



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**FINDIK KABUĞU ATIKLARININ KİTOSAN BAZLI GIDA
AMBALAJ FİMLERİNDE KULLANIMI**

Yüksek Lisans Tezi

Merve ŞAHİN

Çorum-2023

**FINDIK KABUĞU ATIKLARININ KİTOSAN BAZLI GIDA AMBALAJ
FİMLERİNDE KULLANIMI**

Merve ŞAHİN

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŐMANI

Dr. Öğr. Üyesi Hülya ÇAKMAK

Doç. Dr. Ece SÖĞÜT (2. Danışman)

Çorum 2023

KABUL ONAY SAYFASI

Merve ŞAHİN tarafından hazırlanan “Fındık Kabuğu Atıklarının Kitosan Bazlı Gıda Ambalaj Filmlerinde Kullanımı” adlı tez çalışması 18/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Nedim ALBAYRAK

.....

Dr. Öğr. Üyesi Hülya ÇAKMAK (Danışman)

.....

Dr. Öğr. Üyesi Burcu ÖZTÜRK

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve sayılı kararı ile’ın Anabilim Dalında Yüksek Lisans/Doktora derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Merve ŞAHİN

FINDIK KABUĞU ATIKLARININ KİTOSAN BAZLI GIDA AMBALAJ FİMLERİNDE KULLANIMI

Merve ŞAHİN

ORCID: 0000-0002-6198-4686

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Ocak 2023

ÖZET

Bu tez çalışmasının ilk kısmında, fındık kabuklarının değerlendirilmesi amacıyla alkali ekstraksiyon yöntemiyle lignoselülozik bileşenler elde edilmiştir. Yanıt yüzey yöntemi ile Box-Behnken tasarımı kullanılarak oluşturulan deney tasarımı ile bağımsız değişken olarak seçilen alkali (NaOH) konsantrasyonu (%1, 6,5 ve 12 w/v), ekstraksiyon sıcaklığı (30, 65 ve 100°C) ve ekstraksiyon süresinin (30, 75 ve 120 dk), lif verimi, hemiselüloz, selüloz, lignin, selüloz/hemiselüloz, lignin/hemiselüloz içeriği ve su tutma kapasitesine etkisi incelenmiştir. Elde edilen regresyon analizi sonuçlarına göre lif verimi ve selüloz içeriğinin maksimize edilmesine karar verilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen optimizasyonda; %1 NaOH, 100°C ekstraksiyon sıcaklığında 30 dakikalık ekstraksiyon işleminin optimum nokta olduğu belirlenmiştir. Optimum noktayı doğrulamak amacıyla gerçekleştirilen deneysel analiz sonucunda lif verimi ve % selüloz değerinin model tarafından tahmin edilen sonuçlarla aynı grupta olduğu bulunmuştur ($p>0,05$).

Tezin ikinci kısmında belirlenen bu optimum noktada ekstrakte edilen fındık kabuğu tozu (EL) ve ham fındık kabuğu tozunun (HL) kitosan ambalaj filmi yapısında dolgu maddesi olarak kullanılmasına karar verilmiştir. %1, 5, 10 ve 20 (Ağırlıkça, kitosan temelinde) oranında HL veya EL ilave edilerek üretilen filmlerin su buharı geçirgenliği, optik, mekanik ve termal özellikleri, Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumları, antimikrobiyal özellikleri ve filmlerin yüzey morfolojisi gibi özellikleri incelenmiştir. Film yapısına eklenen HL veya EL ile film

kalınlığı ve parlaklığı artmıştır. En düşük su buharı geçirgenliği ve en yüksek termal kararlılığa sahip olan filmin %1 EL olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kavramlar: Fındık kabuğu, lignosellzik atık, optimizasyon, kitosan, biyobozunur film

Bilim Kodu: 90808



UTILIZATION OF NUTSHELL WASTES IN CHITOSAN-BASED FOOD PACKAGING FILMS

Merve ŞAHİN

ORCID: 0000-0002-6198-4686

HİTİT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

January 2023

ABSTRACT

In the first part of this thesis, lignocellulosic compounds were obtained by alkaline extraction method for the utilization of hazelnut shell wastes. According to experimental design prepared with response surface method and Box-Behnken design, alkaline (NaOH) concentration (1, 6,5, and 12% w/v), extraction temperature (30, 65, and 100°C) and extraction time (30, 75, and 120 min) were selected as independent variables. For evaluation of extraction conditions, the fiber yield, percent hemicellulose, cellulose, and lignin, cellulose/hemicellulose, lignin/hemicellulose content and water absorption capacity were selected as (dependent) responses. According to the result of regression analysis, it was decided to maximize the fiber yield and the cellulose content. For this purpose, in optimization analysis; 1% NaOH, 100°C extraction temperatures and 30 min extraction time was selected by the model. At this optimum point alkaline extraction experiment analysis was performed. It was found that the extraction efficiency and cellulose % were in the same group as the results predicted by the model ($p>0,05$).

In the second part of this thesis, the extracted hazelnut shell powder (EL) at the given optimum extraction condition or raw hazelnut shell powder (HL) was added into the biodegradable chitosan film as fillers. The film properties such as water vapor permeability, optical, mechanical and thermal properties, Fourier transform infrared spectra, antimicrobial properties and surface morphology of the films produced by adding HL or EL at a rate of 1, 5, 10 or 20% (on chitosan basis) were investigated. According to the results, film thicknesses and brightness value were increased with HL or EL filler addition. Besides, it was determined that 1% EL film had the lowest water vapor permeability and the highest thermal stability.

Key Terms: Hazelnut shell, lignocellulosic waste, optimization, chitosan, biodegradable film

Science Code: 90808



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman yol gösteren ve tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Hülya ÇAKMAK'a tüm içtenliğim ile teşekkürlerimi borç bilirim.

İkinci danışman hocam Doç. Dr. Ece SÖĞÜT'e yardım ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Mikrobiyolojik analizlerde kullanılan saf kültürleri tedarikime yardımcı olan Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Duygu KIŞLA ve Hitit Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı hocalarından Doç. Dr. Djursun KARASARTOVA'ya teşekkür ederim. Ayrıca mikrobiyolojik analiz kısmında bilgilerini benimle paylaşan bölümümüz hocalarından Arş. Gör. Dr. Gizem ÖZLÜK ÇILAK, Arş. Gör. Dr. Tuba BÜYÜKSİRİT BEDİR ve Arş. Gör. Dr. Gamze Nur MÜJDECİ'ye teşekkür ederim.

Mekanik analizlerde yardımcı olan Yalova Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Doç. Dr. Hatice Aylin KARAHAN TOPRAKÇI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını her daim hissettiğim değerli arkadaşlarım Eylem ODABAŞ, Büşra ÇAKIR, Ali AKSOY ve her zaman yanımda olan, destekleyen tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına MUH19004.21.005 numaralı proje ile vermiş oldukları maddi destekten dolayı Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Son olarak tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olan maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

Merve ŞAHİN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
RESİMLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

LİTERATÜR ÖZETİ

1.1. Biyobozunur Ambalajlar.....	3
1.2. Biyolojik Olarak Parçalanabilen Film Üretiminde Kullanılan Polisakkaritler.....	4
1.2.1. Kitosan.....	5
1.2.2. Selüloz.....	9
1.3. Lignoselülozik Atıklar.....	10
1.4. Fındık.....	16

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal.....	19
2.2. Yöntem.....	19
2.2.1. Fındık kabuğu tozu üretimi.....	19
2.2.2. Hammadde analizleri	19
2.2.3. Fındık kabuğu tozundan lignoselülozik lif ekstraksiyonu ve ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu	22

2.2.4. Ekstrakte ve optimize edilen örneklerin analizleri.....	23
2.2.5. Kitosan Bazlı Film Üretimi	24
2.2.6. Kitosan Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği.....	24
2.2.7. Kitosan Filmlerin Filmlerin Şişme Derecesi (S_w).....	25
2.2.8. Kitosan Filmlerin Optik Özellikleri	25
2.2.9. Kitosan Filmlerin Renk Analizi.....	25
2.2.10. Kitosan Filmlerin Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu.....	25
2.2.11. Kitosan Filmlerde Termogravimetrik Analizi.....	26
2.2.12. Kitosan Filmlerde Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi Analizi	26
2.2.14. Kitosan Filmlerin Yüzey Morfolojisi	26
2.3. İstatiksel Analizler	27

3.BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Fındık Kabuğu Tozunun Fizikokimyasal Özellikleri	28
3.2. Deneysel Tasarım Sonuçları.....	29
3.2.1. Lif verimi yanıtı için regresyon analiz sonuçları.....	31
3.2.2. Hemiselüloz yanıtı için regresyon analiz sonuçları	33
3.2.3. Lignin yanıtı için regresyon analiz sonuçları.....	34
3.2.4. Selüloz yanıtı için regresyon analiz sonuçları.....	34
3.2.5. Selüloz/hemiselüloz yanıtı için regresyon analiz sonuçları.....	36
3.2.6. Lignin/hemiselüloz yanıtı için regresyon analiz sonuçları	37
3.2.7. Su tutma kapasitesi yanıtı için regresyon analiz sonuçları	38
3.3. Alkali ekstraksiyon işleminin optimizasyonu.....	39
3.3.1. Optimum koşullarda ekstrakte edilen lifin (EL) özellikleri.....	40
3.4. Kitosan Film Kalınlığı ve WVP.....	42
3.5. Kitosan Film Örneklerinin Renk Değerleri	45
3.6. Kitosan Filmlerin Mekanik Özellikleri	46

3.7. Filmlerin Isıl Özellikleri	48
3.8. Kitosan Filmlerin FTIR Sonuçları.....	49
3.9. Kitosan Filmlerin Antimikrobiyal Özellikleri.....	51
3.10. Kitosan Filmlerin Yüzey Morfolojisi.....	52
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKÇA.....	57



TABLolar DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 2.1. Deneysel tasarım.....	23
Tablo 3.1. Hammadde analizleri	28
Tablo 3.2. Deneysel tasarım sonuçları.....	30
Tablo 3.3. %Lif verimi yanıtı için tahmini regresyon katsayıları	32
Tablo 3.4. %Lif verimi için varyans analizi sonuçları	32
Tablo 3.5. %Hemiselüloz için tahmini regresyon katsayıları	33
Tablo 3.6. Hemiselüloz için varyans analizi sonuçları	33
Tablo 3.7. %Lignin için tahmini regresyon katsayıları.....	34
Tablo 3.8. Lignin için varyans analizi sonuçları.....	34
Tablo 3.9. %Selüloz için tahmini regresyon katsayıları	35
Tablo 3.10. Selüloz için varyans analizi sonuçları	35
Tablo 3.11. Selüloz/hemiselüloz için tahmini regresyon katsayıları	36
Tablo 3.12. Selüloz/hemiselüloz için varyans analizi sonuçları.....	36
Tablo 3.13. Lignin/hemiselüloz için tahmini regresyon katsayıları.....	37
Tablo 3.14. Lignin/hemiselüloz için varyans analizi sonuçları.....	38
Tablo 3.15. %Su tutma kapasitesi için tahmini regresyon katsayıları.....	38
Tablo 3.16. Su tutma kapasitesi için varyans analizi sonuçları.....	39
Tablo 3.17. Optimize koşullarda ekstrakte edilen EL'nin fizikokimyasal özellikleri.....	41
Tablo 3.18. Film örneklerinin özellikleri.....	44
Tablo 3.19. Film örneklerinin renk değerleri.....	46
Tablo 3.20. Film örneklerinin mekanik özellikleri.....	48
Tablo 3.21. Kitosan bazlı filmlerin <i>E. coli</i> ve <i>S. aureus</i> bakterilerine antimikrobiyal etkisi	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Ekstraksiyon akış şeması.....	23
Şekil 3.1. HL'nin ortalama partikül boyutu dağılımı.....	29
Şekil 3.2. Ekstraksiyon süresi 120 dakikada sabitken lif verimine alkali konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi	31
Şekil 3.3. Ekstraksiyon süresi 120 dakikada sabitken % selüloz yanıtına alkali konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi	31
Şekil 3.4. Yanıt yüzey yöntemine göre optimum parametreler	40
Şekil 3.5. HL ve EL için FTIR sonuçları	42
Şekil 3.6. Kitosan bazlı filmlerin TGA eğrileri.....	49
Şekil 3.7. Kitosan bazlı filmlerin DTG eğrileri.....	49
Şekil 3.8. Filmler için FTIR spektrumları A: (3500-700 cm ⁻¹), B: (1500-700 cm ⁻¹).....	51

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. HL ve EL dolgulu kitosan filmler	46
Resim 3.2. %20 EL'nin antimikrobiyal etkisi.....	52
Resim 3.3. Film örneklerinin SEM görüntüleri	54



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%RH	Yüzde relatif rutubet
%T	Transmitans yüzdesi
a*	(+a) kırmızılık/(-a) yeşillik değeri
b*	(+b) sarılık/(-b) mavilik değeri
L*	Parlaklık değeri (0: beyazlık, 100: siyahlık)
v/v	Hacimce oran
w/w	Ağırlıkça oran
w/v	Ağırlık/hacim

Kısaltmalar

Abs	Absorbans
Adj-R ²	Düzeltilmiş belirleme katsayısı
ANOVA	Varyans analizi
CIE	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
DTG	Diferansiyel termogravimetrik analiz
EL	Ekstrakte edilmiş fındık kabuğu tozu
FK	Fındık kabuğu
FTIR	Fourier transform kızılötesi spektrumları
HL	Ham fındık kabuğu tozu
KOB	Koloni oluşturan birim
PRESS	Tahminlenmiş hataların kareler toplamı
R ²	Belirleme katsayısı
R ² (tahmini)	Tahminlenmiş belirleme katsayısı
St. sapma	Standart sapma
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEPGE	Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü Müdürlüğü

TGA	Termogravimetrik analiz
TMO	Toprak Mahsulleri Ofisi
WVP	Su buharı geçirgenliği



GİRİŞ

Gıda ambalajları, gıdaların üretim aşamasından tüketiciye ulaşana kadar geçen sürede gıdanın kalite ve duyu özelliklerinin bozulmadan korunmasını sağlayan kaplardır. Dünyada en çok kullanılan gıda ambalaj malzemeleri; petrol türevlerinden elde edilen plastikler, cam, kağıt ve metal ambalajlardan oluşmaktadır. Son yıllarda plastik ambalajlara alternatif olarak daha doğal ambalajlara yönelim artmıştır. Bu kapsamda biyobozunur ve doğal kaynaklardan elde edilen gıda ambalajları, atık oluşumunu azaltma, doğada kolay bulunabilme ve kolay çözünebilmesi ile petrol türevi ambalaj malzemelerine alternatif oluşturmaktadır. Biyobozunur film ve kaplama üretiminde tercih edilen ve yaygın olarak kullanılan biyopolimerlerin başında doğada çok miktarda bulunan polisakkaritler gelmektedir. Polisakkaritlerden elde edilen filmler kırılğan, sert ve kompakt yapıda olmaktadır. Film üretiminde yaygın olarak kullanılan polisakkaritlerden olan kitosan, hayvanların dış yapılarının temel elemanı olan kitinin deasetilasyon işlemi ile elde edilmektedir. Kitosan, biyolojik bozunabilirlik, biyoyuymululuk, toksik olmama gibi özelliklere sahip olması nedeniyle gıda ambalaj uygulamalarında sıklıkla tercih edilen bir polisakkarittir.

Lignoselülozik atıklar, tarımsal ürünlerin sap, çekirdek, tohum, yaprak gibi kullanılmayan kısımlarından oluşmaktadır. Bu yapılar selüloz içeriği bakımından yüksek olmasına rağmen, genellikle yakarak veya hayvan yemi olarak bertaraf edilmektedir. Bu atıkların değerlendirilmesi için biyopolimer film matrisinde yapıyı iyileştirmek amacıyla uygun maliyetli bir malzeme olarak kullanılabilirliği ve böylelikle tarımsal kaynaklı lignoselülozik atık oluşumunun azaltılabileceği düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, maydanoz sapları, portakal ve muz kabuğu, kestane kabuğu gibi tarımsal atıklardan ekstrakte edilen ve selüloz içeriği yüksek lignoselülozik lifler ambalaj film ve kaplamalarında dolgu maddesi olarak kullanıldığı görülmektedir. Bu lignoselülozik atıklardan biri olan fındık kabuğu, fındığın toplam ağırlığının %50-60'ını oluştururken, fındığın işlenmesi sırasında önemli miktarda atık olarak ortaya çıktığı görülmektedir.

Bu tez çalışmasında, lignoselülozik yapılar bakımından zengin olan fındık kabuğu atıkları yapısında bulunan selüloz içeriğinin arttırılması amacıyla alkali çözgen ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ekstraksiyon koşulları deneysel tasarım oluşturularak optimize edilmiş, çevreye duyarlı, verimliliği ve selüloz içeriği yüksek lifler ekstrakte edilerek kitosan bazlı biyobozunur film yapısında dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında fındık kabuklarına NaOH kullanılarak yapılan alkali ekstraksiyonla, lignoselülozik yapıda bulunan hemiselüloz miktarı azaltılmış olup, kitosan matrisi kullanılarak üretilen biyobozunur gıda ambalaj filmlerinin yapısında bu yapının dolgu materyali olarak kullanımıyla; filmin mekanik dayanımının arttırılması, su buharı geçirgenliğinin düşürülmesi ve ısı kararlılığının arttırılması hedeflenmiştir. Böylece ülkemizin dünyada lider konumunda olduğu fındık üretiminde ortaya çıkan çok miktardaki fındık kabuğu atıklarının bir kısmının değerlendirilmiş olmasıyla; (1) döngüsel ekonomi prensiplerine uygun olarak yeni bir

kullanım alanı bulunması sağlanmış, (2) fındık kabuğunun çevreye zarar veren yakıt olarak kullanımının yerine alternatif bir uygulama ile bu atıklar ekonomiyeye kazandırılmış, (3) kaynakların etkin kullanımı ile dolaylı olarak gereksiz kimyasal madde ve enerji tüketimeinin önüne geçilmiş ve (4) biyobozunur gıda filmi yapısında kullanımıyla üretilen filmlerin plastik ambalajlar yerine geçerek plastik atık oluşumu kısmen azaltılması sağlanmıştır.



1. BÖLÜM

LİTERATÜR ÖZETİ

1.1.Biyobozunur Ambalajlar

Gıda ambalajlama, temel olarak gıdanın üretildiği yerden satış noktasına ve buradan da üreticiye ulaşana kadar ürünün kalitesini koruyarak, duyu özelliklerini kaybetmeden taşınmasını sağlayan ve sürdürülebilir gıda zincirine katkıda bulunarak gıda israfını önleyen basit kaplar olarak kabul edilmiştir (Dutta ve ark., 2009; Aider, 2010; Valdés ve ark., 2015; Nilsen-Nygaard ve ark., 2021). Gıdayı çevreleyen ambalaj, gıdayı nemden, mikrobiyal bozulmadan ve ısıdan korumalıdır. Gıda tüketicileri tarafından gıdayı doğal özellikleri bakımından koruyan ambalajlara artan talepler, yeni gıda ambalaj malzemelerine yönelimi arttırmıştır. Biyobozunur ambalajlar doğada çözünemeyen ambalaj malzemelerine kıyasla atık oluşturmayı önlediği ve doğada kolay bulunabilmesi ile sentetik ambalaj malzemelerine alternatif oluşturabilmektedir. Sentetik polimerleri bir araya getiren bağların kopması, doğada bozunması mikroorganizma enzimleri dışında güneş ışığı, nem, sıcaklığın etkisine bağlıdır ve bu yüzden doğadan yok olması uzun yıllar alır (Özkan ve ark., 2014). Biyobozunmada ise biyopolimer malzemeler mikroorganizmaların enzimleri tarafından zamanla parçalanarak tüketilmektedir.

Küresel plastik üretimi yılda 320 milyon tondur (Asgher ve ark., 2020). Plastik sanayisinin önemli ölçüde fosil kaynaklara bağımlı olması sebebiyle doğal gaz ve petrol fiyatlarındaki artış, plastik ekonomisini etkileyebilmektedir. Plastikler; poliamid, polistiren, polipropilen, polietilen, polivinilklorür ve polietilen tereftalat gibi petrokimyasallardan üretilen ambalaj ürünleridir (Al-Tayyara ve ark., 2020). Maliyetinin düşük olması, yırtılma, çekme mukavemeti gibi üstün mekanik özellikleri vardır. Fakat biyolojik olarak parçalanamamaları ekolojik sorunlar yaratmaktadır. Doğada bozulmayan malzemelerin ambalaj olarak kullanılması ile karbondioksit ve metan gibi zararlı gazlar yayılarak çevre kirliliğine yol açmaktadır (Valdés ve ark., 2015; Kayılı ve ark., 2020; Mujtaba ve ark., 2022). Plastikler dayanıklı ve şekil verilebilme bakımından uygun olması nedeniyle fazlaca kullanım alanına sahiptir. 1950 yılında 1,5 milyon ton olan plastik üretiminin, 2018 yılında 358 milyon tona çıktığı tahmin edilmektedir. 2014 yılında ise Türkiye’de kişi başına plastik tüketimi 94 kg olarak belirlenmiştir. Türkiye’de plastik tüketimini yönlendiren sektörler dünyada olduğu gibi ambalaj ve yapı ürünü sektörleridir. Ambalaj sektörü %36’lık payla plastik kullanımında en yüksek paya sahiptir. Gıda paketlemesinde yaygın olarak geri dönüştürülemeyen ve bertarafı problemlili olan petrol türevi polimerlerin kullanımı çevre için önemli bir sorun haline gelmekte ve tüketicileri endişelendirmektedir. Kentsel atıkların artmasının sebepleri arasında tek kullanımlık geleneksel ambalaj malzemeleri gelmektedir (Persin ve ark., 2011; Nandane ve Jain, 2018). Gıda ambalajıyla ilgili çevre sorunlarını daha aza indirmek amacıyla biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler talep edilmektedir. Çevre dostu ambalajlama ile sentetik ambalajın doğal çevre üzerine olumsuz etkisi azaltılmış olacaktır. Son 20 yılda gıda pazarındaki

gelişmeler, gıda kalitesini ve güvenliğini korurken çevreye olan zararı azaltmak için akıllı ambalajlama, aktif paketleme, sürdürülebilir ve yeşil ambalaj gibi paketleme teknolojileri geliştirilmiştir (Han ve ark., 2018).

Biyobozunur filmler ve kaplamalar, gıda ürünlerinin kalitesini korumak ve muhafaza etmek için uygulanan ince tabaka halinde ambalaj malzemeleridir (Hassan ve ark., 2018). Biyobozunur film ve kaplamalar gıdaların doğal yapılarını değiştirmeden, nem, su buharı, oksijen ve diğer gazların geçişine karşı seçici geçirgen bariyer oluştururlar. Biyobozunur filmler ve kaplamalar, biyobozunur polimerler ile gıdaya uygun katkı maddeleri kullanılarak üretilmektedir (Han, 2014). Film oluşturan biyopolimerler; proteinler, polisakkaritler, lipitler veya bunların karışımları halinde olabilmektedir (Han, 2014). Biyobozunur ambalajların ilk bilinen kullanımı, turunçgillere mumdan yapılan kaplamaların uygulanmasıdır (Pavlath ve ark., 2009). Biyobozunur ambalajların ana işlevleri, gıdaların çevresindeki ortamla etkileşimini azaltarak bozulma faktörlerini engellemek ve gıdada istenen aroma bileşiklerinin kayıplarını önleyerek gıdanın raf ömrünü uzatmaktır (Otoni ve ark., 2017). Daldırma, püskürtme, boyama, dökme ve ekstrüzyon yöntemleri biyobozunur film ve kaplamalar gıdalara uygulanmaktadır (Tural ve ark., 2017). Bu yöntemlerden daldırma en kolay olanıdır. 5-30 saniye gıdanın doğrudan kaplama çözeltisine daldırılması ile gerçekleşir. Kalınlığı 254 µm'den büyük olan biyobozunur tabakalar ve kalınlığı 254 µm'den küçük olan biyobozunur filmler, gıda maddesinden ayrı olarak üretildikten sonra gıda maddesi arasına yerleştirilmekte veya biyobozunur torbalar olarak üretilmektedir (Okçu ve ark., 2018). Biyobozunur film ve kaplamalar arasındaki en temel fark, biyobozunur kaplamalar genellikle daldırma veya püskürtme metodu ile gıdaya uygulanırken, biyobozunur filmlerde katı bir tabaka oluşturulduktan sonra bu film ile gıdanın sarılmasıdır (Okçu ve ark., 2018; Ertürk, 2022). Biyobozunur ambalajlar tek bileşenli olarak üretilmektedir (Galus, 2020). Fakat işlevsel özelliklerini geliştirmek ve daha iyi film oluşturmak için yapıya plastikleştiriciler, çapraz bağlama maddeleri, emülgatörler gibi çeşitli maddeler eklenebilmektedir. Biyobozunur ambalaj ile muhafaza edilen gıdaların kalitesini korumak ve güvenliğini arttırmak için ise, film oluşturucu çözeltiliye antimikrobiyal maddeler, antioksidanlar, renk maddeleri ve aroma veren bileşenler eklenebilmektedir.

1.2. Biyolojik Olarak Parçalanabilen Film Üretiminde Kullanılan Polisakkaritler

Doğada en çok bulunan makromolekül olan polisakkaritler, biyobozunur film ve kaplamalar üretmek için tercih edilen ve yaygın olarak kullanılan bir biyopolimerdir (Ertugay ve Tomar, 2004; Ferreira ve ark., 2016; Raghav ve ark., 2016; Candan ve Bağdatlı, 2018). Polisakkaritler filme kırılgenlik, sertlik, kompaktlık ve yapışkanlık verirken, film çözeltisine de kıvam vermektedir. Bitkilerin ve hayvanların dış yapılarının temel elemanı polisakkaritlerden oluşmaktadır ve bitkiler için selüloz, hayvan dış iskelet yapısı için ise kitin bunlara örnek verilebilir.

Polisakkarit temelli filmler, ambalaj içindeki oksijen seviyesini ve solunum hızını azaltmakla birlikte iyi bir bariyer özellik göstererek anaerobik koşul oluşturmadan meyve ve sebzelerin raf ömrünü uzatarak, oksidatif bozulma, yüzeyde kararma ve dehidrasyonu büyük oranda önlediği için meyveler, sebzeler, deniz ürünleri ve et ürünlerinin kalitesini korumak için kullanılmaktadırlar. Fakat hidrofilik yapıda olmalarından dolayı su buharına karşı geçirmezlik özelliği zayıftır. İnorganik, suya dayanıklı maddelerin filme eklenmesi, hidrofobik lipitlerle kombinasyon halinde kullanım, polimer çapraz bağlama ve üretim ile filmin çok katmanlı olması gibi çeşitli uygulamalar geliştirilerek üretilen polisakkarit temelli filmlerin bariyer özelliklerini iyileştirmek ve su buharı geçirgenliğini azaltmak mümkündür (Mohamed ve ark., 2020).

Polisakkarit temelli biyobozunur filmlerin üretiminde; hidroksimetil selüloz, hidroksipropil selüloz, metil selüloz, nişasta, dekstrin, pektin, aljinat ve kitosan gibi bileşenler sıklıkla kullanılmaktadır (Ertugay ve Tomar, 2004). Diğer ambalaj malzemelerine kıyasla biyobozunur olan polisakkaritler alerjik olmamaları, suda çözünebilir olmaları, düşük maliyetle çok miktarda üretilebilmeleri ve kolayca erişilebilen tarımsal atık hammaddelerden elde edilebilmelerinden dolayı bu biyopolimere duyulan ilgi gitgide artmaktadır (Öz ve Süfer, 2012; Arnon ve ark., 2015). Polisakkaritlerin çoğunun suda çözünür yapıda olması sayesinde çözücü olarak başka organik çözügen kullanımına gerek duyulmamaktadır.

1.2.1. Kitosan

Kitosan, selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci biyopolimerdir. Yengeç, karides gibi deniz canlılarının dış kabukları ile maya ve küflerin hücre duvarı koruyucu yapı maddesi olan kitinin kısmi deasetilasyonu ile elde edilen organik asit çözeltilerinde çözünebilir bir biyopolimerdir (Bostan ve ark., 2007; Erdoğan, 2020). Azot bakımında zengin olan kitin, çok sayıda deniz ve kara canlılarının azot kaynağını oluşturmakla birlikte tıp, tarım ve gıda endüstrisinde kullanım bakımından merak uyandırmaktadır (Jayakumar ve ark. 2010). Kitosan ilk kez 1859 yılında Rouget tarafından derişik potasyum hidroksit çözeltisinde ısıtılmasıyla bulunmuştur (Yazgan, 2010). Kitinin deasetilasyon derecesi %50 civarına geldiğinde kitosan olarak adlandırılır ve sulu asidik çözeltilerde çözünebilir (Şimşek ve Seyfullah, 2018). Kitosan pH'nın 6'dan düşük olduğu pek çok organik asit çözeltisinde (genellikle asetik asit ve formik asit) ise çözüldüğü belirtilmektedir. Ancak kitosanın su ve alkali çözeltilerde çözünme özelliği yoktur (Yazgan, 2010; Kılınç ve ark., 2017).

Kitosan katyonik yapıda bir polisakkarittir (Rubilar ve ark., 2013; Taştan ve Baysal, 2013). Kitosanın pozitif yüklü olmasının nedeni, yapısında kitin ve selülozdan farklı olarak bulunan amin grubunun çözünme sırasında protonlanmasından kaynaklanmaktadır. Katyonik özellikte olması kitosanın negatif yüklü polimerler, makromoleküller, polianyonlar gibi bileşiklerle elektrostatik ilişki kurmasına sebep olmaktadır. Kitosan, kimyasal ve enzimatik yolla

üretilmektedir (de Moura ve ark., 2011; Yıldırım ve ark., 2015). Kimyasal reaksiyonla üretilen durumda çoğunlukla 90-150°C sıcaklık aralığında 4-5 saat ve sodyum hidroksit, potasyum hidroksit varlığında gerçekleşir. Enzimatik yöntemde ise, kitin deasetilaz enzimi ile muamele edilmektedir. Ticari kitosan üretiminde ise maliyetin daha az olması sebebiyle kimyasal yöntem tercih edilmektedir.

Kitin ve kitosanın çözünürlük, fiziksel aktiviteler gibi özelliklerini etkileyen parametreler arasında asetilasyon derecesi ve molekül ağırlık başta gelmektedir (Jayakumar ve ark., 2010). Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kiloDalton arasında değer alabilmektedir (Gökçe, 2008). Sınıflandırılması molekül ağırlığına bağlı olarak düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı kitosan olarak yapılmaktadır. Molekül ağırlığı 20 kDa ve 190 kDa arasında değişen kitosan düşük molekül ağırlıklı, 190 kDa ile 375 kDa arasında değişen molekül ağırlığına sahip kitosan ise yüksek molekül ağırlıklı olarak ifade edilir (Dash ve ark., 2011). Deasetilasyon derecesi %40-100, çözünürlük (suda) pH<6.5 ve donuk sarı-beyaz renk gibi fiziksel özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Yazgan, 2010; Bonilla ve ark., 2013; Kılınç ve ark., 2017; Şimşek ve Seyfullah, 2018). Kitin ve kitosan doğal diğer polisakkaritlere kıyasla bazik özellik göstermektedir. Kitosanın yapısı polikasyonik özellikte olup, bakteri membranlarının polianyonik yapısıyla elektrostatik etkileşime girmesinden dolayı kitosan antibakteriyel özellik göstermektedir. Antibakteriyel etki kitosanın molekül ağırlığı ve bakterinin türüne göre değişebilmekte ve Gram pozitif bakterilere karşı daha fazla etki gösterdiği bilinmektedir. Bunun yanı sıra metal iyonlarını bağlayan kitosan antioksidan aktivite gösterdiği aktarılmaktadır.

Selülozdan farklı olarak kitinin ikinci karbon atomuna asetamid (-NHCOCH₃), kitosanın ise amin (-NH₂) grubu bağlıdır (Taştan ve Baysal, 2013). Kitosanı çözmek için kullanılan çözeltilerin proton konsantrasyonunun ise kitosanın içerdiği amino gruplarının konsantrasyonu kadar olması gerektiği belirtilmiştir. Biyolojik bozunabilirlik, biyouyumluluk, toksik olmama gibi özellikleri kitosanın gıda uygulamalarında kullanılabilirliğini artırmaktadır (Öztürk, 2022). Kitosanın nem absorbe etme, film oluşturma, yüksek viskozite sağlama, jel oluşturma, kolesterol seviyesini düzenleme, kan basıncını ve karaciğer fonksiyonlarını düzenleme gibi etkileri olduğu bildirilmiştir (Kılınç ve ark., 2017).

Can ve Patır (2012) yapmış oldukları çalışmada, Gökkuşuğu alabalığı filetolarına kitosan kaplama uygulanması ile raf ömrü üzerine etkisini incelemişlerdir. Lipit oksidasyonunun göstergesi olan tiyobarbitürik asit değeri, kontrol grubuna kıyasla kaplama yapılmış gruplarda daha düşük bulunmuştur. Toplam uçucu bazik azot değeri ise, bozulmanın bir indikatörü olarak kullanılmakta ve sonuçlar incelendiğinde tüm örnekler kabul edilebilir limitin altındayken, kaplama yapılan gruplarda toplam uçucu bazik azot değeri daha düşük bulunmuştur. Duyusal özellikler incelendiğinde doku açısından kaplanmış örneklerin kontrol örneğine kıyasla daha düşük puan aldığı belirtilmiştir.

Kitosanla yapılan bir başka çalışmada, kitosan (CH) filme D-Limonen (DL) ve nano selüloz (N) ilave edip, bu filmleri polikaprolakton (PCL) bazlı film ile bir araya getirerek çift katmanlı film

üretmiştir (Sögüt ve Seydim, 2020). Kitosan filmlere D-limonen ilave edilmesi tek katmanlı film örneklerinin su buharı geçirgenliği ve ışık geçirgenliğini azaltmıştır, ancak bu azalma kitosan-polikaprolakton çift katmanlı filmlerde daha fazla olmuştur. Opaklık değeri ise en yüksek kitosan-nanoselüloz-D-limonen ve kitosan-nanoselüloz-polikaprolakton filmlerde bulunmuştur. D-limonen içeren film örnekleri hem antioksidan kapasite hem de seçilen bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Kitosan filmin antioksidan aktivite değeri yaklaşık %5 iken CHN-DL/PCL iki katmanlı filmde yaklaşık %25 seviyesine çıkarmıştır. *E. coli* *L. monocytogenes* *S. aureus* *P. aeruginosa* bakterilere karşı antibakteriyel etkilerine bakıldığında CH ve CHN filmlerde etki görülmemiştir. CH filmlere DL ilave edilmesi ile *E. coli*'ye karşı CHN-DL/PCL hariç, test edilen tüm mikroorganizma gelişimleri etkin bir şekilde inhibe edilmiştir.

Zhang ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada, soya fasulyesi proteini izolatu-kitosandan elde edilen yenilebilir kaplamaların kayısının depolama sırasındaki yumuşamasını engellemek amacıyla kullanmışlardır. Kayısı örnekleri kontrol, kitosan-soya protein izolatu ve soya proteini izolatu olmak üzere üç deney grubuna ayrılmıştır. Ağırlık kaybı %16,63 ile en az kitosan-soya protein izolatu (SPI) ile kaplanan kayısı örneklerinde görülmüştür. Kontrol grubundaki kayıların 7. günden 14. güne kadar sertlik değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Kontrol örneğinin depolama sonunda sertliği 2,69 N iken SPI 4,15 N ve kitosan-SPI 4,26 N kontrole kıyasla sertliği önemli ölçüde koruduğu gözlenmiştir. Örnekler arasında kitosan- soya protein izolatu ile kaplama yapılanların meyvenin kalitesini korumakta en etkili kaplama yöntemi olduğu görülmüştür.

Kitosan filme dolgu maddesi olarak %1, 2, 5 oranında mikrokristalin selüloz (MCC) ve havuç lifi (CF) ekleyerek üretilen biyobozunur film özelliklerinin incelendiği çalışmada, dolgu maddesi ilave edilmesiyle su buharı geçirgenliği (WVP) değeri önemli ölçüde azalmıştır (Sogut ve Cakmak, 2020). En yüksek WVP değeri kontrol için 19,50 g.mm/kPa.h.m² iken en düşük WVP değeri %2 CF film için 13,41 g.mm/kPa.h.m² ve %2 MCC' için 13,39 g.mm/kPa.h.m² oranında gözlenmiştir. Kontrole kıyasla en yüksek WVP değeri ise %5 CF ilave edilen film için 18,14 g.mm/kPa.h.m² ve %5 MCC içeren film için ise 16,54 g.mm/kPa.h.m² bulunmuştur.

Yüceer ve Caner (2013) yapmış oldukları çalışmada, kitosan-lizozim bazlı kaplamaların taze yumurtaların mikrobiyolojik kalitesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmada örnekler 5 ayrı gruba ayrılmıştır. Kaplanmamış örnekler kontrol grubunu temsil ederken, %1 kitosan, %1 kitosan-%10 lizozim, %1 kitosan-%20 lizozim, %1 kitosan-%60 lizozim içeren kaplamalar yapılmıştır. Depolama sonunda kontrole kıyasla kaplama yapılan yumurtaların mezofil aerobik bakteri sayısı, Enterobacteriaceae sayısı, küf-maya sayısının azaldığı belirlenmiştir. Bu çalışmaya göre lizozim gibi antimikrobiyal özellik gösteren maddelerin kaplama formülasyonuna eklenmesinin yumurtaların raf ömrünü arttırmakta başarılı olduğu görülmüştür.

Akyuz ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada kitosan içeren film çözeltilisine kapsaisin ilave etmişlerdir. 0,3-0,6-1,2 mg kapsaisin ilave ederek film yapısının özelliklerini incelemiştir. Kitosan matrisine eklenen kapsaisin içeriğinin artmasıyla, filmlerin antioksidan aktivitelerinin arttığı belirlenmiştir. Kapsaisin miktarının artmasıyla hemen hemen tüm mikroorganizmaların antimikrobiyal bölgesinde önemli bir artışa neden olduğunu gözlemlenmiştir. Young modülü (YM), filmin sertliğini gösteren bir mekanik özellik olup, YM ne kadar yüksek olursa film o kadar sertleşmektedir. Bu çalışmada ise kitosan filmlere kapsaisin eklenmesi ile filmlerinin YM değeri azalmıştır. Ayrıca sadece kitosandan elde edilen kontrol filmi ile karşılaştırıldığında, kapsaisin içeren kitosan filmin, kopma uzaması (EB) daha yüksek bulunmuştur.

Kitosan filme %4-8-12 oranlarında muz kabuğu ekstraktı (MKE) ilave edilerek kaplanan elmaların depolama süresi boyunca kalite özelliklerini ve filmin özellikleri incelenmiştir (Zang ve ark., 2020). Kitosan filme kıyasla %12 oranında muz kabuğu ekstraktı eklenen filmler su buharı geçirgenliğini $16,78 \times 10^{-11}$ g.mm/kPa.h.m²' den $10,56 \times 10^{-11}$ g.mm/kPa.h.m²' ye düşürmüştür. Filmlerin opaklık değerleri kontrole kıyasla MKE ilavesiyle artmıştır. Opaklığın artması, lipid oksidasyonunun inhibisyonu ve duyu özelliklerin korunmasında önemli bir parametredir. Yapılan analizler sonucunda %4 MKE içeren film ile elmalar kaplanmıştır. Elmaların depolama süresi boyunca sertliklerinde, titre edilebilir asitlik değerinde, solunum hızında ve ağırlık kaybında en az azalma MKE eklenmiş filmlerde görülmüştür. Sonuç olarak kitosan filme MKE ilave edilmesi hasat sonrası elmanın kalitesini sadece kitosandan üretilen filme göre daha iyi koruyarak muz kabuğu atıklarının değerlendirilmesinde kullanılabileceği belirtilmiştir.

Kumar ve ark. (2021) yapmış oldukları çalışmada kitosan-pullulan (50:50) film çözeltilisine nar kabuğu ekstraktı ekleyerek mango meyvesini kaplamışlardır. Kaplanan örnekleri oda sıcaklığında ve 4°C' de 21 gün depolayarak raf ömrü üzerine etkilerini incelemiştir. Nar kabuğu ekstraktı içeren kitosan-pullulan kompozit biyobozunur kaplama mango meyvesinin ağırlık kaybını oda sıcaklığında ve 4°C'de depolamada önemli ölçüde azaltmıştır. 9. günde kaplanmamış örneklerin oda sıcaklığında toplam fenolik içeriklerine bakıldığında $18,57 \pm 0,06$ mg/g iken kaplanmış meyvelerde $21,24 \pm 0,28$ mg/g olarak bulunmuştur. Soğuk havada depolanan mangolarıda ise 18 günlük depolama sonunda kontrol grubunda toplam fenolik madde miktarı $12,53 \pm 0,50$ mg/g iken, filmle kaplanmış meyvelerde $15,60 \pm 0,39$ mg/g bulunmuştur. Soğuk depolama koşullarında kaplanmış mango meyvesinin diğerlerine kıyasla istatistiksel olarak anlamlı ve minimum fenolik içerik kaybına sahip olduğu gösterilmiştir.

Kitosan ve polivinil alkol içeren kompozit kaplamalara biyoatık olan portakal kabuğu tozunu (PKT) artan oranda ekleyerek etkileri incelenmiştir (Terzioğlu ve ark., 2021). Kontrol filmlerin gerilme mukavemeti $23,09 \pm 3,3$ MPa iken %1,25 oranda PKT içeren filmde bu değer $17,77 \pm 2,1$ MPa'ya düşmüştür. Bunun nedenin polimer matrisler arasındaki zincirler arası çekim kuvvetinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kopma uzaması kontrol filmi için % 220,8 iken %1 PKT içeren filmde %257,5'e çıkmıştır. En yüksek oranda portakal kabuğu atığı

eklenmesi ise biraz düşüğe neden olmuştur. Young modülü değeri ise kontrole kıyasla portakal kabuğu tozu eklenenlerde bir değişikliğe neden olmamıştır. Ayrıca su buharı geçirgenliği kontrol filminde en düşük bulunurken, portakal kabuğu tozu ilavesinin filmlerin su buharı geçirgenliğini biraz yükselttiği tespit edilmiştir. Filmlere eklenen portakal kabuğu tozu antioksidan aktivite değerini yükselmiştir.

Amalraj ve ark. (2020) yapmış oldukları çalışmada ambalaj filmi ve yara örtü malzemesi olarak kullanılmak üzere karabiber esansiyel yağı (KY) ve zencefil esansiyel yağı (ZY) ile birleştirilmiş kitosan/Arap gamı/polietilen glikol kompozit filmler hazırlayarak film özelliklerini ve antimikrobiyal aktivitesini incelemişlerdir. Kontrol filmine kıyasla KY veya ZY içeren filmlerin antimikrobiyal aktivitesinde önemli düzeyde artış göstermiştir ($p < 0,05$). Kontrol filmi için *Bacillus cereus* bakterisinin inhibisyon zon çapı $5,74 \pm 1,46$ mm iken, KY eklenmiş filmde $14,81 \pm 1,85$ mm, ZY eklenmiş filmde $16,58 \pm 2,36$ mm bulunmuştur. Benzer şekilde *Escherichia coli* bakterisinin inhibisyon zon çapı kontrol filminde $3,89 \pm 1,46$ mm iken, KY eklenmiş filmde $10,92 \pm 1,49$ mm ve ZY eklenmiş filmde $14,14 \pm 1,39$ bulunmuştur. Ayrıca *Salmonella typhimurium* bakterisinin inhibisyon zon çapı kontrol filminde $4,16 \pm 1,28$ mm, KY eklenmiş filmde $11,82 \pm 1,66$ mm ve ZY eklenmiş filmde $14,17 \pm 1,48$ mm bulunmuştur. Sonuçlara incelendiğinde, ZY içeren filmlerin diğerlerine göre en yüksek antibakteriyel inhibisyon sağladığı belirlenmiştir.

1.2.2. Selüloz

Biyobozunur film ve kaplama oluşturmada kullanılan ve bitkilerin hücre duvarı ana bileşenini oluşturan selüloz doğada en yaygın olarak bulunan polimerlerden biridir ve oldukça iyi film oluşturma kapasitesine sahiptir (Ertugay ve Tomar, 2004; Suput ve ark., 2015). Selüloz, çok fazla sayıda molekül içi hidrojen bağı içerdiğinden dolayı suda çözünmez. Yenilebilirlik, biyo uyumluluk, bariyer özellikleri, estetik görünüş, toksik olmama, düşük maliyetli olma gibi özellikleri selüloz türevleri için gıda ambalaj filmi üretiminde avantaj sağlamaktadır (Kalkan ve ark., 2014). Selüloz türevli filmler, suyu büyük oranda yapıya alma özelliğine sahiptir. Metil selüloz (MC), hidroksipropil selüloz (HPC), hidroksi propil metil selüloz (HPMC) ve karboksi metil selüloz (CMC), selülozun ambalaj filmi üretimde en çok kullanılan formlarıdır (Kalkan ve ark., 2014; Suput ve ark., 2015; Tabari, 2017; Mohamed ve ark., 2020). Selülozun bu formları iyi film oluşturma özelliklerine sahiptir ve ticari olarak üretilmektedir. Oluşan filmler genellikle şeffaf, esnek, kokusuz, tatsız, suda çözünür, O_2 ve CO_2 geçişine dayanıklıdır. Bunlardan karboksi metil selüloz, suda çözünen bir polimer olup ısıl jelleşme özelliği sayesinde esnek ve güçlü film oluşturma kapasitesine sahiptir. Ayrıca toksik yapıda olmaması, sıcak ve soğuk suda yüksek çözünürlük ve düşük maliyet bakımından diğer bazı biyopolimerlere kıyasla film üretimine daha uygun olabilmektedir (Kalkan ve ark., 2014; Suput ve ark., 2015; Tabari, 2017; Mohamed ve ark., 2020). Karboksimetil selüloz, karboksilat grupları varlığıyla polikasyonlarla tepkimeye girerek stabil bir jel ve çözünmez bir polimer oluşturabilir (Salama,

2019). Karboksimetil selüloz hidrofilik yapıda olması sebebiyle üretilen filmlerin su buharı geçirgenliği yüksek olabilmektedir, ancak film çözeltisi yapısına çapraz bağlayıcı kalsiyum klorür gibi bileşenler eklendiğinde filmin su buharı geçirmezliği iyileştirilebilmektedir. Metil selüloz formu ise suya karşı oldukça dirençlidir. Daha az hidrofilik olduğu için neme karşı iyi bariyer özellik göstermektedir (Kalkan ve ark., 2014; Suput ve ark., 2015; Hassan ve ark., 2018). Ayrıca karboksi metil selüloza benzer şekilde ısıl jelleşme özelliği göstermektedir. Film oluşturma bakımından ideal özelliklere sahiptir ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Etlere metil selüloz veya hidroksimetil selüloz ile kaplanması, etin pişirme sırasında oluşan pişme kayıplarını azaltmada, yağ çekmesini azaltmada, tavuk ve balık ürünlerinde ise parlaklık vermesi amacıyla kullanılıp ayrıca nem kayıplarını da azaltmaktadır. Şekerlemelerde de metil selüloz kullanılarak yağ geçirgenliğinin azaltılabildiği aktarılmaktadır. Hidroksipropil metil selüloz içeren biyobozunur filmler; oksijen, karbondioksit, aroma ve lipit geçişine karşı bariyer özellik göstermektedir (Imran ve 2010). Şeffaf, yağa dirençli, suda çözünür film oluşturma kapasitesine sahip olup, kolaylıkla bulunabilen ve iyonik olmayan bir yapıda olduğu literatürde belirtilmektedir. Su buharına karşı orta derecede direnç göstermektedir. Selüloz türevleri arasında, hidroksipropilmetil selüloz (HPMC), kullanım kolaylığı, geniş bulunabilirliği, üstün film oluşturma kabiliyeti, iyi biyoyumluluk ve biyolojik olarak parçalanabilirliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Ding ve ark., 2015). İlaç endüstrisinde ilaç dağıtım matrisi olarak ve gıda endüstrisinde film oluşturuç, emülgatör, stabilizatör veya koyulaştırıcı olarak kullanılır. Hidroksipropil selüloz termoplastik özelliklerinden dolayı ekstrüzyon yoluyla film üretiminde kullanılmaktadır (Suput ve ark., 2015). Isıl işlem görmüş ya da yağda kızartılmış gıdalarda kullanımı durumunda kızarma sırasında yağ çekmeyi azaltmak bu selüloz türevi filmlerin en üstün özelliğidir.

1.3. Lignoselülozik Atıklar

Endüstriyel atıklar, orman atıkları, tarımsal ve evsel atıklar ile selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan lignoselülozik atıkları oluşturmaktadır (Maheswari ve ark., 2012; Behera ve ark., 2014). Lignoselülozik atıklar, ayrıca farklı oranda kül, protein, pektin vb. gibi bileşenler içerebilmektedir. Gıda atıkları selüloz bakımından zengin bir kaynaktır (Özkan ve ark., 2014). Maliyetinin düşük ve kolay bulunabilir olması sebebiyle gıda atıkları, biyolojik olarak parçalanabilir plastik filmler üretmek veya bu atıklardan elde edilen liflerin biyobozunur ambalaj filmlerinde dolgu maddesi olarak kullanım potansiyeli bulunmaktadır. Sebze, meyve veya tahılların sapları, yaprak, kabuk, prina, çekirdek, küspe, tohum gibi atıklarda bulunan nişasta, selüloz ve proteinler gibi film oluşturabilen malzemeler bu tür atıklardan ekstrakte edilebilmektedir (Gupta ve ark., 2022). Lignoselülozik yapıda olan tarımsal atıklardan biyobozunur polimerler elde edilmesi yenilenebilir kaynakların kullanılması ve çevresel sürdürülebilirlik için önemli bir işlemdir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde plastikler için dolgu maddesi olarak çeşitli ağaç lifleri ve hatta öğütülmüş odun atıkları, tahıl samanı ve mısır koçanı gibi selüloz atıklarının kullanıldığı görülmektedir (Deshwal ve ark., 2021). Nüfusun ve tüketimin artmasına bağlı olarak, selülozun üretiminin ana hammaddesi ve enerji kaynağı olan mevcut orman kaynaklarının hızla tükendiği görülmektedir (Akbaş ve ark., 2013; Abdulvahitoğlu, 2019). Bu kaynaklar çevre için zararlı ve geri dönüşümü olmayan sorunlara yol açmaktadır. Gelişmiş ülkeler belirli enerji kaynaklarına bağımlı kalmamak için alternatif enerji arayışlarını sürdürmektedir. Lignoselülozik hammaddeler, enerji sıkıntısından dolayı petrol temelli ürünlerin yerini alacak yeni ürünlerin geliştirilmesinde bunlara alternatif enerji kaynaklara yönelik için bir seçenek olmuştur (Hoşgün ve Bozan, 2017).

Lignoselülozik lifler, doğada bol olması, düşük maliyet, biyobozunur olması, düşük yoğunluk, fazla aşınmaya sebep olmayan üretim şekli, spesifik yüksek dirence sahip olması nedeniyle termoplastik kompozit malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır (Karakuş ve ark., 2011; Maheswari ve ark., 2012). Topraklarımızın %38'lik kısmında tarım yapılmakta ve tarım yapılan alanların ise %78'inde tahıl üretimi yapılmaktadır (Karakuş ve Mengeloğlu, 2015). Bu verilere bakıldığında yüksek miktarda tarımsal atık oluştuğu düşünülmektedir. Bu atıkların da büyük oranda lignoselülozik bileşenlerden oluştuğu düşünülürse, önemli bir selüloz kaynağının farklı çevreci yöntemlerle değerlendirilerek üretime yeniden kazandırılabilir.

Lignoselüloz tarımsal bir atık olan fındık kabuğu, üretilen fındığın türüne bağlı olarak toplam fındık ağırlığının %45,9-64'ünü oluşturmaktadır (Ozdemir ve Akinci, 2004; Cristofori ve ark., 2008). Özellikle ülkemizin dünyada fındık üretiminde lider olduğu düşünüldüğünde, önemli miktarda fındık kabuğu atığımız çıktığı açıktır. Atık olan bu lignoselülozik yapılar farklı sanayiler için biyokütle yakıtı olarak kullanılmaktadır (Balart ve ark., 2018). Ancak tarımsal atıkların bertarafı için yakarak imha etmek, hava kirliliğine ve besin kaybına yol açmaktadır. Çevre sorununun aza indirmenin yanında yüksek kar elde edilmesi bakımından tarımsal atıkların verimli şekilde değerlendirilmesi önemlidir. Bu lignoselülozik kalıntılar kağıt ve biyoplastik üretim potansiyeline sahip biyokütle kaynağıdır. Tarımsal atıklarının biyoplastik üretiminde hammadde olarak kullanılması ile petrol bazlı polimerlerin kullanımını azaltır ve düşük maliyetle biyolojik olarak parçalanabilen plastikler üretilebilir (Maheswari ve ark., 2012; Deshwal ve ark., 2021).

Birçok ülkede 3R kuralı hayata geçirilmeye çalışılmaktadır (Akbaş ve ark., 2013; Karakuş ve Mengeloğlu, 2015). Atıkların değerlendirilmesindeki amaç kullanılan hammaddeyi azaltarak daha az atık oluşturmak (**Reduce**), ürünün yeniden kullanılabilirliği sağlamak (**Reuse**) ve ürünün geri dönüşümüne (**Recycle**) olanak sağlamaktır. 2013 yılında yapılan araştırmalara göre Türkiye'de yaklaşık üç milyon tonluk plastik atık bulunmaktadır ve bunun büyük bir çoğunluğu ise geri dönüştürülememektedir (Akbaş ve ark., 2013).

Tarımsal atıkların, sahip oldukları lignoselülozik yapılarda bulunan önemli maddelerin kullanılarak değerli hale getirilmesine yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Demirer ve ark.

(2018) yapmış oldukları çalışmada, polipropilen matris içerisine dolgu maddesi olarak %5-10-15-20 oranında öğütülmüş fındık kabuğu (ÖFK) eklemiştir. Artan oranda fındık kabuğu eklenmesi, üretilen filmlerin gerilme direncini ve kopma uzamasını azaltmış, kontrol filmde gerilme direnci 30,84 MPa iken %20 ÖFK eklenen kompozit filmlerde bu değer 27,21 MPa'a düşmüştür. Ayrıca kontrol filmde kopma uzaması %47,8 iken, %20 ÖFK içeren filmde %5,3'e düşmüştür. Buna karşın elastik modül değerleri 869,05 MPa'dan 1925,48 MPa'ya çıkmıştır.

Çalgeriş (2010) yapmış olduğu çalışmada, atık fındık kabuklarını değerlendirmek için kabuklardan lignin ekstrakte ederek nişasta bazlı biyofilmlere artan oranda (%1,2, 1,6, 2 ve 2,4) ilave etmiştir. Filmlerin elastik modül değeri %1,2 lignin için 282,4 N/mm² iken %2 lignin için 670,6 N/mm²'ye artmıştır. Fakat lignin oranı %2,4 olduğunda bu değer 171,4 N/mm²'ye düştüğü gözlemlenmiş, dolgu maddesi için %2'den fazla kullanımının filmin mekanik özelliklerini iyileştirmede başarılı olmadığı görülmüştür. Lignin ilavesi, nişasta bazlı biyofilmlerin hidrofobikliğini arttırmıştır. Ayrıca lignin eklenmeden yapılan filmlerde homojen bir yapıda film elde edilemezken, kururken film üzerinde çatlaklar oluştuğu görülmüştür. Buna karşın fındık kabuğundan elde edilen lignin ilavesi ile düzgün ve homojen yapıda bir film elde edildiği gözlemlenmiştir.

Akbaş ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışmada, polipropilen ve farklı oranda (%30, 40, 50) atık fındık kabukları kullanılarak kompozit film üretmişlerdir. Yapılan mekanik test sonuçlarına göre, çekme direnci fındık kabuğu kullanılmayan kompozitte 23,9 MPa iken, en düşük sonuç vererek %50 fındık kabuğu eklenmiş filmde 5,7 MPa'ya düşmüş, çekmede elastikiyet ise kontrol örneği için 384,5 MPa'dan %50 fındık kabuğu eklenmiş kompozitte 233,2 MPa'ya düşerek önemli oranda azalmıştır (p<0,05). Ayrıca darbe direnci kontrol örneği için 26,7 J/m'den %50 fındık kabuğu eklenmiş kompozitte önemli düzeyde artış olmuş ve 43,6 J/m'ye çıkmıştır (P<0,05). Lignoselülozik madde ve termoplastik malzeme ile üretilen kompozitlerde kalınlık artışı ve su alma oranları dört haftalık depolama süresi boyunca artmıştır.

Öztürk ve ark. (2015) yapmış oldukları çalışmada, HDPE'nin matris ve evsel çay atığı (EÇA) ile fındık kabuğunun (FK) ile dolgu maddesi olarak kullanıldığı kompozit malzemeler üretilmiş ve karakterize etmişlerdir. Elastik modül değeri dolgu içermeyen HDPE'de 798 MPa iken, %20 FK içeren kompozitte bu değer 2140,4 MPa'ya çıkmıştır. Saf HDPE'nin degradasyon başlangıç sıcaklığı yaklaşık 390°C iken, %20 oranında FK ve EÇA'nın ilave edildiği kompozitlerde degradasyon başlangıç sıcaklığının her iki dolgu maddesi için 400°C'nin üzerine çıktığı gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre, FK ve EÇA dolgu maddeleri HDPE'nin termal stabilite sıcaklığını arttırmıştır.

Karakuş ve ark. (2011) yapmış oldukları çalışmada atık polistiren temelli bardakları termoplastik polimer olarak kullanılmış ve bu yapıya dolgu maddesi olarak lignoselüloz yapıda olan fındık kabuğu, buğday sapı ve odun tozu %30 oranında eklenerek kompozitlere etkisi incelenmiştir. Çekme direnci polistiren yapıda 24 MPa iken, odun tozu ilaveli yapıda bu değer

artarak 28 MPa'ya çıkmıştır. Çekmede elastikiyet modülü değerleri incelendiğinde üç farklı lignoselülozik dolgu maddesinin eklenmesiyle bu değerlerin arttığı görülmüştür. Eğilme direnci ise fıstık kabuğu ve buğday sapı tozu ilaveli yapılarda kontrole göre daha düşük çıkmış, odun tozu dolgulu yapıda 46,81 MPa ile en yüksek değere ulaşmıştır.

Leon-Bejarano ve ark. (2020) yapmış oldukları çalışmada fındık ve ceviz kabuğundan fenolik maddeleri ekstrakte etmişlerdir. Fındık kabuğu ekstraktı (FK), ceviz kabuğu ekstraktı (CK) ve oktenil süksinat nişastası (OSN) içeren maddelerden ayrı ayrı film yaparak özelliklerini incelemişlerdir. FK ve CK %0,025, 0,05, 0,075 ve 0,1 oranında ilave edilmiştir. OSN içeren kontrol filminin su buharı geçirgenliği değeri 2,46 gmm/hm² kPa iken, artan oranlarda FK ve CK eklenmesi WVP değerini arttırmış ancak bu artış istatistiksel olarak önemli düzeyde bulunmamıştır (p>0,05). En yüksek çözünürlük değeri %20,34 ile OSN içeren yapıdadır. FK için en düşük çözünürlük değeri %0,100 içeren filmlerde görülerek %17,08 olmuştur. CK için için en düşük çözünürlük değeri %0,100 içeren filmlerde görülerek %17,14 olmuştur. Filmlerin parlaklığı OSN için 95,09 iken, %1 FK içeren filmde 78,11 ve %1 CK içeren filmde 85,92 olarak bulunmuştur. Filmlerin temas açısı değeri OSN için 49,25° iken (hidrofilik) FK için en yüksek temas açısı değeri %0,1 içeren filmlerde görülerek 92,54° (hidrofobik) olmuştur. CK için en yüksek çözünürlük değeri %0,1 içeren filmlerde görülerek 96,80° (hidrofobik) olmuştur.

Balart ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada biyobozunur olan polilaktikasit (PLA) matris içerisine dolgu maddesi olarak lignoselülozik atık olan fındık kabuğunu (FK) ağırlıkça %10, 20, 30 ve 40 oranında ekleyerek tamamen biyobozunur kompozit malzeme üretmişlerdir. Kompozitlerin yoğunluğu artan oranda FK artması ile artmıştır. FK olmayan kompozitlerde yoğunluk 1,18 g/cm³ iken, %40 FK ilave edilende bu değer 1,26 g/cm³'e çıkmıştır. Eğilme modülü saf PLA'da 3,24 GPa bulunmuş, %40 FK içeren kompozitte ise 4,73 GPa'ya çıkmıştır. Bununla birlikte, fındık kabuğu içeriği arttıkça eğilme mukavemeti azalmış, saf PLA için 108 MPa eğilme mukavemeti varken, %40 FK içeren kompozitlerde bu referans değer 67 MPa'ya düşmüştür.

Sogut ve Seydim (2022) yapmış oldukları çalışmada kestane kabuğundan lignoselüloz (LS), alkali lignin (L) ve hidrosimetillenmiş lignin (ML) ekstrakte ederek aljinat bazlı biyobozunur film yapısına %10 ve %20 oranında ilave edip film özelliklerini incelemişlerdir. Kontrol filmi olan aljinatın su buharı geçirgenliği 11,95 g.mm/kPa.h.m² iken %10 LS, %10 L ve %10 ML ilave edilen filmlerde bu değer sırasıyla 10,13 g.mm/kPa.h.m², 10,79 g.mm/kPa.h.m² ve 9,07 g.mm/kPa.h.m² bulunmuştur. Aljinat filmin çekme mukavemeti (TS) 29,74 MPa değerinde iken %20 oranında LS ilave edilmesi bu değeri 22,97 MPa'ya düşürmüştür. En yüksek TS değeri 70,81 MPa ile %20 ML içeren filmde gözlenmiştir. Aljinat filmler antioksidan aktivite göstermezken, yapıya ilave edilen %10 ve %20 L ile antioksidan aktivitenin yaklaşık %50-60 civarına çıktığı belirlenmiştir. Ayrıca %10 L filmi *Escherichia coli*'ye karşı en yüksek inhibisyon zonu oluşturmuştur. %20 L örneğinde ise *Staphylococcus aureus*'a karşı en yüksek inhibisyon zonu oluşturduğu tespit edilmiştir.

Sogut ve Cakmak (2022) yapmış oldukları çalışmada, patates nişastası bazlı filmlere %5, 10, 20 oranında enginar yaprağı liflerinin ekstraktını (ENL) dolgu maddesi olarak ekleyerek film özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Kontrol filminin su buharı geçirgenliği değeri 8,24 gmm/kPa.h.m² iken, artan oranda enginar yaprağı lifi eklenmesi WVP değerini istatistiksel olarak önemli düzeyde arttırmıştır (p<0,05). TS değeri kontrol filmi için 11,73 MPa iken, %10 ENL filminde bu değer 12,85 MPa ile en yüksek düzeyde bulunmuştur. Elastisite değeri ise kontrol film için %6,85 iken %5-10 ENL eklenen filmlerde %4,3 ve %3,7'e düşmüş, %20 ENL filminde ise %16,7'ye çıkmıştır.

Rahmasari (2021) yapmış olduğu çalışmada ultrases işlemi uygulanarak hindistan cevizi kabuğundan hindistan cevizi kabuğu sıvı tütsüsünü (HT) elde etmiştir. Daha sonra artan oranda %5-10-15 HT içeren zencefil nişastası bazlı biyobozunur filmler üretilip özelliklerini incelemiştir. Kontrol film için su buharı geçirgenliği değeri 1,52 g·mm/m²h·kPa iken artan oranda HT eklenmesi WVP değerini önemli ölçüde azaltmıştır (p<0,05). En düşük WVP değeri 1,33 g·mm/m² h·kPa ile %15 HT içeren filmde bulunmuştur. Gerilme direnci kontrol filmi için 14,3 MPa iken, %15 HT içeren filmde 15,7 MPa'ya çıkmıştır. Kopma anında uzama değeri kontrol filmi için %27,6 iken, artan oranda HT eklenmesi kopma anında uzama değerini önemli düzeyde arttırmıştır (p<0,05). HT içeren zencefil nişastası filmlerinin erime sıcaklıkları (T_m) HT miktarındaki artışa bağlı olarak giderek artmış, kontrol için 101,6°C iken, %5 HT için 104,2°C, %10 HT için 107,9°C ve %15 HT için 112,5°C bulunmuştur. Artan oranda HT'nin kullanımıyla filmlerin ısıl dayanıklılığının arttığı aktarılmıştır.

Dünya da en yaygın olarak bulunan, odunun ana kaynağı olan biyopolimer olan selüloz, yıllık 0,1¹⁵-1,0¹⁵ kg olarak doğa tarafından üretilmektedir (Dutt ve ark., 2008; Maheswari ve ark., 2012). Ormanların azalmasıyla birlikte kağıt hamuru ve kağıt benzeri lif bazlı hammadde üreticileri alternatif hammadde kaynakları araştırmaya yöneltmiştir (Dutt ve ark., 2008; Maheswari ve ark., 2012). Doğada bulunan zirai ürünlerin üretimi ve işlenmesinde ortaya çıkan bazı odun dışı selüloz kaynakları, artan tüketimi karşılamak için kullanılacak alternatif hammaddelerdir (Maheswari ve ark., 2012; Deshwal ve ark., 2021). Hindistan ve Çin'de kağıt hamurunun %70'i odun dışı bitkilerden üretilmektedir (Dutt ve ark., 2008). Hızlı büyüyen birçok yıllık veya çok yıllık bitki türleri kağıt üretiminde kullanılmak için incelenmektedir (Dutt ve ark., 2008). Selüloz hamuru elde etmek için kullanılan hammaddelerin %95-97' lik kısmı sert ve yumuşak ağaçtan oluşur (Jiménez ve ark., 2005; Maheswari ve ark., 2012). Dünyadaki kağıt hamurunun sadece %7,5' lik kısmı odun dışı liflerden gelmektedir. Çin ve Hindistan'da hamur üretimi %90 odun dışı hamurlardan gerçekleşmektedir (Jiménez ve ark., 2005; Maheswari ve ark., 2012). Kağıt hamuru elde etmek için odunsu olmayan bitkiler azalan orman ağaçları için bir alternatif olduğu bilinmekte ve bunlara örnek olarak; tarımsal atıklar, kenaf, sorgum ve abaka gibi odunsu olmayan bitkiler örnek gösterilebilir (Jiménez ve ark., 2005).

Lignoselülozik yapılar bozulmaya karşı direnmek için evrimleşmiştir (Isikgor ve Becer, 2015). Selülozun kristalliğinden, ligninin hidrofobikliğinden ve lignin-hemiselüloz matrisi tarafından selülozun kapsüllenmesi lignoselülozun bu sağlam yapısını oluşturmaktadır (Isikgor ve Becer, 2015). Lignoselülozik biyokütleden faydalanmak için güçlü baz ve asitler gibi zorlu kimyasal koşullar kullanılır (Yang ve ark., 2013). Ayrıca geleneksel işlemler lignin ve hemiselülozun tam olarak değerlendirilmesine olanak sağlamamaktadır. Ancak, geleneksel süreçlerin yüksek kimyasal kirlilik ve düşük verimli olması nedeniyle, yeni ve verimi yüksek ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir. Geleneksel süreçlere alternatif ekstraksiyon yöntemleri olarak enzimatik hidroliz, yüksek basınçlı buhar, organik çözücü gibi hafif işlemler ve ön arıtma uygulanması önerilmektedir.

Lignin bitkilerde lifleri, damarları ve hücreleri birbirine bağlayan, koniferil alkol, sinapil alkol ve p-kumaril alkol gibi fenolik monomerlerin çapraz bağlanması sonucu oluşan kompleks yapıya organik bir maddedir (Çalgeriş, 2010; Yanık ve Fadiloğlu, 2019). Lignin odunun mekanik özelliklerini belirleyen amorf bir polimerdir. Lignoselülozik biyokütleyi oluşturan polimerler için; selüloz ağırlıkça yaklaşık %30-50, hemiselüloz %19-45 ve lignin %15-35 arasındadır (Lee ve ark., 2014). Bitki hücre duvarı bileşenlerinin yapısı ve miktarı, bitki hücre duvarının türüne, dokularına ve olgunluğuna göre değişir (Isikgor ve Becer, 2015). Selüloz ve hemiselülozdan sonra doğada en fazla bulunan üçüncü polimer lignindir (Lee ve ark., 2014; Monlou ve ark., 2014; Isikgor ve Becer, 2015). Bu polimer bitkiye yapısal dayanıklılık, oksidatif strese karşı mukavemet ve mikrobiyal saldırılara karşı koruyucu bariyer görevi göstererek bitki hücrelerinin zarar görmesini engelleyen hücre duvarı ana bileşenidir. Lignin içeriği bakımından yumuşak ağaç türleri, diğer biyokütle türlerine kıyasla daha yüksek miktarda lignin içerir. Lignin yapısındaki monomerlerin yapısı ve miktarı bitkinin çeşidi, olgunluğu vb. etkilere göre değişiklik göstermektedir. Lignin suda çözünmeyen bir polimerdir (Brandt ve ark., 2013). Olgunlaşmamış bitki dokularının tamamı karbonhidrat olan hücre duvarlarına kıyasla su geçirmezlik, yapısal güçlendirme, biyolojik ve fiziksel saldırılara karşı dayanıklılık sağlar. Bitki hücre duvarında sert demetler oluşturan selüloz polimerlerinin her demeti hemiselülozla kaplanarak mikrofibril adı verilen büyük yapılar oluşturur ve lignin bir tutkal görevi görerek bu yapıları bir arada tutar (Sannigrahi ve ark., 2010; Yanık ve Fadiloğlu, 2019). Genel olarak, selüloz lifleri, pentozlar, heksozlar ve asetillenmiş şekerlerden oluşan kısa yan zincirlere sahip hemiselüloz dalları ile kaplanır (Lee ve ark., 2014). Lignoselülozik yapının en büyük bileşeni olan selüloz, glikoz birimlerinden oluşan doğrusal bir polimerdir (Brandt ve ark., 2013). Bu polimerlerin birleşmesi ile lignoselülozik biyokütlenin ana bileşeni olan hücre duvarını oluşturur (Yanık ve Fadiloğlu, 2019). Selülozlar suda şişmesine rağmen çözünmez. Yapısında bulunan hidrojen bağlarının kırılabileceği konsantre haldeki asit çözeltilerinde çözülürken, seyreltik asit çözeltilerinde ise yüksek sıcaklıklarda çözünür. Alkali çözeltiler, selülozun şişmesine ve ayrıca düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonlarına parçalanmasına neden olur. Biyokütlerde bulunan ikinci ana polisakkarit olan hemiselüloz, heteropolisakkarit, dallı yapı ve düşük polimerizasyon derecesine sahip hidrolize edilmesi kolay yapılardır (Jönsson ve

Martin, 2016; Yanık ve Fadiloğlu, 2019). Hemiselüloz, ksilan, galaktomannan, glukuronoksilan, arabinoksilan, glukomannan ve ksiloglukan dahil olmak üzere çeşitli bileşenlerden oluşan rastgele ve amorf bir yapıya sahiptir (Isikgor ve Becer, 2015). Selülozun aksine hemiselüloz, hidroliz sırasında pentoz (ksiloz, ramnoz ve arabinoz), heksoz (glikoz, mannoz ve galaktoz) ve üronik asit gibi monosakkaritlerine parçalanan dallı yapıda bir heteropolisakkarittir (Yanık ve Fadiloğlu, 2019). Hemiselüloz, selüloz liflerinin yüzeyine kovalent olmayan bir şekilde bağlanarak sert selüloz liflerini yerinde tutan amorf bir matris malzemesi görevi görür (Brandt ve ark., 2013; Isikgor ve Becer, 2015). Hemiselülozlar, selüloz liflerini mikrofibrillere bağlayarak ve lignin ile çapraz bağlanarak yapısal güç sağlayan karmaşık bir bağ ağı oluşturmak için bitki hücre duvarlarına gömülür. Asetil ve metil grupları gibi hidrofobik gruplarla ikamenin hemiselülozun lignine afinitesini arttırdığı ve böylece üç ana lignoselülozik polimer arasındaki kohezyona yardımcı olduğu öne sürülmüştür (Brandt ve ark., 2013; Isikgor ve Becer, 2015). Hemiselüloz doğada selülozdan sonra en çok bulunan ikinci polimer olmasına rağmen kullanım alanı selüloz kadar yaygın değildir (Özkan ve ark., 2014). Hemiselülozun doğada en çok bulunan türü ksilandır. Hemiselülozların bileşimi de farklıdır; sert ağaç hemiselülozları çoğunlukla ksilan içerirken, yumuşak ağaç hemiselülozları çoğunlukla glukomannanları içerir (Brandt ve ark., 2013; Isikgor ve Becer, 2015). Kristal olmayan doğası nedeniyle, hemiselüloz depolimerizasyona özellikle asidik koşullarda selülozdan daha duyarlıdır. Selüloz ile karşılaştırıldığında, hemiselüloz, hafif koşullar altında seyreltilmiş asit, alkali veya enzimler tarafından kolayca hidrolize edilebilir (Lee ve ark., 2014).

1.4. Fındık

Fındık (*Corylus avellana* L.), huşgiller (Betulaceae) familyasına ait olan kabuklu yemişlerden, bademden sonra en çok üretimi yapılan sert kabuklu meyvedir (Shahidi ve ark., 2007). Dünyada Türkiye, İtalya, Azerbaycan, İspanya, Gürcistan gibi ülkelerde fındığın kültür çeşitleri yetiştirilmektedir. Türkiye, İtalya, Azerbaycan, ABD ve Şili fındık üretimi ve ihracatı yapan sayılı ülkelere dendir (Bars, 2020). Fındık yaklaşık 2500 yıl önce Karadeniz Bölgesi'nin Doğu Karadeniz Bölümü'nde kültüre dahil edilmiş olmakla beraber, ilk yetiştiriciliğe Giresun yöresinde başlanmış, daha sonraları çok önemli bir tarım ürünü olması sebebiyle Ordu, Trabzon, Samsun ve Rize'de de ekimi yapıldığı bilinmektedir (Kıngır ve ark., 2021). 2019 verilerine göre dünyadaki fındık üretiminin %69 gibi büyük bir kısmı Türkiye'de gerçekleşmektedir ve dünya fındık ihracatının %60'ı ile yine ülkemiz dünyada ilk sırada yer almaktadır (Bars, 2021). Tarım Bakanlığı verilerine göre dünya fındık üretimi 2019 yılında bir önceki yıla kıyasla yaklaşık olarak %28 artarken, verimde de %24 oranında artış meydana gelmiştir. Ayrıca üretim 1,1 milyon tona yükselmiş, verim ise 113 kg/dekar olarak gerçekleşmiştir (TEPGE, 2022). Son beş yıllık ortalama verilere bakıldığında dünyada yaklaşık 960 bin hektar alanda fındık üretimi yapılmaktadır (TMO, 2020). 2016-2020 yıllarını kapsayan dünya fındık üretimi verileri ortalamalarına bakıldığında, 610 bin ton ile ülkemiz ilk sırada yer

alırken, diğer ülkelerin yaklaşık 375 bin ton fındık ürettiği bilinmektedir. 2021 yılında ise fındık üretim alanı 7,4 milyon dekadır. Ordu 2,3 milyon da ile en fazla fındık üretim alanına sahip ildir. Türkiye’de 2021 yılında fındık üretim miktarı 684 bin ton olarak gerçekleşmiştir. Ordu ili 167 bin ton ile ilk sırada yer almaktadır (TEPGE, 2021).

Türkiye yıllara göre yıllık 550-600 bin ton üretimle dünya fındık ticaretini %70-75 oranında sağlamakla birlikte, 1 milyar dolardan fazla döviz getirisi olan ihracatta önemli bir tarım ürünüdür (Hüsnuoğlu, 2018). Fındık gelişme bakımından nemli ve ılıman bölgeleri sevmekte ve ürün verimliliği bu koşullarda yetiştirildiğinde artmaktadır. Karadeniz Bölgesi bu özellikleri göstererek fındık yetiştiriciliği adına en uygun ekolojiyi oluşturmaktadır (TMMOB, 2018). 2018 yılı itibari ile Türkiye’de 32 ilde fındık üretimi yapılmakla beraber üretimde önde gelen iller arasında Ordu, Sakarya, Samsun, Düzce, Giresun, Trabzon, Zonguldak, Kocaeli, Kastamonu, Artvin ve Bartın gelmektedir. Türkiye’deki fındık üretiminin yaklaşık %30’luk kısmı Ordu ilinde yapılırken gerçekleştirerek üretim miktarı 50 bin ile 220 bin ton arasındadır (Uzundumlu ve ark., 2019).

Türkiye’de 17 standart fındık çeşidi tanımlanmıştır (Balık ve Beyhan, 2014; Gülsoy vd, 2019). Bunlar; Cavcava Okay 28, Çakıldak, Foşa, Giresun Melezi, İncekara, Kalınkara, Kan, Kargalak, Kara, Mincane, Palaz, Sivri, Tombul, Uzunmusa ve Yassı Badem’dir. Çakıldak ve Palaz çeşidi fındık ise Ordu’da en çok üretimi yapılan çeşittir. Bunların yanında, Tombul, Kalınkara ve Sivri fındık çeşitlerinin üretimi yapılmaktadır.

Fındık hasat edildikten sonra gördüğü işlemlerin sonucunda; fındık zarı, sert kabuk, züruf ve ağaç yaprağı gibi atık olan yan ürünler ortaya çıkmaktadır (Özdemir ve ark., 2014). Tarım atığı olan fındık kabuğu da lignoselülozik yapıda olan fındık kabuğu nem ve suya karşı hassas bir malzemedir. Bu hassasiyet fındık kabuğu toz haline geldiğinde yüzey alanı arttığı için daha da artmaktadır. Fındık kabuğu selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan kimyasal yapıya sahiptir. Yapılan bir çalışmada fındık kabuklarının lignoselülozik madde değeri; %24,8 hemiselüloz, %37 lignin ve %22,2 selülozdan oluştuğu bildirilmiştir (Yılmaz, 2007). Kimyasal ve biyolojik ürünler üretmek için monomerik şekerlerden olan glikoz, selüloz ve hemiselülozun bir hidrolizidir ve bu ürünlerin üretiminde önemli hammadde kaynağıdır (Hoşgün ve Bozan, 2017).

Selüloz, hemiselüloz ve ligninin birbiriyle olan ilişkisi nedeniyle bu karbonhidratları kullanabilmek için ekstraksiyon işlemi gerekmektedir (Hoşgün ve Bozan, 2017). Lignin ve hemiselüloz bu ön işlemle kısmen uzaklaştırılabilmekte ve selülozun kristalliliği azaltılarak üretilen biyokütlenin gözenekliliği artırılabilir (Behera ve ark., 2014). Lignin, hemiselüloz ve selülozu lignoselülozik atıklardan ayırtmak için oksitleyici maddeler, alkaliler, asitler ve tuzlardan oluşan kimyasallar kullanılabilir.

Lignoselüloz yapıların karmaşıklığı başka uygulamalarda kullanılmak için selüloz, lignin ve hemiselülozun ayrılmasında büyük bir engeldir (Lee ve ark., 2014; Yanık ve Fadiloğlu, 2019;

Ceylan ve ark., 2020). Lignoselüloz yapılardan biyo-ürün elde edilmesi sırasında ön işlem ile selüloz, hemiselüloz ve lignin, lignoselülozik biyokütlenin fiziksel, kimyasal ve biyolojik aşamalardan geçmesinden sonra ayrılmaktadır. Bu kısımlar fosil yakıtlar, çeşitli kimyasalların ve polimerlerin yerine kullanılmaktadır. İşlemin amacı, polimerik bileşenlerin arasındaki sıkı bağları ayırmaktır (Lee ve ark., 2014). Lignoselüloz yapıların ayrıştırılmasının zor olmasının nedeni ise lignin ve hemiselüloz matrisine gömülü olan selülozun kristalli yapısından kaynaklanmaktadır. Ön işlemlerle selüloz, lignin ve hemiselülozdan ayrılarak hidroliz için erişebilir hale gelir, selülozun kristallliği azalır ve ekstrakte edilen lignoselülozik maddenin gözenekliliği artar (Yanık ve Fadiloğlu, 2019). Ayrıca tepkimeye girecek olan lignoselülozik atıkların yüzey alanının artırılması ve selülozun kristalize yapısının bozulması ön işlemle sağlanmaktadır (Fersiz, 2018). Lignoselülozik bileşenleri ayırmakta kullanılan ön arıtma yöntemleri fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve biyolojik olarak 4 gruba ayrılmaktadır (Jeong ve ark., 2016). Farklı kimyasal ön arıtma türleri, biyokütle bozulmasında seçici işlevsellik sağlar (Lee ve ark., 2014). Bazı kimyasallar seçici olarak hemiselülozu çözerken, diğer bazı kimyasallar lignin bileşenlerini çözer. Bununla birlikte, tüm bu kimyasal işlemler sulu çözeltide çözünür şekerler olarak hemiselüloz kısımlarının çoğunu etkili bir şekilde uzaklaştırır ve geri kazanır. Alkali kimyasallar ile yapılan ön işlemler sırasında çözünme ve sabunlaşma tepkimeleri meydana gelir (Adıgüzel, 2013; Kim ve ark., 2016). Lignoselülozik yapılarda çoğunlukla sodyum hidroksit çözeltileri alkali olarak kullanılmaktadır. Alkali çözelti ile muamele sırasında hemiselülozlar ve diğer bileşenler arasındaki çapraz bağların kırılması sağlanarak yapının gözenekliliğinde artış ve selülozun kristallliği ile polimerizasyon derecesinde azalma gözlemlenir. Asitle ön işlem uygulanmasında ise hem konsantre hem de seyreltilmiş asit kullanılabilir (Adıgüzel, 2013; Maheswari ve ark., 2012; Mirabella ve ark., 2014). Konsantre asit ile ekstraksiyon yönteminin avantajı prosesin düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesidir. Bu durum prosesin maliyetini de düşürmektedir. Ancak ekstraksiyon aşamalarında yoğun olarak kullanılan kimyasallar (sülfürik asit ve hidroklorik asit gibi konsantre asitler); yenilenebilir, çevre dostu ve ucuz olarak tanımlanan selülozik bileşenlerin, belirtilen bu faydalarının tam aksine çevreye toksik, zarar verici ve aşındırıcı etkisini artırmaktadır. Aşındırıcı özelliğinden dolayı ilave ekipmanlara ihtiyaç duyulur. Bu ilave ekipmanlar ise prosesin maliyetini arttırmaktadır.

Literatür incelendiğinde lignoselüloz materyallerden alkali çözelti kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda kullanılan örnek/çözücü oranının 1:10 ile 1:50 arasında değiştiği, alkali konsantrasyonunun ise çoğunlukla %0,8 ile %15 arasında kullanıldığı görülmüştür (Cakmak ve Dekker, 2022). Ancak alkali konsantrasyonunun ekstrem koşul olarak %40'a kadar kullanıldığı bildirilmektedir. En yaygın kullanılan ekstraksiyon süreleri ise 2-8 saat aralığı iken, bu süre 0,5 ile 48 saat arasında yapılan işlemler olduğu belirtilmektedir. Ayrıca ekstraksiyon işlemini hızlandırmak ve lif ve çözücü arasındaki etkileşimi arttırmak amacıyla oda sıcaklığı yerine yüksek sıcaklıklarda (80-100°C) ekstraksiyon yapılabildiği tespit edilmiştir (Cakmak ve Dekker, 2022).

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Tez çalışmasında kullanılan fındık kabuğu, 2021 yılında hasat edilen Çakıldak, Kara, Palaz, Sivri ve Yağlı çeşidi fındıklara ait olup, Ordu ilindeki üreticilerden temin edilmiştir. Fındık kabukları, patoslanarak zürüflerinden ayrılmış ve kurutulmuş fındıktan elde edilmiştir.

Asetik asit (%100 Tekkim, Türkiye), bakır (II) sülfat pentahidrat (%99, Isolab, Almanya), DPPH (Sigma-Aldrich, ABD), etil alkol (%99.9, Tekkim, Türkiye), gliserol (%99.5, Tito, Türkiye), hidroklorik asit (%37, Isolab, Almanya), magnezyum nitrat heksanitrat (Merck, Almanya), nutrient agar (Biolife, İtalya), nutrient broth (Merck, Almanya), orta moleküler ağırlıklı kitosan (Yengeç kabuklarından, deasetilasyon derecesi \geq %75, Sigma-Aldrich, ABD), petrol eteri (Isolab, Almanya), sodyum hidroksit (%99 Tekkim, Türkiye) ve sülfürik asit (%95-97, Isolab, Almanya) tedarikçilerden temin edilmiştir. Antimikrobiyal analizde kullanılan *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P ve *Escherichia coli* DSM 1103 kültür suşları Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümünden temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1. Fındık kabuğu tozu üretimi

Fındık kabukları çekiçli değirmende (Brabender, SM3, Almanya) öğütülerek 355 mikronluk elekten geçirilmiştir. Elekten geçirilen fındık kabuğu tozu (ham lif, HL), ekstraksiyon işleminde ekstrakt fındık kabuğu lifi (EL) elde etmek için hammadde olarak ve film üretiminde doğrudan dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

2.2.2. Hammadde analizleri

2.2.2.1. Nem Tayini

Fındık kabuğu tozlarının nem tayini AAAC 44-17.01 standardına göre yapılmıştır (AACCI, 2015). Analizde kullanılacak olan petri kapları 105 °C etüvde (Memmert, UN 55, Almanya) 1 saat bekletilip sabit tartıma getirilmiş darası alınmıştır. Daha sonra 0,5 g örnek tartılarak aynı etüvde kurutulmuştur. Analiz 6 paralel olarak yapılmış, sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

2.2.2.2. Kül Tayini

Fındık kabuğu tozlarının kül değerleri AACC 08-01 standardına uygun olarak yapılmıştır (AACCI, 2000). Krozeler sabit tartıma getirilip daraları alınmıştır. Krozelere 1 g örnek tartılıp 6 paralel örnek 600°C' de 6 saat kül fırınında (Protherm, PLF110/6, Türkiye) yakılmıştır. Soğuyan krozelerin tartım sonucu alınıp kuru madde temelinde % kül değerleri olarak hesaplanmıştır.

2.2.2.3. Ham Yağ Tayini

Fındık kabuğunun yağ içeriği AACC standart yöntemi 30-25.01 standardına göre Soxhlet sistemi kullanılarak belirlenmiştir (AACCI, 2000). Petrol eteri ile ekstrakte edilen örnekler daha sonra rotary evaporatöre (Ika, RV10BS40, Almanya) yerleştirilmiş ve petrol eteri vakum altında uzaklaştırılıp kalan kısım 50°C etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Ham yağ miktarı % olarak belirlenmiş ve sonuçlar kuru madde temelinde hesaplanmıştır. Yağ analizi üç paralel halinde gerçekleştirilmiş ve ortalama sonuçlar belirtilmiştir.

2.2.2.4. pH ve Titrasyon Asitliği

Fındık kabuğu tozu örneklerinin pH ölçümleri AOAC (1998a) 981.12 numaralı standart test yöntemine göre pH metre (Adwa AD1000, Macaristan) ile gerçekleştirilmiştir. Titrasyon asitliği ise AOAC (1998b) 942.15 numaralı standart test yöntemine göre yapılmıştır. Örnekler 1:10 oranında saf su ile seyreltilmiş. Daha sonra filtre kağıdından süzülüp elde edilen süzüntüden bir behere alınıp, indikatör olarak fenolftaleyn ve 0,1 N NaOH kullanılıp pembe renk meydana gelene kadar titrasyon gerçekleştirilmiştir. % titrasyon asitliği sonuçları malik asit eşdeğeri (g malik asit/ 100 g örnek) cinsinden hesaplanarak ortalama olarak verilmiştir.

2.2.2.5. Lignoselülozik Madde Tayini

Hemiselüloz, lignin, selüloz analizi Ayeni ve ark. (2015) ve Soğut ve Cakmak (2020)' de belirtilen yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin hemiselüloz içeriğini belirlemek amacıyla 0,3 g fındık kabuğu tozu erlene tartılıp 45 ml 0,5 N NaOH ilave edilip 100°C su banyosunda (Wisebath, WB22, Daihan Scientific Co. Ltd., Korea) 3,5 saat ekstrakte edilmiştir. Daha sonra örnekler kaba filtre kağıdından süzülüş, saf su ile iyice yıkandıktan sonra petriye alınıp 105°C bir gece etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan örnek hemiselüloz miktarı olarak kaydedilmiştir.

Lignin analizi için 0,3 g fındık kabuğu tozu erlene tartılıp 12 ml %72'lik sülfürik asit eklenip oda sıcaklığında 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu karışımın üzerine 276 ml saf su koyularak

asit konsantrasyonu %3'e seyreltildikten sonra su banyosunda 100 °C'de 1 saat ekstraksiyon yapılmıştır. Su banyosundan alınan örnekler 24 saat bekletildikten sonra kaba filtre kağıdından süzülüp saf su ile iyice yıkanıp petriye alınıp 105°C bir gece etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan çözülmüş fraksiyon ise lignin miktarı olarak kaydedilmiştir.

Fındık kabuğu tozundaki hemiselüloz, lignin, selüloz ve kül değeri toplam 100 kabul edilmiş ve selüloz miktarı 100' den hemiselüloz, lignin ve kül değerinin çıkartılmasıyla hesaplanmıştır. Tüm analizler üç paralel olarak yapıp sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

2.2.2.6. Su Tutma Kapasitesi

HL ve EL örneklerinin su tutma kapasitesi Lim ve ark. (2018)' de verilen ASTM D570 standart yöntemine göre belirlenmiştir. Örnekler 105°C'de 4 saat etüvde kurutulduktan sonra desikatöre alınıp sabit tartıma getirilmiştir. Daha sonra santrifüj tüplerine 0,25 g örnek tartılıp 50 ml saf su eklenip 24 saat beklemeye bırakılmıştır. Bu işlemde sonra örnekler kaba filtre kağıdından süzülerek tartılmış ve sonuçlar ortalama olarak verilmiştir. Analizler 4 paralelin ortalaması olarak verilmiştir.

2.2.2.7. Parçacık Boyutu Analizi

10 g fındık kabuğu tozu 2 mm–125 µm arasındaki çaplarda ASTM-E11 standardına uygun elek seti kullanılıp elek sallama cihazında (Jeotest, JG035/1, Türkiye) elenmiştir. Her elek üstünde kalan örnek tartılarak parçacık boyutu dağılımı grafiği elde edilmiştir. Analiz üç paralel halinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

2.2.2.8. Renk Analizi

Fındık kabuğu tozu örneklerine ait renk değerleri spektrofotometre (Konica Minolta, CM3600D, Japonya) ile ölçülmüştür. Ölçümler CIE L*a* b* renk uzayına göre yapılmıştır. Buna göre L* değeri parlaklık (0: siyah, 100: beyaz), +a* kırmızılık, -a* yeşillik, +b*sarıklık ve -b* mavilik değerini göstermektedir. Renk analizi 10 paralel olarak yapıp, sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

2.2.2.9. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrumları (FTIR)

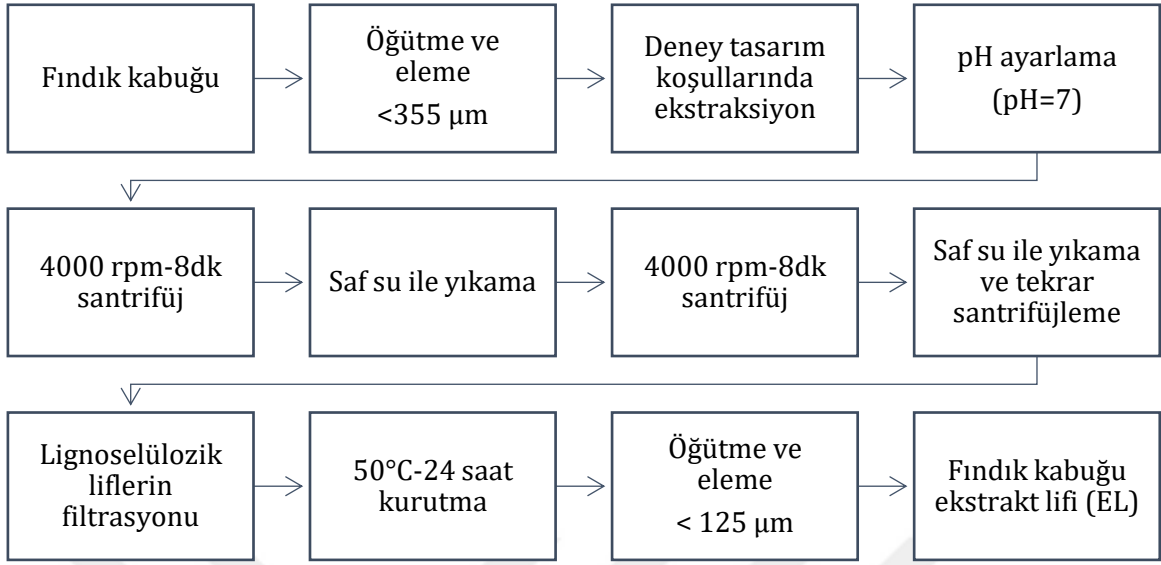
HL ve EL için FTIR spektrumları, bir elmas ATR modülü ile donatılmış FTIR spektrofotometresi (Nicolet iS50, Thermo Scientific, ABD) kullanılarak kaydedilmiştir. Tüm örneklerin spektrumu, 700 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ arasındaki dalga boyunda, 4 cm⁻¹ çözünürlükte kaydedilmiştir. 25°C'de iki paralel olarak gerçekleştirilmiş ve ortalama değerler verilmiştir.

2.2.3. Fındık kabuğu tozundan lignoselülozik lif ekstraksiyonu ve ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu

Fındık kabuğundan lignoselülozik madde ekstraksiyonu için, öğütülen örnekler 355 µm elekten geçirilip Şekil 2.1’de verilen ekstraksiyon akış şemasına göre ve Tablo 2.1’de verilen deneysel tasarım koşullarına göre işlenmiştir. Deneysel tasarım Minitab 15 istatistik yazılımı ve yanıt yüzey yöntemi ile Box-Behnken tasarımı kullanılarak bağımsız değişken olarak alkali konsantrasyonu (%1, 6,5 ve 12, w/v), ekstraksiyon sıcaklığı (30, 65 ve 100 °C) ve süresi (30, 75 ve 120 dk) seçilmiştir. Tüm ekstraksiyon koşullarında, alkali çözücü oranı sabit ve 1:30 g/ml alınmıştır. Deney tasarımında yanıt olarak; lif verimi, hemiselüloz, selüloz ve selüloz/hemiselüloz oranı yanıt olarak seçilmiştir. Ekstraksiyondan sonra lif ve alkali karışımı pH-metre kullanılarak 0,1 M HCl kullanılarak nötralize edilmiştir. Daha sonra 8 dakika boyunca 4000 rpm’de santrifüjleme (Rotofix 32A Hettich Zentrifugen, Almanya) işlemi yapılmıştır. Nötralize edilen karışım daha sonra süpernatant berraklaşınca kadar saf su ile yıkanmıştır. Bu ekstrakt lifler daha sonra etüvde 50°C’ de 24 saat kurutulmuştur. Deney tasarımında belirtilen koşullar 2 paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Alkali ile ekstrakte edilen örneklerin lif verimi aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır;

$$\text{Lif verimi(\%)} = \frac{\text{Ekstrakte edilmiş lif miktarı (g)}}{\text{Örnek miktarı (g)}} \times 100 \quad (2.1)$$

Tablo 2.1’ de verilen deneysel tasarım sonuçlarına göre Minitab 15 istatistik yazılımı ve yanıt yüzey yöntemi Box-Behnken tasarımı sonucuna göre optimizasyon koşulu belirlenmiştir. 355 µm elekten geçirilen fındık kabuğu tozu örneği, %1 NaOH konsantrasyonu, 30 dakika ve 100°C sıcaklıkta ekstrakte edilmiştir. Daha sonra çözeltini pH değeri pH metre (Adwa AD1000, Macaristan) kullanılarak nötralize edilmiştir. Lifler 4000 rpm’de 8 dakika santrifüjlendikten sonra berraklaşana kadar saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaba filtre kağıdından süzülen lifler, etüvde (Memmert, UN 55, Almanya) 60°C’ de bir gece kurulmuştur. Kurutulan örnekler 125 µm elekten geçirilerek film yapımında kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Ekstraksiyon akış şeması

Tablo 2.1. Deneysel tasarım

Deney no	Nokta türü ¹	NaOH konsantrasyonu (% w/v)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
1	2	12	100	75
2	0	1	65	120
3	2	6,5	65	75
4	0	1	30	75
5	2	12	65	30
6	2	6,5	30	30
7	2	12	65	120
8	2	6,5	65	75
9	2	6,5	100	30
10	2	6,5	100	120
11	2	1	100	75
12	2	6,5	65	75
13	2	12	30	75
14	0	1	65	30
15	2	6,5	30	120

¹Sıfır ile belirtilenler merkez noktasını, iki ile belirtilenler köşe noktalarını temsil etmektedir.

2.2.4. Ekstrakte ve optimize edilen örneklerin analizleri

Ekstrakte edilen örneklerin kül, lignoselüloz madde, su tutma analizleri (2.2.2.2, 2.2.2.5, 2.2.2.6) ve optimize edilen örneklerin nem, kül, ham yağ, lignoselüloz madde tayini, su tutma,

renk ve FTIR analizleri (2.2.2.1, 2.2.2.2, 2.2.2.3, 2.2.2.5, 2.2.2.6, 2.2.2.8, 2.2.2.9) hammadde analizleri kısmında belirtilen yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir.

2.2.5. Kitosan Bazlı Film Üretimi

Kitosan film örnekleri, %1'lik asetik asit çözeltisi (w/v) içerisinde %1'lik (w/w) kitosan ilave edilerek dökme yöntemiyle üretilmiştir. Hazırlanan kitosan film çözeltileri 60°C' de manyetik karıştırıcıda (Wise stir MSH-20A, Kore) 2 saat karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Daha sonra bu karışıma plastikleştirici olarak %20 gliserol (w/w, kitosan temelinde) eklenerek 1 saat daha homojenize edilmiştir.

Dolgu maddesi olarak 125 µm küçük ham fındık kabuğu tozu (HL) veya optimum koşullarda ekstrakte edilen fındık kabuğu lifi (EL) içeren kompozit film üretmek için ise, elde edilen film çözeltisine ağırlıkça %1, 5, 10, 20 (kitosan temelinde) oranında HL veya EL ilave edildikten sonra film çözeltisi 1 saat manyetik karıştırıcıyla karıştırılmış ve homojen hale gelmesi sağlanmıştır (Demirer ve ark., 2018; Sogut ve Cakmak, 2020; Cakmak ve Dekker, 2022). Daha sonra film çözeltisi iç çapı 21 olan cm Teflon kaplara dökülerek oda sıcaklığında 3 gün kurutulmuştur. Her film örneği 4 paralel üretilmiştir.

Üretilen film örneklerinin kalınlıkları 0,001 mm hassasiyete sahip dijital kumpas yardımıyla her filmde farklı noktalardan en az 10 paralel olacak şekilde ölçülmüştür. Analizler öncesinde tüm filmler doymuş magnezyum nitrat çözeltisi ile 25,54±0,40°C'de %52,89±1,21 RH'da 24 saat şartlandırılmıştır.

2.2.6. Kitosan Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği

Filmlerin su buharı geçirgenliği (WVP), ASTM E96/E96M-16 gravimetrik metodu (ASTM, 2016) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Filmler bir gece şartlandırıldıktan sonra geçirgenlik kaplarına sızdırmaz bir şekilde yerleştirilmiştir. Daha sonra geçirgenlik kapları, ilk 3 saat boyunca 30 dakikada bir, daha sonra saatte bir 0.001 g hassaslığa sahip terazide (Precisa Gravimetrics, XB220A, İsviçre) tartılarak ağırlıkları kaydedilmiştir. Filmlerin zaman karşılık ağırlık değişimi grafiğinin eğimi (g/h) elde edilmiş ve filmlerin su buharı aktarım hızı (WVTR, g/h.m²) grafik eğiminin test ortamına açık olan film yüzey alanına bölünmesiyle elde edilmiştir. WVP (g/kPa.h.m) aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır;

$$WVP = \frac{WVTR \times x}{P(100 - R_e)} \quad (2.2)$$

burada x film kalınlığını (m), P ortam sıcaklığındaki su buharı basıncını (kPa), R_e desikatör içindeki bağıl nemi göstermektedir. Analiz üç tekrar halinde gerçekleştirilmiştir.

2.2.7. Kitosan Filmlerin Filmlerin Şişme Derecesi (S_w)

Filmlerin şişme derecesi Mathew ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmaya göre belirlenmiştir. 4 mg film örneği tartılmış, 105°C'de 24 saat kurutulduktan sonra ağırlığı kaydedilmiştir. Daha sonra kuru örnekler 30 ml nötr saf su ilave edilerek 100 rpm'de çalkalamalı su banyosunda (Wise Bath, Daihan Scientific, Kore) bir saat bekletilmiştir. Filmlerin üzerindeki fazla su alındıktan sonra ağırlığı kaydedilmiştir. S_w aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır;

$$S_w = \frac{W_e - W_d}{W_d} \quad (2.3)$$

burada belirtilen S_w şişme derecesini, W_d filmin kuru ağırlığını ve W_e ise şişmiş filmin ağırlığını göstermektedir. 3 paralel olarak gerçekleştirilen analiz sonuçları ortalama olarak verilmiştir.

2.2.8. Kitosan Filmlerin Optik Özellikleri

Filmlerin transmittansı (T, %), bir UV-vis-spektrofotometre (Shimadzu, UV-1601, Tokyo, Japonya) kullanılarak 450 nm'de kaydedilmiştir.

1 cm × 3 cm boyutlarında kesilen film örneklerinin opaklığını belirlemek için spektrumu 400-800 nm (Shimadzu, UV-1601, Tokyo, Japonya) arasında kaydedilmiştir. Her filmin opaklığı, eğri altındaki alanın tek tek film kalınlığına (AU nm/mm) bölünmesiyle hesaplanmıştır (Sogut ve Cakmak, 2020).

2.2.9. Kitosan Filmlerin Renk Analizi

Filmlerin renk değerleri, spektrofotometre ile CIE L*a*b* renk uzayı kullanılarak ölçülmüştür (Konica Minolta, CM3600D, Japonya). Bu ölçekte L* parlaklığı (0: siyah, 100: beyaz), +a*: kırmızılık, -a*: yeşillik, ve +b*: sarılık -b*: mavilik değerlerini temsil eder. Filmler için arka plan olarak standart beyaz kalibrasyon plakası kullanılmış ve her film örneği için ortalama en az on ölçüm yapılmıştır.

2.2.10. Kitosan Filmlerin Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu

Her film örneği için için 6 adet numune test edilmeden önce 20 mm×40 mm (W×L) boyutlarında kesilip, 23±2°C ve %50±5 RH ortamda 1 gün boyunca şartlandırılmıştır. Şartlandırma işleminden sonra numunelerin ortalama kalınlıkları dijital kumpas (Asimeto, Almanya) ile ölçülmüştür. Maksimum yük kapasitesi 5 kN olan mekanik test cihazı (Devotrans DVT GPU/RD, Türkiye) ile ölçüm yapılmıştır. Analiz sırasında ölçüm çeneleri arası mesafe 20 mm, test hızı: 10 mm/dk alınmış ve uygulanan kuvvete karşılık gerilim (stress, MPa) ve uzama

(strain, %) verileri kaydedilmiştir. Cihazın yazılımıyla maksimum kuvvet, maksimum gerilme hesaplanmıştır. Sonuçlar 6 adet numunenin ortalaması olarak verilmiştir.

2.2.11. Kitosan Filmlerde Termogravimetrik Analizi

Termogravimetrik analiz (TGA), Sogut ve Cakmak (2020) tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde TG/DTA (Perkin Elmer Diamond, ABD) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler, süpürme gazı olarak %100 nitrojen ve 50 ml/dakika akış hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 4-5 mg arasında hassas terazi ile tartılan kuru film numunesi 25-1000 °C arasında 10°C/dak ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. Örneklerin % ağırlık kaybı-sıcaklık eğrileri ile % ağırlık kaybının birinci türevi-sıcaklık (DTG) eğrileri verilmiştir.

2.2.12. Kitosan Filmlerde Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi Analizi

Filmler Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektrumları, elmas ATR modülü ile donatılmış FTIR spektrometresi (Nicolet iS50, Thermo Scientific, ABD) kullanılarak kaydedilmiştir. Tüm örnekler, 700 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ arasındaki frekansta, 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 25°C'de iki paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları ortalama olarak verilmiştir.

2.2.13. Kitosan Filmlerin Antimikrobiyal Özelliklerinin Belirlenmesi

Filmlerin antimikrobiyal özelliklerini belirlemek amacıyla gıdalarda bozulma yapan Gram pozitif *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P ve Gram negatif *Escherichia coli* DSM 1103 bakteri suşları seçilmiştir. Antimikrobiyal aktivite Yuan ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde disk difüzyon yöntemiyle analiz edilmiştir. Steril nutrient agar içeren petrilere 0,1 ml 10⁶ ve 10⁷ KOB/ml *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P ve *Escherichia coli* DSM 1103 suşlarını içeren bakteri kültürleri aşılanmıştır. Daha sonra filmler sterilize edilmiş delgeç yardımı ile disk halinde kesilerek mikrobiyal kültür içeren petrilere steril cımbız yardımıyla yerleştirilmiştir. Daha sonra petriler 37°C' de 24 saat inkübe (WiseCube, W1G-105, Korea) edilmiştir. İnkübasyon sonucunda filmlerin etrafında gözlenen inhibisyon zon çapı bir kumpas kullanılarak ölçülmüştür ve sonuçlar 3 paralelin ortalaması olarak belirtilmiştir.

2.2.14. Kitosan Filmlerin Yüzey Morfolojisi

Filmlerin yüzey morfolojileri, düşük vakumlu ortamda 10 kV hızlanma voltajına sahip bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Zeiss EVO LS10, Almanya) ile incelenmiştir. Film örnekleri, analizden önce vakum altında altınla kaplanmış ve film mikro yapılarına ait görüntüler 1000× ve 3000× büyütme oranları ile kaydedilmiştir.

2.3. İstatiksel Analizler

Deney tasarım ve optimizasyon analizi için Minitab yazılımı (Vers. 15, ABD) kullanılmış olup sonuçlar %95 güven düzeyinde incelenmiştir. Lif ve filmlerin bazı özellikleri SPSS yazılımı (Vers. 16, SPSS Inc., ABD) kullanılarak örnekler arasındaki farklılıklar %95 güven düzeyinde varyans analizi (ANOVA) ve Duncan çoklu karşılaştırma testi ile incelenmiştir.



3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Fındık Kabuğu Tozunun Fizikokimyasal Özellikleri

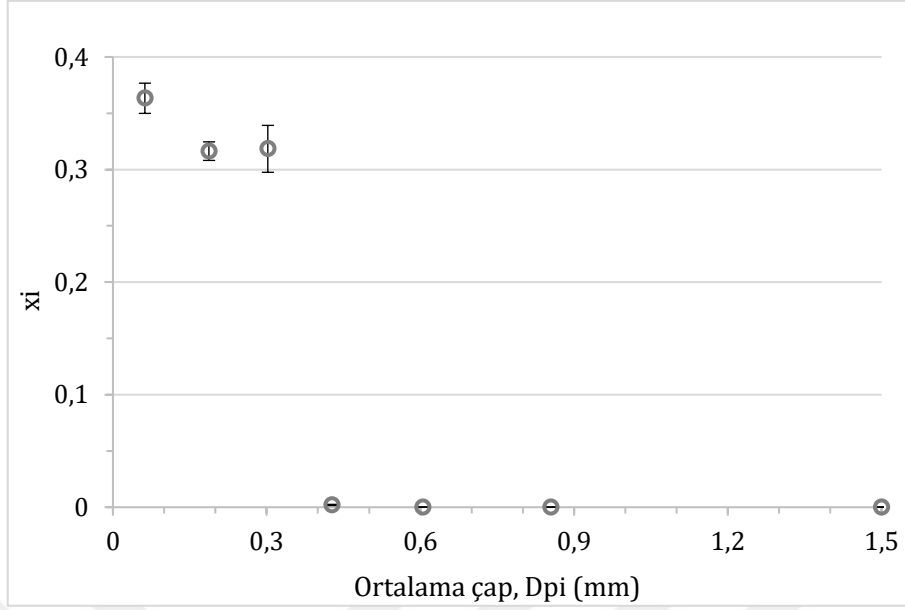
Tablo 3.1'de HL'ye ait fizikokimyasal analiz sonuçları verilmiştir. HL'nin nem içeriği ortalama $8,3 \pm 0,5$ bulunurken, bu değerlerin literatürle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Pehlivan ve Taner, 2006; Demircan, 2009; Aydemir ve Yılgin, 2022; Yalçın, 2020). Kül içeriği $2,9 \pm 0,3$ bulunmuştur. Literatürde fındık kabuğu için kül değerleri $0,9$ ile $7,8$ arasında belirtilmektedir (Pehlivan ve Taner, 2006; Çalgeriş, 2010; Kanca, 2019; Aydemir ve Yılgin, 2022). HL'nin yağ değeri $0,4 \pm 0,1$ bulunurken ortalama pH değeri $5,7$ ve titre edilebilir asitlik değeri $0,01$ malik asit eşdeğeri olarak bulunmuştur. HL'nin su tutma değeri ise ortalama $112,8 \pm 6,2$ olarak belirlenmiştir. Çalgeriş (2010)'in çalışmasında ise fındık kabuklarında bu değer $1,5$ olarak belirtilmiştir. Yalçın ve ark. (2020) ise yaptıkları çalışmada, fındık kabuğunun yağ miktarını $0,8$ ve pH değerini $6,4$ olarak bulmuşlardır.

HL'nin hemiselüloz değeri $32,2 \pm 0,7$, lignin değeri $40,5 \pm 0,7$ ve selüloz değeri $24,3 \pm 0,4$ olarak belirlenmiştir. Hoşgün ve Bozan (2017) yaptıkları çalışmada, fındık kabuğunun $13,3$ hemiselüloz, $51,1$ lignin ve $16,7$ selüloz içerdiğini bulmuşlardır. Yalçın (2020) ise yapmış olduğu çalışmada, selüloz içeriğini $15,8$, hemiselüloz içeriğini $17,6$ ve lignin içeriğini $48,9$ olarak bulmuştur. HL'ye ait lignoselülozik bileşen kompozisyonundaki bu farklılıkların fındık kabuğunun cinsi, yetiştiği çevresel şartlar, toplandığı zaman ve kullanılan yöntemlerin farklı olmasından kaynaklanabilmektedir (Hoşgün ve Bozan, 2017).

Tablo 3.1. Hammadde analizleri

Örnek	Nem (%)	Kül (% , KM)	Yağ (% , KM)	pH	Titre edilebilir asitlik (% , malik asit eşdeğeri)	Su tutma kapasitesi (%)
HL	$8,34 \pm 0,51$	$2,89 \pm 0,29$	$0,40 \pm 0,07$	$5,70 \pm 0,00$	$0,01 \pm 0,00$	$112,78 \pm 6,15$

HL'nin ortalama partikül boyutu dağılımı Şekil 3.1'de verilmiştir. HL'nin ortalama çapı $116,9 \pm 2,5$ μm olarak belirlenmiş ve şekilde görüldüğü üzere parçacık boyutunun ağırlıklı olarak $0,1$ mm'den küçük parçacıklardan oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.1. HL'nin ortalama partikül boyutu dağılımı

3.2. Deneysel Tasarım Sonuçları

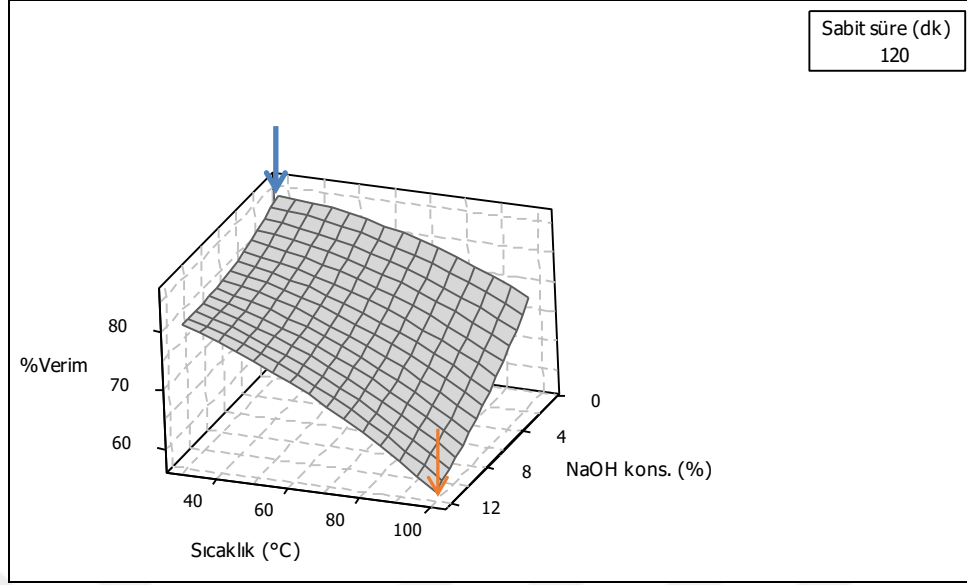
Alkali ekstraksiyon koşullarının (NaOH konsantrasyonu, sıcaklık ve süre), fındık kabuğundan elde edilen ekstrakt liflerin (EL) lif verimi, hemiselüloz, lignin, selüloz, selüloz/hemiselüloz, lignin/hemiselüloz ve su tutma kapasitesi yanıtlarına etkisi Tablo 3.2'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek verim %85,30 olarak %1 NaOH konsantrasyonu, 65°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 30 dakika ekstraksiyon süresi olan 14 numaralı deneyde bulunmuştur. Buna karşın en düşük verim %61,44 ile %12 NaOH konsantrasyonu, 100°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 75 dk ekstraksiyon süresi olan 1 numaralı deneyde bulunmuştur. Tüm alkali ekstraksiyon koşulları incelendiğinde; hemiselüloz değeri, %10,9-27,8, lignin değeri, %36,1-44,7, selüloz değeri, %31,2-49,1, selüloz/hemiselüloz değeri, 1,2-4,5, lignin/hemiselüloz değeri, 1,4-3,6 ve su tutma kapasitesi değeri, %201,4-300,3 arasında bulunmuştur. En yüksek ortalama selüloz değeri en düşük lif verimini veren (10.deny; en yüksek NaOH konsantrasyonu, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi) deneysel koşulda elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek lif verimine sahip olan alkali ekstraksiyon koşulunda, en düşük selüloz değeri elde edildiği görülmektedir.

Şekil 3.2'de ekstraksiyon süresi 120 dakikada sabit tutularak lif verimine konsantrasyon ve sıcaklığın etkisi gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde ekstraksiyon sıcaklığı ve NaOH konsantrasyonu arttıkça, lif veriminin azaldığı görülmektedir. Ayrıca minimum ve maksimum verim elde edilen koşullar incelendiğinde, lif verimi üzerine ekstraksiyon sıcaklığının alkali konsantrasyonundan daha etkili olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.3' te ekstraksiyon süresi 120 dakikada sabit tutularak %selüloz yanıtına konsantrasyon ve sıcaklığın etkisi verilmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığı ve NaOH konsantrasyonu arttıkça, %selüloz değerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca lif verimi yanıtına benzer şekilde ekstrakte edilen lifteki selüloz miktarı

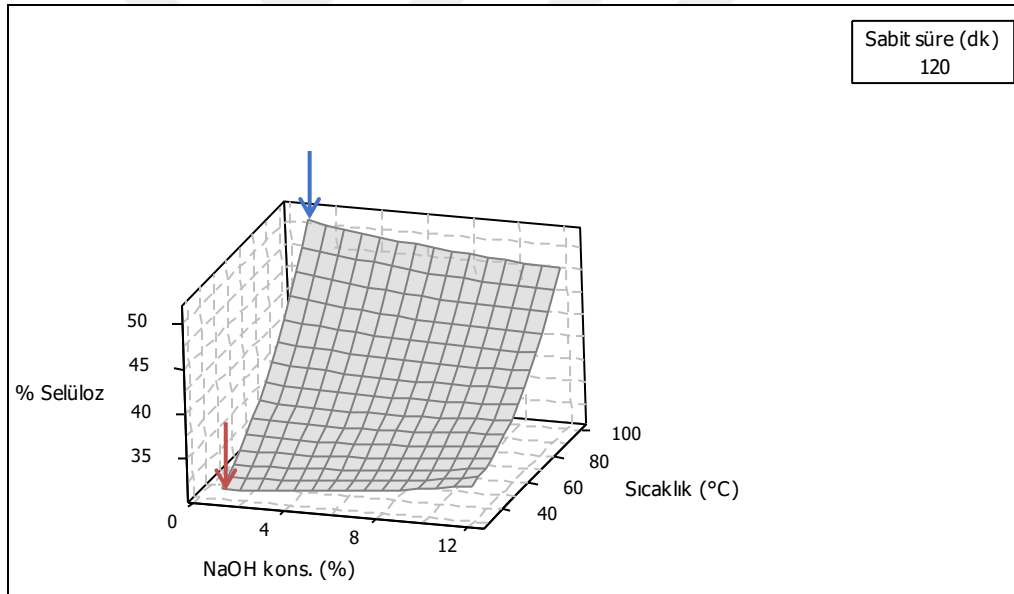
üzerine alkali konsantrasyonunun ekstraksiyon sıcaklığı kadar etkili olmadığı belirlenmiştir. Liflerin alkali ile ön işleme sokulmasının amacı, yapıdaki bağları zayıflatarak HL yapısından hemiselülozün uzaklaştırılması ve ekstrakte edilen selüloz miktarının artırılmasıdır (Reddy ve ark., 2015). Selüloz içeriğinin artışı, ekstraksiyonda uygulanan alkali işlem sebebiyle hemiselülozün hidrolizi ve ligninin depolimerizasyonunun hızlandırılmasıyla ilişkilendirilmiştir (Jim ve ark., 2018). Melikoğlu ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada, elma posasından optimum ekstraksiyon koşulu olan %10,23 NaOH alkali konsantrasyonu, 69,82°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 161,54 dk ekstraksiyon süresi ile örnekler optimize edilerek yapıdaki yüksek miktardaki hemiselüloz ve lignini uzaklaştırarak işlenmemiş örneklere göre selüloz değeri arttırılmıştır. Shanmugasundaram ve ark. (2018) palmye yaprağı sapını %5-10-15 oranında NaOH ile muamele ettikleri çalışmada, alkali ekstraksiyonuyla hemiselüloz, lignin ve kül içeriği azaltılıp selüloz içeriğinin alkali işlem görmemiş örneğe göre arttığını bulmuşlardır.

Tablo 3.2. Deneysel tasarım sonuçları

Deney no	Verim (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Selüloz (%)	Selüloz/hemiselüloz	Lignin/hemiselüloz	Su tutma kapasitesi (%)
1	61,44	14,42	40,76	43,76	3,04	2,83	201,35
2	81,43	22,69	37,47	38,17	1,68	1,65	224,31
3	78,59	22,97	38,03	37,33	1,63	1,66	185,81
4	85,31	25,42	41,53	31,19	1,23	1,63	232,02
5	75,41	23,41	37,34	37,28	1,59	1,60	276,25
6	80,76	24,77	38,30	35,26	1,42	1,55	224,80
7	71,43	20,23	39,81	38,44	1,90	1,97	344,41
8	76,06	20,12	41,61	36,67	1,82	2,07	216,44
9	70,49	13,53	40,67	44,24	3,27	3,01	250,45
10	64,01	10,87	38,56	49,09	4,52	3,55	300,28
11	78,05	16,04	36,14	46,25	2,88	2,25	205,54
12	75,35	21,51	44,65	31,93	1,48	2,08	249,61
13	79,63	26,60	37,16	34,28	1,29	1,40	229,68
14	85,30	22,68	39,77	35,94	1,59	1,75	195,89
15	81,87	27,82	37,80	31,90	1,15	1,36	253,26



Şekil 3.2. Ekstraksiyon süresi 120 dakikada sabitken lif verimine alkali konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi



Şekil 3.3. Ekstraksiyon süresi 120 dakikada sabitken % selüloz yanıtına alkali konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

3.2.1. Lif verimi yanıtı için regresyon analiz sonuçları

Lif verimi yanıtı için yapılan regresyon analizine göre (Tablo 3.3), lif verimi alkali konsantrasyonu, ekstraksiyon sıcaklığı, süresi, alkali konsantrasyonun karesi, sıcaklığın karesi, konsantrasyon ve sıcaklığın interaksiyonu ile sıcaklık ve sürenin interaksiyonundan önemli düzeyde etkilenmiştir ($p < 0,05$). Lif verimini tahmin etmek için önemli bulunan terimleri

kullanarak Denklem 3.1 oluşturulmuştur. Ayrıca verimi tahmin etmek için oluşturulan modelin yüksek düzeltilmiş belirleme katsayısı (Adj-R²) ve düşük standart sapma (st. sapma) ile tahminlenmiş hataların kareler toplamı (PRESS) değerlerine sahip olmasıyla modelin lif verimini tahmin etmekte başarılı olduğu görülmektedir.

Tablo 3.4'te lif verim yanıtı için elde edilen ANOVA sonuçları görülmektedir. Buna göre yapılan regresyon analizi, bağımsız değişkenlerin doğrusal, kare ve interaksyonlarının %95 düzeyinde önemli olduğu görülmüştür. Ayrıca uyum eksikliği değeri p=0,841 bulunması oluşturulan modelin tahminde başarılı olduğunu doğrulamaktadır.

Tablo 3.3. %Lif verimi yanıtı için tahmini regresyon katsayıları

Terim*	Katsayı	St. hata katsayı	T	p
Katsayı	76,6675	0,7404	103,544	0,000
K	-5,2744	0,4534	-11,632	0,000
T	-6,6972	0,4534	-14,770	0,000
S	-1,6523	0,4534	-3,644	0,015
K*K	-1,7748	0,6674	2,659	0,045
T*T	-2,3364	0,6674	-3,501	0,017
S*S	-0,0470	0,6674	-0,070	0,947
K*T	-2,7344	0,6412	-4,364	0,008
K*S	-0,0291	0,6412	-0,045	0,966
T*S	-1,8956	0,6412	-2,956	0,032

St. sapma=1,28247, PRESS= 51,6478, R²= %98,81, R² (tahmini) = %92,52, Adj-R²= %96,66

*K: Konsantrasyon, T: Sıcaklık (°C), S: Süre (dakika)

$$\text{Lif verimi (\%)} = 76,67 - 5,27K - 6,70T - 1,65S + 1,78K^2 - 2,34T^2 - 2,73K \times T - 1,90T \times S \quad (3.1)$$

Tablo 3.4. %Lif verimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Serbestlik derecesi	Ardışık kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş ortalama kare	F	p
Regresyon	9	681,84	681,84	75,76	46,06	0,000
Doğrusal	3	603,21	603,21	201,07	122,25	0,000
Kare	3	34,35	34,35	11,45	6,96	0,031
İnteraksiyon	3	44,28	44,28	14,76	8,98	0,019
Kalıntı hata	5	8,22	8,22	1,64		
Uyum eksikliği	3	2,41	2,41	0,80	0,28	0,841
Saf hata	2	5,81	5,81	2,91		
Toplam	14	690,06				

3.2.2. Hemiselüloz yanıtı için regresyon analiz sonuçları

Hemiselüloz yanıtı için yapılan regresyon analizine göre (Tablo 3.5), ekstrakte edilen lifin hemiselüloz değeri ve ekstraksiyon sıcaklığından önemli düzeyde etkilenmiştir ($p < 0,05$). Lifin hemiselüloz değerini tahmin etmek için önemli bulunan terimleri kullanarak Denklem 3.2 oluşturulmuştur. Ayrıca hemiselülozu tahmin etmek için oluşturulan modelin yüksek Adj-R² (%91) ve düşük st. sapma ile PRESS değerlerine sahip olmasıyla modelin hemiselüloz değerini tahmin etmekte başarılı olduğu görülmektedir.

Tablo 3.6'da hemiselüloz yanıtı için elde edilen ANOVA sonuçları gösterilmektedir. Buna göre yapılan regresyon analizi ve bağımsız değişkenlerin doğrusal etkisinin %95 düzeyinde önemli olduğu görülmüştür. Ayrıca uyum eksikliği değerinin $p > 0,05$, bulunması oluşturulan modelin hemiselüloz yüzdesinin tahmininde başarılı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.5. %Hemiselüloz için tahmini regresyon katsayıları

Terim*	Katsayı	St. hata katsayı	T	P
Katsayı	21,5346	0,8698	24,758	0,000
K	-0,2710	0,5326	-0,509	0,632
T	-6,2196	0,5326	-11,677	0,000
S	-0,3456	0,5326	-0,649	0,545
K*K	1,0457	0,7840	1,334	0,240
T*T	-1,9596	0,7840	-2,499	0,055
S*S	-0,3288	0,7840	-0,419	0,692
K*T	-0,7027	0,7533	-1,061	0,394
K*S	-0,7992	0,7533	-1,061	0,337
T*S	-1,4268	0,7533	-1,894	0,117

St. sapma = 1,50564, PRESS = 125,731, R²=%96,80, R²(tahmini)=%64,56, Adj-R²=%91,04

*K: Alkali konsantrasyonu, T: Sıcaklık (°C), S: Süre (dakika)

$$\text{Hemiselüloz(\%)} = 21,54 - 6,22T \quad (3.2)$$

Tablo 3.6. Hemiselüloz için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Serbestlik derecesi	Ardışık kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş ortalama kare	F	p
Regresyon	9	343,44	343,38	38,16	16,81	0,003
Doğrusal	3	311,01	311,01	103,67	45,68	0,000
Kare	3	19,75	19,75	6,58	2,90	0,141
İnteraksiyon	3	12,67	12,67	4,22	1,86	0,254
Kalıntı hata	5	11,35	11,35	2,27		
Uyum eksikliği	3	7,29	7,29	2,43	1,20	0,485
Saf hata	2	4,06	4,06	2,03		
Toplam	14	354,79				

3.2.3. Lignin yanıtı için regresyon analiz sonuçları

Lignin yanıtı için yapılan regresyon analizine göre (Tablo 3.7), ekstraksiyon için seçilen bağımsız değişkenlerin önemli düzeyde etkili olmadığı belirlenmiştir ($p>0,05$). Lignini tahmin etmek için oluşturulan modelde düşük Adj-R² değerleri elde edilmiş olup modelin lignin değerini tahmin etmekte başarısız olduğu bulunmuştur.

Tablo 3.8'de lignin yanıtı için ANOVA sonuçları görülmektedir. Uyum eksikliği değeri $p=0,939$ bulunsa bile oluşturulan modelin tahminde başarılı olmadığı ve yapılan regresyon analizinin lignin içeriğini belirlemede yetersiz olduğu anlaşılmıştır. Bu yüzden ekstraksiyon işleminin optimizasyonunda lignin değeri dikkate alınmamıştır.

Tablo 3.7. %Lignin için tahmini regresyon katsayıları

Terim*	Katsayı	St. hata katsayı	T	p
Katsayı	41,4268	1,3153	31,496	0,000
K	0,0202	0,8055	0,025	0,981
T	0,1686	0,8055	0,209	0,842
S	-0,3052	0,8055	-0,379	0,720
K*K	-1,3818	1,1856	-1,166	0,296
T*T	-1,1501	1,1856	-0,970	0,377
S*S	-1,4465	1,1856	-1,220	0,277
K*T	2,2453	1,1391	1,971	0,106
K*S	1,1945	1,1391	1,049	0,342
T*S	-0,4004	1,1391	-0,352	0,740

St. sapma = 2,27817, PRESS= 113,428, R²=%63,20, R²(tahmini) =%0,00, Adj-R²=%0,00

*K: Alkali konsantrasyonu, T: Sıcaklık (°C), S: Süre (dakika)

Tablo 3.8. Lignin için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Serbestlik derecesi	Ardışık kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş ortalama kare	F	p
Regresyon	9	44,56	44,56	4,95	0,95	0,553
Doğrusal	3	0,97	0,97	0,32	0,06	0,977
Kare	3	17,08	17,08	5,69	1,10	0,432
İnteraksiyon	3	26,51	26,51	8,84	1,70	0,281
Kalıntı hata	5	25,95	25,95	5,19		
Uyum eksikliği	3	4,00	4,00	1,33	0,12	0,939
Saf hata	2	21,95	21,95	10,97		
Toplam	14	70,52				

3.2.4. Selüloz yanıtı için regresyon analiz sonuçları

Selüloz yanıtı için yapılan regresyon analizine Tablo 3.9' da gösterilmiştir. Selüloz içeriğinin tahmininde ekstraksiyon sıcaklığı ve sıcaklığın karesi önemli düzeyde etkili bulmuştur

($p < 0,05$). Lifin selüloz değerini tahmin etmek için önemli bulunan terimler kullanılarak Denklem 3.3 oluşturulmuştur. Ayrıca selüloz içeriğini tahmin etmek için oluşturulan modelin lif verimi ve hemiselüloz için elde edilen değerlerden düşük olsa da oluşturulan modelin selüloz değerini tahmin etmekte başarılı olduğu görülmektedir.

Tablo 3.10'da selüloz yanıtı için elde edilen ANOVA sonuçları verilmiştir. Buna göre yapılan regresyon analizi ve terimlerin doğrusal etkisi %95 düzeyinde önemli bulunmuştur. Ayrıca uyum eksikliği değerinin $p = 0,989$ bulunması, oluşturulan modelin selüloz yüzdesinin tahmininde başarılı olduğu göstermektedir.

Tablo 3.9. %Selüloz için tahmini regresyon katsayıları

Terim*	Katsayı	St. hata katsayı	T	p
Katsayı	35,3116	1,1048	31,963	0,000
K	0,2771	0,6765	0,410	0,699
T	6,3389	0,6765	9,370	0,000
S	0,6093	0,6765	0,901	0,409
K*K	0,4489	0,9958	0,451	0,671
T*T	3,119	0,9958	3,125	0,026
S*S	1,7000	0,9958	1,707	0,148
K*T	-1,3959	0,9568	-1,459	0,204
K*S	-0,2680	0,9568	-0,280	0,791
T*S	2,0502	0,9568	2,143	0,085

St. sapma = 1,91353, PRESS = 53,6924, $R^2 = \%95,56$, $R^2(\text{tahmini}) = \%86,97$, $\text{Adj-}R^2 = \%87,56$

*K: Alkali konsantrasyonu, T: Sıcaklık (°C), S: Süre (dakika)

$$\text{Selüloz (\%)} = 35,312 + 6,339T + 3,11T^2 \quad (3.3)$$

Tablo 3.10. Selüloz için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Serbestlik derecesi	Ardışık kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş ortalama kare	F	p
Regresyon	9	393,66	393,66	43,74	11,95	0,007
Doğrusal	3	325,04	325,04	108,35	29,59	0,001
Kare	3	43,72	43,72	14,57	3,98	0,086
İnteraksiyon	3	24,89	24,90	8,30	2,27	0,198
Kalıntı hata	5	18,31	18,31	3,66		
Uyum eksikliği	3	0,91	0,91	0,30	0,03	0,989
Saf hata	2	17,40	17,40	8,70		
Toplam	14	411,97				

3.2.5. Selüloz/hemiselüloz yanıtı için regresyon analiz sonuçları

Selüloz/hemiselüloz yanıtı için yapılan regresyon analizine göre (Tablo 3.11), lifin selüloz/hemiselüloz içeriği ekstraksiyon sıcaklığı ve sıcaklığın karesinden önemli düzeyde etkilenmiştir ($p < 0,05$). Selüloz/hemiselüloz değerini tahmin etmek için önemli bulunan terimleri kullanarak Denklem 3.4 oluşturulmuştur. Ayrıca selüloz/hemiselüloz tahmin etmek için oluşturulan model için $Adj-R^2=0,889$, $S=0,319$ ve $PRESS=7,35$ bulunmuş olması, modelin selüloz/hemiselüloz değerini tahmin edebildiğini göstermektedir.

Selüloz/hemiselüloz için elde edilen ANOVA sonuçları Tablo 3.12’de görülmektedir. Buna göre yapılan regresyon analizi ile doğrusal ve kare terimler istatistiksel olarak %95 düzeyinde önemli bulunmuştur. Ayrıca uyum eksikliği değerinin $p > 0,05$ bulunması oluşturulan modelin selüloz/hemiselüloz içeriğini tahminde başarılı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.11. Selüloz/hemiselüloz için tahmini regresyon katsayıları

Terim*	Katsayı	St. hata katsayı	T	p
Katsayı	1,64402	0,1842	8,927	0,000
K	0,05495	0,1128	0,487	0,647
T	1,07745	0,1128	9,554	0,000
S	0,17156	0,1128	1,521	0,189
K*K	-0,21735	0,1660	-1,309	0,247
T*T	0,68189	0,1660	4,108	0,009
S*S	0,26341	0,1660	1,587	0,173
K*T	0,02263	0,1595	0,142	0,893
K*S	0,05263	0,1595	0,330	0,755
T*S	0,38040	0,1595	2,385	0,063

St. sapma =0,318975, PRESS =7,34575, $R^2 = \%96,04$, $R^2(\text{tahmini}) = \%42,76$, $Adj-R^2 = \%88,90$

*K: Alkali konsantrasyonu, T: Sıcaklık (°C), S: Süre (dakika)

$$\text{Selüloz/hemiselüloz} = 1,64 + 1,07T + 0,68T^2 \quad (3.4)$$

Tablo 3.12. Selüloz/hemiselüloz için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Serbestlik derecesi	Ardışık kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş ortalama kare	F	p
Regresyon	9	12,32	12,32	1,37	13,46	0,005
Doğrusal	3	9,55	9,55	3,18	31,28	0,001
Kare	3	2,18	2,18	0,73	7,16	0,029
İnteraksiyon	3	0,59	0,59	0,20	1,94	0,242
Kalıntı hata	5	0,51	0,51	0,10		
Uyum eksikliği	3	0,45	0,45	0,15	5,21	0,165
Saf hata	2	0,06	0,06	0,03		
Toplam	14	12,83				

3.2.6. Lignin/hemiselüloz yanıtı için regresyon analiz sonuçları

Lignin/hemiselüloz yanıtı için yapılan regresyon analizine göre (Tablo 3.13), lifin lignin/hemiselüloz değeri sadece ekstraksiyon sıcaklığından önemli düzeyde etkilenmiştir ($p < 0,05$). Lifen lignin/hemiselüloz değerini tahmin etmek için önemli bulunan terim kullanarak Denklem 3.5 oluşturulmuştur. Ayrıca lignin/hemiselüloz içeriğini tahmin etmek için kullanılan modelin Adj-R²= 0,785 olması nedeniyle lignin/hemiselüloz değerini tahmin etmekte orta düzeyde başarılı olduğu görülmektedir.

Tablo 3.14'te lignin/hemiselüloz yanıtı için elde edilen ANOVA sonuçları gösterilmiştir. Buna göre yapılan regresyon analizi ve doğrusal terimlerin istatistiksel olarak önemli olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$). Uyum eksikliği değeri $p = 0,366$ bulunsa bile, oluşturulan modelin diğer modellere kıyasla daha düşük Adj-R² 'ye sahip olması bu yanıtın iyi düzeyde tahmin edilemeyeceğini göstermektedir.

Tablo 3.13. Lignin/hemiselüloz için tahmini regresyon katsayıları

Terim*	Katsayı	St. hata katsayı	T	P
Katsayı	1,93291	0,1714	11,280	0,000
K	0,06188	0,1049	0,590	0,581
T	0,71234	0,1049	6,788	0,001
S	0,07789	0,1049	0,742	0,491
K*K	-0,26403	0,1545	-1,709	0,148
T*T	0,35861	0,1545	2,322	0,068
S*S	0,07321	0,1545	0,474	0,656
K*T	0,20269	0,1484	1,366	0,230
K*T	0,11897	0,1484	0,802	0,459
T*S	0,18216	0,1484	1,227	0,274

St. sapma = 0,296807, PRESS = 5,45884, R²=%92,33, R²(tahmini) =%4,90, Adj-R²=%78,51

*K: Alkali konsantrasyonu, T: Sıcaklık (°C), S: Süre (dakika)

$$\text{Lignin/hemiselüloz} = 1,93 + 0,71T \quad (3.5)$$

Tablo 3.14. Lignin/hemiselüloz için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Serbestlik derecesi	Ardışık kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş ortalama kare	F	p
Regresyon	9	5,30	5,30	0,59	6,68	0,025
Doğrusal	3	4,14	4,14	1,38	15,66	0,006
Kare	3	0,81	0,81	0,27	3,05	0,130
İnteraksiyon	3	0,35	0,35	0,12	1,34	0,361
Kalıntı hata	5	0,44	0,44	0,09		
Uyum eksikliği	3	0,32	0,32	0,11	1,87	0,366
Saf hata	2	0,11	0,11	0,06		
Toplam	14	5,74				

3.2.7. Su tutma kapasitesi yanıtı için regresyon analiz sonuçları

Su tutma kapasitesi yanıtı için yapılan regresyon analizine göre (Tablo 3.15), lifin su tutma kapasitesinin seçilen bağımsız değişkenlerle oluşturulan modelle tahmin edilemeyeceği görülmüştür ($p>0,05$). Ayrıca su tutma kapasitesini tahmin etmek için oluşturulan modelin Adj-R² değerinin düşük, st. sapma ve PRESS değerinin yüksek olması sebebiyle modelin su tutma kapasitesini tahmin etmekte başarısız olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3.16'da su tutma kapasitesi yanıtı için elde edilen ANOVA sonuçları görülmektedir. Buna göre yapılan regresyon analizi, doğrusal, kare ve interaksiyonların %95 düzeyinde önemli olmadığı belirlenmiştir. Bu yüzden su tutma kapasitesi ekstraksiyonun optimizasyonu aşamasında kullanılmamıştır.

Tablo 3.15. % Su tutma kapasitesi için tahmini regresyon katsayıları

Terim*	Katsayı	St. hata katsayı	T	p
Katsayı	217,287	25,12	8,650	0,000
K	24,239	15,38	1,576	0,176
T	2,233	15,38	0,145	0,890
S	21,860	15,38	1,421	0,215
K*K	1,438	22,64	0,064	0,952
T*T	-1,579	22,64	-0,070	0,947
S*S	41,490	22,64	1,832	0,126
K*T	-0,464	21,75	-0,021	0,984
K*S	9,936	21,75	0,457	0,667
T*S	5,343	21,75	0,246	0,816

St. sapma=43.5073, PRESS =123437, R²=%62,12, R²(tahmini) =%0,00, Adj-R²=%0,00

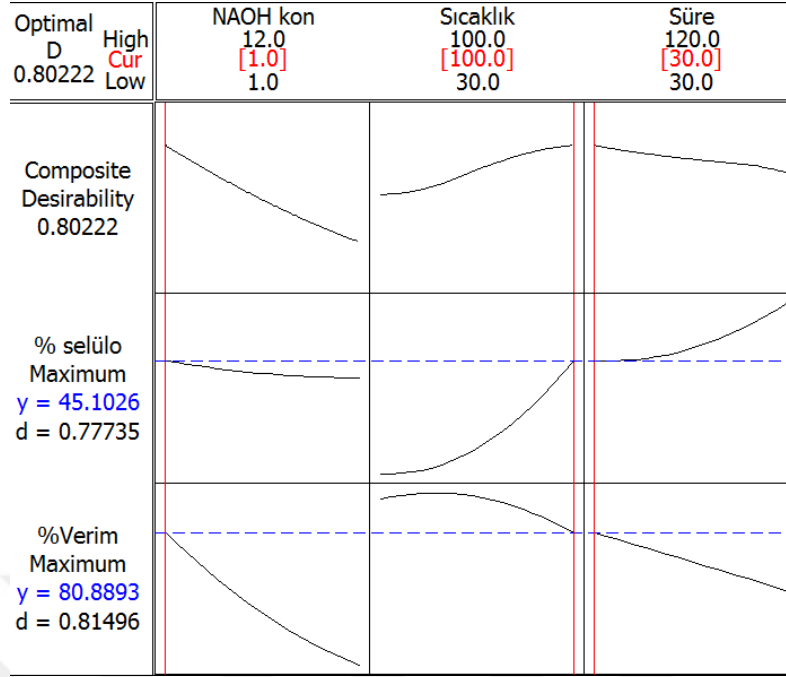
*K: Alkali konsantrasyonu, T: Sıcaklık (°C), S: Süre (dakika)

Tablo 3.16. Su tutma kapasitesi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Serbestlik derecesi	Ardışık kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş ortalama kare	F	p
Regresyon	9	15520,8	15520,8	1724,5	0,91	0,576
Doğrusal	3	8562,9	8562,9	2854,3	1,51	0,320
Kare	3	6448,0	6448,0	2149,3	1,14	0,419
İnteraksiyon	3	509,9	509,9	170,0	0,09	0,963
Kalıntı hata	5	9464,4	9464,4	1892,9		
Uyum eksikliği	3	7428,5	7428,5	2476,2	2,43	0,305
Saf hata	2	2035,9	2035,9	1017,9		
Toplam	14	23985,2				

3.3. Alkali ekstraksiyon işleminin optimizasyonu

Şekil 3.4'te yanıt yüzey yöntemiyle optimize edilecek parametreler olan %lif verimi ve %selüloz değerini maksimize etmek için Minitab programı ile optimizasyon analizi yapılmış ve şekilde gösterilen noktaların optimum ekstraksiyon koşulu olduğu bulunmuştur. Burada %1 NaOH konsantrasyonu, 30°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 120 dakika ekstraksiyon süresinin optimum koşul olduğu belirtilmiştir. Optimizasyonda belirlenen bu parametrelerin doğrulanması amacıyla belirtilen koşullarda ekstraksiyon gerçekleştirilmiş olup optimum koşullardaki EL'nin verimi %80,6±1,6 ve selüloz değeri ise %43,9±0,2 bulunmuştur. Elde edilen bu deneysel sonuçların optimizasyon analizi ile belirlenen sonuçlarla aynı grupta olduğu yapılan istatistiksel analizle belirlenmiştir ($p>0,05$). İstenilen hedefe ulaşma (desirability) fonksiyonu, tüm yanıtların bir araya getirildiği, 0 ile 1 arasında değişen tek bir yanıt indeksidir ve bu değer 1'e yaklaşması seçilen bağımsız parametrelerin optimizasyonunda belirlenen kriterlerin sağlandığını göstermektedir (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010). Bu tez çalışmasında desirability değeri 0,80 belirlenmiş ve yapılan optimizasyon işleminin kabul edilebilir olduğu görülmüştür. Çalışmanın bundan sonraki kısımlarında kitosan bazlı film üretiminde belirlenen optimum koşullarda (%1 NaOH, 30°C ve 120 dk) ekstrakte edilen EL kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Yanıt yüzey yöntemine göre optimum parametreler

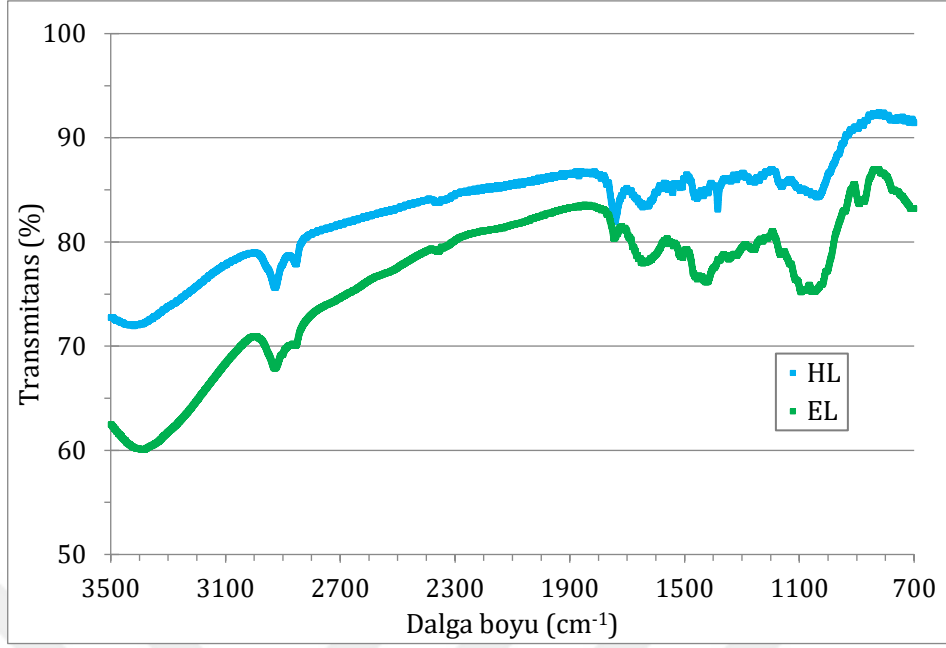
3.3.1. Optimum koşullarda ekstrakte edilen lifin (EL) özellikleri

Optimum koşullarda ekstrakte edilen EL'ye ait özellikler Tablo 3.17'de verilmiştir. Ortalama nem değeri %4,2, kül değeri %1,3 ve yağ değeri %0,6 olarak bulunmuştur. HL ile kıyaslandığında EL'nin nem değerinden önemli düzeyde daha yüksek ve kül değerinin ise önemli düzeyde düşük olduğu görülmüştür (t-testi, $p < 0,05$). Ham fındık lifi ile optimum koşullarda ekstrakte edilen lifin yağ içeriğinin de istatistiksel olarak aynı grupta olduğu tespit edilmiştir (t-testi, $p > 0,05$). Renk değerleri incelendiğinde, tüm renk parametrelerinde HL ve EL'nin istatistiksel olarak farklı grupta olduğu tespit edilmiştir (t-testi, $p < 0,05$). EL'nin parlaklık, kırmızılık ve sarılık değerinin HL'den daha düşük olduğu ($p < 0,05$) ve bunun da liflerin yüksek sıcaklıkta ekstrakte edilmesine bağlı olduğu düşünülmektedir. Cakmak ve Dekker (2022), %2 NaOH konsantrasyonu ve 40°C ekstraksiyon sıcaklığı ile ekstrakte ettikleri maydanoz saplarının renk değerlerinin bu çalışmanın aksine ham örneklerle göre arttığını bulmuşlardır. Bu farklılığın daha yüksek alkali konsantrasyonu ve daha düşük ekstraksiyon sıcaklığı kullanılmasıyla ilişkili olduğu görülmüştür. Su tutma kapasitesi değeri incelendiğinde, literatüre benzer şekilde HL'ye kıyasla (%112,8) alkali ekstraksiyonla su tutma kapasitesinin arttığı görülürken, bu artış istatistiksel olarak önemli düzeyde olmamıştır (t-testi, $p > 0,05$) (Sogut ve Cakmak, 2022). Literatürde alkali ekstraksiyonla lif yapısında bulunan selülozun reaktif kısımlarının ıslanma özelliğinin değiştiği ve suya afinitesinin arttığı belirtilmektedir (Cakmak ve Dekker, 2022).

Tablo 3.17. Optimize koşullarda ekstrakte edilen EL'nin fizikokimyasal özellikleri

Örnek	Nem (%)	Kül (% <i>, KM</i>)	Yağ (% <i>, KM</i>)	L*	a*	b*	Su tutma kapasitesi (%)
EL	4,24±0,19	1,25±0,29	0,55±0,06	51,67±0,32	6,04±0,15	12,62±0,29	123,83±6,92

Şekil 3.5' te HL ve EL'ye ait FTIR grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde 3390 cm⁻¹ ile 3320 cm⁻¹ dalga boyu arasındaki absorbans pikinin HL için daha geniş ve düşük alana sahip olduğu ve EL için ise daha dik ve yüksek alana sahip olduğu görülmektedir. Belirtilen bu dalga boyu aralığı lif yapısında bulunan selüloz ve hemiselülozun -OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Reddy ve ark, 2009; Jim ve ark., 2018). EL'de bu alanın daha fazla olması yapısındaki selülozun artışıyla ilişkilendirilebilir. 2970 cm⁻¹ ve 2840 cm⁻¹ dalga boyu aralığı da selüloz ve hemiselülozdaki simetrik ve asimetrik C-H gerilme bantlarıyla ilişkilendirilmektedir (Reddy ve ark., 2009; Sogut ve Cakmak, 2020; Çelik ve ark., 2021). 1750 cm⁻¹ dalga boyu civarında HL'nin zirveli tepeye sahip olması hemiselülozun karbonil ester ve karboksilik asite ait C=O gerilme bandıyla ilişkilidir (Alemdar ve Sain, 2008; Reddy ve ark., 2009; Lim ve ark., 2018). EL'de bu pikin neredeyse kaybolmuş halde olması, alkali işleme hemiselüloz değerinin azalmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir (Jim ve ark., 2018). 1645-1635 cm⁻¹ arasındaki tepe noktası örneklerin içinde tutulan suyun -OH eğilme titreşimini göstermektedir (Maheswari ve ark., 2012). 1055 cm⁻¹ ve 1027 cm⁻¹ aralığındaki bölgede selülozun piranoz halkasının karakteristik C-O titreşimine ait olduğu bilinmektedir (Lim ve ark., 2018). Ayrıca belirtilen dalga boyunda EL'nin pik şiddetinin HL'ye göre yüksek olmasının lif kristalliğinin arttığını göstermektedir (Lim ve ark., 2018). 890 cm⁻¹ dalga boyunda sadece EL'nin FTIR spektrumunda gözlenen pik ise selülozdaki β-glikozidik bağların -CH titreşimine bağlı olabilmekte ve EL'nin selüloz içeriğindeki artışı ifade etmektedir (Maheswari ve ark., 2012; Lim ve ark., 2018).



Şekil 3.5. HL ve EL için FTIR sonuçları

3.4. Kitosan Film Kalınlığı ve WVP

Kalınlık filmlerin mekanik özelliğini, saydamlığını ve geçirgenliğini etkileyen bir parametredir (Kurt ve Kahyaoglu, 2014). Yapılan bu tez çalışmasında filmlerin kalınlık değerleri Tablo 3.18’de verilmiş olup, HL ve EL eklenmesi ile istatistiksel olarak önemli düzeyde film kalınlığının arttığı belirlenmiştir ($p < 0,05$). En düşük kalınlık değeri ortalama 0,065 mm ile kontrol filmine ve en yüksek kalınlık %20 EL filmine aitken, HL ve EL eklenmiş filmlerin kalınlık değerleri ortalama 0,082 mm ile 0,128 mm arasında bulunmuştur. Sogut ve Cakmak (2020) kitosan filme alkali ile ekstrakte edilmiş havuç lifinin dolgu maddesi olarak eklendiği çalışmalarında, bu çalışmaya benzer şekilde lif oranı arttıkça film kalınlığının da arttığını bulmuşlardır. Kitosanın katyonik bir yapıya sahip olması anyonik yapıdaki bileşenlerle etkileşime girmesini kolaylaştırmaktadır. Bu tür bir etkileşim polimer yapısında sıkışmaya neden olarak kalınlıkta azalmaya neden olabilmektedir (Terzioğlu ve ark., 2021).

Gıda ambalajının işlevi, gıdadan ambalaj atmosferine veya dışarıdan gıdaya nem transferini önlemek ya da azaltmak olduğundan ambalaj filminin WVP değerinin mümkün olduğunca düşük olması beklenir (Cao, 2009; Sun ve ark., 2017; Chavoshizadeh ve ark., 2020). Protein ve polisakkarit gibi hidrofilik bileşenlerden üretilen yenilebilir filmlerin mekanik özellikleri ve su buharı geçirgenlikleri en çok incelenen özelliklerindedir (Çakmak ve Odabaş, 2020). Film kalınlığı, ortamın bağıl nemi ve sıcaklığı gibi parametreler su buharı geçirgenliğini etkilemektedir (Ertürk, 2022; Kaya ve Kahyaoglu, 2022). Bunların yanı sıra, biyobozunur ambalaj filmlerine artan oranda dolgu maddesi ilavesiyle film yapısının bozulması su buharı geçirgenliğinin arttığı bilinmektedir (Zeng ve ark., 2021). Su buharı geçirgenliğinin yüksek

olması, gıdanın içi ve yüzeyinde kahverengileşme, enzim aktivitesinin artması, mikroorganizmaların çoğalması ve dokunun yumuşayarak bozulması gibi değişimlerine neden olmaktadır. Ayrıca plastikleştiricilerin hidrofobik ve küçük molekülleri birbirine yakın polimer zincirlerinin arasına girerek, ambalaj filmlerinin WVP'sini arttırabilmektedir (Pitak ve Rakshit, 2011). Bu da moleküller arası çekim kuvvetini azaltıp, moleküler hareketliliği arttırarak suyun transferini hızlandırmaktadır.

Kitosan bazlı film örneklerine ait su buharı geçirgenlik değerleri Tablo 3.18' de verilmiştir. WVP değerleri incelendiğinde, artan oranda (%1, 5, 10 ve 20) HL eklenmesiyle filmlerin WVP'sinde kontrole kıyasla istatistiksel olarak önemli düzeyde bir değişiklik olmamıştır ($p>0,05$). EL'yi dolgu maddesi olarak içeren filmlerde, %1 EL filminin istatistiksel olarak en düşük WVP değerine sahip olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Ancak %5 ve %10 EL film örneklerinde WVP artmış ve tüm film örnekleri içerisinde en yüksek WVP değeri %20 EL filminde elde edilmiştir ($p<0,05$). Bu çalışmaya benzer olarak Sogut ve Cakmak (2020) tarafından yapılan çalışmada, %2 oranda havuç lifi içeren kitosan filmde WVP değerinin kontrole kıyasla önemli düzeyde düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca nar kabuğu tozunun dolgu maddesi olarak kitosan film yapısında kullanıldığı bir çalışmada, %3 dolgu maddesi oranının WVP'si kontrol filmiyle aynı gruptayken ($p>0,05$), %6 ve %9 oranında nar kabuğu tozu ilavesinin WVP'yi kontrol filmine kıyasla önemli düzeyde arttırdığı belirlenmiştir (Zeng ve ark., 2021). Bu artışın kitosan film içerisinde lif yapılarının kümelenmesi ve filmin düzgün yapısının bozulmasından kaynaklandığı söylenmiştir. Sogut ve Cakmak (2022) yapmış oldukları çalışmada enginar yaprağı liflerini (EY) artan oranda patates nişastası temelli filmlerde kullandıklarında WVP değeri kontrol film için 8,24 g.mm/kPa.h.m² bulunmuş, %10 ve %20 EY eklenmiş filmlerde ise WVP değerinin önemli düzeyde arttığı aktarılmıştır ($p<0,05$). Dolgu maddesinin varlığı matrisin kristallik derecesini azaltmaktadır, bundan dolayı matrisin su moleküllerine karşı geçirgenliğini arttırabilmektedir (Ludueña ve ark., 2012; Matta ve ark., 2019). Dolgu maddesinin kümeleşmesinden dolayı oluşan zayıf ara yüzey kuvveti, polimer/dolgu maddesi yüzeyinde boşluklar oluşturarak su moleküllerinin buradan taşınmasını kolaylaştırır. Malzemenin hidrofobik veya hidrofilik olması, boşlukların çatlakların olması, yapıdaki sterik engel ve kıvrımlılık geçirgenliği etkilemektedir. Dolgu maddesinin varlığı, su moleküllerinin numune boyunca geçiş yolunun kıvrımlılığını arttırır. Böylelikle WVP değerinde artış meydana gelir.

Bu tez çalışmasında EL içeren filmler için WVP'de gözlenen artışın film içinde liflerin kümelenmesi, matris ile dolgu maddesi arasındaki arayüzey kuvvetinin zayıf olması, matrisin kristallik derecesinin artan lif oranı için azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca %20 EL filminde WVP artışının, ekstraksiyon işlemiyle liflerin su tutma kapasitesinin artmasıyla ilişkilendirilebilir. WVP'nin en düşük bulunduğu %1 EL filminde ise, EL'nin kitosan matris içerisinde homojen dağılması ve su ile etkileşime girebilecek hidrofilik grupların sayısının azalması WVP'nin düşmesine yol açmıştır (Söğüt ve Seydim, 2020). Lif parçalarının

düzenli ve iyi bir şekilde dağılmış olması, su moleküllerini matris içerisindeki lif parçacıkları çevresinden dolaşarak hareket etmeye zorlayıp difüzyon yolunu arttırmaktadır (Sogut ve Cakmak, 2020).

Tablo 3.18. Film örneklerinin özellikleri

Film örneği	Kalınlık (mm)	WVP (g/kPa.h.m)	Opaklık (AU nm/mm)	Transmitans (%)	Şişme derecesi
Kontrol	0,065±0,018 ^a	1,01±10 ⁻⁶ ±1,67×10 ^{-7b}	675,13±3,04 ^b	80,61±1,46 ^h	1,01±0,14 ^a
%1 HL	0,082±0,021 ^b	1,01×10 ⁻⁶ ±1,54×10 ^{-7b}	645,69±35,72 ^b	63,38±0,37 ^f	0,96±0,12 ^a
%5 HL	0,096±0,026 ^{cd}	1,04×10 ⁻⁶ ±1,41×10 ^{-7b}	1074,98±35,33 ^d	54,49±1,83 ^e	0,94±0,11 ^a
%10 HL	0,108±0,020 ^{de}	1,16×10 ⁻⁶ ±1,83×10 ^{-7b}	1221,02±53,13 ^e	49,54±1,18 ^d	1,11±0,15 ^a
%20 HL	0,120±0,021 ^{ef}	1,16×10 ⁻⁶ ±1,63×10 ^{-7b}	1897,80±59,99 ^g	25,43±1,41 ^a	0,92±0,07 ^a
%1 EL	0,090±0,020 ^{bc}	8,05×10 ⁻⁷ ±1,16×10 ^{-7a}	605,05±55,21 ^a	68,28±4,18 ^g	0,97±0,12 ^a
%5 EL	0,108±0,056 ^{de}	1,07×10 ⁻⁶ ±1,88×10 ^{-7b}	758,28±24,42 ^c	62,27±1,46 ^f	1,12±0,18 ^a
%10 EL	0,111±0,015 ^{ef}	1,14×10 ⁻⁶ ±2,41×10 ^{-7b}	1223,87±43,52 ^e	46,21±1,86 ^c	0,98±0,13 ^a
%20 EL	0,128±0,030 ^f	1,46×10 ⁻⁶ ±9,20×10 ^{-8c}	1501,00±54,73 ^f	32,95±1,20 ^b	0,99±0,12 ^a

^{a-f}Aynı sütunda bulunan farklı harfler, örnekler arasındaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir (p<0,05).

Film örneklerinin opaklık ve transmitans değeri Tablo 3.18’de verilmiştir. Opaklık değeri filmlerin şeffaflığının bir ölçüsüdür ve opaklık değeri arttıkça filmlerin şeffaflığı azalmaktadır (Rostamzad ve ark., 2016). Bu parametre biyobozunur filmlerin görünüşünü doğrudan etkilediği için önemli bir özelliktir (Yaylı, 2017; Rodrigues ve ark., 2020). Gıdayı güneş ışınları ve bundan kaynaklı oksidasyona karşı korumak için opaklık değeri yüksek olan biyobozunur film kullanılırken, düşük opaklık değerine sahip biyobozunur filmler ise gıdanın görsel kalitesini ön plana çıkartmak için kullanılabilir (Zeng ve ark., 2021; Ertürk, 2022). Opaklık değerini, filmin kalınlığı, bileşenlerin homojen dağılıp dağılmaması ve film yapımında kullanılan bileşenler (örn. plastikleştiriciler, dolgu maddeleri, ekstraktlar) etkilemektedir (Chavoshizadeh ve ark., 2020). Film yapısında kullanılan bileşenler arasındaki uyum iyi değilse iki fazlı ara yüzde ışık yansıması veya dağılımı nedeniyle ışık geçirgenliği düşük, opaklığı yüksek olabilmektedir (Ahmed ve Ikram, 2016). Bu çalışmada kontrol filminin opaklık değeri 675,13 AU nm/mm iken, Sogut ve Cakmak (2020)’nin yaptığı %1 asetik asit çözeltisi ve %20 gliserol kullanılan kontrol kitosan filminde ise opaklık değeri (710,1) AU nm/mm bulunmuştur. Film yapısına eklenen HL veya EL ile filmlerin kalınlığı artmış ve opaklık değeri de artarak ışık geçirgenliğinin azalmasına sebep olmuştur (Sögüt ve Seydim, 2020). Kitosan/polivinil alkol kompozit film yapısına portakal kabuğu tozunun (PK) eklendiği çalışmada, PK dolgulu filmlerde opaklık değeri kontrol filmine göre daha yüksek bulunmuştur (Terzioğlu ve ark., 2021). Zeng ve ark. (2021) bu sonuçlara benzer şekilde kitosan filme farklı oranda nar kabuğu tozu ekledikleri çalışmada kontrole kıyasla kalınlık değeri ile opaklık

değerinin arttığını belirlemişlerdir. Cakmak ve Dekker (2022)'de benzer şekilde gam Arabik-sodyum aljinat kompozit filmlerde dolgu maddesi olarak ham maydanoz lifi ve lignoselülozik lif ekstraktı kullanıldığında kontrol filmine kıyasla opaklık değerinin önemli düzeyde arttırdığını, transmitans değerini de düşürdüğünü bulmuşlardır ($p<0,05$).

Yapılan bu tez çalışmasında en yüksek transmitans değeri %80,61 ile kontrol filmi için bulunmuştur ($p<0,05$). Bununla beraber, HL ve EL ilavesi filmlerin transmitans değerini kontrole kıyasla önemli düzeyde azaltmıştır ($p<0,05$). HL ve EL içeren filmler arasında en yüksek transmitans değerinin %1 HL ve %1 EL filmlerinde olduğu görülmüştür. Ancak en düşük transmitans değeri %20 HL filmi için bulunmuştur. Bu sonuçların opaklık değerleri ile paralellik gösterdiği görülmektedir.

Filmlerin şişme derecesi Tablo 3.18'de verilmiştir. Bu değer ortalama 0,92 ile 1,12 arasında bulunmuş, ancak filmlere ilave edilen HL veya EL oranının artışına bağlı olarak belirgin bir değişim gözlenmemiştir ($p>0,05$). Mathew ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada, nişasta-kitosan kompozit filmlerinin farklı pH'larda şişme özelliklerini incelediklerinde pH=7'de şişme değerini bu tez çalışmasına benzer şekilde 0,5-1,1 arasında bulmuşlardır.

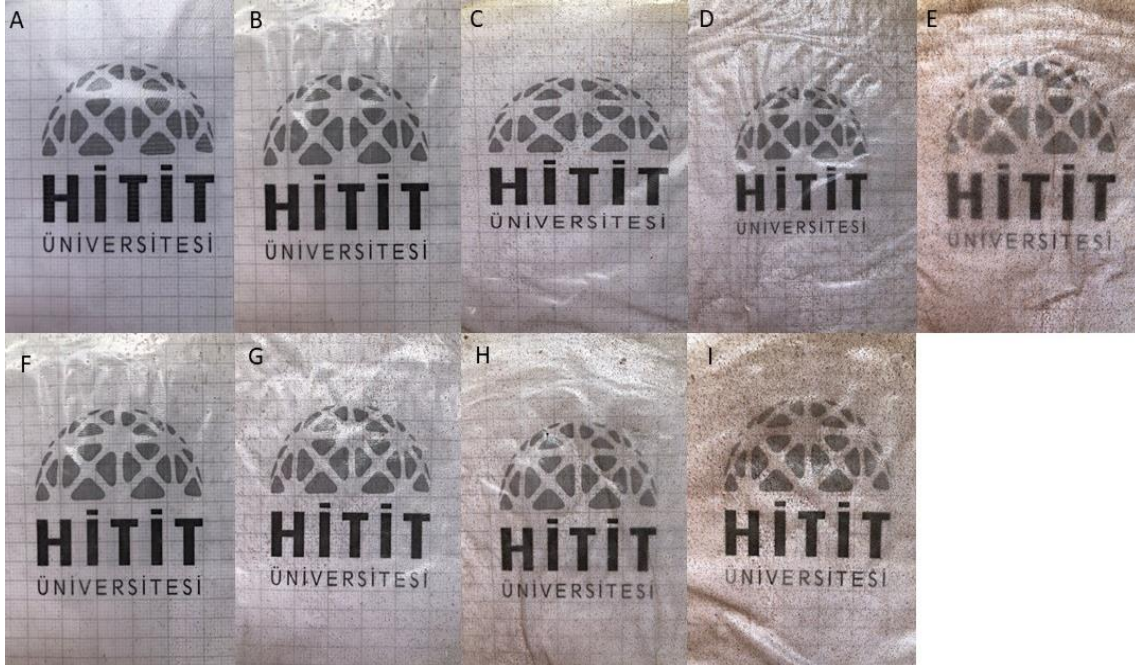
3.5. Kitosan Film Örneklerinin Renk Değerleri

Renk gibi optik özellikler ambalaj filmlerinin tüketici tarafından kabul edilebilirliği açısından önemli bir özelliktir (Sogut ve Cakmak, 2020; Terzioğlu ve ark., 2021). Bu yüzden, gıda yüzeyi üzerine uygulanacak ambalaj filminin kabul edilebilirliği ve filmlerin ışığı engelleme özellikleri, film numunelerinin optik özellikleri ölçülerek belirlenebilir. Tablo 3.19' da film örneklerinin renk değerleri verilmiştir. Filmlerin renk değerlerinin HL veya EL ilavesinden önemli düzeyde etkilendiği belirlenmiştir ($p<0,05$). Dolgu maddesi olarak artan oranda HL veya EL eklenen filmlerin L^* değeri önemli düzeyde azalmıştır ($p<0,05$). En yüksek parlaklık değeri kontrol, %1 HL ve %1 EL örneklerinde iken, en düşük parlaklığın %20 HL ve %20 EL filmlerine ait olduğu görülmektedir ($p<0,05$). HL içeren filmlerde en yüksek kırmızılık ($+a^*$) ve en yüksek sarılık (b^*) değeri %20 HL içeren filmlerde bulunmuştur ($p<0,05$). EL içeren filmlerde ise en yüksek kırmızılık ve en yüksek sarılık değeri yine %20 dolgu maddesi içeren filmde gözlemlenmiştir ($p<0,05$). Filmlere dolgu maddesi ilave edilmesiyle renk değerlerinde saptanan bu değişim, Resim 3.1' de görsel olarak ta belirgindir. Terzioğlu ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada bu tez çalışmasına benzer şekilde kitosan-polivinil alkol içeren yapıya portakal kabuğu tozu ilave ettikleri kompozitlerin L^* değerinin kontrole kıyasla daha düşürdüğünü bulmuşlardır.

Tablo 3.19. Film örneklerinin renk değerleri

Film örneği	L*	a*	b*
Kontrol	41,85±0,25 ^d	-0,16±0,07 ^a	0,40±0,25 ^a
% 1 HL	41,77±0,25 ^d	0,09±0,06 ^a	0,93±0,16 ^b
% 5 HL	41,15±0,94 ^c	0,37±0,09 ^b	2,22±0,45 ^c
% 10 HL	40,33±0,71 ^b	1,28±0,26 ^c	3,76±0,71 ^d
% 20 HL	38,77±0,55 ^a	2,22±0,30 ^d	5,66±0,45 ^e
% 1 EL	41,79±0,25 ^d	-0,18±0,17 ^a	0,74±0,23 ^a
% 5 EL	40,67±0,30 ^b	0,24±0,08 ^b	1,74±0,28 ^b
% 10 EL	40,23±1,16 ^b	1,14±0,29 ^c	3,65±0,46 ^c
% 20 EL	38,41±1,27 ^a	1,72±0,57 ^d	5,00±0,68 ^d

^{a-e}Aynı sütundaki farklı harfler, örnekler arasındaki istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0,05)



Resim 3.1. HL ve EL dolgulu kitosan filmler A; Kontrol, B; %1 HL, C; %5 HL, D; %10 HL, E;%20 HL, F; %1 EL, G;%5 EL, H;%10 EL, I; %20 EL film örnekleri

3.6. Kitosan Filmlerin Mekanik Özellikleri

Biyobozunur filmlerin gerilme ve mekanik dayanımı, ambalajlanmış gıda maddelerinin taşıma, işleme ve dağıtımını esnasında ambalajlanan gıda ürününü darbe ve diğer hasarlardan korumak için önemlidir ve bu değerlerin yüksek olması istenmektedir (Chavoshizadeh ve ark., 2020; Erdoğan, 2022). Mekanik özellikler, film yapısındaki molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin yoğunluğu ve dağılımı ile ilgilidir (Pitak ve Rakshit; Yılmaz, 2007). Film yapısında kullanılan plastikleştiriciler polimer zincirleri arasındaki hareketliliği artırıp, molekül içi bağları azaltarak mekanik özellikleri iyileştirmektedir. Ambalaj olarak kullanılan filmlerin dışarıdan gelen kuvvete dayanması, uygulanırken bütünlük yapısını muhafaza etmesi

ve bariyer özelliklerini korumak için mekanik mukavemet ve uzayabilirlik değeri yeterli düzeyde olmalıdır (Masamba ve ark, 2016). Kitosan bazlı filmlerde mekanik özellikler, kitosan kompozisyonu, film ağı mikro yapısı ve moleküller arası kuvvetler önemli olmaktadır (Sun ve ark., 2017). Mekanik özellik büyük ölçüde filmin kristalliğinden etkilenebilmektedir. Filmin esnekliğinin ve dış kuvvetlerin malzemenin geometrik durumunda meydana getirdiği değişimin bir ölçüsü olan kopmada uzama ise filmin basınç altındaki deformasyon kapasitesini ölçmektedir (Erdoğan, 2020; Zeng ve ark., 2021). Yapıya eklenen maddelerin konsantrasyonu filmlerin sıkı yapılarını bozarak kitosan matrisinin esnekliğini azaltabilmektedir.

Kitosan bazlı filmlerin mekanik özellikleri Tablo 3.20'de verilmiştir. Filmlerin maksimum kuvvet değeri incelendiğinde, kontrol ve %1 EL filmlerinin istatistiksel olarak benzer olduğu, ancak maksimum oranda dolgu maddesi ilavesinin (HL veya EL) filmlerin maksimum kuvvetini kontrole kıyasla düşürdüğü gözlenmiştir ($p < 0,05$). Maksimum gerilme değeri ise kontrol filmine kıyasla %1 ve 20 oranında HL veya EL içeren filmlerde önemli düzeyde azalmıştır ($p < 0,05$). Barczewski ve ark. (2018) polilaktik asit filmler için dolgu maddesi olarak %2,5, 5, 10 ve 20 oranında öğütülmüş kestane kabuğu tozu (KT) kullandıkları çalışmada maksimum gerilme ve kopma uzaması değeri artan oranda KT eklenmesi ile azalmıştır. Kırılma hızının artmasıyla ters orantılı olarak kopma uzaması değeri azalırken, maksimum gerilmenin azalması hidrofilik dolgu maddesi ile hidrofobik matris arasındaki etkileşimin zayıf olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Barczewski ve ark., 2018).

Kopma uzaması değerleri incelendiğinde, sadece en yüksek oranda dolgu maddesi ilave edilen %20 HL ve %20 EL filmlerinde en düşük ortalama değere ulaşıldığı saptanmıştır ($p < 0,05$). Yıldırım (2007) yapmış olduğu çalışmada, öğütülmüş fındık kabuğunu polipropilen matrislere ilave ederek kompozitler üretmiştir. Fındık kabuğu oranı arttıkça bu çalışmaya benzer şekilde kopma uzaması değeri azalmıştır. Balart ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada polilaktik asit kompozitler için dolgu maddesi olarak %10, 20, 30 ve 40 oranında dolgu maddesi olarak fındık kabuğu (FK) kullandıkları çalışmada, kontrol için kopma mukavemeti 108,5 MPa iken, %40 FK içeren kompozit için 67,6 MPa'ya düşmüştür. Bu azalmanın gevrekleşen yapı ve zayıf parçacık-polimer etkileşiminin neden olduğu aktarılmıştır. Demirer ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada polipropilen matrisine %5, 10, 15 ve 20 oranında fındık kabuğu tozu (FK) eklediklerinde kontrol için 30,84 MPa olan maksimum gerilme değeri, %20 FK dolgulu kompozit için 27,21 MPa'ya düşmüştür. Kopma uzaması değeri kontrol için %47,8 iken %20 FK dolgulu kompozitte bu değer %5,3'e düşmüştür.

Elastik modül değeri ise en yüksek kontrol örneğinde bulunmuştur ($p < 0,05$). Zhang ve ark. (2020) yapmış oldukları çalışmada kitosan filme muz kabuğu ekstraktı (MK) ekleyerek üretilen filmlerde, %4' ten fazla MK ilave edildiğinde kopma uzaması ve elastik modül değerinin kontrole kıyasla azaldığı saptanmıştır. Bu etkinin yüksek oranlarda (%8 ve 12) MK eklenmesiyle filmlerin iç yapısının bozulmasından kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Bu tez çalışmasının aksine Demirer ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada sadece

polipropilenden üretilen kontrol örneği için elastik modül 869,05 MPa iken, artan oranda FK eklenmesi bu değeri 1925,48 MPa'ya yükseltmiştir. Ayrıca çalışmada petrol türevi olan polimer kullanılması nedeniyle bu çalışmadan oldukça yüksek elastik modül değeri elde edildiği düşünülmektedir. Doğal lif eklenmiş kompozitler, hidrofilik selülozik lifler ve hidrofilik polimer matristen üretildiği için çoğu zaman arayüzey bağı zayıf olmakta ve mekanik özellikleri bu yüzden sentetik lif eklenmiş veya sentetik polimerlerden üretilmiş yapılardan daha düşük olabilmektedir (Avcı ve ark., 2021).

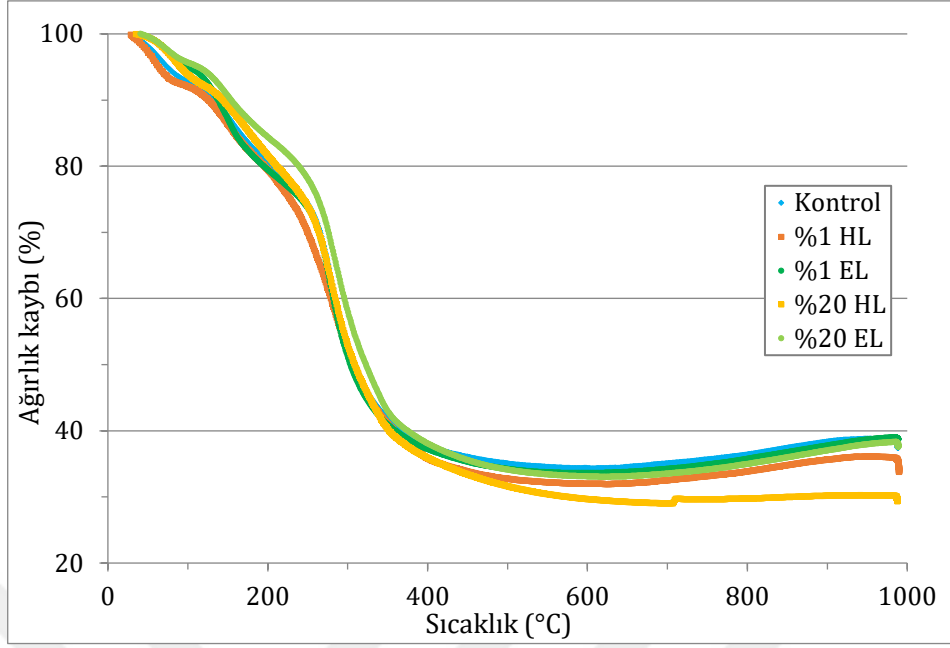
Tablo 3.20. Film örneklerinin mekanik özellikleri

Film örneği	Maksimum kuvvet (N)	Maksimum gerilme (MPa)	Kopma uzaması (%)	Elastik modül (MPa)
Kontrol	12,95±1,74 ^d	8,72±0,78 ^c	30,69±3,75 ^b	1,67±0,64 ^b
%1 HL	5,48±1,43 ^a	2,41±0,73 ^a	28,95±3,39 ^b	0,58±0,19 ^a
%1 EL	10,95±2,85 ^{cd}	3,85±0,33 ^b	28,73±5,95 ^b	0,89±0,23 ^a
%20 HL	7,30±1,15 ^{ab}	2,57±0,14 ^a	21,10±4,47 ^a	0,59±0,18 ^a
%20EL	9,68±1,73 ^{bc}	3,82±0,79 ^b	26,22±4,03 ^a	0,81±0,09 ^a

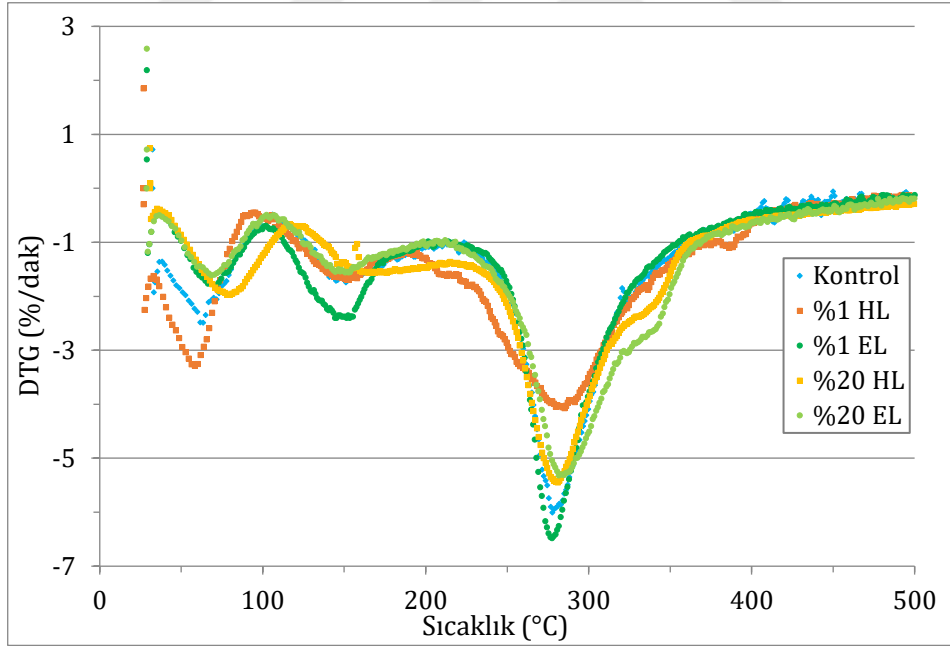
^{a-d}Aynı sütundaki farklı harfler, örnekler arasındaki istatistiksel fark olduğunu göstermektedir (p<0,05)

3.7. Filmlerin Isıl Özellikleri

Şekil 3.6'da kitosan bazlı ambalaj filmlerinin TGA ve Şekil 3.7'd'e DTG eğrileri verilmiştir. 110°C'ye kadar film yapısında absorbe edilen su ve asetik asitin buharlaşarak yapıdan ayrılmasıyla ilk ağırlık kaybı gözlenmiştir (Hänninen ve ark., 2018; Sogut ve Cakmak, 2020; Terzioğlu ve ark., 2021). 130°C-230°C civarındaki ağırlık kaybı ise filmlerin yapısına plastikleştirici olarak ilave edilen gliserolün bozunması ile ilişkilendirilebilmektedir (Mujtaba ve ark., 2017). 230°C-400°C arasındaki ikinci önemli ağırlık kaybı gerçekleşmiş bu da kitosanın ısıl bozulmasıyla ilişkilendirilmektedir (Tripathi ve ark., 2009; Liu ve ark., 2016; Wang ve ark., 2019; Sogut ve Cakmak, 2020). Bu çalışmada tüm filmler arasında en yüksek ağırlık kaybı %1 HL ve %20 HL filmlerde olduğu, HL artışının ise bozunma sıcaklığını azaltmış olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.7). Buna karşın EL ilaveli filmlerde bozunma sıcaklığında benzer bir değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 3.6). Ayrıca kontrol, %1 EL ve %20 EL filmlerinin benzer bozunma karakteristiğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. %1 EL içeren film için bozulma sıcaklığı 277°C (Şekil 3.6) ile kontrol ve diğer dolgulu filmlere kıyasla daha düşük bulunmuş ve pik şiddetinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu da filmin termal stabilitesini iyileştirdiğini göstermektedir.



Şekil 3.6. Kitosan bazlı filmlerin TGA eğrileri

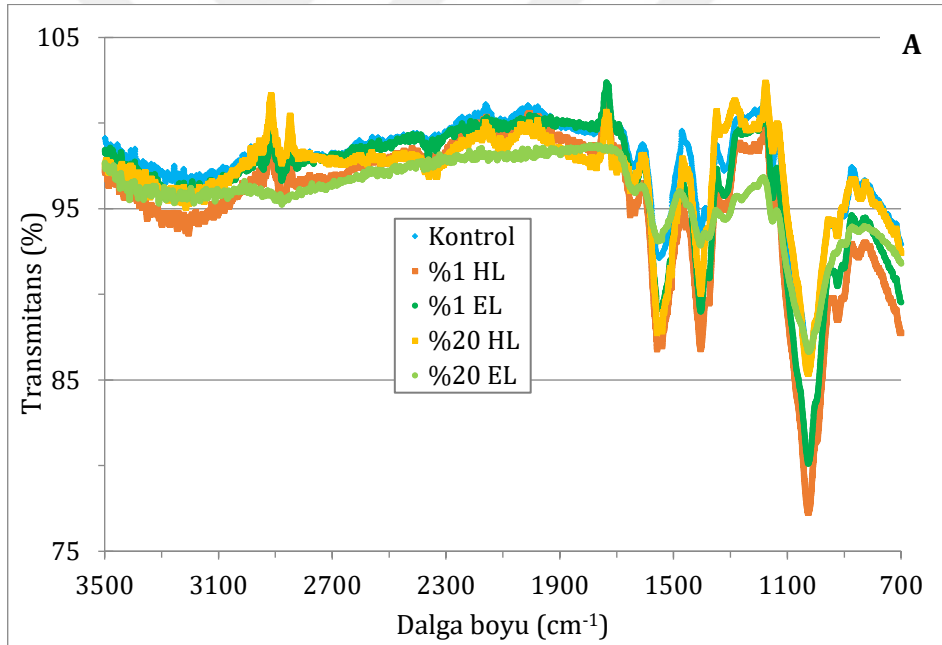


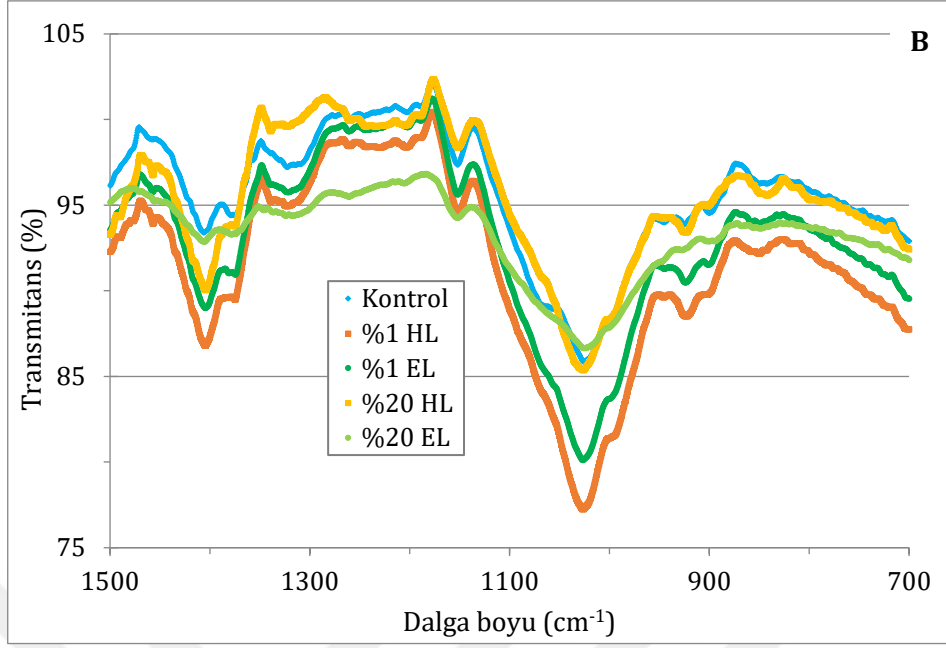
Şekil 3.7. Kitosan bazlı filmlerin DTG eğrileri

3.8. Kitosan Filmlerin FTIR Sonuçları

Kitosan bazlı filmlerin FTIR spektrumları Şekil 3.8A ve 3.8B'de verilmiştir. Sadece kitosandan elde edilen kontrol filminde $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş absorpsiyon bandı, —OH gruplarının

gerilmesi ve kitosanın yapısında bulunan —NH grubunun gerilme titreşimine bağlı olduğu bilinmektedir (Zeng ve ark., 2021; Cakmak ve Dekker, 2022). Bununla beraber liflerdeki selüloz varlığıyla bağlantılı olarak, HL ve EL ilaveli filmlerde belirtilen dalga boyu aralığında pik şiddetinin arttığı görülmüştür. Benzer sonuçlar nanokristalin selüloz ilave edilen kitosan filmlerde elde edilmiş ve bu değişimin kitosan ve nanokristalin selüloz arasında oluşan hidrojen bağına bağlı olduğu aktarılmıştır (Celebi ve Kurt, 2015; Khan ve ark., 2012). 1540 cm^{-1} civarındaki gözlenen pik kitosan yapısında bulunan amid gruplarıyla ilişkiliyken, dolgu maddesi içeren filmlerde pik şiddetinin arttığı tespit edilmiştir (Cakmak ve Sogut, 2020). Yaklaşık 1400 cm^{-1} 'deki absorbans piki kitosan film yapısındaki —NH₂ titreşim bandı varlığı ile ilişkilendirilmiştir (Xu ve ark., 2019; Liu ve ark., 2021). Ayrıca absorbans pik şiddetinin kontrol filmine kıyasla dolgulu filmlerde daha yüksek olduğu görülmektedir. 940-1120 cm^{-1} aralığındaki dalga boyunda, kitosanın karakteristik sakkarit yapısındaki C—O gerilmesi ile kitosanın C—O—C fonksiyonel gruplarına bağlı olduğu düşünülmektedir (Celebi ve Kurt, 2015; Xu ve ark., 2019; Sogut ve Cakmak, 2020).





Şekil 3.8. Filmler için FTIR spektrumları A: (3500-700 cm⁻¹), B: (1500-700 cm⁻¹)

3.9. Kitosan Filmlerin Antimikrobiyal Özellikleri

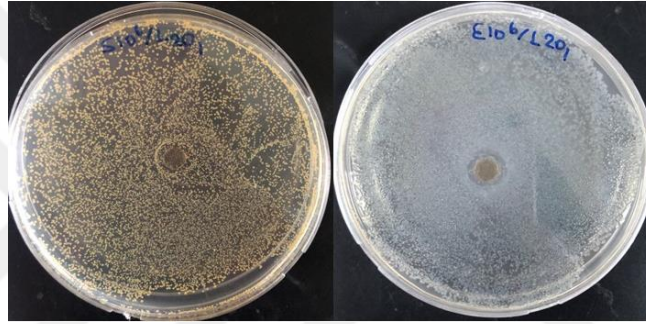
Seçilen bakterileri suşlarına karşı film örneklerinin antimikrobiyal aktivitesi inhibisyon zon çapı ölçülerek (Resim 3.2) belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 3.21’ de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, dolgu maddesinin artışı dolgu türü, bakteri konsantrasyonu ve suşundan bağımsız olarak filmlerin antimikrobiyal aktivitesi üzerine belirgin bir etki göstermemiştir. Literatür incelendiğinde, liflerin yapısında bulunan ligninin antimikrobiyal özellik gösterdiği belirtilmektedir (Dong ve ark., 2011). EL yapısında lignin içeriği HL’ye kıyasla önemli düzeyde yüksek olsa da ligninden kaynaklanan antimikrobiyal etkinin EL içeren filmlerde önemli düzeyde olmadığı görülmektedir. Kitosanın doğal olarak antimikrobiyal etkiye sahip bir polimer olması, kontrol filmiyle beraber dolgu maddesi içeren kompozit filmlerde de inhibisyon zonu gözlenmesine yol açtığı belirlenmiştir (Yüceer ve Caner, 2013). Ancak 10⁷ KOB/ml konsantrasyonda *S. aureus* için kontrol, %1 HL ve %1 EL filmlerinde ise hiçbir inhibe edici etki gözlenmemiş, yine 10⁶ KOB/ml *S. aureus*’a karşı %1 HL ve %1 EL’nin antimikrobiyal aktivite göstermediği bulunmuştur. Bu durumun kitosan film yapısında bulunan bileşenlerin katı besiyeri ortamına yeteri kadar geçişinin olmaması ve kitosanın salım yeteneğinin yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Söğüt ve Seydim, 2020). HL filmleri incelendiğinde 10⁶ KOB/ml *E. coli* konsantrasyonu için HL artışına bağlı olarak inhibisyon çapı artmıştır. Ancak benzer bir etki 10⁷ KOB/ml *E. coli* konsantrasyonu için gözlenmemiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, antimikrobiyal özellik gösteren lizozim, nar kabuğu tozu ve zerdeçal ekstraktı gibi bileşenlerin kitosana sinerjistik etki göstererek antimikrobiyal aktiviteyi daha da arttırdığı tespit edilmiştir (Yüceer ve Caner, 2013; Kalaycıoğlu ve ark., 2017;

Zeng ve ark., 2021). Bu tez çalışmasında ise HL ve EL'nin kitosanla belirgin bir sinerjistik etkiye sahip olmadığı görülmüştür.

Tablo 3.21. Kitosan bazlı filmlerin *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine antimikrobiyal etkisi

Bakteri	Bakteri konsantrasyonu	İnhibisyon zon çapı (mm)				
		Kontrol	%1 HL	%20 HL	%1 EL	%20 EL
<i>E. coli</i>	10 ⁷	8,2±0,2	8,5±1,7	7,7±0,4	8,8±0,0	8,3±1,0
<i>S. aureus</i>	10 ⁷	TE	TE	7,6±0,9	TE	8,3±0,0
<i>E. coli</i>	10 ⁶	9,9±0,4	9,3±1,6	12,3±0,6	9,2±2,4	9,3±1,6
<i>S. aureus</i>	10 ⁶	10,4±0,6	TE	9,3±0,4	TE	8,0±0,5

TE: Tespit edilemedi, %1 HL: %1 ham fındık kabuğu tozu içeren kitosan film, %20 HL : %20 ham fındık kabuğu tozu içeren kitosan film, %1 EL : %1 ekstrakt fındık tozu içeren kitosan film, %20 EL : %20 ekstrakt fındık kabuğu tozu içeren kitosan film



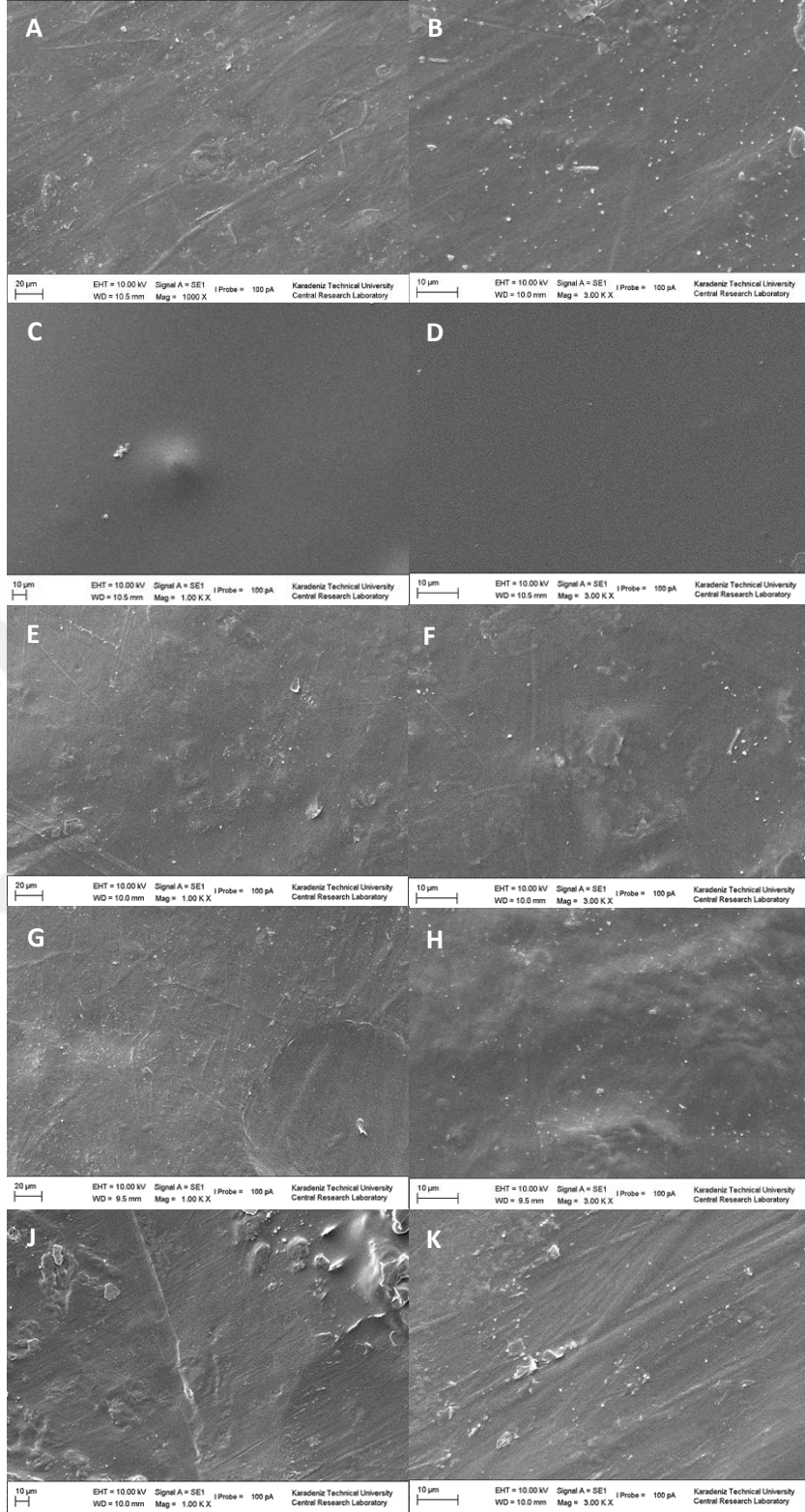
Resim 3.2. %20 EL'nin antimikrobiyal etkisi A: %20 EL filminde 10⁶ konsantrasyonundaki *S. aureus* için inhibisyon zonu ve B: %20 EL filminde 10⁶ konsantrasyondaki *E. coli* için inhibisyon zonu

3.10. Kitosan Filmlerin Yüzey Morfolojisi

Hazırlanan kitosan bazlı filmlerin mikro yapılarını incelemek için SEM cihazıyla 1000× ve 3000× büyütme oranları ile kaydedilen görüntüler Resim 3.3'te verilmiştir. SEM analizi, filmlerin homojenliğini, yapıdaki boşlukların varlığını ve partiküllerin matris içindeki dağılımlarını göstermektedir (Khan ve ark., 2012). Kitosan, asetik asit ve gliserol içeren kontrol filminin (Resim 3.3.A ve 3.3.B) heterojen bir yapı sergileyerek yapısında düzensizliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. %1 HL filmlerin görüntüleri incelendiğinde ise (Resim 3.3.C ve 3.3.D), liflerin kitosan matrisinde topaklanma olmadan homojen bir şekilde dağıldığı ve pürüzsüz yüzey morfolojisine sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek oranda HL ve EL (%20) içeren filmlerin (Resim 3.3.E, 3.3.F, 3.3.J ve 3.3.K) pürüzlü ve gözle görülür oranda lif içeren bir yapısı olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum filmin matrisinde liflerin homojen bir şekilde dağılmamasıyla ilişkilendirilebilir (Zeng ve ark., 2021; Cakmak ve Dekker, 2022). Kitosan bazlı filmler içerisinde %20 EL içeren filmin, en düzensiz morfoloji ve kümelenmiş lif yapılarına sahip olduğu görülmektedir. Yüksek EL oranında film morfolojisinin bozulmasının WVP artışıyla da uyumlu olduğu anlaşılmaktadır (Tablo 3.18). Film yapısında parçacıkların topaklanması ve matris ile dolgu maddesi arasındaki bağların zayıflaması, polimer matris

üzerinde mikro çatlaklar oluşmasına neden olabilmektedir (Çelik ve ark. 2020). Film yapısında mikro çatlakların olması mekanik özellikleri olumsuz etkileyerek çekme dayanımının azalmasında önemli bir etki göstermektedir (Zeng ve ark., 2021). Benzer etki bu tez çalışmasında da gözlemlenmiştir (Tablo 3.20). Salasinska ve Ryszkowska (2012) yüksek yoğunluklu polietilen yapısında %11, 26 ve 42 oranında öğütülmüş fındık kabuğu unu kullandıkları çalışmada fındık kabuğu unu oranının artması ile film yapısında kümelenmenin arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca kümelenmiş yapıların etrafında boşluk gözlemlenerek üretilen kompozitin elastiklik ve maksimum gerilme ile su tutma kapasitesinin olumsuz etkilendiğini aktarmıştır.





Resim 3.3. Film örneklerinin SEM görüntüleri; A: Kontrol filmi 1000× büyütme, B: Kontrol filmi 3000× büyütme, C: %1 HL filmi 1000× büyütme, D: %1 HL filmi 3000× büyütme, E: %20 HL film 1000× büyütme, F: %20 HL filmi 3000× büyütme, G: %1 EL film 1000× büyütme, H: %1 EL filmi 3000× büyütme, J: %20 HL filmi 1000× büyütme, K: %20 EL

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, lignoselüloz madde içeriği bakımından yüksek ve ülkemizde atık miktarı fazla olan fındık kabuğunun değerlendirilmesi amacıyla kitosan bazlı filmlerde dolgu maddesi olarak kullanımı incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında fındık kabuklarından lignoselülozik madde ekstraksiyonu için yanıt yüzey yöntemi ile Box-Behnken tasarımı kullanılarak oluşturulan deney tasarımı ile alkali konsantrasyonu, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi bağımsız değişken olarak seçilip ekstraksiyonun lif verimi, hemiselüloz, selüloz, lignin, selüloz/hemiselüloz, lignin/hemiselüloz içeriği ve su tutma kapasitesine etkisi incelenmiştir. Regresyon analizi sonuçlarına göre, %lif verimi ve %selüloz değerlerinin maksimize edilmesi öngörülmüştür. Yapılan optimizasyon işlemi sonucunda %1 alkali konsantrasyonu, 100°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 30 dakikalık işlemin alkali ekstraksiyon için optimum nokta olduğu belirlenmiştir. Optimum noktayı doğrulamak amacıyla gerçekleştirilen deneysel analiz sonucunda, %lif verimi ve % selüloz değerinin model tarafından tahmin edilen sonuçlarla aynı grupta olduğu bulunmuştur ($p>0,05$).

Optimum koşullarda ekstrakte edilen fındık kabuğu tozu (EL) ve ham fındık kabuğu tozu (HL) kitosan ambalaj filmi yapısında %1, 5, 10 ve 20 (Ağırlıkça, kitosan temelinde) dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Üretilen filmlerin su buharı geçirgenliği, optik, mekanik ve termal özellikleri, Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumları, antimikrobiyal özellikleri ve yüzey morfolojisi gibi özellikleri incelenmiştir.

Film yapısına eklenen dolgu maddesi oranı arttıkça, film kalınlıklarının arttığını belirlenmiştir. Ayrıca %1 EL filminin istatistiksel olarak en düşük su buharı geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Kitosan bazlı filmlerin optik özellikleri incelendiğinde, film yapısına eklenen dolgu maddesi oranı ile opaklık değerinin arttığı ve transmitans değerinin ise azaldığı belirlenmiştir. Kitosan film yapısına ilave edilen HL veya EL'nin filmlerin mekanik dayanımı ile elastikiyetini iyileştirmede başarılı olmadığı gözlemlenmiştir. Filmlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için yapıya ilave edilen plastikleştirici çeşidi ve/veya plastikleştirici oranı değiştirilerek veya yapıya dolgu maddesi olarak başka lignoselülozik lif eklenebilir. Filmlerin termal özellikleri incelendiğinde, %1 EL içeren film için bozulma sıcaklığı 277°C tespit edilmiş ve kontrol filmi ile diğer dolgulu filmlere kıyasla bu sıcaklık daha düşük bulunmuştur. Bu da filme eklenen %1 EL'nin termal stabiliteyi iyileştirdiğini göstermektedir. Kitosanın doğal olarak antimikrobiyal etkiye sahip bir polimer olması, kontrol filmiyle beraber dolgu maddesi içeren kompozit filmlerde de inhibisyon zonu gözlenmesine yol açtığı belirlenmiştir. Filmlerin SEM analizi sonuçlarına göre, %1 HL içeren film yapısında liflerin kitosan matrisinde topaklanma olmadan homojen bir şekilde dağıldığı ve pürüzsüz yüzey morfolojisine sahip olduğu belirlenmiştir.

Yapılan bu tez çalışması ile fındık kabuğunun önemli bir lignoselülozik materyal kaynağı olması sebebiyle optimize edilen koşullarda ekstrakte edilen fındık kabuğu liflerinin biyobozunur gıda ambalaj filmleri yapısında başarıyla kullanılabilceği belirlenmiştir. Ancak

HL veya EL dolgulu filmlerin mekanik özelliklerinin geliştirmesi için daha fazla araştırma yapılması gerektiği belirlenmiştir. Ayrıca üretilen biyobozunur filmlerin bir gıda maddesinin ambalajlanmasında kullanılması ve bu gıdanın depolanması sırasında ürün kalitesine etkisinin incelenmesi önerilmektedir.



KAYNAKÇA

- AACCI. (2000). Approved Methods of Analysis, Method 08-01. American Association of Cereal Chemists, USA: AACC/Eagan Press.
- AACC International (2015). Approved Methods of Analysis, Method 44-17.01. American Association of Cereal Chemists, USA.
- Abdolvahitoğlu, A. (2019). Alternatif Yakıt Olarak Lignoselülozik Etanol Üretimi: İplikhane Pamuk Telefleri Üzerine Bir Çalışma. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(2), 35-44.
- Adıgüzel, A. O. (2013). Lignoselülozik Materyallerden Biyoetanol Üretimi için Kullanılan Ön-Muamele ve Hidroliz Yöntemleri. *Sakarya University Journal of Science*, 17(3), 381-397.
- Ahmed, S., ve Ikram, S. (2016). Chitosan And Gelatin Based Biodegradable Packaging Films with UV-Light Protection. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 163, 115-124.
- Aider, M. (2010). Chitosan Application for Active Bio-Based Films Production And Potential in The Food Industry. *LWT-Food Science and Technology*, 43(6), 837-842.
- Akbaş, S., Güleç, T., Tufan, M., Taşccoğlu, C. ve Peker, H. (2013). Fındık Kabuklarının Polipropilen Esaslı Polimer Kompozit Üretiminde Değerlendirilmesi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 14, 50-56.
- Akyuz, L., Kaya, M., Mujtaba, M., İlk, S., Sargin, I., Salaberria, A. M., Ve Islek, C. (2018). Supplementing Capsaicin with Chitosan-Based Films Enhanced the Anti-Quorum Sensing, Antimicrobial, Antioxidant, Transparency, Elasticity And Hydrophobicity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 115, 438-446.
- Alemdar, A., ve Sain, M. (2008). Isolation And Characterization of Nanofibers from Agricultural Residues–Wheat Straw and Soy Hulls. *Bioresource Technology*, 99(6), 1664-1671.
- Al-Tayyar, N. A., Youssef, A. M., ve Al-Hindi, R. (2020). Antimicrobial Food Packaging Based on Sustainable Bio-Based Materials for Reducing Foodborne Pathogens: A Review. *Food Chemistry*, 310, 125915.
- Amalraj, A., Raj, K. K., Haponiuk, J. T., Thomas, S., ve Gopi, S. (2020). Preparation, Characterization, and Antimicrobial Activity of Chitosan/Gum Arabic/Polyethylene Glycol Composite Films Incorporated with Black Pepper Essential Oil and Ginger Essential Oil as Potential Packaging and Wound Dressing Materials. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 3(4), 485-497.
- American Society for Testing and Materials Standard (2016). Standard Test Methods For Water Vapor Transmission of Materials: E96/E96M-16. *Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing And Materials: West Conshohocken, PA, USA*, 719-725.
- Amin, F. R., Khalid, H., Zhang, H., Zhang, R., Liu, G., ve Chen, C. (2017). Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass for Anaerobic Digestion. *AMB Express*, 7(1), 1-12.
- AOAC. (1998). Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemists. Washington, USA.
- Arnon, H., Granit, R., Porat, R., ve Poverenov, E. (2015). Development of Polysaccharides-Based Edible Coatings for Citrus Fruits: A Layer-By-Layer Approach. *Food Chemistry*, 166, 465-472.
- Asgher, M., Qamar, S. A., Bilal, M., ve Iqbal, H. M. (2020). Bio-Based Active Food Packaging Materials: Sustainable Alternative to Conventional Petrochemical-Based Packaging Materials. *Food Research International*, 137, 109625.
- Avcı, A., Eker, A. A., ve Bodur, M. S. (2021). Yeşil Kompozit Malzemelerin Performans Özellikleri ve Otomotiv Endüstrisinde Kullanımı. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(4), 3035-3054.

Aydemir, B., ve Yılğın, M. (2022). Fındık Kabuğunun Torrefaksiyon ve Yanma Davranışının İncelenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 12(1), 51-65.

Ayeni, A. O., Adeeyo, O. A., Oresgun, O. M., ve Oladimeji, T. E. (2015). Compositional Analysis of Lignocellulosic Materials: Evaluation of an Economically Viable Method Suitable for Woody and Non-Woody Biomass. *American Journal of Engineering Research*, 4(4), 14-19.

Balart, J. F., García-Sanoguera, D., Balart, R., Boronat, T., ve Sánchez-Nacher, L. (2018). Manufacturing and Properties of Biobased Thermoplastic Composites From Poly (Lactic Acid) and Hazelnut Shell Wastes. *Polymer Composites*, 39(3), 848-857.

Balık, H., ve Beyhan, N. (2014). Ordu'nun Ünye İlçesinde Palaz Fındık Çeşidinin Klon Seleksiyonu. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 29(3), 179-185.

Barczewski, M., Matykiewicz, D., Krygier, A., Andrzejewski, J., & Skórczewska, K. (2018). Characterization of Poly (Lactic Acid) Biocomposites Filled with Chestnut Shell Waste. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20(2), 914-924.

Bars, T. (2020). Fındık Ürün Raporu. Erişim tarihi: 6 Nisan 2022. <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporlar%C4%B1/2020%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporlar%C4%B1/F%C4%B1nd%C4%B1k%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporu%202020-326%20TEPGE.pdf>

Bars, T. (2021). Fındık Ürün Raporu. Erişim tarihi: 6 Nisan 2022. <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporlar%C4%B1/2021%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporlar%C4%B1/F%C4%B1nd%C4%B1k%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporu%202021-340%20TEPGE.pdf>

Behera, S., Arora, R., Nandhagopal, N. ve Kumar, S. (2014). Importance of Chemical Pretreatment for Bioconversion of Lignocellulosic Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 91-106.

Bonilla, J., Talón, E., Atarés, L., Vargas, M., ve Chiralt, A. (2013). Effect of the Incorporation of Antioxidants on Physicochemical and Antioxidant Properties of Wheat Starch–Chitosan Films. *Journal of Food Engineering*, 118(3), 271-278.

Bostan, K., Aldemir, T., ve Aydın, A. (2007). Kitosan ve Antimikrobiyal Aktivitesi. *Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi*, 37(2), 118-127.

Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., ve Welton, T. (2013). Deconstruction of Lignocellulosic Biomass with Ionic Liquids. *Green Chemistry*, 15(3), 550-583.

Cakmak, H., ve Dekker, M. (2022). Optimization of Cellulosic Fiber Extraction from Parsley Stalks and Utilization as Filler in Composite Biobased Films. *Foods*, 11(23), 3932.

Can, Ö. P., ve Patır, B. (2012). Kitosan Kaplamanın Gökkuşacağı Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*, W. 1792) Filetolarının Raf Ömrü Üzerine Etkisi. *Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi*, 42(4), 148-154.

Candan, T., ve Bağdatlı, A. (2018). Et Ürünlerinde Nitrit/Nitrat Azaltılmasına Yönelik Doğal Uygulamalar. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24(7), 1382-1387.

Cao, N., Yang, X., ve Fu, Y. (2009). Effects of Various Plasticizers on Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of Gelatin Films. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 729-735.

Celebi, H., ve Kurt, A. (2015). Effects of Processing on the Properties of Chitosan/Cellulose Nanocrystal Films. *Carbohydrate Polymers*, 133, 284-293.

- Ceylan, Z., Taşar, Ş., Kaya, F. ve Özer A. (2020). Farklı Biyokütle Atıklarının Alkali Ön İşlem Etkinliklerinin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8(4), 2296-2312.
- Chavoshizadeh, S., Pirsä, S., ve Mohtarami, F. (2020). Conducting/Smart Color Film Based on Wheat Gluten/Chlorophyll/Polypyrrole Nanocomposite. *Food Packaging and Shelf Life*, (24), 100501.
- Cristofori, V., Ferramondo, S., Bertazza, G. ve Bignami, C. (2008). Nut and Kernel Traits and Chemical Composition of Hazelnut (*Corylus Avellana* L.) Cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88(6), 1091-1098.
- Çakmak, H., ve Odabaş, E. (2020). Bakla Proteini Konsantresinden Yenilebilir Film Üretilmesi ve Filmlerin Karakterizasyonu. Türkiye 13. Gıda Kongresi, 21-23 Ekim 2020, Çanakkale, ss. 97-107.
- Çalgeriş, İ. (2010). *Fındık Kabuğundan Lignin İzolasyonu ve Lignin / Nişasta Biyoçözünür Polimerlerin Elde Edilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul: Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çelik, Y. H., Yalcin, R., Topkaya, T., Başaran, E., ve Kilickap, E. (2021). Characterization of Hazelnut, Pistachio, and Apricot Kernel Shell Particles and Analysis of Their Composite Properties. *Journal of Natural Fibers*, 18(7), 1054-1068.
- Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., ve Chiellini, E. (2011). Chitosan—A Versatile Semi-Synthetic Polymer in Biomedical Applications. *Progress in Polymer Science*, 36(8), 981-1014.
- De Moura, C. M., de Moura, J. M., Soares, N. M., ve de Almeida Pinto, L. A. (2011). Evaluation of Molar Weight and Deacetylation Degree of Chitosan During Chitin Deacetylation Reaction: Used to Produce Biofilm. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(4), 351-355.
- Demircan, S. F. (2009). *Fındık Kabuğu Dolgulu Polietilen Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi* (Doktora Tezi), İstanbul: Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demirer, H., Kartal, İ., Yıldırım, A., ve Büyükkaya, K. (2018). The Utilisability of Ground Hazelnut Shell as Filler in Polypropylene Composites. *Acta Physica Polonica A*, 134, 254-257.
- Deshwal, G. K., Alam, T., Panjagari, N. R., ve Bhardwaj, A. (2021). Utilization of Cereal Crop Residues, Cereal Milling, Sugarcane and Dairy Processing By-Products for Sustainable Packaging Solutions. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(7), 2046-2061.
- Ding, C., Zhang, M., ve Li, G. (2015). Preparation and Characterization of Collagen/Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC) Blend Film. *Carbohydrate Polymers*, 119, 194-201.
- Dong, X., Dong, M., Lu, Y., Turley, A., Jin, T. ve Wu, C. (2011). Antimicrobial and Antioxidant Activities of Lignin From Residue of Corn Stover to Ethanol Production. *Industrial Crops and Products*, 34(3), 1629-1634.
- Dutt, D., Upadhyaya, J. S., Tyagi, C. H., Kumar, A., ve Lal, M. (2008). Studies on *Ipomea carnea* and *Cannabis sativa* as an Alternative Pulp Blend for Softwood: an Optimization of Kraft Delignification Process. *Industrial Crops and Products*, 28(2), 128-136.
- Dutta, P. K., Tripathi, S., Mehrotra, G. K., ve Dutta, J. (2009). Perspectives for Chitosan Based Antimicrobial Films in Food Applications. *Food Chemistry*, 114(4), 1173-1182.
- Erdoğan, A. E. (2020). *Ayva Çekirdeği Müsilajı ve Kitosanla Yenilebilir Film Elde Edilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ertugay, M. F., ve Tomar, O. (2004). Yenilebilir Film ve Kaplamalar. *Akademik Gıda*, 2(4), 8-14.

Ertürk, N. (2022). *Çavdar unu esaslı doğal antioksidan katkılı biyofilm üretim ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ferreira, A. R., Alves, V. D., ve Coelho, I. M. (2016). Polysaccharide-Based Membranes in Food Packaging Applications. *Membranes*, 6(2), 22.

Fersiz, S. (2018). Biyokütleden Biyoetanol Üretimi İçin Uygulanan Ön Hazırlık İşlemleri. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 4(1), 56-62.

Galus, S., Arik Kibar, E. A., Gniewosz, M., ve Kraśniewska, K. (2020). Novel Materials in the Preparation of Edible Films and Coatings—A Review. *Coatings*, 10(7), 674.

Ghasemnezhad, M., Zareh, S., Rassa, M., ve Sajedi, R. H. (2013). Effect of Chitosan Coating on Maintenance of Aril Quality, Microbial Population and PPO Activity of Pomegranate (*Punica granatum* L. Cv. Tarom) at Cold Storage Temperature. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(2), 368-374.

Gökçe, Y. (2008). *Kitosan Nanoparçacıklarının Sentezi*, (Yüksek Lisans Tezi), Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gupta, P., Toksha, B., ve Rahaman, M. (2022). A Review on Biodegradable Packaging Films from Vegetative and Food Waste. *The Chemical Record*, e202100326.

Gülsoy, E., Şimşek, M., ve Çevik, C. (2019). Ordu İlinin Farklı Rakım ve Lokasyonlarında Yetiştirilen Bazı Fındık Çeşitlerinin Meyve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. *Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi*, 5(1), 25-30.

Han, J. H. (2014). Edible Films And Coatings: A Review. *Innovations in Food Packaging*, 213-255.

Han, J. W., Ruiz-Garcia, L., Qian, J. P., ve Yang, X. T. (2018). Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(4), 860-877.

Hänninen, A., Sarlin, E., Lyyra, I., Salpavaara, T., Kellomäki, M., ve Tuukkanen, S. (2018). Nanocellulose And Chitosan Based Films as Low Cost, Green Piezoelectric Materials. *Carbohydrate Polymers*, 202, 418-424.

Hassan, B., Chatha, S. A. S., Hussain, A. I., Zia, K. M., ve Akhtar, N. (2018). Recent Advances on Polysaccharides, Lipids and Protein Based Edible Films and Coatings: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 1095-1107.

Hoşgün, E. Z., ve Bozan, B. (2017). Düşük Sıcaklık Düşük Zaman Alkali Ön İşlemlerinin Fındık Kabuğunun Bileşimi ve Enzimatik Hidrolizi Üzerine Etkisinin İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(2).

Hüsnuoğlu, N. (2018). Türkiye'de Fındık Üretim Miktarı ve Fiyat İlişkisi: ARDL Sınır Testi Yaklaşımı. *Sosyal Bilimler Araştırma Dergisi*, 7(4), 24-41.

Imran, M., El-Fahmy, S., Revol-Junelles, A. M., ve Desobry, S. (2010). Cellulose Derivative Based Active Coatings: Effects of Nisin and Plasticizer on Physico-Chemical and Antimicrobial Properties of Hydroxypropyl Methylcellulose Films. *Carbohydrate Polymers*, 81(2), 219-225.

Isikgor, F. H., ve Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for the Production of Bio-Based Chemicals And Polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), 4497-4559.

Jayakumar, R., Prabakaran, M., Nair, S. V., Tokura, S., Tamura, H., ve Selvamurugan, N. (2010). Novel Carboxymethyl Derivatives of Chitin and Chitosan Materials and Their Biomedical Applications. *Progress in Materials Science*, 55(7), 675-709.

- Jeong, H. S., Jang, S. K., Kim, H. Y., Yeo, H., Choi, J. W., ve Choi, I. G. (2016). Effect of Freeze Storage on Hemicellulose Degradation and Enzymatic Hydrolysis by Dilute-Acid Pretreatment of Mongolian Oak. *Fuel*, 165, 145-151.
- Jiménez, L., Ramos, E., Rodríguez, A., De la Torre, M. J., ve Ferrer, J. L. (2005). Optimization of Pulping Conditions of Abaca. An Alternative Raw Material for Producing Cellulose Pulp. *Bioresource Technology*, 96(9), 977-983.
- Jönsson, L. J., ve Martín, C. (2016). Pretreatment of Lignocellulose: Formation of Inhibitory by-Products and Strategies for Minimizing Their Effects. *Bioresource Technology*, 199, 103-112.
- Kalaycıoğlu, Z., Torlak, E., Akın-Evingür, G., Özen, İ., ve Erim, F. B. (2017). Antimicrobial and Physical Properties of Chitosan Films Incorporated with Turmeric Extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 101, 882-888.
- Kalkan, S., Ünal, E., ve Erginkaya, Z. (2014). Nisin İlave Edilmiş Metil Selüloz Filmlerin Antimikrobiyel Etkilerinin Belirlenmesi. *Gıda ve Yem Bilimi-Teknolojisi*, 14, 1-7.
- Kanca, A. (2019). Pamuk Atığı, Fındık Kabuğu ve Ceviz Kabuğu'nun Piroliz ve Oksidasyon Davranışlarının Kıyaslanması. *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 43-54.
- Karakuş, K., ve Mengeloğlu, F. (2015). Odun Plastik Kompozitlerin Üretiminde Tarımsal Atıkların Değerlendirilmesi. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 14(2), 228-237.
- Kaya, E., ve Kahyaoglu, L. N. (2022). Kurkumin Yüklenmiş Zeolitik İmidazolot Çerçeve-8 ile Gıda Paketleme Uygulamaları için Aktif Film Geliştirilmesi. *Gıda*, 47(5), 916 - 940.
- Kayılı, T., M., Çelebi, G., ve Guldaz, A. (2020). Morphological, Mechanical, Thermal and Tribological Properties of Environmentally Friendly Construction Materials: Recycled LDPE Composites Filled By Blast Furnace Dust. *Journal of Green Building*, 15(3), 159-175.
- Khan, A., Khan, R. A., Salmieri, S., Le Tien, C., Riedl, B., Bouchard, J., ve Lacroix, M. (2012). Mechanical and Barrier Properties of Nanocrystalline Cellulose Reinforced Chitosan Based Nanocomposite Films. *Carbohydrate Polymers*, 90(4), 1601-1608.
- Kılınç, M., Tomar, O., ve Çağlar, A. (2017). Biyobozunur Gıda Ambalaj Malzemeleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(3), 988-996.
- Kıngır, S., Şeyhanlıoğlu, H. Ö., ve Gör, R. (2021). Türkiye'de Fındığın Tarım Turizmi (Agro Turizm) İçindeki Yeri, Önemi ve Turizme Katım Çabaları Hakkında Bir Alan Araştırması. *Seyahat ve Otel İşletmeciliği Dergisi*, 18(1), 206-223.
- Kim, J. S., Lee, Y. Y., ve Kim, T. H. (2016). A Review on Alkaline Pretreatment Technology for Bioconversion of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology*, (199), 42-48.
- Koç, B., ve Kaymak-Ertekin, F. (2010). Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. *Gıda*, 35(1), 1-8.
- Kumar, N., Ojha, A., Upadhyay, A., Singh, R., ve Kumar, S. (2021). Effect of Active Chitosan-Pullulan Composite Edible Coating Enrich with Pomegranate Peel Extract on the Storage Quality of Green Bell Pepper. *LWT*, 138, 110435.
- Kurt, A., & Kahyaoglu, T. (2014). Characterization of a New Biodegradable Edible Film Made From Salep Glucomannan. *Carbohydrate Polymers*, 104, 50-58.
- Lee, H. V., Hamid, S. B. A., ve Zain, S. K. (2014). Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. *The Scientific World Journal*, 2014.

- Leon-Bejarano, M., Durmus, Y., Ovando-Martínez, M., ve Simsek, S. (2020). Physical, Barrier, Mechanical, and Biodegradability Properties of Modified Starch Films with Nut By-Products Extracts. *Foods*, 9(2), 226.
- Lim, C. J., Arumugam, M., Lim, C. K., ve Ee, G. C. L. (2018). Mercerizing Extraction and Physicochemical Characterizations of Lignocellulosic Fiber From the Leaf Waste of *Mikania micrantha* Kunth Ex HBK. *Journal of Natural Fibers*, 7(5), 726-737.
- Liu, Y., Cai, Y., Jiang, X., Wu, J., ve Le, X. (2016). Molecular Interactions, Characterization and Antimicrobial Activity of Curcumin–Chitosan Blend Films. *Food Hydrocolloids*, 52, 564-572.
- Liu, Z., Du, M., Liu, H., Zhang, K., Xu, X., Liu, K., ve Liu, Q. (2021). Chitosan Films Incorporating Litchi Peel Extract and Titanium Dioxide Nanoparticles and Their Application as Coatings on Watercored Apples. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106103.
- Ludueña, L., Vázquez, A., ve Alvarez, V. (2012). Effect of Lignocellulosic Filler Type and Content on the Behavior of Polycaprolactone Based Eco-Composites for Packaging Applications. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 411-421.
- Maheswari, C. U., Reddy, K. O., Muzenda, E., Guduri, B. R., ve Rajulu, A. V. (2012). Extraction and Characterization of Cellulose Microfibrils from Agricultural Residue–*Cocos nucifera* L. *Biomass and Bioenergy*, 46, 555-563.
- Masamba, K., Li, Y., Hategekimana, J., Zehadi, M., Ma, J. ve Zhong, F. (2016). Evaluation of Mechanical and Water Barrier Properties of Transglutaminase Cross-Linked Zein Films Incorporated with Oleic Acid. *International Journal of Food Science & Technology*, 51(5), 1159-1167.
- Mathew, S., Brahmakumar, M., ve Abraham, T. E. (2006). Microstructural Imaging and Characterization of the Mechanical, Chemical, Thermal, and Swelling Properties of Starch–Chitosan Blend Films. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 82(2), 176-187.
- Matta, E., Tavera-Quiroz, M. J., ve Bertola, N. (2019). Active Edible Films of Methylcellulose with Extracts of Green Apple (Granny Smith) Skin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 1292-1298.
- Melikoğlu, A. Y., Bilek, S. E. ve Cesur, S. (2019). Optimum Alkaline Treatment Parameters for the Extraction of Cellulose and Production of Cellulose Nanocrystals From Apple Pomace. *Carbohydrate Polymers*, 215, 330-337.
- Mirabella, N., Castellani, V., Sala, S. 2014. Current Options for the Valorization of Food Manufacturing Waste: A Review. *Journal of Cleaner Production*, 65, 28-41.
- Mohamed, S. A., El-Sakhawy, M., ve El-Sakhawy, M. A. M. (2020). Polysaccharides, Protein and Lipid-Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 238, 116178.
- Monlau, F., Sambusiti, C., Barakat, A., Quéméneur, M., Trabaly, E., Steyer, J. P., ve Carrère, H. (2014). Do Furanic and Phenolic Compounds of Lignocellulosic and Algae Biomass Hydrolyzate Inhibit Anaerobic Mixed Cultures? A Comprehensive Review. *Biotechnology Advances*, 32(5), 934-951.
- Mujtaba, M., Lipponen, J., Ojanen, M., Puttonen, S., ve Vaittinen, H. (2022). Trends and Challenges in the Development of Bio-Based Barrier Coating Materials for Paper/Cardboard Food Packaging; A Review. *Science of the Total Environment*, 851, 158328.
- Nandane, A. S., ve Jain, R. K. (2018). Optimization of Formulation and Process Parameters for Soy Protein-Based Edible Film Using Response Surface Methodology. *Journal of Packaging Technology and Research*, 2(3), 203-210.

Nilsen-Nygaard, J., Fernández, E. N., Radusin, T., Rotabakk, B. T., Sarfraz, J., Sharmin, N., ve Pettersen, M. K. (2021). Current Status of Biobased and Biodegradable Food Packaging Materials: Impact on Food Quality and Effect of Innovative Processing Technologies. *Comprehensive Reviews*, 20(2), 1333-1380.

Okçu, Z., Yavuz, Y., ve Kerse, S. (2018). Edible Film and Coating Applications in Fruits and Vegetables. *Alinteri Journal of Agriculture Science*, 33(2), 221-226.

Otoni, C. G., Avena-Bustillos, R. J., Azeredo, H. M., Lorevice, M. V., Moura, M. R., Mattoso, L. H., ve McHugh, T. H. (2017). Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables—A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 1151-1169.

Ozdemir, F. ve Akinci, I. (2004). Physical and Nutritional Properties of Four Major Commercial Turkish Hazelnut Varieties. *Journal of Food Engineering*, 63(3), 341-347.

Öz, A. T., ve Süfer, Ö. (2012). Meyve ve Sebzelerde Hasat Sonrası Kalite Üzerine Yenilebilir Film ve Kaplamaların Etkisi. *Akademik Gıda*, 10(1), 85-91.

Özdemir, K. S., Yılmaz, C., Durmaz, G., ve Gökmen, V. (2014). Hazelnut Skin Powder: A New Brown Colored Functional Ingredient. *Food Research International*, 65, 291-297.

Özkan, N., Bölükbaşı, U., Bahçegül, E., Akınalan, B., ve Erdemir, D. (2014). Tarımsal Atıklardan Elde Edilen Hemiselüloz Temelli Biyopolimerlerden Ekstrüzyon Vasıtası ile Filmlerin Üretilmesi. Tubitak Projesi 112M353, Erişim tarihi: 15 Kasım 2022. https://scholar.google.com/scholar?hl=tr&as_sdt=0%2C5&q=%C3%96zkan%2C+N.%2C+B%C3%B6l%2C%BCkba%C5%9F%C4%B1%2C+U.%2C+Bah%C3%A7eg%2C%BCI%2C+E.%2C+Ak%C4%B1nalan%2C+B.%2C+ve+Erdemir%2C+D.+%282014%29.+Tar%C4%B1msal+at%C4%B1klardan+elde+edilen+hemisel%C3%BCloz+temelli+biyopolimerlerden+ekstr%C3%BCzyon+vas%C4%B1tas%C4%B1+ile+filmlerin+%C3%BCretilmesi.&btnG=

Öztürk, N. K., Öztürk, S., Sütçü, M., ve Sever, K. (2015). Fındık Kabuğu ve Eysel Çay Atığı Katkılı Yüksek Yoğunluklu Polietilen Kompozitlerin Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerin Belirlenmesi. *XIX. Ulusal Mekanik Kongresi*, 24-28 Ağustos 2015, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye.

Öztürk, S. (2022). *Gıda Ambalaj Malzemesi Hedefli Berberin Katkılı Kitosan Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul: İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

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, 403p.

Pehlivan, E., Ve Taner, F. (2006). Fındık Kabuklarının Yb/Ys Mini Reaktörde Sıvılaştırılmasında Tane Boyutunun ve Reaktör İçindeki Basıncın Sıvılaştırma Verimi Üzerine Etkisinin Araştırılması. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 21(1), 11-20.

Persin, Z., Stana-Kleinschek, K., Foster, T. J., Van Dam, J. E., Boeriu, C. G., ve Navard, P. (2011). Challenges and Opportunities in Polysaccharides Research and Technology: The EPNOE Views for The Next Decade in the Areas of Materials, Food and Health Care. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 22-32.

Pitak, N. ve Rakshit, S. K. (2011). Physical and Antimicrobial Properties of Banana Flour/Chitosan Biodegradable and Self Sealing Films Used For Preserving Fresh-Cut Vegetables. *LWT-Food Science And Technology*, 44(10), 2310-2315.

Raghav, P. K., Agarwal, N., ve Saini, M. (2016). Edible Coating of Fruits and Vegetables: A Review. *International Journal of Scientific Research and Modern Education*, 1(1), 188-204.

- Rahmasari, Y. (2021). *Ultras ses İşlemi Uygulanarak Hindistan Cevizi Kabuğu Sıvı Tütsüsü İçeren Zencefil Nişastası Bazlı Yenilebilir Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek lisans tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Reddy, K. O., Guduri, B. R. ve Rajulu, A. V. (2009). Structural Characterization and Tensile Properties of Borassus Fruit Fibers. *Journal Of Applied Polymer Science*, 114(1), 603-611.
- Reddy, K. O., Uma Maheswari, C., Muzenda, E., Shukla, M. ve Rajulu, A. V. (2016). Extraction and Characterization of Cellulose From Pretreated Ficus (Peepal Tree) Leaf Fibers. *Journal of Natural Fibers*, 13(1), 54-64.
- Rodrigues, M. Á. V., Bertolo, M. R. V., Marangon, C. A., Martins, V. D. C. A., ve de Guzzi Plepis, A. M. (2020). Chitosan and Gelatin Materials Incorporated with Phenolic Extracts of Grape Seed and Jabuticaba Peel: Rheological, Physicochemical, Antioxidant, Antimicrobial and Barrier Properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 769-779.
- Rostamzad, H., Paighambari, S. Y., Shabanpour, B., Ojagh, S. M., ve Mousavi, S. M. (2016). Improvement of Fish Protein Film with Nanoclay and Transglutaminase for Food Packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 7, 1-7.
- Rubilar, J. F., Cruz, R. M., Silva, H. D., Vicente, A. A., Khmelinskii, I., ve Vieira, M. C. (2013). Physico-Mechanical Properties of Chitosan Films with Carvacrol and Grape Seed Extract. *Journal of Food Engineering*, 115(4), 466-474.
- Salama, H. E., Aziz, M. S. A., ve Alsehli, M. (2019). Carboxymethyl Cellulose/Sodium Alginate/Chitosan Biguanidine Hydrochloride Ternary System For Edible Coatings. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 614-620.
- Salasinska, K., ve Ryszkowska, J. (2012). Natural Fibre Composites From Polyethylene Waste and Hazelnut Shell: Dimensional Stability, Physical, Mechanical and Thermal Properties. *Composite Interfaces*, 19(5), 321-332.
- Sannigrahi, P., Pu, Y., ve Ragauskas, A. (2010). Cellulosic Biorefineries—Unleashing Lignin Opportunities. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2(5-6), 383-393.
- Shahidi, F., Alasalvar, C., ve Liyana-Pathirana, C. M. (2007). Antioxidant Phytochemicals in Hazelnut Kernel (*Corylus avellana* L.) and Hazelnut Byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(4), 1212-1220.
- Shanmugasundaram, N., Rajendran, I., & Ramkumar, T. (2018). Characterization of Untreated and Alkali Treated New Cellulosic Fiber From an Areca Palm Leaf Stalk as Potential Reinforcement in Polymer Composites. *Carbohydrate Polymers*, 195, 566-575.
- Sogut, E., ve Cakmak, H. (2020). Utilization Of Carrot (*Daucus carota* L.) Fiber as a Filler for Chitosan Based Films. *Food Hydrocolloids*, 106, 105861.
- Sogut, E., ve Cakmak, H. (2022). Using of Lignocellulosic Fiber Extracted from Artichoke Outer Petal Leaves as Filler in Potato Starch-Based Composite Films. *Waste and Biomass Valorization*, 13(12), 4861-4868.
- Sogut, E., ve Seydim, A. C. (2022). Utilization of Chestnut Shell Lignin in Alginate Films. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.
- Söğüt, E., ve Seydim, A. C. (2020). D-Limonen ve Nanoselüloz İçeren Aktif Kitosan/Polikaprolakton İki Katmanlı Filmler. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24(3), 618-625.

Sun, L., Sun, J., Chen, L., Niu, P., Yang, X., ve Guo, Y. (2017). Preparation and Characterization Of Chitosan Film Incorporated with Thinned Young Apple Polyphenols as an Active Packaging Material. *Carbohydrate Polymers*, 163, 81-91.

Šuput, D. Z., Lazić, V. L., Popović, S. Z., ve Hromiš, N. M. (2015). Edible Films and Coatings: Sources, Properties and Application. *Food and Feed Research*, 42(1), 11-22.

Şimşek, T., ve Seyfullah, K. (2018). Alginat-Kitosan Bazlı Biofilm Sentezi için Deneysel Tasarım Uygulaması. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 482-490.

Tabari, M. (2017). Investigation of Carboxymethyl Cellulose (CMC) On Mechanical Properties of Cold Water Fish Gelatin Biodegradable Edible Films. *Foods*, 6(6), 41.

Tarım ve Orman Bakanlığı Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü Müdürlüğü (TEPGE). (2022). Erişi tarihi: 20 Kasım 2022(2022). <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge>

Taştan, Ö., ve Baysal, T. (2013). Meyve-Sebze İşleme Endüstrisinde Kitosan Kullanımı. *Gıda*, 38(3), 175-182.

Terzioğlu, P., Güney, F., Parın, F. N., Şen, İ., ve Tuna, S. (2021). Biowaste Orange Peel Incorporated Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite Films for Food Packaging Applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 30, 100742.

Toprak Mahsülleri Ofisi Genel Müdürlüğü (TMO). (2020). Fındık Sektör Raporu. Erişim tarihi: 6 Nisan 2022. <https://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/sektorraporlari/findik2020.pdf>

Tripathi, S., Mehrotra, G. K., ve Dutta, P. K. (2009). Physicochemical and Bioactivity of Cross-Linked Chitosan-PVA Film for Food Packaging Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 45(4), 372-376.

Tural, S., Sarıcaoğlu, F. T., & Turhan, S. (2017). Yenilebilir Film ve Kaplamalar: Üretimleri, Uygulama Yöntemleri, Fonksiyonları ve Kaslı Gıdalarda Kullanımları. *Akademik Gıda*, 15(1).

Uzundumlu, A. S., Bilgiç, A., ve Ertek, N. (2019). Türkiye'nin Fındık Üretiminde Önde Gelen İllerin 2019-2025 Yılları Arasındaki Fındık Üretimlerinin ARİMA Modeliyle Tahmin Edilmesi. *Akademik Ziraat Dergisi*, 8, 115-126.

Valdés, A., Burgos, N., Jiménez, A., ve Garrigós, M. C. (2015). Natural Pectin Polysaccharides as Edible Coatings. *Coatings*, 5(4), 865-886.

Wang, X., Yong, H., Gao, L., Li, L., Jin, M., ve Liu, J. (2019). Preparation and Characterization of Antioxidant and Ph-Sensitive Films Based on Chitosan and Black Soybean Seed Coat Extract. *Food hydrocolloids*, 89, 56-66.

Xu, J., Xia, R., Zheng, L., Yuan, T., ve Sun, R. (2019). Plasticized Hemicelluloses/Chitosan-Based Edible Films Reinforced by Cellulose Nanofiber with Enhanced Mechanical Properties. *Carbohydrate Polymers*, 224, 115164.

Yalçın, M., Akçay, Ç. ve Sözbir, G. D. (2020). Meşe, Kayın Odunu ve Fındık Kabuğu Atıklardan *Lentinus Edodes* (Şitaki) Mantarı Üretimi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8(3), 2051-2061.

Yalçın, R. (2020). *Fındık, Fıstık ve Kayısı Çekirdeği Kabuğu Tozları ile Küllerinin Karakterizasyonu ve Kompozit Özelliklerinin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Batman: Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yang, D., Zhong, L. X., Yuan, T. Q., Peng, X. W., ve Sun, R. C. (2013). Studies on The Structural Characterization of Lignin, Hemicelluloses and Cellulose Fractionated by Ionic Liquid Followed by Alkaline Extraction From Bamboo. *Industrial Crops and Products*, 43, 141-149.

Yanık, D. K., ve Fadiloğlu, S. (2019). Fıstık Sert Kabuğunun Lignin, Selüloz ve Hemiselüloz Fraksiyonlarına Ayrılmasında Ultrason ve/veya Mikrodalga Destekli Ön İşlemlerin Etkisi. TÜBİTAK projesi 1180502, Proje Bitiş Tarihi: 01.08.2019, Erişim tarihi: 15 Kasım 2022. <https://search.trdizin.gov.tr/yayin/detay/619082/>

Yaylı, D. (2017). *Mekanik Olarak Ayrılmış Kanatlı Eti Proteinlerinden Üretilen Yenilenebilir Filmlerin, Optik ve Su Buharı Bariyer Özellikleri Üzerine Transglutaminaz İlavesinin Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yazgan, İ. (2010). *Kitosanın Kimyasal Modifikasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi), İzmir: Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yıldırım, Z., Öncül, N., ve Yıldırım, M. (2015). Kitosan ve Antimikrobiyal Özellikleri. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5(1), 19-36.

Yılmaz, A. (2007). *Öğütülmüş Fındık Kabuğunun Polipropilen Matrisli Kompozitlerde Kullanılabilirliği*, (Doktora Tezi), İstanbul: Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yılmaz, K. (2008). *Hamsi Atık Proteinlerinden Üretilen Yenilebilir Filmlerin Özellikleri Üzerine Transglutaminaz Enziminin Etkisi*, (Yüksek Lisans Tezi), Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yuan, G., Lv, H., Yang, B., Chen, X., ve Sun, H. (2015). Physical Properties, Antioxidant and Antimicrobial Activity of Chitosan Films Containing Carvacrol and Pomegranate Peel Extract. *Molecules*, 20(6), 11034-11045.

Yüceer, M., ve Caner, C. (2013). Lizozim-Kitosan Bazlı Antimikrobiyal Kaplama Uygulamasının Taze Yumurthanın Mikrobiyolojik Kalitesi Üzerine Etkisi. *Akademik Gıda*, 11(1), 40-45.

Zeng, J., Ren, X., Zhu, S., ve Gao, Y. (2021). Fabrication and Characterization of an Economical Active Packaging Film Based on Chitosan Incorporated with Pomegranate Peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, 1160-1168.

Zhang, L., Chen, F., Lai, S., Wang, H., ve Yang, H. (2018). Impact of Soybean Protein Isolate-Chitosan Edible Coating on the Softening of Apricot Fruit During Storage. *LWT*, 96, 604-611.

Zhang, W., Li, X., ve Jiang, W. (2020). Development of Antioxidant Chitosan Film with Banana Peels Extract and its Application as Coating in Maintaining the Storage Quality of Apple. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 1205-1214.