

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GIDA TEKNOLOJİSİ PROGRAMI**

KAHVE ATIĞINDAN SELÜLOZ TEMELLİ BİYOPLASTİK ÜRETİMİ

Eray ÇELEBİ

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Seval DAĞBAĞLI
İl. Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Müge UYARCAN**

MANİSA-2024

ERAY
ÇELEBİ

KAHVE ATIĞINDAN
SELÜLOZ TEMELLİ
BİYOPLASTİK ÜRETİMİ

2024

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, tezin yazımında akademik ve etik kurallara aykırı herhangi bir yapay zeka ve program kullanmadığımı beyan ederim.

Eray ÇELEBİ



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Eray ÇELEBİ
Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Seval DAĞBAĞLI

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Müge UYARCAN

Petrol bazlı plastikler olağanüstü ve çok yönlü özelliklerinden dolayı insan yaşamının vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Ancak son yıllarda plastik kirliliği, küresel anlamda tüm dünyanın en büyük çevresel sorunu haline gelmiştir. Plastik kirliliğine ilişkin bu çevresel sıkıntı, araştırmacıların dikkatini plastiğe uygun bir alternatif bulmaya yani biyoplastiğe yöneltmiştir. Biyoplastikler, geleneksel petrol bazlı plastiklerin yerini alma potansiyeline sahip biyo-bazlı polimerlerdir. Biyoplastikler daha düşük karbon ayak izine sahip, doğal kaynaklara daha az bağımlı, enerji verimliliği, çevre güvenliği ve sürdürülebilirlik sağlayacak şekilde özel olarak tasarlanmaktadır. Biyoplastik üretiminde nişasta, selüloz, kitosan, kitin, polihidroksialkanoatlar, polilaktik asit gibi maddeler kullanılmaktadır.

Çalışma kapsamında kahve atığından karboksimetil selüloz temelli biyoplastik üretimi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda kahve atığından selüloz ve sonrasında karboksimetil selüloz ekstrakte edilerek karboksimetilselüloz ilavesi ile biyoplastik film çalışması gerçekleştirilmiştir. Biyoplastik film çalışması jel dökme metodu ile yapılmıştır. Proseste farklı konsantrasyonlarda kahve atığından elde edilen karboksimetil selüloz (%1, %2, %3), polivinil alkol (%2, PVA) ve plastikleştirici ajan olarak gliserol kullanılmıştır. Üretilen biyoplastiklerin fizikokimyasal ve mekaniksel özellikleri incelenmiştir.

Çalışmada sonuç olarak elde edilen biyoplastik filmlerde kullanılan kahve kaynaklı karboksimetil selülozun iyi bir dolgu maddesi olduğu, filmlere koyu ve opak karakteristik özellik kazandırdığı ve bu sayede ısı ve ışık geçirgenliğini azalttığı, belirli bir oranda kullanımının filmlerin nem miktarı ve şişme derecesini artırdığı, suda çözünürlük değerlerini düşürdüğü, filmlerin temas açısı değerlerinde hidrofilik özelliklerini düşürücü etki gösterdiği, filmlerin çekme dayanımlarını arttırarak filmlere dayanıklılık kazandırdığı ve kahve kaynaklı karboksimetil selülozun ambalaj endüstrisinde geleneksel filmlere alternatif olarak çevre dostu ve gelişmiş özelliklere sahip şekilde kullanılabilecek iyi bir alternatif olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: atık değerlendirme, ambalaj materyalleri, biyoplastik, çevresel sürdürülebilirlik, geri dönüşüm

2024, 60 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Eray ÇELEBİ

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Education
Department of Food Engineering**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Seval DAĞBAĞLI

Co-Supervisor: Asst. Prof. Dr. Müge UYARCAN

Due to their extraordinary and versatile properties, synthetic plastics have become an indispensable part of human life. However, in recent years, plastic pollution has become the world's biggest environmental problem globally. This environmental concern regarding plastic pollution has directed the attention of researchers to find a suitable alternative to plastic, namely bioplastics. Bioplastics are bio-based polymers that have the potential to replace traditional petroleum-based plastics. Bioplastics are specially designed to have a lower carbon footprint, be less dependent on natural resources, and provide energy efficiency, environmental safety and sustainability. Substances such as starch, cellulose, chitosan, chitin, polyhydroxyalkanoates and polylactic acid are used in bioplastic production.

The proposed project aims to produce cellulose-based bioplastic from coffee waste. For this purpose, in the first stage of the project, carboxymethylcellulose produced from the cellulose extracted from coffee waste. In the second stage, bioplastic production carried out from the obtained carboxymethylcellulose by gel casting method. For this purpose, different concentration of carboxymethyl cellulose (1%, 2%, 3%) obtained from coffee waste, polyvinyl alcohol (2%, PVA) and glycerol that is plasticizing agent used as film materials. Physicochemical and mechanical properties of the produced bioplastics examined.

As a result of the study, the coffee derived carboxymethyl cellulose used in the bioplastic films is a good filler, it gives dark and opaque properties to the films and thus loses its heat and light permeability. A certain rate of using carboxymethyl cellulose in the films determined that increase the moisture content and decrease swelling degrees and contact angle values. It has been determined that coffee derived carboxymethyl cellulose bioplastic films is a good alternative in the film industry, which is environmentally friendly and has advanced properties than traditional films.

Keywords: waste evaluation, packaging materials, bioplastic, sustainable environment, recycling

2024, 60 pages

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada dünyada tüketimi popüler olan ve yüksek miktarlarda atık oluşturarak ciddi çevre kirliliğine sebep olan kahve ürününün proses atığından elde edilen karboksimetil selüloz ve PVA kullanılarak biyoplastik üretimi amaçlanmıştır. Çalışma dahilinde kahve ve kahve atıkları, atıkların bileşimleri ve endüstriyel önem düzeyleri, biyoplastikler ve kaynaklarına göre üretim grupları, ambalaj üretimi hakkında genel bilgilere yer verildikten sonra atık materyalden selüloz ve karboksimetil selüloz ekstraksiyonu ve akım şemaları, elde edilen biyoplastiklerin üretim yöntemleri ve uygulanan deneysel işlemlerin detayları hakkında bilgi verilmiştir. Uygulanan analizlerden elde edilen veriler, literatürde yer alan veriler ile tartışılarak bulgular, sonuç ve öneri bölümlerinde irdelenmiştir.

Tez çalışması süresince her konuda beni destekleyen, bilgi ve birikimleri ile sürekli destek olan kıymetli hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Seval DAĞBAĞLI ve Dr. Öğr. Üyesi Müge UYARCAN'a, çalışmamda kullandığım ana hammadde materyali olan kahve atıklarını temin etmemi sağlayan Brew Mood Coffee&Tea firması ve firma kurucu ortağı Sayın İsmet DEMİR'e, çalışmam boyunca her konuda destek olan, bugünlere gelebilmemizi sağlayan eğitim hayatımız boyunca bizleri akademik ve kişisel anlamda en yüksek noktalara ulaştırmayı hedefleyen bölümümüz çok değerli akademisyenlerine, süreç boyunca desteğini ve motivasyonunu esirgemeyen sevgili eşime, bugünlere ulaşmamda emeği büyük olan değerli aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eray ÇELEBİ
Manisa, 2024

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

bio-PE	Biyo-bazlı polietilen
bio-PET	Biyo-bazlı polietilen tereftalat
dk	Dakika
rpm	Dakikadaki devir sayısı
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
m	Film ağırlığı (g)
x	Film kalınlığı
δ	Film kalınlığı (cm)
ρ	Film yoğunluğu (g/cm ³)
A	Film yüzey alanı (cm ²)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
Δt	Giriş-Çıkış sıcaklık farkı
g	Gram
pH	Hidrojenin gücü
Wi	İlk ağırlık
Ca₂Cl	Kalsiyum klorür
kg	Kilogram
μg	Mikrogram
μL	Mikrolitre
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mg	Miligram
N	Normalite
PLA	Polilaktik asit
PHA	Polihidroksialkanoat
PVA	Polivinil alkol
KCL	Potasyum klorür
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
cm³	Santimetre küp
NaOH	Sodyum hidroksit

Ws	Son ağırlık
WVP	Su buharı geçirgenliği
WVTR	Su buharı iletim hızı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TPS	Termoplastik nişasta
%	Yüzde



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kahve çekirdeğine ait görüntüler	19
Şekil 3.1. Deneme deseni	21
Şekil 3.2. Selüloz ekstraksiyonu akım şeması	22
Şekil 3.3. Karboksimetil selüloz ekstraksiyonu akım şeması	23
Şekil 3.4. Biyoplastik film üretimi akım şeması	25
Şekil 4.1. Üretilen biyoplastik film örnekleri	31
Şekil 4.2. Kalınlık ve yoğunluk analizi değerleri	33
Şekil 4.3. Opaklık değerleri	35
Şekil 4.4. Filmlerin nem değerleri	37
Şekil 4.5. Şişme derecesi değerleri	39
Şekil 4.6. Filmlerin suda çözünürlük değerleri	41
Şekil 4.7. Su buharı geçirgenliği değerleri	43
Şekil 4.8. Çekme dayanımı verileri	45
Şekil 4.9. Kopma anında uzama verileri	47
Şekil 4.10. Temas açısı ölçüm verileri	48
Şekil 4.11. Biyoplastik filmlere ait FTIR grafiği	50

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Kahve yapısının kimyasal bileşenleri	18
Tablo 3.1. Film üretim grupları ve içerikleri	24
Tablo 4.1. Farklı sürelerde yapılan selüloz ekstraksiyonu verimleri	30
Tablo 4.2. Kalınlık ve yoğunluk analizi değerleri	32
Tablo 4.3. Renk analizi verileri.....	34
Tablo 4.4. Opaklık değerleri	35
Tablo 4.5. Filmlerin nem değerleri	37
Tablo 4.6. Şişme derecesi değerleri	39
Tablo 4.7. Suda çözünürlük değerleri	40
Tablo 4.8. Su buharı geçirgenliği verileri	42
Tablo 4.9. Çekme dayanımı verileri	44
Tablo 4.10. Kopma anında uzama verileri	46
Tablo 4.11. Temas açısı ölçüm verileri	48

İÇİNDEKİLER

TAAHHÜTNAME	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Biyoplastik	15
2.1.1. Biyoplastik Bileşimi ve Özellikleri	15
2.2. Selüloz	16
2.2.1. Selüloz Bileşimi ve Özellikleri.....	16
2.2.2. Selüloz Kullanım Alanları.....	17
2.3. Kahve Atığı.....	17
2.3.1. Dünyada Kahve Atığı Miktarları ve Kaynakları	17
2.3.2. Kahve Atığı Bileşimi ve Özellikleri	18
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Kahve Atığı	20
3.1.2. Selüloz ve Karboksikmetil Selüloz Ekstraksiyonu.....	20
3.1.3. Biyoplastik Film Üretimi	20
3.2. Yöntem	20
3.2.1. Deneme Planı	20
3.2.2. Selüloz Ekstraksiyonu.....	21
3.2.3. Karboksikmetil Selüloz Üretimi.....	22
3.2.4. Karboksikmetil Selüloz ile Biyoplastik Üretimi	23
3.2.5. Film karakterizasyonu.....	25
3.2.5.1. Nem miktarı.....	26
3.2.5.2. Kalınlık ve Yoğunluk.....	26
3.2.5.3. Şişme Derecesi ve Suda Çözünürlük	26
3.2.5.4. Renk ve Opaklık	27

3.1.5.5.	Su Buharı Geçirgenliği	28
3.1.5.6.	Mekanik Özellikler (Çekme Dayanımı ve Kopma Anında Uzama)...	28
3.1.5.7.	Filmlerin Fourier Transform Infrared Spektroskopi Analizi	29
3.1.5.8.	Temas Açısı Ölçümü	29
3.1.5.9.	İstatistiksel Analiz	29
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	30
4.1.	Ekstraksiyon İşlemleri	30
4.1.1.	Selüloz Ekstraksiyonu.....	30
4.1.1.	Karboksimetil Selüloz Ekstraksiyonu.....	30
4.2.	Karboksimetil selüloz ile biyoplastik üretimi ve filmlerin karakteristikleri	
	31	
4.2.1.	Kalınlık ve Yoğunluk Analizi.....	31
4.2.2.	Renk Analizi.....	33
4.2.3.	Opaklık.....	34
4.2.4.	Filmlerin Nem Miktarı.....	36
4.2.5.	Şişme Derecesi	38
4.2.6.	Suda Çözünürlük	40
4.2.7.	Su Buharı Geçirgenliği	42
4.2.8.	Çekme Dayanımı	44
4.2.9.	Kopma Anında Uzama.....	46
4.2.10.	Temas Açısı Analizi.....	47
4.2.11.	FTIR Analizi.....	49
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51
	KAYNAKÇA.....	55
	ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

1. GİRİŞ

Plastik kaynaklı materyaller günümüzde ambalaj alanında en yaygın kullanılan polimerler olarak karşımıza çıkmaktadır. Plastik materyallerin kullanım alanlarının geniş olması endüstriyel anlamda bir avantaj sağlamakta fakat dünya genelinde her yıl yüksek tonajlarda plastik kaynaklı atıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Emadian vd., 2017). Plastik kaynaklı ürünlerin kullanımı sebebi ile dünya genelinde her yıl ortalama 34 milyon ton plastik kaynaklı atık çevreye yayılmakta ve kısmi geri dönüşüm sebebi ile atıkların %93'ü depolama alanlarına ya da okyanuslara gitmektedir. Bu nedenle ilgili atıkların kontrolü ve bertaraf edilmesi büyük öneme sahiptir. Geri dönüşüm işlemlerinin ve atıkların yeniden kullanımının yeterli oranda sağlanamaması sebebi ile oluşan plastik atıklar ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadırlar (Pathak vd., 2014).

Mevcut teknoloji altyapısı plastik atıkların geri kazandırılarak tekrar kullanımı için yeterli durumda olsa bile 2050 yılı dolaylarında dünya nüfusunun 9 milyar kişi olacağı belirtilmektedir. Bu durum doğru orantılı olarak plastik materyallere olan ihtiyacın ve buna bağlı olarak plastik kaynaklı atık miktarının artmasına sebebiyet vereceği öngörülmektedir. (Emadian vd., 2017).

Dünya üzerinde artan çevre kirliliği, petrol türevi ürünlerde yaşanan hammadde krizi ve bu türevlerin yarattığı sağlık risk faktörleri birçok sektörde üretilen ürünlerde hammadde olarak biyobozunur materyallerin kullanımını da beraberinde getirmektedir. Çevrenin korunmasına yönelik artan endişe, gıda endüstrisi için farklı mühendislik uygulamalarını da içeren, doğal kaynaklar kullanılarak üretilen biyolojik olarak parçalanabilir özellikte biyo-bazlı malzemelerin geliştirilmesine yönelik biyoplastik üretimini konu alan çalışmaları teşvik etmektedir. (Bigliardi vd., 2018).

Artan endişeler neticesinde biyobozunur ve çevreye duyarlı niteliğe sahip olan biyoplastikleri üretmek için gerekli olan doğal kaynaklı polisakkarit miktarını karşılamak için üretim hacmi dünya genelinde ikinci sırada olan ve tüketimi ile de dünya çapında yüksek oranlarda atık materyal ortaya çıkaran kahve ürününün proses

atığı olan kahve telvesi odak noktalarından birisi olmaktadır. Atık kahve materyali içerik bakımından lignoselülozik bileşenler açısından zengin yapıda olan bir materyal olarak karşımıza çıkmaktadır (Murthy ve Naidu, 2012). Bu sebeple atıkların geri kazanımı ve de bu zengin içerik sayesinde fonksiyonel özelliğe sahip biyoplastik ambalaj malzemesi elde etmek önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında, yüksek miktarlarda meydana gelen kahve prosesi atıkları değerlendirilerek katma değeri yüksek ve çevreye duyarlı ambalaj malzemesi alternatifi olan biyoplastik film üretilmesi amaçlanmıştır. Hammadde olarak kahve prosesi atığından elde edilen karboksimetil selüloz kullanılmıştır. Ayrıca film içerisinde gliserol ve polivinil alkol kullanılarak filme plastikleştirici yapı özelliği verilmiştir. Üretilen filmlerin karakterizasyonunu belirlemek için filmlerde nem miktarı tayini, kalınlık ve yoğunluk tayini, şişme derecesi ve suda çözünürlük, renk ve opaklık, su buharı geçirgenliği, çekme dayanımı ve kopma anında uzama, temas açısı ölçümü, FTIR, SEM ölçümleri yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Plastikler günümüzde ambalaj üretim endüstrisinde en yaygın kullanılan polimerler olarak karşımıza çıkmaktadır. Plastiklerin uygulama alanları oldukça geniş olup bu durum endüstriyel alanda bir avantaj sağlamaktadır. Kullanımın geniş alanda olması dünyada her yıl yüksek tonajlarda plastik atıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Emadian vd., 2017). Dünya genelinde her yıl ortalama 34 milyon ton atık plastik çevreye salınmaktadır ve kısmi geri dönüşüm sebebi ile bu atık miktarının %93'ü depolama alanlarına ve okyanuslara gitmektedir (Pathak vd., 2014). Bu atıkların yönetimi yüksek önem teşkil etmektedir ve özellikle geri dönüşüm işlemi uygulanarak ilgili atıkların yeniden kullanımının yeterli oranda yapılamaması plastiklerin ciddi çevresel sorunlara yol açmasına sebep olmaktadır. Plastik atıkların geri kazanılması için yeterli teknolojiler mevcut olsa bile dünya nüfusunun sürekli olarak artması sebebi ile 2050 yılında nüfusun 9 milyar olacağı öngörüldüğünde plastik üretimine ihtiyaç daha da artacaktır. İlgili durumun beraberinde getireceği en önemli olumsuz etkilerden birisi artan nüfusa karşılık plastik atık miktarındaki artıştır (Emadian vd., 2017).

Dünya üzerinde artan çevre kirliliği, petrol türevi ürünlerde yaşanan hammadde krizi ve bu türevlerin yarattığı sağlık risk faktörleri birçok sektörde üretilen ürünlerde hammadde olarak biyobozunur materyallerin kullanımını da beraberinde getirmektedir (Bigliardi vd., 2018).

Çevrenin korunmasına yönelik artan endişe, gıda endüstrisi için farklı mühendislik uygulamalarını da içeren, doğal kaynaklardan izole edilerek elde edilen ve biyolojik olarak parçalanabilir özellikte olan malzemelerin geliştirilmesine yönelik biyoplastik üretimini konu alan çalışmaları teşvik etmiştir (Bigliardi vd., 2018).

Biyojenik hammaddelerden veya biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerden elde edilen plastikler genellikle "biyoplastikler" olarak adlandırılmaktadır. Biyoplastiklere yönelik uygulamalar arasında gıda ambalajları, ince filmler, tıbbi

implantlar, çantalar, otomotiv parçaları ve inşaatlarda kullanım yer almaktadır (Van Roijen ve Miller, 2022).

Bu tez çalışmasında kahve atığından ekstrakte edilen karboksimetil selüloz kullanılarak biyoplastik film üretimi gerçekleştirilmiştir. Selüloz bitki hücre duvarının temel bileşeni olarak dünya genelinde en fazla bulunan biyopolimerler arasında yer almaktadır. Selüloz insanlar tarafından eski çağlardan beri kullanılmaktadır ve bu konuda eski Mısırlıların papürs bitkisinin liflerini kağıt hammaddesi olarak ya da ip, sandalet ve sepet gibi ekipmanların yapımında kullandıkları bildirilmektedir. Günümüzde bilinen kağıt üretim prosesi ilk olarak eski Çin'de geliştirilmiş ve selülozun kimyasal yapısı ilk olarak Fransız asıllı kimyager Payen tarafından 1838 yılında tanımlanmıştır (Klemm vd., 2005).

Selüloz maddesi kenevir, keten, pamuk, kenaf gibi lignoselülozlar olarak adlandırılan odunsu olmayan orman ürünlerinden ve ayrıca tarımsal atıklar ya da mısır koçanı, pirinç kavuzu, şeker kamışı küspesi gibi tarımsal yan ürünlerden elde edilmektedir (Ng vd., 2015). Selüloz maddesi ağaçların, bitki ve otların temel yapı taşı olup en önemli görevi yapıya sağlamlık kazandırarak destek sağlamaktır. Selüloz odunun ağırlıkça %40'lık kısmını, ketenin %60-85'lik kısmını, pamuk liflerinin ise %85-90 oranlarında değişen kısmını oluşturmaktadır (Kurtuluş, 2010).

Hemiselüloz ve lignin bitkisel lifler içerisinde selülozdan sonra gelen ana bileşikler olarak yer almaktadır. Selüloz yarı kristal yapıya sahip olan bir polimer iken hemiselüloz ve lignin ise amorf yapıda yer almaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin bitkisel materyallerde yer alan lignoselülozik yapı olarak adlandırılmaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin'in birbirleri arasındaki etkileşimleri sebebi ile lignoselülozik yapılar endüstride biyo bazlı nanokompozitler olarak değerlendirilebilmektedirler (Argyropoulos, 2001).

Lignoselülozik yapı içerisinde yer alan selüloz, hemiselüloz ve ligninin içeriği türlere göre değişkenlik göstermektedir. Gıda kaynaklı atıklar içerisinde farklı

miktarlarda (%47 pirinç kabuğu, %36,9 kahve atığı, %13 muz kabuğu) selülozik materyal bulunduğu belirtilmekte ve bu oranlar oldukça yüksek olduğundan ilgili selüloz içeriğine sahip ürünlerin selüloz üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesinin atık geri kazanımı, çevre kirliliği, karbon ayak izinin düşürülmesine fayda sağlayacağı gibi ekonomik açıdan da verimliliğe sebep olacağı düşünülmektedir (Bilek vd., 2019). Selülozun biyoplastik üretiminde kullanılmasına dair literatür özeti aşağıda verilmiştir.

Chumee ve Khemmakama (2014), ananas kabuğundan ekstrakte edilen selüloz kullanarak biyoplastik üretimi gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla ananas kabuklarını kurutmuş ve öğütmüşler sonrasında alkol ve asit uygulaması ile elde ettikleri saflaştırılmış katı materyali pirinç unu ile karıştırarak saf su içerisinde çözündürüp ısıtma işlemi uygulamışlardır. Bu işlemler sonrasında şekil verip biyoplastik elde etmişlerdir. Selülozun biyoplastiğin özelliklerini iyileştirmede etkili olduğu sonucunu elde etmişlerdir.

Şeker pancarı atığı olan küspeden hemiselüloz ekstraksiyonu koşullarının optimizasyonu ve hemiselüloz kullanılarak biyobozunur bir film üretmek amacı ile Yazgı vd. (2018) alkali işlem uyguladıkları şeker pancarı atığı içerisinde hemiselülozların çökmesi için asetik asit-etanol çözeltisini kullanmışlar ve santrifüj işlemi yardımı ile hemiselülozca zengin çökelek kısmı ayırıp saf su içerisinde çözündürerek ve sorbitol, ksilitol, gliserol ilave ederek plastik petri kaplarına dökmüşlerdir. İnkübatör içerisinde çözücü buharlaştırma tekniği uygulaması ile biyofilm üretimini gerçekleştirmişlerdir. Platikleştirici ajan kullanımının filmlerin suda çözünürlük değerlerini arttırdığını ve bu durumun doğada çözünmeye katkıda bulunduğu fakat ambalajlama sürecinde olumsuz etki yaratabileceği sonucuna varmışlardır.

Mısır koçanından biyoplastik eldesinde işlem sürecinde ön işlem parametrelerinin incelenmesi amacı ile Bölükbaşı (2012), selülozik kısmı elde etmek için mısır koçanına alkali işlem uygulamış ve hemiselüloz eldesi için alkali çözeltiden santrifüj işlemi uygulayarak ayırdıkları sıvı kısmı asetik asit, etanol ile muamele

etmişlerdir. Elde ettikleri selülozik kısımlara çalkalamalı inkübatör içerisinde sitrat tampon çözeltisi, selülaz ve β -glukosidaz enzimleri kullanarak enzimatik hidroliz uygulamışlar ve hemiselülozik kısmı saf su içerisine ekleyerek otoklavda bekletme sonrası manyetik karıştırıcı ile karıştırıp petri kaplarına dökerek uygulanan kurutma işlemi sonrası biyoplastik filmleri elde etmişlerdir. Yapılan optimizasyon çalışması sayesinde ön işlem sürecinde kullanılan alkali miktarında 5 kat düşüş sağlayarak glikoz ve biyoplastik filmlerin eş zamanlı üretimi amacıyla gerçekleştirilen ön işlem süreçlerinin ekonomik açıdan uygulanabilir hale getirilmesini sağlamışlardır.

Karboksimetil selüloz (CMC) temelli yenilebilir kaplama kompozit film üretmek amacı ile Taner vd. (2023) bira küspesinden ilk olarak protein ve fenolik bileşikleri ekstrakte etmişler ve ardından yine bira küspesinden selülozu ekstrakte ederek sonrasında CMC sentezi gerçekleştirmişlerdir. Film hazırlığı aşamasında CMC, gliserol, protein ve fenolik bileşikleri karıştırarak petri kaplar içerisinde kurutma işlemi ile film üretimini gerçekleştirmişlerdir. Karboksimetil selüloz filmlere farklı konsantrasyonlarda protein ve fenolik bileşiklerin dahil edilmesinin filmlerin fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerinde dikkate değer bir değişiklik sağladığını ayrıca antioksidan aktivitesini iyileştirdiği ve hidrofobik özelliği arttırdığını belirlemişlerdir.

Xu vd. (2016) çinko klorürün, kalsiyum klorür varlığında etkili bir çözücü ve jelleştirici madde olarak önemli rolünü vurgulamak amacı ile yapmış oldukları çalışmada selüloz zincirlerini çinko ve kalsiyum iyonları yoluyla çapraz bağlayarak gliserin ilavesi basit ve uygulanabilir nano fibrilleri oluşturmuşlar ve biyolojik olarak parçalanabilir karakterde film üretimi gerçekleştirmişlerdir.

Muz kabuğu/mısır nişastası ile üretilen filmlerin çekme özelliklerini araştırmak, maksimum su alımlarını belirlemek, filmleri fonksiyonel grup ve termal özellikler açısından karakterize etmek amacı ile Sultan ve Johari (2017), muz kabuklarına asidik işlem uygulayarak elde ettikleri macuna takviye olarak gliserol ve mısır nişastası ilavesi ile film üretimi gerçekleştirmişlerdir. %4 mısır nişastası

varlığında maksimum çekme dayanımı elde etmişler ve filmlere plastikleştirici ilavesinin filmlerin dayanıklılığını olumlu yönde arttıracığını belirtmişlerdir.

Gıda endüstrisi atıklarını değerlendirmek amacı ile patates kabuğu atıklarından biyoplastik üretimi gerçekleştiren Arıkan ve Bilgen (2019), öğüttükleri patates atıklarından santrifüj yardımı ile nişastayı ayırarak sirke ve gliserin ile karıştırıp kurutma işlemi sonrası biyoplastik üretimini gerçekleştirmişler ve ilgili filmlerin su emme kapasitesi ve biyobozunurluk gibi bazı özelliklerini analiz etmişlerdir. Ticari biyoplastiğin 28 gün gibi bir sürede bozunma göstermez iken patates atıklarından elde ettikleri biyoplastiğin 28 günde tamamen çözündüğü sonucuna varmışlardır.

Yukarıda yer alan bilgilerde farklı gıda atıklarındaki selüloz kullanılarak gerçekleştirilen biyoplastik üretimine dair literatürlere yer verilmiştir. Bu çalışma kapsamında ise önemli bir gıda atığı olan kahve atığı kullanılarak biyoplastik üretimi gerçekleştirilmiştir. Kahve dünya genelinde yılda yaklaşık 105 milyon tonluk üretimi ile en popüler içecekler arasına girmekte ve üretim miktarı her yıl daha da artmaktadır (Murthy ve Naidu, 2012). Brezilya, Vietnam, Endonezya, Kolombiya, Etiyopya, Hindistan veya Meksika gibi üretici ülkelerin ekonomisi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olan kahveden (*Coffea sp.*), farklı değerli ürünlerin kaynağı olarak kullanılabilecek önemli miktarda atık ortaya çıkmaktadır (Bigliardi vd., 2018).

Kahve posası, kahve telvesi, kahve kavuzu kahve endüstrisinin temel atıkları arasında yer almakta olup bu atıklar karbonhidrat, pektin, protein ve polifenoller açısından oldukça zengindir. Atıkların sınırlı olarak değerlendirilmesi sebebi ile bu ürünlerin direkt olarak çevreye atılması çevre açısından olumsuz etkiye sebep olabilmektedir. İlgili atıklar çevresel nedenlerin yanında aynı zamanda bu büyük miktardaki lignoselülozik biyokütlenin olası hedefi olan biyoyakıt, lifler veya endüstriyel kimyasallar gibi birçok uygulama alanı için hammadde olarak faydalı olabilmek potansiyelleri nedeni ile önem arz etmektedirler (Murthy ve Naidu, 2012).

Kuru işleme sırasında kahve meyvesi (kirazı) kabuklarının ayrılmasından sonra elde edilen kahve kabukları da %57 selülozik ve %22 lignin bileşenleri içeren lignoselülozik materyallerin kaynağını oluşturmaktadır. Kahve atıkları; fenolikler, proteinler, lignin ve polisakkaritler gibi organik bileşenler açısından zengin olduğundan toplam kütlelerinin yaklaşık %50'sini oluşturan polisakkaritlerin fraksiyonu başta olmak üzere değerli bileşiklerin geri kazanılması için potansiyel bir kaynaktır (Cazón vd., 2017).

Kahve ürünün hazırlanması amacı ile öğütülen kavrulmuş kahve çekirdeklerinin, sıcak su ile işlenmesinden sonra meydana çıkan kahve atığı, ham kahve kirazlarının %65'ini temsil etmektedir ve 1 ton ham kahveden 650 kg atık açığa çıkmakta ve dünya üzerinde yılda yaklaşık 6 milyon ton atık kahve üretilmektedir (Garcia ve Kim, 2021). Bu tez çalışmasında da kahve atığı biyoplastik üretiminde kullanılmıştır. Kahve atığının biyoplastik üretiminde kullanılmasına dair literatür özeti aşağıda verilmiştir.

Balık işleme ve çözünür kahve işleme gibi iki büyük endüstriden gelen atıkları etkili bir şekilde değerlendirmek ve aktif ambalaj filmlerinin üretimini gerçekleştirmek amacı ile Getachew vd. (2021) balık derisi jelatini, plastikleştirici ajan olarak gliserol ve kritik altı su ekstraksiyonu ile elde edilen atık kahve telvesi ekstraktını kullanarak film üretimi gerçekleştirmişlerdir. Üretilen filmler; mekanik, fiziksel, yapısal ve termal özellikler gibi çeşitli karakterizasyonlara tabi tutulmuştur. Ayrıca filmlerin antimikrobiyal ve antioksidan aktiviteleri de değerlendirilmiştir. Bu çalışmadan farklı olarak bu tez çalışmasında polivinil alkol de kullanılarak biyoplastik üretimi gerçekleştirilmiştir. Atık kahve telvesi ekstraktı kullanılan filmlerde konsantrasyonun artması ile filmlerin antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinin de arttığı sonucunu elde etmişlerdir. Aynı zamanda konsantrasyonun artması ile film yüzeylerinin hidrofobikliği, UV koruma özellikleri ve suda çözünürlük özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir.

Üretim maliyetini minimize etmek amacı ile Batista vd. (2020) minimum düzeyde işlem uygulamak istedikleri atık kahve tvelerine alkali ve asidik işlem

uygulayarak polisakkaritlerce zengin ekstraktı elde etmişlerdir. Film hazırlığı esnasında Loeb-Sourirajan tekniğini çinko klorür kullanarak uygulamışlar ve polimerlerin çapraz bağlanması için solüsyon içerisinde kalsiyum klorür ilave etmişlerdir. Filmin katılaşmasını desteklemek için susuz ethanol içerisinde bekleterek fazla tuzu uzaklaştırmak için sıcak su içerisinde gliserol ile ıslatma sonrası kurutarak film elde etmişler ve elde edilen biyopolimerik filmlerin fizikokimyasal, mekanik ve bariyer özellikleri incelenmişlerdir. Düşük ikame derecelerine sahip galaktomannanların filmlerin mekanik özelliklerine önemli derecede katkıda bulunduğu sonucuna varmışlardır.

Kahve kavuzunda yer alan lignoselülozik fraksiyonları kullanarak güçlendirilmiş nişasta/PLA harman film üretimi gerçekleştirmek ve ilgili fraksiyonların üretilen filmlerin fonksiyonel özelliklerinde meydana getirdiği iyileştirme etkinliğini incelemek amacı ile Collazo-Bigliardi vd., (2019b) kahve kavuzlarından selülozu ekstrakte ettikten sonra asit hidrolizi uygulaması ile selüloz nano kristallerini elde etmişlerdir. Film üretimini gliserol, poli(laktik asit), nişasta gibi farklı bileşikler yanında selüloz ve antioksidan zengin materyal kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Selüloz nanokristallerinin nişasta içerisine uygulandığı filmlerde çekme dayanımlarının arttığı, su buharı geçirgenliğinin azaldığını, antioksidan ekstraktın kullanımının filmlerin mekanik özelliklerine etki etmediğini, oksijen geçirgenliğini ise azalttığını ve antioksidan özellik kazandırdığını belirtmişlerdir.

Mekanik ve gaz geçirgenliği özellikleri gelişmiş yenilikçi, doğada çözünebilir bir film üretmek amacı ile Cacciotti vd. (2018) biyopolimerik bileşen olarak poli(laktik asit) (PLA), güçlendirici dolgu maddesi diatomit toprak ve antioksidan olarak atık kahve ekstraktını kullanmışlar ve elde ettikleri ambalaj materyallerinin optimizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Atık kahve ekstraktının ilavesinin polilaktik asit kristalizasyonunu teşvik ederek kopma uzamasında dikkate değer bir azalma meydana getirdiği sonucunu elde etmişlerdir.

Üretim tekniklerinin ve ekstrakt yüklemesinin ambalaj materyallerinin özelliklerine olan etkisini incelemek amacı ile Drago vd. (2022) antioksidan özelliğe sahip, zein bazlı atık kahve telvesi ilave edilmiş gıda ambalajı üretmek amacı ile üç farklı üretim tekniği (elektro eğirme, solvent uygulaması, spin kaplama) kullanmışlardır. Elektro eğirme yönteminde sisteme polimerik solüsyon beslemesi uygulamışlar, solvent uygulaması yönteminde zein temelli solüsyona plastikleştirici ajan olarak gliserol ilave etmişler ve petri kabına aktararak kurutma ve soğutma işlemi uygulamışlardır. Spin kaplama işleminde zein temelli solüsyonu petri içerisindeki atık kahve telvesine ekleyerek kaplama cihazında kaplama işlemi uygulamışlar ve polimerik solüsyonların hazırlanmasında solvent uygulama metodunu uygulamışlardır.

Totaro vd. (2019) dolgu maddesi olarak gümüş kaplama içeren kompozitleri, matrisler olarak poli(laktik asit) ve poli(butylene succinate) kullanılarak üretmişler ve poli(laktik asit), poli(butylene succinate) materyallerini kahve kavuzu tozu ile birlikte direkt olarak ayrı ayrı karıştırmışlar ve ısıtma işlemi uygulaması sonrası kurutma işlemi uygulayarak elde ettikleri kompozitlerin güvenilirliğini değerlendirmek için mekanik özelliklerini, termal stabilite ve nem etkileşimlerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda diğer filmlere oranla şeffaf, daha yüksek mekanik ve bariyer özelliklere sahip filmler üretildiğini belirtmişlerdir.

Bigliardi vd. (2019a) termoplastik nişasta filmlerin özelliklerini geliştirmek amacı ile hidrotermal bir yöntem kullanarak pirinç ve kahve kavuzundan ekstrakte ettikleri aktif fraksiyonlardan selüloz liflerini elde ederek takviye edici maddeler olarak kullandıkları çalışmada ambalaj üretimi kısmında mısır nişastası, gliserin ve selüloz liflerini kullanmışlar ve termoplastik mısır nişastası matrislerinin mekanik, termal, bariyer, optik ve mikroyapısal özellikleri üzerinde aktif özütlerin ve güçlendirici ajanların dahil edilmesinin etkisini analiz etmişlerdir. Ekstrakt ilavesinin filmlerin antioksidan özellik göstererek antibakteriyel aktivite sağladıkları, filmlere eklenen plastikleştirici ajanın filmlerin çekme dayanımlarını arttırdığını belirtmişlerdir. Ekstrakt ilavesinin filmlerin su buharı geçirgenliklerini %30'a kadar oksijen geçirgenliğini ise %50-85 oranında azalttığını tespit etmişlerdir.

Atık kahve tavelerinden alkali ve enzimatik işlemle geri kazanılan galaktomannanlardan (selülozik materyal) oluşan biyopolimerik film üretmek amacı ile Coelho vd. (2020) atık kahve telvesine alkali işlem uygulayarak lignini uzaklaştırmışlar ve katı fraksiyondan selülozu elde etmek için selülaz enzimi ile enzimatik işlem uygulamışlardır. Elde ettikleri selülozu çinko klorür, kalsiyum klorür ile muamele ederek gliserin ilavesi ile film üretimini gerçekleştirmişlerdir.

Poli(laktik asit) ve atık kahve telvesinden biyokompozit filmler hazırlamak amacı ile Suaduang vd. (2019) poli(laktik asit)/atık kahve telvesi biyokompozit filmleri üretimi aşamasında atık kahve telvesini karışım içerisinde direkt olarak kullanmışlar ve film materyalinin esnekliğini arttırmak, bozunabilir olmasını sağlamak ve işleme maliyetini azaltmak amacı ile bir çift vidalı ekstrüder ve üfleli film ekstrüderi kullanarak biyokompozit film üretmişlerdir. Değişen atık kahve telvesi bileşimlerinin kompozitlerde oluşturduğu mekanik özellikler açısından etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda selülozun çapraz bağlanmayı ve dolayısıyla filmlerin mekanik özelliklerini ve su buharı geçirgenliğini etkilediği için film oluşumunda önemli bir rol oynadığını gösterdiğini belirtmişlerdir.

Sung vd. (2017) kahve kavuzu kullanarak poli(laktik asit) ham filmin mekanik özelliklerini ve filmin bariyer özelliklerini geliştirmek için yapmış oldukları çalışmada, kahve kavuzundan elde ettikleri selüloz nano kristallerini (CNC), poli(laktik asit) ile oluşturacakları filmin takviye maddesi olarak kullanarak poli(laktik asit) nanokompozit film üretimi gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak polilaktik asitin gıda ile temas eden ürünlerde yaygın kullanılmasına karşın mekanik özelliklerde bazı dezavantajlara sahip olduğu bu nedenle kahve atığı polilaktik asit film geliştirmede güçlendirici malzeme olarak kullanımının endüstriyel olarak anlamlı olacağını belirtmişlerdir.

Atık kahve telvesini selüloz dolgu maddesi olarak kullanarak matris ile dolgu maddesi arasında zayıf arayüz bağları sağlamak ve elde edilen biyokompozitlerin paketleme amaçlarına uygunluklarını karakterize etmek amacı ile Thiagamani vd. (2017) pamuk çiğitinden lityum hidroksit ve üre solüsyonları ile selüloz materyalini

elde etmişler ve kurutma işlemi uyguladıkları atık kahve telvesini selüloz içeren solüsyona direkt olarak ilave ederek kurutma işlemi sonrası ambalaj film materyalini elde etmişlerdir. Atık kahve telvesi miktarı arttıkça filmlerin kahverengiliğinin ve renk derinliğinin arttığını, gerilme mukavemetinin arttığını, filmlerin termal stabilitelerinin arttığını ve ilgili materyalin ışığa duyarlı malzemelerin ambalajlanması için iyi bir alternatif olabileceğini belirtmişlerdir.

Alkali ön işlem ve otohizroliz ile elde edilen ve polisakkarit içeren atık kahve telvesi ekstraktları ile zenginleştirilmiş karboksimetil selüloz (CMC) bazlı filmler geliştirmek ve üretilen filmlerin fizikokimyasal özelliklerini değerlendirmek amacı ile Ballesteros vd. (2018) hazırlamış oldukları karboksimetil selüloz (CMC) solüsyonlarına gliserol ve sonrasında 2 farklı yöntem ile elde ettikleri polisakkaritlerce zengin ekstrakt içeren solüsyonlarını ekleyerek film üretimlerini gerçekleştirmişlerdir. Polisakkaritlerce zenginleştirilmiş atık kahve telvesi ekstraktının filmlere ilavesinin film matriksini ve özelliklerini değıştirdiğı, filmlerin renk ve opaklık değerlerini etkileyerek ışık geçirgenliğini iyileştirdiğini, filmlere antioksidan ve antimikrobiyal özellik kazandırdığını belirtmişlerdir.

Kahve posasından ekstrakte edilen selülozdan metilselüloz bazlı ambalaj malzemesi üretmek ve kahvenin antioksidan kapasitesini geliştirmek amacıyla Adwitiya ve Venkatahalapathy (2015), atık kahveden sodyum hipoklorit ve asetik asit ile holoselülozları ve ardından potasyum hidroksit ile holoselülozlardan alfa selülozu, alfa selülozdan sodyum hidroksit ile metil selülozu elde etmişlerdir. Kahveden ekstrakte edilen metilselüloz, polietilen glikol (PEG) ve antioksidan ilave edilerek homojenize ettikleri karışımdan film üretimi gerçekleştirmişlerdir. Üretilen filmlere kahve posası kaynaklı metilselüloz ilavesinin filmlerin antioksidan kapasitesinin arttırılmasına yardımcı olarak film özelliklerini geliştirdiğini belirtmişlerdir.

Gıda ambalajında potansiyel uygulamalar ile ham kahve atıklarından ekstraktlar geliştirmek ve karakterize etmek amacı ile Vidal vd. (2020) ham kahveden ekstrakte ettikleri kahve yağı, gliserin, lesitin, karboksimetil selüloz (CMC) ile birleştirerek biyoaktif filmler üretmişlerdir. Farklı konsantrasyon ve bileşimlerin elde

edilen filmlerin fiziksel, mekanik, bariyer, renk, mikro yapı ve antioksidan özellikleri üzerindeki etkilerini değerlendirmişlerdir. Elde edilen filmlerde kullanılan ekstraktların filmlerin esnekliği arttırdığını çekme dayanımlarını ve su buharı geçirgenliklerini ise azalttığını belirtmişlerdir.

Yukarıda özetlenen çalışmalardan farklı olarak bu tez çalışmasında kahve atığından selüloz daha sonra da karboksimetil selüloz elde edildikten sonra gliserin ve polivinil alkol kullanılarak biyoplastik üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada film üretimlerinde yer alan polivinil alkolün kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ile birlikte kullanılması diğer çalışmalara kıyasla özgünlüğü sağlamaktadır.

Mekanik özellikler açısından güçlü ve termal stabiliteye sahip, polivinil alkol (PVA) matrisinin optik şeffaflığını koruyan, enerji açısından verimli ve çevre dostu bir işleme metodolojisi geliştiren yeni biyopolimer nanokompozitler üretmek amacı ile Fortunati vd. (2013) hammadde olarak bamya doğal lifini kullanarak alkali ve sülfirik asit ekstraksiyonu ile selüloz mikro ve nano liflerini üretmişlerdir. Film üretimi kısmında ise polivinil alkol(PVA) matrisini kullanarak solvent uygulama tekniği ile selüloz nanokristallerini de içeren nanokompozit film üretimi gerçekleştirmişlerdir. Selüloz nanokristallerinin polivinil alkol matrisinin kristallik derecesini arttırabildiğini, elde edilen sonuçlara göre bamya liflerinin nanokompozit sistemlerde selüloz nano kristali formunda uygulanmaları için potansiyel olduğunu göstermiştir.

Mikrokristal selülozdan (Sigma) ultrasonikasyon ile elde ettikleri selüloz nanoliflerinden, polivinil alkol (PVA) matrisini kullanarak kompozit film üretimi gerçekleştirmek amacı ile Frone vd. (2011) farklı güç ve sürelerde ultrasonikasyon uygulamaları yapmışlar ve film üretimi aşamasında solvent uygulama yöntemini kullanarak polivinil alkol(PVA)/selüloz film üretimini gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda selüloz nanoliflerinin film matrisinde iyi bir homojen yapı ve yapışma sağladığını, filmlerin suya dayanıklılığını arttırdığı ve termal stabilitelerini iyileştirdiğini belirtmişlerdir.

Kompozitlerin mekanik (çekme testleri), termal (dinamik mekanik analiz ve termogravimetik analiz) ve morfolojik (taramalı elektron mikroskobu) özellikleri ile yoğunlukları ve şeffaflıklarını değerlendirmek amacı ile Kakroodi vd. (2014) alo vera kabuğundan elde edilen selüloz nanolifleri solvent döküm tekniği kullanılarak polivinil alkol için yeni bir takviye olarak kullanarak farklı konsantrasyonlarda selüloz nanolif (ağırlıkça %2, 5, 7 ve 10) içeren kompozitler hazırlamışlar ve bu filmi saf PVA ile hazırlanan film ile karşılaştırmışlardır. Selüloz nanoliflerinin miktarının artmasının filmlerde sarımsı rengin artmasına neden olduğu, çok düşük ölçekte ki nanolif kullanımının bile filmlerin mekanik özelliklerini geliştirmede etkili olduğu, çekme mukavemeti ve gerilme mukavemeti gibi değerleri arttırdığı sonuçlarını elde etmişlerdir.

Şeker kamışı küspesi selülozunun biyouyumluluk ve yüksek mekanik özelliklere sahip bir biyomateryal olarak potansiyelini artırmak ve dondurarak kurutma prosesi ile hibrit polimer biyonanokompozit tasarlamak için Kumar vd. (2013) ilk olarak şeker kamışı küspesinden selülozu saflaştırarak sonrasında asidik hidroliz ile selüloz nano kristallerini izole etmişlerdir ve elde ettikleri selüloz nano kristallerini polivinil alkol (PVA) polimeri ile birleştirerek dondurarak kurutma tekniği uygulaması sonrası PVA/selüloz nano kristal biyonanokompozit üretimi gerçekleştirmişlerdir. Selüloz nanokristalleri kullanımının gözenekli yapıyı arttırdığını belirtmişlerdir.

Kimyasal mekanik işlemlerin birleştirilmiş bir tekniği kullanılarak ananas yaprağı liflerinden selüloz liflerinin fibrilasyonunun etkisini incelemek ve polivinil alkol (PVA) matrisindeki nano selüloz fibril konsantrasyonunun güçlendirici etkisini araştırmak, gliserol eklenmiş ve eklenmemiş filmlerin fiziksel özellikler, termal özellikler, su buharı iletim hızı, ışık geçirgenliği ve morfolojik özellikler üzerindeki etkisi incelemek amacı ile Wahyuningsih vd. (2016) yaptıkları çalışmada ananas kabuklarından selüloz nanoliflerini asidik hidroliz ve ultra ince öğütme tekniğini kullanarak izole etmişler ve polivinil alkol (PVA) matrisi ile karıştırıp ardından solvent uygulama yöntemini kullanarak film üretimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda nanoselülozun kompozit filmin fiziksel, termal ve bariyer özelliklerini olumlu yönde etkilediğini, filmin geçirgenlik yüzdelerini azalttığını, şeffaflığı azaltarak opaklık

sağladığını, su buharı geçirgenlik hızını arttırdığını fakat nem içeriği ve yoğunluk, erime noktası ve kristallliği azalttığını belirtmişlerdir.

Kahve yan ürünlerinden yenilebilir film üretmek amacı ile Tunç (2023) yaptıkları çalışmada farklı orijinde ki kahve çekirdeklerinden elde ettikleri lignin ile gliserol, sorbitol, polietilen glikol gibi farklı plastikleştirici ürünler ve anason yağı ve tarçın yağı gibi esansiyel yağlar kullanarak film üretimleri gerçekleştirmişlerdir. Kullanılan farklı hammaddelerin yenilebilir film oluşumu üzerinde ki etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda plastikleştirici olarak gliserol kullanılan filmlerin en iyi sonucu verdiğini belirtmişlerdir. Gliserol kullanılan filmlerin nem içeriklerinin diğer filmlere göre daha yüksek olduğunu, Kenya orjinli kahve yan ürünü-tarçın yağı ve gliserol kullanılarak üretilen filmin optimum koşulları sağladığını ve en düşük su buharı geçirgenliğinin elde edildiğini belirtmişlerdir.

Literatür incelendiğinde kahve atığından elde edilen karboksimetil selüloz ile polivinil alkol ve plastikleştirici ajan olarak gliserol kullanılarak biyoplastik üretilmesine yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.1. Biyoplastik

2.1.1. Biyoplastik Bileşimi ve Özellikleri

Biojenik hammadde malzemelerinden veya biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerden elde edilen plastiklere genellikle "biyoplastikler" denir. Biyoplastikler, üç ana gruba ayrılmaktadır: (1) biyo-esaslı (yani, biyojenik hammaddeden) biyolojik olarak parçalanabilir, (2) biyo-bazlı, biyolojik olarak bozunmaz ve (3) petrol bazlı, biyolojik olarak parçalanabilir. Biyo-bazlı polietilen tereftalat (bio-PET) ve biyo-bazlı polietilen (bio-PE) gibi biyo-bazlı biyolojik olarak parçalanamayan plastikler, petrolleriyle kimyasal ve yapısal olarak aynı oldukları için bazen "drop-in" biyoplastikler olarak adlandırılırlar. Polilaktik asit (PLA), polihidroksialkanoatlar (PHA'lar) ve termoplastik nişasta (TPS) ise en yaygın biyo-bazlı ve biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerdir. Bu üç biyoplastik sınıfı, 2020'de biyoplastik pazarının yaklaşık %40'ını oluşturmaktadır. Bu biyoplastiklere yönelik uygulamalar arasında

gıda ambalajları, ince filmler, tıbbi implantlar, çantalar, otomotiv parçaları ve inşaatlarda kullanım yer alır (Van Roijen ve Miller, 2022).

Biyoplastikler, polisakkaritler, lipitler ve proteinler gibi doğada bulunan organik malzemelerden elde edilmektedir. Biyoplastiklerin sentezi için kullanılan farklı polisakkaritler arasında selüloz, nişasta, lignin, kitin, dekstrin, pektin, sakız vb. yer almaktadır. Döngüsel ekonomiye katkı sağladığı, fosil kaynakların çıkarılmasını azalttığı, düşük karbon ayak izi değerlerine ve kullanım ömrü sonunda ortaya çıkan çevresel yükleri azaltma potansiyeline sahip olduğu için nişasta, mısır, şeker kamışı ve lignoselülozik bileşenler gibi gıda veya biyokütle kaynaklarından biyoplastik üretimi günümüzde bir çok çalışmaya konu olmakta ve yüksek önem arz etmektedir (Ali vd., 2023).

2.2. Selüloz

2.2.1. Selüloz Bileşimi ve Özellikleri

Selüloz maddesi kenevir, keten, pamuk, kenaf gibi lignoselülozlar olarak adlandırılan odunsu olmayan orman ürünlerinden ve ayrıca tarımsal atıklar ya da mısır koçanı, pirinç kavuzu, şeker kamışı küspesi gibi tarımsal yan ürünlerden elde edilmektedir (Ng vd., 2015). Selüloz maddesi ağaçların, bitki ve otların temel yapı taşı olup en önemli görevi yapıya sağlamlık kazandırarak destek sağlamaktır. Selüloz odunun ağırlıkça %40'lık kısmını, ketenin %60-85'lik kısmını, pamuk liflerinin ise %85-90 oranlarında değilen kısmını oluşturmaktadır (Kurtuluş, 2010).

Bitkisel liflerde selülozdan sonra ana bileşikler hemiselüloz ve lignindir. Selüloz yarı kristal bir polimer olmasına rağmen hemiselüloz ve lignin amorf yapıdadır. Bitkisel materyallerdeki selüloz, hemiselüloz ve lignin lignoselülozik yapı olarak adlandırılmakta ve bu yapı, selüloz, hemiselüloz ve ligninin nano-ölçekli alanları arasındaki etkileşimin sonucunda ortaya çıkan bir biyo-nanokompozit olarak değerlendirilmektedir (Argyropoulos, 2001). Selüloz, hemiselüloz ve ligninin lignoselülozik yapı içerisindeki içeriği türlere göre değişkenlik göstermektedir. Gıda atıkları içerisinde (%13 muz kabuğu, %36.9 kahve atığı, %47 pirinç kabuğu) değişen miktarlarda selüloz bulunduğu belirtilmekte ve bu yüksek oranlardaki selüloz içeren

ürünlerin hammadde olarak selüloz eldesinde kullanılması, çevre açısından fayda sağlayacağı gibi bunun yanında ekonomik olarak da kayda değer bir verimliliğe yol açacağı düşünülmektedir (Bilek vd., 2019).

2.2.2. Selüloz Kullanım Alanları

Selüloz bitki hücre duvarının ana bileşenlerinden birisi olarak dünyada en çok bulunan biyopolimerler arasında yer almaktadır. İnsanlar tarafından antik çağlardan beri kullanılan selülozun eski Mısırda papürüs, ip, sandalet ve sepet yapımında kullanıldığı bildirilmektedir. Günümüzde bilinen şekliyle kağıt üretimi eski Çin'de geliştirilmiştir ayrıca selülozun kimyasal yapısı Fransız bilim insanı Payen tarafından 1838'de ortaya çıkarılmıştır (Klemm vd., 2005).

2.3. Kahve Atığı

2.3.1. Dünyada Kahve Atığı Miktarları ve Kaynakları

Kahve pazarı, gelişimi ve dünya çapındaki üretimi nedeniyle son yıllarda ciddi bir önem kazanmıştır. Kahve üreten başlıca bölgelerden biri olarak Güney Amerika bölgesi ve içerisinde yer alan Brezilya bu tarımsal ürünün üretimine ve ihracatına öncülük eden ülkeler arasında öne çıkmaktadır. 2021 yılında dünya kahve üretiminin 168.500 milyon 60 kg'lık torba olduğu tahmin edilirken, küresel tüketimin 175.600 milyon torbaya ulaştığı tahmin edilmektedir (Freitas vd., 2024).

Kahve, üretim rakamı ile en popüler içecekler arasına girmekte ve artan talep neticesinde kahve üretim miktarı her yıl daha da artmaktadır (Murthy ve Naidu, 2012). Brezilya, Vietnam, Endonezya, Kolombiya, Etiyopya, Hindistan veya Meksika gibi kahve üreticisi ülkelerin ekonomileri üzerinde olumlu yönde ciddi bir etkiye sahip olan kahveden (*Coffea* sp.), geri dönüşüm uygulamaları ile farklı fonksiyonel ürünlerin kaynağı olarak kullanılabilecek ciddi miktarda proses atığı ortaya çıkmaktadır (Bigliardi vd., 2018).

Kahve ürünün hazırlanması amacı ile kahve çekirdeklerinden farklı demleme yöntemlerine göre öğütülen kahvenin, sıcak su ile muamele edilmesi sonrası oluşan atık kahve ürünü, ham kahve meyvesinin %65'ini temsil etmektedir. 1 ton ham

kahveden ortalama 650 kg kahve atığı meydana gelmekte ve dünya genelinde üretim rakamına bakıldığında ciddi kahve atığı meydana gelmektedir (Garcia ve Kim, 2021).

2.3.2. Kahve Atığı Bileşimi ve Özellikleri

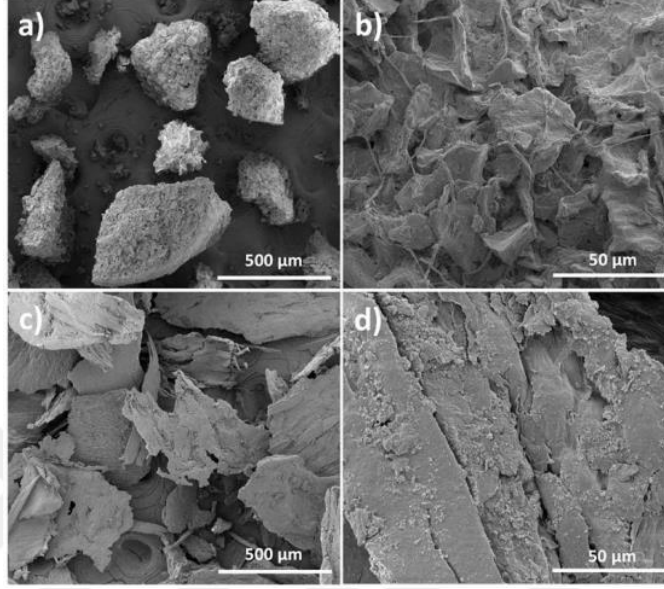
Kahve posası, kahve telvesi, kahve kavuzu kahve endüstrisinin temel atıkları arasında yer almakta olup bu atıklar karbonhidrat, pektin, protein ve polifenoller açısından oldukça zengindir. Atıkların sınırlı olarak değerlendirilmesi sebebi ile bu ürünlerin direkt olarak çevreye atılması olumsuz çevresel etkilere neden olabilmektedir. Bu atıklar sadece çevresel nedenlerle değil, aynı zamanda bu büyük miktardaki lignoselülozik biyokütlenin olası hedefi olan biyoyakıt, lifler veya endüstriyel kimyasallar gibi birçok uygulama alanı için hammadde olarak faydalı olabilme potansiyelleri nedeni ile önem arz etmektedirler (Murthy ve Naidu, 2012).

Tablo 2.1. Kahve yapısının kimyasal bileşenleri (Mussatto vd., 2011).

Bileşen (%)	Kahve Özü	Kahve Kabuğu	Çekirdek Zarı	Atık Kahve Telvesi
Selüloz	63,0±2,5	43,0±8,0	17,8±6,0	8,6±1,8
Hemiselüloz	2,3±1,0	7,0±3,0	13,1±9,0	36,7±5,0
Protein	11,5±2,0	8,0±5,0	18,6±4,0	13,6±3,8
Toplam Lif	60,5±2,9	24,0±5,9	62,4±2,5	-
Toplam Polifenoller	1,5±1,5	0,8±5,0	1,0±2,0	1,5±1,0
Toplam Şeker	14,4±0,9	58,0±20,0	6,65±10	8,5±1,2
Lignin	17,5±2,2	9,0±1,6	1,0±2,0	0,05±0,05

Kuru işleme sırasında kahve meyvesi (kirazı) kabuklarının ayrılmasından sonra elde edilen kahve kabukları da %57 selülozik ve %22 lignin bileşenleri içeren lignoselülozik materyallerin kaynağını oluşturmaktadır. Atık kahve; fenolikler, proteinler, lignin ve polisakkaritler gibi çeşitli organik bileşikler açısından zengindir ve bu nedenle atık kahve toplam kütlelerinin yaklaşık %50'sini oluşturan polisakkaritlerin fraksiyonu başta olmak üzere değerli bileşiklerin geri kazanılması için potansiyel bir kaynaktır (Cazón vd., 2017). Aşağıda verilen Tablo 2.1'de kahve yan ürünlerinin kimyasal bileşimleri verilmiştir (Mussatto vd., 2011).

Yapılan diğ er çalışmalarda kahve çekirdeği ile kahve zarı arasında morfolojik olarak farklılıkların varlığı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak oluşturulan görüntüler sonucunda tespit edilmiştir. Kahve  ekirdeđi ve zarına ait görüntüler şekil 2.1’de verilmiştir (Ballesteros vd., 2014).



şekil 2.1. Kahve çekirdeğine ait görüntüler (1a, 1b) ve kahve zarına ait görüntüler (1c, 1d) (Ballesteros vd., 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

3.1.1. Kahve Atığı

Tez projesi kapsamında, biyoplastik üretiminde kullanılan kahve atığı Brew Mood firmasından temin edilmiştir. Temin edilen hammaddeye ilk olarak nemi uzaklaştırmak amacı ile 105°C’de 3 saat süre ile kurutma işlemi uygulanmıştır. Kurutma işlemi uygulanan ürün daha sonra cam bir kavanoz içerisinde +4°C’de ileriki işlemler için muhafaza edilmiştir.

3.1.2. Selüloz ve Karboksimetil Selüloz Ekstraksiyonu

Kahve atığından selüloz ve karboksimetil selüloz ekstraksiyonu için sodyum hidroksit (Sigma-Aldrich, ABD), EDTA (Carlo Erba, İtalya), izopropil alkol (Sigma Aldrich, ABD), kloroasetik asit (%99) (Sigma-Aldrich, ABD), metanol (%99,7) (Honeywell, ABD), asetik asit (%99,8-100,5) (Sigma-Aldrich, ABD), ve etanol %99,9 (Isolab, Almanya) kullanılmıştır.

3.1.3. Biyoplastik Film Üretimi

Biyoplastik film üretiminde sodyum karboksimetil selüloz (moleküler ağırlık 250000) (Sigma-Aldrich, ABD), polivinil alkol (moleküler ağırlık 31000-50000) (Sigma-Aldrich, ABD), asetik asit (%99,8-100,5) (Sigma-Aldrich, ABD) ve plastikleştirici ajan olarak gliserol (Sigma-Aldrich, ABD) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneme Planı

Kahve atığından selüloz temelli biyoplastik film üretimi; selüloz ekstraksiyonu, ekstrakte edilen selülozdan karboksimetil selüloz üretimi, karboksimetil selüloz ile biyoplastik film üretimi ve üretilen filmlerin karakterizasyon analizlerinin yapılması olmak üzere dört aşamada gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Deneme Deseni (NK: Yalnızca polivinil alkol ile üretilen film; PK: Hazır ticari karboksimetil selüloz ile üretilen film; Deneme 1KCMC, 2KCMC, 3KCMC: Kahve atığından elde edilen karboksimetil selüloz (üç farklı oran) içeren filmler; Deneme 2-1-KCMC, 2-2-KCMC, 2-3-KCMC: Sabit oranda hazır ticari karboksimetil selüloz kullanımı ve kahve atığından elde edilen karboksimetil selüloz (üç farklı oran) içeren filmler).

Çalışmada yalnızca polivinil alkol ve ticari karboksimetil selüloz ile üretilen film (kontrol grubu) ve kahve atığından elde edilen farklı oranlarda karboksimetil selüloz içeren üç biyoplastik film grubu yanında sabit oranda ticari selüloz kullanılarak değişken kahve atığından elde edilmiş karboksimetil selüloz kullanılan üç biyoplastik film grubu olmak üzere sekiz farklı deneme grubu oluşturulmuştur. Deneme gruplarında Şekil 3.1’de belirtilen fizikokimyasal ve mekaniksel özellikler belirlenmiştir.

3.2.2. Selüloz Ekstraksiyonu

Kahve atığından selüloz ekstraksiyonu Mohamad ve Jai (2022), tarafından belirtilen yöntemle yapılmıştır. Şekilde 3.2’de yer alan üretim akım şemasına göre üretim gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Selüloz ekstraksiyonu akım şeması.

İlk olarak atık kahve örneği %17,5 (a/h) NaOH ve %10 (a/h) EDTA çözeltisi ile birlikte ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 100°C’de 30 dakika süre ile 450 rpm’de karıştırılarak soğumaya bırakılmıştır. Karışım soğuduktan sonra vakumlu filtrasyon düzeneğinde saf su ile 5 kez ve her yıkamada 50 mL saf su kullanılacak şekilde yıkanmış ve filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen filtrat 55°C’de 18 saat süre ile kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen selüloz verimi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Selüloz Verimi (\%)} = \frac{\text{Ekstrakte Edilen Selüloz Miktarı}}{\text{Kahve Atığı Miktarı}}$$

3.2.3. Karboksimetil Selüloz Üretimi

Selülozdan karboksimetil selüloz eldesi Lakshmi vd. (2017) tarafından belirtilen yöntemle yapılmıştır. Şekil 3.3’te yer aldığı şekilde kahve atığından izole edilen ve etüvde kurutma işlemine tabi tutulmuş selüloz örneği ile %30 (a/h) sodyum hidroksit ve (1:5 a/h) izopropil alkol manyetik karıştırıcıda 2 saat süre ile 450 rpm’de karıştırılarak işlem sonrası karışıma %10 (a/h) kloroasetik asit ilave edilmiş ve 1,5 saat süre ile 450 rpm’de karıştırma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen karışım faz ayrımı oluşturmak ve sıvı kısmı uzaklaştırmak için 55°C’deki etüvde 3 saat bekletilmiştir. İki farklı faza ayrılan karışımdan üstteki istenmeyen sıvı faz ayrılarak kalan katı faz metanol ile karıştırılarak 450 rpm’de 5 dk süre ile karıştırma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra karışım %90 (v/v) asetik asit ile nötralize edilerek vakum filtrasyon düzeneğinde filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen filtrata sırası ile

etanol ve metanol ile yıkama işlemi sonrası tekrardan filtrasyon işlemi uygulanmış ve final filtrat 55°C'deki etüvde 18 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası karboksimetil selüloz elde edilmiştir. Elde edilen selüloz verimi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Karboksimetil Selüloz Verimi (\%)} = \frac{\text{Ekstrakte Edilen Karboksimetil Selüloz Miktarı}}{\text{Ekstrakte Edilen Selüloz Miktarı}}$$



Şekil 3.3. Karboksimetil selüloz ekstraksiyonu akım şeması.

3.2.4. Karboksimetil Selüloz ile Biyoplastik Üretimi

Biyoplastik üretimi jel dökme metodu ile yapılmıştır. Çalışmada, kahve atığından elde edilen karboksimetil selüloz (CMC) farklı oranlarda kullanılarak ideal film bileşimi belirleme çalışması yapılmıştır. Bu amaç ile literatür incelenmiş ve konsantrasyonlara karar verilmiştir. Film üretiminde polivinil alkol (%2; PVA) ve plastikleştirici ajan olarak gliserol (%60 v/w) kullanılmıştır. Çalışmada Tablo 3.1'de içerikleri verilen film üretimleri yapılmıştır.

Tablo 3.1. Film üretim grupları ve içerikleri.

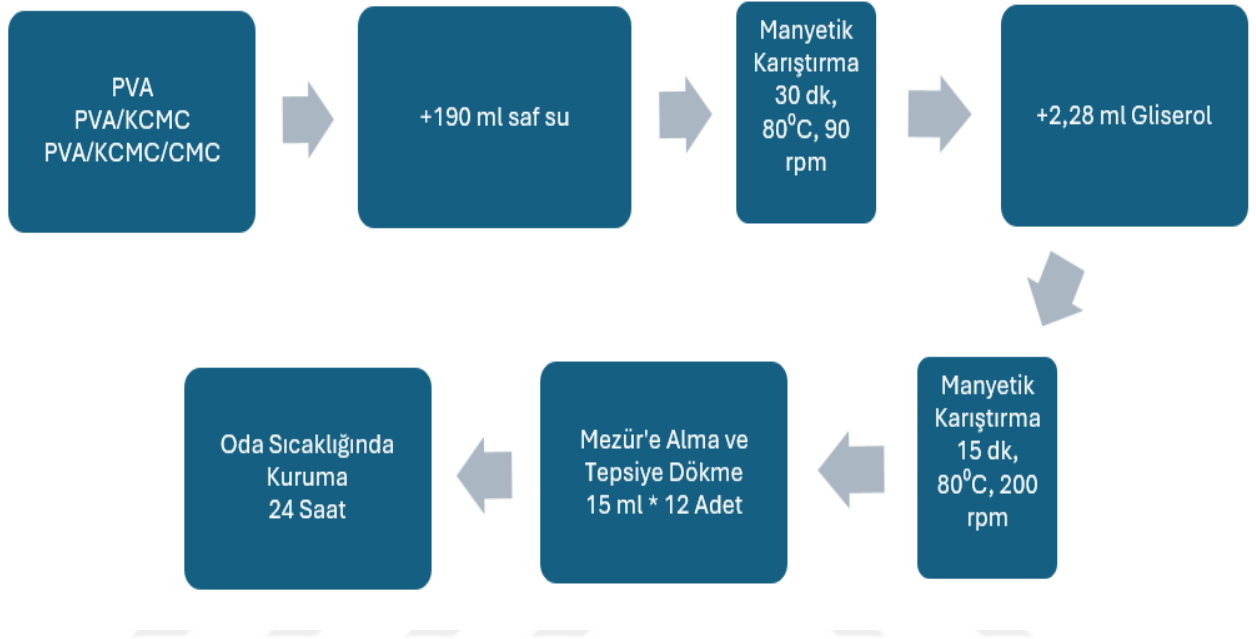
Örnekler		PVA	CMC (Ticari)	K-CMC
Kontrol-1	NK	% 2	% 0	0
K-CMC*	1-K-CMC	% 2	% 0	%1
	2-K-CMC	% 2	% 0	%2
	3-K-CMC	% 2	% 0	%3
Kontrol-2	PK	% 2	% 2	0
	2-1-K-CMC	% 2	% 2	%1
	2-2-K-CMC	% 2	% 2	%2
	2-3-K-CMC	% 2	% 2	%3

*Kahve atığından elde edilen karboksil metil selüloz

Şekil 3.4'te yer aldığı üzere NK (negatif kontrol) üretimi için %2 (a/h) polivinil alkol ve 190 mL saf su manyetik karıştırıcıda (80°C, 450 rpm) çözünene kadar tutularak soğutma işlemi sonrası 2,28 mL (%60 v/w) gliserol ilave edilmiş ve 15 mL x 12 adet film olacak şekilde kalıplara dökülmüştür. 1-K-CMC üretimi için %2 (a/h) polivinil alkol, %1 (a/h) K-CMC ve 190 mL saf su manyetik karıştırıcıda (80°C, 450 rpm) çözünene kadar tutularak soğutma işlemi sonrası 2,28 mL (%60 v/w) gliserol ilave edilmiş ve 15 mL x 12 adet film olacak şekilde kalıplara dökülmüştür. 2-K-CMC üretimi için %2 (a/h) polivinil alkol, %2 (a/h) K-CMC ve 190 mL saf su manyetik karıştırıcıda (80°C, 450 rpm) çözünene kadar tutularak soğutma işlemi sonrası 2,28 mL (%60 v/w) gliserol ilave edilmiş ve 15 mL x 12 adet film olacak şekilde kalıplara dökülmüştür. 3-K-CMC üretimi için %2 (a/h) polivinil alkol, %3 (a/h) K-CMC ve 190 mL saf su manyetik karıştırıcıda (80°C, 450 rpm) çözünene kadar tutularak soğutma işlemi sonrası 2,28 mL (%60 v/w) gliserol ilave edilmiş ve 15 mL x 12 adet film olacak şekilde kalıplara dökülmüştür.

PK (pozitif kontrol) üretimi için %2 (a/h) polivinil alkol, %2 (a/h) ticari CMC ve 190 mL saf su manyetik karıştırıcıda (80°C, 450 rpm) çözünene kadar tutularak soğutma işlemi sonrası 2,28 mL (%60 v/w) gliserol ilave edilmiş ve 15 mL x 12 adet film olacak şekilde kalıplara dökülmüştür. 2-1-K-CMC üretimi için %2 (a/h) polivinil alkol, %1 (a/h) K-CMC, %2 (a/h) ticari CMC ve 190 mL saf su manyetik karıştırıcıda (80°C, 450 rpm) çözünene kadar tutularak soğutma işlemi sonrası 2,28 mL (%60 v/w) gliserol ilave edilmiş ve 15 mL x 12 adet film olacak şekilde kalıplara dökülmüştür. 2-2-K-CMC üretimi için %2 (a/h) polivinil alkol, %2 (a/h) K-CMC, %2 (a/h) ticari CMC ve 190 mL saf su manyetik karıştırıcıda (80°C, 450 rpm) çözünene kadar

tutularak soğutma işlemi sonrası 2,28 mL (%60 v/w) gliserol ilave edilmiş ve 15 mL x 12 adet film olacak şekilde kalıplara dökülmüştür. 2-3-K-CMC üretimi için %2 (a/h) polivinil alkol, %3 (a/h) K-CMC, %2 (a/h) ticari CMC ve 190 mL saf su manyetik karıştırıcıda (80°C, 450 rpm) çözünene kadar tutularak soğutma işlemi sonrası 2,28 mL (%60 v/w) gliserol ilave edilmiş ve 15 mL x 12 adet film olacak şekilde kalıplara dökülmüştür.



Şekil 3.4. Biyoplastik film üretimi akım şeması.

Üretilen tüm filmler 24 saat süre ile oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler petri kaplarına alınarak ağzı açık şekilde daha önceden 50 ± 2 bağıl nem koşullarını sağlayan desikatör içerisinde 24 saat süre ile dengeye getirmek amacıyla muhafaza edilmiştir.

Dengeye getirilen biyoplastik filmlerin fiziksel özellikleri (nem miktarı, kalınlık ve yoğunluk, suda çözünürlük, şişme derecesi, renk ve opaklık, su buharı geçirgenliği), mekanik özellikleri (çekme dayanımı ve kopma anında uzama) ve yapısal özellikleri (FTIR) karakterize edilmiştir.

3.2.5. Film karakterizasyonu

Kahve atığından elde edilen biyoplastik filmlerin fiziksel özellikleri (nem miktarı, kalınlık ve yoğunluk, suda çözünürlük, şişme derecesi, renk ve opaklık, su

buharı geçirgenliği), mekanik özellikleri (çekme dayanımı ve kopma anında uzama), yüzey morfolojisi ve yapısal özellikleri (FTIR, SEM) karakterize edilmiştir.

3.2.5.1. Nem miktarı

3x1 cm boyutlarında kesilerek hazırlanan film numuneleri sabit tartımdaki cam kaplar içerisine yerleştirilerek 105°C koşullarındaki etüvde 3 saat süre ile kurumaya bırakılmıştır. İşlem sonrası cam kaplar desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, kuru film ağırlıklarını elde etmek için cam kaplar ile birlikte tekrar tartılmıştır. Filmlerin nem miktarı aşağıdaki denkleme göre belirlenmiştir (Hu vd., 2022).

$$\text{Nem miktarı} = \frac{\text{Islak ağırlık} - \text{kuru ağırlık}}{\text{Islak ağırlık}} \times 100$$

Islak ağırlık: Filmlerin etüvde kurutma öncesi ağırlığı.

Kuru ağırlık: Filmlerin etüvde kurutma sonrası ağırlığı.

3.2.5.2. Kalınlık ve Yoğunluk

Film örneklerinin kalınlıkları Mitutoyo marka (CD-15CPX, Japonya) dijital mikrometre kullanılarak belirlenmiştir. 5 farklı yerden rastgele ölçüm alınarak ölçülen değerlerin ortalaması hesaplanmıştır. Film örneklerinin yoğunlukları aşağıda yer alan denkleme göre belirlenmiştir (Alves vd., 2011).

$$\rho = \frac{m}{A \times \delta}$$

ρ : film yoğunluğu (g/cm³)

m : film ağırlığı (g)

A : film yüzey alanı (cm²)

δ : film kalınlığı (cm)

3.2.5.3. Şişme Derecesi ve Suda Çözünürlük

Film örnekleri 2x2cm ölçülerinde kesilip ilk ağırlığı (W_i) belirlenerek cam kaplar içerisinde 2 mL saf su ile muamele edilmiştir. 24 saat süre ile saf suda

bekletildikten sonra filmlerin fazla suyu şırınga ile dikkatli bir şekilde uzaklaştırılarak ağırlığı (W_s) tekrar ölçülmüştür. Şişme derecesi aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme derecesi (\%)} = \frac{W_s - W_i}{W_s} \times 100$$

W_i : Filmlerin saf su ile muamele öncesi ağırlığı.

W_s : Filmlerin saf su ile 24 saat muamele sonrası ağırlığı.

Film örnekleri şişme derecesi belirlendikten sonra cam kaplar içerisinde 105°C 'de 24 saat boyunca etüvde kurumaya bırakılmış ve son kuru ağırlığı (W_{s2}) ölçülmüştür. Filmlerin sudaki çözünürlüğü aşağıdaki denkleme göre belirlenmiştir (Gennadios vd., 1993).

$$\text{Suda çözünürlük (\%)} = \frac{W_i - W_{s2}}{W_i} \times 100$$

W_i : Filmlerin saf su ile muamelesi öncesi ağırlığı.

W_{s2} : Filmlerin 24 saat etüvde kurumaya bırakılması sonrası ağırlığı.

3.1.5.4. Renk ve Opaklık

Film örneklerindeki renk gelişimi veya değişimi CIE (L , a^* , b^*) renk sistemine göre ölçüm yapan Minolta (Model CR 500, Osaka, Japan) marka ölçüm cihazı ile örneklerin yüzeyi taranarak gerçekleştirilmiştir. L^* (aydınlık), a^* (kırmızı ve yeşillik), b^* (sarılık ve mavilik) renk parametreleri ile değerlendirme yapılmıştır. Her bir film örneğinin 3 farklı bölgesinden ölçüm yapılmış ve ortalama değerleri baz alınmıştır (Yang vd., 2016).

Film örneklerinin opaklık değerleri tayini için film örneklerinden 1×3 cm boyutlarında dikdörtgen şeklinde parçalar kesilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler spektrofotometre cihazının kuvvetlerine yerleştirildikten sonra 600 nm koşullarında ölçülmesiyle belirlenmiştir. Çalışmada Shimadzu marka UV

spektrofotometre (UV-1240, Kyoto, Japonya) kullanılmıştır. Filmlerin opaklık değerleri aşağıda yer alan eşitliğe göre hesaplanmıştır (Zhang vd., 2019):

$$\text{Opaklık} = A_{600}/x$$

x: film kalınlığı

A₆₀₀: 600 nm dalga boyunda okunan absorbans değeri

3.1.5.5. Su Buharı Geçirgenliği

Su buharı geçirgenliği analizi Riahi vd. (2022) tarafından belirtilen yöntemle yapılmıştır. Film örnekleri analiz işlemi öncesinde 25°C ve %50 bağıl neme sahip ortamda 24 saat boyunca dengeye getirmek amacı ile muhafaza edilmiştir. Analizde iç çapı 2,5 cm, derinliği 10 cm olan plastik tüpler kullanılmıştır. Tüplerin içerisine 200 mL saf su eklenerek tüplerin ağzı üretilmiş olan film örnekleriyle hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Tüpler bu şekilde desikatör içerisine alınarak 1'er saatlik aralar ile 8 saat boyunca sabit tartıma gelene kadar hassas analitik terazi (± 0.0001 g) kullanılarak tartımları alınmıştır. Ağırlık-zaman eğrilerinin doğrusal olduğu bölgenin eğiliminden yararlanılarak filmin su buharı geçirgenliği aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Su buharı geçirgenliği (WVP)} = (\text{WVTR} \times L) / \Delta P$$

WVTR (g mm/kPa.h.m²), (su buharı iletim hızı): lineer regresyon ($R^2 \geq 0.99$) ile hesaplanan zamana bağlı ağırlık değişiminin eğiminin film yüzey alanına (m²) bölünmesi ile hesaplanmıştır.

L: film kalınlığı (mm)

ΔP : kısmi basınç farkı (25°C'de 1.585 kPa)

3.1.5.6. Mekanik Özellikler (Çekme Dayanımı ve Kopma Anında Uzama)

Film örneklerinin mekanik özelliklerinin tayininde, ASTM 882 (ASTM, 2007) standart yöntemi kullanılmıştır. Film örneklerinden ASTM 882 (ASTM, 2007)

standartında belirtilen şekilde 7x2 cm boyutlarında kesilen örnekler, 25°C ve %50±2 bağıl neme sahip ortamda 48 saat süre ile bekletilmiştir. Çekme dayanımı ve kopma anında uzama tayini tekstür analiz cihazı (TA. XT Plus, Stable Micro Systems, Surrey, İngiltere) ile belirlenmiştir. Cihazın alt ve üst kısımda yer alan iki çenesi arasına sabitlenen örnekler, 5 mm s⁻¹ çekme hızı ile test edilmiştir. Kopma anında örneğe uygulanan maksimum kuvvet ve kopma anındaki uzama miktarları mekanik test cihazına bağlı bilgisayar programı yardımı ile hesaplanmıştır. Her örnek için 5 farklı ölçüm gerçekleştirilmiştir.

3.1.5.7. Filmlerin Fourier Transform Infrared Spektroskopi Analizi

Elde edilen farklı bileşenlere sahip selüloz filmlerin FT-IR absorpsiyon spektrumları spektrometre cihazı kullanılarak 4000-600 cm⁻¹ dalga boyu aralığında 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükte analiz edilmiştir (Rodríguez-Núñez vd., 2014).

3.1.5.8. Temas Açısı Ölçümü

Filmlerin temas açısı ölçümleri oda sıcaklığında tensiyometre (Attension Theta) kullanılarak ölçülmüştür. 0 - 180° aralığında elde edilen temas açısı verileri değerlendirilmiştir. Çalışmada çözen olarak diiyodometan kullanılmıştır. Azalan temas açısı derecesi yüzeyin çözen ile etkileşiminin arttığını ve hidrofilik özelliğinin bulunduğunu, artan temas açısı derecesi yüzeyin çözen ile etkileşiminin az olduğunu ve hidrofobik özelliğinin bulunduğunu ifade etmektedir.

3.1.5.9. İstatistiksel Analiz

Araştırmada elde edilen sonuçlar varyans analizine tabi tutularak değerlendirilmiş ve gruplar arasındaki farklılıklar Duncan testi ile belirlenmiştir. Bu amaçla SPSS version 24.0 (SPSS Inc. Chicago, Illinois) istatistik analiz paket programı kullanılmıştır. Çalışmada üretimler iki tekerrür gerçekleştirilmiş ve tüm analizler iki paralel şekilde yapılmıştır. ANOVA sonucunda önemli çıkan veriler Duncan çoklu karşılaştırma testine göre p<0.05 düzeyinde test edilmiş ve örnekler gruplandırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Ekstraksiyon İşlemleri

4.1.1. Selüloz Ekstraksiyonu

Kahve atığına uygulanan selüloz ekstraksiyonu işlemlerinde aynı sıcaklık ve farklı süre parametrelerine karşılık %verim değerleri Tablo 4.1’de yer almaktadır. Tablo 4.1 incelendiğinde, farklı sürelerde gerçekleştirilen ekstraksiyonların verimlerinde bir farklılık elde edilmemiştir. Bu nedenle projede selüloz ekstraksiyonunda süre 30 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum selüloz ekstraksiyonu veriminin elde edildiği 100°C, 30 dk, 450 rpm parametreleri ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında ortalama selüloz ekstraksiyon verimi $37,3 \pm 1,63$ olarak gerçekleşmiştir.

Tablo 4.1. Farklı sürelerde yapılan selüloz ekstraksiyonu verimleri.

Ekstraksiyon Türü	Sıcaklık (°C)	Süre (t)	Karıştırma Hızı (rpm)	% Verim
Selüloz	100	30	450	$37,30 \pm 1,63$
Selüloz	100	60	450	$37,00 \pm 2,97$
Selüloz	100	90	450	$37,00 \pm 0,51$

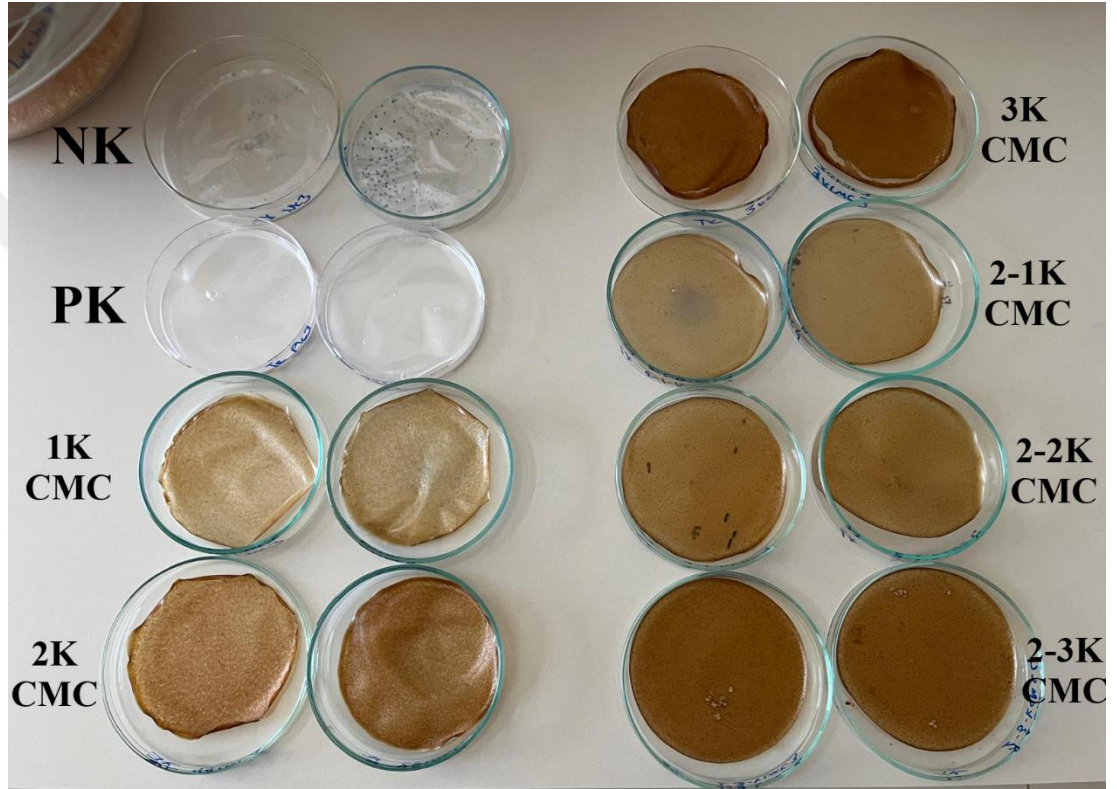
Chumee ve Khemmakama, (2014) ananas kabuğu içerisinde yer alan karboksimetil selülozu izole etmek amacı ile HCl ve NaOH kullandıkları çalışmada %selüloz veriminin 22.34 ± 2.02 olduğunu belirtmişlerdir.

4.1.1. Karboksimetil Selüloz Ekstraksiyonu

Kahve atığından aynı sıcaklık, süre ve karıştırma hızı uygulanarak ekstrakte edilen selülozik materyale uygulanan karboksimetil selüloz ekstraksiyon işlemlerinde tüm örneklerle materyal ve yöntemde yer alan standart koşullar uygulanarak çalışılmış ve ortalama karboksimetil selüloz ekstraksiyonu verimi $80,8 \pm 7,31$ ile gerçekleşmiştir. Chumee ve Khemmakama, (2014) ananas kabuğundan karboksimetil selüloz elde etmek amacı ile yaptıkları çalışmada %karboksimetil selüloz veriminin $60,64$ olduğunu belirtmişlerdir.

4.2. Karboksimetil Selüloz ile Biyoplastik Üretimi ve Filmlerin Karakteristikleri

Kahve atığından elde edilen karboksimetil selüloz ve ticari karboksimetil selüloz kullanılarak Tablo 3.1’de verilen konsantrasyonlar kullanılarak film üretimleri yapılmıştır. Üretilen biyoplastik filmlere ait görseller Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Üretilen biyoplastik film örnekleri

4.2.1. Kalınlık ve Yoğunluk Analizi

Filmlerde kalınlık değerleri filmin mekanik ve geçirgenlik özelliklerine direkt olarak etki eden faktörler arasında yer almakta ve önem arz etmektedir (Adilah vd., 2018). Mendes vd. (2017) film üretiminde doğruluk, hassasiyet ve standardizasyonu sağlamak amacıyla film kalınlıklarının kontrolünün önemli bir parametre olduğunu belirtmiştir. Gıda ürünlerinin korunması adına ambalajlama yapılan filmlerin kalınlığı oldukça önemlidir. Ambalajlanan filmlerin kalınlığı azaldıkça, filmlerin gaz

geçirgenliği ve haşerelere karşı olan direnci azalabilmektedir (Balqis vd., 2017). Tablo 4.2.'te filmlerin kalınlık ve yoğunluk değerleri yer almaktadır.

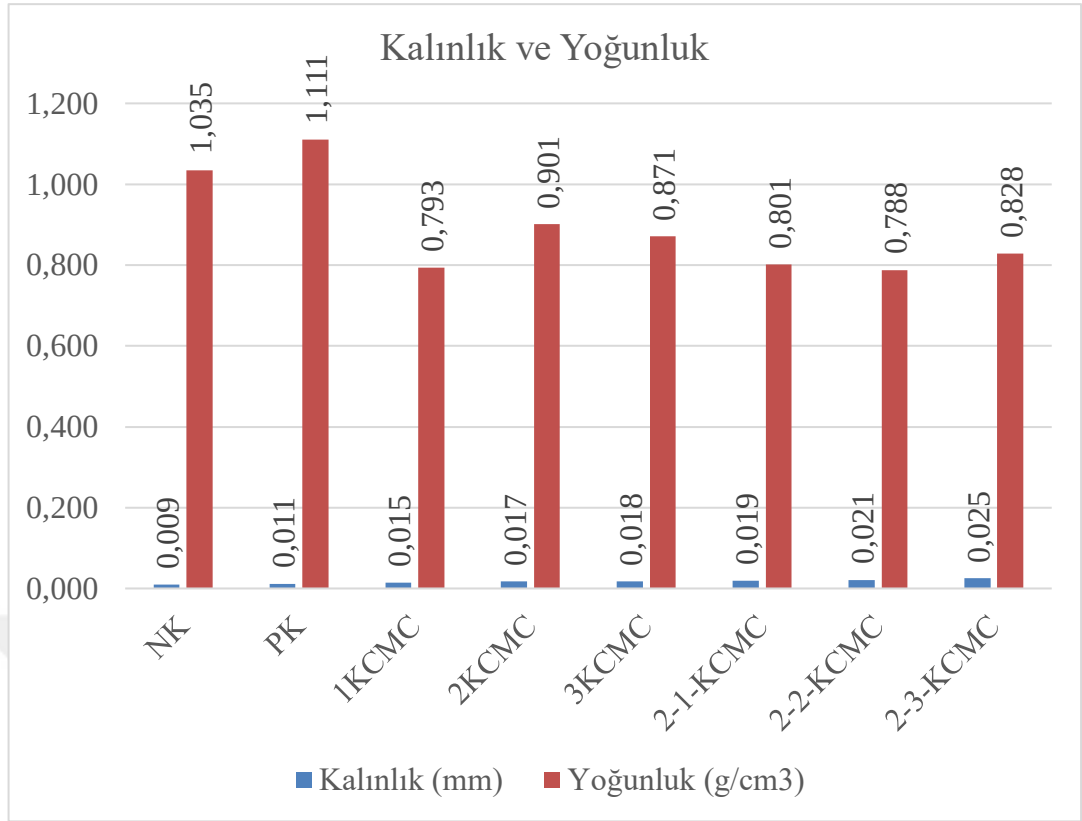
Tablo 4.2. Kalınlık ve yoğunluk analizi değerleri.

Örnekler	Kalınlık (cm)	Yoğunluk (g/cm ³)
NK	0,009±0,001 ^a	1,035±0,134 ^{bc}
PK	0,011±0,001 ^b	1,111±0,103 ^c
1KCMC	0,015±0,001 ^c	0,793±0,074 ^a
2KCMC	0,017±0,001 ^d	0,901±0,046 ^{ab}
3KCMC	0,018±0,001 ^{de}	0,871±0,004 ^a
2-1-KCMC	0,019±0,001 ^e	0,801±0,026 ^a
2-2-KCMC	0,021±0,001 ^f	0,788±0,001 ^a
2-3-KCMC	0,025±0,001 ^g	0,828±0,018 ^a

*Aynı sütunda farklı harflerle ifade edilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.05$).

**Değerler ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

Filmlere uygulanan yoğunluk analizi sonuçlarına göre örnek grupları içerisinde kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanım miktarı arttıkça filmlerin kalınlıkları artmaktadır. Ticari ve kahve kaynaklı karboksimetil selülozun bir arada kullanıldığı filmler en yüksek kalınlık değerlerine sahip olan film grubu olarak yer almaktadır. En yüksek kalınlık ticari selüloz ve en yüksek kahve kaynaklı selülozu içerisinde barındıran 2-3-KCMC örneğinde görülmektedir. Yoğunluk oranının en yüksek olduğu film örneği 1,111 g/cm³ ile polivinil alkol, ticari karboksimetil selüloz ile oluşturulan PK deney grubunda gözlemlenmiştir. Kahve kaynaklı selüloz kullanımı filmlerin kalınlığına doğrudan etki etmektedir fakat film yoğunluğunu arttırıcı etki göstermemektedir. Kahve kaynaklı selüloz kullanım miktarı arttıkça film kalınlıkları da doğru orantılı olarak artmıştır. Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan örnek grubu ile ticari ve kahve kaynaklı karboksimetil selülozun bir arada kullanıldığı örnek grubu yoğunluk miktarları kıyaslandığında aralarında istatistiksel bir fark bulunmamaktadır.



Şekil 4.2. Kalınlık ve yoğunluk analizi değerleri

Vidal vd. (2020) yeşil kahve yağı, kahve kalıntısı kek ve tortuları ile ticari karboksimetil selüloz ile biyoaktif film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada filmlere ilave edilen kahve atığı miktarı arttıkça film kalınlıklarının da doğru orantılı olarak arttığını belirtmişlerdir. %40 (a/a) oranında kullanılan kahve yağında elde edilmiş tortu ile $0,14 \pm 0,01$ mm film kalınlığı değerini elde etmişlerdir.

4.2.2. Renk Analizi

Film örneklerine ait renk analizi verileri Tablo 4.3'te yer almaktadır. Sonuçlara göre film içerisinde uygulanan kahve kaynaklı selüloz miktarı arttıkça filmin rengi koyulaşmaktadır. Ticari karboksimetil kullanımının film koyuluğuna net bir etkisi bulunmamaktadır. Ayrıca yine kahve atığı kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı arttıkça film renginin kırmızılık ve sarılık oranı artmaktadır.

Ballesteros vd. (2018) atık kahve telvesi polisakkaritleri ile zenginleştirilmiş karboksimetil selüloz film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada kullanılan ekstrakt miktarının artması ile doğru orantılı olarak filmlerin renklerinin koyulaştığını belirtmişlerdir. $33,86 \pm 2,55$ L* değeri ile otohizroliz yönteminin kullanıldığı ekstrakt ile elde edilen karboksimetil selüloz filmde en koyu değeri elde etmişlerdir.

Tablo 4.3. Renk analizi verileri

Örnekler	L*	a*	b*
NK	$28,463 \pm 0,414^b$	$0,568 \pm 0,010^a$	$0,781 \pm 0,039^b$
PK	$29,707 \pm 0,271^b$	$0,071 \pm 0,044^a$	$-0,605 \pm 0,337^a$
1KCMC	$29,011 \pm 2,006^b$	$1,538 \pm 0,255^b$	$6,241 \pm 0,001^c$
2KCMC	$26,328 \pm 1,399^{ab}$	$2,645 \pm 0,174^c$	$7,973 \pm 0,732^{def}$
3KCMC	$23,423 \pm 1,669^a$	$3,641 \pm 0,122^d$	$8,327 \pm 0,981^{ef}$
2-1-KCMC	$28,743 \pm 2,245^b$	$1,335 \pm 0,233^b$	$6,875 \pm 0,778^{cd}$
2-2-KCMC	$24,378 \pm 1,196^a$	$2,479 \pm 0,496^c$	$8,557 \pm 0,465^f$
2-3-KCMC	$23,872 \pm 1,587^a$	$3,182 \pm 0,057^d$	$7,148 \pm 0,409^{cde}$

*Aynı sütunda farklı harflerle ifade edilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P < 0.05$).

**Değerler ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.

4.2.3. Opaklık

Absorbans değerleri ve film kalınlıkları ölçümleri sonucunda Tablo 4.4’de yer alan opaklık değerlerine göre filmlerde kullanılan kahve kaynaklı selüloz miktarı arttıkça filmlerin opaklık dereceleri de doğru orantılı olarak artmaktadır. Yalnızca kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ve polivinil alkol kullanılan 1KCMC, 2KCMC, 3KCMC deney grupları en yüksek opaklık değerlerine sahip olup içlerinde %3 (a/h) ile en yüksek kullanım miktarı ile çalışılan 3KCMC numunesi 8,834 opaklık değeri ile tüm analiz grupları arasında en yüksek opaklık değerine sahip olmuştur. Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ve ticari karboksimetil selülozun bir arada kullanıldığı 2-1-KCMC numunesinde 4,452 ile tüm deney grupları arasında ki en düşük opaklık değeri elde edilmiştir.

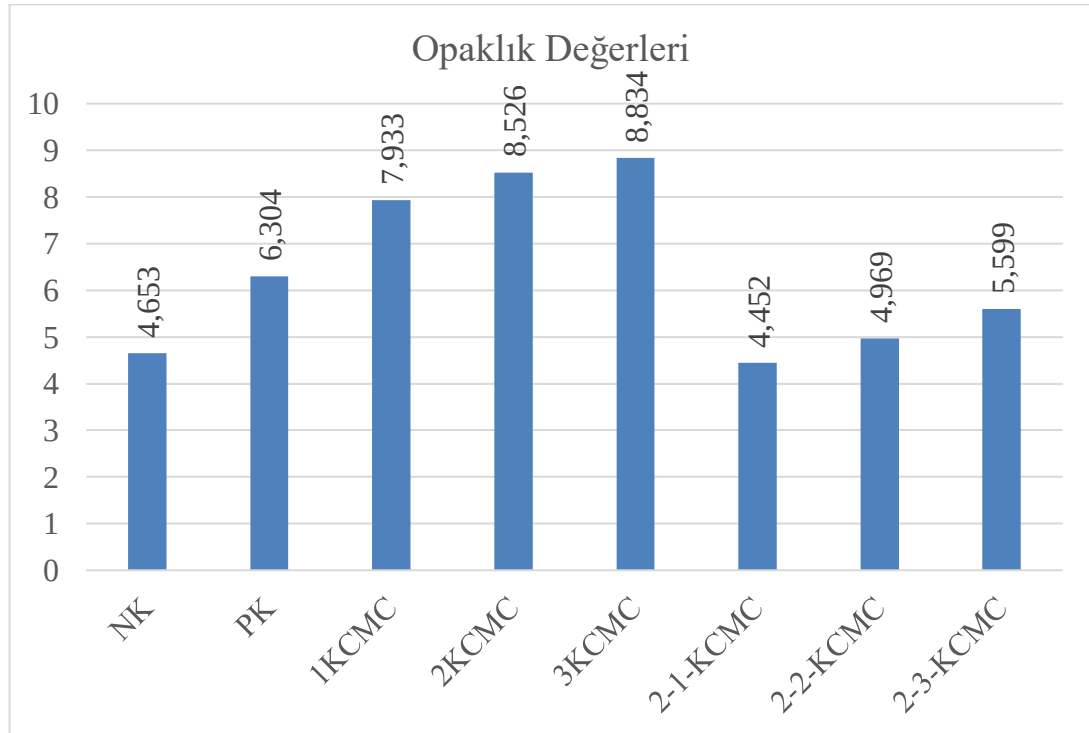
Ballesteros vd. (2018) atık kahve telvesi polisakkaritleri ile zenginleştirilmiş karboksimetil selüloz film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada kullanılan ekstrakt miktarının artması ile doğru orantılı olarak filmlerin opaklık değerlerinin de arttığını belirtmişlerdir.

Tablo 4.4. Opaklık değerleri.

Örnekler	Opaklık Değerleri
NK	4,653±0,067 ^a
PK	6,304±1,611 ^b
1KCMC	7,933±0,371 ^c
2KCMC	8,526±0,382 ^c
3KCMC	8,834±0,595 ^c
2-1-KCMC	4,452±0,333 ^a
2-2-KCMC	4,969±0,288 ^{ab}
2-3-KCMC	5,599±0,132 ^{ab}

*Aynı sütunda farklı harflerle ifade edilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.05$).

**Değerler ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.



Şekil 4.3. Opaklık değerleri

Yalnızca polivinil alkol kullanılan NK numunesi ve polivinil alkol yanında ticari karboksimetil selüloz kullanılan PK numuneleri karşılaştırıldığında karboksimetil selüloz ilavesinin filmlerin opaklık değerlerini artırmaya direkt olarak etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Lv vd. (2024) fotodinamik antibakteriyel özellikle jelatin karboksimetil selüloz film üretmek amacı ile yaptıkları çalışmada artan kurkumin ilavesinin filmlerin opaklık değerini arttırdığını ifade etmişlerdir. Değişen kurkumin ilavesine karşılık $1,12\pm0,17$ ile $5,04\pm0,77$ arasında değişen opaklık değerleri elde etmişlerdir.

Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz, ticari karboksimetil selüloz ve polivinil alkol hammaddelerinin birlikte kullanıldığı 2-1-KCMC, 2-2-KCMC, 2-3-KCMC deney gruplarının $3,795\pm0,293$ ve $4,727\pm0,228$ arasında değişen opaklık değerleri ticari karboksimetil kullanılmayan ve sadece kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan deney gruplarının altında kalarak en düşük opaklık değerlerine sahip olmuştur, bu sebeple ticari ve kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ürünlerinin birlikte kullanımı yalnızca kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan filmlere oranla filmlerin opaklık derecesini düşürücü etki yaratmıştır.

4.2.4. Filmlerin Nem Miktarı

Üretilen filmlerin nem değerleri Tablo 4.5'te yer almaktadır. NK ve PK deney grubu karşılaştırıldığında ticari selüloz ilavesinin filmlerin nem miktarı değerlerini düşürücü etki yarattığı gözlemlenmiştir. En yüksek nem miktarı değeri %25,565 ile yalnızca polivinil alkolün kullanıldığı NK örneğinde tespit edilmiştir. Bu miktarı %22,920 ile polivinil alkol ve ticari karboksimetil selülozun birlikte kullanıldığı PK örneği takip etmiştir. Sabit miktarda polivinil alkol, ticari kaynaklı karboksimetil selüloza oranla artan kahve kaynaklı karboksimetil selülozun birlikte kullanıldığı filmlerin nem miktarı değerlerinin polinivil alkol ve yalnızca kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan filmlere oranla düşük olduğu ayrıca kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı arttığında nem miktarının kısmi olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Yalnızca kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ve polivinil alkol

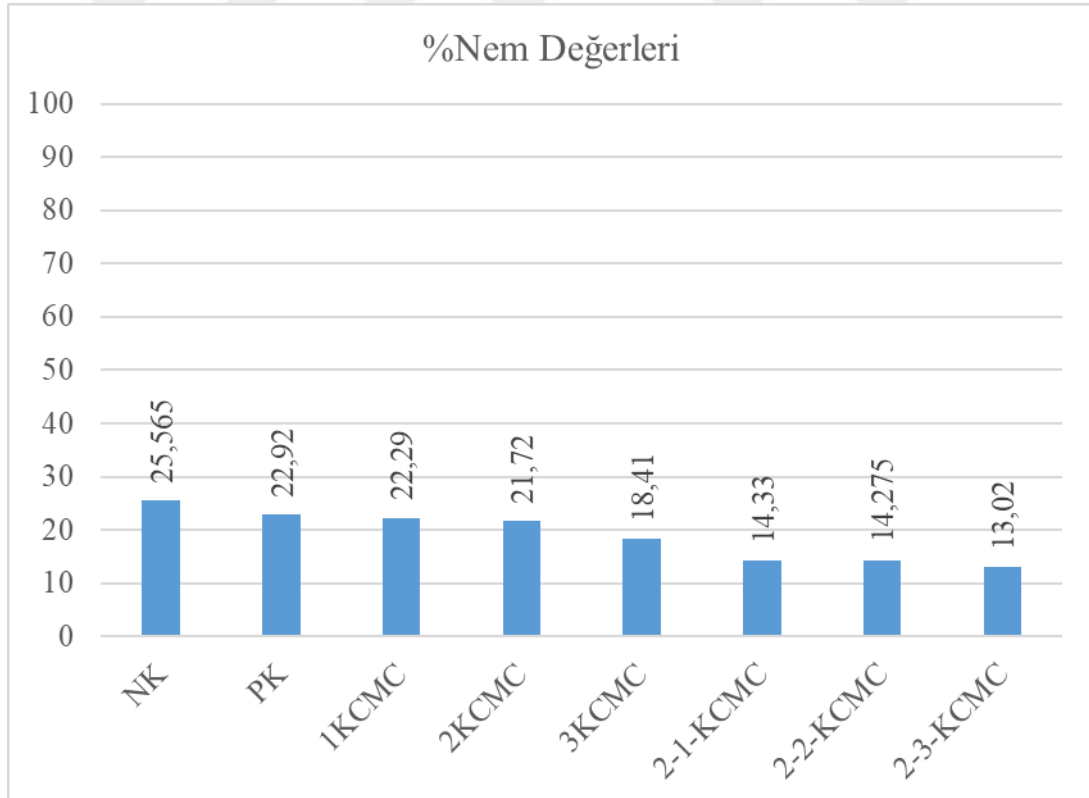
kullanılan filmlerde artan kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı filmlerin nem değerlerini düşürücü etki gösterdiği gözlemlenmiştir.

Tablo 4.5. Filmlerin nem değerleri.

Örnekler	%Nem Miktarı
NK	25,565±0,884 ^e
PK	22,920±0,735 ^d
1KCMC	22,290±0,198 ^d
2KCMC	21,720±0,297 ^d
3KCMC	18,410±0,170 ^c
2-1-KCMC	14,330±0,495 ^b
2-2-KCMC	14,275±0,276 ^b
2-3-KCMC	13,020±0,608 ^a

*Aynı sütunda farklı harflerle ifade edilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.05$).

**Değerler ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.



Şekil 4.4. Filmlerin nem değerleri

Polimerik filmler doku yenilenme sürecini hızlandıracak yeterli nem tutma özelliğine sahip olmalıdırlar (Kamoun vd., 2017). Yeterli nem tutma özelliğine sahip olmayan filmlerde nem kaybı paketlenme yapılan üründe bozulmanın hızlanması gibi olumsuz koşullar yaratmaktadır. (Hassan vd., 2018).

Vidal vd. (2020) ham kahve yağı, kek ve tortuları ile ticari karboksimetil selüloz ile biyoaktif film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada karboksimetil selüloz filmlere ilave edilen kahve atığından elde edilmiş ekstrakt miktarı arttıkça filmlerin nem miktarı değerlerinin de doğru orantılı olarak arttığını belirtmişlerdir. %40 (a/a) oranında kullanılan kahve yağında elde edilmiş tortu ile ürettikleri filmlerde %16,4±0,2 nem miktarı değerini elde etmişlerdir, oran %20 (a/a)'a düşürüldüğünde nem miktarı oranı %15,4±0,1'a düşmüştür.

4.2.5. Şişme Derecesi

Film örneklerinin şişme derecesi Tablo 4.6'da yer almaktadır. NK ve PK deney grupları Tablo 4.6'da yer alan veriler ile karşılaştırıldığında ticari karboksimetil selüloz kullanılan PK deney grubunun şişme derecesi %90,840 ile filmlerde karboksimetil selüloz kullanımının filmlerin şişme derecesini arttırdığını göstermektedir. En yüksek şişme derecesi %91,92 ile ticari ve kahve kaynaklı karboksimetil selülozun birlikte kullanıldığı 2-1-KCMC deney grubunda gözlemlenmiştir. Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ve ticari karboksimetil selülozun film içerisinde kullanımında şişme derecesine etki eden istatistiksel bir fark bulunmamaktadır.

Filmlerde yalnızca kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan 1KCMC, 2KCMC, 3KCMC deney gruplarında kullanılan karboksimetil selüloz miktarı arttıkça filmlerin %şişme dereceleri kısmi olarak artmaktadır. Bu durum doğal lif yapısına sahip olan kahvenin yapısındaki selülozik yapı ile açıklanabilir (Wolfrom ve Patin, 1964). Selüloz yapısında bulunan hidroksil grupları nedeniyle hidrofilik özellik taşımaktadır (Garcia ve Kim, 2021). Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ve ticari karboksimetil selülozun birlikte kullanıldığı 2-1-KCMC, 2-2-KCMC, 2-3-KCMC

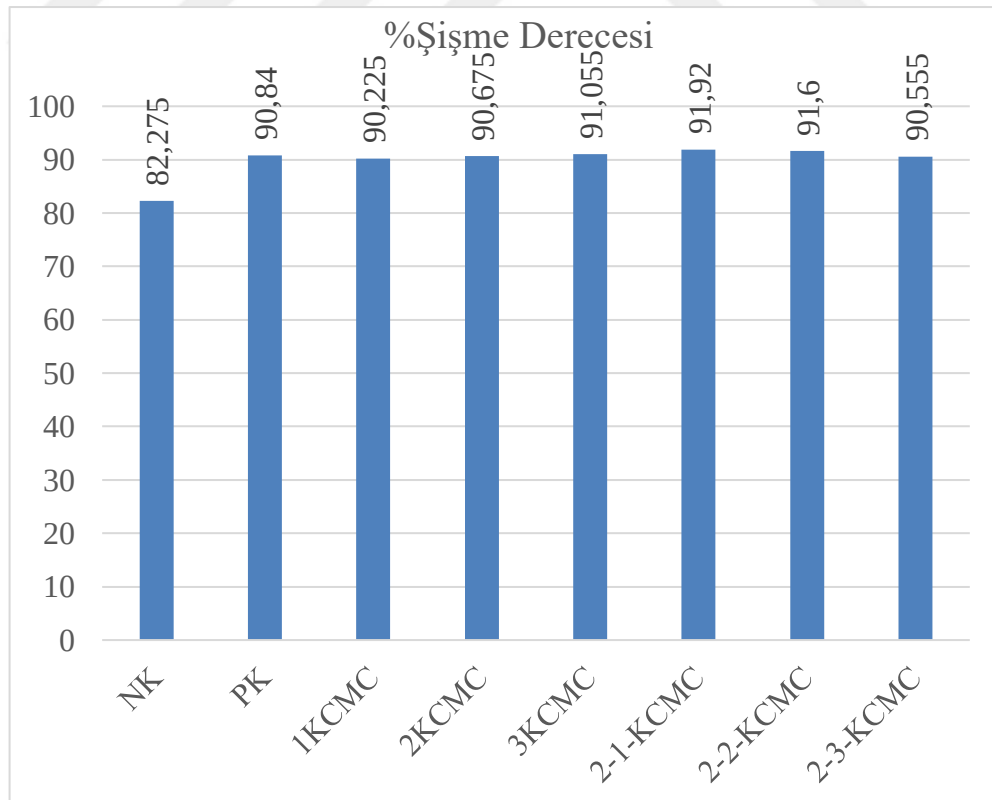
deney gruplarında sabit ticari karboksimetil selüloz miktarına karşılık kullanılan kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı arttıkça filmlerin %şişme derecelerinin kısmi olarak doğru orantılı azaldığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4.6. Şişme derecesi değerleri.

Örnekler	%Şişme Derecesi
NK	82,275±0,955 ^a
PK	90,840±0,141 ^b
1KCMC	90,225±0,078 ^b
2KCMC	90,675±1,450 ^b
3KCMC	91,055±0,799 ^b
2-1-KCMC	91,920±0,099 ^b
2-2-KCMC	91,600±0,042 ^b
2-3-KCMC	90,555±0,007 ^b

*Aynı sütunda farklı harflerle ifade edilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.05$).

**Değerler ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir



Şekil 4.5. Şişme derecesi değerleri

4.2.6. Suda Çözünürlük

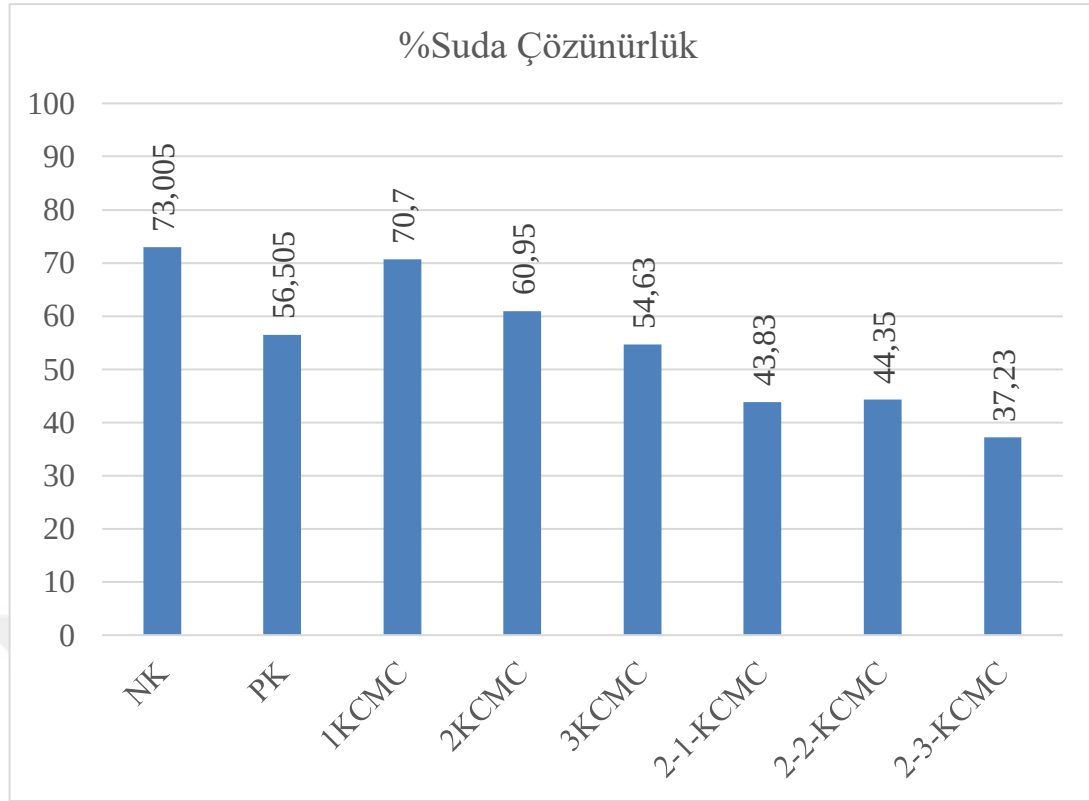
Film örneklerinin suda çözünürlük verileri Tablo 4.6’da yer almaktadır. NK ve PK deney grupları karşılaştırıldığında filmlerde karboksimetil selüloz kullanımı suda çözünürlük değerlerini düşürücü etki göstermektedir. Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımının olduğu 1KCMC, 2KCMC, 3KCMC deney grubu suda çözünürlük değerleri ticari selüloz kullanımı sağlanan 2-1-KCMC, 2-2-KCMC, 2-3-KCMC deney grubundan daha fazla olup kendi içerisinde kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımının artmasının suda çözünürlük değerini düşürücü etki gösterdiği gözlemlenmektedir. Ticari kaynaklı karboksimetil selüloz ve kahve kaynaklı karboksimetil selülozun birlikte kullanıldığı 2-1-KCMC, 2-2-KCMC, 2-3-KCMC deney grubu en düşük suda çözünürlük değerlerine sahip olan deney grubu olmuştur. Tablo 4.7’de yer alan verilere göre sabit ticari karboksimetil selüloz miktarına karşılık artan kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımı filmlerin suda çözünürlük değerlerini doğru orantılı şekilde düşürücü etki göstermiştir. Suda çözünürlük değeri filmlerin depolanması sırasında bozulmalarını engelleyen bir değer olduğundan yüksek olması önem teşkil etmektedir.

Tablo 4.7. Suda çözünürlük değerleri.

Örnekler	%Suda Çözünürlük
NK	73,005±0,743 ^c
PK	56,505±1,492 ^c
1KCMC	70,700±0,113 ^e
2KCMC	60,950±2,461 ^d
3KCMC	54,630±1,216 ^c
2-1-KCMC	43,830±0,608 ^b
2-2-KCMC	44,350±0,042 ^b
2-3-KCMC	37,230±1,980 ^a

*Aynı sütunda farklı harflerle ifade edilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.05$).

**Değerler ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.



Şekil 4.6. Filmlerin suda çözünürlük değerleri

Ballesteros vd. (2018) atık kahve telvesi polisakkaritleri ile zenginleştirilmiş karboksimetil selüloz film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada alkali işlem ile elde edilen ekstrakt miktarının artmasının filmlerin %suda çözünürlük değerlerini düşürücü etki gösterdiğini belirtmişlerdir. 0,05 (a/h) kullanılan ekstrakt miktarında %59.47±0.90 olan suda çözünürlük değeri 0,20 (a/h) ekstrakt kullanımında %53.10±0.18 değerine gerilemiştir. Yazan (2018) şeker pancarı küspesinden hemiselüloz temelli biyobozunur film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada plastikleştirici ajan kullanımının filmlerin suda çözünürlük değerlerini arttırdığı ve bu durumun doğada çözünmeye katkısının olduğu fakat ambalajlama sürecinde ise negatif etkisinin olduğunu belirtmişlerdir.

4.2.7. Su Buharı Geçirgenliği

Yapılan su buharı geçirgenliği analizi sonucunda Tablo 4.8’de yer alan verilere göre NK ve PK deney grupları karşılaştırıldığında karboksimetil selüloz varlığında su buharı geçirgenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ile oluşturulan film grubu 1KCMC, 2KCMC, 3KCMC değerleri incelendiğinde kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı arttıkça tanecikli yapı sebebi ile filmlerin su buharı geçirgenliğinin doğru orantılı olarak bir miktar arttığı gözlemlenmiştir fakat kendi içerisinde istatistiksel fark bulunmamaktadır. Yine aynı şekilde ticari selüloz kullanımı da NK ve PK örnekleri incelendiğinde 0,038 değerine karşılık 0,106 ile filmlerin su buharı geçirgenliği artırıcı etki gösterdiği gözlemlenmektedir. Bu artışlar da istatistiksel olarak fark gözlemlenmektedir.

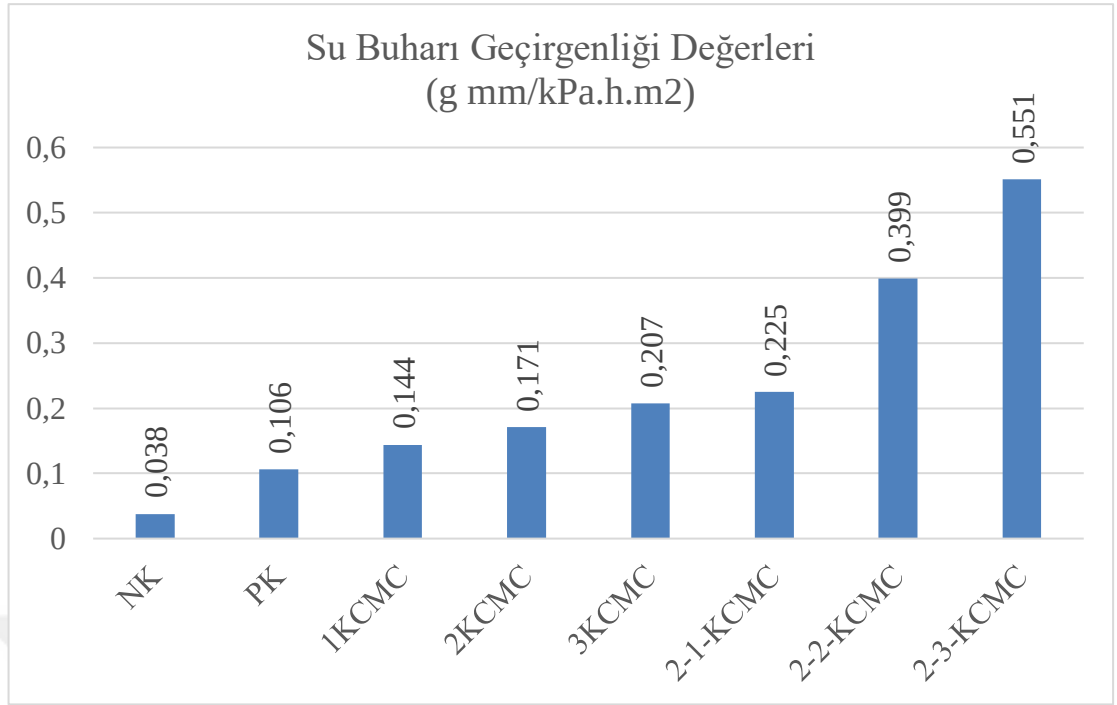
Tablo 4.8. Su buharı geçirgenliği verileri.

Örnekler	Su Buharı Geçirgenliği (g mm/kPa.h.m ²)
NK	0,038±0,001 ^a
PK	0,106±0,006 ^{ab}
1KCMC	0,144±0,029 ^{bc}
2KCMC	0,171±0,014 ^{bc}
3KCMC	0,207±0,222 ^{bc}
2-1-KCMC	0,225±0,079 ^c
2-2-KCMC	0,399±0,037 ^d
2-3-KCMC	0,551±0,165 ^e

*Aynı sütunda farklı harflerle ifade edilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.05$).

**Değerler ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.

Sabit ticari karboksimetil selüloza karşılık değişen miktarlarda kahve kaynaklı karboksimetil selülozun birlikte kullanıldığı 2-1-KCMC, 2-2-KCMC, 2-3-KCMC deney gruplarında kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımı arttıkça su buharı geçirgenliğinin arttığı gözlemlenmiştir ve istatistiksel olarak fark mevcuttur. En yüksek su buharı geçirgenliği 0,551 g mm/kPa.h.m² ile 2-3-KCMC deney grubunda gözlemlenir iken en düşük su buharı geçirgenliği 0,038 g mm/kPa.h.m² ile herhangi bir karboksimetil selüloz kullanımı mevcut olmayan ve yalnızca polivinil alkol ile hazırlanmış olan NK deney grubunda yer almaktadır.



Şekil 4.7. Su buharı geçirgenliği değerleri

Karboksimetil selüloz, yapısında bulunan serbest hidroksil ve karboksil gruplarının varlığı sayesinde göç eden su molekülleri ile güçlü bir şekilde etkileşime girerek bariyer özellik göstermekte ve filmlerin fonksiyonel özelliklerini etkilemektedir. Ayrıca karboksimetil selülozun yüzeyde yağ fazlalığı, damlacıklar, gözenekler, çatlaklar veya faz ayrılması gibi istenmeyen etkiler oluşmadan homojen ve sürekli filmler elde edilmesini sağladığı bulunmuştur (Vidal vd., 2020). Ballesteros vd. (2018) atık kahve telvesi polisakkaritleri ile zenginleştirilmiş karboksimetil selüloz film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada kullanılan ekstrakt miktarının artması ile doğru orantılı olarak filmlerin su buharı geçirgenliği değerlerinin de arttığını belirtmişlerdir. En düşük su buharı geçirgenliğini $2,99 \pm 0,32$ g mm/kPa.h.m² ile %0,05 (a/h) atık kahve telvesinin otohidrolizi ile elde edilen ekstraktın kullanıldığı filmde elde etmişlerdir.

Lv vd. (2024) fotodinamik antibakteriyel özellikle jelatin karboksimetil selüloz film üretmek amacı ile yaptıkları çalışmada en düşük su buharı geçirgenliği verisini $1,47 \pm 0,59$ g mm/kPa.h.m² ile jelatin karboksimetil selüloz ve %0,5 (a/h) kurkumin kullanılan film örneğinde elde etmişlerdir. Çalışmamızda kullanılan

filmlerde yer alan su buharı geçirgenliği verileri bu değerin oldukça altında yer almaktadır.

4.2.8. Çekme Dayanımı

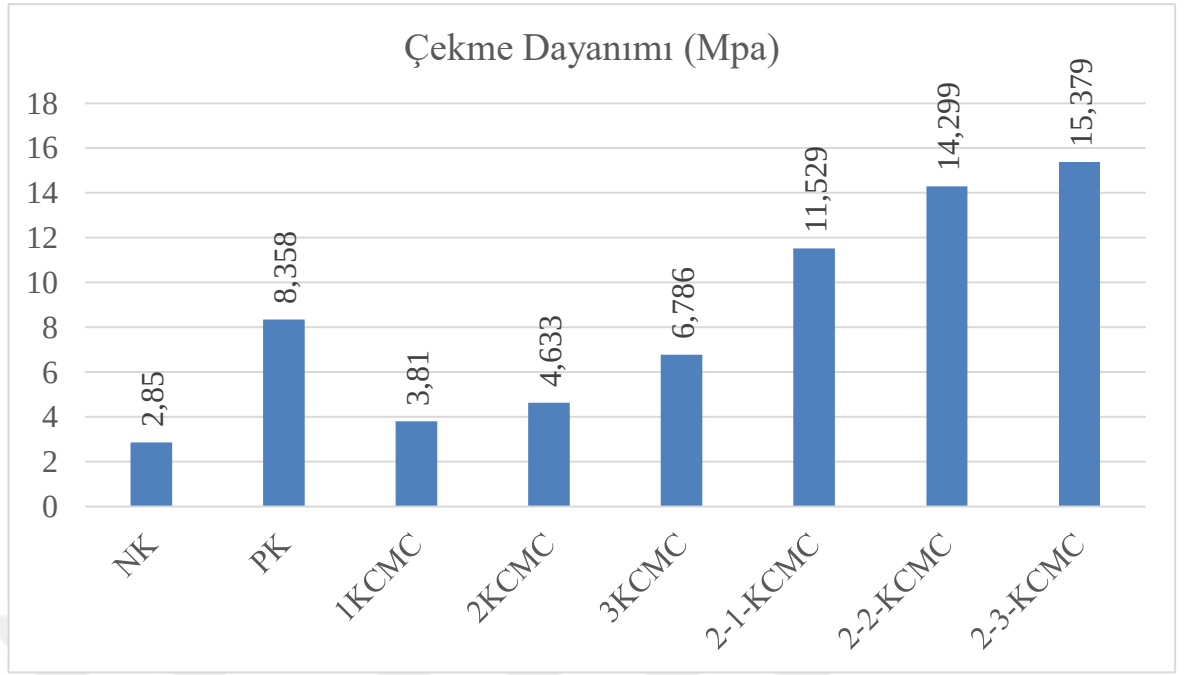
Tablo 4.9’da yer alan çekme dayanımı verilerine göre yalnızca polivinil alkol kullanılan NK deney grubuna oranla ticari karboksimetil selüloz ve polivinil alkol kullanılan PK deney grubu arasında dayanım olarak yaklaşık 3 kat fark olduğu gözlemlenmektedir. Sabit ticari karboksimetil selüloz miktarına karşılık değişken kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan 2-1-KCMC, 2-2-KCMC, 2-3-KCMC deney grubunda kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı arttıkça çekme dayanımının da arttığı görülmektedir. Yine aynı grup ve tüm deney grupları içerisinde en yüksek çekme dayanımı 15,379 MPa ile 2-3-KCMC deney grubunda gözlemlenmiştir. En düşük çekme dayanımı yalnızca polivinil alkol kullanılarak film üretimi yapılan NK deney grubunda gözlenmiştir. Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımı çekme dayanımını artırıcı özellik göstermiştir. Film içerisinde yalnız başına ya da ticari karboksimetil selüloz ile birlikte kullanıldığı iki farklı deney grubunda da istatistiksel olarak fark yaratmıştır.

Tablo 4.9. Çekme dayanımı verileri.

Örnekler	Çekme Dayanımı (Mpa)
NK	2,850±0,113 ^a
PK	8,358±0,059 ^d
1KCMC	3,810±0,523 ^{ab}
2KCMC	4,633±0,240 ^b
3KCMC	6,786±0,119 ^c
2-1-KCMC	11,529±0,578 ^e
2-2-KCMC	14,299±0,013 ^f
2-3-KCMC	15,379±1,056 ^f

*Aynı sütunda farklı harflerle ifade edilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.05$).

**Değerler ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.



Şekil 4.8. Çekme dayanımı verileri

Vidal vd. (2020) ham kahve yağı ve kahve atığı ilavesi ile karboksimetil selüloz film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada film matrisinde kullanılan artan kahve atığı ekstraktı ile filmlerin çekme dayanımlarının düştüğü sonucunu elde etmişlerdir. %20 (a/a) kahve atığı ekstraktı kullanılan filmlerde çekme dayanımı 10 ± 4 MPa iken ekstrakt oranı %40 (a/a) olan filmlerde çekme dayanımı 3 ± 2 MPa elde edilmiştir. Verma vd. (2022) magnezyum oksit ile güçlendirilmiş karboksimetil ve polivinil alkol kullanılan film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada CMC/PVA (50:50) kullanılan film örneklerinde 28,31 MPa çekme dayanımı elde etmişlerdir. Ayrıca artan karboksimetil selüloz ve polivinil alkol kullanımında filmlerin çekme dayanımlarının arttığını belirtmişler fakat yapıda artan magnezyum oksit miktarının ise filmlerin çekme dayanımlarını azalttığını belirtmişlerdir. Artan dolgu miktarı ile polivinil alkol kullanılmasına rağmen çekme direncindeki düşüş kahvenin yapısında bulunan yağın arayüzey oluşumundaki negatif etkilediği kanısına varılmıştır (Tellers vd., 2021).

4.2.9. Kopma Anında Uzama

Tüm film gruplarında plastikleştirici ajan olarak %1,2 (v/v) gliserol kullanılan filmlerde Tablo 4.10'da yer alan verilere göre kopma anında uzama testlerinde polivinil alkol kullanılarak hazırlanan NK deney grubu filmi %34.95 ile en yüksek değere sahip olan film olmuştur. Ticari ve/veya kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımının filmlerin uzama özelliklerini azaltmakta olduğu gözlemlenmiştir. Karboksimetil selüloz kullanımı olan film grupları içerisinde en yüksek kopma anında uzama değerine sahip film %29,60 ile kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan 1KCMC deney grubu olmuştur.

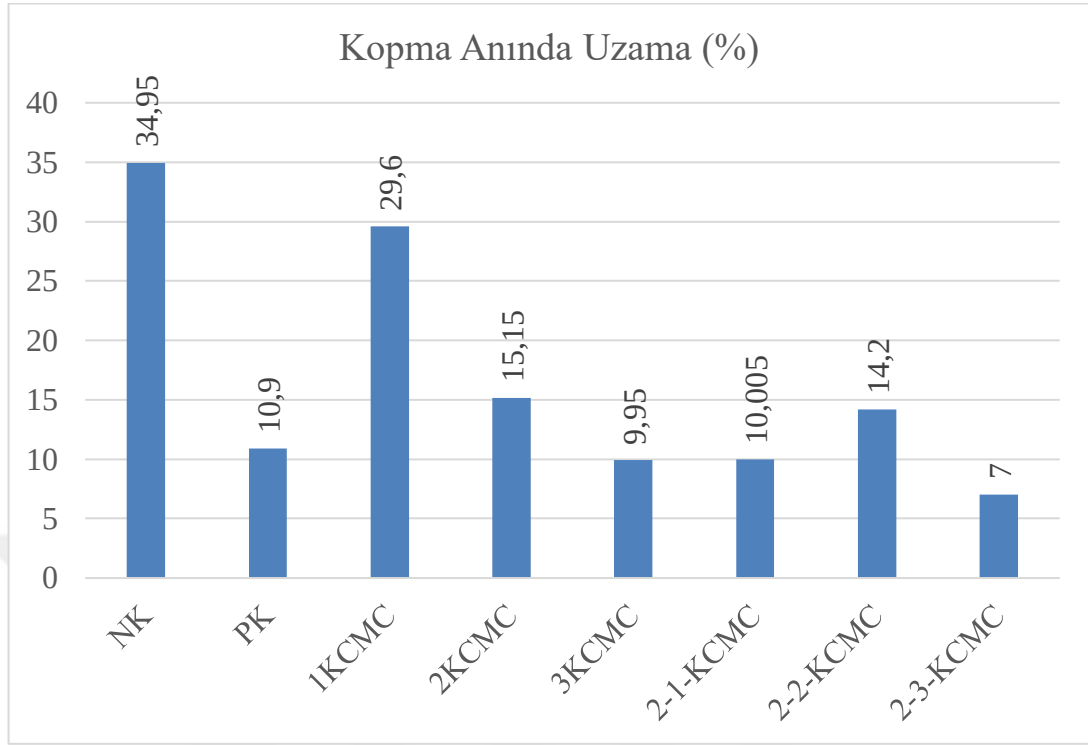
Tablo 4.10. Kopma anında uzama verileri.

Örnekler	Kopma Anında Uzama (%)
NK	34,950±2,616 ^c
PK	10,900±2,121 ^{ab}
1KCMC	29,600±6,080 ^c
2KCMC	15,150±0,495 ^b
3KCMC	9,950±0,707 ^{ab}
2-1-KCMC	10,005±0,035 ^{ab}
2-2-KCMC	14,200±0,283 ^b
2-3-KCMC	7,000±1,839 ^a

*Aynı sütunda farklı harflerle ifade edilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.05$).

**Değerler ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.

Kullanım oranı arttıkça hem ticari hem de kahve kaynaklı selüloz film gruplarında kopma anında uzama değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. En düşük kopma anında uzama verisi %7,00 ile sabit ticari selüloz miktarına karşılık %3 (a/h) kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan 2-3-KCMC deney grubunda gözlemlenmiştir. Gliserol miktarı artırıldığında daha esnek ve yumuşak yüzeyler elde edilebilmektedir (Özen ve İşmal, 2022).



Şekil 4.9. Kopma anında uzama verileri

4.2.10. Temas Açısı Analizi

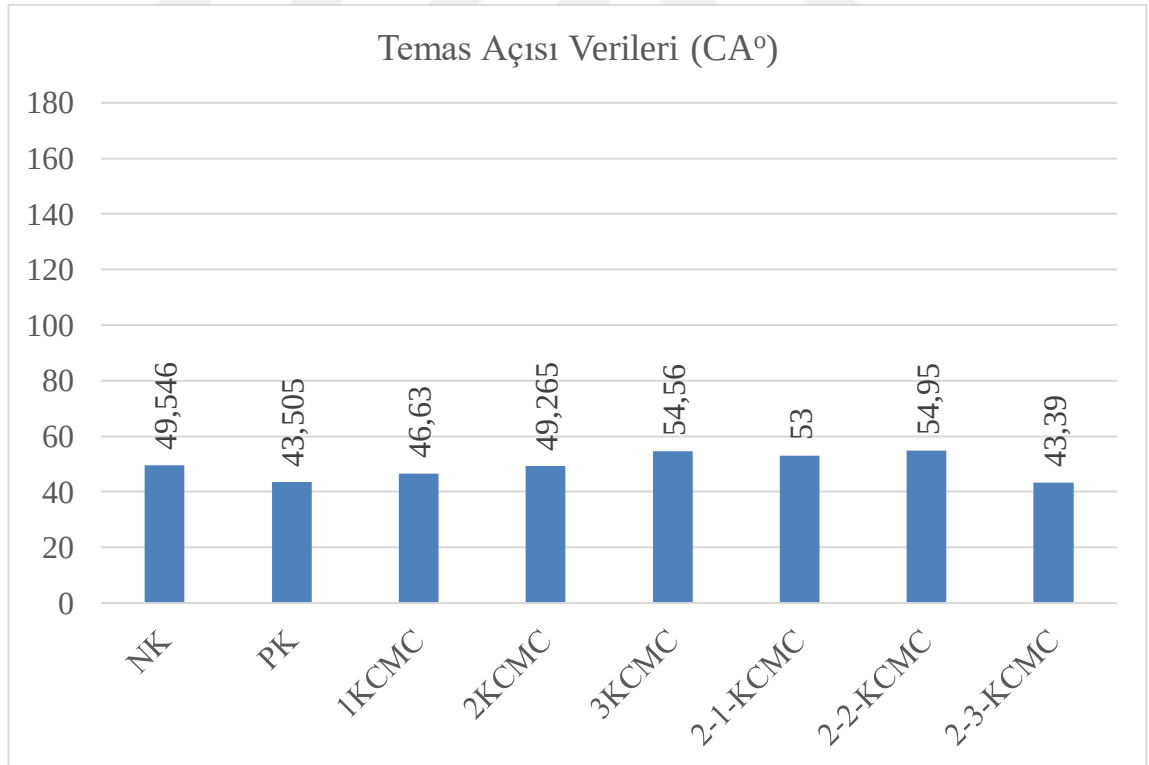
Yapılan temas açısı tayininde elde edilen veriler (CA°) 8 farklı deney grubu için Tablo 4.11’de yer almaktadır. Sıvının CA değerinin 0 ile 180 değerleri arasında olması gerekmektedir. CA değerinin sıfır olması, örnek yüzeyinin ilgili sıvı tarafından tamamen ıslatıldığını göstermekte ve ilgili yüzey ile kullanılan sıvının uyumlu olduğunu göstermektedir. CA değerinin yüksek olması katı ve sıvının yüzey serbest enerjilerinin birbirine yakın olmadığını ifade etmektedir. Serbest enerjiler birbirine yakın oldukça CA değeri düşük olacaktır (Duran, 2009). Sonuçlara göre yalnızca polivinil alkol kullanılarak üretilen NK örnek grubu ile ticari karboksimetil ve polivinil alkolün birlikte kullanıldığı PK örnek grubu temas açısı verileri karşılaştırıldığında ticari selüloz kullanımı filmlerin hidrofilik özelliklerini arttırdığı görülmektedir.

Tablo 4.11. Temas açısı ölçüm verileri.

Örnekler	Temas Açısı (CA°)
NK	49,546±0,402 ^{bc}
PK	43,505±0,785 ^a
1KCMC	46,630±0,198 ^{ab}
2KCMC	49,265±5,622 ^{bc}
3KCMC	54,560±0,467 ^d
2-1-KCMC	53,000±0,382 ^{cd}
2-2-KCMC	54,950±0,665 ^d
2-3-KCMC	43,390±0,453 ^a

*Aynı sütunda farklı harflerle ifade edilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.05$).

**Değerler ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.



Şekil 4.10. Temas açısı ölçüm verileri

Ballesteros vd. (2018) atık kahve telvesi polisakkaritleri ile zenginleştirilmiş karboksimetil selüloz film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada kullanılan ekstrakt miktarı arttığında filmlerin temas açısı değerlerinin de arttığını belirtmişlerdir. En yüksek temas açısı değerini $111,48 \pm 3,38$ ile alkali uygulaması ile kahve atığından elde ettikleri ekstrakt ile üretmiş oldukları karboksimetil selüloz filmde elde etmişlerdir. Verma vd. (2022) magnezyum oksit nanopartikülleri ile zenginleştirilmiş karboksimetil selüloz ve polivinil alkol kaynaklı film üretmek amacı ile yapmış oldukları çalışmada film yapısında artan karboksimetil selüloz miktarı ile filmlerin temas açılarının arttığını ve buna bağlı olarak hidrofilik özelliğin arttığını belirtmişlerdir. Çapraz bağlama yaparak elde ettikleri CMC/PVA film örneklerinde en düşük temas açısı değeri olarak $64,36^\circ$ değerini elde etmişlerdir.

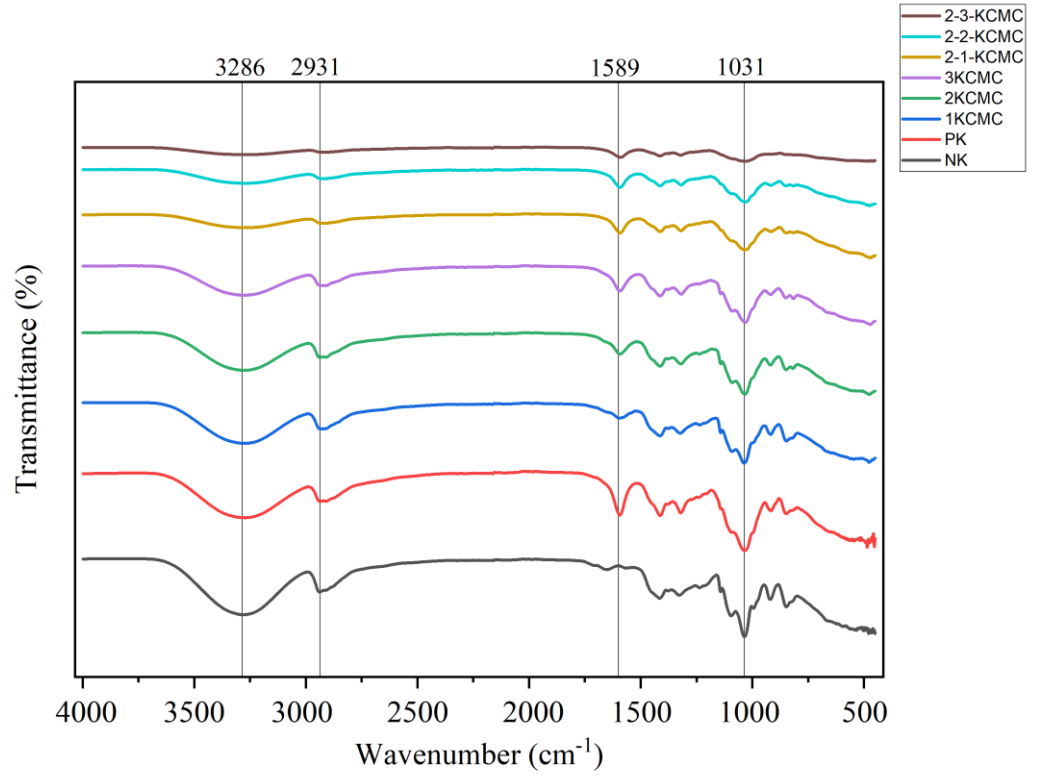
Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ve polivinil alkolün birlikte kullanıldığı 1KCMC, 2 KCMC, 3KCMC deney grubunda kullanılan kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı arttıkça filmlerin hidrofilik özelliklerinin azaldığı görülmektedir. En yüksek temas açısı değerleri yalnızca polivinil alkol ve kahve kaynaklı karboksimetil selülozun kullanıldığı 3KCMC ve sabit ticari karboksimetil selüloza karşılık değişen oranlarda kahve kaynaklı karboksimetil selülozun kullanıldığı 2-2-KCMC deney grubunda gerçekleşmiştir. Ticari karboksimetil selülozun tek başına kullanımı temas açısını azaltırken, kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ile birlikte kullanımı filmlerin temas açısını artırıcı etki göstermektedir. Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz temas açısının artmasına direkt olarak etki etmektedir.

4.2.11. FTIR Analizi

Biyoplastik filmlerin yapısal özelliklerini, etkileşimlerini ve faz davranışlarını tanımlamak için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 4.11’de biyoplastik filmlerin FTIR analiz sonuçları verilmiş olup, hazırlanan biyoplastik filmlerin arasında yeni bir bağ oluşumu test edilmiştir. Elde edilen farklı fonksiyonel grupların pik tepe noktalarına bakıldığında genel olarak biyoplastik filmlerin kimyasal yapı ve özelliklerinin benzer olduğu görülmektedir. Biyoplastiklerin üretiminde katkı hammaddesi olarak kullanılan karboksimetil selülozun pikleri de grafik üzerinde görülmektedir. Selüloza

ait olan -OH gruplarındaki hidrojen bağları 3286 cm^{-1} ve bu bantlardaki uzama bantları ise 3500 ve 4000 cm^{-1} ve C-H uzama bantları ise 2931 cm^{-1} dalga sayısı arasında görülmektedir. FTIR spektrumları arasında gözlemlenen önemli bir fark bulunmamaktadır.

Polilaktik asit ve Polihidroksibutirat biyopolimerlerinin özelliklerine selüloz nanofibril ve titanyum dioksit ilavesinin etkisini araştırmak amacı ile Gümüş (2016) yapmış oldukları çalışmada FTIR grafiği üzerinde selüloz ilavesinin piklerini görüntülemişler, FTIR spektrumları arasında önemli bir fark belirleyememişlerdir.



Şekil 4.11. Biyoplastik filmlere ait FTIR grafiği.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gıda endüstrisinde artan tüketim ve buna bağlı olarak doğru orantıda artan zengin bileşene sahip kahve atığı endüstri için önem arz etmekte ve bu alanda atık kahvenin değerlendirme çalışmaları da günden güne artmaktadır. Sürdürülebilirliği, karbon ayak izini düşürmeyi ve çevreye duyarlı film üretimini sağlamak amacı ile yapılan bu çalışmada kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımının filmlere olan etkileri incelenmiştir.

Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımı filmlerin kalınlıklarını doğru orantılı olarak artırmaktadır. Ticari karboksimetil selülozda yine aynı şekilde filmlerde kalınlık arttırıcı etki göstermektedir. Bu sebeple sabit ticari karboksimetil selüloz kullanımına karşılık değişen oranlarda kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan filmler en yüksek kalınlık değerlerinin elde edildiği deney grubu olmuştur. Yoğunluk değerlerinde kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan filmlerde ticari kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan filmlere oranla film yoğunlukları daha yüksek olup iki deney grubunda da karboksimetil selüloz miktarı arttıkça yoğunluk değerleri doğru orantılı olarak azalmaktadır. Ticari ya da kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımının filmlerin yoğunluk değerlerine etkisi bağlamında istatistiksel bir fark bulunmamaktadır.

Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan filmlerde kullanılan karboksimetil selüloz miktarı arttıkça filmlerin L^* aydınlık değerleri düşmekte ve buna bağlı olarak film koyulukları artmaktadır. Ayrıca kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımı arttıkça filmlerin renginin kırmızı ve sarı renk değerlerine olan yakınlığı da artmaktadır.

Filmlerde kullanılan kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı arttıkça filmlerin opaklık dereceleri doğru orantılı olarak artmaktadır. Karboksimetil selüloz kullanımı filmlerin opaklığını doğru orantılı olarak arttıran bir etki göstermektedir. Ticari karboksimetil selüloz ve kahve kaynaklı karboksimetil selülozun birlikte kullanımı en düşük opaklık değerlerini vermiştir. Ticari ve kahve kaynaklı karboksimetil selüloz hammaddelerinin birlikte kullanımı diğer deney gruplarına

oranla filmlerin opaklık derecesini düşürücü etki yaratmıştır. Kendi içerisinde ise kullanılan kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı arttıkça yine filmlerin opaklık değerleri de doğru orantılı olarak artmıştır.

Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ve ticari karboksimetil selülozun birlikte kullanımı filmlerin nem değerlerini düşürücü etki göstermiştir. Kahve kaynaklı karboksimetil selülozun tek başına polivinil alkol ile kullanıldığı filmlerde kullanılan kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı arttıkça filmlerin nem değerlerinin doğru orantılı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple karboksimetil selüloz, filmlerin nem değerlerini doğru orantılı olarak azaltıcı etki göstermiştir.

Filmlerin şişme derecelerinde sadece kahve kaynaklı karboksimetil kullanılan 1KCMC, 2KCMC, 3KCMC deney grubunda kullanılan kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı arttıkça %şişme derecesi de kısmi olarak artarken kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ve ticari karboksimetil selülozun birlikte kullanıldığı 2-1-KCMC, 2-2-KCMC, 2-3-KCMC deney grubunda sabit ticari karboksimetil selüloz miktarına karşılık artan kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarı filmlerin %şişme derecesini kısmi olarak düşürücü etki göstermektedir. Filmlerde ticari ya da kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımının filmlerin %şişme derecelerine etkisi anlamında istatistiksel bir fark gözlemlenmemiştir.

Karboksimetil selüloz kullanımının filmlerin %suda çözünürlük değerlerini direkt olarak düşürücü etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Karboksimetil selüloz kullanılmayan NK ve kullanım sağlanan PK deney gruplarında %73,05'e karşılık %56,51 suda çözünürlük değeri ile ciddi bir düşüş gözlemlenmiştir. Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan numuneler ve ticari/kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan numunelerde miktar arttıkça %suda çözünürlük değeri de artmaktadır. Değişen kahve kaynaklı karboksimetil selüloz miktarına karşılık sabit ticari karboksimetil selüloz miktarlarının birlikte kullanıldığı 2-1-KCMC, 2-2-KCMC, 2-3-KCMC deney grubu en düşük %suda çözünürlük değerlerinin gözlemlendiği grup olmuştur. %37,23 ile %3 (a/h) ticari karboksimetil selülozun kullanıldığı 2-3-KCMC deney grubu en düşük %suda çözünürlük değerini sağlamıştır.

Film örneklerinin su buharı geçirgenliklerini test etmek amacı ile yapılan analiz sonuçlarında karboksimetil selüloz kullanımı olmayan ve yalnızca polivinil alkol ile hazırlanmış olan NK deney grubu 0,038 (g mm/kPa.h.m²) ile en düşük su buharı geçirgenliği değerini vermiştir. Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanılan filmlerde miktar arttıkça filmlerin su buharı geçirgenliği artmakta fakat istatistiksel bir fark bulunmamaktadır. Film örneklerinde kullanılan karboksimetil selüloz miktarı hem kahve kaynaklı karboksimetil kullanılan deney grubunda hem de kahve kaynaklı ve ticari karboksimetil selülozun birlikte kullanıldığı deney gruplarında arttıkça filmlerin su buharı geçirgenliklerinin de doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir.

Çekme dayanımı testlerinde film içeriklerinde kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımının filmlerin çekme dayanımlarını arttırdığı görülmektedir. Karboksimetil selüloz içermeyen NK ve ticari karboksimetil selüloz içeren PK örnekleri arasında yaklaşık 3 kat çekme dayanımı artışı mevcuttur. Kahve kaynaklı karboksimetil selüloz ile ticari karboksimetil selülozun birlikte kullanıldığı 2-3-KCMC (%15,38 MPa) deney grubunda en yüksek çekme dayanımı verileri elde edilmiştir. Ticari ve kahve kaynaklı karboksimetil selülozun bir arada kullanımı yapıya ekstra bir dayanım kazandırmaktadır.

Kopma anında uzama testlerinde polivinil alkol kullanımının filmle esneklik kazandırarak uzama özelliklerini arttırdığı, ticari ve/veya kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımının ise filmlerin esneklik özellikleri azaltarak uzama değerlerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Ticari ve/veya kahve kaynaklı karboksimetil selüloz film gruplarında kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanım miktarı arttıkça kopma anında uzama değerlerinde doğru orantılı olarak azalma gözlemlenmiştir.

Temas açısı tayini sonuçlarına göre ticari kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımı filmlerin temas açılarını azaltarak hidrofilik özellik kazanmalarını sağlamaktadır. Kahve kaynaklı karboksimetil kullanım miktarının artırılması filmlerin hidrofilik özelliklerini azaltarak dayanıklılık kazandırmaktadır. Sonuç olarak kahve kaynaklı karboksimetil selüloz kullanımı filmlerin temas açısı değerlerini arttırarak hidrofilik özelliklerini direkt olarak azaltıcı etki gösterdiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak biyoplastik film üretimlerinde kahve kaynaklı karboksimetil selülozun kullanımı film kalınlıklarını arttırıcı etki göstermekte ve bu sebeple yapıyı sağlamlaştıran başarılı bir dolgu maddesi olarak yer almaktadır. Kahve temelli olması film renginin koyulaşmasını sağlayarak ışık geçirgenliğinin azaltılmasını sağlayan bir yapı oluşturmakta ve ayrıca film opaklığını arttırmaktadır. Filmlerin suda çözünürlük değerlerini düşürmede doğrudan etkisi bulunmaktadır. Filmlerin çekme dayanımlarını arttırarak yapıya sağlamlık kazandırmaktadır. Çalışmada elde edilen sonuçlar ileriki çalışmalar için zemin hazırlayacak özelliklere sahip olup atıkların değerlendirilmesi adına tüm dünya çapında trend olan kahvenin üretimi neticesinde meydana gelen zengin içeriğe sahip atıkların değerlendirilmesi hem çevre hem de endüstri adına önem arz etmektedir.



KAYNAKÇA

- Adilah, A. N., Jamilah, B., Noranizan, M. A., & Hanani, Z. N. (2018). Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. *Food packaging and shelf life*, 16, 1-7.
- Adwitiya, D., & Venkatahalapathy, N. (2015). Development of cellulose based packaging material from coffee pulp and improvement of its antioxidant capacity. *International Journal of Agricultural Science and Research*, 1(5), 363-374.
- Ali, S. S., Abdelkarim, E. A., Elsamahy, T., Al-Tohamy, R., Li, F., Kornaros, M., ... & Sun, J. (2023). Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the-art review. *Environmental science and ecotechnology*, 15, 100254.
- Alves, V. D., Ferreira, A. R., Costa, N., Freitas, F., Reis, M. A., & Coelho, I. M. (2011). Characterization of biodegradable films from the extracellular polysaccharide produced by *Pseudomonas oleovorans* grown on glycerol byproduct. *Carbohydrate polymers*, 83(4), 1582-1590.
- Argyropoulos, D. S. (2001). *Wood and Cellulosic Chemistry. Revised and Expanded* Edited by David N.-S. Hon (Clemson University) and Nubuo Shiraishi (Kyoto University). Marcel Dekker: New York and Basel. 2001. 914 pp. \$250.00. ISBN 0-8247-0024-4.
- Arikan, E. B., & Bilgen, H. D. (2019). Production of bioplastic from potato peel waste and investigation of its biodegradability. *International Advanced Researches and Engineering Journal*, 3(2), 93-97.
- Ballesteros, L. F., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2018). Production and physicochemical properties of carboxymethyl cellulose films enriched with spent coffee grounds polysaccharides. *International journal of biological macromolecules*, 106, 647-655.
- Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2014). Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and Bioprocess Technology*, 7, 3493-3503.
- Balqis, A. I., Khaizura, M. N., Russly, A. R., & Hanani, Z. N. (2017). Effects of plasticizers on the physicochemical properties of kappa-carrageenan films extracted from *Eucheuma cottonii*. *International journal of biological macromolecules*, 103, 721-732.
- Batista, M. J., Ávila, A. F., Franca, A. S., & Oliveira, L. S. (2020). Polysaccharide-rich fraction of spent coffee grounds as promising biomaterial for films fabrication. *Carbohydrate polymers*, 233, 115851.

- Bilek, S., Melikoğlu, A. Y., & Cesur, S. (2019). Tarımsal atıklardan selüloz nanokristallerinin eldesi, karakteristik özellikleri ve uygulama alanları. *Akademik Gıda*, 17(1), 140-148.
- Cacciotti, I., Mori, S., Cherubini, V., & Nanni, F. (2018). Eco-sustainable systems based on poly (lactic acid), diatomite and coffee grounds extract for food packaging. *International journal of biological macromolecules*, 112, 567-575.
- Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., & Vázquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, 68, 136-148.
- Chumee, J., & Khemmakama, P. (2014). Carboxymethyl cellulose from pineapple peel: Useful green bioplastic. *Advanced Materials Research*, 979, 366-369.
- Coelho, G. O., Batista, M. J., Ávila, A. F., Franca, A. S., & Oliveira, L. S. (2021). Development and characterization of biopolymeric films of galactomannans recovered from spent coffee grounds. *Journal of Food Engineering*, 289, 110083.
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Boix, A. C. (2018). Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. *Carbohydrate polymers*, 191, 205-215.
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Chiralt, A. (2019a). Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibres isolated from rice or coffee husk. *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 100383.
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Chiralt, A. (2019b). Using lignocellulosic fractions of coffee husk to improve properties of compatibilised starch-PLA blend films. *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 100423.
- Drago, E., Pettinato, M., Campardelli, R., Firpo, G., Lertora, E., & Perego, P. (2022). Zein and spent coffee grounds extract as a green combination for sustainable food active packaging production: An investigation on the effects of the production processes. *Applied Sciences*, 12(22), 11311.
- Duran, T. (2009). *2-Aminopridin'in camısı karbon elektrot yüzeyinde temas açısı ölçüm tekniğiyle özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Ulusal Tez Merkezi, 237380.
- Emadian, S. M., Onay, T. T., & Demirel, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste management*, 59, 526-536.
- Fortunati, E., Puglia, D., Monti, M., Santulli, C., Maniruzzaman, M., & Kenny, J. M. (2013). Cellulose nanocrystals extracted from okra fibers in PVA nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(5), 3220-3230.

- Freitas, V. V., Borges, L. L. R., Vidigal, M. C. T. R., dos Santos, M. H., & Stringheta, P. C. (2024). Coffee: A comprehensive overview of origin, market, and the quality process. *Trends in Food Science & Technology*, 104411.
- Frone, A. N., Panaitescu, D. M., Donescu, D., Spataru, C. I., Radovici, C., Trusca, R., & Somoghi, R. (2011). Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. *BioResources*, 6(1), 487-512.
- Garcia, C. V., & Kim, Y. T. (2021). Spent coffee grounds and coffee silverskin as potential materials for packaging: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(8), 2372-2384.
- Gennadios, A., Weller, C., & Testin, R. F. (1993). Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. *Journal of Food Science*, 58(1), 212-214.
- Getachew, A. T., Ahmad, R., Park, J. S., & Chun, B. S. (2021). Fish skin gelatin based packaging films functionalized by subcritical water extract from spent coffee ground. *Food Packaging and Shelf Life*, 29, 100735.
- Gümüş, H. (2016). Polilaktik asit ve polihidroksibutirat biyopolimer nanokompozit karışımlarının hazırlanması ve karakterizasyonu (Yüksek lisans tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Hassan, A., Niazi, M. B. K., Hussain, A., Farrukh, S., & Ahmad, T. (2018). Development of anti-bacterial PVA/starch based hydrogel membrane for wound dressing. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 235-243.
- Hu, D., Liu, X., Qin, Y., Yan, J., Li, J., & Yang, Q. (2022). A novel edible packaging film based on chitosan incorporated with persimmon peel extract for the postharvest preservation of banana. *Food Quality and Safety*, 6, fyac028.
- Kamoun, E. A., Kenawy, E. R. S., & Chen, X. (2017). A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. *Journal of advanced research*, 8(3), 217-233.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, 44(22), 3358-3393.
- Kumar, A., Negi, Y. S., Bhardwaj, N. K., & Choudhary, V. (2013). Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals/PVA based bionanocomposite. *Advanced Materials Letters*, 4(8), 626-631.
- Kurtuluş, D. (2024), *Evaluation of utilizing coffee waste in polymer composite manufacture*, Yüksek lisans tezi, Ulusal Tez Merkezi, 858169.

- Lakshmi, D. S., Trivedi, N., & Reddy, C. R. K. (2017). Synthesis and characterization of seaweed cellulose derived carboxymethyl cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1604-1610.
- Lv, Y., Li, P., Cen, L., Wen, F., Su, R., Cai, J., ... & Su, W. (2024). Gelatin/carboxymethylcellulose composite film combined with photodynamic antibacterial: New prospect for fruit preservation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 257, 128643.
- Mendes, F. R., Bastos, M. S., Mendes, L. G., Silva, A. R., Sousa, F. D., Monteiro-Moreira, A. C., ... & Moreira, R. A. (2017). Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. *Food Hydrocolloids*, 70, 181-190.
- Mohamad, N. A. N., & Jai, J. (2022). Response surface methodology for optimization of cellulose extraction from banana stem using NaOH-EDTA for pulp and papermaking. *Heliyon*, 8(3).
- Murthy, P. S., & Naidu, M. M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. *Resources, Conservation and recycling*, 66, 45-58.
- Mussatto, S. I., Machado, E. M., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and bioprocess technology*, 4, 661-672.
- Ng, H. M., Sin, L. T., Tee, T. T., Bee, S. T., Hui, D., Low, C. Y., & Rahmat, A. R. (2015). Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B: Engineering*, 75, 176-200.
- Oztuna Taner, O., Ekici, L., & Akyuz, L. (2023). CMC-based edible coating composite films from Brewer's spent grain waste: a novel approach for the fresh strawberry package. *Polymer Bulletin*, 80(8), 9033-9058.
- Özen, Ö., & İşmal, Ö. E. (2022). Bitkisel atıkların biyoplastiklere dönüşümü: Tasarım ve sanat çalışmaları için çevre dostu bir alternatif. *Yıldız Journal of Art and Design*, 9(1), 1-21.
- Pathak, S., Sneha, C. L. R., & Mathew, B. B. (2014). Bioplastics: its timeline based scenario & challenges. *J. Polym. Biopolym. Phys. Chem*, 2(4), 84-90.
- Ramezani Kakroodi, A., Cheng, S., Sain, M., & Asiri, A. (2014). Mechanical, thermal, and morphological properties of nanocomposites based on polyvinyl alcohol and cellulose nanofiber from Aloe vera rind. *Journal of Nanomaterials*, 2014(1), 903498.
- Rodríguez-Núñez, J. R., Madera-Santana, T. J., Sánchez-Machado, D. I., López-Cervantes, J., & Soto Valdez, H. (2014). Chitosan/hydrophilic plasticizer-based

- films: preparation, physicochemical and antimicrobial properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 22, 41-51.
- Saharan, R., & Kharb, J. (2022). Exploration of Bioplastics:(A Review). *Oriental Journal of Chemistry*, 38(4).
- Suaduang, N., Ross, S., Ross, G. M., Pratumshat, S., & Mahasaranon, S. (2019). Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly (lactic acid) bio-composite films. *Materials Today: Proceedings*, 17, 2104-2110.
- Sultan, N. F. K., & Johari, W. L. W. (2017). The development of banana peel/corn starch bioplastic film: A preliminary study. *Bioremediation Science and Technology Research*, 5(1), 12-17.
- Sung, S. H., Chang, Y., & Han, J. (2017). Development of polylactic acid nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals derived from coffee silverskin. *Carbohydrate polymers*, 169, 495-503.
- Thiagamani, S. M. K., Nagarajan, R., Jawaid, M., Anumakonda, V., & Siengchin, S. (2017). Utilization of chemically treated municipal solid waste (spent coffee bean powder) as reinforcement in cellulose matrix for packaging applications. *Waste management*, 69, 445-454.
- Totaro, G., Sisti, L., Fiorini, M., Lancellotti, I., Andreola, F. N., & Saccani, A. (2019). Formulation of green particulate composites from PLA and PBS matrix and wastes deriving from the coffee production. *Journal of Polymers and the Environment*, 27, 1488-1496.
- Tunç, M. (2023). *Kahve yan ürünlerinden yenilebilir film üretimi*. Yüksek lisans tezi, Ulusal Tez Merkezi, 825183.
- Van Roijen, E. C., & Miller, S. A. (2022). A review of bioplastics at end-of-life: Linking experimental biodegradation studies and life cycle impact assessments. *Resources, Conservation and Recycling*, 181, 106236.
- Verma, N., Pramanik, K., Singh, A. K., & Biswas, A. (2022). Design of magnesium oxide nanoparticle incorporated carboxy methyl cellulose/poly vinyl alcohol composite film with novel composition for skin tissue engineering. *Materials Technology*, 37(8), 706-716.
- Vidal, O. L., Tsukui, A., Garrett, R., Rocha-Leão, M. H. M., Carvalho, C. W. P., Freitas, S. P., ... & Ferreira, M. S. L. (2020). Production of bioactive films of carboxymethyl cellulose enriched with green coffee oil and its residues. *International journal of biological macromolecules*, 146, 730-738.
- Wahyuningsih, K., Iriani, E. S., & Fahma, F. (2016). Utilization of cellulose from pineapple leaf fibers as nanofiller in polyvinyl alcohol-based film. *Indonesian Journal of Chemistry*, 16(2), 181-189.

- Wolfrom, M. L., & Patin, D. L. (1964). Coffee constituents, isolation and characterization of cellulose in coffee bean. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 12(4), 376-377.
- Xu, Q., Chen, C., Rosswurm, K., Yao, T., & Janaswamy, S. (2016). A facile route to prepare cellulose-based films. *Carbohydrate Polymers*, 149, 274-281.
- Yang, H. J., Lee, J. H., Won, M., & Song, K. B. (2016). Antioxidant activities of distiller dried grains with solubles as protein films containing tea extracts and their application in the packaging of pork meat. *Food Chemistry*, 196, 174-179.
- Yazan, İ. Y. (2018). *Şeker pancarı küspesinden hemiselüloz özütlenmesi koşullarının optimizasyonu vehemiselüloz temelli biyobozunur film üretimi*. Yüksek lisans tezi, Ulusal Tez Merkezi, 506511.
- Zhang, W., Shu, C., Chen, Q., Cao, J., & Jiang, W. (2019). The multi-layer film system improved the release and retention properties of cinnamon essential oil and its application as coating in inhibition to penicillium expansion of apple fruit. *Food Chemistry*, 299, 125109.