



MİKROKRİSTALİN SELÜLOZ VE ELMA KABUĞU KATKILI POLİLAKTİK ASİT ESASLI FİLMLEİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

^{1*}Pınar TERZİOĞLU , ²Kemal Can TOHUMCU 

^{1,2} Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü,
Bursa, TÜRKİYE

¹pinar.terzioglu@btu.edu.tr, ²kemaltohumcu@outlook.com

Önemli katkılar (Highlights)

- Gıda endüstrisi atığı olan elma kabuğu polimer katkısı olarak değerlendirildi.
- Elma kabuğu ve/veya mikrokristalin selüloz katkıli filmler geliştirildi.
- PLA esaslı biyokompozitler çevre dostu paketleme uygulamaları için adaylardır.



Grafiksel Özet (Graphical Abstract)



PLA esaslı biyokompozit film üretimi şeması
(PLA-based biocomposite film production scheme)



MİKROKRİSTALİN SELÜLOZ VE ELMA KABUĞU KATKILI POLİLAKTİK ASİT ESASLI FİLMERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

^{1*}Pınar TERZİOĞLU , ²Kemal Can TOHUMCU 

^{1,2} Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü,
Bursa, TÜRKİYE

¹pinar.terzioglu@btu.edu.tr, ²kemaltohumcu@outlook.com

(Geliş/Received: 23.09.2022; Kabul/Accepted in Revised Form: 14.12.2022)

ÖZ: PLA esaslı biyokompozit filmlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Bu çalışmada çözelti döküm yöntemi ile elma kabuğu (%0,5 w/w) ve/veya mikrokristalin selüloz (%0,5 w/w) katkı polilaktik asit esaslı filmler üretilmiştir. Katkıların tek tek ve birlikte kullanımının filmlerin, yapısal, mekanik, termal ve optik özelliklerine etkisi sırasıyla FT-IR spektrofotometresi, mekanik test cihazı, termogravimetrik analizör (TGA) ve UV spektrofotometresi kullanılarak karakterize edilmiştir. Katkı maddelerinin polimer matriste iyi dağılım göstermiştir. Katkı maddelerinin eklenmesi, saf PLA filmlerin çekme dayanımı ve esnekliğini artırırken, şeffaflığını biraz azaltmıştır. En yüksek çekme dayanımına ($41,36 \pm 0,7$ MPa) sahip olan filmin elma kabuğu katkı PLA filmi olduğu belirlenmiştir. Tüm filmler iyi termal kararlılığa sahiptir. Elma kabuğu ve/veya mikrokristalin selüloz katkı filmler ile saf PLA esaslı film karşılaştırıldığında filmlerin termal bozunma davranışlarının değişmediği belirlenmiştir. PLA biyokompozit filmlerinin başarılı üretimi, çevre dostu ambalaj malzemeleri olarak kullanılma potansiyeline sahip olduklarını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Polilaktik Asit, Mikrokristalin Selüloz, PolimerKompozit, Tarımsal Atık

Investigation of Properties of Microcrystalline Cellulose and Apple Peel Incorporated Polylactic Acid Based Films

ABSTRACT: Studies on the development of PLA-based biocomposite films have gained momentum in recent years. In this study, apple peel (%0,5 w/w) and/or microcrystalline cellulose (%0,5 w/w) loaded polylactic acid based films were produced via solvent casting method. The effects of using the additives individually and together on the structural, mechanical and optical properties of the films were characterized by using FT-IR spectrophotometer, mechanical tester, thermogravimetric analyzer (TGA) and UV-3600 spectrophotometer, respectively. Additives showed good dispersion in the polymer matrix. The addition of additives increased the tensile strength and the flexibility of the neat PLA films, while slightly decreased the transparency. It was determined that the film with the highest tensile strength (41.36 ± 0.7 MPa) was the apple peel loaded PLA film. All the films had good thermal stability. When the apple peel and/or microcrystalline cellulose loaded films were compared with the pure PLA film, it was determined that there was no change on thermal degradation behavior of the films. The successful production of PLA biocomposite films indicated that they have potential to be used as environmental-friendly packaging materials.

Keywords: Agricultural Waste, Microcrystalline Cellulose, Polylactic Acid, Polymer Composite

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Polilaktik asit (PLA), yenilenebilir kaynaklardan (örneğin mısır, nişasta, şeker kamışı vb.) elde edilebilen, petrol türevi polimerlerin yerini alma ve sürdürülebilirliği ile ilgili sorunları çözme potansiyeline sahip biyoesaslı termoplastik bir polimerdir [1]. Çevre dostu bir polimer olan PLA, biyoyuymululuk, biyolojik parçalanabilirlik ve UV kararlılığı gibi önemli özelliklere sahiptir [2-3]. Tüm biyoesaslı polimerler arasında PLA, geleneksel sentetik polimerlere kıyasla kolay işlenebilirliği ve karşılaştırılabilir mekanik ve termal özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir [1]. PLA çatal, bıçak, bardak, kapak, pipet, çanta ve film ambalajları gibi birçok tek kullanımlık ürünlerin üretiminin yanısıra esnek ve sert gıda paketlenme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [4]. Fakat PLA'nın fiziksel yaşlanmasının hızlı oluşu [5], kırılgen yapısı, düşük bariyer özellikleri ve yük altında eğilme sıcaklığı (~55 °C) emtia ürünlerinin imalatındaki uygulamasını sınırlandırmaktadır [1]. PLA'nın özellikleri kristallik oranının ayarlanması, ilave fonksiyonel monomerin kopolimerizasyonu, diğer polimerlerle harmanlama ve mikro/nano-dolgu malzemeleri ile güçlendirilmesi gibi farklı modifikasyon stratejileri ile iyileştirilebilir [3].

PLA'nın özelliklerini iyileştirmekle birlikte maliyet performans dengesini optimize edebileceği için dolgu malzemesi olarak doğal liflerin kullanımı son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Doğal lifler düşük maliyetleri, düşük yoğunlukları, yenilenebilirlikleri, kolay bulunabilirlikleri ve biyolojik olarak parçalanabilmeleri nedeniyle inorganik malzemeler veya diğer sentetik lif takviyeleri yerine ikame olarak kullanılmak için büyük bir potansiyele sahiptir [3]. Doğal lif olarak selüloz ve türevleri [6], kenevir [7], şeker kamışı [5], sisal [8], muz [8], ananas [9] ve hindistan cevizi [10] lifi gibi malzemeler PLA esaslı kompozitlerin üretiminde değerlendirilmiştir.

Mikrokristalin selüloz (MCC), beyaz, kokusuz, tatsız, kristal toz halde olan saflaştırılmış kısmen depolimerize edilmiş selülozdur [11]. MCC kolay bulunabilirlik, nispeten düşük maliyet, düşük yoğunluk ve yüksek mekanik dayanım özelliklerinden dolayı organik esaslı dolgu malzemeleri arasında giderek daha fazla ilgi görmektedir [12]. MCC biyoyumlu olduğu, toksik ve alerjik olmadığı için gıda ürünlerinde kullanılmak üzere onaylanmıştır [13]. MCC katkı PLA esaslı filmlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar literatürde mevcuttur [6, 14]. Fakat, katkı oranına bağlı olarak PLA esaslı filmlerin mekanik özelliklerinin iyileşmediği belirtilmiştir [6]. MCC'nin nihai malzemenin özelliklerini iyileştirme potansiyelinin, matris/selüloz sistemi ve proses koşulları gibi faktörlerle ilişkilendirilebileceği vurgulanmıştır [6].

Benzer şekilde, tarımsal ve gıda endüstrisi atıkları da polimerler için sentetik dolgu maddelerinin potansiyel ikamesi olarak araştırılmaktadır [15]. Elma (*Malus pumila* Mill.), dünyada en yaygın olarak yetiştirilen meyvelerden biridir [16]. Elma püresi, elma suyu veya konserve elma üretiminde yan ürün olarak büyük miktarlarda elma kabuğu açığa çıkmaktadır [16-17]. Fakat genellikle elma kabukları etkili bir şekilde değerlendirilememektedir. Literatürde elma kabuğu katkı karboksimetil selüloz [16] ve kitosan/jelatin [18] esaslı biyokompozit filmlerin geliştirildiği çalışmalar vardır.

Bu çalışmanın amacı, PLA'nın performansını iyileştirmek için sürdürülebilir ve biyobozunur katkıların kullanımı ile PLA esaslı biyokompozitlerin üretilmesi için öncülük etmektir. Bu çalışmada, PLA matris, mikrokristalin selüloz ve elma kabuğu katkı maddesi olarak kullanılarak filmler hazırlanmıştır. PLA esaslı dört farklı film çözelti döküm yöntemi kullanılarak geliştirilmiştir. Bu katkıların tek tek ve bir arada kullanımının filmlerin mekanik, optik, termal ve yapısal özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

2. MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Mikrokristalin selüloz (MCC, beyaz toz, yoğunluk 0,27-0,34 g/mL, <100 µm), Tito firmasından (Türkiye) satın alınmıştır. PLA (ortalama moleküler ağırlık 80 g/mol, kalınlık 1.77 mm) ABG Filament firmasından (Türkiye) satın alınmıştır. Kloroform Isolab firmasından (Almanya) satın alınmıştır. Elma marketten satın alınarak kabukları soyulduktan sonra etüvde 65°C'de 72 saat boyunca kurutulmuştur.

Kurutulan elma kabukları elektrikli öğütücü ile öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz haldeki elma kabukları elenerek (<100 µm) deneylerde kullanılmıştır.

2.2. Filmlerin Hazırlanması (Preparation of Films)

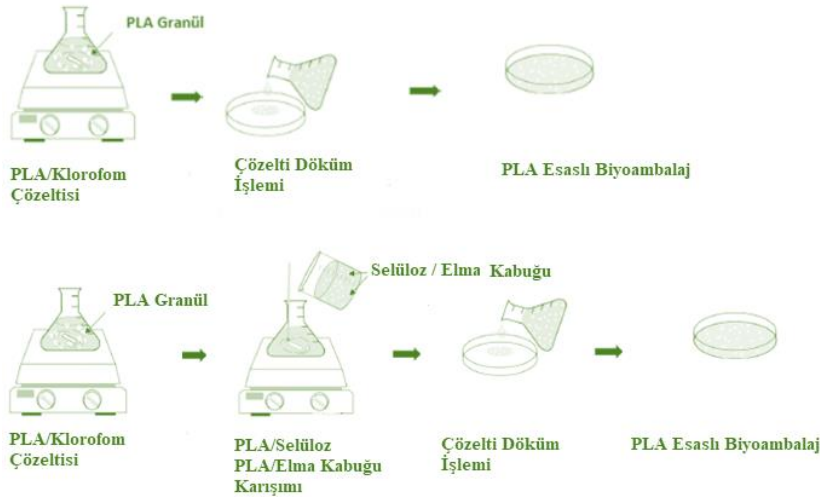
Bu çalışmada dört farklı biyokompozit film hazırlanmıştır. Filmlerin kompozisyonu Çizelge 1’de gösterilmektedir. Kontrol filmi çözeltisi, PLA (2 g)’nın kloroform (20 ml) içerisinde ısıtmalı manyetik karıştırıcıda 150 rpm karıştırma hızı ile 50°C’de 2 saat karıştırılması ile hazırlanmıştır. Çözelti cam petri camına (çapı 11 cm) dökülerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Sonrasında ağzı kilitli poşetlerde saklanmıştır.

Katkılı filmlerin hazırlanması için PLA kloroform içerisinde 1 saat karıştırıldıktan sonra ayrı ayrı PLA’nın ağırlığına %0,5 oranında selüloz, elma kabuğu ve iki katkı bir arada eklenerek üretim gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Bu filmler sırasıyla PLA/MCC, PLA/EK ve PLA/MCC/EK şeklinde isimlendirilmiştir.

Çizelge 1. Filmlerin kompozisyonları

Table 1. Composition of the films

Film	PLA Miktarı (gram)	Selüloz Miktarı (% w/w PLA)	Elma Kabuğu Miktarı (% w/w PLA)	Kloroform Miktarı (ml)
PLA (kontrol)	2	-	-	20
PLA/MCC	2	0,5	-	20
PLA/EK	2	-	0,5	20
PLA/MCC/EK	2	0,5	0,5	20



Şekil 1. Filmlerin hazırlanışının şematik gösterimi a) PLA kontrol filminin b) PLA/MCC/EK filminin hazırlanışı

Figure 1. Schematic representation of the preparation of the films a) PLA control film b) Preparation of the PLA/MCC/EK film

2.3. Filmlerin Karakterizasyonu (Characterization of the Films)

2.3.1. FTIR analizi (FTIR analysis)

Kompozit filmlerin kimyasal yapıları ve etkileşimleri FT-IR spektroskopisi (Thermo Nicolet iS50 FT-IR, ABD) ile incelenmiştir. Filmlerin spektral bilgileri, % geçirgenlik modu kullanılarak 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 500- 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir [19].

2.3.2. Film kalınlığı (Film thickness)

Film kalınlığı, her numune için beş rastgele konum seçilerek bir dijital kumpas (ABS ASIMETO, Türkiye) ile ölçülmüştür. Sonuçlar, ölçüm değerlerinin aritmetik ortalaması olarak verilmiştir.

2.3.3. Mekanik özellikler (Mechanical properties)

Kompozit filmlerin çekme dayanımı (TS), kopma uzaması (ϵ) ve Elastisite (Young) modülü (E), ASTM D882 standart test metoduna göre 1 KN yük ve 25 mm/dk çekme hızında AGS-X Serisi Universal test cihazı (Shimadzu, Japonya) kullanılarak incelenmiştir. Her numunenin üç ayrı ölçümünden mekanik özellikleri belirlenmiştir. Sonuçlar, ortalama veriler \pm standart sapma olarak verilmiştir.

2.3.4. Film transparanlığı (Transparency of the films)

Film transparanlığının belirlenmesi için her numunenin yüzde transparanlık değeri 200-800 nm dalga boyu aralığında Shimadzu UV-3600 spektrofotometresi (Shimadzu, Japonya) kullanılarak kaydedilmiştir. Filmlerin transparanlığı Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır [19].

$$\text{Transparanlık} = \frac{\log(\%T_{600})}{x} \quad (1)$$

$\%T_{600}$ = geçirgenlik yüzdesi ve x = film kalınlığı (mm).

2.3.5. Filmlerin termogravimetrik analizi (TGA) (Thermogravimetric analysis of films)

Filmlerin termal bozunması termogravimetrik diferansiyel termal analiz (TG/DTA) tekniği ile TA/SDT650 (TA Instruments, Inc., New Castle, ABD) cihazı kullanılarak belirlendi. Analizler filmlerin sırasıyla nitrojen atmosferi ve oksijen atmosferi altında 25 °C'den 600 °C'ye ve 600 °C'den 900 °C'ye çıkılması ile gerçekleştirilmiştir [20]. Isıtma hızı 20 °C/dk olarak çalışılmıştır.

3. BULGULAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS and DISCUSSIONS)

3.1. Filmlerin Mekanik Özellikleri (Mechanical Properties of Films)

Farklı katkıların PLA esaslı filmlerin çekme dayanımı, kopma uzaması ve Young modülü üzerindeki etkisi Çizelge 2'de sunulmaktadır. Çekme dayanımı, bir filmin dayanabileceği maksimum kuvveti temsil ederken kopma uzaması, bir filmin esneme yeteneğinin ölçümüdür. Filmlerin mikro yapısı ve moleküller arası kuvvetler mekanik özelliklerinde önemli bir rol oynamaktadır [21]. PLA filminin çekme dayanımı ve Young modülü sırasıyla 15,12 MPa ve 478,07 MPa iken kopma uzaması % 26,98 olarak bulunmuştur. PLA esaslı filmlere eklenen tüm katkılar filmlerin çekme dayanımını (~31-41 MPa) arttırmıştır. Çekme dayanımı sonuçları incelendiğinde elma kabuğu katkılı PLA esaslı filmin en yüksek mukavemet değerini sağladığı görülmektedir. PLA/MCC/EK filminin de saf PLA filmine göre daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Katkılarının mekanik özellik üzerindeki olumlu etkisinin katkıların PLA matrisi içerisinde iyi dağılım göstermesi ile ilişkilendirilebilir [22-23]. Yaptığımız çalışmada katkı miktarının az olması nedeniyle katkıların matriste iyi bir dağılım gösterdiği ve bir araya gelme eğilimi göstermediği düşünülmektedir. [6] çalışmasında çözelti döküm yöntemi ile MCC dolgu malzemesi olarak %3-7 oranlarında PLA matrisine eklenmiştir. MCC eklenen PLA esaslı filmlerin elastik modülünün %18-28 azaldığı belirlendi. Bu durum fazlar arasındaki zayıf etkileşim nedeniyle PLA matrisindeki MCC agregalarının neden olduğu zayıf dağılım ile ilişkilendirilmiştir.

Kopma uzaması sonuçlarına bakıldığında, katkılı filmlerin tümünde PLA filmine göre düşüş gösterirken Young Modülü değerlerinde saf PLA filmine göre artış gözlemlenmiştir. En fazla artışı PLA/EK filminde gerçekleşmiştir. Young modülündeki artış hidrojen bağlarındaki artış ve katkı maddesinin sertleştirme etkisinden kaynaklanmaktadır [24]. Kopma uzamasında meydana gelen düşüş

ise çekme testi sırasında PLA'nın segmental zincir hareketini katkılarının kısıtlaması ile açıklanabilir [24]. Benzer sonuçlar literatürde de mevcuttur [23, 25]. [25] çalışmasında selüloz nanolifi katkılı PLA esaslı filmlerin çekme dayanımının saf PLA filminden daha yüksek olduğu fakat kopma uzamasının düştüğü belirlenmiştir. Bir diğer çalışmada ise selüloz nanokristal katkısı ile PLA esaslı filmin Young modülünün arttığı ortaya konulmuştur [26].

Çizelge 2. Filmlerin mekanik özellikleri

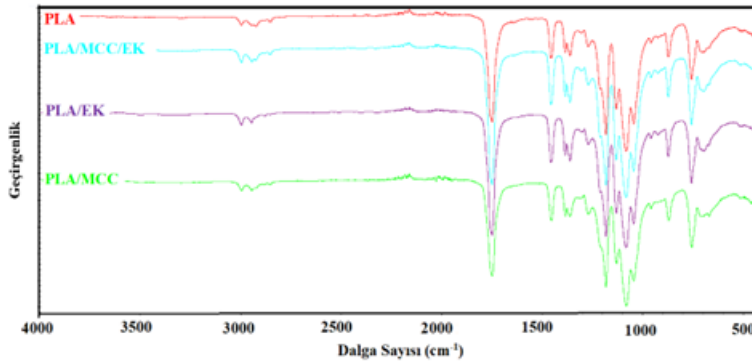
Table 2. Mechanical properties of films

Numune	Kalınlık (mm)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü (MPa)
PLA	0,15	15,12 ± 4,1	26,98 ± 6,2	478,07 ± 136,5
PLA/EK	0,15	41,36 ± 0,7	23,38 ± 1,0	1313,27 ± 42,5
PLA/MCC	0,15	34,29 ± 4,1	20,55 ± 2,4	1108,73 ± 126,0
PLA/MCC/EK	0,15	31,54 ± 2,6	17,63 ± 1,3	1004,91 ± 92,9

3.2. Filmlerin FT-IR analizi (FT-IR analysis of films)

Filmlerin FTIR spektrumu Şekil 2'de verilmektedir. Ayrıca, karakteristik piklere ait fonksiyonel gruplar Çizelge 3'de sunulmaktadır. Filmlerin spektrumları karşılaştırıldığında saf PLA filmde belirlenen 753, 867, 964, 1081, 1273, 1450, 1750, 2933, 2945, 3005 cm^{-1} 'deki pik pozisyonlarında katkı ilavesi sonrasında küçük kaymalar meydana geldiği belirlenmiştir. PLA ait spektrum incelendiğinde 753 cm^{-1} 'deki pik kristal fazı ve 867 cm^{-1} 'deki pik amorf fazı göstermektedir [27]. 1273 ve 1265 cm^{-1} aralığında bulunan pikler C-O eter gerilmesinden kaynaklanırken, 964 ve 956 cm^{-1} aralığında bulunan pikler alken C-H bükülmesinden kaynaklanmaktadır [27]. 1080 cm^{-1} 'de bulunan pik kompleks C-O-C grubunun asimetric gerilmesi ile ilişkilidir [27]. 1451 cm^{-1} 'deki pik $-\text{CH}_3$ grubuna aittir. Tüm numuneler, karbonil grubunun ($-\text{C}=\text{O}$) laktit tarafından asimetric gerilmesini gösteren 1750 cm^{-1} 'deki tipik pike sahiptir [28]. 2945 cm^{-1} 'deki pik, PLA ana zincirindeki $-\text{CH}_2-$ gruplarına aittir [29]. 3002 cm^{-1} 'deki pik L-laktik asidin terminal $-\text{OH}$ 'sini gösterir [29].

MCC, geniş spesifik yüzey alanına sahip küçük parçacıklardan oluştuğu için hidroksil grupları arasında moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumuna yol açmaktadır. Elma kabuğunda bulunan polifenollerin $-\text{OH}$ grupları arasındaki hidrojen bağları da matris ile etkileşime katkıda bulunmaktadır [21]. Özellikle PLA/EK ve PLA/MCC/EK filmlerinde 921 cm^{-1} 'deki pikin yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir. Pik pozisyonları ve yoğunluklarındaki değişimler dolgu malzemelerinin, polimer esaslı kompozitlerde artan hidrojen bağına yol açtığını ve böylece PLA esaslı kompozit filmlerin mekanik mukavemetini geliştirmek için faydalı olabileceğini göstermektedir [30].



Şekil 2. Filmlerin FT-IR spektrumu

Figure 2. FT-IR spectrum of films

Çizelge 3. Filmlerin karakteristik pikleri ve fonksiyonel grupları*Table 3. Characteristic peaks and functional groups of films*

PLA	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			Karşılaştırma	Fonksiyonel Gruplar
	PLA/EK	PLA/MCC	PLA/MCC/EK		
756	753	753	756	PLA/EK ve PLA/MCC'de sağ tarafa kayma oldu.	PLA kristal fazı [27]
871	874	868	871	PLA/EK'de sol tarafa ve PLA/MCC'de sağ tarafa kayma oldu.	PLA amorf fazı [27]
921	921	924	921	PLA/MCC'de sol tarafa kayma oldu.	-CH ₃ helisel iskelet titreşimleri [31]
956	956	956	956	-	Alken C-H bükülmesi [27]
1083	1080	1083	1080	PLA/EK ve PLA/MCC/EK'de sağ tarafa kayma oldu.	C-O-C grubu asimetric gerilmesi [27]
1133	1130	1127	1130	PLA/EK, PLA/MCC ve PLA/MCC/EK'de sağ tarafa kayma oldu.	PLA yapısındaki ester grupları [32]
1181	1080	1080	1081		-CH-O grubundaki -C-O- bağ gerilmesi [28]
1271	1268	1265	1268	PLA/EK, PLA/MCC ve PLA/MCC/EK'de sağ tarafa kayma oldu.	C-O eter gerilmesi [27]
1306	1306	1306	1304		-CH bükülmesi [27]
1359	1359	1356	1359	PLA/MCC'de sağ tarafa kayma oldu.	-CH ₃ gruplarının simetric deformasyonu [27]
1386	1383	1383	1383		-CH deformasyonu [31]
1451	1454	1454	1454	PLA/EK, PLA/MCC ve PLA/MCC/EK'de sol tarafa kayma oldu	-CH ₃ gruplarının asimetric deformasyonu [27-28]
1748	1748	1748	1745	PLA/MCC/EK'de sağ tarafa kayma oldu	Karbonil grubunun (-C=O) laktik asit tarafından asimetric gerilmesi [28]
2946	2943	2946	2946	PLA/EK'de sağ tarafa kayma oldu	PLA'nın ana zincirindeki -CH- grupları [29]
3002	2996	2996	2996	PLA/EK, PLA/MCC ve PLA/MCC/EK'de sağ tarafa kayma oldu.	Yan zincirlerdeki -CH ₃ gruplarının C-H asimetric ve simetric titreşimi [29]

3.3. Filmlerin Fiziksel Görünümü ve Optik Özellikleri (Physical Appearance and Optical Properties of Films)

Renk ve transparanlık gibi optik özellikler, filmin dış görünümünü etkileyen önemli özelliklerdir. Gıda ambalajı uygulamalarında malzemelerin transparanlığı çok önemlidir çünkü tüketicilerin bir ürünü satın almadan önce incelemesini sağlar ve çekici bir görünüme sahip ürünler satıcılar tarafından daha iyi sunulabilir [33]. Filmlerin görsel görünümü Şekil 3'te verilmektedir. Genel olarak, filmlerin transparanlığı iyi görünmektedir. Saf PLA esaslı filme göre filmlerin transparanlık değerlerinde katkıların ilave edilmesi ile birlikte az bir miktar azalış belirlense de görsel incelemede şeffaflıklarını koruduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, PLA kompozit filmlerin gıda ambalajlama uygulamaları için uygun olduğunu göstermektedir.

Diğer bir açıdan bazı gıda veya UV'ye duyarlı ürünler için ambalaj malzemelerinin, malzeme bozulmasına ve kimyasal reaksiyonlara neden olabilecek UV radyasyonundan korunması beklenmektedir [23]. Filmlerin UV ışık bariyer özelliği, ışığın gıda bozulması üzerindeki etkilerini azaltan koruyucu bir ajan olarak gıda ve içecek uygulamaları için ambalajın etkinliği hakkında fikir vermektedir. PLA esaslı

filmlerin UV bariyer özellikleri, UVA (360 nm), UVB (300 nm) ve UVC (240 nm) bölgelerinde numunelerin ışık geçirgenliği ile değerlendirilmiştir (Çizelge 4). Filmlerin UVC bölgesinde geçirdiği ışığın yüzdesi (%7,10-9,90) düşüktür. Saf PLA esaslı film tüm numunelere göre tüm dalga boyu aralığında en yüksek geçirgenlik yüzdesine sahiptir. Bu da filmin yüksek şeffaflığını göstermektedir. PLA matrisine elma kabuğu ve mikrokristalin selüloz ilavesi sonucunda filmin transparanlık değerlerinde az miktarda düşüş meydana gelmiştir. Bu azalma, polimer içerisinde katkı maddesinin ışık penetrasyonu ve UV koruması için bariyer şeklinde davranmasına atfedilebilir [26].



PLA PLA/EK PLA/MCC PLA/MCC/EK

Şekil 3. Filmlerin görsel görünümüleri

Figure 3. Visual appearance of the films

Çizelge 4. Filmlerin UV ışık geçirgenliği yüzdesi (T%) ve transparanlık değerleri

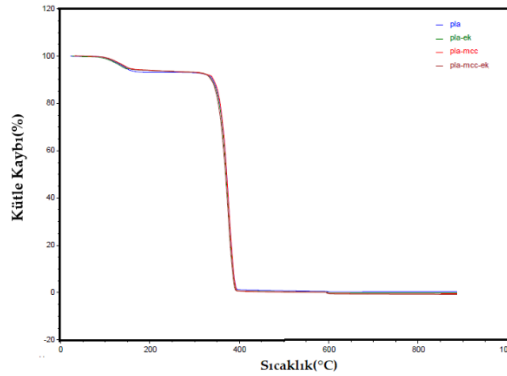
Table 4. Percentage of UV light transmittance (T%) and transparency values of films

Numune	UVC (240 nm) (T%)	UVB (300 nm) (T%)	UVA (360 nm) (T%)	Transparanlık
PLA Kontrol	9,90	90,09	96,56	13,34
PLA/EK	8,35	88,56	95,68	13,33
PLA/MCC	7,10	87,00	94,88	13,31
PLA/MCC/EK	7,47	84,54	93,32	13,31

3.4. Filmlerin Termal Kararlılığı (Thermal Stability of Films)

PLA esaslı filmlerin termal kararlılığı, TG-DTA analizi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen termogram Şekil 4'de verilirken %10 (Td₁₀), % 50 (Td₅₀) ve % 90 (Td₉₀) kalan ağırlıkta bozunma sıcaklığı değerleri Çizelge 5'te sunulmuştur. Sonuçlara bakıldığında tüm filmlerin azot atmosferinde iki aşamalı bozunma gösterdikleri tespit edilmiştir. Filmlerin Td₁₀ ve Td₅₀ sıcaklıklarının birbirlerine yakın değerler olduğu belirlenmiştir. Td₉₀ değerleri incelendiğindeyse saf PLA filmine mikrokristalin selüloz ilavesi ile bu değer az da olsa arttığı, elma kabuğu ve elma kabuğu ile mikrokristalin selüloz birlikte katıldığında ise bu değer görece azaldığı belirlenmiştir. PLA esaslı filmlerde öncelikle 100°C-230°C arasında hızlı bir kütle kaybı (yaklaşık % 7) gerçekleşmiştir. İkinci bozunma aşaması ise 330°C-395°C aralığında gerçekleşmiştir. İlk aşamada moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağları, yavaş yavaş su kaybıyla birlikte parçalanmaktadır. İkinci ağırlık kaybı ise tüm filmlerin depolimerizasyon ve pirolitik ayrışma ile termal bozulmalarından kaynaklanmaktadır. Tüm bu değerlendirmeler ışığında saf PLA'ya

elma kabuğu ve mikrokristalin selülozun tek tek ya da birlikte dâhil edilmesinin filmlerin termal bozunma davranışlarını değiştirmedeği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. Filmlerin TGA termogramları

Figure 4. TGA thermograms of films

Çizelge 5. Filmlerin %10 (T_{d10}), % 50 (T_{d50}) ve % 90 (T_{d90}) kalan ağırlıkta bozunma sıcaklıkları

Table 5. Decomposition temperatures of biocomposite films at 10 % (T_{d10}), 50 % (T_{d50}) and 90 % (T_{d90}) residual weight

Numune	T_{d10} (°C)	T_{d50} (°C)	T_{d90} (°C)
PLA Kontrol	386,7	371,6	340,5
PLA/ EK	385,1	370,5	338,0
PLA/MCC	386,6	371,8	342,6
PLA/MCC/ EK	383,9	368,7	336,6

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Biyokompozit filmler PLA matrisine mikrokristalin selüloz ve elma kabuğu eklenerek çözelti döküm yöntemi ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Filmlerin mekanik, optik ve yapısal özelliklerinin katkı maddelerinin ilavesi ile değiştiği gözlemlenmiştir. Filmlerin çekme dayanımı ve esneklik değerleri katkıların ilavesiyle artarak pozitif bir davranış göstermiştir. Katkılı filmlerin termal bozunma davranışının saf PLA filmininkine benzer olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, PLA gibi biyopolimerler esaslı malzemelerde elma kabuğu tozu ve mikrokristalin selülozun düşük maliyetli dolgu maddesi olarak değerlendirilebileceğini desteklemektedir. Değerlendirilen özellikler göz önüne alındığında, biyokatki içeren filmlerin, sentetik muadillerine kısmi bir alternatif olarak ambalaj endüstrisinde potansiyel uygulamalar bulabileceği düşünülmektedir.

Etik Standartlar Bildirimi (Declaration of Ethical Standards)

Çalışma etik standartlara uygun olarak yürütülmüştür.

Yazar Katkı Beyannamesi (Credit Authorship Contribution Statement)

Pınar TERZİOĞLU: Kavramsallaştırma, Veri iyileştirme, Biçimsel analiz, Araştırma, Doğrulama, Yazma - orijinal taslak, Yazma - gözden geçirme ve düzenleme.

Kemal Can TOHUMCU: Veri toplama, Araştırma, Analizler

Çıkar Çatışması Beyannamesi (Declaration of Competing Interest)

Tüm yazarlar herhangi bir çıkar çatışması beyan etmemektedir.

Veri Kullanılabilirliği (Data Availability)

Veriler istek üzerine sunulacaktır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] P. Dhar, D. Tarafder, A. Kumar, and V. Katiyar, "Thermally recyclable polylactic acid/cellulose nanocrystal films through reactive extrusion process," *Polymer*, vol. 87, pp. 268-282, 2016.
- [2] C. G. Li, W. G. Peng, Y. X. Li, P. F. Xu, W. Tian, and R. Zhang, "Thermal and mechanical properties of bagasse microcrystalline cellulose reinforced PLA composites," *Advanced Materials Research*, vol. 284, pp. 1786-1789.
- [3] R. D. Kale, V. G. Gorade, N. Madye, B. Chaudhary, P. S. Bangde, and P. P. Dandekar, "Preparation and characterization of biocomposite packaging film from poly(lactic acid) and acylated microcrystalline cellulose using rice bran oil," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 118, no. Part A, pp. 1090-1102, 2018.
- [4] M. P. Arrieta, J. López, S. Ferrándiz, and M. A. Peltzer, "Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications," *Polymer Testing*, vol. 32, no. 4, pp. 760-768, 2013.
- [5] A. Bartos, K. Nagy, J. Anggono, A. H. Purwaningsih, J. Móczó, and B. Pukánszky, "Biobased PLA/sugarcane bagasse fiber composites: Effect of fiber characteristics and interfacial adhesion on properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 143, pp. 106273, 2021.
- [6] F.A.D. Santos, G.C.V. Iulianelli, and M. I.B. Tavares, "Effect of microcrystalline and nanocrystals cellulose fillers in materials based on PLA matrix," *Polymer Testing*, vol. 61, pp. 280-288, 2017.
- [7] M.T. Zafar, S.N. Maiti, and A.K. Ghosh, "Effect of surface treatments of jute fibers on the microstructural and mechanical responses of poly(lactic acid)/jute fiber biocomposites," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 73373-73382, 2016.
- [8] B. Asaithambi, G. Ganesan, and S. Ananda Kumar, "Bio-composites: Development and mechanical characterization of banana/sisal fibre reinforced poly lactic acid (PLA) hybrid composites," *Fibers and Polymers*, vol. 15, pp. 847-854, 2014.
- [9] U. K. Komal, M. K. Lila, and I. Singh, "Processing of PLA/pineapple fiber based next generation composites," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 36, no. 14, pp. 1677-1692, 2021.
- [10] J. Y. Jang, T. K. Jeong, H. J. Oh, J. R. Youn, and Y. S. Song, "Thermal stability and flammability of coconut fiber reinforced poly(lactic acid) composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, no. 5, pp. 2434-2438, 2012.
- [11] H.P.S. Abdul-Khalil, T.K. Lai, Y.Y. Tye, M. T. Paridah, M. R. Nurul Fazita, A. A. Azniwati, R. Dungani, and S. Rizal, "Preparation and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Sacred Bali Bamboo as Reinforcing Filler in Seaweed-based Composite Film," *Fibers and Polymers*, vol. 19, pp. 423-434, 2018.
- [12] X. Huang, F. Xie, and X. Xiong, "Surface-modified microcrystalline cellulose for reinforcement of chitosan film," *Carbohydrate Polymers*, vol. 201, pp. 367-373, 2018.
- [13] M. A. Hamdan, N.A. Ramli, N. A. Othman, K.N.M. Amin, and F. Adam, "Characterization and property investigation of microcrystalline cellulose (MCC) and carboxymethyl cellulose (CMC) filler on the carrageenan-based biocomposite film," *Materials Today: Proceedings*, vol. 42, no. 1, pp. 56-62, 2021.
- [14] U. C. Paul, D. Fragouli, I. S. Bayer, A. Zych, and A. Athanassiou, "Effect of Green Plasticizer on the Performance of Microcrystalline Cellulose/Polylactic Acid Biocomposites," *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 3, no. 6, pp. 3071-3081, 2021.
- [15] C.C. Daniel-Mkpume, R.C. Ahaiwe, C.L. Ifenatuorah, I. C. E. Ike-Eze, V. S. Aigbodion, S.V. Egoigwe, and E.G. Okonkwo, "Potential end of life application of African star apple shell and waste toner powder as composite filler materials," *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 24, pp. 680-691, 2022.

- [16] S.H. Shin, S.J. Kim, S.H. Lee, K. M. Park, and J. Han, "Apple Peel and Carboxymethylcellulose-Based Nanocomposite Films Containing Different Nanoclays," *Journal of Food Science*, vol. 79, no. 3, pp. E342-E353, 2014.
- [17] M.S. Akter, M. Ahmed, and J.B. Eun, "Effect of blanching and drying temperatures on the physicochemical characteristics, dietary fiber composition and antioxidant-related parameters of dried persimmons peel powder," *International Journal of Food Science and Nutrition*, vol. 61, pp. 702-712, 2010.
- [18] A. Riaz, C. Lagnika, M. Abdin, M.M. Hashim, and W. Ahmed, "Preparation and Characterization of Chitosan/Gelatin-Based Active Food Packaging Films Containing Apple Peel Nanoparticles," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, pp. 411-420, 2020.
- [19] P. Terzioğlu, F. Güney, F. N. Parın, İ. Şen, and S. Tuna, "Biowaste orange peel incorporated chitosan/polyvinyl alcohol composite films for food packaging applications," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 30, no. 100742, 2021.
- [20] P. Terzioğlu, and Y. Sıcak, "Citrus Limon L. Peel Powder Incorporated Polyvinyl Alcohol/Corn Starch Antioxidant Active Films," *Journal of the Institute of Science and Technology*, vol. 11: 2, pp. 1311-1320, 2021.
- [21] A. Riaz, S. Lei, H.M.S. Akhtar, P. Wan, D. Chen, S. Jabbar, M. Abid, M.M. Hashim, and X. Zeng, "Preparation and characterization of chitosan-based antimicrobial active food packaging film incorporated with apple peel polyphenols," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 114, pp. 547-555, 2018.
- [22] M. Okur, "Borik asit, sitrik asit, askorbik asit içeren polikaprolakton/halloysit filmlerin ambalaj malzemesi olarak değerlendirilmesi," *Politeknik Dergisi*, vol. 24, no. 1, pp. 315-321, 2021.
- [23] E.F. Sucinda, M.S.A. Majid, M.J.M. Ridzuan, E.M. Cheng, H.A. Alshahrani, and N. Mamat, "Development and characterisation of packaging film from Napier cellulose nanowhisker reinforced polylactic acid (PLA) bionanocomposites," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 187, pp. 43-53, 2021.
- [24] M.K.M. Haafiz, A. Hassan, Z. Zakaria, I.M. Inuwa, M.S. Islam, and M. Jawaid, "Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose," *Carbohydrate Polymers*, vol. 98, no. 1, pp. 139-145, 2013.
- [25] D. Y. Liu, X. W. Yuan, D. Bhattacharyya, and A. J. Easteal, "Characterisation of solution cast cellulose nanofibre – reinforced poly(lactic acid) ," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 26-31, 2010.
- [26] R. Z. Khoo, W.S. Chow, and H. Ismail, "Tensile, thermal and ultra-violet shielding enhancement of poly(lactic acid) bionanocomposite film using cellulose nanocrystals extracted from sugarcane bagasse," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2022.
- [27] S. Roy, and J. W. Rhum, "Preparation of bioactive functional poly (lactic acid)/curcumin composite film for food packaging application," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 162, pp. 1780-1789, 2020.
- [28] M.P. Arrieta, J. López, E. Rayón, and A. Jiménez, "Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA-PHB blends," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 108, pp. 307-318, 2014.
- [29] R. Nasrin, S. Biswas, T. U. Rashid, S. Afrin, R.A. Jahan, P. Haque, and M.M. Rahman, "Preparation of Chitin-PLA laminated composite for implantable application," *Bioactive Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 199-207, 2017.
- [30] L. Jiang, F. Wang, X. Xie, C. Xie, A. Li, N. Xia, X. Gong, and H. Zhang, "Development and characterization of chitosan/guar gum active packaging containing walnut green husk extract and its application on fresh-cut apple preservation," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 209, no. Part A, pp. 1307-1318, 2022.
- [31] N. Gürler, S. Paşa, M. H. Alma, and H. Temel, "The fabrication of bilayer polylactic acid films from cross-linked starch as eco-friendly biodegradable materials: Synthesis, characterization, mechanical and physical properties," *European Polymer Journal*, vol. 127, pp. 109588, 2020.

- [32] J. Xu, J. Zhang, W. Gao, H. Liang, H. Wang, and J. Li, "Preparation of chitosan/PLA blend micro/nanofibers by electrospinning," *Materials Letters*, vol. 63, no. 8, pp. 658-660, 2009.
- [33] Y. Wang, Y. Qin, Y. Zhang, M. Yuan, H. Li, and M. Yuan, "Effects of N-octyl lactate as plasticizer on the thermal and functional properties of extruded PLA-based films," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 67, pp. 58-63, 2014.