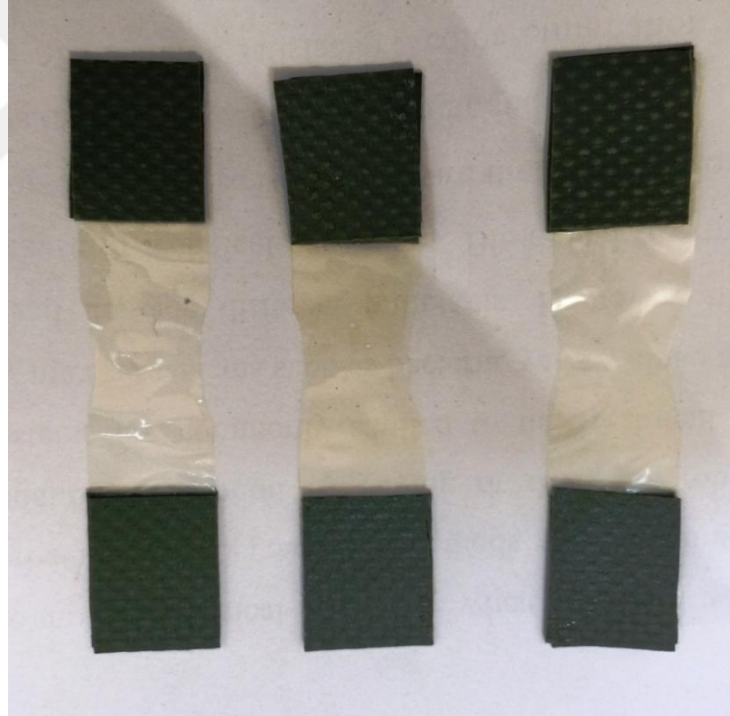
WVTR : su buharı geçirgenliği oranı (g/m<sup>2</sup>s)

L : ortalama film kalınlığı (m)

$\Delta P$  : filmin iki tarafı arasındaki kısmi su buharı basıncı farkı ( $1,19 \times 10^3$  Pa)

## 6.7 Mekanik Deneyler

Mekanik deneyler için aljinat film örnekleri 66 mm uzunluğunda ve 15 mm eninde kesildi. Deney sırasında filmlerin cihazın dişleri arasında yırtılmasını önlemek amacıyla, plastik bir malzeme kullanıldı. Bu malzemeden 18x15 boyutunda parçalar kesilerek filmin her iki yüzüne yapıştırıldı. Aynı zamanda, filmlerin doğru zamanda ve doğru bölgelerinden kopmalarını sağlamak için filmlere köpek kemiği (dog bone) şekli verildi. Film eninden her iki taraftan da 1 mm oyuklar verildi ve kenarlar yumuşatıldı. Cihaza yerleştirilmek üzere hazırlanan filmler Şekil 6.5'te gösterilmiştir. Bu şekilde filmlerin cihaz tarafından kavranan bölgeleri korunmuş oldu ve filmlerin çekme sırasında zamansız yırtılması engellendi. Mekanik deneyler MTS 322 Test Frame çekme-germe cihazı ile yapıldı. Örnekler iki ucundan özel yapılmış alüminyum kısıkaçlar yardımı ile tek eksenli çekme germe cihazına Şekil 6.6'daki gibi yerleştirildi.

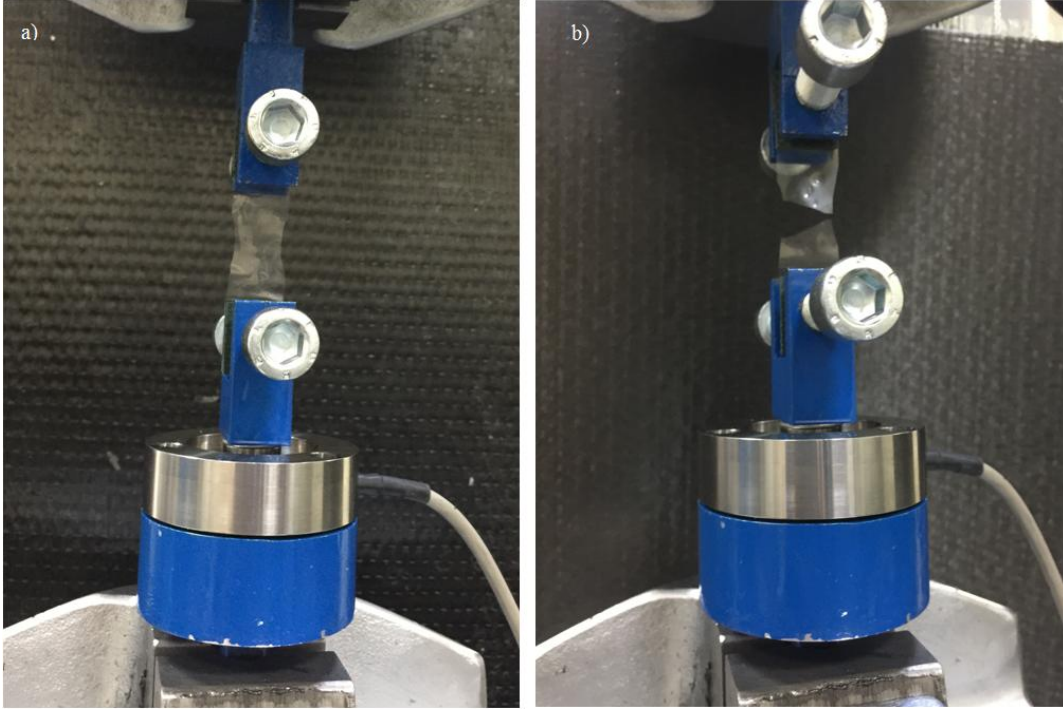


**Şekil 6.5 :** Cihaza yerleştirilmesi için özel olarak kesilip hazırlanan filmler.

Filmler kopana kadar bilgisayardan germe kuvveti 2 mm/dk hız ile uygulandı. Şekil 6.7'de germe kuvveti uygulanmış ve kopmuş film gösterilmiştir. İstatiksel açıdan doğru sonuçlar almak adına her film kompozisyonu için yaklaşık 4-6 adet tekrar alındı. Cihazdan elde edilen uzamaya karşı kuvvet değerleri, başlangıçtaki kesit alanına bölünerek mühendislik gerilimine dönüştürüldü.



Şekil 6.6 : Cihaza yerleştirilen film.



Şekil 6.7 : Germe kuvveti uygulanan filmler: a) gerilen film, b) kopmuş film.

## 6.8 Şişme Deneyleri

Aljinat filmlerinin suda, 1M asetik asitte ve 1M sitrik asitte şişmelerine bakıldı. Filmler 7cm<sup>2</sup> boyutunda kesilip petri kaplarına yerleştirildi. Her bir petri kabına 25 ml şişme çözeltisi eklendi, filmlerin çözeltiler içerisinde tamamen batmasına dikkat edildi. Belirlenen zaman aralıklarında çözeltilerden çıkarılan filmler kağıt peçete ile kurutulup tartıldı ve tekrar aynı çözeltiler içerisine konuldu. Bu süreç 6 saat boyunca tekrarlandı. Numuneler maksimum/denge şişmelerine yaklaşık olarak 5 dakikada ulaştı. Her bir numune için yapılan 3 tekrarın ortalama değerleri hesaplandı. % Şişme değerleri şu eşitliğe göre hesaplandı:

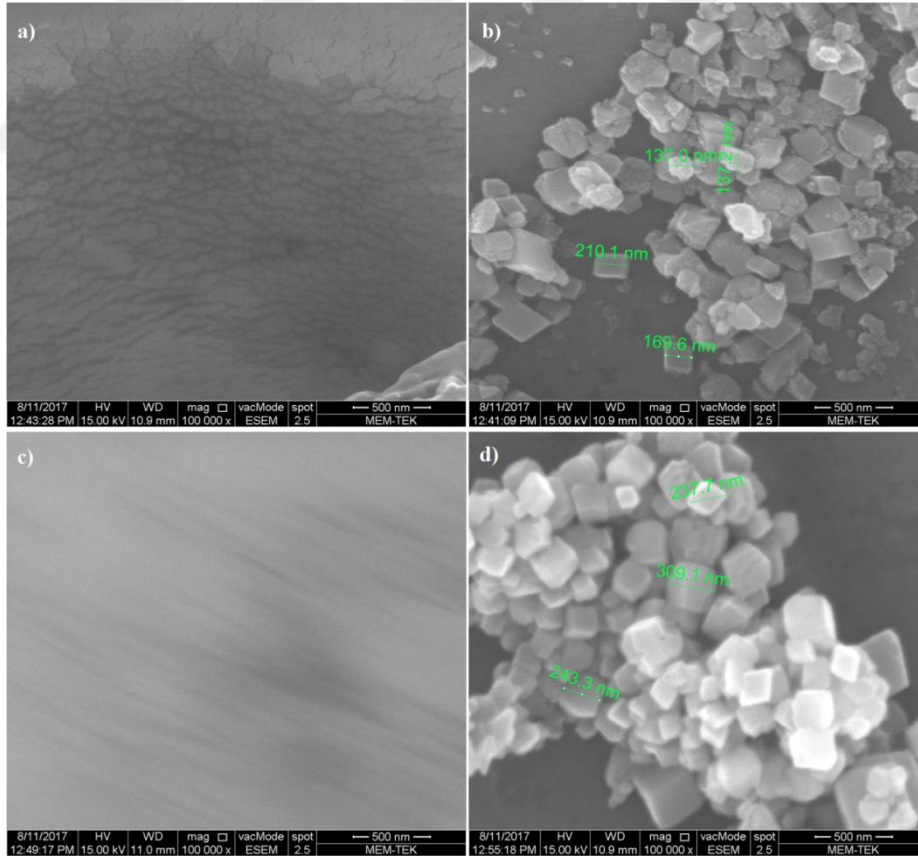
$$\% \text{ Şişme} = \frac{(\text{Son ağırlık} - \text{İlk ağırlık})}{\text{İlk ağırlık}} \times 100$$



## 7. SONUÇLAR

### 7.1 SEM Görüntülemeleri

SEM görüntüleri, çaprazlanmamış aljinat filmlerinin, (0Gli-0Ca) ve (30Gli-0Ca), homojen ve pürüzsüz aljinat görünümünü açık bir biçimde sergilemektedir. Çapraz bağlanmış filmlerde ise yumurta kutusu modeli açıkça görülmektedir. Kutu yapılarının boyutları gliserin konsantrasyonu artışı ile kısmen artmaktadır. Şekil 7.1'de görüldüğü gibi %0 Gliserin ve %2 CaCl<sub>2</sub> içeren (0Gli-2Ca) filmlerdeki kutu yapılarının boyutları 160-200 nm iken, %30 Gliserin ve %2 CaCl<sub>2</sub> içeren (30Gli-2Ca) filmlerinde bu boyutlar 240-300 nm ölçülerine yükselmiştir.

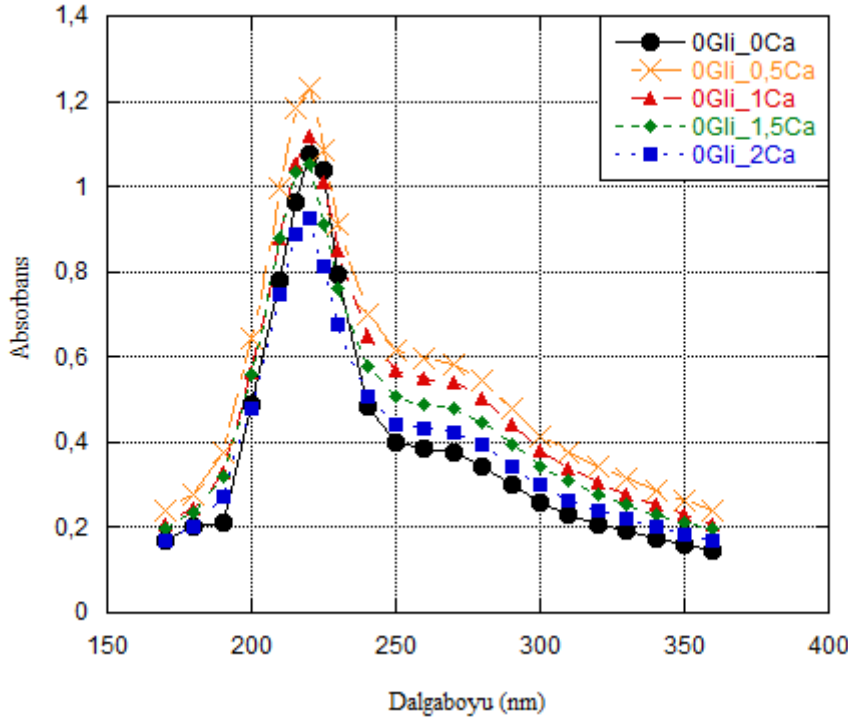


**Şekil. 7.1 :** Aljinat filmlerinin SEM görüntüleri: a) %0 Gliserinli, çaprazlanmamış (0Gli-0Ca), b) %0 Gliserinli, çaprazlanmış (0Gli-2Ca), c) %30 Gliserinli, çaprazlanmamış (30Gli-0Ca), d) %30 Gliserinli, çaprazlanmış (30Gli-2Ca).

Ayrıca, gliserin içermeyen filmlerin kırılğan yapıları SEM görüntülerinden net olarak gözlemlenebilmektedir. Şekil 7.1a'da verilen gliserin içermeyen ve çapraz bağlanmamış filmdeki çatlaklar, kırılğan yapıyı ortaya koymakta ve film içeriğindeki gliserinin önemini vurgulamaktadır.

## 7.2 UV Analizleri

Aljinat filmlerine ait UV absorbanslar Şekil 7.2, 7.3, 7.4 ve 7.5'te verilmiştir. Tüm filmler 200-250 nm bandında ve 300 nm ötesinde absorpsiyona sahiptir. Filmlerin görünür bölgede absorpsiyona sahip olmaması ambalaj uygulamaları için önemlidir. Gliserinsiz filmlere bakıldığında, çapraz bağlanmamış filmler en düşük absorpsiyonu göstermiştir. Şekil 7.2 incelendiğinde, çapraz bağlanma derecesi artırılması ile absorbansların düştüğü görülmüştür. Bu eğilim, Ca çapraz bağ derecesinin artmasıyla, filmlerin kutu boyutlarının küçülmesi ile açıklanabilir. Daha küçük gözenekli filmler daha az ışık geçirmektedir.

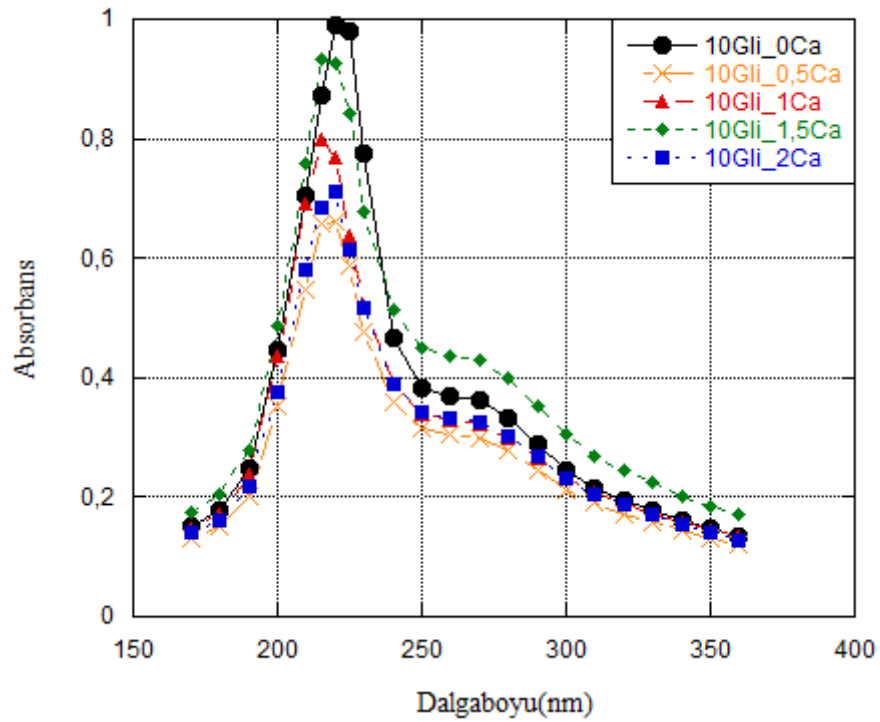


Şekil 7.2 : %0 Gliserinli filmlerin UV absorbans grafikleri.

Ancak aynı yorumlar gliserinli aljinat filmleri için yapılamamaktadır. Gliserin suda çözünmektedir. Çapraz bağlanmış filmler kalsiyum tuzu içeren etanol, su-etanol ve su banyolarına yatırılarak hazırlanmıştır. Çapraz bağlanma sırasında filmlerdeki bir

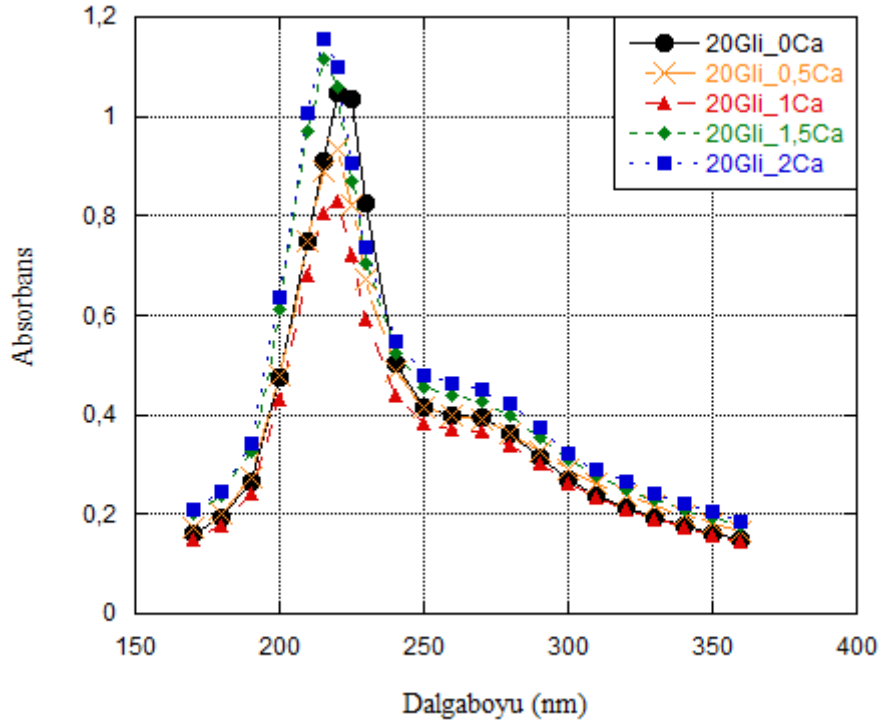
miktar gliserin çözeltiliye geçmektedir. Çözeltiliye gliserin geçişi kontrol edilemediği için aynı gliserin konsantrasyonundaki filmlerde, gliserin içeriğinde ufak da olsa bir hata meydana gelmektedir. Bu yüzden gliserinsiz filmlerin absorpsiyonlarında görülen korelasyon, gliserinli çapraz bağlı filmlerde görülememektedir.

Şekil 7.3'teki %10 Gliserin içeren aljinat filmlerinin UV spektrumlarına bakıldığında farklı kalsiyum klorür konsantrasyonları arasında herhangi bir ilişki bulunamamıştır. %1,5 Ca ile çapraz bağlanmış filmler en yüksek absorbansı, %0,5 Ca ile çapraz bağlanmış filmler ise en düşük absorbansı vermiştir.



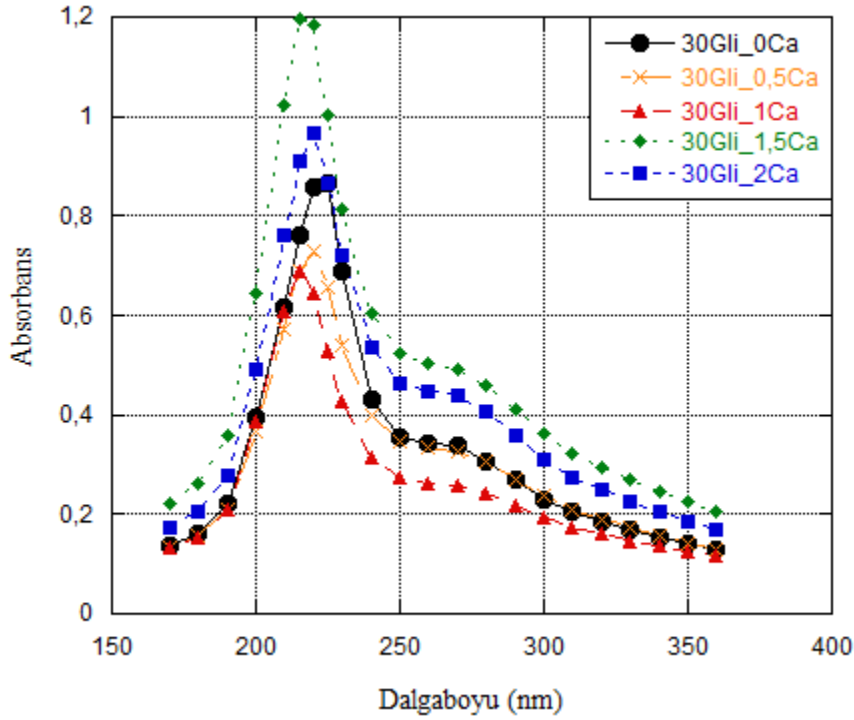
Şekil 7.3 : %10 Gliserinli filmlerin UV absorbans grafikleri.

%20 Gliserin içeren filmlerde, en yüksek absorbansı en yüksek çapraz bağlama derecesine sahip %2 Ca içeren filmler göstermiştir. %0, 0,5 ve 1 Ca içeren filmler ise düşük ve neredeyse aynı absorbans değerlerini vermiştir. Şekil 7.4'te verilen %20 Gliserinli filmlerde de %10 Gliserinli filmlerde olduğu gibi filmler arasında bir ilişki bulunamamıştır.



Şekil 7.4 : %20 Gliserinli filmlerin UV absorbans grafikleri.

Son olarak %30 gliserinli filmler Şekil 7.5'te verilmiştir. Bunlar incelendiğinde, en düşük absorbans değerlerini %1 Ca içeren filmler, en yüksek absorbans değerini ise %1,5 Ca içeren filmler göstermiştir.



Şekil 7.5 : %30 Gliserinli filmlerin UV absorbans grafikleri.

Diğer gliserinli filmlerde olduğu gibi %30 gliserinli filmlerde de farklı filmler arası bir ilişki kurulamamıştır. Bu da en başta bahsedilen, çapraz bağlanma sırasında yaşanan gliserin kaybı yorumunu doğrulamaktadır.

### 7.3 Su Buharı Geçirgenliği (WVP) Deneyleri

Su buharı geçirgenliği deney sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir. Çizelgede ikinci sütun film kalınlıkları, üçüncü sütun su buharı geçirgenliği oranı (WVTR) ve son sütun ise su buharı geçirgenliği (WVP) değerlerini göstermektedir.

Son sütunda görüldüğü gibi,  $Ca^{2+}$  çapraz bağlama derecesi arttıkça WVP düşmektedir. Yüksek derecede çapraz bağlanmış filmler, daha ince gözenekleri nedeniyle daha az su buharı geçirmektedir. En fazla geçirgenlik %20 gliserin içeren filmlerde sağlanmıştır.

**Çizelge 7.1 :** Aljinat filmlerinin WVTR ve WVP sonuçları.

	<b>Film Kalınlığı</b> (mm)	<b>WVTR</b> ( x 10 <sup>-2</sup> g/m <sup>2</sup> s)	<b>WVP</b> ( x 10 <sup>-10</sup> g/msPa)
%0 Gli - %1Ca	0,04	1,48	5,00
%0 Gli - %2 Ca	0,025	0,85	1,78
%10 Gli - %1 Ca	0,033	1,78	4,95
%10 Gli - %2 Ca	0,042	0,99	3,53
%20 Gli - %1 Ca	0,039	1,55	5,11
%20 Gli - %2 Ca	0,029	0,96	2,36

### 7.4 Mekanik Deneyler

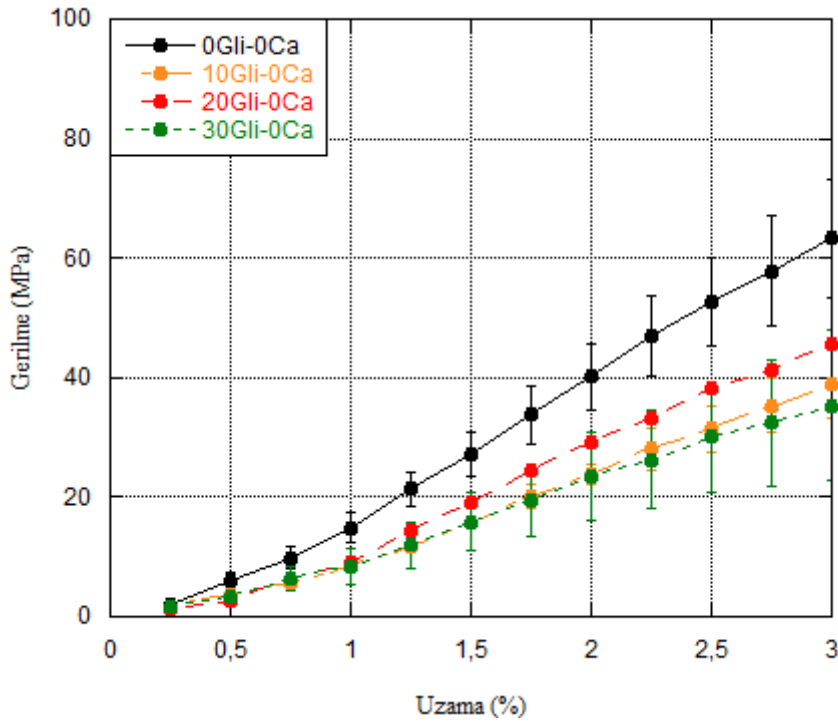
Çekme-koparma testi sonuçları gerilme-uzama grafikleri şeklinde Şekil 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10 ve Şekil 7.11, 7.12, 7.13, 7.14’te verilmiştir.

Şekil 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, farklı kalsiyum klorür konsantrasyonlarına, gliserin konsantrasyonu değişiminin etkisini göstermektedir.

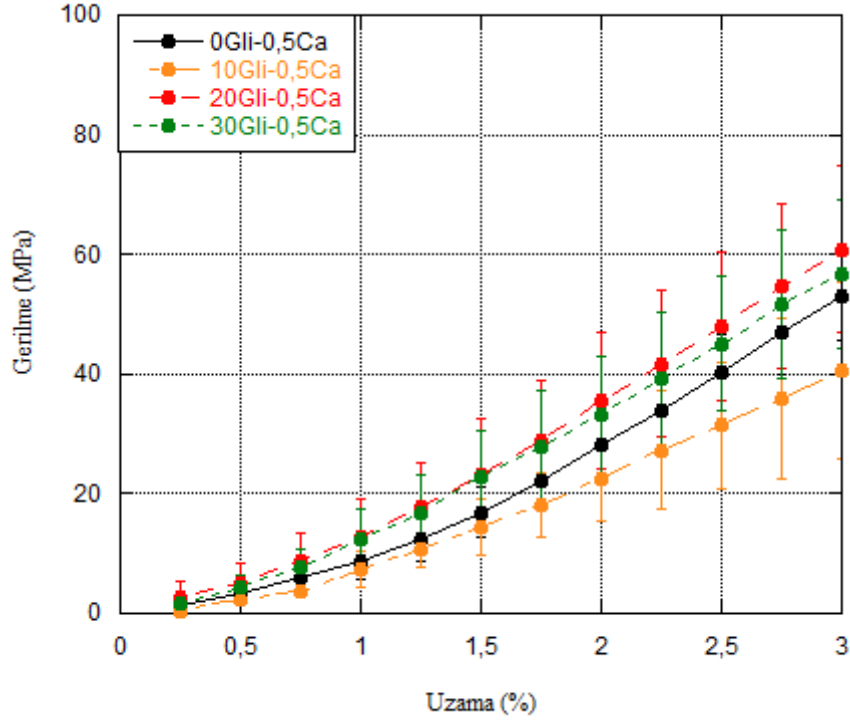
Şekil 7.6'da verilmiş %0 CaCl<sub>2</sub> durumunda; gliserin konsantrasyonunun azalması ile sertlik artmıştır. Aynı zamanda, %0 ve %10 gliserin durumlarında fark görülmektedir, bu da gliserin konsantrasyonunun %10'un üzerine çıktığında sertlikte azalmaya neden olduğunu göstermektedir.

%0,5 Ca artışı ile sertlik azalmıştır. Bu durum Şekil 7.7'de gösterilmiştir.

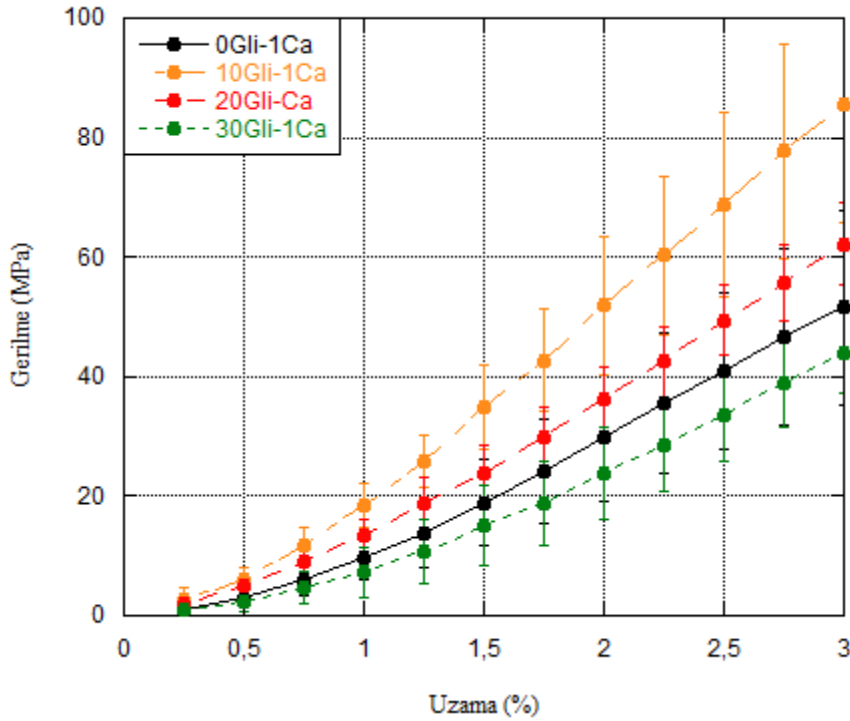
Daha yüksek Ca konsantrasyonlarında numunelerin sertliği hem %10 hem %20 gliserin ilavesinde maksimuma ulaşmıştır. Şekil 7.8, %1 Ca içeren filmleri, Şekil 7.9, %1,5 Ca içeren filmleri göstermektedir. Son olarak Şekil 7.10'da ise %2 Ca ile çapraz bağlanmış filmler gösterilmiştir.



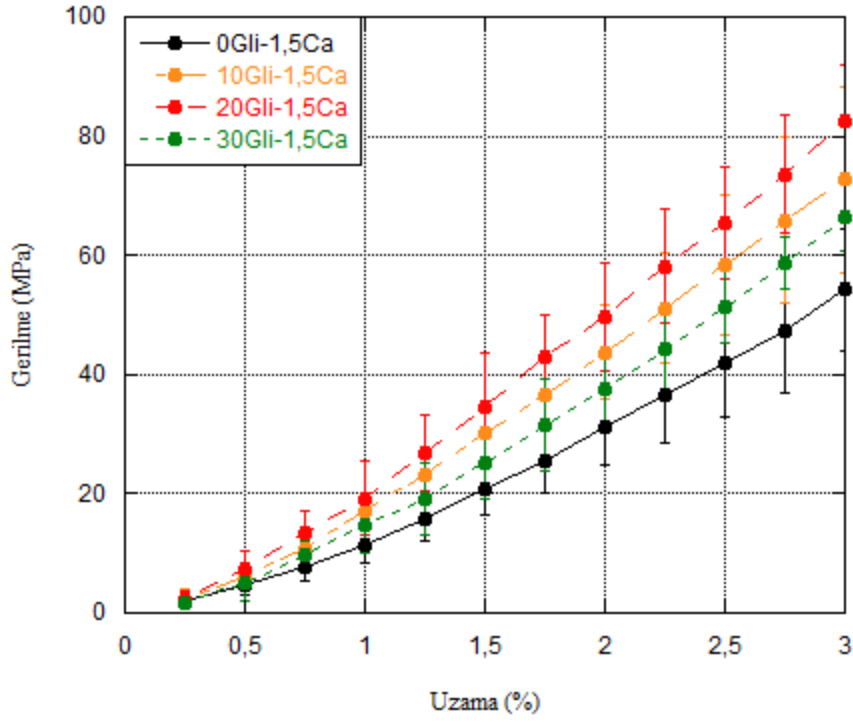
**Şekil 7.6 :** Sabit %0 Ca (çapraz bağlanmamış) konsantrasyonunda ve farklı gliserin konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.



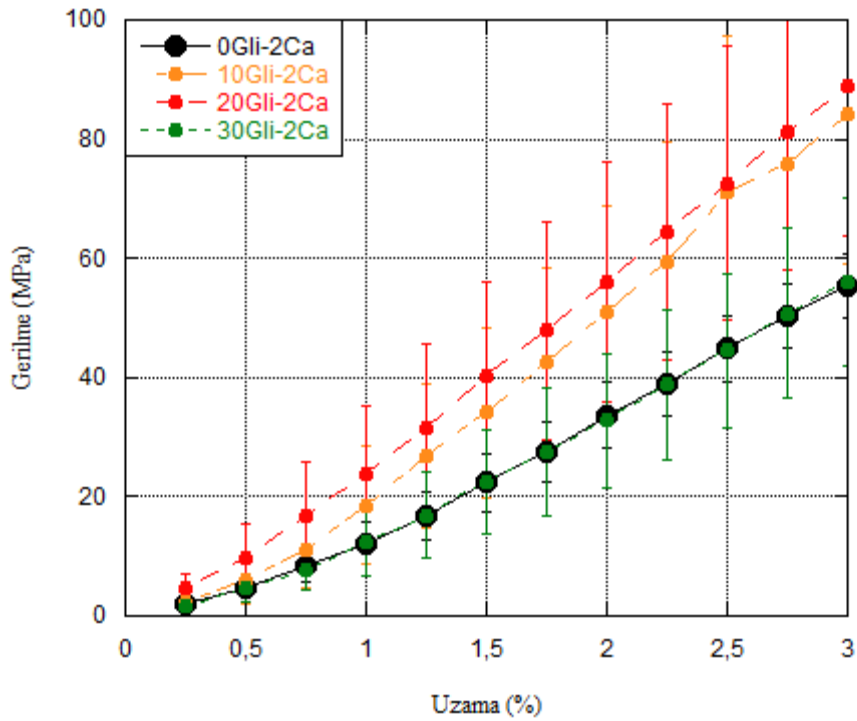
Şekil 7.7 : Sabit %0,5 Ca konsantrasyonunda ve farklı gliserin konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.



Şekil 7.8 : Sabit %1 Ca konsantrasyonunda ve farklı gliserin konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.

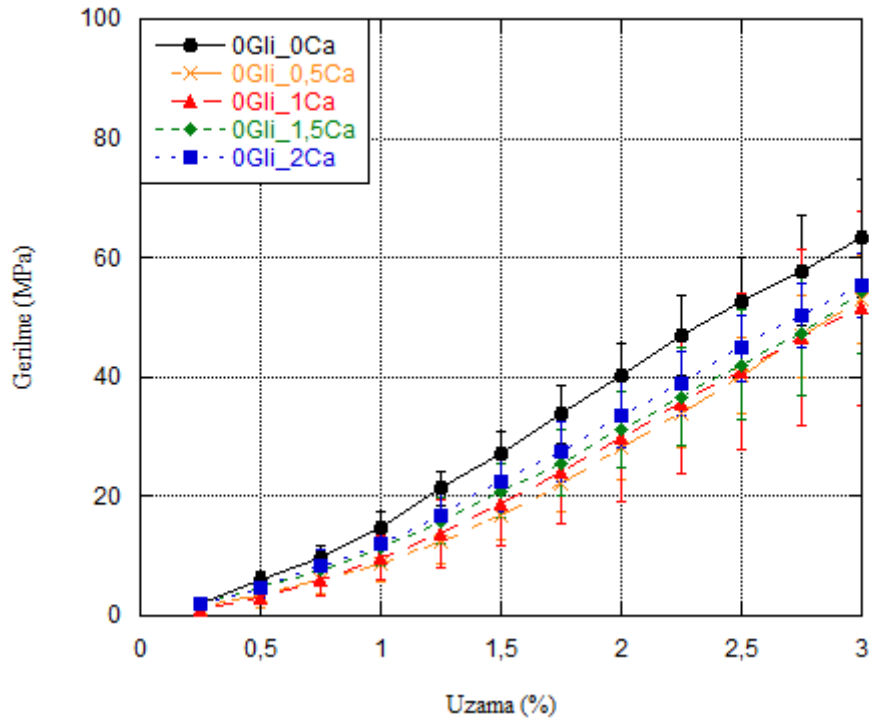


Şekil 7.9 : Sabit %1,5 Ca konsantrasyonunda ve farklı gliserin konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.

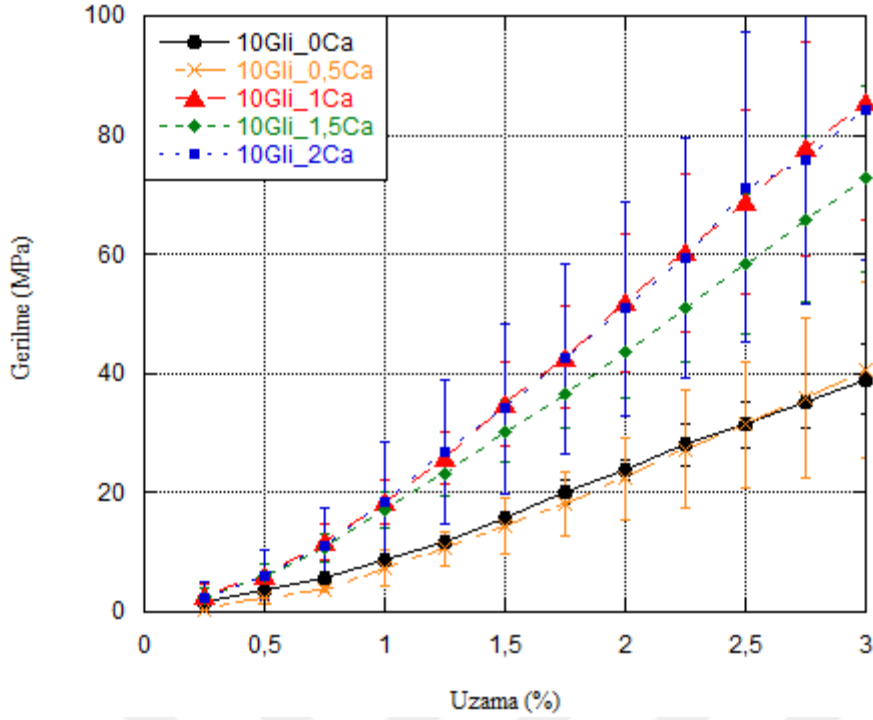


Şekil 7.10 : Sabit %2 Ca konsantrasyonunda ve farklı gliserin konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.

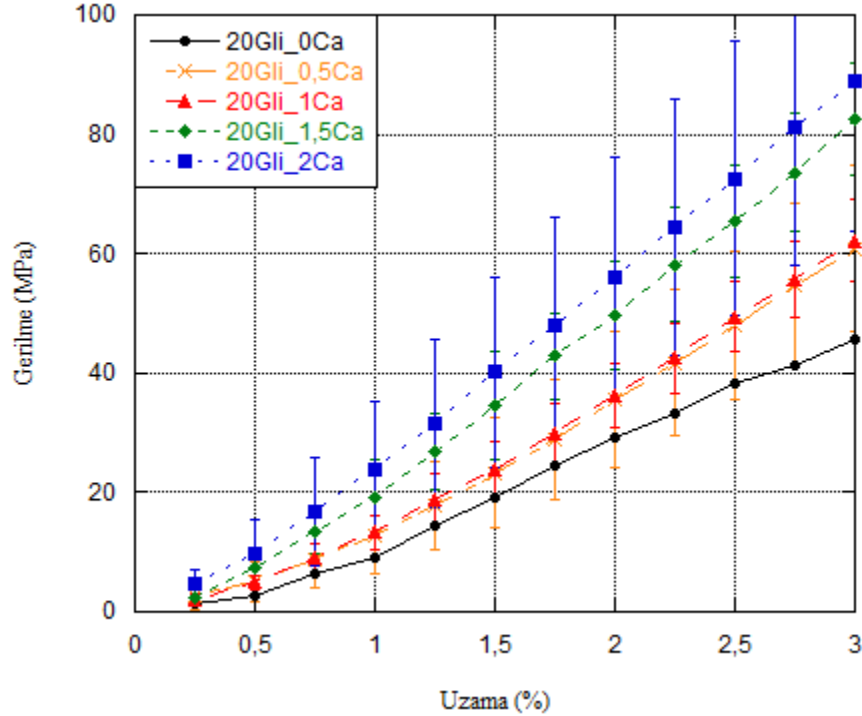
Şekil 7.11, 7.12, 7.13, 7.14, sabit gliserin konsantrasyonlarında CaCl<sub>2</sub> çapraz bağlanmasının etkisini göstermektedir. Gliserin içermeyen filmlerde kalsiyum klorürün mekanik özelliklere bir etkisi yoktur, Şekil 7.11’de gliserin içermeyen filmlerin gerilme-uzama eğrileri verilmiştir. Gliserin konsantrasyonu %10 veya %20’ye çıkarıldığında sertlik, kalsiyum klorür ilavesi ile artmaktadır. Şekil 7.12’de %10 gliserin içeren filmlerin, Şekil 7.13’te ise %20 gliserin içeren filmlerin gerilme-uzama eğrileri verilmiştir. Bu korelasyon, Şekil 7.14’te verilen, %30 gliserin içeren numunelerde kaybolmaktadır. Ca içermeyen numuneler en az sertliktedir.



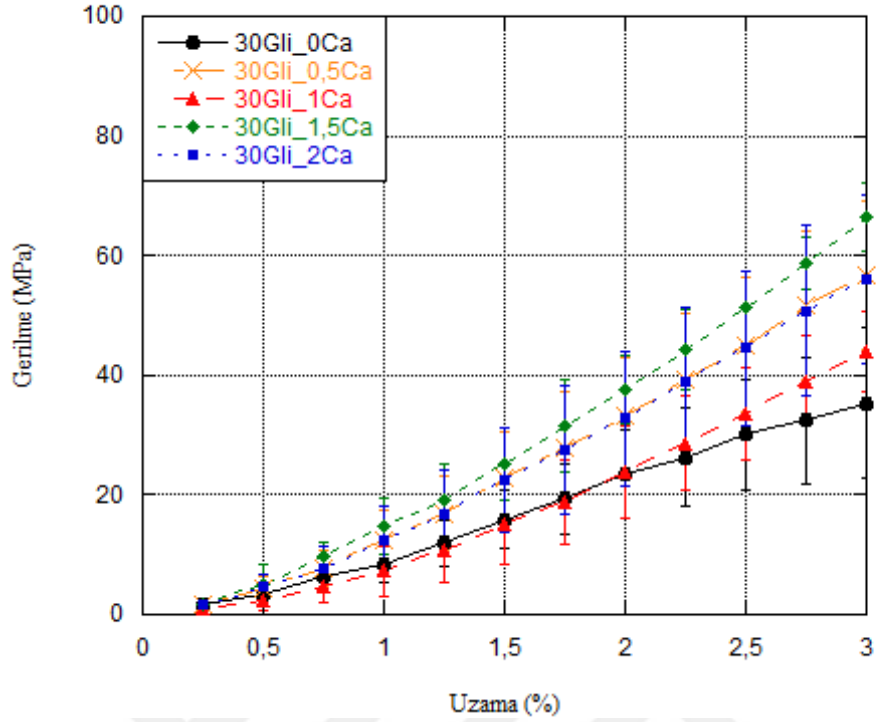
**Şekil 7.11** : Sabit %0 Gliserin konsantrasyonunda ve farklı kalsiyum klorür konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.



**Şekil 7.12** : Sabit %10 Gliserin konsantrasyonunda ve farklı kalsiyum klorür konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.



**Şekil 7.13** : Sabit %20 Gliserin konsantrasyonunda ve farklı kalsiyum klorür konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.



**Şekil 7.14 :** Sabit %30 Gliserin konsantrasyonunda ve farklı kalsiyum klorür konsantrasyonlarında aljinat filmlerinin %3 uzamaya kadar olan gerilme-uzama eğrileri.

Buraya kadar olan grafikler, gliserin ve kalsiyum klorür konsantrasyonunun genel gerilme-uzama davranışı üzerine etkilerinin gösteriminin kolaylaştırılması için %3 uzamaya kadar çizilmiştir. Ancak, numuneler kopmanın gerçekleşmesi için daha fazla çekilmiştir. Bu bulgular ise ortalama çekme mukavemeti ve ortalama kopma anındaki uzamaların verildiği Çizelge 7.2’de özetlenmiştir.

Çapraz bağlanmamış filmlerde, düşük gliserin konsantrasyonunun çekme mukavemetine bir etkisi yoktur, tüm testler yaklaşık 70 MPa gerilme sonucunu vermiştir. Gliserin konsantrasyonun %30’lara çıkmasıyla gerilme düşerek 60 MPa, kırılma anındaki uzama da yükselerek yaklaşık %10 değerlerini göstermiştir.

%0,5 kalsiyum klorür içeren filmlerde, tüm gliserin konsantrasyonlarında çekme mukavemetinde önemli bir artış elde edilmiş, ancak kırılma anındaki uzamada benzer bir değişiklik gözlemlenememiştir.

**Çizelge 7.2** : Aljinat filmlerinin ortalama çekme dayanımı ve uzama değerleri.

Gerilme (MPa)				
% CaCl <sub>2</sub>	%0 Gliserin	%10 Gliserin	%20 Gliserin	%30 Gliserin
0	71,2 ± 10,2	68,9 ± 2,5	69,1 ± 0,1	60,7 ± 1,0
0,5	140,9 ± 25,7	125,3 ± 1,0	127,3 ± 29,5	147,8 ± 28,9
1	96,3 ± 15,2	162,6 ± 49,6	118,6 ± 23,9	131,6 ± 19,6
1,5	110,4 ± 12,4	150,5 ± 26,3	189,8 ± 30,9	131 ± 6,7
2	85 ± 15,9	186,5 ± 36,0	162,3 ± 49,9	94,9 ± 9,8

Uzama (%)				
% CaCl <sub>2</sub>	%0 Gliserin	%10 Gliserin	%20 Gliserin	%30 Gliserin
0	3,5 ± 0,8	6,7 ± 1,8	6,1 ± 1,8	9,6 ± 4,8
0,5	6,6 ± 1,4	6,9 ± 0,6	6,9 ± 1,2	7,0 ± 1,5
1	4,6 ± 0,8	4,8 ± 1,3	5,5 ± 0,6	5,2 ± 1,3
1,5	5,7 ± 0,5	5,2 ± 0,5	8,5 ± 2,6	6,5 ± 0,9
2	4,3 ± 0,8	5,9 ± 0,4	5,7 ± 2,0	4,7 ± 0,7

%1 kalsiyum klorür içeren filmlerde, %10 gliserinli filmler için gerilme 162 MPa ortalama değerini vermiştir. Bu kalsiyum konsantrasyonunda, gerilme değerleri gliserin ile net bir değişme eğilimi göstermemiştir. Bunun yanında kırılma anındaki uzama, %5 ile neredeyse sabit kalmıştır.

%1,5 kalsiyum klorür içeren filmlerde, en yüksek gerilme %20 gliserinli filmlerde 189 MPa olarak ölçülmüştür. Bu değer, bu çalışmada tüm konsantrasyonlar için kaydedilen en yüksek gerilme değeridir. Çekme mukavemeti, %0 gliserinli filmlerde yaklaşık 110 MPa iken, %20 gliserinli filmlere gelindiğinde bu yüksek değerdedir. Gerilme %30 gliserinli filmlerde tekrar düşüşe geçmiştir. Kırılma anındaki uzamada da %20 gliserinli filmler, tüm çapraz bağlanmış filmler içerisinde zirve görmüştür. Dolayısıyla, maksimum esneklik özellikle %1,5 Ca ve %20 gliserin içeren filmlerde elde edilmiştir.

Son olarak %2 kalsiyum klorür ise, hem %0 hem %30 gliserinde çekme mukavemetini sırasıyla 85 ve 94 MPa değerlerine düşürmüştür, %10-%20 gliserinlerde ise yükselme eğilimi göstermiştir. Bu Ca konsantrasyonunda en yüksek çekme mukavemeti 186 MPa ile %10 gliserinli filmlerde görülmüştür. Bu değer tüm filmler arasındaki en yüksek ortalama değere yaklaşmaktadır, ancak kırılma anındaki uzama oldukça düşüktür. %10-%20 gliserinlerde yükselme eğilimi kırılma anındaki uzama için de geçerlidir.

Gliserin içeren tüm örneklerde, artan kalsiyum klorür miktarı çekme dayanımı yükseltmiştir. Aynı zamanda, plastik davranışı azaltarak daha kırılğan filmlere sebep

olmuştur. %0 gliserin içeren filmlerde uzama ve gerilme arasındaki fark en azdır. Tüm filmler arasındaki en yüksek çekme dayanımı %20 gliserin içeren %1,5 kalsiyum klorür ile çapraz bağlanmış filmlerde elde edilmiştir.

Sodyum aljinat, poli-tuz olarak adlandırılabilir bir polielektrolittir, yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Bir poli-tuz suda çözüldüğünde, tuz grupları iyonlarına ayrılarak pozitif ve negatif yüklü zincir üyeleri ve karşıt iyonlar ortaya çıkar. Sodyum aljinat durumunda ise aljinik asit çökeltisi (-) ve sodyum iyonu (+) ortaya çıkar. Sisteme  $\text{CaCl}_2$  eklendiğinde,  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları zincirdeki negatif yüklü aljinik asit çökeltisine atak eder ve yumurta kutusu yapısını yaratır.

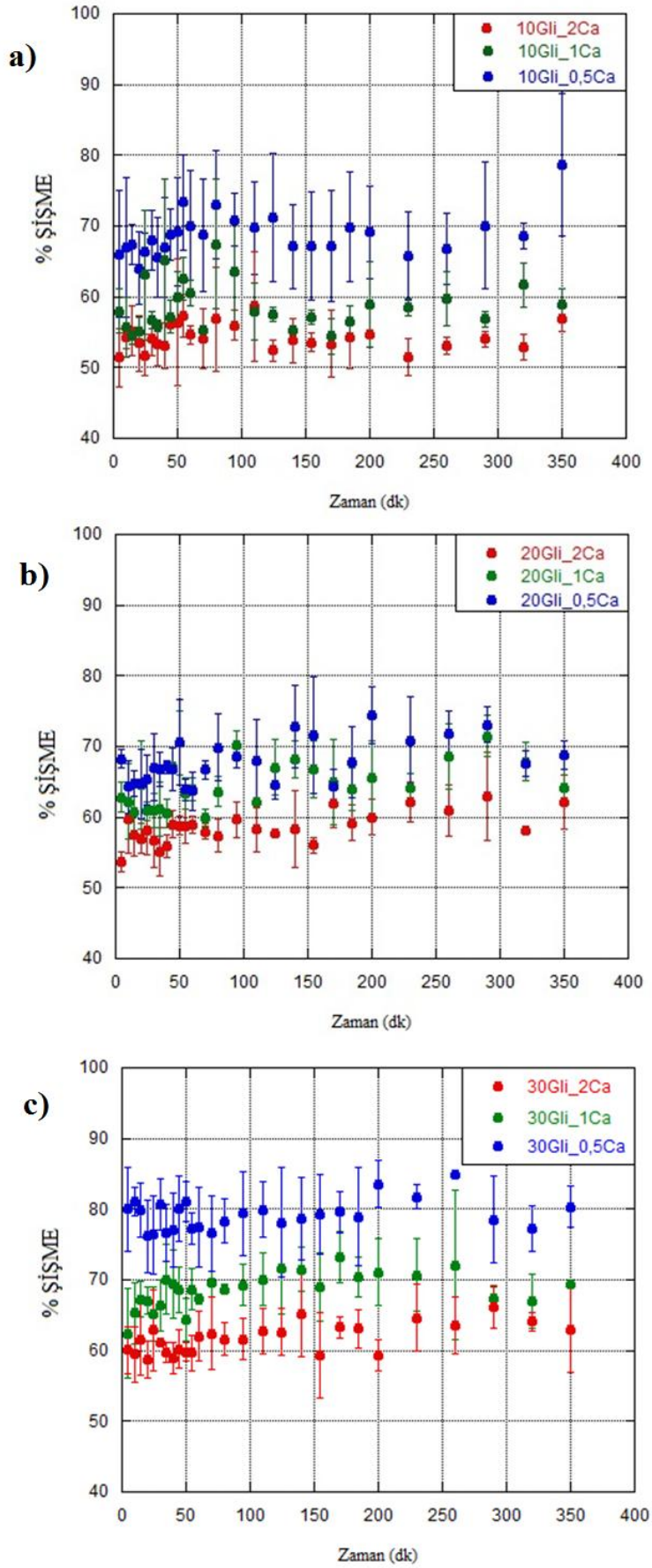
Polisakkaritler, zincirlerinde bir çok hidroksit grubu barındırır. Hidrojen bağları sisteme ekstra mukavemet verir. Gliserin küçük kovalent bir molekül olup, üç hidroksit grubu içerir. Gliserin aljinata ilave edildiğinde, gliserindeki hidroksit grupları sistemin hidrojen bağları ile yer değiştirir ve gerginliği hafifleterek esnekliği artırır. Belirli miktar gliserinden sonra hidroksit grupları Ca-aljinik asit etkileşimini baskılar ve sistemin gerilme özelliklerini bozar.

Dışarıdan kalsiyum çapraz bağlaması, film yapısının homojenliğini kötü yönde etkiler. Ca çapraz bağlaması gerilme özelliklerine yapılan başlıca etkidir. Çapraz bağlama tüm örneklerde mukavemeti arttırmış, uzamayı ise %2 Ca haricinde arttırmıştır. %2 Ca durumunda yüksek çapraz bağlama derecesi filmlerde kırılma sebebi olup, uzama değerlerini düşürmüştür. Gliserin ilavesi çekme mukavemetini yükseltmiştir, ancak, %30 gliserinli filmlerde %1,5 ve %2 Ca içeren örneklerde mukavemet düşüş göstermiştir.

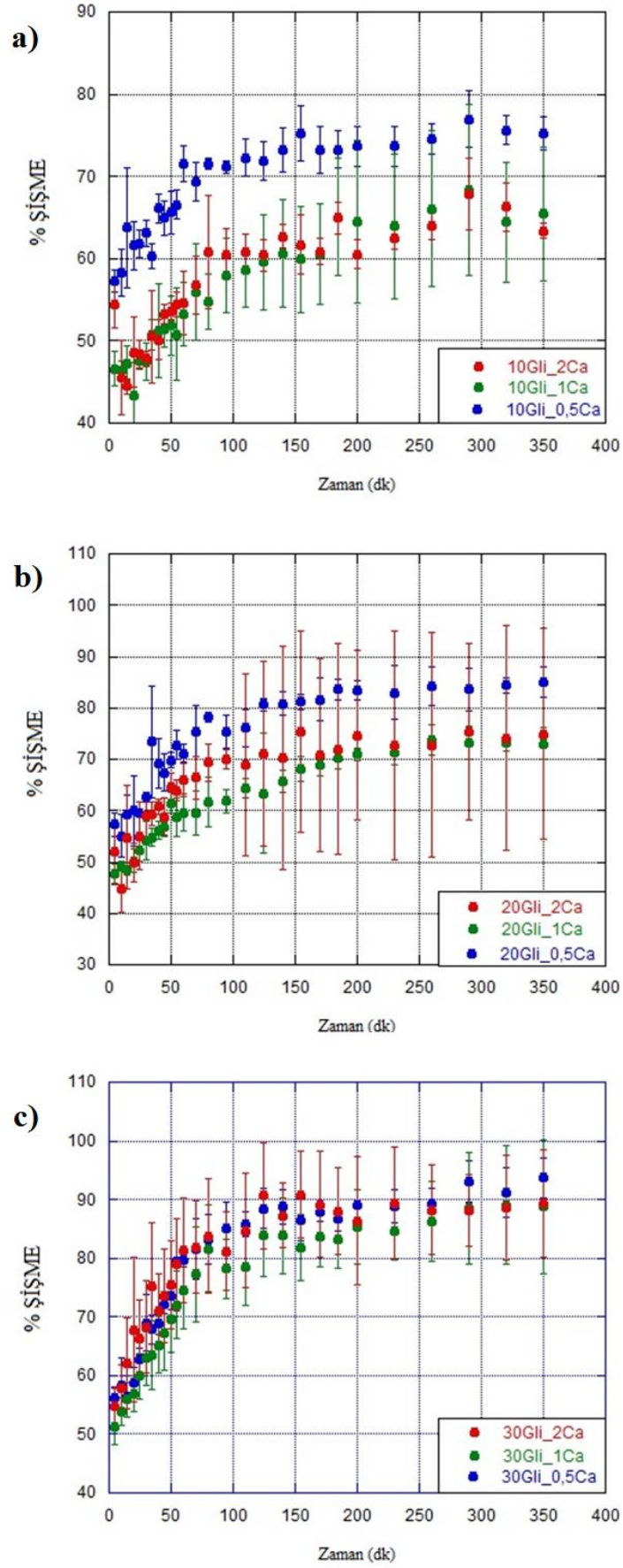
## 7.5 Şişme Deneyleri

Aljinat filmleri çapraz bağlanmadıklarında suda kolaylıkla çözünmektedir. Çapraz bağlanmış aljinat filmleri ise çözünmeden yapılarını korumakta, ancak şişmektedir. Filmler şişme çözeltilerine bırakıldıktan kısa bir süre sonra limit şişme değerlerine ulaşmaktadır.

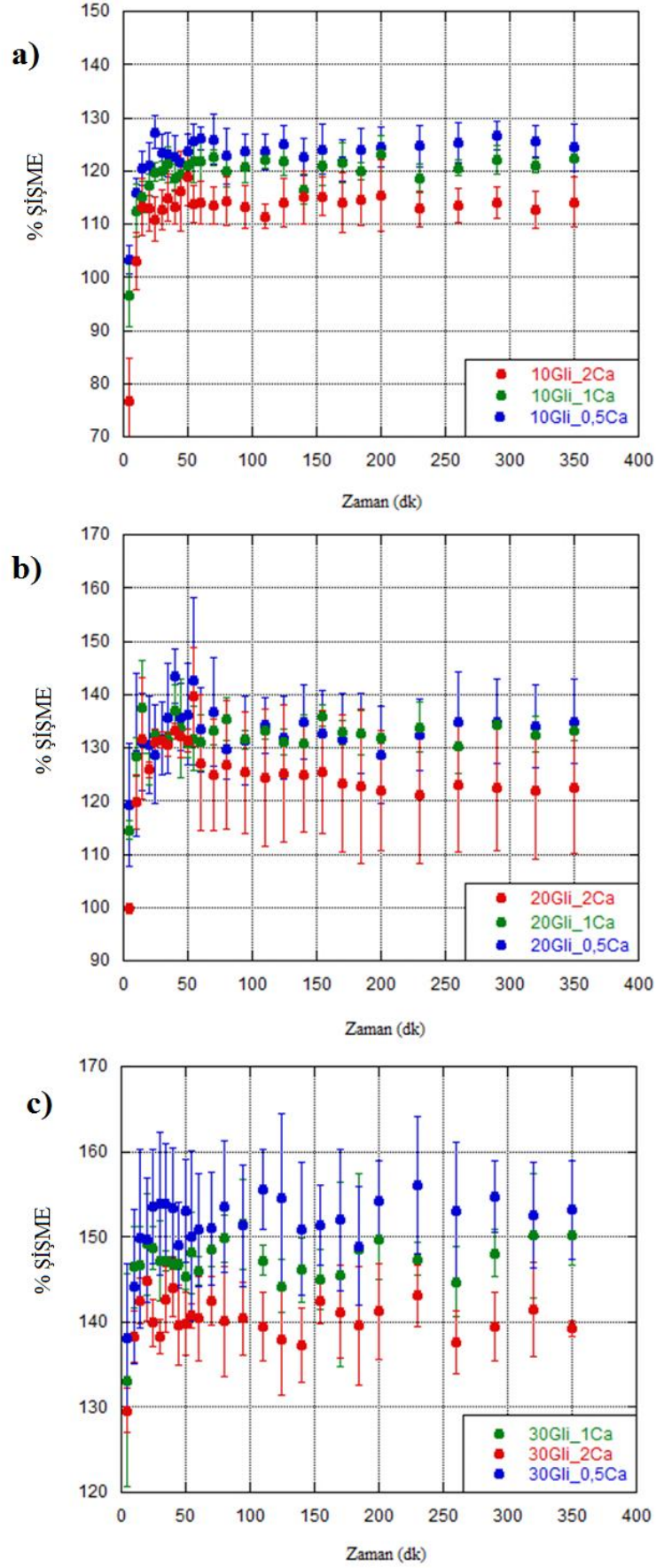
%10, %20 ve %30 gliserin içeren, %0,5, %1 ve %2  $\text{CaCl}_2$  ile çapraz bağlanmış filmlerin suda, 1M asetik asitte ve 1M sitrik asitte şişme özellikleri incelenmiştir. Şekil 7.15 filmlerin sudaki şişmelerini, Şekil 7.16 filmlerin asetik asitteki şişmelerini ve Şekil 7.17 ise filmlerin sitrik asitteki şişmelerini göstermektedir.



Şekil 7.15 : %2, %1 ve %0,5 Ca içeren filmlerin suda %Şişme-zaman grafikleri :  
a) %10 Gliserinli, b) %20 Gliserinli, c) %30 Gliserinli.



**Şekil 7.16 :** %2, %1 ve %0,5 Ca içeren filmlerin asetik asitte %Şişme-zaman grafikleri : a)%10 Gliserinli, b) %20 Gliserinli, c) %30 Gliserinli.



Şekil 7.17 : %2, %1, %0,5 Ca içeren filmlerin sitrik asitte %Şişme-zaman grafikleri:

a)% 10 Gliserinli, b) %20 Gliserinli, c) %30 Gliserinli.

Sudaki şişmeler incelendiğinde; tüm gliserin konsantrasyonlarında en fazla şişme %0,5 Ca içeren filmlerde görülmüştür. %2 Ca içeren filmler en az şişmiştir. Filmler limit şişmelerine yaklaşık ilk 5 dakikada ulaşmıştır. Sudaki şişmeler; %10 gliserinli filmlerde %55-70 arası, %20 gliserinli filmlerde %60-70 ve %30 gliserinli filmlerde ise %65-80 arasında seyretmiştir.

Asetik asitteki şişmelerde, en fazla şişme %0,5 Ca ile çaprazlanan filmlerde görülmüştür. En az şişme gösteren filmler ise %1 Ca içeren filmler olmuştur. Filmler limit şişme değerlerine 100-110 dakikada varmıştır. Asetik asitte %10 gliserinli filmler %65-75 arası, %20 gliserinli filmler %75-85 arası ve %30 gliserinli filmler yaklaşık %90 şişmiştir.

Son olarak filmlerin sitrik asitteki şişmeleri incelendiğinde, %0,5 Ca içeren filmlerin en fazla, %2 Ca içeren filmlerin ise en az şiştiği görülmüştür. Filmler limit şişmelerine 30 dakika içinde ulaşmıştır. Sitrik asitte şişmeler; %10 gliserinli filmlerde %115-125 arası, %20 gliserinli filmlerde %125-135 arası ve %30 gliserinli filmlerde %140-155 arası seyretmiştir.

Filmlerin çapraz bağlanma işleminin bir iyon değiştirme reaksiyonu olduğu düşünülürse, filmler asit çözeltilerine bırakıldığında çözeltiliye geçen  $Ca^{2+}$  iyonlarının yapıdan ayrıldıkları ve oluşan yumurta kutusu modelinin bozularak yapının zayıfladığı varsayılabilir. Filmlerin asit çözeltilerinde daha fazla şişme nedenleri asit çözeltileri içinde yaşanan ikinci bir iyon değiştirme olayından kaynaklanabilir.

Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında, kalsiyum içeriğinin artırılması beklendiği gibi şişmede azalmaya neden olmuştur. Çapraz bağlama derecesinin artmasıyla küçülen gözenekler daha az su tutmuştur. Aynı zamanda, gliserin içeriği artınca, filmler daha fazla şişmiştir.

Ayrıca filmler birkaç hafta boyunca aynı şişme çözeltileri içinde bırakılmış ve bu süreç boyunca stabil kaldıkları gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak; filmler en çok sitrik asit çözeltisinde şişmiştir. Çapraz bağlama derecesi arttıkça filmler daha az, gliserin miktarı arttıkça daha fazla şişmiştir.



## 8. TARTIŞMA

Aljinat filmlerinin özellikleri,  $Ca^{2+}$  ile dış çapraz bağlama ve gliserin ilavesi ile kolaylıkla değiştirilebilir. İyi derecede su buharı geçirgenliği, şişme ve mekanik özelliklere sahip aljinat filmleri, bu katkıların uygun miktarlarının eklenmesiyle elde edilebilir.

Bu çalışmada yapılan deneyler sonucunda; SEM görüntülemeleri ile, çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış filmler arasındaki farklar net olarak ortaya konmuş, gliserin artışı ile yumurta kutusu modelinin yapısındaki değişim gösterilmiştir.

UV spektrumlarından, gliserinsiz çapraz bağlanmamış filmlerin en düşük absorpsiyona sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca gliserinsiz filmlerde çapraz bağ derecesi arttıkça absorpsiyonlarda düşüş görülmüş, ancak aynı eğilim gliserinli filmlerde görülememiştir.

Su buharı geçirgenliği deneylerinde ise, çapraz bağlanma derecesi yükseldikçe geçirgenliğin azaldığı görülmüştür.

Mekanik özellikler incelendiğinde, kalsiyum klorür ile çapraz bağlanma derecesi arttıkça çekme mukavemetinde artış, uzamada ise azalma görülmüştür. Ancak belirli bir limitin üzerinde gliserin ve kalsiyum klorür artışı, daha zayıf filmlerin oluşmasına neden olmuştur.

Son olarak; aljinat filmleri genelde kalsiyum oranı artışı ile daha az şişerken, gliserin artışı ile daha fazla şişmiştir. Filmler en fazla sitrik asitte şişme göstermiştir.

Geniş yelpazede değişen kalsiyum ve gliserin konsantrasyonları üzerine yapılan incelemeler neticesinde bu sonuçlara varılmıştır. Elde edilen bu filmler yara pansumanından gıda ambalajlarına kadar çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir.



## KAYNAKLAR

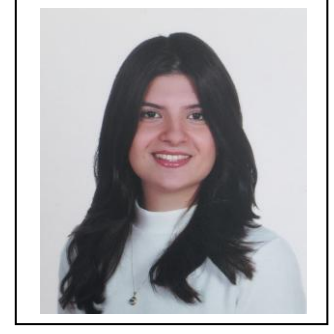
- [1] **Bierhalz, A. C. K., Silva, M. A. ve Kieckbusch, T. G.** (2012). Natamycin release from alginate/pectin films for food packaging applications, *Journal of Food Engineering*, *110*, 18–25. doi:10.1016/2011.12.016.
- [2] **Feng, L., Cao, Y., Xu, D., Wang, S. ve Zhang, J.** (2016). Molecular weight distribution, rheological property and structural changes of sodium alginate induced by ultrasound, *Journal of Ultrasonics Sonochemistry*, *34*, 609–615. doi:10.1016/2016.06.038.
- [3] **Draget, K. I. ve Taylor, C.** (2009). Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications, *Journal of Food Hydrocolloids*, *25*, 251–256. doi:10.1016/2009.10.007.
- [4] **Patel, M. A., AbouGhaly, M. H. H., Schryer-Praga, J. V. ve Chadwick, K.** (2016). The effect of ionotropic gelation residence time on alginate cross-linking and properties, *Journal of Carbohydrate Polymers*, *155*, 362–371. doi:10.1016/2016.08.095.
- [5] **Dettmar, P. W., Strugala V. ve Richardson J. C.** (2009). The key role alginates play in health, *Journal of Food Hydrocolloids*, *25*, 263–266. doi:10.1016/2009.09.009.
- [6] **Skjak-Braek G. ve Draget K. I.** (2012). Alginates: Properties and applications, *Journal of Polymer Science: A Comprehensive Reference*, *10*, 213–218. doi:10.1016/B978-0-444-53349-4.00261-2.
- [7] **Gao, C., Pollet, E., ve Avérous, L.** (2017). Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing, *Food Hydrocolloids*, *63*, 414–420. doi:10.1016/2016.09.023.
- [8] **Simsek-Ege, F. A., Bond G. M. ve Stringer J.** (2002). Polyelectrolyte complex formation between alginate and chitosan as a function of pH, *Journal of Applied Polymer Science*, *88*, 346.
- [9] **Dobrynin, A. V. ve Rubinstein M.** (2005). Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces, *Progress in Polymer Science*, *30*, 1050–1052.
- [10] **Bolto, B. A.** (1995). Soluble polymer in water purification, *Progress in Polymer Science*, *20*, 999–1012.
- [11] **Bolto, B. ve Gregory, J.** (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment, *Water Research*, *41*, 2301–2324. doi:10.1016/2007.03.012.
- [12] **McHugh, D. J.** (2003). A guide to the seaweed industry, *FAO Fisheries Technical Paper FAO*, *441*, 39–47.
- [13] **Pawar, S. N. ve Edgar K. J.** (2012). Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications, *Journal of Biomaterials*, *33*, 3279–3305. doi:10.1016/2012.01.007.
- [14] **Lee, K. Y. ve Mooney, D.J.** (2011). Alginate: Properties and biomedical applications, *Journal of Progress in Polymer Science*, *37*, 106–126. doi:10.1016/2011.06.003.

- [15] **Jejurikar, A., Lawrie, G., Martin, D. ve Grondahl, L.** (2010). A novel strategy for preparing mechanically robust ionically cross-linked alginate hydrogels, *Journal of Biomedical Materials*, 6, 025010. doi:10.1088/1748-6041/6/2/025010.
- [16] **Al-Remawi, M.** (2011). Sucrose as a crosslinking modifier for the preparation of calcium alginate films via external gelation, *Journal of Applied Sciences*, 12, 727-735. doi:10.3923/2012.727.735.
- [17] **Tavassoli-Kafrani, E., Shekarchizadeh, H., Masoudpour-Behabadi, M.** (2015). Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans, *Carbohydrate Polymers*, 137, 360-374. doi:10.1016/2015.10.074.
- [18] **Wang, L. F., Shankar, S. ve Rhim, J. W.** (2017). Properties of alginate-based films reinforced with cellulose fibers and cellulose nanowhiskers isolated from mulberry pulp, *Food Hydrocolloids*, 63, 201-208. doi:10.1016/2016.08.041.
- [19] **Zhang, Y., Ma, Q., Critzer, F., Davidson P. M. ve Zhong, Q.** (2015). Physical and antibacterial properties of alginate films containing cinnamon bark oil and soybean oil, *LWT - Food Science and Technology*, 64, 423-430. doi:10.1016/2015.05.008.
- [20] **Santana, A. A., ve Kieckbusch, T. G.** (2013). Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(4), 835-845. doi:10.1590/S0104-6632/2013000400015.
- [21] **Li, J., Hea, J., Huanga, Y., Lia, D. ve Chen, X.** (2015). Improving surface and mechanical properties of alginate films by using ethanol as a co-solvent during external gelation, *Carbohydrate Polymers*, 123, 208-216. doi:10.1016/2015.01.040.
- [22] **Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Rezaei, M., ve Behrooz, R.** (2013). Comparing physicomechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers, *Food Hydrocolloids*, 32, 416-424. doi:10.1016/2013.02.006.
- [23] **Yang, M., Xia, Y., Wang, Y., Zhao, X., Xue, Z., Quan, F. ve Zhao, Z.** (2016). Preparation and property investigation of crosslinked alginate/silicon dioxide nanocomposite films, *Journal of Applied Polymer Science*, 133(22), 1-9. doi:10.1002/app.43489.
- [24] **Kloster, G. A., Muraca, D., Mosiewicki, M. A. ve Marcovich, N. E.** (2017). Magnetic composite films based on alginate and nano-iron oxide particles obtained by synthesis "in situ", *European Polymer Journal*, 94, 43-55. doi:10.1016/2017.06.041.
- [25] **Silva, M. A., Bierhalz, A. C. K. ve Kieckbusch, T. G.** (2009). Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca<sup>2+</sup> ions: Effect of the plasticizer concentration, *Carbohydrate Polymers*, 77, 736-742. doi:10.1016/2009.02.014.
- [26] **Galus, S. ve Lenart, A.** (2013). Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin, *Journal of Food Engineering*, 115, 459-465. doi:10.1016/2012.03.006.
- [27] **Azeredo, H. M. C., Magalhães, U. S., Oliveira, S. A., Ribeiro, H. L., Brito, E. S., ve De Moura, M. R.** (2012). Tensile and water vapour properties of calcium-crosslinked alginate-cashew tree gum films,

- International Journal of Food Science and Technology*, 47(4), 710–715. doi:10.1111/j.1365-2621.2011.02897.x.
- [28] **Fazilah, A., Maizura, M., Abd Karim, A., Bhupinder, K., Rajeev Bhat, Uthumporn, U. ve Chew, S. H.** (2011). Physical and mechanical properties of sago starch - Alginate films incorporated with calcium chloride, *International Food Research Journal*, 18(3), 1027-1033.
- [29] **Olivas, G. I., Barbosa-Cánovas, G. V.** (2008). Alginate–calcium films: water vapour permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity, *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie*, 41, 359–366. doi:10.1016/2007.02.015.
- [30] **Turbiani, F. R. B. ve Kieckbusch, T. G.** (2011). Release of calcium benzoate from films of sodium alginate crosslinked with calcium ions, *Polimeros*, 21(3), 175-181. doi: 10.1590/S0104-14282011005000034.
- [31] **Crossingham, Y. J., Kerr, P. G. ve Kennedy, R. A.** (2014). Comparison of selected physico-chemical properties of calcium alginate films prepared by two different methods, *International Journal of Pharmaceutics*, 473, 259-269. doi:10.1016/2014.06.043.
- [32] **Rhim, J. W.** (2004). Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 37, 323–330. doi:10.1016/2003.09.008.
- [33] **Liakos, I., Rizzello, L., Bayer, I. S., Pompa, P. P., Cingolani, R., ve Athanassiou, A.** (2013). Controlled antiseptic release by alginate polymer films and beads, *Carbohydrate Polymers*, 92, 176-183. doi:10.1016/2012.09.034.
- [34] **Liakos, I., Rizzello, L., Scurr, D. J., Pompa, P. P., Bayer, I. S., ve Athanassiou, A.** (2014). All-natural composite wound dressing films of essential oils encapsulated in sodium alginate with antimicrobial properties, *International Journal of Pharmaceutics*, 463, 137– 145. doi:10.1016/2013.10.046.
- [35] **Liling, G., Di, Z., Jiachao, X., Xin, G., Xiaoting, F., ve Qing, Z.** (2016). Effects of ionic crosslinking on physical and mechanical properties of alginate mulching films, *Carbohydrate Polymers*, 136, 259–265. doi:10.1016/2015.09.034.
- [36] **ASTM**, 2005. *Standard test method for water vapor transmission of materials (E 96-05)*. In: In Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA.
- [37] **Gennadios, A., Weller, C. L. ve Gooding, C. H.** (1994). Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films, *Journal of food engineering*, 21, 395-429.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Melisa BERBEROĞLU  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 27 Temmuz 1993 / İSTANBUL  
**E-posta** : melisaberberoglu@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya

### BU TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR VE SUNUMLAR:

- **Berberoglu, M., Giz, A.S., Aydelik-Ayazoglu, S., Bener, S., Bayraktar, H., Alaca, E., & Giz, H.,** (2018). Effect of Ca<sup>2+</sup> crosslinking and glycerol plasticizing in alginate films. *Polymer Engineering & Science*.(peer review)
- ‘MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF ALGINATE FILMS’ isimli çalışma ‘3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN MECHANICAL ENGINEERING’de poster olarak sunulmuştur (2017).

### DİĞER SUNUMLAR:

- ‘THE RELEASE OF CURCUMIN FROM ALGINATE BEADS IN DIFFERENT MEDIA’ isimli çalışma ‘MACRO 2016 World Polymer Congress ISTANBUL’da poster olarak sunulmuştur (2016).

# The Release Of Curcumin From Alginate Beads In Different Media

Esra Aksoy<sup>1</sup>, Melisa Berberoglu<sup>1</sup>, Cagla Ergun<sup>2</sup>, Huceste Catalgil Giz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Istanbul Technical University, Department of Chemistry, Istanbul, Turkey

<sup>2</sup>Bogazici University, Department Of Chemical Eng, Istanbul, Turkey

## INTRODUCTION

Alginic acid is a linear copolymer with homopolymeric blocks of D-mannuronic acid (M) and L-guluronic acid (G) residues, covalently linked together in different sequences or blocks [1]. Sodium alginate is the sodium salt of alginic acid. Its empirical formula is  $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$ . Sodium alginate is a gum, extracted from the cell walls of brown algae [2].

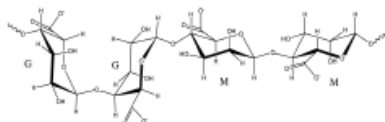


Figure 1. Chemical structure of alginate biopolymer, showing guluronic (G) and mannuronic (M) acid residues.

It is used in drug and food applications due to its good biocompatibility, biodegradability, non-toxicity, gelation and film formation properties [3]. Soluble sodium alginate can be cross-linked using calcium chloride, forming insoluble calcium alginate particles with different diameters, depending on the concentrations of sodium alginate and calcium chloride. [4]. A bioactive compound can be protected from environmental destructive factors, and then can be solubilized and delivered in a controlled manner by encapsulation. [5].

Curcumin has been used as an orange food coloring for a very long time. Recently it has been found to have beneficial health effects like antioxidant, anti-inflammatory, antimicrobial and anticarcinogenic activities and has gained importance. Its insolubility in water is the main obstacle in producing useful drugs, which take advantage of these properties. In order to increase the applicability of curcumin in food and drug systems its solubility in water has to be increased.

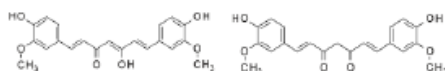


Figure 2. Chemical structure of curcumin (keto-enol forms)

The aim of this work was to prepare curcumin loaded alginate beads and observe release rates in different media. As a release medium, water, Tween80, simulated gastric fluid (SGF) and simulated intestinal fluid (SIF) were chosen. Complexes were encapsulated in alginate beads and release rates were monitored by online monitoring of polymerization (ACOMP) system with an UV detector.

## METHODS

In this work Curcumin saturated low and medium viscosity sodium alginate solutions were prepared at different concentrations (0.1% and 0.5%) in ultrasound medium (80Watt, 35kHz) at 25°C. Dilute curcumin-alginate solutions were concentrated by vacuum distillation for bead formation. Curcumin saturated alginate solutions were dripped into 2% (w/w)  $\text{CaCl}_2$  solution and curcumin containing alginate beads were prepared.

The release profiles of all beads prepared from 0.1% and 0.5% low viscosity alginate and from 0.1% and 0.5% medium viscosity alginate were monitored by ACOMP system in water, and Tween80. Release profiles in SGF and SIF were monitored by sequential sampling.

Bulk modulus of beads were measured by stress strain measurements.

## RESULTS

Images of beads are shown in figures.

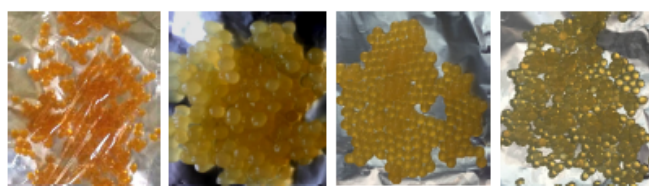
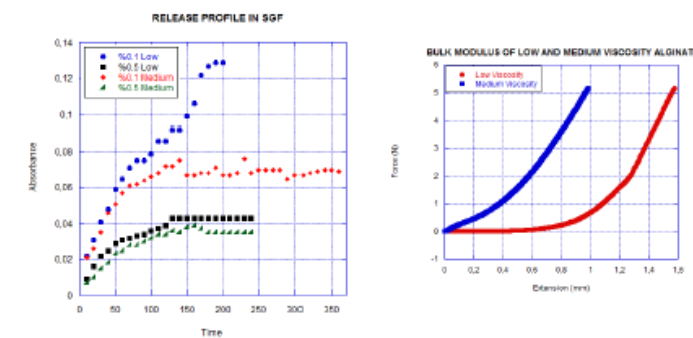
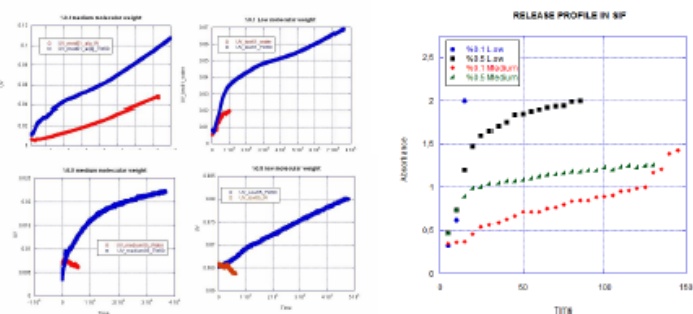


Figure 2. (a) 0.1% Low viscosity, (b) 0.5% Low viscosity, (c) 0.1% Medium viscosity, (d) 0.5% Medium viscosity beads



## CONCLUSION

Release profiles in Water and Tween 80 were monitored by ACOMP system and a data point was recorded at every second and monitoring was continued for 10-20 hours. Beads in tween80 retained their shape and continued to release for long periods, however in water, beads did not show a long release period. In water only the 0.1 % medium viscosity alginate released the highest amount of curcumin for a long time period.

Release profiles in SGF and SIF monitored by sequential sampling show that the 0.1 % low viscosity alginate releases the highest amount of curcumin. Beads were stable in SGF, however they disintegrate in SIF at the end of the period.

In all release profiles except in SIF, the dilute solution of alginate (0.1%) releases more curcumin than the concentrated solution of alginate (0.5%). The results show that in the dilute solutions the alginate polymer chains are broken down more by Ultrasound and so they can bind more curcumin.

Stress-strain experiments have shown that, beads prepared from low viscosity alginate are softer, having higher strain values than the medium viscosity alginate.

## REFERENCES

- Jejunkar A., Lawrie G., Martin D. et al. A novel strategy for preparing mechanically robust ionically cross-linked alginate hydrogels. *Biomed Mater*, 6 (2). 2011.
- Pasut E., Toffanin R., Voinovich D. et al. Mechanical and diffusive properties of homogeneous alginate gels in form of particles and cylinders. *J Biomed Mater Res A*, 87 (3): 808-18. 2008.
- Aggarwal R. B., Sundaram C., Malani N. et al. Curcumin: the Indian solid gold. *Adv Exp Med Biol*, 595: 1-75. 2007.
- Shi P., He P., Teh T. K. H. et al. Parametric analysis of shape changes of alginate beads. *Powder Technol*, 210: 60-6. 2011.
- Kuo S. M., Chang S. J., Yao C. et al. A perspective view on the preparation of micro and nanoparticles of biomaterials from electrostatic and ultrasonic methods. *Biomed Eng Appl Basis Commun*, 21: 343-353. 2009.

## CONTACT

e.aksoy4747@hotmail.com

# Mechanical and Thermal Properties Of Alginate Films

Melisa Berberoglu<sup>1</sup>, Semira Bener<sup>2</sup>, Sena Ayazoğlu<sup>1</sup>, Ayşe Su Giz<sup>3</sup>, Erdem Alaca<sup>3</sup>, Huceste Catalgil-Giz<sup>1</sup>

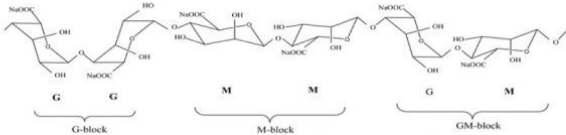
<sup>1</sup>Istanbul Technical University, Faculty of Science, 34469 Maslak, Istanbul, Turkey

<sup>2</sup>Department of Civil Engineering, Istanbul Kültür University, 34191 Bakırköy, Istanbul, Turkey

<sup>3</sup>Department of Mechanical Engineering, Koc University, 34450 Sariyer, Istanbul, Turkey

## ABSTRACT

Alginate films, due to their edible, biodegradable and biocompatible nature have found applications from packaging, especially edible food packaging to biomedical applications such as wound dressing. In this work alginate films with different amounts of glycerol are prepared by the solvent casting method and are crosslinked by calcium chloride. Films with a wide spectrum of tensile properties from hard and brittle to soft and flexible are prepared. Their tensile properties are investigated. Calcium concentration was found to strongly affect the thermal properties and T<sub>g</sub>'s of the films.



Alginate structure: gluronate and mannuronate blocks

## FILM PREPARATION

Alginate films with different amount of glycerol (10-30%) were prepared by the solvent cast method. Oven dried films at 60°C were crosslinked by calcium chloride solution. Calcium concentration was varied from 0.5 to 2% to investigate the effect of crosslinking on mechanical and thermal properties.

## MECHANICAL PROPERTIES

Tensile strength and elongation at break and Young's modulus values of films were determined at room temperature. Films were cut into strips and placed between tensile grips of the instrument. Tensile experiments were performed by a Uniaxial Tensile Stretcher.

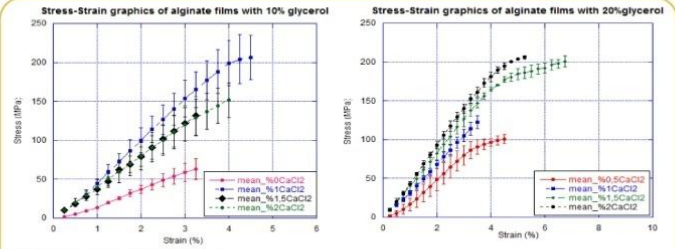
Tensile strength is a measure of the films mechanical resistance due to the cohesion between polymer chains and elongation at break measures its plasticity and softness (1). Young's modulus is a measure of brittleness. Alginate films, prepared in this work, have a wide range of tensile properties, from hard and brittle to soft and flexible.

Pure alginate films are brittle, with low tensile strength, low elongation at break and high Young's modulus. Glycerol is a plasticizer and softens the films, increasing the glycerol content, rapidly lowers the tensile strength and Young's modulus and increases the elongation at break. Tensile strength decreased from 75 MPa (0% Glycerol) to 46 MPa (30% Glycerol) and elongation at break increased from 2% (0% Glycerol) to 4% (30% Glycerol) and Young's modulus decreased from 3400 MPa (0% Glycerol) to 1700 MPa (30% Glycerol). On the other hand, calcium crosslinking forms a network structure on the surface of the films and produces stronger films. Films become harder and more brittle when crosslinked. For example, for 0% Glycerol films, tensile strength decreased from 157 MPa (0.5% Ca) to 87 MPa (2% Ca). For 20% glycerol films tensile strength increased 105 MPa (0.5% Ca) to 199 MPa (2% Ca). When glycerol is added the decrease in ductility by Ca was countered by glycerol and films became ductile.

Ca crosslinking and glycerol plasticizing has a prominent effect in terms of mechanical properties.

## Tensile properties of Alginate films as a function of Ca and glycerol content:

0% Glycerol	0% CaCl <sub>2</sub>	0,5% CaCl <sub>2</sub>	1% CaCl <sub>2</sub>	1,5% CaCl <sub>2</sub>	2% CaCl <sub>2</sub>
Mean Max tensile Stress/MPa	75,1 ± 7,9	157,1 ± 1,7	85,5 ± 1,6	110,4 ± 14,3	87,7 ± 17,3
Mean Max Strain	2,2 ± 0,2	5,3 ± 0,6	3,2 ± 0,9	4,1 ± 0,4	3,2 ± 0,7
Elongation at break					
Mean Young's Modulus/MPa	3450 ± 200	3636 ± 210	2786 ± 850	2763 ± 800	2820 ± 220
10% Glycerol	0% CaCl <sub>2</sub>	1% CaCl <sub>2</sub>	1,5% CaCl <sub>2</sub>	2% CaCl <sub>2</sub>	
Mean Max Tensile Stress/MPa	68,7 ± 3,3	182,8 ± 4,9	151,1 ± 37,2	161,5 ± 11,9	
Mean Max Strain	4,6 ± 1,2	4,6 ± 0,2	3,7 ± 0,4	4,5 ± 0,7	
Elongation at break					
Mean Young's Modulus/MPa	1840 ± 164	4461 ± 950	4097 ± 921	3886 ± 576	
20% Glycerol	0,5% CaCl <sub>2</sub>	1% CaCl <sub>2</sub>	1,5% CaCl <sub>2</sub>	2% CaCl <sub>2</sub>	
Mean Max Tensile Stress/MPa	105,4 ± 12,1	136,2 ± 11,2	173,1 ± 35,3	199,5 ± 30,2	
Mean Max Strain	4,5 ± 0,9	3,9 ± 0,2	5,2 ± 2,4	5,2 ± 0,5	
Elongation at break					
Mean Young's Modulus/MPa	3031 ± 380	3478 ± 260	4235 ± 420	4350 ± 660	
30% Glycerol	0% CaCl <sub>2</sub>	0,5% CaCl <sub>2</sub>	1% CaCl <sub>2</sub>	1,5% CaCl <sub>2</sub>	2% CaCl <sub>2</sub>
Mean Max Tensile Stress/MPa	46,7 ± 20,6	151,7 ± 33,0	131,6 ± 27,8	144,9 ± 25,9	64,7 ± 11,1
Mean Max Strain	4,2 ± 1,2	5,2 ± 1,4	4,7 ± 0,03	5,1 ± 0,9	3,4 ± 0,6
Elongation at break					
Mean Young's Modulus/MPa	1783 ± 530	3416 ± 360	2957 ± 580	3388 ± 240	2973 ± 350



## THERMAL ANALYSIS

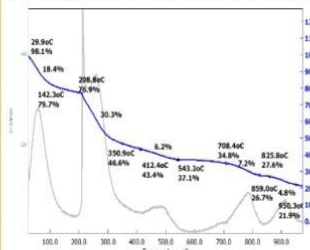
Thermogravimetric analysis was used to investigate the thermal stability of films. Figures show the thermo-gravimetric (TG) and derivative thermo-gravimetric (DTG) curves of films in air atmosphere. The first peaks in the DTG curves, before 200°C, correspond to moisture loss.

Because the polysaccharides have a strong affinity for water, and alginate contains two hydroxyl segments and one carboxylate segment, the water molecules can be bound to alginate by the hydrophilic -COONa and -OH groups. Because -COONa groups of alginate are bound by Ca<sup>++</sup> ions, crosslinked film adsorbs of moisture than uncrosslinked films, and for that reason, a lower amount of weight loss due to the loss of moisture was determined for crosslinked film than that for uncrosslinked alginate film. In the case of 20% glycerol, 0% Ca containing films at the end of the moisture loss phase 76% of film was left. On the other hand for 20% glycerol 2% Ca films, 77.5% reached the alginate degradation step.

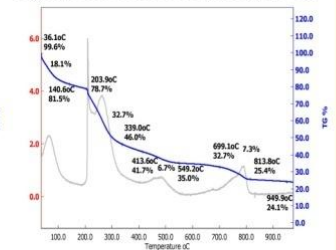
Alginate degradation occurs around 200-230°C (2). In our work, uncrosslinked alginate film gave a sharp peak at 202.6 °C due to degradation of alginate and material left is 41% as the temperature is increased, material degrades slowly and after 700 °C there is another rapid degradation phase so that only 2% is left. In the case of 2% Ca crosslinked film, degradation peak is broader and a shoulder appears indicating that the crosslink structure is preserving the alginate. Also the final degradation phase is absent and 20% of the material is still left at around 900°C.

The effect of Ca crosslinking can be seen more clearly on the last TG plot. Crosslinked films degrade slowly but pure alginate-glycerol films degrade rapidly (the lower two curves).

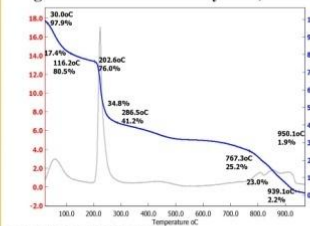
Alginate film with 0% Glycerol, 0.5% Ca



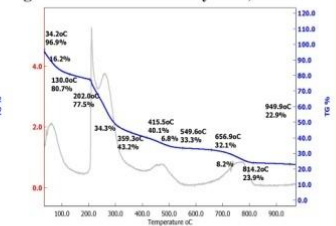
Alginate film with 0% Glycerol, 2% Ca



Alginate film with 20% Glycerol, 0%Ca



Alginate film with 20% Glycerol, 2% Ca



## REFERENCES

- 1-S. Bekin, S. Sarmad, K. Gurkan, G. Yenici, Gonul Keceli, Gulden Gurdag, Dielectric, Thermal, and Swelling Properties of Calcium Ion-Crosslinked Sodium Alginate Film, Polymer Engineering and Science 1372-1382( 2014)
- 2-Gao, C., Pollet, E., & Averous, L. (2017). Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing. Food Hydrocolloids, 63, 414–420

## ACKNOWLEDGEMENT

Melisa Berberoglu thanks the ITÜ Research fund, for her Master Project. Semira Bener thanks Prof. Dr. Nihal SARIER and İKÜ for providing her full use of their laboratory facilities.

CONTACT melisaberberoglu@gmail.com