T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAHVE YAN ÜRÜNLERİNDEN YENİLEBİLİR FİLM ÜRETİMİ

Miray TUNÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Ağustos, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAHVE YAN ÜRÜNLERİNDEN YENİLEBİLİR FİLM ÜRETİMİ

Miray TUNÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 02.08.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDÖR DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI, Üye
Nişantaşı Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Kahve Yan Ürünlerinden Yenilebilir Film Üretimi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Miray TUNÇ

İmza

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her zaman motivasyonumu yüksek tutmamı sağlayan, bilgi ve tecrübesi ile bana yol gösteren, desteğini ve katkısını hiçbir zaman esirgemeyen çok kıymetli ve saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL'a,

Çalışmamın hammaddesi olan kahve atıklarına ulaşmamda bana kolaylık sağlayan Kahve Dünyası'ndan Ayhan Bey'e,

Deneylerimi yapabilmem için ortam hazırlayan ve çalışmam boyunca bana her konuda destek olan Cargill Dilovası Laboratuvar Ekibi'ne,

Bizler için her zaman en iyisini isteyen, eğitim hayatımız boyunca bizleri akademik anlamda en yüksek noktaya taşımayı hedefleyen, çalışmamı oluşturmam için gerekli bilgisel altyapıyı kazanmamda büyük emekleri olan bölümümüzün çok değerli hocalarına,

Bugünlere gelmemi sağlayan, beni en iyi şekilde yetiştirmeye çalışan, desteğini ve sevgisini her daim arkamda hissettiğim aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Miray TUNÇ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vi
KISALTMA LİSTESİ vii
ŞEKİL LİSTESİ viii
TABLO LİSTESİ x
ÖZET xi
ABSTRACT xiii
1 GİRİŞ 1
1.1 Kahve Atıkları ... 1
1.2 Yenilebilir Film ... 5
1.3 Tezin Amacı ... 20
1.4 Hipotez ... 20
2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 22
2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar ... 22
2.2 Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması ... 25
3 DENEYSEL SONUÇLAR 36
3.1 Elde Edilen Yenilebilir Filmler ... 36
3.2 Nem İçeriği Tayini ... 40
3.3 Şişme İndeksi Tayini ... 41
3.4 Su Buharı Geçirgenliği Hızı Testi ... 43
3.5 FT-IR Analizi Sonuçları ... 46
4 SONUÇ 50
KAYNAKÇA 53

SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
rpm	Birim Zamandaki Dönüş Hızı
D	Çap
dk	Dakika
Δt	Değişen Zaman
ΔM	Filmin Zamana Bağlı Ağırlık Değişimi
g	Gram
H	Hidrojen
C	Karbon
CO_2	Karbondioksit
kg	Kilogram
ΔA	Maruz Kalan Film Alanı
µm	Mikrometre
O_2	Oksijen
π	Pi
s	Saniye
°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre
NaOH	Sodyum Hidroksit
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

CS	Kahve Çekirdeği Zarı
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
KA	Kenya Lignini ve Anason Yağı ile Elde Edilmiş Filmler
KRA	Kosta Rika Lignini ve Anason Yağı ile Elde Edilmiş Filmler
KRAV	Kosta Rika Lignini ve Aloe Vera Jeli ile Elde Edilmiş Filmler
KRT	Kosta Rika Lignini ve Tarçın Yağı ile Elde Edilmiş Filmler
KT	Kenya Lignini ve Tarçın Yağı ile Elde Edilmiş Filmler
MC	Nem İçeriği
PASP	Peynir Altı Suyu Proteini
PEG	Polietilen Glikol
SW	Şişme İndeksi
UV	Ultraviyole
WVTR	Su Buharı Geçirgenliği Hızı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Kahve çekirdeği zarının bileşimi (Ballesteros vd., 2014) 4
Şekil 1.2 Ligninin kimyasal yapısı (Mahmood vd., 2018) 5
Şekil 1.3 Yenilebilir film ve kaplama üretiminde kullanılan materyaller (Robertson, 2013) 8
Şekil 1.4 Yenilebilir film üretiminde kullanılan bazı proteinler (A) Jelatin, (B) Mısır zeini, (C) Buğday proteini, (D) Soya proteini (Bourtoom, 2008) 10
Şekil 1.5 Yenilebilir film üretiminde kullanılan bazı lipitler (A) Carnauba mumu, (B) Balmumu, (C) Candelilla mumu, (D) Şellak reçineleri (Bourtoom, 2008) . 11
Şekil 1.6 Püskürtme ile kaplama yöntemi (Turgut vd., 2023)..... 14
Şekil 1.7 %100 biyobozunur patates nişastasından çöp torbası üretimi (Cook Doğal Çöp Torbaları, 2022) 14
Şekil 2.1 Kahve öğütücü..... 22
Şekil 2.2 Hassas terazi 23
Şekil 2.3 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı..... 23
Şekil 2.4 Vakum pompası..... 23
Şekil 2.5 Ultrasonik Homojenizatör 24
Şekil 2.6 Ultrasonik banyo..... 24
Şekil 2.7 Etüv..... 25
Şekil 2.8 FTIR cihazı 25
Şekil 2.9 Aloe vera yağı yapım aşamaları 26
Şekil 2.10 Kahve çekirdeği zarı öğütme öncesi ve sonrası..... 26
Şekil 2.11 Öğütülmüş kahve çekirdeği zarı ve 200 ml saf suyun karıştırılması..... 27
Şekil 2.12 Vakum pompası yardımı ile ürünün süzülmesi 27
Şekil 2.13 Filtre kağıdı üzerindeki katı kısmın etanol ile karıştırılması..... 28
Şekil 2.14 Süzme işlemi sonrası filtre kağıdında kalan katı kısım 28
Şekil 2.15 Etüvden alınan Kosta Rika (sol) ve Kenya (sağ) ligninleri 28
Şekil 2.16 Yenilebilir film hammaddelerinin karışımı 32
Şekil 2.17 Hekzan ilave edilen yenilebilir film karışımının manyetik karıştırıcıda karıştırılması 32
Şekil 2.18 Karışımın ultrasonik homojenizatörde homojenize edilmesi 33
Şekil 2.19 Karışımların ultrasonik banyoda tutulması..... 33
Şekil 2.20 Etüve kurumaya bırakılan numuneler..... 33
Şekil 2.21 Nem içeriği tayini içini hazırlanan numuneler 34
Şekil 2.22 Şişme indeksi tayini için plakada bekletilen numune..... 34

Şekil 2.23 Su buharı geçirgenliği hızı testi için hazırlanan numuneler 35
Şekil 3.1 Kosta Rika-Aloe Vera kombinasyonu ile oluşturulan filmler 36
Şekil 3.2 Kosta Rika-Tarçın Yağı-0,5 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler 37
Şekil 3.3 Kosta Rika-Tarçın Yağı-1 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler 37
Şekil 3.4 Kosta Rika-Anason Yağı-0,5 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler 37
Şekil 3.5 Kosta Rika-Anason Yağı-1 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler 38
Şekil 3.6 Kenya-Tarçın Yağı-0,5 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler 38
Şekil 3.7 Kenya-Tarçın Yağı-1 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler 39
Şekil 3.8 Kenya-Tarçın Yağı-1 gram Gliserol kombinasyonu 39
Şekil 3.9 Kenya-Anason Yağı-0,5 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler 39
Şekil 3.10 Kenya-Anason Yağı-1 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler 40
Şekil 3.11 KRT-2 FT-IR 47
Şekil 3.12 KT-2 FT-IR 47
Şekil 3.13 KRA-2 FT-IR 48
Şekil 3.14 KRA-4 FT-IR 48
Şekil 3.15 KRA-5 FT-IR 49

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Yenilebilir film ve kaplamaların bazı bileşenlerinin aktif ambalajlamada kullanılması ve etkileri (Falguera vd., 2011) 7

Tablo 1.2 Yenilebilir filmlerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılan yöntemler (Çağrı ve Mehmetoğlu, 2010) 16

Tablo 1.3 Yenilebilir film ve kaplamaların kullanım alanları (Suput vd., 2015) 18

Tablo 2.1 Kosta Rika lignin ve aloe vera jeli kullanılarak hazırlanan film bileşenleri . 29

Tablo 2.2 Kosta Rika lignin ve anason yağı kullanılarak hazırlanan film bileşenleri ... 30

Tablo 2.3 Kosta Rika lignin ve tarçın yağı kullanılarak hazırlanan film bileşenleri 30

Tablo 2.4 Kenya lignin ve anason yağı kullanılarak hazırlanan film bileşenleri 31

Tablo 2.5 Kenya lignin ve tarçın yağı kullanılarak hazırlanan film bileşenleri 31

Tablo 3.1 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin nem içerikleri 40

Tablo 3.2 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin nem içerikleri 40

Tablo 3.3 Kenya kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin nem içerikleri 41

Tablo 3.4 Kenya kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin nem içerikleri 41

Tablo 3.5 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin şişme indeksleri 42

Tablo 3.6 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin şişme indeksleri 42

Tablo 3.7 Kenya kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin şişme indeksleri 42

Tablo 3.8 Kenya kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin şişme indeksleri 43

Tablo 3.9 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin su buharı geçirgenlik hızı 44

Tablo 3.10 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin su buharı geçirgenlik hızı 44

Tablo 3.11 Kenya kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin su buharı geçirgenlik hızı 45

Tablo 3.12 Kenya kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin su buharı geçirgenlik hızı 45

ÖZET

Kahve Yan Ürünlerinden Yenilebilir Film Üretimi

Miray TUNÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Günümüzde proses atıkları ciddi bir seviyeye ulaşmıştır. Bu atıkları tekrardan değerlendirerek hem atıkları minimize etmek hem de ekonomiye kazandırmak önem arz etmektedir. Kahve, dünyada en çok üretimi ve tüketimi olan ikinci maddedir. Bu doğrultuda kahveyi kavurma işlemi sırasında ayrılan kahve çekirdeği zarı biyobazlı bir atıktır ve fazlaca miktarda oluşmaktadır. İçerdiği bileşenlerden lignoselülozik ve selülozik malzemeler açısından oldukça zengin ve değerlendirilebilir bir yan üründür. Bu çalışmada değerli bileşenlere sahip kahve çekirdeği zarından ekstrakte edilen lignin kullanılarak fonksiyonel ve ambalajlamaya yeni bir bakış açısı getiren yenilebilir film elde edilmiştir. Çalışmada yenilebilir film, kahve çekirdeği zarından lignin ekstraksiyonu ve lignin ve yardımcı maddeler kullanılarak yenilebilir film üretimi olmak üzere iki basamaktan oluşur. Yenilebilir film eldesinde Kosta Rika ve Kenya olmak üzere iki farklı çeşit kahve çekirdeği zarından elde edilmiş lignin; jel ve yağ olarak aloe vera jeli, tarçın yağı ve anason yağı; plastikleştirici olarak 0,5 ve 1 gram oranlarında gliserol, sorbitol ve polietilen glikol ve su kullanılarak 30 set film elde edilmiştir. Elde edilen yenilebilir filmlerin nem içeriği tayini, şişme indeksi ve su buharı geçirgenliği hızı tayinleri yapılmıştır. Karakterize etmek amacıyla ise FTIR analizi uygulanmıştır. Sonuç olarak, görsel ve yapısal olarak oluşan filmler incelendiğinde gliserolün plastikleştirici olarak kullanıldığı filmlerin en iyi sonucu verdiği görülmüştür ve en iyi sonuç Kenya-Tarçın Yağı-1 gram Gliserol kombinasyonu ile elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan yöntem

olarak atıkları değerlendirerek potansiyel bir ambalaj malzemesi olan yenilebilir film üretimi uygun bir yöntem olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kahve çekirdeği zarı, yenilebilir film, lignin, plastikleştirici

ABSTRACT

Edible Film Production from Coffee-By Products

Miray TUNÇ

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nurcan TUĞRUL

Nowadays, process wastes have reached a serious level. By re-utilization of these wastes, it is important to both minimize the waste and contribute it to the economy. Coffee is the second most produced and consumed substance in the world. In this direction, coffee silverskin separated during the roasting process is a bio-based waste and is formed in large quantities. It is a very rich and utilizable by-product in terms of lignocellulosic and cellulosic materials from the components it contains. In this study, an edible film that brings a new perspective to packaging was obtained by using lignin extracted from the coffee silverskin. In the study, edible film consists of two steps: lignin extraction from coffee silverskin and edible film production using lignin and auxiliary substances. In the production of edible film, lignin obtained from two different types of coffee silverskin, Costa Rica and Kenya. Aloe vera, cinnamon and anise oil used as oil; glycerol, sorbitol and polyethylene glycol vary in 0,5 g and 1 g used as plasticizers. These substances mixed with water and 30 sets of films were obtained. Moisture content, swelling index and water vapor permeability rate of the obtained edible films were analysed. FTIR analysis was applied to characterize the products. Consequently, when the visually and structurally formed films were examined, it was seen that the films in which glycerol was used as a plasticizer gave the best results and the best result was obtained with the combination of Kenya-Cinnamon Oil-1 gram Glycerol. By re-utilizing the wastes as the method used in

the study has been a suitable method to produce edible film which is a potential packaging material.

Keywords: Coffee silverskin, edible film, lignin, plasticizer

1
GİRİŞ

Kahve, dünyanın en popüler içeceklerinden biridir ve aynı zamanda yüksek oranda işlem gören ürünlerdir (Esquivel ve Jiménez, 2012). Dünya kahve üretimi, 2021/22 kahve yılında yıllık 168,5 milyon poşet iken 2022/23 kahve yılında %1,7 artarak 171,3 milyon torbaya çıkması beklenmektedir (International Coffee Organization, 2023). Kahve işleme prosesi bu muzzam büyüme ile birlikte kahve posası, kullanılmış kahve telvesi ve kahve çekirdeği zarı gibi büyük miktarda kalıntı ve atık üretir (Ballesteros vd., 2014). Son yıllarda bu kalıntılar için hayvan yemi ve gübreler gibi sınırlı uygulamalar bulunmuştur, bunun yanı sıra alternatif olarak düzenli depolama alanlarına atılırlar (Murthy ve Naidu, 2012). Ancak kahve atıkları, kafein, tanenler ve polifenoller gibi toksik maddeler içeriklerinden dolayı atıldıkları takdirde ciddi çevre sorunlarına neden olabilmektedirler (Mussatto vd., 2011). Kahvenin kavrulması sırasında yan ürün olarak ayrılan kahve çekirdeği zarı; selüloz, hemiselülozik polisakkaritler, lignin, proteinler, lipitler ve küllerden oluşur. Bu gıda endüstrisi yan ürünleri yeni endüstriyel işleme zincirlerine dahil edilebilir ve böylece döngüsel bir ekonomi teşvik edilebilir (Ballesteros vd., 2014).

1.1 Kahve Atıkları

1.1.1 Kahve Posası

Kahve posası, yaş kahvenin işlenmesinden elde edilen bir yan üründür ve tüm kahve çekirdeğinin kuru ağırlığının %29'unu oluşturur (Murthy ve Naidu, 2012). Kahve posası, kahve meyvesinin preslenmesiyle mekanik olarak çıkarılan dış kabuk veya perikarp ve mezokarpın çoğundan oluşur. İşlenen iki ton kahve başına bir ton kahve posası elde edilir (Esquivel ve Jiménez, 2012). Kahve posası esas olarak karbonhidrat (%44-50), protein (%10-12) ve liflerden (%18-21) oluşur, ayrıca önemli miktarda polifenol (%1,48) ve kafein (%1,3) içerir (Pandey vd., 2020). Çeşitli kullanım alanlarına sahip olan kahve posası katı hal fermantasyonu ile meyvemsi aroma üretimi, doğal bir gıda renklendiricisi olarak uygulanmak üzere potansiyel bir antosiyanin kaynağı ve gıda ve farmasötik uygulamalarda kullanıma yönelik çözünür diyet liflerinin kaynağı olarak tespit edilmiştir (Castillo vd., 2019).

1.1.2 Kahve Müsilajı

Pektin tabakası olarak da adlandırılan kahve müsilajı, kahve posası ile parşömeni arasında yer alır ve meyvelerin kuru ağırlığının %5'ini temsil eder. Yaş işlemede enzimatik bozunma olmaksızın hamurdan arındırıldıktan sonra kahve çekirdeğine yapışık kalır. Yüksek oranda hidratlı olduğu için çekirdeklerin daha fazla kurumasına engel olur. Bu nedenle, çekirdekler kurutulmadan ve saklanmadan önce, yıkanarak ortadan kaldırılmasını kolaylaştırmak için müsilajın ayrıştırılması gerekir. Yaş işleme, bu fraksiyonun ayrılmasını ve konsantrasyonunu sağlar (Avallone vd., 2000; Avallone vd., 2001). Müsilaj su (%84,2), protein (%8,9), şeker (%4,1), pektik maddeler (%0,91) ve külden (%0,7) oluşur (Esquivel ve Jiménez, 2012). Kahve müsilajı gıdalarda rafine edilmemiş pektinler, ısıyla tersinir çözünür jeller, antioksidanlar ve klorojenik asitler, antosiyanin meyve rengi bileşikleri ve renksiz pro-antosiyaninler gibi flavonoid bileşiklerle tersinmez çapraz bağlı olarak kullanılabilir (Castillo vd., 2019).

1.1.3 Kahve Parşömeni

Bu sarımsı yan ürün, kahve çekirdeğinin her iki yarım küresini kaplayan ve onları birbirinden ayıran güçlü lifli bir endokarptır. Tanelerin kuru ağırlığının %5,8'ini temsil eder. Yaş işlemede parşömen, kurutma ve kabuk çıkarma işleminden sonra ayrı aşamalarda çıkarılır. İkinci işlem, parşömenin diğer yan ürünlerden ayrı olarak toplanıp kullanılmasına olanak tanır (Belitz vd., 2008). Kahve parşömeni (α-) selüloz (%40–49), hemiselüloz (%25–32), lignin (%33–35) ve külden (%0,5–1) oluşur (Bekalo ve Reinhardt, 2010).

1.1.4 Kahve Kabuğu

Kahve kabukları esas olarak kahve meyvelerinin kuru işlenmesinden elde edilir. Bu kahve yan ürünü kahve meyvesinin dış kabuğu, posası ve parşömeninden oluşur. 1 ton kahve meyvesinden yaklaşık 0,18 ton kabuk üretilir (Adams ve Dougan, 1987; Esquivel ve Jiménez, 2012; Murthy ve Naidu, 2012). Yüksek oranda karbonhidrat (%35-85), çözünür lif (%30,8), mineral (%3-11) ve protein (%5-11) içeriğine sahiptirler. Kahve kabukları ayrıca çözünmeyen diyet lifi açısından da zengindir, %24,5 selüloz, %29,7 hemiselüloz ve %23,7 lignin içerirler. Gıda ve ilaç endüstrileri için tanen (%5-9) ve siyanidin (%20) gibi fitokimyasalların kaynağı olabilirler (Bekalo ve Reinhardt, 2010; Brand vd., 2001; Gouvea vd., 2009). Kahve kabuğunun yüksek miktarda fermente edilebilir şeker içermesi nedeniyle küf, maya ve enzim üretimi için yararlı bir substrattır. Bunun yanısıra yüksek

konsantrasyonlarda diyet lifi ve doğal antioksidan bileşenleri nedeniyle kahve kabuğu olası bir besin takviyesi olarak görülmektedir (Bondesson, 2015.)

1.1.5 Kahve Telvesi

Kahve telvesi, kahveyi demlendirme sırasında kahve tozu ile sıcak suyun birleşmesiyle ortaya çıkan artık malzemedir. Dünya çapındaki kahve üretiminin neredeyse yarısı çözünür kahve hazırlamak için işlenir ve sonuç olarak yılda yaklaşık 6 milyon ton kahve telvesi üretilir. Ortalama olarak, bir ton kahveden yaklaşık 650 kg kahve telvesi üretir ve işlenen her bir kg çözünür kahve için yaklaşık 2 kg ıslak kahve telvesi elde edilir (Mussatto vd., 2021). Polisakkaritler, hazır kahve üretiminden elde edilen kahve telvesinin ana bileşenleridir ve yaklaşık %75 oranında bulunurlar. Hemiselüloz (%39) ve selüloz (%12), kahve telvesinde en bol bulunan polisakkaritlerdir. Kahve telvesi ayrıca %13.6-17.44 aralığında protein, %2.29 oranında lipid ve %1.30-1.6 aralığında kül içerir. Minerallerle ilgili olarak, potasyum ana bileşendir, bunu magnezyum ve fosfor takip eder (Ballesteros vd., 2014). Uygulamalarına bakıldığında, kahve aromalı damıtılmış bir içeceğin üretimi için kahve telvesi başarıyla kullanılmıştır (Sampaio vd., 2013). *S. aureus* ve *E. coli* üzerinde antimikrobiyal etkiye sahip olduğu görülmüştür (Jiménez-Zamora vd., 2015). Kahve telvesinden kafein açısından zenginleştirilmiş doğal bir biyoaktif ekstrakt elde etmek için bir süreç önerilmiş ve böylece düşük değerli bol bir malzemeden bilinen biyoaktif özelliklere sahip yüksek değerli bir ürün elde edilmiştir (Brazinha vd., 2015).

1.1.6 Kahve Çekirdeği Zarı

Kahve çekirdeği zarı (CS) kavurma işlemi sırasında ayrılan kahve çekirdeklerini kaplayan ince zardır. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi kahve çekirdeği zarının ana bileşeni liftir (ağırlıkça %69), bunun %24'ü selüloz, %17'si hemiselüloz ve %29'u lignindir. Ek olarak, kahve çekirdeği zarı ağırlıkça %19 protein, ağırlıkça %4 lipid ve ayrıca az miktarda kafein ve polifenoller içerir (Ballesteros vd., 2014, Toschi vd., 2014). Kahve çekirdeği zarında selüloz ve lignin baskın polimerlerdendir. Düşük gözeneklilik gösterir. Klorojenik asidin ana bileşen olduğu kahve çekirdeği zarında polifenollerin varlığı, kahve çekirdeği zarı ekstraktının in vitro antioksidan aktivite gösterdiği bildirildiği için ilgi çekicidir (Costa vd., 2018), bu da antioksidan özelliklere sahip aktif paketlemenin geliştirilmesi için ilgi çekici olabilmektedir. Bununla birlikte, kahve çekirdeği zarında kanserojenler hidroksimetilfurfural ve okratoksin A'nın yanı sıra proinflamatuar fitosterol oksidasyon ürünlerini içeren bazı istenmeyen bileşikler tespit edilmiştir (Toschi vd.,

2014). Bu nedenle kahve çekirdeği zarı gıda ambalajı için kompozitlere dahil edilirse, bu tür bileşiklerin kompozit üretim sırasında elimine edilmesi veya paketlenmiş gıdalara geçmesini önlemek gerekli olmaktadır.



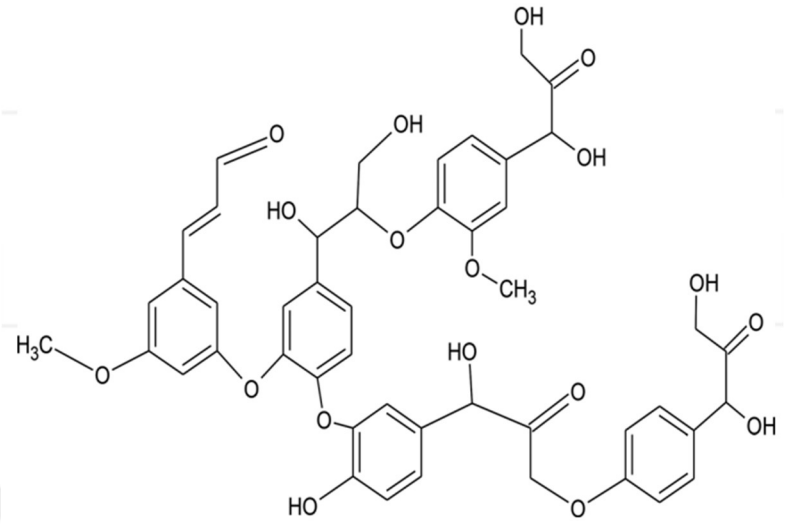
Şekil 1.1 Kahve çekirdeği zarının bileşimi (Ballesteros vd., 2014)

Kahve çekirdeği zarı, prebiyotik karbonhidratlar, diyet lifi ve antioksidanlar gibi çeşitli bileşenlerin doğal bir kaynağı olarak önerilmiştir. Yenilikçi kahve karışımları elde etmek için kavrulmuş kahve tozu, kakao tozu ve altın kahve ile birlikte kullanılmıştır. Özellikle ekmek olmak üzere yenilikçi unlu mamullerin formülasyonunda diyet lifi olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, kalori yoğunluğunu azaltmak ve ekmeğin diyet lifi içeriğini artırmak için alkalin hidrojen peroksit kahve çekirdeği zarının bir gıda bileşeni olarak kullanılmasının uygulanabilirliğini göstermiştir. Kahve çekirdeği zarı, yeni bisküvilerin formülasyonunda da kullanılmıştır. Bisküvi formülasyonları, tatlandırıcı olarak stevia ve doğal renklendirici ve diyet lifi kaynağı olarak kahve çekirdeği zarı kullanılarak tasarlanmıştır. Ayrıca, bisküvilerin nem, tekstür, kalınlık ve renk gibi bazı kalite özelliklerini iyileştirmiştir. Kimyasal kirleticilerin işlenmesiyle ilgili olarak, hidroksimetilfurfural büyük ölçüde azaltılmış ve yenilikçi bisküvilerin özlerinde biyolojik olarak erişilebilen akrilamid tespit edilmemiştir, buna ek olarak bisküvilerin besin değeri de iyileştirilmiştir (Castillo vd., 2019).

1.1.6.1 Lignin

Lignin, hücre duvarı geçirgenliği ve sıcaklık stabilitesi gibi birkaç farklı rol oynar, ancak asıl rolü, bitkilerin mukavemetini ve sertliğini artıran yapısal bir malzeme olarak hizmet etmektir. Lignin, hücre duvarının polisakkarit çerçevesini güçlendirerek lignoselülozik

materyali polisakkaritçe zengin diğer materyallerden ayırır. Ek olarak lignin, polisakkaritlerden daha az hidrofiliktir (Lopes vd., 2011; Ten ve Vermerris, 2013).



Şekil 1.2 Ligninin kimyasal yapısı (Mahmood vd., 2018)

Şekil 1.2'de ligninin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Lignoselülozik malzeme, iç içe geçmiş selüloz (%35-83 kuru ağırlık), hemiselüloz (%0-30), lignin (%1-43) ve bazı ekstra kompleksler (ksiloz, arabinoz, tanen, vb.) içeren bir biyopolimer bileşiğidir (Ralph vd., 2004).

Ligninin diğer selülozik malzemelerden ekstraksiyonu için fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal işlemler kullanılmaktadır. En yaygın yöntem kimyasal işlemdir. Genellikle asidik ve alkali olmak üzere ikiye ayrılır. İşlem asidik ve alkali çözeltiler içerisine lignoselülozik materyalin belirli bir süre bırakılması ile gerçekleşir. Kullanılan alkaliler arasında sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, potasyum hidroksit ve amonyum hidroksit kimyasalları yer alır. Asidik kimyasallardan da en yaygın olarak sülfirik asit kullanılır (Çalışkan vd., 2014).

1.2 Yenilebilir Film

Raf ömrünü uzatmak amacıyla gıda maddelerinin ambalajlanmasında kullanılan ve gıda maddesi ile birlikte tüketilebilen maddeler, yenilebilir ambalajlar olarak adlandırılmaktadır. Son yıllarda oldukça popüler hale gelmiş olan yenilebilir filmlerin kullanımı eski yıllara dayanmaktadır. Geçmişte kullanılan yenilebilir filmler, temel olarak depolama ve taşıma aşamalarında nem kaybının önlenmesi amacıyla ortaya çıkmış olup, günümüzde ise değişik biyopolimerlerden üretilen yenilebilir filmler çoğu açıdan gıdaya iyi bir bariyer oluşturup bozulmaları önleyerek raf ömrünü uzatmak için kullanılır

ve biyolojik olarak parçalanabilirler. Geçmiş yıllara bakıldığında 12. yüzyılda Çin'de mumdan yapılan kaplamaların turunçgillere uygulandığı görülmüştür. 15. yüzyılda ise Japonya'da Yuba ismi verilen bir yenilebilir film, kaynatılmış soya sütünden elde edilmiş ve gıdaların görünümü daha iyi bir hale getirmek ve kaliteyi korumak amacıyla kullanılmıştır (Pavlath ve Orths, 2009).

Yenilebilir filmler, yenilebilir kaplamalar, yenilebilir tabakalar ve yenilebilir torbalar; yenilebilir ambalajlar başlığını oluşturan dört ayrı uygulamadır. Yenilebilir film ve tabakayı ayıran en önemli özellik kalınlıklarıdır. 254 μm'den ince olanlar yenilebilir film, bu değerden kalın olanlar ise yenilebilir tabaka olarak adlandırılır. Uygulama açısından farklarına bakıldığında; yenilebilir filmler üretildikten sonra gıda bileşenlerinin arasına yerleştirilir veya bu filmler yenilebilir torba üretimi için kullanılırlar, kaplamalar ise daha çok gıda yüzeyinin ince bir şekilde kaplanması şeklinde uygulanırlar (Robertson, 2013).

1.2.1 Yenilebilir Filmlerin Temel Fonksiyonları

Nem ve gaz bariyeri sağlamak yenilebilir filmlerin temel fonksiyonlarındandır. Biyolojik olarak bozunabilmeleri ve yenilebilmeleri önemli özelliklerindendir. Bozunabilme özellikleri sayesinde çevreye olumlu katkıları oldukça yüksektir. Gıdanın mekaniksel özelliklerini geliştirirler, toksikolojik değillerdir. Gıdanın iyi görünüşüne olumsuz bir etki bırakmazlar. Buna ek olarak; esmerleşme reaksiyonlarını durduran iyonlar içerirler, lipit oksidasyonunu, aroma kaybını ve arzu edilmeyen bir renk oluşumunu önlerler. Ayrıca antioksidanlar, antimikrobiyal maddeler, aroma bileşikleri, pigmentler ve vitaminler gibi gıda için önemli bileşenlerin ambalaj içerisinde tutulmasını sağlarlar. Özellikle antimikrobiyal etki sayesinde gıdada mikroorganizma gelişimi önemli ölçüde azaltılmış olur. Son yıllarda yenilebilir filmlerin özellikleri geliştirilmeye devam etmektedir (Oğuzhan ve Yangılar, 2016; Tural vd., 2017). Yenilebilir film ve kaplamaları oluşturan bazı bileşenler ve ambalajlamada sağladığı fonksiyonlar Tablo 1.1'de görülmektedir.

Tablo 1.1 Yenilebilir film ve kaplamaların bazı bileşenlerinin aktif ambalajlamada kullanılması ve etkileri (Falguera vd., 2011)

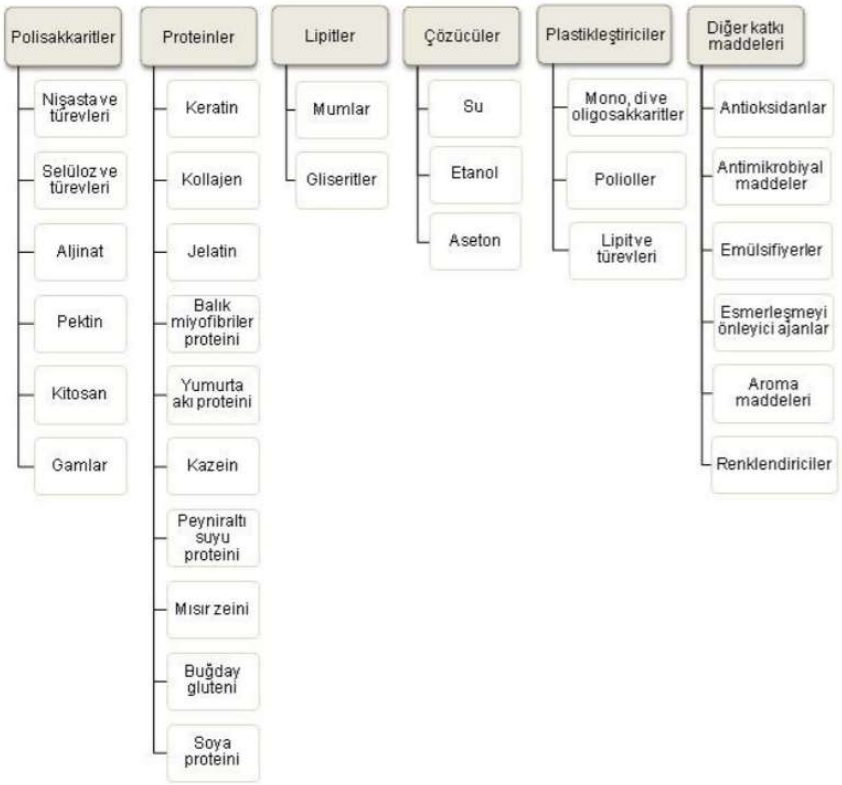
Bileşen	Fonksiyon
Gellan Gam	Fenolik bileşenleri arttırma
Aljinat ve Gellan Gam	Gaz geçirgenliğinin modifikasyonunu sağlama
Sorbik Asit, Benzoik Asit, Sodyum Benzoat, Potasyum Sorbat ve Sitrik Asit	Antimikrobiyal etki
Nisin ve Pediosin	Antimikrobiyal etki
Kitosan	Antimikrobiyal etki Raf ömrünü uzatma Doku sertliğini koruma Solunum hızını azaltma Fungistatik
Uçucu Yağlar	Antimikrobiyal ve antioksidan etki

1.2.2 Yenilebilir Film ve Kaplama Üretiminde Kullanılan Materyaller

Yenilebilir filmlerin üretiminde kullanılan materyaller Şekil 1.3'te görüldüğü gibi sınıflandırılabilir. Esas olarak bu materyaller polisakkarit, lipit ve protein olmak üzere üç başlık altında ifade edilebilir, tek başına veya bunların kombinasyonları şeklinde kullanılabilirler. Üretim materyaline göre her birinin sağladığı özellik diğerinden farklıdır. Genelleme yapılırsa; polisakkaritler gaz geçişinin kontrolünde, lipitler su transferinin azaltılmasında, proteinler ise dayanıklılık kazandırmak için kullanılırlar. Polisakkarit, lipit ve protein malzemelerin dışında çözücü, plastikleştirici, emülsifiyer, antioksidan ve antimikrobiyal yardımcı maddelerden de faydalanılır (Üstünol, 2009).

Biyopolimerler; kovalent bağlar, elektrostatik, hidrofobik ya da iyonik etkileşimler gibi moleküller arası kuvvetler dahil olmak üzere çoklu film oluşturma mekanizmalarına sahiptir. Bu biyopolimerlerin yardımcı maddelerle kombinasyonu sonucunda yenilebilir filmlerin bazı özellikleri iyileştirilir. Polimer moleküller arası etkileşimlerden dolayı genellikle bu filmler kırılganlardır ve doğrudan kullanıma elverişsizdir. Örnek olarak;

biyopolimer-plastikleştirici kombinasyonu sonucu filmin mekanik özellikleri iyileştirilir ve uygulamaları daha geniş bir alana ulaşmış olur (Suput vd., 2015).



Şekil 1.3 Yenilebilir film ve kaplama üretiminde kullanılan materyaller (Robertson, 2013)

1.2.2.1 Polisakkaritler

Polisakkaritlerin çok iyi yapısal ve mekanik özellikleri olmasına karşın nem geçişine zayıf bir bariyer özellik gösterirler. Bu sebeple gıdaların dış yüzeyine olabildiğince kalın bir uygulama yapılması gerekir. Nişasta ve türevleri, selüloz ve türevleri, aljinat, pektin, kitosan ve gamlar bazı polisakkaritlerdendir (Robertson, 2013).

Nişasta ve türevlerinden yapılan filmlerin olumlu çevresel etkisi, ekonomikliği, esnekliği ve saydamlığı önemli özelliklerindendir. Bu filmler gıda ürününün üzerinde olumsuz bir görünüş, aroma veya koku bırakmaz, tatsız ve kokusuzlardır. Amiloz:amilopektin oranı, amorf fazda gerçekleşen makromoleküler hareketlilik, plastikleştirici ve su içeriği sayesinde nişasta filmlerinin gerilme mukavemeti belirlenir. Bu filmlerin en büyük avantajı gazlara karşı mükemmel bariyer özellikleridir (özellikle O_2 ve CO_2), bunun yanı sıra nem açısından düşük bariyer özellik gösterirler bunun sebebi ise yüksek hidrofilik yapıda olmalarıdır.

Selüloz asıl olarak bitkilerin hücre duvarında bulunan bir bileşiktir, buna ek olarak yenilebilir film ve kaplama üretiminde bakteriyal selülozdan da yararlanılmıştır. Selülozun eterleştirilmesinin sonucu olarak selüloz suda çözünebilen bir hal alır ve metil selüloz, karboksimetil selüloz, hidroksi propil metil selüloz, hidroksi propil selüloz film üretiminde yaygın olarak kullanılan bileşiklerdendir. Selüloza dayalı kaplamalar ve filmler şeffaf, esnek, kokusuz, tatsız, suda çözünür ve O_2 ve CO_2'ye dayanıklıdır. Bunların içerisinde MC, hidrofilikliği en az bileşen olduğu için nem bariyer özelliği diğerlerine göre daha iyidir.

Pektinler hücre duvarının temel bileşenleridir ve bağlayıcı işlevleri vardır. Belirli koşullar sağlandığında jelleşirler ve bu özellikleri sayesinde jöle, reçel, marmelat ve şekerlemelerde, yenilebilir kaplamalar ve filmlerde önemli bir katkı maddesi haline gelmiştir.

Kitosandan yapılan filmlerin en önemli özelliği patojenlerin gelişmesine karşı oldukça etkili olmalarıdır ve yağ asitlerinin varlığında bu özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu antimikrobiyal özelliklerinin yanı sıra; biyolojik olarak parçalanabilirliği, insan dokuları ile olan uyumu ve toksik olmayışı önemli özelliklerindendir (Suput vd., 2015).

1.2.2.2 Proteinler

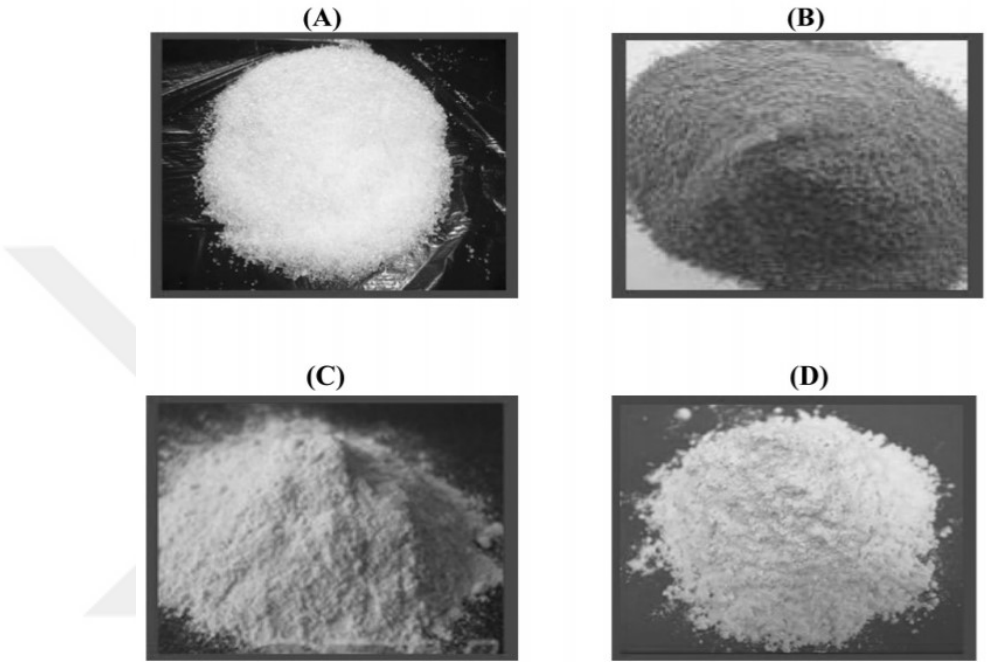
Proteinlerin film oluşturabilmeleri için daha geniş bir yapı haline geçmeleri gerekmektedir, bu nedenle ısı, alkali, asit veya çözücüler ile denatüre edilirler. Sentetik filmler ile kıyaslandığında, protein bazlı filmlerin mekanik mukavemet ve nem bariyer direnci çok iyi değildir. Buna rağmen polisakkaritler ile kıyaslandığında ise daha iyi mekanik ve bariyer özelliklere sahiptirler. Proteinler, özellikle düşük bağıl nemde mükemmel gaz ve lipid bariyer özellikleri sergileyen filmler oluştururlar. Protein kaynağına bağlı olarak bazı filmlerin özellikleri değişse de genel olarak protein bazlı filmlerin kullanıldığı gıdanın kalitesini ve besin değerini arttırdığı bilinmektedir. Kollajen, jelatin, kazein, mısır zeini, buğday gluteni bazı proteinlerdendir (Robertson, 2013).

Kolajen, ticari olarak en başarılı yenilebilir protein filmidir. Yüksek konsantrasyonlarda hidrolize kolajen bazlı filmler, daha homojen yüzeylere sahip filmler üretir.

Jelatin, biyoaktif bileşenlerin taşıyıcısı olarak bilinen ilk malzemelerden biridir. O_2 geçirimsiz, esnek ve güçlü bir film üretim imkanı verir. Yüksek bir sıcaklıkta su

varlığında, kollajenin kısmi asit ve alkali çözeltisi ile hidrolizi sonucu üretilir. Önemli derecede antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahiptir.

Kazein, yapısında bulunan çok fazla sayıdaki polar gruplar nedeniyle farklı substratlara kolayca yapışabilir, gaz bariyer özellikleri oldukça iyidir ve aromaların taşınmasını önler. Ek bir işleme gerek duyulmadan kolayca sulu çözeltilerinde esnek, şeffaf ve kokusuz filmler oluşturabilir. Ana dezavantajı maliyetli olmasıdır.



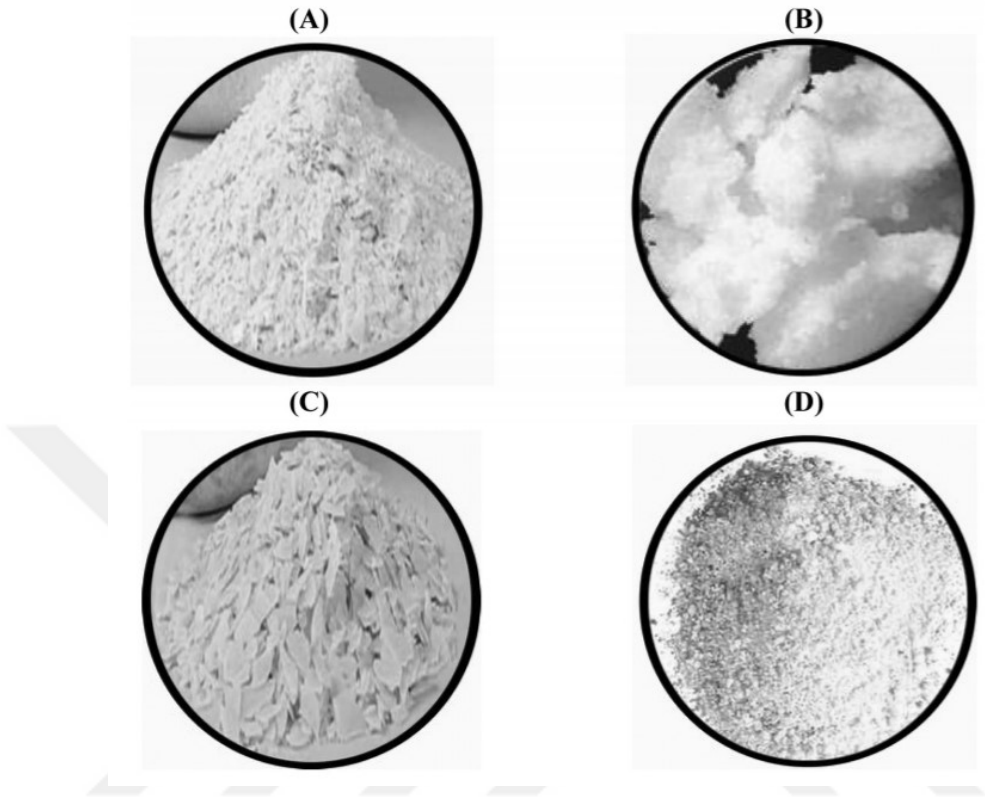
Şekil 1.4 Yenilebilir film üretiminde kullanılan bazı proteinler (A) Jelatin, (B) Mısır zeini, (C) Buğday proteini, (D) Soya proteini (Bourtoom, 2008)

Şekil 1.4'te yenilebilir film üretiminde kullanılan protein bazlı filmlerden jelatin, mısır zeini, buğday proteini ve soya proteini görülmektedir. Buğday gluteni; gliadin ve glutenin proteinlerinin bir karışımıdır. Bu filmler homojen, transparan, sağlam ve iyi nem bariyer özelliği olan filmlerdir. Taze veya minimum düzeyde işlenmiş meyve sebzelerin muhafazası için kullanımına çok uygunlardır. Mısır zeini ise yağ endüstrisinin yan ürünü olarak elde edilen hidrofobik bir proteindir. Genel olarak şekerleme sektöründe kaplama olarak tercih edilen bu protein film, su buharı bariyer özelliklerini geliştiren polar olmayan aminoasitler açısından zengindir (Suput vd., 2015).

1.2.2.3 Lipitler

Mum ve gliserit gibi lipit malzemeler iyi nem bariyer özelliklerine sahiptirler, bunun sebebi düşük polarite özelliğe sahip olmalarıdır. Mumların nem transfer özellikleri genellikle diğer lipit ve lipit olmayan maddelerden daha iyidir ve kaplamada oldukça

fazla kullanılırlar. Lipitler su geçirgenliği direncini arttırmak için emülsiyon halinde veya diğer polisakkarit ve proteinlerle birleşerek gıdaya çok katmanlı olarak uygunlanır (Pavlath, 2009).



Şekil 1.5 Yenilebilir film üretiminde kullanılan bazı lipitler (A) Carnauba mumu, (B) Balmumu, (C) Candelilla mumu, (D) Şellak reçineleri (Bourtoom, 2008)

Lipit bazlı yenilebilir filmler; carnauba, candelilla, pirinç kepeği ve balmumu gibi doğal mumlar; parafin ve polietilen gibi petrol bazlı mumlar; petrol bazlı mineral ve bitkisel yağlar; şellak ve odun reçinesi gibi asetogliseritler ve yağ asitleri olarak sınıflandırılabilir ve bunlar hidrofobiklerdir. Şekil 1.5'te de yenilebilir film üretiminde kullanılan lipit bazlı filmlerden carnauba mumu, balmumu, candelilla mumu ve şellak reçineleri görülmektedir. O_2, CO_2 ve etilen için polar reçine filmleri iyi bariyer özellik sağlarlar. Mumlar ise genellikle su ile etkileşime giremeyecek kadar küçük bir hidrofilik bölge içerirler ve böylece molekülün tek bir tabaka oluşturacak şekilde yüzeyde yayılması önlenmiş olur. Bu sayede bir önceki sayfada da bahsedildiği gibi mumların neden en iyi nem transfer bariyer özelliğine sahip oldukları anlaşılmış olur (Suput vd., 2015).

Bazı durumlarda da her bir bileşenin en iyi özelliğinden faydalanarak daha güçlü ve etkili bir film oluşturmak için bu bileşenler bir arada kullanılır ve bunlara kompozit filmler adı verilir. Lipitlerin nem bariyer özellikleri kuvvetliyken, protein veya polisakkarit filmler

hidrofilik olduklarından nem bariyer özellikleri düşük fakat gaz bariyer özellikleri kuvvetlidir. Bu şekilde farklı kombinasyonlarda istenilen türde filmler elde edilebilir. Selüloz eter, kompozit film üretiminde sıklıkla kullanılan bir maddedir (Gennadios vd., 1997).

1.2.2.4 Çözücüler

Yenilebilir filmlerin üretiminde su, aseton ve etanol en çok tercih edilen çözücülerdendir. Değişik durumlarda farklı çözücülerden de yararlanılabilmektedir. Film üretiminde çözücü olarak etanol ve asetonun kullanımı kıyaslandığında, etanolün daha iyi bir gerilme kuvveti oluşturduğu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak etanol kullanımı, filme yüksek nemli ortamlarda daha iyi bir dayanım sağlar (Üstünol, 2009).

1.2.2.5 Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, biyopolimer zincir hareketliliğini yoğunlaştırarak filmlerin mekanik özelliklerini iyileştiren ve molekül ağırlıkları az olan bileşiklerdir. Sağladığı temel iki etki, esneklik ve gerilme dayanımları ve geçirgenlik üzerinedir. Plastikleştiriciler; polisakkarit filmlerde parlaklığı sağlarken protein filmlerde ise yapıyı daha sağlam hale getirmektedir. Yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler; glukoz şurupları, di veya oligosakkaritler, polioller, fosfolipitler ve yağ asitleri gibi lipit ve türevleridir (Üstünol, 2009).

1.2.2.6 Diğer Katkı Maddeleri

Yenilebilir filmlerin gıda katkı maddeleri ile oluşturduğu kombinasyon sayesinde gıda kalitesi iyileştirilebilir ve kullanımı geliştirilebilir. Antioksidanlar, antimikrobiyeller, emülsüfiyerler, esmerleşmeyi önleyici ajanlar, aroma maddeleri, renklendiriciler kullanılan bazı fonksiyonel katkı maddelerindendir.

Antimikrobiyal bir maddenin ilavesiyle mikroorganizmaların gelişimi önlenerek gıdanın raf ömrü arttırılmış olur. Nisin, kitosan ve organik asitler yenilebilir film üretiminde sıklıkla kullanılan antimikrobiyal maddelerdendir. Yağ miktarı fazla olan ürünlerde antioksidan ilavesi yapı özelliklerini geliştirmek amacıyla ilave edilir ancak gaz bariyer özellikleri bu maddelerin kullanımını sınırlandırır.

Özellikle kompozit emülsiyon filmlerde homojen bir şekilde lipit dağılımını sağlamak ve etkinliğini yükseltmek amacıyla emülsüfiyer maddeler kullanılır. Polisorbat 60, polisorbat 85 ve lesitin kullanılan bazı emülsiyer maddeler arasındadır. Buna ek olarak;

hem hidrofilik hem hidrofobik özelliğe sahip olduklarından proteinler de emülsifiyer olarak kullanılabilmektedir (Robertson, 2013; Üstünol, 2009).

1.2.3 Yenilebilir Film ve Kaplamaların Hazırlanması ve Gıdalara Uygulanması

1.2.3.1 Hazırlama Yöntemleri

Temel olarak hazırlama metotları üç başlık altında toplanabilir. Bunlar çözücü uzaklaştırma, ısıtarak jelleştirme ve eriyiğin katılaşmasıdır. Çözücü uzaklaştırma yöntemi polisakkarit bazlı filmlerin hazırlanmasında uygulanmaktadır. Bu yöntem sayesinde sürekli bir yapı oluşturulur ve yapı stabilize edilir. Stabilize etme işlemi moleküller arasındaki fiziksel ve kimyasal interaksiyonlar ile gerçekleşir. Büyük moleküller öncelikle bir çözücü içerisinde çözündürülür (su, aseton, asetik asit) ve bu esnada oluşan çözeltinin içerisine jelleştirici ve çapraz bağ yapıcı bileşenler eklenir. Sonrasında elde edilen çözelti ince bir katman halinde dökülür, kurumasına izin verilir ve son aşama olarak da yüzeyden soyularak çıkartılır. Serum proteini, kazein vb. protein bazlı filmlerde ise önce ısıtılarak jelleşmeye izin verilir ve ardından katılaşması için hızlıca soğutulur. Lipit bazlı filmlerin hazırlanması ise bu katılaştırma işlemine ek olarak yapılan eritme işlemi ile gerçekleştirilir (Üstünol, 2009).

1.2.3.2 Uygulama Yöntemleri

Yenilebilir filmlerin gıdalara uygulanmasında kullanılan 5 temel metot bulunmaktadır. Bu yöntemler sırasıyla; daldırma, boyama, püskürtme, dökme ve ekstrüzyondur.

Daldırma metodu uygulanması en basit metotlardan bir tanesidir. Gıda, 5-30 saniye aralığında kaplama çözeltisine daldırılır ve böylece kaplama işlemi, gıda maddesinin çözeltiyi absorbe etmesiyle gerçekleştirilir. Şekli düzgün olmayan ürünlerin kaplanmasında oldukça tercih edilir, buna ek olarak kaplama çözeltisinin artan kısmının kolayca uzaklaşmasını ve kurutmaya elverişlilik sağlar. Ana dezavantajı ise yüksek hacimdeki gıdaların kaplanmasında kullanılamaz.

Boyama metodu, gıdanın arzu edilen tarafının kaplanmasına olanak sağlar ve ince bir katman halinde kaplama yapılır. Uygulanışı ise sıvı haldeki kaplama çözeltisinin bir fırça yardımıyla gıda maddesi üzerine boyanmasıdır. Bu aşamadan sonra bir kurutma aşaması gereklidir ve bu aşama ne kadar kısa sürerse gıda yüzeyinde o kadar homojen bir dağılım sağlanmış olur.

Püskürtme metodu genellikle kaplamanın ince bir şekilde yapılması ve bir yüzeye uygulanması istendiğinde tercih edilmektedir. Ayrıca ikili kaplama uygulamalarında

(kalsiyum-aljinat) çapraz bağlanmayı daha kolay hale getirmek ve yüzeyi tekrar ikinci bir film tabakası ile kaplamak için de bu yönteme başvurulur. Ana dezavantajı kaplama materyalinin fazlaca kullanılmasıdır, bu yüzden prosesin devamında gıda yüzeyine daha homojen bir şekilde yayılabilmesini sağlayan ekipmanlar bulunmaktadır. Şekil 1.6'da püskürtme yöntemiyle kaplamanın gıdalara uygulanışı görülmektedir.



Şekil 1.6 Püskürtme ile kaplama yöntemi (Turgut vd., 2023)

Dökme metodunda yüzeyin düzgünlüğü önemli bir faktördür. Kaplama çözeltisi istenen kalınlıkta ürünün üzerine dökülür, homojen bir görüntü için yayılır ve sonrasında kurutma işlemi gerçekleştirilir. Ana dezavantajı direkt uygulamalar ile sınırlı olmasıdır çünkü gıdanın gaz geçirgenliğini azaltır, bu sebeple diğer metotların yanında etkiyi kuvvetlendirmek için kullanılır (Tural vd., 2017).

Ekstrüzyon metodu temel olarak nişasta bazlı yenilebilir filmlerin oluşumunda tercih edilmektedir. Polimerlerin termoplastik özelliklerine dayanan bu metotta polimer maddelere %10-60 aralığında polietilen, glikol, sorbitol vb. plastikleştiriciler ilave edilir. Temel avantaj olarak kurutma aşamasına veya çözücü eklenmesine ihtiyaç duyulmadığından dökme yöntemine nazaran kullanımı daha yaygındır (Dhanapal vd., 2012).



Şekil 1.7 %100 biyobozunur patates nişastasından çöp torbası üretimi (Cook Doğal Çöp Torbaları, 2022)

Şekil 1.7’de de görüldüğü gibi termoplastik nişasta kullanılarak çöp torbası üretilmiştir. Kullanılan bu ambalaj yenilebilir bir polimer olan patates nişastasından üretilmiştir. Aynı şekilde gıdaların ambalajlanmasına uygun mevzuatlar dikkate alınarak, ilave olarak başka malzemelerin eklenmesiyle de bu polimerden yenilebilir bir film üretilebilir.

Yenilebilir film üretiminde kullanılan plastikleştiricinin miktarı, cinsi vb. faktörler çok önemlidir. Eklenen miktar fazla olursa molekül ağırlığı da bununla beraber artar ve bu durum filmin bariyer özelliğini ve çekme gerilimini olumsuz etkileyebilir. Tablo 1.2’de eklenen bazı maddelerin filmlerde ne gibi değişikliklere sebep olduğu görülmektedir.

Tablo 1.2 Yenilebilir filmlerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılan yöntemler (Çağrı ve Mehmetoğlu, 2010)

Filmler	**Uygulanan İyileştirme Yolları**
Kazein	- Laktik asit, tannik asit veya lipit eklenebilir - UV ve gamma radyasyon ışınlarına maruz bırakılarak su buharı geçirgenliği iyileşir
Kollajen	- Gliseraldehit ve alkil dioller mekanik özelliklerini iyileştirir - UV ışınlarına maruz bırakılarak çekme gücü artırılır - Proteolitik enzimler duvar kalınlığının ve çapının tekdüze olmasını sağlar - Formaldehit ve krom tannik asit gaz geçişini azaltır
Mısır zeini	- Aldehitler su buharı geçirgenliğini ve çekme gücünü iyileştirir
Jelatin	- Laktik ve tannik asit su buharı geçirgenliğini iyileştirir
Gluten	- Keratin oksijen geçirgenliğini, su buharı geçirgenliğini ve çekme gücü özelliklerini iyileştirir - Mısır zeini, soya proteini ve sistin çekme gücünü iyileştirir
Peynir altı suyu proteini	- Isıtma işlemi çekme gücünü, su buharı geçirgenliğini ve oksijen geçirgenliğini iyileştirir - Lipit eklenmesi su buharı geçirgenliğini artırır
Soya proteini	- UV ve gamma radyasyon uygulaması çekme gücünü artırır - Isıtma işlemi çekme gücünü, su buharı geçirgenliğini ve oksijen geçirgenliğini iyileştirir - Kalsiyum klorit ve kalsiyum sülfat eklenmesi çekme gücünü artırır
Aljinler	- Katyon çözeltisine daldırılması ile çekme gücü artırılır
Selüloz	- Lipit eklenmesi su buharı geçirgenliğini düşürür
Nişasta	- NaOH ile muamele oksijen geçirgenliğini, su buharı geçirgenliğini ve karbondioksit geçirgenliğini azaltır.

1.2.4 Yenilebilir Film ve Kaplamaların Uygulama Alanları

Mikrobiyolojik stabilite, çözünürlük, şeffaflık, ıslanabilirlik, mekanik özellikler vb. faktörler biyopolimerlerin gıdalara uygulanmasından önce göz ardı edilmemesi gereken

bazı özelliklerdendir. Bir önceki başlıkta da bahsedildiği gibi yenilebilir filmlerin hazırlanmasında bir makromolekül, bir çözücü ve bir plastikleştirici kullanılır ve bu yenilebilir film bileşenleri, kullanılacağı gıdaya göre formüle edilir. Tablo 1.3'te bu duruma örnek olarak farklı materyallerin hangi gıda için kullanıldığı görülmektedir (Rojas-Grau vd., 2009).

Tablo 1.3 Yenilebilir film ve kaplamaların kullanım alanları (Suput vd., 2015)

Kullanılan Materyal	Gıda
Meyve ve Sebze	
Nişasta	Çilek Mandalina
Mısır nişastası + Balmumu	Ahududu
Kitosan	Kuşkonmaz Nar Brokoli Elma dilimleri
Pektin	Kavun Şeftali Mango
Kazein	Kurutulmuş ananas
Aljinat	Mantar Kiraz
Jelatin	Hurma
Et, Kümes Hayvanları ve Balık	
Kitosan	Sazan balığı Sosis
Jelatin	Dondurulmuş balık
PASP izolatı	Kurutulmuş balık
PASP konsantresi	Dondurulmuş somon
Kırmızı algler	Domuz pastırması
Fırıncılık, Atıştırmalık Ürünler ve Süt Ürünleri	
Pektin	Kızartılmış patates cipsi
PASP izolatı	Peynir
Kırmızı algler	Peynir

1.2.4.1 Taze ve Minimum Düzeyde İşlenmiş Meyve ve Sebzeler

Meyve ve sebzelerde; ağırlığın kaybolmasını engellemek, mikroorganizmalara karşı korumak, aerobik solunumu yavaşlatarak olgunluğun kontrol edilmesini sağlamak ve ürünün parlaklığını arttırarak görünümünü iyileştirmek kaplamanın sağladığı temel özelliklerdendir. Bazı araştırmaların sonucunda yenilebilir filmlerin meyve ve sebzelerin depolanabilirliği ve hasat sonrasındaki kalite özellikleri üzerine olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Taze kesilmiş meyve ve sebzelerde de enzimatik esmerleşmenin ve mikrobiyal büyümenin önlenmesi sağlandığından yenilebilir filmlerin kullanımı bu gıdalarda oldukça yaygınlaşmıştır.

1.2.4.2 Et, Kümes Hayvanları ve Balık Ürünleri

Yenilebilir protein ambalaj malzemesinin ilk kullanımlarından biri hayvan bağırsağından elde edilen doğal kollajen kılıflardır. Ürünlerin su kaybını azaltma, lipid oksidasyonunu minimize etme, renk değişikliğini önleme ve kaslı gıdalarda meydana gelen damlamayı azaltma yenilebilir kollajen filmler üzerine yapılan çalışmaların bazı sonuçlarındandır. Antimikrobiyel maddelerin bu filmlere ilavesi sonucu et ürünlerinin iyileştirilmesi arttırılabililir.

1.2.4.3 Tahıllar, Fırıncılık ve Süt Ürünleri

Tahıl ürünlerinde yenilebilir kaplamalar su kaybını engellemek ve kalite özelliklerini arttırmak için kullanılır. Örnek olarak; pirincin soğuk suda yıkanması sırasında vitamin ve mineral kaybını önlemek için reçine karışımları ile kaplanır. Kakao yağı yerine çeşitli bitkisel yağ karışımları ile yapılan ticari şekerleme kaplamaları, buğday ve soya gevreklerinin kaplanmasında kullanılmış ve ürünün kabul özelliklerinin iyileştiği görülmüştür.

1.2.4.4 Yağda Kızarmış Ürünler

Derin yağda kızarmış ürünler yaklaşık olarak %50'ye kadar yağ içerirler. Özellikle hidrofilik polimer bazlı yenilebilir kaplamalar katı ve sıvı yağlara karşı oldukça iyi bir bariyer özellik gösterirler. Yağda kızarmış ürünler yüzünden obezite gibi önemli sağlık sorunları oluştuğundan yenilebilir film ve kaplamaların bu ürünlerde kullanımı da önemli bir durum haline gelmiştir. Buna ek olarak gellan ve guar gamlarla kaplanması da bu ürünlerde olumlu sonuç vermiştir (Suput vd., 2015).

1.3 Tezin Amacı

Ambalaj kullanımları ile birlikte artan çevresel endişeler sonucunda daha çevre dostu ve biyobozunur olan yenilebilir filmler önem kazanmıştır. Yenilebilir filmler ürün ambalajı olarak kullanılarak nem ve gaz bariyer özelliklerini iyileştirmekte ve ürünlerin raf ömrünü uzatmaktadır. Yenilebilir filmlerin eldesinde ana hammaddelerden biri olan polisakkaritler sentetik olarak kullanılabildiği gibi doğal polisakkaritler de mevcuttur. Bu doğal polisakkarit ihtiyacını karşılama konusunda dünya çapında üretimi ikinci sırada yer alan ve üretimi sonucu yüksek miktarlarda ortaya çıkan kahve atıkları odak noktalardan biri olmaktadır. Kahve çekirdeği zarı lignoselülozik bileşen içeriği açısından zengin bir atık olduğundan hem atıkları değerlendirmek hem de bu zengin içerikten faydalanarak fonksiyonel bir ambalaj malzemesi olan yenilebilir film elde etmek önem arz etmektedir. Bunlara ek olarak kahve çekirdeği zarından yenilebilir film üretimi çok düşük maliyetli bir prosestir.

Tezin amacı, Kosta Rika ve Kenya olmak üzere iki farklı türün kahve çekirdeği zarındaki lignini ekstrakte ederek yenilebilir film üretimi için kullanmaktır. Yukarıda da bahsedildiği gibi böylelikle fazlaca meydana gelen kahve çekirdeği zarı atığı değerlendirilerek alternatif bir ambalaj malzemesi olan yenilebilir film üretilir. Hammadde olarak iki farklı çeşit kahve çekirdeği zarına ek olarak anason yağı ve tarçın yağı esansiyel yağ olarak kullanılmıştır, böylelikle filmin bariyer özelliklerinin gelişmesine katkıda bulunurlar. Ayrıca plastikleştirici özelliğe sahip gliserol, sorbitol ve polietilen glikol kullanımı ile filme istenen yapı verilmiş olur. Filmler elde edildikten sonra filmler için önemli olan parametreleri daha net görebilmek adına nem içeriği tayini, şişme indeksi tayini ve su buharı geçirgenliği hızı testi yapılmıştır. En iyi performansı gösteren filmler FT-IR cihazı ile karakterize edilmiştir.

1.4 Hipotez

Çevresel sorunlar giderek önemli bir boyuta ulaştıkça ve bu konudaki farkındalık arttıkça insanlar daha çevre dostu yaklaşımlara yönelmişlerdir. Biyobozunur yenilebilir filmler bu konuda ambalajlara güzel bir alternatiftir.

Bu çalışmada yenilebilir filmlerin eldesinde kullanılan doğal polimerin kaynağı kahve çekirdeği zarıdır. Dünya çapında kahve üretiminin fazla miktarlarda olması sebebiyle kahve çekirdeği zarı, kahvenin kavrulması sırasında yan ürün olarak ayrılır ve atık olarak sınıflandırılır.

Çalışmanın amacı Kosta Rika ve Kenya olmak üzere farklı iki kahve çekirdeği zarını kullanarak yenilebilir film elde etmektir. Farklı esansiyel yağ ve plastikleştirici kullanımı ile de değişik kombinasyonlar denenerek en iyi performansı gösteren yenilebilir filmler belirlenmiştir. İki kahve çekirdeği zarından da verimli sonuçlar elde edilmiş olup hem atıkların değerlendirilmesi hem de biyobozunur bir ambalaj elde edilmesi açısından faydalı bir yöntem olmuştur.

2
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

2.1.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada yenilebilir filme plastikleştirici özelliği kazandırmak amacı ile PEG SIGMA-ALDRICH firmasından, Sorbitol CARLO ERBA REAGENTS firmasından ve Gliserol MERCK firmasından temin edilmiştir. Yenilebilir filmlerde jelleşme amacı ile kullanılan Sodyum Aljinat ALFASOL firmasından temin edilmiştir. Çözücü amacı ile kullanılan Hekzan MERCK firmasından, etanol ise CHEM-LAB firmasından temin edilmiştir. Aloe vera jeli yapımı sırasında kullanılan asetik asit MERCK firmasından temin edilmiştir.

2.1.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

2.1.2.1 Kahve Öğütücü

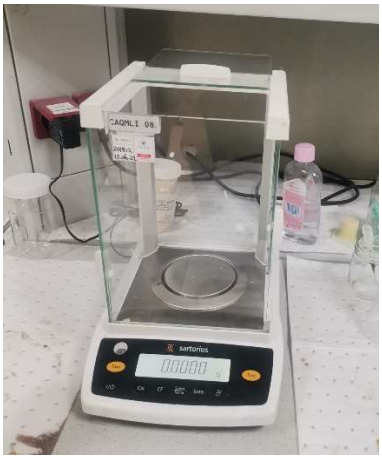
Kahve çekirdeği zarlarının yüzey alanlarını arttırmak ve toz haline getirmek için Şekil 2.1'deki Bialetti marka kahve öğütücüsü kullanılmıştır.



Şekil 2.1 Kahve öğütücü

2.1.2.2 Hassas Terazi

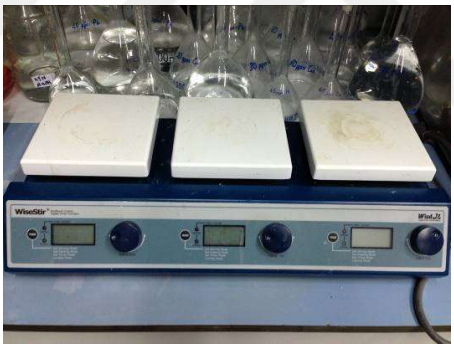
Tartımlar için Şekil 2.2'deki Sartorius Entris® 224I-1S terazi kullanılmıştır.



Şekil 2.2 Hassas terazi

2.1.2.3 Manyetik Karıştırıcı

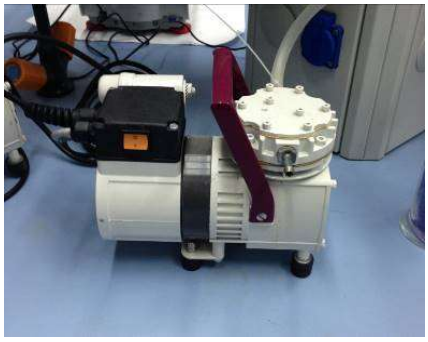
Bileşenleri karıştırma işlemleri için Şekil 2.3'teki WiseStir SMHS-3 marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 2.3 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

2.1.2.4 Vakum Pompası

Vakumlu filtrasyon işlemi için Şekil 2.4'teki vakum pompası kullanılmıştır.



Şekil 2.4 Vakum pompası

2.1.2.5 Ultrasonik Homojenizatör

Karışımın homojenize olmasını sağlamak için Şekil 2.5'teki Bandelin Sonoplus HD 2200 homojenizatör kullanılmıştır.



Şekil 2.5 Ultrasonik Homojenizatör

2.1.2.6 Ultrasonik Banyo

Homojenizasyon işleminin etkisini arttırabilmek amacıyla kullanılan ultrasonik banyo Şekil 2.6'daki ISOLAB markasına aittir.



Şekil 2.6 Ultrasonik banyo

2.1.2.7 Etüv

Lignin ekstraksiyonu ve film oluşumu sırasında hazırlanan karışımlardan nemin uzaklaştırılması ve kurutulması amacıyla Şekil 2.7'deki MMM Grup Ecocell marka etüv kullanılmıştır.



Şekil 2.7 Etüv

2.1.2.8 FTIR Cihazı

Örneklerin analizleri Şekil 2.8'deki ATR Bruker-Tensor 27 model FTIR cihazı ile karakterize edilmiştir.



Şekil 2.8 FTIR cihazı

2.2 Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan Kosta Rika ve Kenya kahve çekirdeği zarı Kahve Dünyası Fabrikası-Bakırköy'den temin edilmiştir. Yağ olarak kullanılan tarçın yağı ve anason yağı Arifoğlu markasından temin edilmiştir, aloe vera jeli ise Başlık 2.2.1'de gösterilen metod ile hazırlanmıştır.

2.2.1 Aloe Vera Jeli Eldesi

Aloe vera yaprakları ayıklanır ve yaprakların içerisindeki jelimsi kısım beherde toplanır. Ultrasonik homojenizatörde 20 dakika homojenlik sağlanabilmesi adına karıştırılır ve

süzülür. Elde edilen ürün manyetik karıştırıcıda 45 dakika, 70℃ ve 500 rpm'de karıştırılır ve tekrardan süzülür. Sonrasında tartıma alınır ve tartımda gelen değerin %1'i kadar asetik asit karışım içerisine ilave edilir. Soğuması için buzdolabına bırakılır. Aloe vera jeli yapım aşamaları Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Aloe vera yağı yapım aşamaları

2.2.2 Kahve Çekirdeği Zarından Lignin Ekstraksiyonu

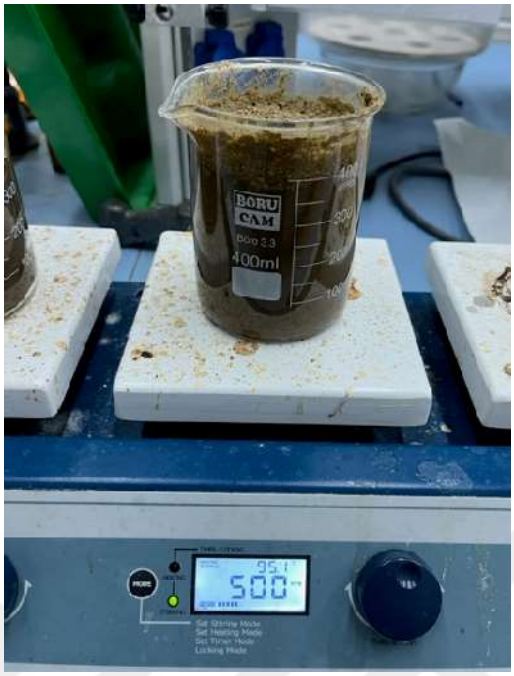
İki farklı kökene ait kahve çekirdeği zarları öncelikle kahve öğütücü yardımı ile Şekil 2.10'da görüldüğü gibi yaklaşık 20 dakika boyunca öğütülür.



Şekil 2.10 Kahve çekirdeği zarı öğütme öncesi ve sonrası

10 gram öğütülmüş kahve çekirdeği zarı 200 ml saf su ile birleştirilerek 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda 95℃ ve 500 rpm'de 30 dk boyunca balık yardımıyla Şekil 2.11'deki gibi karıştırılır. Daha sonrasında manyetik karıştırıcıdan alınan malzeme vakum pompası yardımı ile filtrasyona tabii tutulur (Şekil 2.12). Filtre kağıdı üzerinde kalan katı kısım bir behere alınarak üzerine çözücü amaçlı 100 ml etanol ilave edilir ve 2 saat, 70℃ ve 500 rpm'de karıştırılır (Şekil 2.13). Ardından tekrar süzülür (Şekil 2.14) ve 24 saat 60℃'deki etüve kuruması için bırakılır. Ligninlerin kurumuş hali Şekil 2.15'te

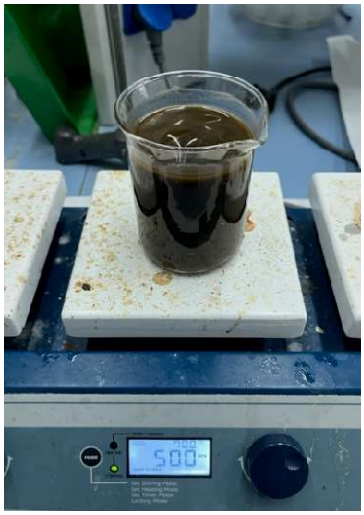
gösterilmektedir. Sonrasında Kosta Rika ve Kenya kahve çekirdeği zarlarından elde edilen ligninler hammadde olarak kullanılmak üzere bir behere alınır.



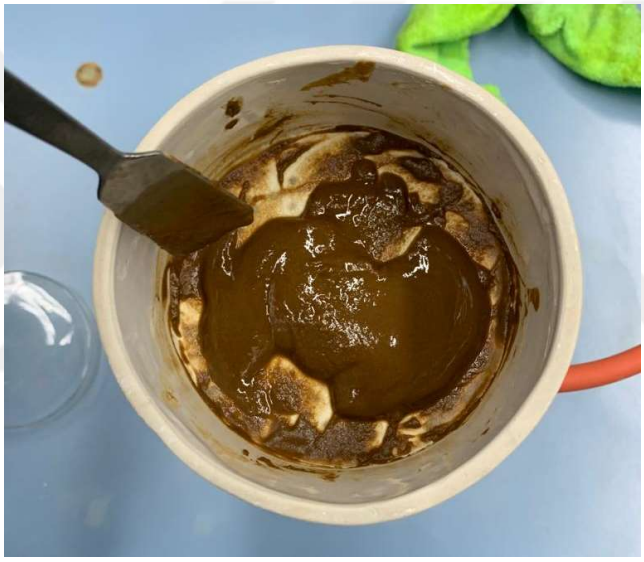
Şekil 2.11 Öğütülmüş kahve çekirdeği zarı ve 200 ml saf suyun karıştırılması



Şekil 2.12 Vakum pompası yardımı ile ürünün süzülmesi



Şekil 2.13 Filtre kağıdı üzerindeki katı kısmın etanol ile karıştırılması



Şekil 2.14 Süzme işlemi sonrası filtre kağıdında kalan katı kısım



Şekil 2.15 Etüvden alınan Kosta Rika (sol) ve Kenya (sağ) ligninleri

2.2.3 Lignin Hammaddesi ile Yenilebilir Film Hazırlanması

Yenilebilir film oluşturmak için Tablo 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 ve 2.5'te gösterilen kombinasyonlar kullanılmıştır.

Bu çalışmada Kosta Rika ve Kenya olmak üzere 2 farklı kahve çekirdeği zarından elde edilmiş lignin; yağ ve jel olarak 3 farklı çeşit aloe vera jeli, tarçın yağı ve anason yağı; plastikleştirici olarak da gliserol, sorbitol ve PEG olacak şekilde 3 farklı plastikleştirici kullanılarak ve plastikleştirici oranları 0,5 ve 1 gram şeklinde ayarlanarak 30 farklı set ortaya konulmuştur.

Tablo 2.1 Kosta Rika lignin ve aloe vera jeli kullanılarak hazırlanan film bileşenleri

Filmler	Lignin	Jel	Plastikleştirici	Sodyum Aljinat	Su
KRAV-1	Kosta Rika (1 g)	Aloe Vera (2 g)	Gliserol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KRAV-2	Kosta Rika (1 g)	Aloe Vera (2 g)	Gliserol (1 g)	0,5 g	50 ml
KRAV-3	Kosta Rika (1 g)	Aloe Vera (2 g)	Sorbitol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KRAV-4	Kosta Rika (1 g)	Aloe Vera (2 g)	Sorbitol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KRAV-5	Kosta Rika (1 g)	Aloe Vera (2 g)	PEG (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KRAV-6	Kosta Rika (1 g)	Aloe Vera (2 g)	PEG (1 g)	0,5 g	50 ml

Tablo 2.2 Kosta Rika lignin ve anason yağı kullanılarak hazırlanan film bileşenleri

Filmler	Lignin	Yağ	Plastikleştirici	Sodyum Aljinat	Su
KRA-1	Kosta Rika (1 g)	Anason (2 g)	Gliserol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KRA-2	Kosta Rika (1 g)	Anason (2 g)	Gliserol (1 g)	0,5 g	50 ml
KRA-3	Kosta Rika (1 g)	Anason (2 g)	Sorbitol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KRA-4	Kosta Rika (1 g)	Anason (2 g)	Sorbitol (1 g)	0,5 g	50 ml
KRA-5	Kosta Rika (1 g)	Anason (2 g)	PEG (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KRA-6	Kosta Rika (1 g)	Anason (2 g)	PEG (1 g)	0,5 g	50 ml

Tablo 2.3 Kosta Rika lignin ve tarçın yağı kullanılarak hazırlanan film bileşenleri

Filmler	Lignin	Yağ	Plastikleştirici	Sodyum Aljinat	Su
KRT-1	Kosta Rika (1 g)	Tarçın (2 g)	Gliserol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KRT-2	Kosta Rika (1 g)	Tarçın (2 g)	Gliserol (1 g)	0,5 g	50 ml
KRT-3	Kosta Rika (1 g)	Tarçın (2 g)	Sorbitol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KRT-4	Kosta Rika (1 g)	Tarçın (2 g)	Sorbitol (1 g)	0,5 g	50 ml
KRT-5	Kosta Rika (1 g)	Tarçın (2 g)	PEG (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KRT-6	Kosta Rika (1 g)	Tarçın (2 g)	PEG (1 g)	0,5 g	50 ml

Tablo 2.4 Kenya lignin ve anason yağı kullanılarak hazırlanan film bileşenleri

Filmler	Lignin	Yağ	Plastikleştirici	Sodyum Aljinat	Su
KA-1	Kenya (1 g)	Anason (2 g)	Gliserol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KA-2	Kenya (1 g)	Anason (2 g)	Gliserol (1 g)	0,5 g	50 ml
KA-3	Kenya (1 g)	Anason (2 g)	Sorbitol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KA-4	Kenya (1 g)	Anason (2 g)	Sorbitol (1 g)	0,5 g	50 ml
KA-5	Kenya (1 g)	Anason (2 g)	PEG (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KA-6	Kenya (1 g)	Anason (2 g)	PEG (1 g)	0,5 g	50 ml

Tablo 2.5 Kenya lignin ve tarçın yağı kullanılarak hazırlanan film bileşenleri

Filmler	Lignin	Yağ	Plastikleştirici	Sodyum Aljinat	Su
KT-1	Kenya (1 g)	Tarçın (2 g)	Gliserol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KT-2	Kenya (1 g)	Tarçın (2 g)	Gliserol (1 g)	0,5 g	50 ml
KT-3	Kenya (1 g)	Tarçın (2 g)	Sorbitol (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KT-4	Kenya (1 g)	Tarçın (2 g)	Sorbitol (1 g)	0,5 g	50 ml
KT-5	Kenya (1 g)	Tarçın (2 g)	PEG (0,5 g)	0,5 g	50 ml
KT-6	Kenya (1 g)	Tarçın (2 g)	PEG (1 g)	0,5 g	50 ml

Şekil 2.16'da gösterildiği gibi hazırlanmış olan bu karışımlar 80℃, 30 dakika 500 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonrasında karışımlara 2 g hekzan ilave edilerek 90℃, 60 dakika 500 rpm'de iyice homojenize olması ve çözünmesi için karışmaya bırakılmıştır (Şekil 2.17).

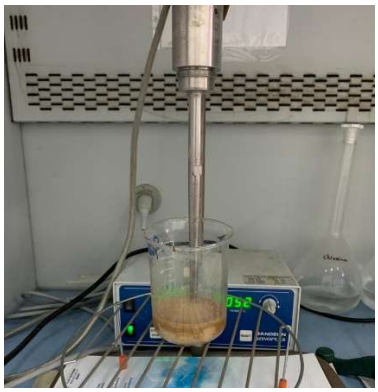


Şekil 2.16 Yenilebilir film hammaddelerinin karışımı



Şekil 2.17 Hekzan ilave edilen yenilebilir film karışımının manyetik karıştırıcıda karıştırılması

Manyetik karıştırıcıdan alınan karışımlar Şekil 2.18'deki ultrasonik homojenizatörde 15 dakika homojenize edilmiştir ve ardından Şekil 2.19'da görüldüğü gibi 10 dakika ultrasonik su banyosunda 40℃'de tutulmuştur. Su banyosundan alınan numuneler petri kabına dökülerek 60℃'lik etüvde 24 saat kurumaya bırakılmıştır (Şekil 2.20) (Zhang vd., 2019).



Şekil 2.18 Karışımın ultrasonik homojenizatörde homojenize edilmesi



Şekil 2.19 Karışımların ultrasonik banyoda tutulması



Şekil 2.20 Etüve kurumaya bırakılan numuneler

2.2.4 Nem İçeriği Tayini

Yenilebilir filmler 3 cm x 3 cm olarak eşit parçalara ayrılır ve bu parçaların tartımı alınır. Ardından tartılan numuneler 24 saat boyunca 104°C'de etüvde kurutulur ve tekrar tartım alınır. Şekil 2.21'de nem içeriği tayini içini hazırlanan numuneler görülmektedir. Nem içeriği Eşitlik 2.1'de belirtilen formül kullanılarak hesaplanır (Dash vd., 2019).

$$MC(\%) = (\frac{M_1 - M_2}{M_1}) \times 100 \quad (2.1)$$

Burada MC nem içeriği (%), M_1 kurutmadan önceki ağırlık (gram), M_2 kurutmadan sonraki ağırlıktır (gram).



Şekil 2.21 Nem içeriği tayini içini hazırlanan numuneler

2.2.5 Şişme İndeksi Tayini

3 cm x 3 cm olarak parçalara ayrılmış yenilebilir filmler etüvde 104°C'de 24 saat kurutulur ve kurutulan filmlerin tartımı alınır, ardından Şekil 2.22'de görüldüğü gibi 2 dakika boyunca 15 ml saf su içeren bir plakaya bırakılır. Süre sonunda filmlerin ıslaklığı filtre kağıdı ile alınır ve filmler tekrar tartılır. Şişme indeksi Eşitlik 2.2'de belirtilen formül ile hesaplanır (Susmitha vd., 2021).

$$SW(\%) = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_1}\right) \times 100 \quad (2.2)$$

Burada SW şişme indeksi (%), M_1 plakaya atılmadan önceki ağırlık (gram), M_2 plakaya atıldıktan sonraki ağırlıktır (gram).



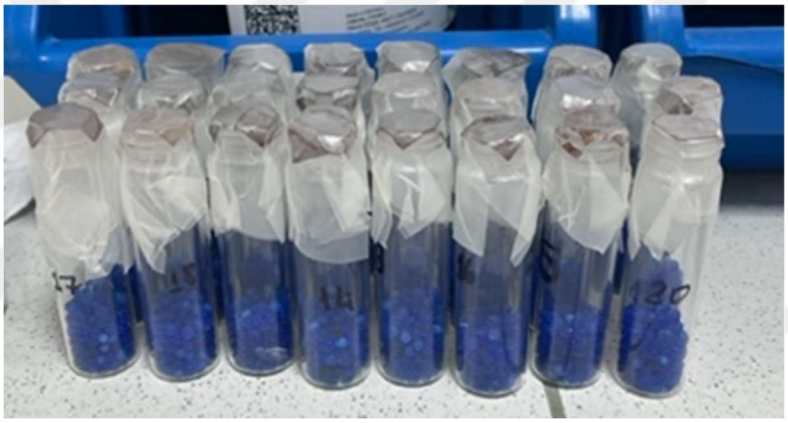
Şekil 2.22 Şişme indeksi tayini için plakada bekletilen numune

2.2.6 Su Buharı Geçirgenliği Hızı Testi

Öncelikle filmler etüvde 104°C'de 24 saat kurutulur. Ardından, 5 gramlık silika jel tartımları alınır ve deney tüplerine konulur. Bu deney tüplerinin ağızları filmler tarafından parafin yardımı ile açık alan kalmayacak şekilde kapatılır. 5 gün boyunca deney tüplerinin tartımı alınır ve desikatörde bekletilir. Ardından su buharı geçirgenliği hızı (WVTR) Eşitlik 2.3'te belirtilen formül ile hesaplanır (Shafie vd., 2020).

$$WVTR = \frac{(\frac{\Delta M}{\Delta t})}{\Delta A} \tag{2.3}$$

Burada ΔM filmin zamana bağlı ağırlık değişimi (gram), Δt değişen zaman (saniye), ΔA Maruz kalan film alanı (tüplerin çapı kullanılarak hesaplanır).



Şekil 2.23 Su buharı geçirgenliği hızı testi için hazırlanan numuneler

3
DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Elde Edilen Yenilebilir Filmler

3.1.1 Kosta Rika Kahve Çekirdeği Zarı Kullanılarak Elde Edilen Filmler

Kosta Rika kahve çekirdeği zarından elde edilen lignin kullanılarak ilk başta aloe vera jeli ilavesi ile Şekil 3.1'de görülen filmler oluşturulmuştur. Sol tarafta gliserol 0,5-1 gram, ortada sorbitol 0,5-1 gram, en sağda ise PEG 0,5-1 gram sonuçları görülmektedir. Filmlerin hepsi eşit şartlarda ve sürede homojenize edilmesine rağmen aloe vera jeli kullanımı film oluşumunda istenen sonucu vermemiştir.



Şekil 3.1 Kosta Rika-Aloe Vera kombinasyonu ile oluşturulan filmler

Kosta Rika-Aloe Vera kombinasyonundan etkili bir sonuç alınamayınca çalışmalara anason ve tarçın yağı ile devam edilmiştir. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı kullanılarak hazırlanan filmler görülmektedir. Şekil 3.2'de soldan sağa sırasıyla plastikleştirici olarak 0,5 gram gliserol, 0,5 gram sorbitol ve 0,5 gram PEG kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Kosta Rika-Tarçın Yağı-0,5 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler

Şekil 3.3'te soldan sağa sırasıyla plastikleştirici olarak 1 gram gliserol, 1 gram sorbitol ve 1 gram PEG kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Kosta Rika-Tarçın Yağı-1 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler

Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve anason yağı kullanılarak hazırlanan filmler görülmektedir. Şekil 3.4'te soldan sağa sırasıyla plastikleştirici olarak 0,5 gram gliserol, 0,5 gram sorbitol ve 0,5 gram PEG kullanılmıştır. Şekil 3.5'te ise soldan sağa sırasıyla plastikleştirici olarak 1 gram gliserol, 1 gram sorbitol ve 1 gram PEG kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Kosta Rika-Anason Yağı-0,5 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler



Şekil 3.5 Kosta Rika-Anason Yağı-1 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler

3.1.2 Kenya Kahve Çekirdeği Zarı Kullanılarak Elde Edilen Filmler

Kenya kahve çekirdeği zarından elde edilen lignin ile Başlık 3.1.1'de bahsedilen kombinasyonlar kullanılmıştır. Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de Kenya-Tarçın Yağı hammaddeleri kullanılarak elde edilen filmler görülmektedir. Şekil 3.6'da soldan sağa sırasıyla plastikleştirici olarak 0,5 gram gliserol, 0,5 gram sorbitol ve 0,5 gram PEG kullanılmıştır.

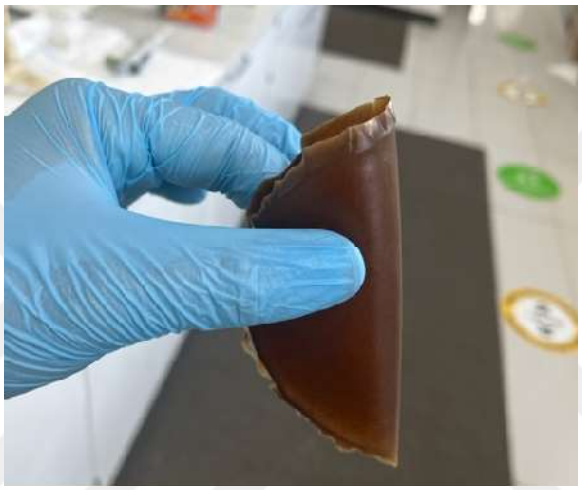


Şekil 3.6 Kenya-Tarçın Yağı-0,5 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler

Şekil 3.7'de ise soldan sağa sırasıyla plastikleştirici olarak 1 gram gliserol, 1 gram sorbitol ve 1 gram PEG kullanılmıştır. Gliserolün en iyi sonuç verdiği kombinasyon kenya-tarçın yağı kombinasyonu olmuştur. Bunun yanı sıra sorbitollü filmlerde esneklik özelliği çok iyi sağlanamazken bu kombinasyonda sağlanmış olup Şekil 3.7'de de görüldüğü gibi homojenlik açısından gliserollü olan filme çok yakın bir görüntü ortaya çıkmıştır. Kenya-Tarçın Yağı-1 gram Gliserol kombinasyonu filmlerin homojenliği ve esnekliği açısından Şekil 3.8'de görüldüğü gibi güzel sonuçlar sağlamıştır.



Şekil 3.7 Kenya-Tarçın Yağı-1 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler



Şekil 3.8 Kenya-Tarçın Yağı-1 gram Gliserol kombinasyonu

Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da Kenya-Anason Yağı hammaddeleri kullanılarak elde edilen filmler görülmektedir. Şekil 3.9'da soldan sağa sırasıyla plastikleştirici olarak 0,5 gram gliserol, 0,5 gram sorbitol ve 0,5 gram PEG kullanılmıştır. Şekil 3.10'da ise soldan sağa sırasıyla plastikleştirici olarak 1 gram gliserol, 1 gram sorbitol ve 1 gram PEG kullanılmıştır.



Şekil 3.9 Kenya-Anason Yağı-0,5 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler



Şekil 3.10 Kenya-Anason Yağı-1 gram Plastikleştirici kombinasyonu ile oluşturulan filmler

3.2 Nem İçeriği Tayini

Nem içeriği tayini Başlık 2.2.4'te belirtilen şekilde gerçekleştirilmiştir. Kosta Rika kahve çekirdeği zarından üretilen filmlerin nem içerikleri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de, Kenya kahve çekirdeği zarından üretilen filmlerin nem içerikleri Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.1 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin nem içerikleri

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	MC (%)
KRA-1	0,4455	0,3996	10,30
KRA-2	0,6252	0,5144	17,72
KRA-3	0,4383	0,4143	5,47
KRA-4	0,5130	0,4826	5,92
KRA-5	0,5328	0,5005	6,06
KRA-6	0,5863	0,5562	5,13

Tablo 3.2 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin nem içerikleri

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	MC (%)
KRT-1	0,4911	0,4330	11,83
KRT-2	0,5548	0,4260	23,21
KRT-3	0,4331	0,4056	6,34
KRT-4	0,5059	0,4730	6,50
KRT-5	0,4035	0,3720	7,80
KRT-6	0,6107	0,5614	8,07

Tablo 3.3 Kenya kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin nem içerikleri

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	MC (%)
KA-1	0,4455	0,3975	10,77
KA-2	0,4757	0,3765	20,85
KA-3	0,5770	0,5435	5,80
KA-4	0,5117	0,4817	5,86
KA-5	0,5133	0,4792	6,64
KA-6	0,6042	0,5775	4,42

Tablo 3.4 Kenya kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin nem içerikleri

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	MC (%)
KT-1	0,4995	0,4332	13,27
KT-2	0,5089	0,4043	20,55
KT-3	0,4723	0,4439	6,01
KT-4	0,4856	0,4558	6,13
KT-5	0,5089	0,4689	7,86
KT-6	0,4919	0,4497	8,57

Tablo 3.1'e bakıldığında Kosta Rika lignin ve anason yağı ile üretilen yenilebilir filmlerde nem içerikleri %5,13 ile %17,72 aralığında değişmektedir. Tablo 3.2'de ise Kosta Rika lignin ve tarçın yağı ile üretilen yenilebilir filmlerde nem içerikleri %6,34 ile %23,21 aralığında değişmektedir. Tablo 3.3'te Kenya lignin ve anason yağı kullanılarak elde edilen yenilebilir filmlerde nem içeriklerinin %4,42 ile %20,85 aralığında değiştiği görülmektedir. Tablo 3.4'te ise Kenya lignin ve tarçın yağı kullanılarak elde edilen yenilebilir filmlerin nem içeriklerinin %6,01 ile %20,55 aralığında değiştiği görülmektedir.

3.3 Şişme İndeksi Tayini

Şişme indeksi tayini Başlık 2.2.5'te belirtilen şekilde gerçekleştirilmiştir. Kosta Rika kahve çekirdeği zarından üretilen filmlerin şişme indeksleri Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da, Kenya kahve çekirdeği zarından üretilen filmlerin nem içerikleri Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.5 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin şişme indeksleri

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	SW (%)
KRA-1	0,3996	0,6333	58,48
KRA-2	0,5144	0,7582	47,39
KRA-3	0,4143	0,7142	72,38
KRA-4	0,4826	0,7901	63,71
KRA-5	0,5005	0,7560	51,04
KRA-6	0,5562	0,8970	61,27

Tablo 3.6 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin şişme indeksleri

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	SW (%)
KRT-1	0,4330	0,7365	70,09
KRT-2	0,4260	0,6526	53,19
KRT-3	0,4056	0,6352	56,60
KRT-4	0,4730	0,6889	45,64
KRT-5	0,3720	0,7175	92,87
KRT-6	0,5614	0,9495	69,13

Tablo 3.7 Kenya kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin şişme indeksleri

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	SW (%)
KA-1	0,3975	0,7082	78,16
KA-2	0,3765	0,4836	28,44
KA-3	0,5435	0,8664	59,41
KA-4	0,4817	0,7846	62,88
KA-5	0,4792	0,7186	49,95
KA-6	0,5775	0,8771	51,87

Tablo 3.8 Kenya kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin şişme indeksleri

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	SW (%)
KT-1	0,4332	0,6801	56,99
KT-2	0,4043	0,6063	49,96
KT-3	0,4439	0,9601	116,28
KT-4	0,4558	0,6592	44,62
KT-5	0,4689	0,9307	98,48
KT-6	0,4497	0,8373	86,19

Tablo 3.5'e bakıldığında Kosta Rika lignin ve anason yağı ile üretilen yenilebilir filmlerde şişme indeksleri %47,39 ile %72,38 aralığında değişmektedir. Tablo 3.6'da ise Kosta Rika lignin ve tarçın yağı ile üretilen yenilebilir filmlerde şişme indeksleri %45,64 ile %92,87 aralığında değişmektedir. Tablo 3.7'de Kenya lignin ve anason yağı kullanılarak elde edilen yenilebilir filmlerde şişme indekslerinin %28,44 ile %78,16 aralığında değiştiği görülmektedir. Tablo 3.8'de ise Kenya lignin ve tarçın yağı kullanılarak elde edilen yenilebilir filmlerin şişme indekslerinin %44,62 ile %116,28 aralığında değiştiği görülmektedir.

3.4 Su Buharı Geçirgenliği Hızı Testi

Su buharı geçirgenliği hızı tayini Başlık 2.2.6'da belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan deney tüplerinin çapı 1.5 cm'dir.

$$\Delta A = \frac{\pi \times D^2}{4} = \frac{\pi \times (1{,}5\ cm)^2}{4} = 1{,}767\ cm^2 \qquad (3.1)$$

$\Delta t = 5\ g\ddot{u}n = 120\ saat = 432000\ saniye$

$$KRA - 1\ Filmi\ için\ WVTR\ = \frac{(M_5 - M_1)\ (gram)}{\Delta A\ (cm^2) \times \Delta t(s)} \qquad (3.2)$$

$= 2{,}6986 \times 10^{-8} \left(\frac{gram}{cm^2 \times s}\right)$

Tüm filmler için aynı hesaplama yöntemi kullanılmış ve sonuçlar Tablo 3.9, Tablo 3.10, Tablo 3.11 ve Tablo 3.12'de verilmiştir. M_1 ilk gün alınan tartımı, M_5 ise 5. günün sonunda alınan tartımı ifade eder.

Tablo 3.9 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin su buharı geçirgenlik hızı

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	M_3 (gram)	M_4 (gram)	M_5 (gram)	$M_5 - M_1$ (gram)	WVTR $(\frac{gram}{cm^2 \times s})$
KRA-1	22,8263	22,8333	22,8383	22,8423	22,8469	0,0206	$2{,}6986 \times 10^{-8}$
KRA-2	23,5241	23,5319	23,5406	23,5484	23,5567	0,0326	$4{,}2706 \times 10^{-8}$
KRA-3	23,4479	23,4583	23,4648	23,4708	23,4776	0,0297	$3{,}8907 \times 10^{-8}$
KRA-4	22,9425	22,9483	22,9497	22,9508	22,9522	0,0097	$1{,}2707 \times 10^{-8}$
KRA-5	23,0634	23,0672	23,0695	23,0709	23,0731	0,0097	$1{,}2707 \times 10^{-8}$
KRA-6	23,5126	23,5191	23,5225	23,5251	23,5281	0,0155	$2{,}0305 \times 10^{-8}$

Tablo 3.10 Kosta Rika kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin su buharı geçirgenlik hızı

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	M_3 (gram)	M_4 (gram)	M_5 (gram)	$M_5 - M_1$ (gram)	WVTR $(\frac{gram}{cm^2 \times s})$
KRT-1	23,2298	23,2434	23,2587	23,2708	23,2844	0,0546	$7{,}1527 \times 10^{-8}$
KRT-2	23,3456	23,3576	23,3700	23,3808	23,3929	0,0473	$6{,}1964 \times 10^{-8}$
KRT-3	22,6327	22,6472	22,6565	22,6633	22,6734	0,0407	$5{,}3318 \times 10^{-8}$
KRT-4	23,4944	23,5096	23,5206	23,5320	23,5430	0,0486	$6{,}3667 \times 10^{-8}$
KRT-5	22,8251	22,8313	22,8421	22,8526	22,8637	0,0386	$5{,}0567 \times 10^{-8}$
KRT-6	23,2321	23,2364	23,2396	23,2422	23,2449	0,0128	$1{,}6760 \times 10^{-8}$

Tablo 3.11 Kenya kahve çekirdeği zarı ve anason yağı ile üretilen filmlerin su buharı geçirgenlik hızı

Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	M_3 (gram)	M_4 (gram)	M_5 (gram)	M_5 - M_1 (gram)	WVTR $(\frac{gram}{cm^2 \times s})$
KA-1	23,0527	23,0548	23,0572	23,0585	23,0607	0,0080	$1{,}0480 \times 10^{-8}$
KA-2	22,7419	22,7479	22,7532	22,7576	22,7634	0,0215	$2{,}8165 \times 10^{-8}$
KA-3	23,3791	23,3877	23,3965	23,4058	23,4155	0,0364	$4{,}7684 \times 10^{-8}$
KA-4	23,6538	23,6583	23,6620	23,6646	23,6677	0,0139	$1{,}8209 \times 10^{-8}$
KA-5	23,0276	23,0333	23,0380	23,0481	23,0612	0,0336	$4{,}4017 \times 10^{-8}$
KA-6	22,9687	22,9764	22,9774	22,9809	22,9853	0,0166	$2{,}1746 \times 10^{-8}$

Tablo 3.12 Kenya kahve çekirdeği zarı ve tarçın yağı ile üretilen filmlerin su buharı geçirgenlik hızı

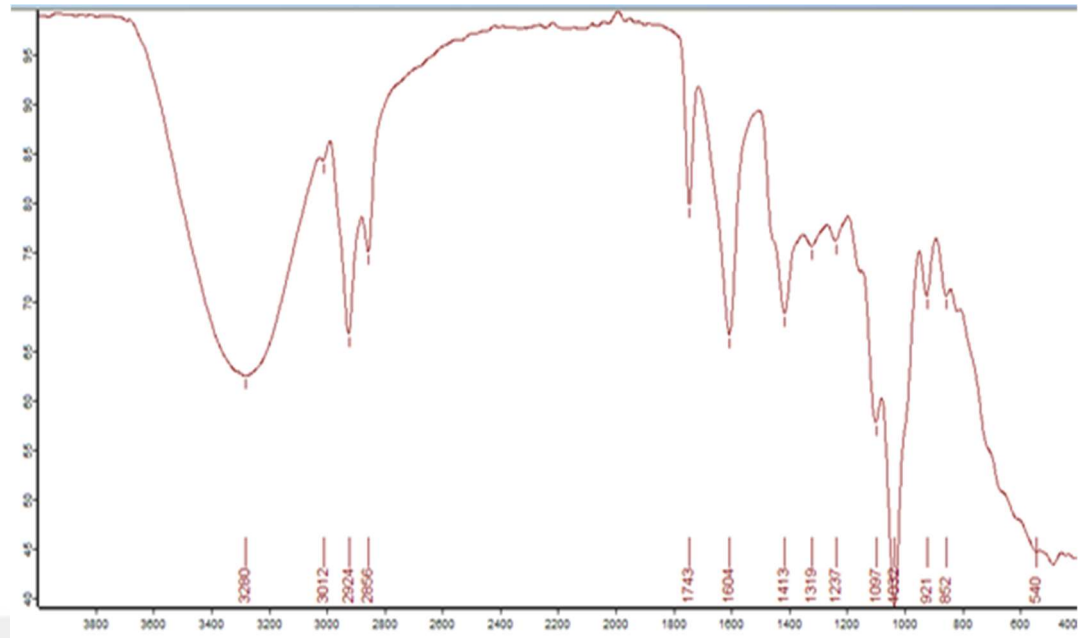
Film	M_1 (gram)	M_2 (gram)	M_3 (gram)	M_4 (gram)	M_5 (gram)	M_5 - M_1 (gram)	WVTR $(\frac{gram}{cm^2 \times s})$
KT-1	23,2659	23,2863	23,3040	23,3184	23,3341	0,0682	$8{,}9344 \times 10^{-8}$
KT-2	22,8160	22,8176	22,8183	22,8199	22,8221	0,0060	$0{,}7991 \times 10^{-8}$
KT-3	23,4976	23,5024	23,5092	23,5162	23,5233	0,0257	$3{,}3667 \times 10^{-8}$
KT-4	22,8287	22,8396	22,8477	22,8559	22,8637	0,0350	$4{,}5851 \times 10^{-8}$
KT-5	22,9869	22,9905	22,9937	22,9963	22,9995	0,0126	$1{,}6506 \times 10^{-8}$
KT-6	22,9295	22,9385	22,9482	22,9547	22,9658	0,0363	$4{,}7554 \times 10^{-8}$

Tablo 3.9'a bakıldığında Kosta Rika lignin ve anason yağı ile üretilen yenilebilir filmlerde su buharı geçirgenlik hızları 1,2707 × 10^{-8} $\frac{gram}{cm^2 \times s}$ ile 4,2706 × 10^{-8} $\frac{gram}{cm^2 \times s}$ aralığında değişmektedir. Tablo 3.10'da ise Kosta Rika lignin ve tarçın yağı ile üretilen yenilebilir filmlerde su buharı geçirgenlik hızları 1,6760 × 10^{-8} $\frac{gram}{cm^2 \times s}$ ile 7,1527 × 10^{-8} $\frac{gram}{cm^2 \times s}$ aralığında değişmektedir. Tablo 3.11'de Kenya lignin ve anason yağı kullanılarak elde edilen yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızlarının 1,0480 × 10^{-8} $\frac{gram}{cm^2 \times s}$ ile 4,7684 × 10^{-8} $\frac{gram}{cm^2 \times s}$ aralığında değiştiği görülmektedir. Tablo 3.12'de ise Kenya lignin ve tarçın yağı kullanılarak elde edilen yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızlarının 0,7991 × 10^{-8} $\frac{gram}{cm^2 \times s}$ ile 8,9344 × 10^{-8} $\frac{gram}{cm^2 \times s}$ aralığında değiştiği görülmektedir.

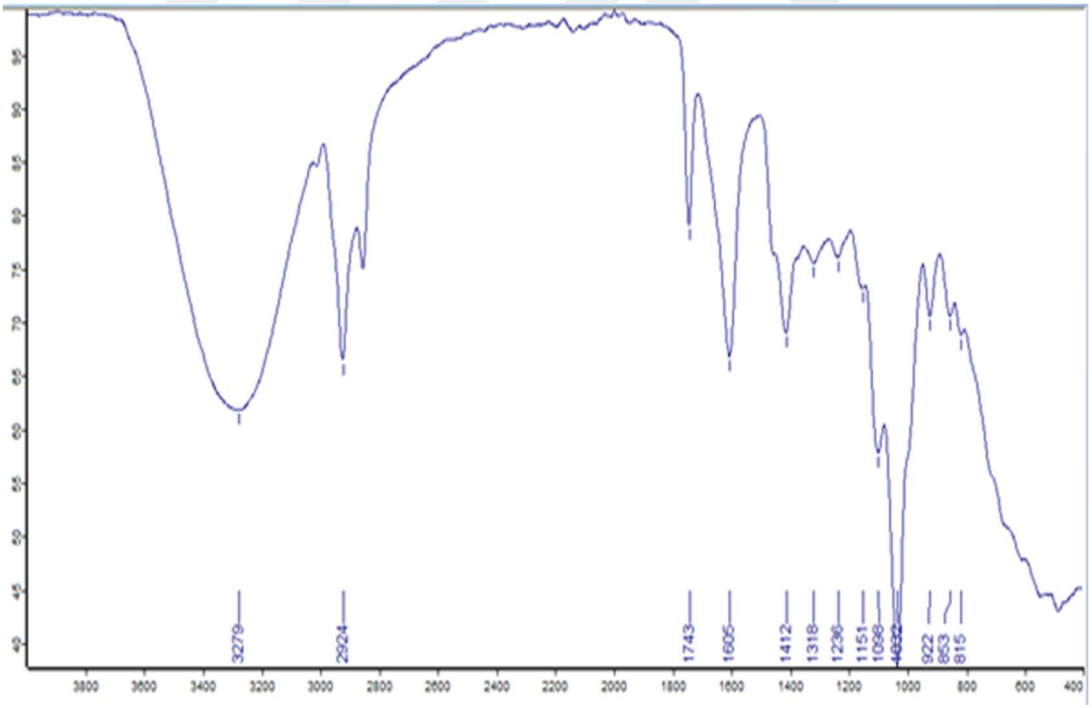
3.5 FT-IR Analizi Sonuçları

Sentez edilen malzemelerin ATR-FTIR spektrumları 4000-600 cm^{-1} aralığında ve 4 cm^{-1} çözünürlüğünde 30 tarama yapılarak alındı. Sonuçlar Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'te gösterilmiştir.

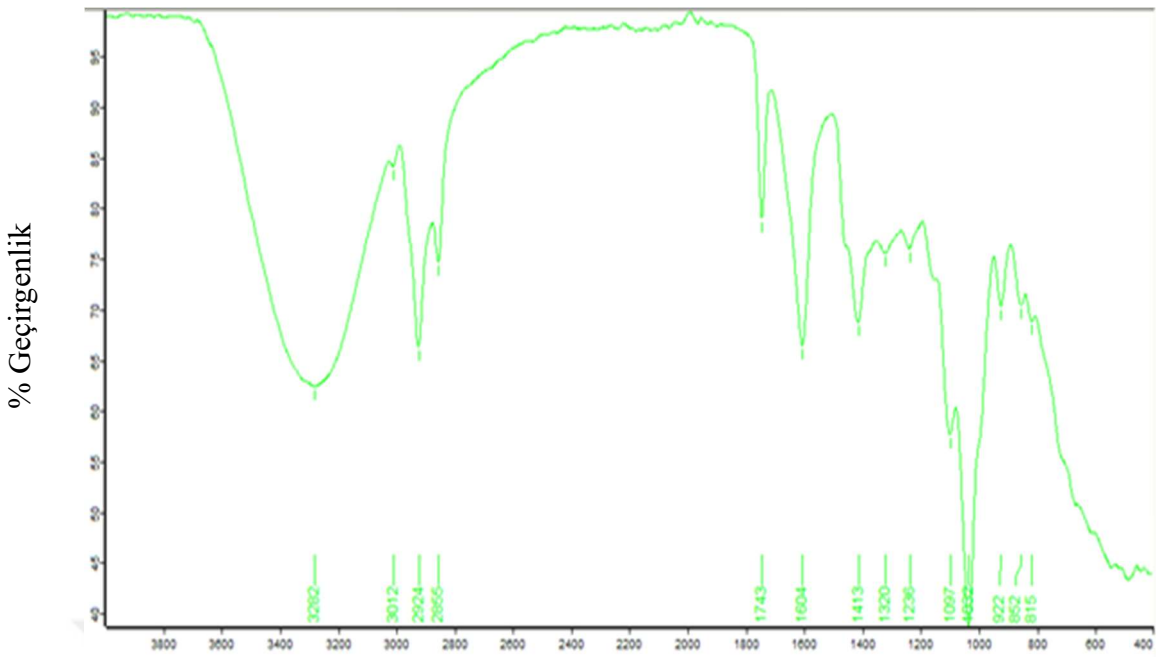
FTIR spektrumlarında görülen pikler yenilebilir filmlerin yapısındaki fonksiyonel grupları ifade eder. 3200-3500 cm^{-1} aralığında görülen pikler alkol ve fenolik O-H gruplarının varlığını gösterir. 2850-2950 cm^{-1} civarında görülen pikler alkil gruplarındaki C-H gerilimlerini göstermektedir. 1743 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler ise esterler ve karboksilik asitlerin C=O gerilimlerini ifade etmektedir. 1604 cm^{-1} oluşan pikler, alkenil gruplarındaki C=C gerilimlerinin varlığını gösterir. 1380-1420 cm^{-1} aralığındaki bantlar CH_3 grubunun varlığını ifade eder. 1040–1090 cm^{-1} civarında görülen pikler, ester grubunun varlığını gösteren C–O' nun gerilimlerine atfedilir. Elde edilen yenilebilir filmlere ait FT-IR grafikleri birbirleriyle örtüşmektedir. Üretilen örneklerde 1000 cm^{-1} altında kalan kısımlar karakteristik bölgelerdir.



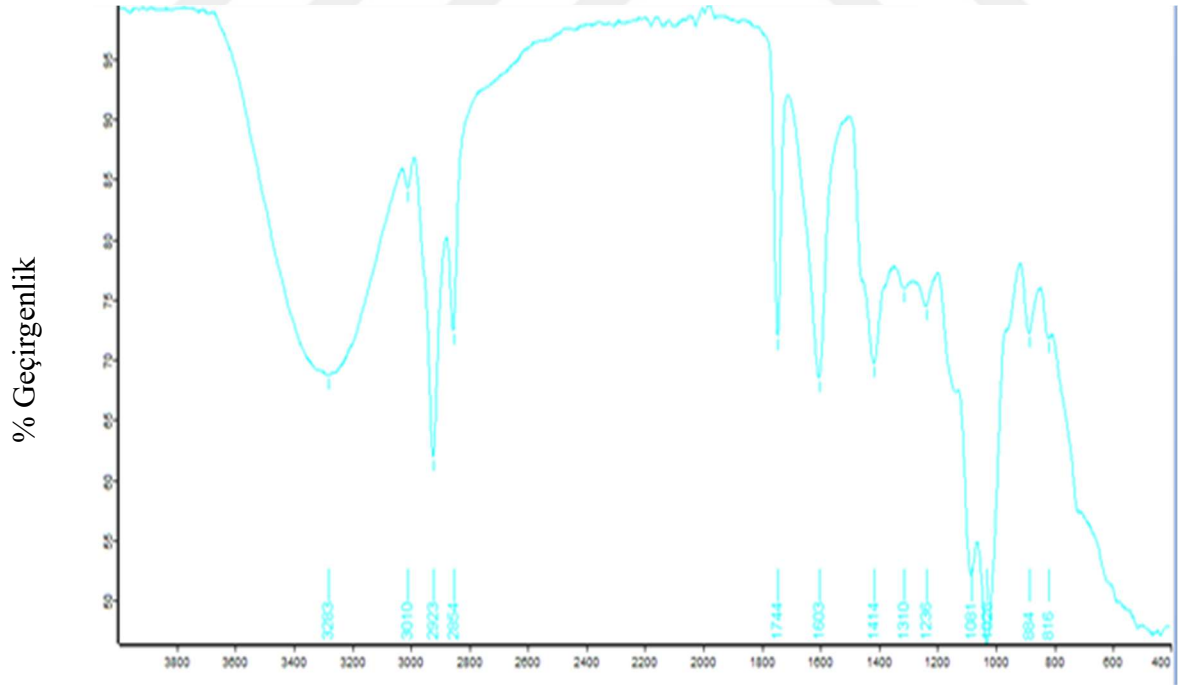
Şekil 3.11 KRT-2 FT-IR



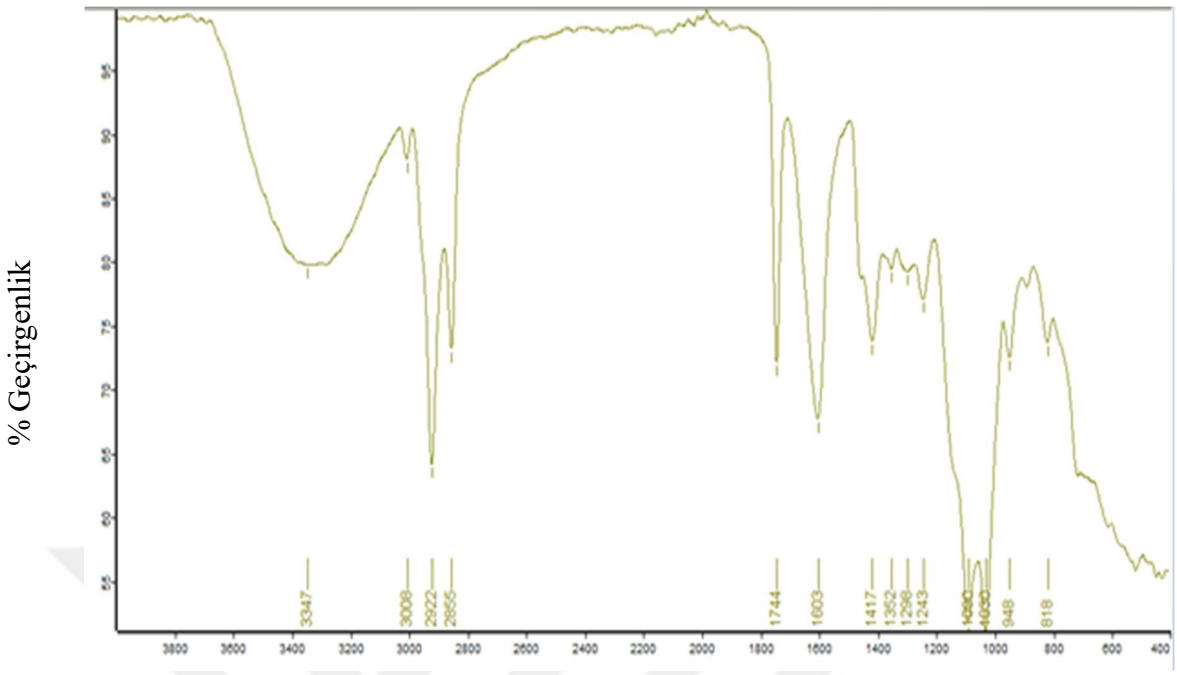
Şekil 3.12 KT-2 FT-IR



Şekil 3.13 KRA-2 FT-IR



Şekil 3.14 KRA-4 FT-IR



Dalga Sayısı cm^{-1}

Şekil 3.15 KRA-5 FT-IR

4
SONUÇ

Bu çalışmada iki farklı kahve çekirdeği zarından yenilebilir film üretimi gerçekleştirilmiştir. Kahve çekirdeği zarı olarak Kosta Rika ve Kenya olmak üzere iki farklı türe ait kahve çekirdeği zarları kullanılmıştır. Bu zarlardan, çalışmanın ana hammaddesi olan doğal polimer lignin elde edilmiştir. Yenilebilir filmin fonksiyonunu arttırmaya yardımcı olan diğer hammaddeler ise esansiyel yağlar, plastikleştiriciler, sodyum aljinat ve çözücülerdir. Bu çalışmada esansiyel yağ olarak anason yağı ve tarçın yağı; plastikleştirici olarak 0,5 g ve 1 g oranlarında değişmek üzere gliserol, sorbitol, polietilen glikol ve çözücü olarak su ve etanol kullanılmıştır. Toplamda üretilen 24 set filmin hepsi aynı yöntem ve koşullar ile üretilmiş olup farklı hammaddelerin ve kullanılan farklı miktarların yenilebilir film oluşumu üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir.

Kullanılan yöntemde ilk aşamada lignin eldesi için çözücü olarak sırasıyla su, etanol ve HCl kullanımı söz konusuyken yenilebilir film üretimi aşamasında çözücü olarak su kullanılmıştır. İlk aşamada kahve çekirdeği zarı toz hale getirildikten sonra su ve etanolün arkasından kullanılan HCl çözücüsü güçlü bir etki yaratarak hammaddenin neredeyse tamamını çözdüğünden elimizde hiç katı tabaka kalmamıştır ve bu sebeple HCl çözücüsü yöntemden çıkartılıp su ve etanol kullanımı ile devam edilmiştir.

Yenilebilir filmlerde görünüş açısından istenen durum homojenlik ve esneklik sağlamasıdır. Elde edilen yenilebilir filmlere bakıldığında aloe vera jeli ile başlanan çalışmalarda homojenlik ve esneklik açısından verimli bir sonuç elde edilemediğinden aloe vera kullanımı bırakılmıştır. Kosta Rika ve Kenya kahve çekirdeği zarları ile yapılan çalışma sonuçları arasında belirgin farklar bulunmamaktadır, her ikisinden de verimli sonuçlar alınmıştır. Genellikle polietilen glikolün plastikleştirici olarak kullanıldığı filmler kırılgan ve homojen olmayan bir yapıdayken Kosta Rika-Anason Yağı-0,5 gram PEG kullanılan filmde diğerlerinden farklı olarak film kırılgan bir yapıda değildir ve homojen bir görüntü elde edilmiştir. En iyi sonucu veren filmler gliserolün plastikleştirici olarak kullanıldığı filmler olmuştur. Kenya-Tarçın Yağı-1 gram Gliserol kombinasyonu tüm filmler arasında en iyi homojenlik ve esnekliği veren film olmuştur. Sorbitol kullanılarak elde edilen yenilebilir filmlerin homojenlik ve esnekliği gliserollü filmlere yakın olmasına rağmen çok fazla esnek değillerdir. Ancak yine de Kenya-Tarçın Yağı-1

gram Sorbitol filmi en iyi sonucu vermiştir. Anason yağı ve tarçın yağı kullanımı kıyaslandığında ise belirgin farklar olmamakla beraber tarçın yağı hem kokusu itibariyle hem de yenilebilir filme biraz daha açık bir renk verdiğinden kullanımı daha uygun sonuçlar vermiştir.

Filmleri test etmek amacıyla yapılan testlerin sonuçlarına bakıldığında ise ilk olarak nem içeriği tayini sonucunda, plastikleştirici olarak gliserol kullanılan filmlerin nem içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Her film kombinasyonunda en yüksek nem içeriğine sahip olan filmler 1 gram gliserol ile hazırlananlardır. Bunun aksine sorbitol ve PEG kullanılarak hazırlanan filmlerin nem içeriği düşüktür ve değerleri birbirine yakındır. Anason yağı ve tarçın yağı kullanımı kıyaslandığında ise tarçın yağı kullanılarak hazırlanan filmlerin anason yağı ile hazırlananlara göre daha yüksek nem içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

Şişme indeksi değerlerine bakıldığında en yüksek şişme indeksi %116,28 ile Kenya-Tarçın Yağı-0,5 gram Sorbitol kombinasyonunda görülmüştür. En düşük şişme indeksi ise %28,44 ile Kenya-Anason Yağı-1 gram Gliserol kombinasyonunda görülmüştür. Kullanılan hammaddeler ve şişme indeksleri arasında doğru bir korelasyon görülmemektedir fakat en yüksek şişme indeksine sahip yenilebilir filmler Kenya lignini ve tarçın yağı kullanılarak oluşturulan filmlerde elde edilmiştir.

Su buharı geçirgenliği hızı değerlerine bakıldığında homojenlik ve esneklik açısından en iyi görünüşü veren Kenya-Tarçın Yağı-1 gram Gliserol kombinasyonu 0,7991 $\times \mathbf{10^{-8}}$ $\frac{\boldsymbol{gram}}{\boldsymbol{cm^2 \times s}}$ ile en az su buharı geçirgenliğine sahiptir. Kosta Rika ve Kenya ligninleri arasında belirgin bir fark görülmemiş olup kullanılan esansiyel yağlardan anason yağı ile elde edilen filmler tarçın yağına kıyasla daha az su buharı geçirgenliğine sahiptir.

En iyi performansa sahip 5 film seçilmiş ve karakterize etmek amacıyla FT-IR analizi uygulanmıştır. Analiz sonucunda ortaya çıkan grafikler birbirleriyle örtüşmüştür ve karakterizasyon doğrulanmıştır.

Bu çalışmada Kosta Rika ve Kenya kahve çekirdeği zarı atıklarından faydalanılarak fonksiyonel bir ambalaj malzemesi olan yenilebilir filmlerin elde edilebileceği görülmüştür. Bu sayede atıkların kullanımı için yeni bir kaynak ortaya çıkartılmıştır ve düşük bütçe ile alternatif bir ambalaj malzemesi üretimi gerçekleştirilebilir.

Sonuç olarak homojenlik ve esneklik açısından en iyi olarak görülen Kenya-Tarçın Yağı-1 gram Gliserol kombinasyonunun nem içeriği ve şişme indeksi sonuçları en iyi performansı göstermediğini doğrulamıştır, daha iyi performanslar gösterebilmesi için çalışmanın devamı olarak filmin bariyer özelliklerini geliştirmek adına filmin içeriğine başka yardımcı maddeler eklenebilir. Bunlara ek olarak yenilebilir filmin kullanılacağı alana göre elde edilen kahverengi rengini biraz daha kırmak için ilave malzemelerden yararlanılabilir.

KAYNAKÇA

Adams, M. R., & Dougan, J. (1987). Waste products. Coffee: Volume 2: Technology, 257-291.

Avallone, S., Guiraud, J. P., Guyot, B., Olguin, E., & Brillouet, J. M. (2000). Polysaccharide constituents of coffee-bean Mucilage. Journal of food science, 65(8), 1308-1311.

Avallone, S., Guiraud, J. P., Guyot, B., Olguin, E., & Brillouet, J. M. (2001). Fate of mucilage cell wall polysaccharides during coffee fermentation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49(11), 5556-5559.

Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2014). Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. Food and Bioprocess Technology, 7, 3493–3503.

Bekalo, S. A., & Reinhardt, H. W. (2010). Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. Materials and structures, 43(8), 1049-1060.

Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2008). Food chemistry. Springer Science & Business Media.

Bondesson, E. (2015). A nutritional analysis on the by-product coffee husk and its potential utilization in food production.

Bourtoom, T. (2008). Edible films and coatings: characteristics and properties. International food research journal, 15(3), 237-248.

Brand, D., Pandey, A., Rodriguez-Leon, J. A., Roussos, S., Brand, I., & Soccol, C. R. (2001). Packed bed column fermenter and kinetic modeling for upgrading the nutritional quality of coffee husk in solid-state fermentation. Biotechnology Progress, 17(6), 1065-1070.

Brazinha, C., Cadima, M., & Crespo, J. G. (2015). Valorisation of spent coffee through membrane processing. Journal of Food Engineering, 149, 123-130.

Castillo, M., Fernández-Gómez, B., Martínez Sáez, N., Iriondo-DeHond, A., & Mesa, M. D. (2019). Coffee by-products.

Cook Doğal Çöp Torbaları. COOK Tüketici Ürünleri. (2022, Ağustos 11). https://cook.com.tr/tr/urun/cook-dogal-cop-torbalari/

Costa ASG, Alves RC, Vinha AF et al (2018) Nutritional, chemical and antioxidant/pro-oxidant profles of silverskin, a cofee roasting by-product. Food Chem 267:28–35

Çağrı-Mehmetoğlu, A. (2010). Yenilebilir filmlerin ve kaplamaların özelliklerini etkileyen faktörler. *Akademik Gıda*, *8*(5), 37-43.

ÇALIŞKAN, R., YAĞCI, S., & KOCABAŞ, D. S. (2014). Lignoselülozik biyokütlenin ekstrüzyon ile ön işlemi ve enzimatik yolla ksilooligosakkarit üretimi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi, 1(1), 156-171.

Dash, K. K., Ali, N. A., Das, D., & Mohanta, D. (2019). Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin based-edible films with nano-titania inclusions for food packaging applications. International journal of biological macromolecules, 139, 449-458.

Dhanapal, A., Sasikala, P., Rajamani, L., Kavitha V., Yazhini. G., Banu, M.S., 2012. Edible films from polysaccharides. Food Science and Quality Management 3: 1-10.

Esquivel, P., & Jiménez, V. M. (2012). Functional properties of coffee and coffee by-products. Food Research International, 46, 488–495.

Falguera, V., Quintero, J. P., Jiménez, A., Muñoz, J. A., & Ibarz, A. (2011). Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. Trends in Food Science & Technology, 22(6), 292-303.

Gennadios, A., Milford, A.H., Lyndon, B.K., 1997. Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: a review. LWT - Food Science and Technology 30(4): 337-350.

Gouvea, B. M., Torres, C., Franca, A. S., Oliveira, L. S., & Oliveira, E. S. (2009). Feasibility of ethanol production from coffee husks. Biotechnology letters, 31(9), 1315-1319.

International Coffee Organization. (2023, Nisan). Coffee Market Report – Nisan 2023. https://www.icocoffee.org/documents/cy2022-23/cmr-0423-e.pdf,

Jiménez-Zamora, A., Pastoriza, S., & Rufián-Henares, J. A. (2015). Revalorization of coffee by-products. Prebiotic, antimicrobial and antioxidant properties. LWT-Food Science and Technology, 61(1), 12-18.

Lopes, F. J. F., Silvério, F. O., Baffa, D. C. F., Loureiro, M. E., & Barbosa, M. H. P. (2011). Determination of sugarcane bagasse lignin S/G/H ratio by pyrolysis GC/MS. Journal of Wood Chemistry and Technology, 31(4), 309-323.

Mahmood, Z., Yameen, M., Jahangeer, M., Riaz, M., Ghaffar, A., & Javid, I. (2018). Lignin as natural antioxidant capacity. Lignin-trends and applications, 10, 181-205.

Murthy, P. S., & Naidu, M. M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition–A review. Resources, Conservation and Recycling, 66, 45–58.

Mussatto, S. I., Machado, E. M. S., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. Food and Bioprocess Technology, 4, 661–672.

Oğuzhan, P., & Yangılar, F. (2016). Yenilebilir film ve kaplamaların gıda endüstrisinde kullanımı. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 5(1).

Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., Brand, D., Mohan, R., & Roussos, S. (2000). Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. Biochemical Engineering Journal, 6(2), 153-162.

Pavlath, A.E., Orts, W., 2009. Edible Films and Coatings: Why, What, and How? In Edible Films and Coatings for Food Applications, Edited by Milda E. Embuscado, Kerry C. Huber, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 403p.

Ralph, J., Lundquist, K., Brunow, G., Lu, F., Kim, H., Schatz, P. F., ... & Boerjan, W. (2004). Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids. Phytochemistry reviews, 3, 29-60.

Robertson, G.L., 2013. Food Packaging: Principle and Practice. Third Edition, CRC Press, Boca Raton, 703p.

Rojas-Grau, M.A., Soliva-Fortuny, R., MartinBelloso, O. (2009). Edible coatings to incorporate active ingredients to fresh-cut fruits: a review. Trends in Food Science and Technology, 20 (10), 438-447.

Sampaio, A., Dragone, G., Vilanova, M., Oliveira, J. M., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2013). Production, chemical characterization, and sensory profile of a novel spirit elaborated from spent coffee ground. LWT-Food Science and Technology, 54(2), 557-563.

Shafie, M. H., Yusof, R., Samsudin, D., & Gan, C. Y. (2020). Averrhoa bilimbi pectin-based edible films: Effects of the linearity and branching of the pectin on the physicochemical, mechanical, and barrier properties of the films. International journal of biological macromolecules, 163, 1276-1282.

Suput, D. Z., Lazić, V. L., Popović, S. Z., & Hromiš, N. M. (2015). Edible films and coatings: Sources, properties and application. Food and Feed Research, 42(1), 11-22.

Susmitha, A., Sasikumar, K., Rajan, D., & Nampoothiri, K. M. (2021). Development and characterization of corn starch-gelatin based edible films incorporated with mango and pineapple for active packaging. Food Bioscience, 41, 100977.

Ten, E., & Vermerris, W. (2013). Functionalized polymers from lignocellulosic biomass: State of the art. Polymers, 5(2), 600-642.

Toschi TG, Cardenia V, Bonaga G et al (2014) Cofee silverskin: Characterization, possible uses, and safety aspects. J Agric Food Chem 62:10836–10844

Tural, S., Sarıcaoğlu, F. T., & Turhan, S. (2017). Yenilebilir film ve kaplamalar: Üretimleri, uygulama yöntemleri, fonksiyonları ve kaslı gıdalarda kullanımları. Akademik Gıda, 15(1), 84-94.

Turgut, A., Kartal Y. & Karahan Toprakçı, H.A. (n.d.) Yenilebilir Polimerik Filmler ve Kaplamalar -3. Mayıs 14, 2023 tarihinde http://www.plastik-ambalaj.com/tr/plastik-ambalaj-makale/2547-yenilebilir-polimerik-filmler-ve-kaplamalar-3 adresinden erişildi.

Üstünol, Z., 2009. Edible Films and Coatings for Meat and Poultry. In Edible Films and Coatings for Food Applications, Edited by Milda E. Embuscado, Kerry C. Huber, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 403p.

Zhang, Y., Bi, J., Wang, S., Cao, Q., Li, Y., Zhou, J., & Zhu, B. W. (2019). Functional food packaging for reducing residual liquid food: Thermo-resistant edible super-hydrophobic coating from coffee and beeswax. Journal of colloid and interface science, 533, 742-749.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Tunc, M. ve Tugrul, N. (2023). "Edible Film Production from Coffee-By Products ", 5th International Young Researchers Student Congress, Antalya, Turkey.