



**BİYOKÜTLE ARTIKLARINDAN ELDE EDİLEN PEKTİN İLE AMBALAJ
MALZEMESİ ÜRETİMİ**

Birsen TEMUÇİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KASIM 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Birsen TEMUÇİN

05/11/2024

BİYOKÜTLE ARTIKLARINDAN ELDE EDİLEN PEKTİN İLE AMBALAJ MALZEMESİ ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Birsen TEMUÇİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2024

ÖZET

Bu tez çalışmasında biyokütle artıklarından derin ötektik çözücüler (DES) ile pektin elde edilerek bu pektinlerin karakterizasyon çalışmalarının yapılması ve elde edilen pektinlerin gıda ambalaj malzemesi üretiminde kullanılması amaçlanmıştır. Seçilen DES bileşenlerinin türü ve molar oranı, biyokütle/DES oranı, ön işlem süresi ve sıcaklık pektin ekstraksiyon verimliliğini etkilemektedir. Bu tez çalışmasında hammadde kaynağı olarak artık karpuz kabukları kullanılmıştır. Pektin kaynağı olarak tercih edilen karpuz kabuklarının literatürde ilk kez DES kullanılarak ekstrakte edilmesi çalışmaya özgün değer kazandırmaktadır. Karpuz kabuklarından sitrik asit ekstraksiyonu ile 90°C sıcaklıkta, 45 dk ekstraksiyon süresinde, 300 rpm karıştırma hızında, 1:30 katı:çözücü oranı ve 1:3 süzöntü:etanol oranında, en yüksek pektin verimi % 38,5 olarak bulunmuştur. Karpuz kabuğundan DES bileşenleri varlığında pektin ekstraksiyonunda farklı molar oranlarında EG-SA, EG-SA-SU, EG-LA, EG-AA, KK-SA, KK-EG DES bileşenleri kullanılmıştır. DES bileşenleri varlığında en yüksek pektin verimine (%32,6), EG-SA (2:1 mol oranında) DES sistemi ile ekstraksiyon sonucunda ulaşılmıştır. DES bileşenleri varlığında elde edilen yüksek metoksilli pektin (EG-SA/2:1 DES sisteminde, %32,6 verim, %56,4 esterleşme derecesi) ile farklı oranlarda montmorillonit (MMT) birleştirilerek, ambalaj filmi hazırlanmıştır. Karpuz kabuğundan ekstrakte edilen pektinleri içeren ambalaj filmlerin karakterizasyonu; suda şişme testi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi, x-ışını toz kırınımı (XRD) analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, c-LAB renk analizi, kalınlık ve çekme/kopma testi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen film kalınlıkları $0,14 \pm 0,001$ 'den $0,26 \pm 0,04$ mm'ye kadar değişmiştir. MMT içermeyen filmin kopma uzaması % 326,87 iken hacimce %2 MMT içeren filmin kopma uzaması %91,66'dır. Filmlerde en yüksek % şişme değeri 60. dakikada $\%184,11 \pm 4,7$ değerinde %2 MMT içeren ambalaj filmde gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 91203
Anahtar Kelimeler : Pektin, derin ötektik çözücüler, ekstraksiyon, ambalaj filmi, karpuz kabuğu
Sayfa Adedi : 71
Danışman : Doç. Dr. Müjgan OKUR

PRODUCTION OF PACKAGING MATERIAL WITH PECTIN FROM
BIOMASS RESIDUES

(M. Sc. Thesis)

Birsen TEMUÇİN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2024

ABSTRACT

In this thesis study, it is aimed to obtain pectin from biomass residues with deep eutectic solvents (DES) and to carry out characterization studies of these pectins and to use the obtained pectins in the production of food packaging materials. The type and molar ratio of the selected DES components, biomass/DES ratio, pretreatment time and temperature affect pectin extraction efficiency. In this thesis study, waste watermelon peels were used as a raw material source. The fact that watermelon peels, which are preferred as a pectin source, were extracted using DES for the first time in the literature adds original value to the study. The highest pectin yield was found to be 38,5% with citric acid extraction from watermelon peels at 90 °C temperature, 45 minute extraction time, 300 rpm stirring speed, 1:30 solid:solvent ratio and 1:3 filtrate:ethanol ratio. In the extraction of pectin from watermelon rind in the presence of DES components, EG-SA, EG-SA-SU, EG-LA, EG-AA, KK-SA, KK-EG DES components were used at different molar ratios. In the presence of DES components, the highest pectin yield (32,6%) was achieved as a result of extraction with EG-SA (2:1 molar ratio) DES system. Packaging film was prepared by combining high methoxyl pectin obtained in the presence of DES components (EG-SA/2:1 DES system, 32,6% yield, 56,4% degree of esterification) with montmorillonite (MMT) at different ratios. Characterization of packaging films containing pectins extracted from watermelon rind were carried out by applying water swelling test, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, x-ray powder diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscope (SEM) analysis, c-LAB color analysis, thickness and tensile/breakage test. The film thicknesses obtained in the study varied from $0,14 \pm 0,001$ to $0,26 \pm 0,04$ mm. While the elongation at break of the film without MMT was 326,87%, the elongation at break of the film containing 2% MMT by volume was 91,66%. The highest swelling value in the films was observed in the packaging film containing 2% MMT at $184,11 \pm 4,7\%$ at 60 minutes.

Science Code : 91203

Key Words : Pectin, deep eutectic solvents (DES), extraction, packaging, watermelon rind

Page Number : 71

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. MÜJGAN OKUR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde anlayışı ve sabrıyla tez çalışmamın planlanmasından sonuna kadar olan tüm süreçte emeğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Müjgan OKUR'a, yaşadığım depresyon felaketinden sonraki zor sürecimde tüm destekleri ile yanımda olarak yeniden akademik ve sosyal hayata tutunmam için elimden tutup kaldıran kıymetli hocam Doç. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU'ya, üzerimde büyük emeği olan beni bugüne getiren tüm fedakarlıkları için sevgili annem Ayşegül TEMUÇİN'e, bu hayattaki en büyük şansım olup varlığıyla bana güç vererek kalbimi ferahlatan biricik kardeşim Selvi TEMUÇİN'e, her daim manevi desteğini yanımda hissettiğim can dostum Şerife KAYA'ya, her zorlukta daima tüm samimiyeti ve neşesiyle yüzümü güldüren biricik arkadaşım Sinem SEMERCİ'ye, tez dönemim boyunca iş hayatımdaki en yoğun ve stresli günlerimi neşelendiren arkadaşım Ezgi BALABAN'a, hayat yolcuğuma çok değerli dokunuşlarıyla anlam katan Merve ONURSOY'a, kıymetli çalışmalarında görev almama fırsat tanıyan sayın Prof. Dr. Burcu ERTİT TAŞTAN'a ve çalışmaların yürütüldüğü laboratuvarıda tanıştığım tüm arkadaşlarıma, tezimde yer alan karakterizasyon çalışmalarına ait analizlerde yardımlarını aldığım değerli hocam Doç. Dr. Alpay ŞAHİN'e, Arş. Gör. Okay Serkan ANGI'ya, Mohamad Samer KANSOU'ya ve ODTÜ Merkez Laboratuvarı'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGE VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. AMBALAJ MALZEMELERİ	3
2.1. Gıda Ambalaj Malzemesi Çeşitleri	3
2.2. Ambalaj Malzemelerini Hazırlamada Kullanılan Malzemeler	6
2.3. Pektin	7
2.3.1. Pektin fizikokimyasal özellikleri	8
2.3.2. Pektin karakterizasyonu	11
2.3.3. Pektin kaynakları	12
2.3.4. Pektinin kullanım alanları	14
2.3.5. Karpuz kabuklarından pektin eldesi	16
2.3.6. Pektin ekstraksiyonu yöntemleri.....	17
2.4. DES Bileşikleri	19
2.4.1. Pektin ekstraksiyonunda DES kullanımı	22
2.5. Ambalaj Malzemelerine Uygulanan Testler	24
2.6. Montmorillonit (MMT)	26

Sayfa

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	29
3.1. Karpuz Kabuklarından Pektin Ekstraksiyonu	29
3.2. Meyvelerden Pektin Ekstraksiyonu	30
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	35
4.1. Karpuz Kabuklarından Ekstraksiyon ile Pektin Eldesi	36
4.1.1. Deneylerde kullanılan biyokütlenin temini ve ekstraksiyona hazırlanması	36
4.1.2. Karpuz kabuklarının sıcak asit yöntemi ile ekstraksiyonu	36
4.1.3. Karpuz kabuklarının DES bileşenleri ile ekstraksiyonu	37
4.2. Pektin Karakterizasyon Analizleri	39
4.2.1. Pektin verimi hesaplanması	39
4.2.2. Esterleşme derecesi, metoksil içeriği ve anhidroüronikasit tayini	40
4.2.3. Jel gücü tayini	40
4.2.4. Pektinlerin DES bileşenleri varlığında oda sıcaklığında ve ekstraksiyon sıcaklığında çözünürlüklerinin analizi	41
4.2.5. Elde edilen pektinler ile ambalaj film hazırlanması	41
4.3. Ambalaj Filme Uygulanan Testler	43
5. BULGULAR	47
5.1. Karpuz Kabuklarının Sitrik Asit ile Ekstraksiyonu	47
5.2. Pektinin Çalışılan DES Sistemlerinde Çözünürlükleri	48
5.3. DES ile Pektin Ekstraksiyonu Tayini Sonuçları	49
5.4. Asidik Ekstraksiyon ile Üretilen Pektinlerde Jelleşme Sonuçları	51
5.5. Ambalaj Filminin Suda Şişme Sonucu	52
5.6. Pektin Ambalaj Filmlerinin FTIR Analizi	52
5.7. Pektin Ambalaj Filmlerinin XRD Analizi	54

	Sayfa
5.8. Pektin Ambalaj Filminin SEM Analizi	55
5.9. Pektin Ambalaj Filminin Renk Analizi	57
5.10. Pektin Ambalaj Filminin Kalınlık ve Çekme Kopma Analizi	57
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	71



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Meyvelerin içeriğinde bulunan pektin yüzde değerleri	13
Çizelge 2.2. Literatürde karpuz kabuğundan ekstraksiyon ile elde edilen pektin değerleri	16
Çizelge 2.3. Meyvelerden DES bileşenleri kullanımı ile pektin ekstraksiyonu çalışmaları	23
Çizelge 3.1. Karpuz kabuklarından pektin ekstraksiyonu literatür araştırması	33
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan DES bileşenleri ve mol oranları	38
Çizelge 4.2. Ambalaj film formülasyonları	42
Çizelge 5.1. Sitrik asit ekstraksiyonuna süre ve karıştırma hızı etkisi	47
Çizelge 5.2. Pektinin çalışmada kullanılan DES bileşenleri varlığında çözünürlükleri	48
Çizelge 5.3. Elde edilen pektinlerin %ED, %Mİ ve %AUA sonuçları	50
Çizelge 5.4. Pektinden elde edilen ambalaj filmlere ait renk analizleri	57
Çizelge 5.5. Filmlerin çekme dayanımı, kopma uzaması, maksimum kuvvet değerleri	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Pektin yapısının şematik gösterimi	8
Şekil 2.2. Pektin jelleşmesi	9
Şekil 2.3. Bitki hücre duvarının yapısı	13
Şekil 2.4. Ticari pektinin gıda, ambalaj ve ilaç endüstrilerindeki başlıca uygulamaları	15
Şekil 2.5. Ötektik karışımların genel faz diagramları	20
Şekil 2.6. DES sentezindeki halojen tuzları ve hidrojen bağ donörleri	21
Şekil 4.1. DES ile pektin ekstraksiyonu aşamaları	39
Şekil 5.1. Ambalaj filminin suda şişme sonucu	52
Şekil 5.2. Pektine ve filmlere ait FTIR Analizleri	53
Şekil 5.3. Pektinden elde edilen ambalaj filmlere ait XRD spektrumları	54

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Öğütücü ve elek	35
Resim 4.2. Karpuz kabukları (a) yaş, (b) kuru, (c) toz	36
Resim 4.3. Ekstraksiyon sonrasında etüvde kurutulup toz haline getirilen pektin	37
Resim 4.4. Pektinden elde edilen ambalaj filmi	42
Resim 4.5. Pektinden elde edilen farklı oranlarda MMT içeren ambalaj filmler	43
Resim 4.6. Ambalaj filmin suda şişme testi	44
Resim 4.7. a) Filmlerin çekme testi analiz görüntüsü, b) standarda uygun kesilen film numuneleri	46
Resim 5.1. Pektinin jel gücü tayini	51
Resim 5.2. Pektin ve pektin içeren ambalaj filmlerinin SEM görüntüleri	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

a*	Renk kırmızılık - yeşillik değeri
b*	Renk sarılık-mavilik değeri
°C	Santigrat derece
dk	Dakika
g	Gram
L*	Renk aydınlık - karanlık değeri
l	Litre
ml	Mililitre
M	Molar konsantrasyon
T	Sıcaklık
rpm	Tur sayısı / dakika
%	Yüzde
w/v	Ağırlık/hacim
w/w	Ağırlık/ağırlık
v/v	Hacim/hacim

Kısaltmalar

Açıklamalar

AUA	Anhidoüronik asit
ASTM	American society for testing and materials
ED	Esterleşme derecesi
EG-AA	Etilen glikol-asetik asit
EG-LA	Etilen glikol-laktik asit
EG-SA	Etilen glikol-sitrik asit
EG-SA-Su	Etilen glikol-sitrik asit-su

Kısaltmalar**Açıklamalar****FTIR**

Fourier transform infrared spektroskopisi

GA

Galakturonik asit

HG

Homogalacturonan

HMP

Yüksek metoksilli pektin

KK-EG

Kolin klorür-etilen glikol

KK-SA

Kolin klorür-sitrik asit

LMP

Düşük metoksilli pektin

Mİ

Metoksil içeriği

MMT

Montmorillonit

RGI

Rhamnogalacturonan-I

RGII

Rhamnogalacturonan-II

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

TP

Ticari pektin

UAE

Ultrason destekli ekstraksiyon

XRD

X-ışını difraktometresi

1. GİRİŞ

Günümüzde artan küresel nüfusla beraber tarım ürünlerine olan talep de önemli ölçüde artmaktadır. Buna bağlı olarak tarım alanında atık oluşumu da fazlalık göstermektedir (Zia Khan ve diğerleri, 2021). Tarımsal atık, tarım faaliyetlerinden kaynaklanan mahsul artıkları, meyve bahçesi atıkları, meyve veya sebze atıkları olarak tanımlanabilmektedir. Tarımla ilgili çeşitli faaliyetlerden kaynaklanan atıklar, ekonomik, sosyal ve çevresel zorluklara yol açtığından artan bir endişe kaynağıdır (Reshmy ve diğerleri, 2021). Bu durum günümüzde meyve ve sebze atıklarının güvenli biyomateryallere dönüştürülmesini amaçlayan biyoteknolojik stratejilere olan ilgiyi artırmıştır. Bu stratejiler, enerji talepleri için petrol türevi fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak için de kullanılabilmektedir (Wainaina Lukitawe ve diğerleri, 2019). Dolayısıyla meyve ve sebze atıklarının değerlendirildiği, katma değeri yüksek çeşitli ürünler elde edilme yöntemleri ilgi çeken bir araştırma konusu olmaktadır. Meyve kabuğu artıklarında bulunan pektinin; gıda, kozmetik, ambalaj, ilaç gibi çeşitli alanlarda kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Pektin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak ticari değeri yüksek bir biyopolimerdir. Bu değerli bileşen geleneksel olarak asidik ekstraksiyonla meyve kabuğu artıklarından özütlenmesine rağmen, DES bileşenleri varlığında ekstraksiyon yöntemi gibi sürdürülebilir ve çevreci ekstraksiyon yöntemleri de pektin eldesi için araştırma konusu olmuştur. Derin ötektik çözücüler suyla reaksiyona girmez ve genel olarak biyolojik olarak parçalanabilirler. DES bileşenleri iyonik sıvılara göre daha az toksisite gösterirler (Abbott ve diğerleri, 2004). DES, toksik olmayan ve çevreye zarar vermeyen doğal bileşenlerden sentezlenebilir ve bu da sentez kolaylığı yüksek bir alternatif çözücü ile sonuçlanır. DES'ler ekstraksiyon işlemlerinde sıklıkla tercih edilmektedirler. Çünkü bu çözücüler, yüksek çözünürlük kapasiteleri ve düşük toksisiteleri ile dikkat çekmektedir. Geleneksel çözücülere göre daha düşük uçucu özelliklere sahip olan DES'ler, sıcaklık ve basınç değişimlerine karşı daha stabil bir performans sergiler. Bu çözücüler, doğal bileşiklerin ve aktif maddelerin ekstraksiyonunda daha yüksek verimlilik sağlarken, çevre dostu olmaları nedeniyle sürdürülebilir uygulamalara da olanak tanımaktadır. Ayrıca, derin ötektik çözücüler, geniş bir polarite yelpazesi sunarak çeşitli bileşiklerin etkin bir şekilde çözünmesini sağlar. Bu özellikleri, DES'leri hem laboratuvar araştırmalarında hem de endüstriyel uygulamalarda cazip bir seçenek haline getirmektedir.

Karpuz kabukları karbonhidrat içeriği yönünden zengin bitkisel atıklardır. Karpuz kabuğu da içeriğinde vitaminler (A, B, C ve E), mineral tuzları (Mg, K, Ca ve Fe), karotenoidler, fenolik bileşikler ve pektin gibi değerli bileşenlere sahip tarımsal bir atıktır. Karpuz kabuğunda mineral tuzlar %13,09, yağ %2,44, protein %11,17, karbonhidratlar %56 oranında bulunur (Al-Sayed ve Ahmed, 2013). Karbonhidratlar, pektin ekstraksiyonu için hammadde olabilen karpuz kabuğunun ana bileşikleridir. Ancak karpuz kabukları artık olarak kabul edilmektedir ve ticari bir değeri de bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasında, karpuz kabuğu artıklarında bulunan ve biyolojik olarak parçalanabilir özellikteki pektinin, son zamanlarda tercih edilen bir yöntem olan derin ötektik çözücüler (DES) ile ekstrakte edilmesi planlanmıştır. Karpuz kabuklarından elde edilen pektin ile ambalaj filmi hazırlanmış ve bu filmlerin ambalaj malzemesi olarak kullanılabilirliği yapılan analizler ile değerlendirilmiştir. Yapılan tez çalışması ile atık karpuz kabukları kullanılarak, meyve ve sebze atıklarını katma değeri yüksek bir gıda ambalajına dönüştürmeye yönelik temiz teknolojiyi hedefleyen bir yaklaşım sağlanmaktadır.

2. AMBALAJ MALZEMELERİ

Gıdaların üretiminden, tüketiciye ulaştığı son haline kadarki zaman boyunca tazeliğini ve kalitesini koruma işlemi ambalajlama olarak adlandırılır. Ambalajlanacak ürünün özelliklerine göre bir ambalaj malzeme kullanılması önem taşımaktadır. Ambalajlama işleminin amacı, gıdayı fiziksel zarardan, nem ve oksijen kaybından ve kimyasal bozulmalardan korumaktır. Ambalajlamanın işlevlerini geliştirmek üzere yüksek teknoloji ve pratik ambalaj malzemelerinin kullanımına olan ihtiyaç günden güne artmaktadır. Gıda, kozmetik ve ilaç sektörlerindeki ambalaj malzemelerinde doğaya ve ekolojik dengeye zarar veren petrol türevli hammaddeler kullanılmaktadır. Bu sebeple, gıda kalitesinde herhangi bir olumsuzluk yaratmadan gıdaların raf ömürlerini uzatmaya yarayan çevre dostu ambalaj malzemelerine olan ilgi artmaktadır (Alasalvar ve diğerleri, 2023).

2.1. Gıda Ambalaj Malzemesi Çeşitleri

Üreticinin seçtiği ambalajın türü, ambalaj ile korunacak ürünlerdeki ihtiyaçlara bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Ambalaj malzemesi olarak ahşap, cam, plastik, metal ve kâğıt gibi malzemeler kullanılmaktadır. Çevrenin korunması amacıyla gıda ambalaj endüstrisindeki ambalaj atıklarını azaltmak gerekmektedir. Bu sebeple geleneksel ambalaj malzemelerine alternatif olarak yeni nesil biyobozunur filmler ve kaplamalar da geliştirilmektedir. Petrol bazlı plastikler, düşük maliyetleri, kolay işlenebilirlikleri, hafif olmaları, esnek ve dayanıklı olmaları, iyi bariyer özellikleri ve şeffaf olmaları nedeniyle gıda ambalajlarında yaygın olarak tercih edilmektedir (Shah ve diğerleri, 2008). Fakat plastik ambalajlarda gazların ve su buharının geçişini engellemek zorlaşmaktadır. Gıda ambalajları, ürünün fiziksel, kimyasal ve biyolojik etmenlere karşı korunmasını sağlar. Kimyasal koruma yöntemlerinde neme, oksijen gazı gibi çeşitli gazlara ve ışığa karşı gıda korunmaktadır. Cam ve metaller tam bir kimyasal bariyer etkisi göstermektedirler. Gıda ambalajlarında kullanılan plastik materyaller cam veya metale kıyasla daha geçirgendir. Biyolojik koruma yöntemlerinde ise gıda mikroorganizmalar ve böcekler gibi canlı organizmalardan korunur. Fiziksel koruma ise gıda ürünlerini olası mekanik zararlara karşı korumaktır.

Cam ambalajlar

Ürünlerin saklanması ve taşınmasında yaygın olarak kullanılan sağlam ve hijyenik bir seçenektir. Gıda ve içecek sektöründe, cam şişeler ve kavanozlar, içeriği dış etkenlerden koruyarak ürünlerin tazeliğini ve kalitesini muhafaza eder. Ayrıca, camın geri dönüştürülebilir olması çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir avantajdır. Ancak cam ambalajların dezavantajları da vardır; ağırlıkları nedeniyle taşıma maliyetlerini artırabilir ve kırılabilirlikleri taşıma sırasında dikkat gerektirir. Cam ambalajlar, estetik ve koruyucu özellikleri ile birçok sektörde tercih edilse de kullanım alanlarına bağlı olarak maliyet ve dayanıklılık açısından sorunlarla karşılaşabilmektedir. Cam ambalaj, ısıtılma işlemi görmüş veya basınçla paketlenmiş katı ve toz ürünlerden sıvı ürünlere kadar birçok gıdada yaygın olarak kullanılan bir ambalaj türüdür (Aday, 2014). Genellikle şeffaf olan cam, teknolojik ve dekoratif amaçlar için geniş bir kullanım alanına sahip olan amorf (kristalin olmayan) bir katı malzemedir. Metallerden farklı olarak cam, ışık enerjisini emen serbest ve hareketli elektronlara sahip değildir, bu nedenle şeffaf ve yarı saydamdır. Ancak ışığı seçici olarak geçiren renkli camlar da yapılabilir. Ambalaj endüstrisinde kullanılan cam, soda-kireç camıdır (Yarış ve Sezgin, 2017). Cam kaplar, silika (kum), sodyum karbonat (eritici madde), kalsiyum karbonat ve alümina (sertleştirici) maddelerinin karışımının yüksek sıcaklıklarda eritilmesi, kalıplara dökülmesi ve soğutulmasıyla üretilir (Marsh ve Bugusu 2007).

Metal ambalajlar

Dayanıklılık ve koruma sağlayarak ürünlerin güvenli bir şekilde saklanmasına ve taşınmasına olanak tanır. Özellikle gıda ve içecek sektöründe, konserveler, kutular ve metal şişeler gibi ürünler hem uzun raf ömrü sunar hem de dış etkenlerden etkilenmeyi azaltır. Metal ambalajların bir diğer avantajı, geri dönüşüm süreçlerinin kolay olması ve çevresel etkilerinin azaltılmasıdır. Ancak, metal ambalajların bazı dezavantajları da vardır; örneğin, paslanma ve aşınma gibi sorunlarla karşılaşma ihtimalleri bulunur. Ayrıca, içeriğin metal ile kimyasal reaksiyona girmesi durumunda tat veya koku değişiklikleri yaşanabilir. Bu nedenlerle, metal ambalajlar, sağlamlık ve güvenlik sunarken, kullanım alanlarına göre dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir. Metal ambalajların başlıca sağlık ve ürün güvenliği endişeleri arasında bisfenol A, kurşun, kadmiyum, cıva, alüminyum, demir, nikel göçü, kutuların şişmesi, teneke çözünmesi, kararma ve korozyon yer alır (Deshwal ve Panjagari, 2019). Metaller gıda ürünlerine karşı inert değildir. Bu nedenle metal-gıda etkileşimini ve

metal bileşenlerin göçünü önlemek için koruyucu cilalarla kaplanır. Metal ambalaj malzemeleri, daha kolay ayrışmaya yardımcı olan manyetik özellikleri nedeniyle daha düşük küresel ısınma potansiyeline ve daha yüksek geri dönüştürülebilirliğe sahiptir. Metal ambalaj endüstrisinin sağlık ve çevre üzerinde hem olumlu hem de olumsuz etkileri vardır. Metal bazlı ambalaj, ışığa, gaza ve neme karşı mükemmel bariyer, geri dönüştürülebilirlik, çeşitli şekillere kolayca dönüştürülebilme, yüksek ısıtma sıcaklıklarına dayanma yeteneği, sert yapı, uzun mesafelere nakliye ve benzersiz dekorasyon olanakları sağlar. Ancak, tüm bu faydalar nispeten daha yüksek bir maliyet oluşturmaktadır (Deshwal ve Panjagari, 2019). Olumsuz yönleri arasında metal üretim ünitelerinden kaynaklanan karbondioksit emisyonu, kaplardan gıdaya zararlı toksik kimyasalların sızması ve kaynakların tükenmesi yer alır. Metal gıda ambalajının her iki yönü arasında bir denge, daha iyi araştırma ve politikalarla sağlanmalıdır.

Plastik gıda ambalajları

Hafiflikleri ve esneklikleri sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir; gıda ürünlerinin saklanması, taşınması ve sunumunda sıklıkla tercih edilirler. Plastik ambalajlar, sızıntıları önleyerek gıdaların tazeliğini koruma işlevi görürken, çeşitli şekil ve boyutlarda üretilebilmesi, üreticilere büyük bir tasarım esnekliği sunar. Bununla birlikte, plastik ambalajların bazı dezavantajları da mevcuttur. Özellikle, plastiklerin çevresel etkileri ve geri dönüşüm süreçlerindeki zorluklar, çevre bilinci yüksek tüketiciler için bir endişe kaynağıdır. Ayrıca, bazı plastik türleri, gıdayla kimyasal reaksiyona girerek sağlık riskleri oluşturabilir. Gıda ile temas eden plastik ambalajlar, gıdayı korumak, kimyasal ve mikrobiyolojik bozulmayı önlemek için tasarlanmıştır. Bu nedenle gıdayı kirletmemeli ve gıdanın duyuşal özelliklerini olumsuz etkilememelidir (Marsh ve Bugusu, 2007). Plastik ambalajlarda göç önemli bir konudur. Gıda ile temas eden malzemeden belirli koşullar altında gıdaya madde transferi migrasyon olarak ifade edilmektedir (Özkaya, 2014). Bu durum, ambalajın içeriği ile temas halindeki maddelerin zamanla gıda ile etkileşime girmesi sonucu meydana gelir. Yüksek sıcaklıklar, uzun süreli saklama ve yağlı veya asidik gıdalar gibi etkenler, migrasyonu artırabilir. Bu süreç, ambalaj malzemesindeki plastik katkı maddeleri veya çözücülerin gıdaya geçişine neden olabilir. Migrasyon, insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratabilir ve gıdanın tadı ile kalitesini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu nedenle, gıda ambalajı üretiminde kullanılan plastiklerin, gıdaya geçiş yapabilecek maddeler açısından titizlikle değerlendirilmesi, sağlık ve gıda güvenliği için kritik bir öneme sahiptir. Gıda

endüstrisinde sıklıkla kullanılan plastik ambalajlar, diğer ambalaj malzemelerine kıyasla gaz, su buharı ve organik buharlar gibi düşük moleküllü bileşiklere karşı daha fazla geçirgenliğe sahiptir. Bu nedenle plastik malzeme seçerken geçirgenlik özelliklerinin bilinmesi gıda kalitesi ve raf ömrü açısından oldukça önemlidir (Lange ve Wyser, 2003).

2.2. Ambalaj Malzemelerini Hazırlamada Kullanılan Malzemeler

Geleneksel ambalajlamada kullanılan kimyasal malzemeler, ambalajın türüne ve amacına göre çeşitlilik gösterir. Plastik ambalajlarda sıklıkla kullanılan hammaddeler polietilen (PE), polietilen tereftalat (PET), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve polivinil klorür (PVC) olarak sıralanabilir (Yarış ve Sezgin, 2017). PET genellikle su, meşrubat ve yağ şişelerinin ambalajlanmasında kullanılır. Hafif ve kullanışlı olması nedeniyle kullanım alanı giderek artmaktadır. Atık pet şişeler sentetik elyaf ve dolgu malzemesi olarak değerlendirilir. PP'nin kullanım alanları arasında deterjan kutularının kapakları ve margarin kapları yer alır. Bu alanların yanı sıra dayanıklı ve geri dönüştürülebilir bir malzeme olması nedeniyle otomotiv endüstrisinde de yaygın olarak kullanılır. PS evsel tüketimde en az kullanılan plastik ambalaj türüdür. Sadece yoğurt ve margarin kaplarında kullanılır. PVC tıbbi ve kozmetik ürünlerinin ambalajlanmasında, su ve sıvı çamaşır deterjanlarının ambalajlanmasında kullanılır. Plastikler arasında polietilen (PE) esnek ambalajlarda, polipropilen (PP) yüksek sıcaklıklara dayanıklı uygulamalarda ve polistiren (PS) yiyecek kapları gibi ürünlerde sıkça tercih edilir. Kağıt ve karton, genellikle ağaç liflerinden üretilerek gıda ambalajları ve kutularda kullanılırken, alüminyum ve çelik metaller, içecek kutuları ve konserve ambalajlarında dayanıklılık sağlar. Cam ise gıda ve içecek ambalajlarında güvenli ve geri dönüştürülebilir bir seçenek olarak öne çıkar. Ayrıca, ambalajların dış yüzeylerinde koruma ve estetik görünüm sağlamak için boya ve kaplamalar, birleştirme işlemlerinde ise çeşitli kimyasal yapıştırıcılar kullanılır. Bu malzemeler, ambalajların dayanıklılığını ve işlevselliğini artırırken, çevresel etkileri ve sağlık güvenliği açısından dikkatle değerlendirilmelidir. Ambalaj malzemelerinde polilaktik asit (PLA), poliadipat butilen tereftalat (PBAT), polivinil alkol (PVA) veya polikaprolakton (PCL) gibi birçok sentetik biyolojik olarak parçalanabilir polimer de kullanılabilir. Sentetik biyolojik olarak parçalanabilir polimerler, çevre dostu bir alternatif sunarak geleneksel plastiklerin olumsuz etkilerini azaltmayı hedefleyen malzemelerdir (Gabric ve diğerleri, 2023). Bu polimerler, doğal biyopolimerlerin yapısını taklit ederek ya da belirli kimyasal yöntemlerle sentetik olarak üretilir. Genellikle, doğada mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen, karbon bazlı

yapılar içerirler. Bu özellikleri sayesinde, kullanım sonrası doğada daha kısa sürede yok olurlar, böylece atık yönetimi sorunlarını azaltır. Ayrıca, genellikle yüksek mekanik dayanım, esneklik ve ısıya dayanıklılık gibi özellikler sunarak çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilirler. Bununla birlikte, üretim süreçleri genellikle geleneksel plastiklere göre daha maliyetli olabilmektedir (Mahand ve diğerleri, 2023).

Bu polimerlere ek olarak ambalaj malzemeleri hazırlanmasında plastikleştirici olarak sıklıkla gliserol ($C_3H_8O_3$) kullanılmaktadır. Ancak gliserolün plastikleştirici etkisi gliserol içeriğine ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Ambalaj malzemelerinde bulunan gliserol içeriği arttıkça gliserolün anti plastikleştirici etkisi sayesinde Young modülü de artabilmektedir (Saber ve diğerleri, 2016). Bu sebeple ambalaj malzemesi içeriğindeki gliserol oranının doğru ayarlanması gerekmektedir.

Ambalaj malzemelerinde sıklıkla kullanılan diğer bir malzeme olan jelatin, normalde hayvanların kolajeninden elde edilen bir protein çeşididir. Jelatin yüksek sıcaklık altında bir bobin yapısına sahip olma eğilimindeyken daha düşük sıcaklıklarda sarmal bir yapı oluşturmaktadır. Ambalaj malzemelerinde jelatin kullanılması sayesinde su buharı geçirgenliği, suda çözünürlük, kalınlık, mekanik mukavemet ve berraklık artmaktadır (Fakhouri ve diğerleri, 2012). Pektin, biyoyumluluğunun yüksek olması, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve toksik olmaması nedeniyle aktif ambalaj filmleri hazırlamak için uygun bir heterosakkarittir (Kumar ve diğerleri, 2020). Pektinin antimikrobiyal bileşik taşıma özelliği olduğu için gıda ambalajlarında kullanılması durumunda, gıdanın raf ömrünü uzatmakta ve onları mikrobiyal kontaminasyondan da koruyabilmektedir (Brito ve diğerleri, 2019).

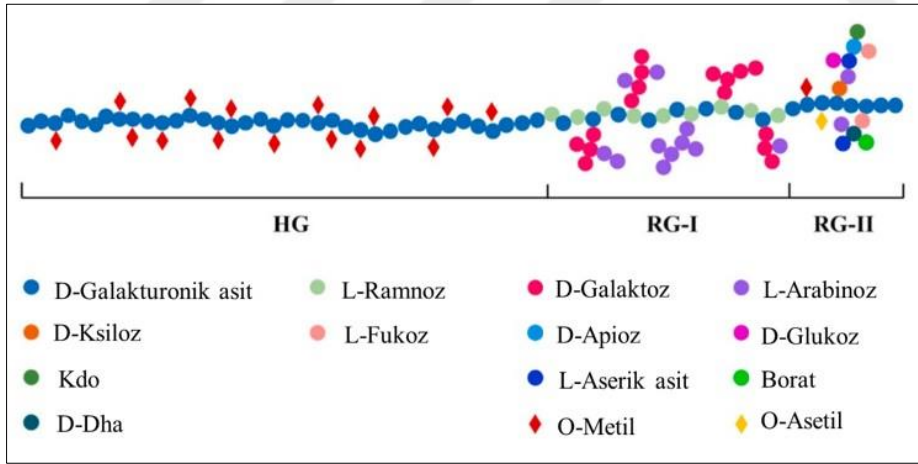
2.3. Pektin

Pektin, çoğu bitki türünün hücre duvarı kuru maddesinin yaklaşık üçte birini oluşturan polisakkaritlerin kompleks karışımlarıdır (Sajjaanatakul ve diğerleri, 1989). Pektinin bitkilerdeki işlevi, hücre duvarının yapısal bütünlüğüne ve hücreler arasındaki yapışmaya katkıda bulunmaktır. Pektin bitkilerin hücre duvarında bulunduğundan bitkileri olası yaralanmalara karşı korumakta ve sertliklerini sağlamaktadır (Voragen ve diğerleri 2009).

2.3.1. Pektin fizikokimyasal özellikleri

Pektin bitkilerin hücre aralarında, hücre zarlarında ve orta lamel bölgelerinde bulunan ve asidik heteropolisakkaritlerden oluşan kompleks bir yapıdır. Pektin içeriğinde metil ester bulunmaktadır. Metil ester uygun koşullar altında şeker ve asitle birleştirildiğinde suda eriyebilen jelimsi bir madde oluşturmaktadır. Bu jelimsi madde pektinin temel bileşeni olan D-Galakturonik asittir. D-galakturonik asit yüzdesinin daha yüksek olması, bu meyvelerde pektin molekülünün daha yüksek bir saflığa ve daha yüksek bir pektin fraksiyonuna işaret eder (Pandit ve diğerleri, 2015).

Yapısal olarak pektin, %65 homogalakturnan (HG), %20-35 rhamnogalakturnan I (RGI) ve %10 rhamnogalakturnan II (RG-II) alanlarından oluşan karmaşık, heterojen bir polisakkarittir (Huang ve diğerleri, 2021). Diğer birçok polisakkarit gibi pektin de polimoleküler ve polidisperstir, yani hem kimyasal yapı hem de moleküler ağırlık bakımından heterojendir (BeMiller, 1986). Pektin yapısının şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir.

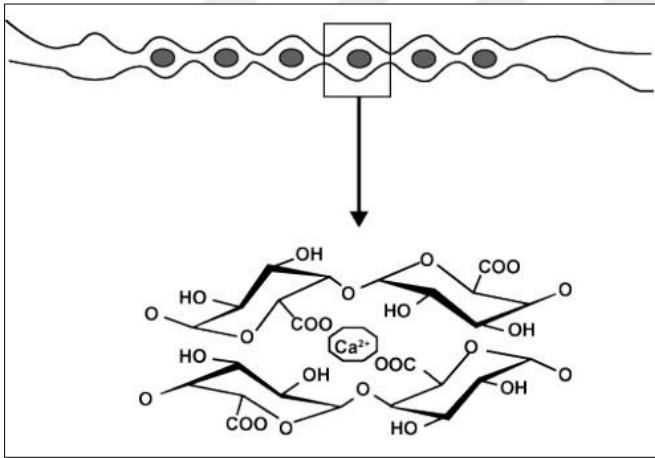


Şekil 2.1. Pektin yapısının şematik gösterimi (Cui ve diğerleri, 2021)

Herhangi bir pektin örneğinde molekül ağırlığı veya belirli alt birimlerin içerikleri gibi parametreler molekülden moleküle farklılık göstermektedir. Pektinin bileşimi ve yapısı, pektinin 200 yıldan fazla bir süre önce keşfedilmesine rağmen hala tam olarak anlaşılamamıştır (Krishnamurti ve Giri, 1948). Yapılan çalışmalar pektin alt birim bileşiminin bitkilerden izolasyon, depolama ve bitki materyalinin işlenmesi sırasında değişebilmesi nedeniyle, pektinin yapısını belirlemenin zor olduğunu göstermiştir.

Pektinin jelleşme özelliği

Pektin, doğal bir polisakkarit olup, özellikle meyve ve sebzelerde bulunan bir jel oluşturma maddesidir. Jelleşme özelliği, pektinin yüksek oranda galakturonik asit içermesi ve bu yapıların kalsiyum iyonları gibi metal iyonlarıyla etkileşime girmesi sayesinde gerçekleşir. Pektin, suyla birleştiğinde ve belirli sıcaklık koşullarında, su moleküllerini hapseden bir ağ yapısı oluşturur; bu da sıvıların jel haline dönüşmesini sağlar (Gilsenan ve diğerleri, 2000). Pektin, kalınlaştırıcı özelliği sayesinde sıvı gıda ürünlerinin dokusunu ve viskozitesini artırmak için yaygın olarak kullanılır. Su ile birleştiğinde, pektin molekülleri bir araya gelerek yoğun bir jel yapısı oluşturur, bu da kullanıldığı gıda ürünlerinin kıvamını artırır ve gıdanın tekstür özelliklerini geliştirerek tüketici için daha tatmin edici tadım deneyimi sağlar. Bu özellik, özellikle reçel, marmelat ve jelatine alternatif olacak gıda ürünlerinin üretiminde kullanılır. Ayrıca, pektinin jelleşme işlemi, gıdaların kıvamını artırarak doku ve lezzet açısından da önemli katkılarda bulunur. Pektin jelleşmesinde oluşan yapı Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Pektin jelleşmesi (Belkheri ve diğerleri, 2021)

Pektinin emülsifiye edici ve stabilize edici özelliği

Pektin, emülsifiye özelliği sayesinde su ve yağ gibi birbirine karışmayan iki sıvıyı stabilize etme yeteneğine sahip doğal bir polisakkarittir. Bu özellik, pektinin moleküler yapısının, yağ damlacıklarının etrafında bir ağ oluşturarak su ve yağın birleşimini sağlamasıyla mümkün olur. Pektin, su molekülleriyle etkileşime girerken, hidrofobik (su itici) kısımları sayesinde yağ molekülleriyle de bağlantı kurabilir. Bu durum, özellikle gıda endüstrisinde, soslar,

mayonez ve dondurma gibi ürünlerin kıvamını artırarak stabil bir emülsiyon oluşturmaya olanak tanır. Ayrıca, pektinin bu özelliği, ürünlerin dokusunu iyileştirirken, raf ömrünü de uzatmasına yardımcı olur. Pektin, stabilize edici özelliği sayesinde çeşitli gıda ürünlerinde kıvam artırıcı ve yapısal bütünlük sağlama işlevi görür (Almasi, Azizi ve Amjadi, 2020). Su ile birleştiğinde, pektin yüksek viskozite oluşturur ve bu da sıvıların homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Özellikle reçel, marmelat, jöle ve soslar gibi ürünlerde, pektin, içindeki suyun ve diğer bileşenlerin ayrılmasını önleyerek stabil bir yapı oluşturur. Ayrıca, dondurma ve yoğurt gibi süt ürünlerinde kullanılarak, dondurmanın kristal yapısını azaltır ve krema kıvamını artırır. Pektinin bu stabilizasyon özelliği, gıda endüstrisinin yanı sıra farmasötik ve kozmetik alanlarında da kullanılmasına olanak tanır; burada, formülasyonların stabilitesini artırmak ve ürünlerin raf ömrünü uzatmak amacıyla tercih edilir. Bu nedenle pektin hem gıda hem de sağlık sektörlerinde önemli bir bileşen olarak öne çıkar (Kavya ve diğerleri, 2023).

Pektinin yenilebilir film ve kaplama olarak kullanılma özelliği

Pektin, yenilebilir film ve kaplama olarak kullanma özelliği sayesinde gıda ürünlerinin korunmasında ve raf ömrünün uzatılmasında önemli bir doğal malzeme olarak öne çıkar. Pektin, su molekülleriyle etkileşime girerek film benzeri bir yapı oluşturur. Bu yapı, gıdaların yüzeyinde koruyucu bir bariyer işlevi görerek nem kaybını önler ve oksidasyon süreçlerini yavaşlatır. Bu özellik, özellikle taze meyve ve sebzelerin, et ve balık gibi hassas gıdaların, ayrıca peynir ve yoğurt gibi süt ürünlerinin korunmasında oldukça etkilidir. Yenilebilir pektin filmleri, geleneksel plastik ambalaj alternatiflerine çevre dostu bir seçenek sunarak, gıda güvenliği ve sürdürülebilirlik açısından önemli bir rol oynar. Bu filmler, tüketiciler için ek bir atık oluşturmaz ve doğada biyolojik olarak parçalanabilirler. Ayrıca, pektin bazlı kaplamalar, gıdaların lezzetini ve besin değerini korurken, gıdalara ek tat veya aroma katma potansiyeline de sahiptir. Pektin kaplamalarının diğer avantajları arasında, gıdaların bakteriyel kontaminasyon ve fiziksel hasar gibi dış etkenlerden korunması ve mikrobiyal aktivitenin azaltılması sayılabilir (Younis ve Zhao, 2019). Bu nedenle, pektin, gıda mühendisliği, ambalaj teknolojileri ve sürdürülebilir gıda uygulamaları alanında önemli bir bileşen olarak kullanılmaktadır.

2.3.2. Pektin karakterizasyonu

Pektinin fizikokimyasal yöntemler ile karakterizasyonu

Pektin karakterizasyonunda fizikokimyasal yöntemler, pektinin yapısını, saflığını ve özelliklerini belirlemek için kullanılır. Spektroskopik yöntemler arasında yer alan fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, pektinin kimyasal yapısını ve fonksiyonel gruplarını analiz etmek için yaygın olarak kullanılır; bu yöntem, moleküldeki farklı bağların varlığını ve türünü belirlemeye yardımcı olur. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ise pektinin moleküler yapısını ve düzenini incelemek için kullanılır, böylece pektin zincirindeki birimlerin dizilimi hakkında bilgi verir. Kromatografik yöntemler arasında yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve jel filtrasyon kromatografisi (GPC) yer alır. HPLC pektin bileşenlerini ve moleküler ağırlık dağılımını analiz etmekte etkiliyken, GPC pektinin ortalama moleküler ağırlığını belirlemeye yardımcı olur. Viskozite ölçümleri, pektinin çözeltisinin viskozitesini değerlendirerek, jelleşme ve kalınlaştırma özellikleri hakkında bilgi verir. Pektinin karakterizasyon çalışmalarında, elde edilen pektinin kalitesini ve saflığını belirlemek için sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri pektinin esterleşme derecesinin belirlenmesidir. Bu karakterizasyon çalışmasında %50'nin üstü esterleşme derecesi değerine sahip pektinler yüksek metoksil olarak sınıflandırılırken, %50'nin altı esterleşme derecesi değerine sahip pektinler düşük metoksil olarak sınıflandırılmaktadır (Rodriguez-Lopez, Mayor-Lopez, Galfarsoro, Martinez-Otalo, ve Garcia-Castello, 2013). Esterleşme derecesi pektinin jelleşme ve koyulaşma özelliklerini etkilemektedir. Bir pektin numunesinin yüksek veya düşük metoksil içeriğine sahip olması pektinin jel oluşturma özelliklerini etkilemektedir. Esterleşmiş galakturonik asitin esterleşmemiş galakturonik asit oranı, pektinin gıda uygulamalarındaki davranışını belirlemektedir (Rodriguez-Lopez ve diğerleri, 2013). Pektinin jelleşme özelliği hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimler yoluyla oluşmaktadır. Jel yapıları oluşturan yüksek metoksilli pektinler için jelleşme mekanizması, düşük pH ve su aktivitesinin yanı sıra yüksek sakkaroz derişiminin varlığıyla desteklenmektedir (Gilsenan ve diğerleri, 2000). Pektinin anhidroüronikasit içeriği (AUA), ekstrakte edilen pektinin saflığını göstermektedir. Gıda katkı maddesi olarak ve farmasötik amaçlarla kullanılan pektin için %65'lik AUA değeri önerilmektedir (Khamsucharit, Laohaphatanalert, Gavinlertvatana, Sriroth, ve Sangseethong, 2018). Genel olarak metoksi içeriği, esterleşme derecesi ve anhidroüronikasit içeriği sadece pektin kaynağının doğasına bağlı değildir, aynı zamanda pektin ekstraksiyon

koşullarına da (kullanılan asit türü, çözeltinin pH'ı, ekstraksiyon süresi, sıcaklık) bağlıdır (Mada ve diğerleri, 2022).

Pektinin termal analiz yöntemleri ile karakterizasyonu

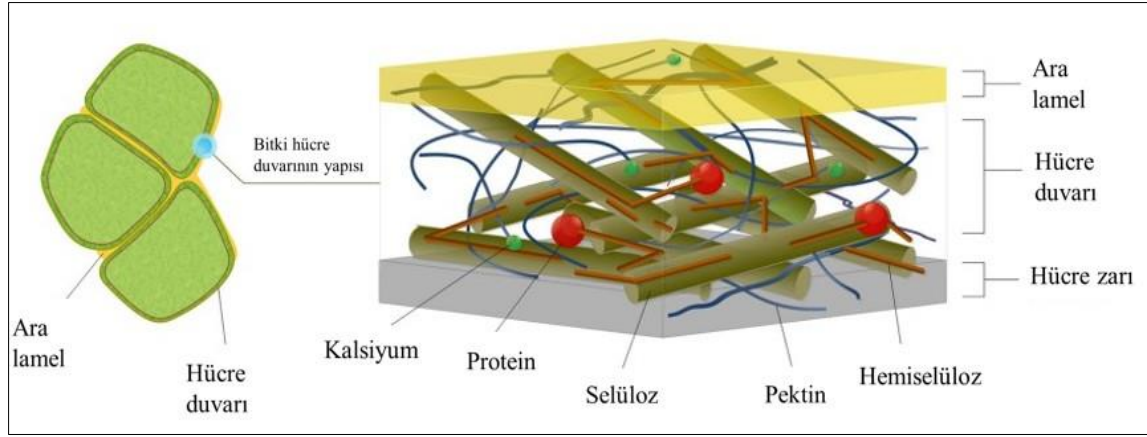
Termal analiz yöntemleri, (diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve termal gravimetrik analiz (TGA)), pektinin termal özelliklerini, erime noktalarını ve ısıl stabilitesini incelemeye olanak tanır. Pektin karakterizasyonunda termal analizlerin kullanılmasıyla depolama sırasında pektinde meydana gelebilecek değişikliklerin tespiti sağlanabilmektedir (Sood ve Saini, 2022).

Pektinin kimyasal analiz yöntemleri ile karakterizasyonu

Pektin karakterizasyonunda kullanılan kimyasal analizler, pektin çözeltisinin pH değerini ölçerek asidik özelliklerini belirlerken, şeker içeriği analizleri, pektinin monosakkarit ve disakkarit bileşenlerini tanımlamaya yardımcı olur (Pandit ve diğerleri, 2015).

2.3.3. Pektin kaynakları

Meyveler, sebzeler ve diğer bitki bazlı gıdalar, insan vücudu için gerekli olan çok çeşitli diyet bileşenlerini içermektedir ve yararlı biyoaktif fitokimyasallar açısından zengindirler (Liu, 2013). Günümüzde pektinin ticari üretimi elma posası ve narenciye kabuğu olmak üzere iki ana kaynakla sınırlıdır. Ticari pektin ekstraksiyonu esas olarak narenciye kabuğu ve elma posasından yapılmaktadır. Ancak şeker pancarı ve ayçiçeği gibi başka pektin kaynakları da mevcuttur (Sajjaanatakul ve diğerleri, 1989). Turunçgiller pektin açısından özellikle zengindir. Narenciye kabuğundaki pektin miktarı kuru ağırlığın %25-30'unu oluşturmaktadır (Ververis ve diğerleri, 2007). Limon, portakal ve greyfurt da dahil olmak üzere çeşitli turunçgillerden pektin elde edilmektedir. Meyveler, pektinin ana kaynağıdır ve ticari pektinlerin %90'ından fazlası meyve yan ürünlerinden elde edilir (Dranca ve Oroian, 2018). Meyve hücre duvarında bulunan pektin formu Şekil 2.3'te gösterildiği gibidir. Pektin oranları, meyvenin türüne, olgunluğuna ve işleme yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir. Farklı meyve kaynaklarında bulunan pektinlerin % değerleri Çizelge 2.1'de açıklanmaktadır.



Şekil 2.3. Bitki hücre duvarının yapısı (Dranca ve Oroian, 2018)

Çizelge 2.1. Meyvelerin içeriğinde bulunan pektin yüzde değerleri (Belkheri ve diğerleri, 2021)

Meyve türü	Pektin Oranı (%)	Kaynak
Limon	22,5	(Dominiak ve diğerleri, 2014)
Greyfurt	17,92	(Bagherian, Zokaee, Fouladitajar ve Mohtashamy, 2011)
Armut	18,14	(Bayar ve diğerleri, 2017)
Nar	24,8	(Talekar, Patti, Vijayraghavan ve Arora, 2018)
Elma	15,75	(Wang ve diğerleri, 2007)
Balkabağı	11,3	(Yoo ve diğerleri, 2012).
Karpuz	25,79	(Maran, Sivakumar, Thirugnanasambandham, ve Sridhar, 2014)
Pomelo	20,5	(Wandee, Uttapap ve Mischnick, 2019)
Muz	2,18	(Swamy ve Muthukumarappan, 2017)
Ejder meyvesi	17,01	(Dao, Webb ve Malherbe, 2021)
Papaya	2,61	(Li, Liu ve Lu, 2014)

2.3.4. Pektinin kullanım alanları

Pektin, doğal bir polisakkarit olarak çeşitli endüstrilerde önemli bir rol oynamakta ve çok sayıda uygulama alanına sahip olmaktadır. Pektinin sıklıkla kullanıldığı alanlar arasında gıda endüstrisi, farmasötik ve sağlık sektörü ve kozmetik endüstrisi bulunmaktadır.

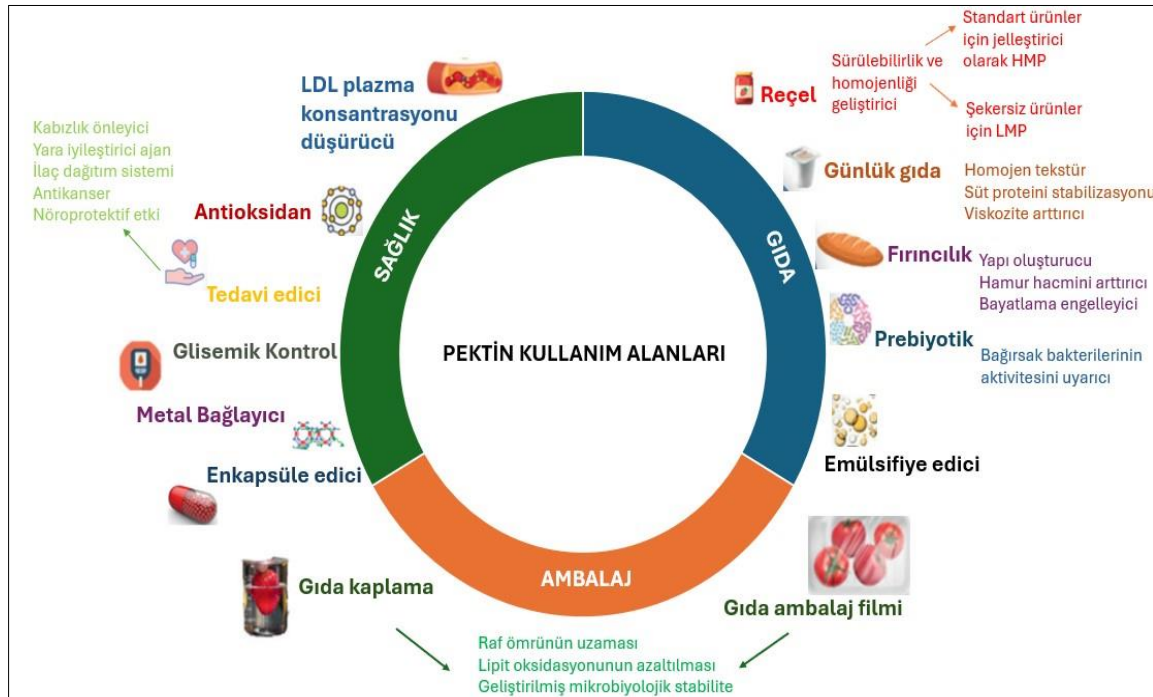
Gıda endüstrisinde yüksek metoksilli pektin jelleştirici, kalınlaştırıcı ve stabilizatör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle reçel, marmelat ve jöle gibi ürünlerde, pektin su ile birleşerek yoğun bir jel yapısı oluşturur. Bu özellik, ürünlerin kıvamını artırmakla kalmaz, aynı zamanda daha hoş bir doku sağlar. Düşük metoksil pektin ise dondurma, fırıncılık ve düşük kalorili gıda üretiminde kullanılmaktadır (Maric ve diğerleri, 2018). Pektin, çeşitli meyve türlerinden elde edildiği için, ürünlere doğal bir tat ve aroma katkısı da sağlar. Bunun yanı sıra, soslar, çorbalar ve dondurma gibi ürünlerde de yağ ve su fazlarının stabilitesini sağlamak amacıyla emülsifiye edici olarak görev yapar. Pektin, aynı zamanda gıdaların raf ömrünü uzatırken, besin değerini korumak için de etkili bir araçtır; çünkü mikrobiyal büyümeyi inhibe eder ve oksidasyon süreçlerini yavaşlatır. Ayrıca, organik ve doğal gıda ürünlerinin artan talebi, pektinin gıda endüstrisindeki önemini daha da artırmaktadır.

Pektin, farmasötik formülasyonlarda önemli bir bileşen olarak yer almaktadır. Özellikle tablet ve kapsül üretiminde, bağlayıcı ve kapsülleme ajanı olarak işlev görür. Pektin, bağlayıcı özellikleri sayesinde, aktif bileşenlerin stabilitesini artırır ve salınımını kontrol eder. Ayrıca, pektin, bağırsak sağlığını destekleyici özellikleri ile de bilinir. Çözünür lif olarak, sindirim sistemini düzenler, bağırsak hareketlerini artırır ve kolesterol seviyelerini düşürmeye yardımcı olur. Pektin, kan şekeri kontrolünde de faydalı olabilecek özelliklere sahiptir; bu nedenle, sağlık takviyeleri ve diyet ürünlerinde sıklıkla yer alır. Diyabetik ürünlerde, kan şekeri dalgalanmalarını azaltmaya yardımcı olurken, obeziteyle mücadelede de destekleyici bir rol oynar. Pektin ayrıca biyoaktif bileşiklerin hedefe yönelik salımı, yara iyileşmesi ve doku mühendisliği gibi biyomedikal uygulama alanlarında kullanıma sahiptir (Rehman ve diğerleri, 2019).

Kozmetik sektöründe pektin, jelleştirici ve stabilizatör olarak önemli bir yer tutar. Cilt bakım ürünlerinde, kremlerin ve losyonların kıvamını artırarak, ürünlerin daha hoş bir dokuya sahip olmasını sağlar. Pektin, nemlendirici özellikleri sayesinde ciltte su kaybını önler ve cildin

elastikiyetini artırır. Yüz maskeleri, serumlar ve çeşitli cilt bakım ürünlerinde kullanılarak, ürünlerin etkinliğini artırır ve uygulama sırasında hoş bir deneyim sunar. Ayrıca, pektin, doğal bir bileşen olması nedeniyle, doğal ve organik kozmetik ürünlerde sıkça tercih edilmektedir. Tüketicilerin doğal ve kimyasal içeriklerden uzak durma eğilimleri, pektinin kozmetik alanındaki popülaritesini artırmaktadır.

Ek olarak pektinin süt ürünleri ve düşük kalorili ürünlerde bir pH dengeleyici, gastrointestinal bozuklukları tedavi edici, kan kolesterolünü düşürücü, antikanser etkisi ve ayrıca yenilebilir filmlerin ve kaplamaların, köpüklerin ve kâğıt ikamelerinin iyi bir şekillendiricisi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Hem düşük hem de yüksek metoksilli pektinlerin işlevsel özellikleri nedeniyle, gıda, endüstriyel ve eczacılık sektörlerinde birçok uygulama alanı mevcuttur (Cortes-Camargo ve diğerleri, 2023). Ticari pektinin gıda, ambalaj ve ilaç endüstrilerindeki başlıca uygulamaları Şekil 2.4'te açıklanmıştır. Sonuç olarak, pektin geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan, doğal ve çok yönlü bir bileşen olarak öne çıkmaktadır. Çeşitli özellikleri sayesinde, pektin hem işlevsel faydalar sunmakta hem de tüketici beklentilerine yanıt vermektedir. Bu özellikleri, pektinin sürdürülebilir ve çevre dostu bir alternatif olarak dikkat çekmesine neden olmaktadır.



Şekil 2.4. Ticari pektinin gıda, ambalaj ve ilaç endüstrilerindeki başlıca uygulamaları (Cortes-Camargo ve diğerleri, 2023)

2.3.5. Karpuz kabuklarından pektin eldesi

Karpuz (*Citrullus Lanatus*) Cucurbitaceae familyasına ait büyük ve sulu bir meyvedir. Karpuz meyvesi temelde 3 kısımdan oluşur. Yenebilir olan pembe renkli et kısmı, et kısmının içerisinde dağılmış olarak bulunan tohumlar ve kabuk kısmından oluşur. Karpuz kabuğu dıştaki yeşil kaplama ile içteki kırmızı et arasındaki kalın beyaz ettir ve yenebilir olmasına rağmen çekici olmayan tadı nedeniyle genellikle atılır. Karpuz kabuğu meyvenin toplam ağırlığının %30-40'ı kadardır. Karpuz meyvesinde bulunan karpuz tohumlarının ve karpuz kabuklarının antioksidan özellikler içerdiği bilinmektedir (Wen ve diğerleri, 2020). Karpuz sıklıkla büyük miktarda atık oluşturan yerel meyve suyu üretiminde kullanılmaktadır. Karpuz atıkları herhangi bir ekonomik değere sahip olmayıp, miktarları yaz aylarında çoğalmaktadır. Karpuz atığı selüloz, pektin, hemiselüloz, lignin, karotenoid maddeler ve diğer fitokimyasal bileşiklerden oluşmaktadır. Bu sebeple karpuz kalıntılarından biyosorbent, biyokömür, diyet gıdaları ve pektin gibi katma değeri yüksek bileşenlerin üretilmesi açısından önemli potansiyele sahiptir. Karpuz kabuğundan elde edilen pektin narenciye kabuğu pektinine kıyasla daha uzun galaktan yan zincirleri ve daha yüksek protein etkileşimleri ile yüksek derecede dallanmaya sahiptir (Mendez ve diğerleri, 2021).

Karpuz kabuğundaki pektin içeriği, uygulanan ekstraksiyon yöntemine göre, karpuzun türüne, olgunluğuna ve işleme yöntemine bağlı olarak değişmektedir. Literatürde karpuz kabuğundan pektin elde etmek üzere asit ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyonu, ultrasonik destekli ekstraksiyon, enzim destekli ekstraksiyon gibi farklı yöntemler kullanılmıştır. Literatürde karpuz kabuğunda uygulanan ekstraksiyon yöntemi ve elde edilen % pektin değerleri Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Literatürde karpuz kabuğundan ekstraksiyon ile elde edilen pektin değerleri

Ekstraksiyon Yöntemi	Pektin verimi (%)	Kaynak
Asit ekstraksiyonu	14,2-19,3	(Petkowicz, Vriesmann ve Williams, 2017)
Asit ekstraksiyonu	20,2	(Campbell, 2006)
Enzim destekli ekstraksiyon	34,1	(Campbell, 2006)

Çizelge 2.2. (devam) Literatürde karpuz kabuğundan ekstraksiyon ile elde edilen pektin değerleri

Ekstraksiyon Yöntemi	Pektin verimi (%)	Kaynak
Ultrason destekli ekstraksiyon	15,48	(Adamczewska ve Selvaraj, 2018)
Mikrodalga ekstraksiyonu	25,79	(Maran ve diğerleri, 2014)
Mikrodalga ekstraksiyonu	18	(Hartati ve Subekti, 2014)
Mikrodalga ekstraksiyonu	19,6	(Jiang, Shang, He ve Dan, 2012)
Mikrodalga ekstraksiyonu	5,76	(Sari, Ishartani ve Dewanty, 2018)
Enzim destekli ekstraksiyon	13,4	(Mendez, Martinez-Abad, Martinez-Sanz, Lopez-Rubio ve Fabra, 2023)
Asit ekstraksiyonu	21-37,6	(Olatunji, Itam, Akpan ve Horsfall 2022)

2.3.6. Pektin ekstraksiyonu yöntemleri

Meyvelerden pektin elde edilmesi için uygulanan farklı ekstraksiyon yöntemleri, elde edilen pektinin yapısal ve fonksiyonel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Meyve artıklarından pektin özütleme işlemi için asit ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyonu, enzimatik ekstraksiyon, ultrason ekstraksiyonu ve DES bileşenleri varlığında ekstraksiyon gibi yöntemler mevcuttur. Pektinin ekstraksiyon yöntemleri, her bitki türünün olgunlaşmasına ve yapısına bağlı olarak değişebilmektedir. Ekstraksiyon koşulları pektin kaynağına bağlı olmakla beraber en yaygın olarak seyreltik bir mineral asit (genellikle hidroklorik, sülfürik veya nitrik asitler) kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Pektin ekstraksiyonunda enzimlerin kullanılması ile ilgili de birçok çalışma yapılmaktadır (Norton ve diğerleri, 2012).

Asit ekstraksiyonu

Meyvelerden pektin elde edilmesinde sıklıkla kullanılan geleneksel bir yöntem olan asit ekstraksiyonunda, asit olarak genellikle sitrik asit, nitrik asit, hidroklorik asit gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kimyasalların kullanılması çevresel kaygılara sebep olmaktadır. Çünkü bu kimyasallar korozif etkilere sahip olduğundan, ekipmanları aşındırıcı

etkilere sahiptir. Her ne kadar kolay ulaşılabilir ve maliyeti gelişmiş yöntemlere kıyasla daha uygun olsa da hem korozyona sebebiyet veren asitlerin kullanımından dolayı, hem de ekstraksiyon süresinin uzun olmasından tercih edilme oranı giderek azalmaktadır.

Mikrodalga ekstraksiyonu

Pektin ekstraksiyonunda mikrodalga ekstraksiyonu yönteminin kullanılmasında, daha az miktarda çözücü kullanma gereksinimi ve ekstraksiyon süresinin azalması gibi önemli avantajlar mevcuttur. Ayrıca mikrodalga yöntemiyle pektin ekstraksiyonu yapıldığı durumlarda, elde edilen pektinin karakterize özelliklerinin, geleneksel ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen pektinlere kıyasla yüksek metoksil değerine sahip olduğu bilinmektedir (Bagherian ve diğerleri, 2011). Fakat tüm bu avantajlarına rağmen, mikrodalga ekstraksiyonunda çözücü olarak kuvvetli asitlerin kullanılması ve işlem sonunda bu asitlerin atılması da ekipmanlarda korozyon sorununa ve korozyon sonucunda aşınmaya yol açmaktadır.

Enzimatik ekstraksiyon

Pektin ekstraksiyonunda enzimlerin kullanımı yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde enzim kullanılması sayesinde asidik pH seviyelerine ve yüksek sıcaklığa olan ihtiyaç azaltılabilmektedir. Enzimlerin ve düşük sıcaklıktaki çözücülerin kullanılması oluşabilecek ekipman korozyonlarını da yavaşlatabilmektedir. Bu yöntemin bir diğer avantajı ise, geleneksel yöntemlerde sıklıkla uygulanan ön işlem adımları olan ham maddenin boyutunun küçültülmesi ve yıkanması gibi adımlara ihtiyaç duyulmamasıdır (Wikiera ve diğerleri, 2015). Tüm bu avantajlarına rağmen enzim destekli ekstraksiyon yönteminde, endüstriyel boyuttaki uygulamalar enzimlerin maliyeti dolayısıyla zorlaşmaktadır. Ek olarak, enzim destekli pektin ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresi açısından anlamlı bir azalma sağlanmaması da kullanımını kısıtlamaktadır (Norton ve diğerleri, 2006). Pektinin enzimatik ekstraksiyonunda en yaygın olarak kullanılan enzimler arasında pektinazlar, selülozlar ve hemiselülozlar bulunur. Pektinazlar, pektin bağlarını kırarak jelleşmeyi azaltır ve pektinin serbest kalmasını sağlar. Selülozlar, bitki hücre duvarlarını zayıflatarak pektin ve diğer polisakkaritlerin ekstraksiyonunu kolaylaştırır. Hemiselülozlar ise hemiselülozların parçalanmasına yardımcı olur, böylece pektinlerin hücre duvarlarından ayrılmasını destekler. Bu enzimler, genellikle belirli sıcaklık ve pH

koşullarında etkinlik gösterir. Bu nedenle enzimatik ekstraksiyon süreçlerinde bu parametrelerin dikkatlice ayarlanması önemlidir (Puri ve diğerleri, 2012). Enzimatik ekstraksiyon, kimyasal çözücülere göre daha çevre dostu bir yöntem olup, pektinin kalitesini artırarak daha yüksek saflıkta elde edilmesini sağlar.

Ultrasonik ekstraksiyon

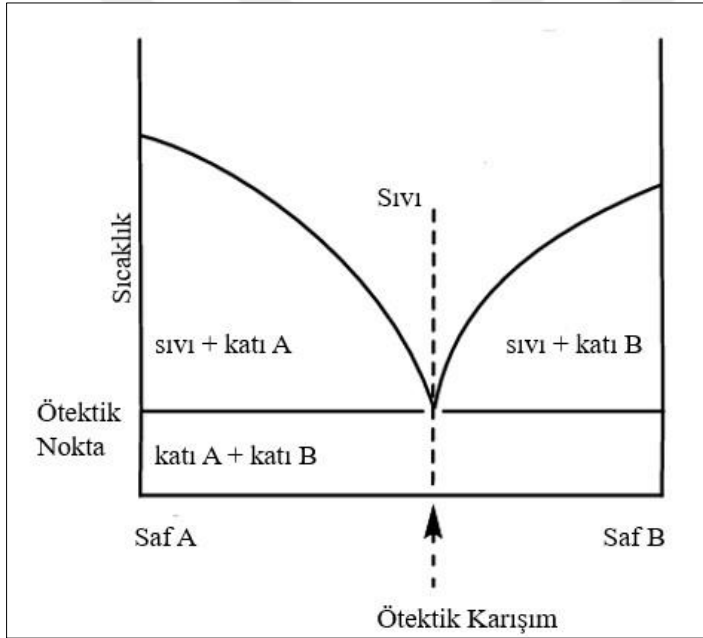
Bir başka pektin ekstraksiyon yöntemi olarak ultrasonik ekstraksiyonda, azaltılmış ekstraksiyon süresi, düşük enerji tüketimi ve düşük çözücü kullanımı olmak üzere avantajlar bulunmaktadır (Azmir ve diğerleri, 2013). Fakat ultrasonik pektin ekstraksiyonunda çözücü ihtiyacının azaltılmaması ve bu yöntemin biyokütleye özgü olarak belirli malzemelerde pektin çıktısında artış sağlayamaması gibi olumsuzluklarla karşılaşmaktadır (Wang ve Weller, 2006).

2.4. DES Bileşikleri

Sürdürülebilir yeşil kimyanın önemsedığı konulardan biri çözücülerdir. Toksik özellikteki çözücüler yerine alternatif çözücü arayışları sürmektedir. Bu alternatif çözümlerden birisi de derin ötektik çözücülerdir. Derin ötektik çözücüler (DES), doğal, organik maddelerden oluşmaktadır. DES yanıcı uçucu ve zehirli olmayan, kolay hazırlanabilen kokusuz, renksiz çözücü olarak tanımlanabilir (Abbott ve diğerleri, 2004). Derin ötektik çözücüler, belirli bir sıcaklıkta bileşenlerin karıştırılmasıyla elde edilen ve geleneksel çözücülerden daha düşük erime noktalarına sahip olan karışımlardır. Bu çözücüler, genellikle iki veya daha fazla bileşenin belirli oranlarda bir araya gelmesiyle oluşur ve bu kombinasyon, bileşenler arasındaki etkileşimlerin güçlü bir şekilde değişmesine neden olur. Bu karışımlar, daha yüksek çözünürlük ve reaktivite sergileyerek farklı uygulamalarda fayda sağlar. Ötektik çözücüler, özellikle polar ve apolar bileşenleri çözme kapasitesi ile dikkat çeker (Abbott ve diğerleri, 2004).

Ötektik karışımların genel faz diyagramları, iki veya daha fazla bileşenin sıcaklık ve bileşimine bağlı olarak farklı fazların nasıl davrandığını görsel olarak temsil eder. Bu diyagramlar yatay ekseninde bileşenlerin oranlarını, dikey ekseninde ise sıcaklığı gösterir. Diyagramda en önemli özelliklerden biri, ötektik noktasının bulunmasıdır. Bu nokta, belirli bir bileşimde en düşük erime noktasını temsil eder ve bu noktada karışım, katı, sıvı ve ötektik

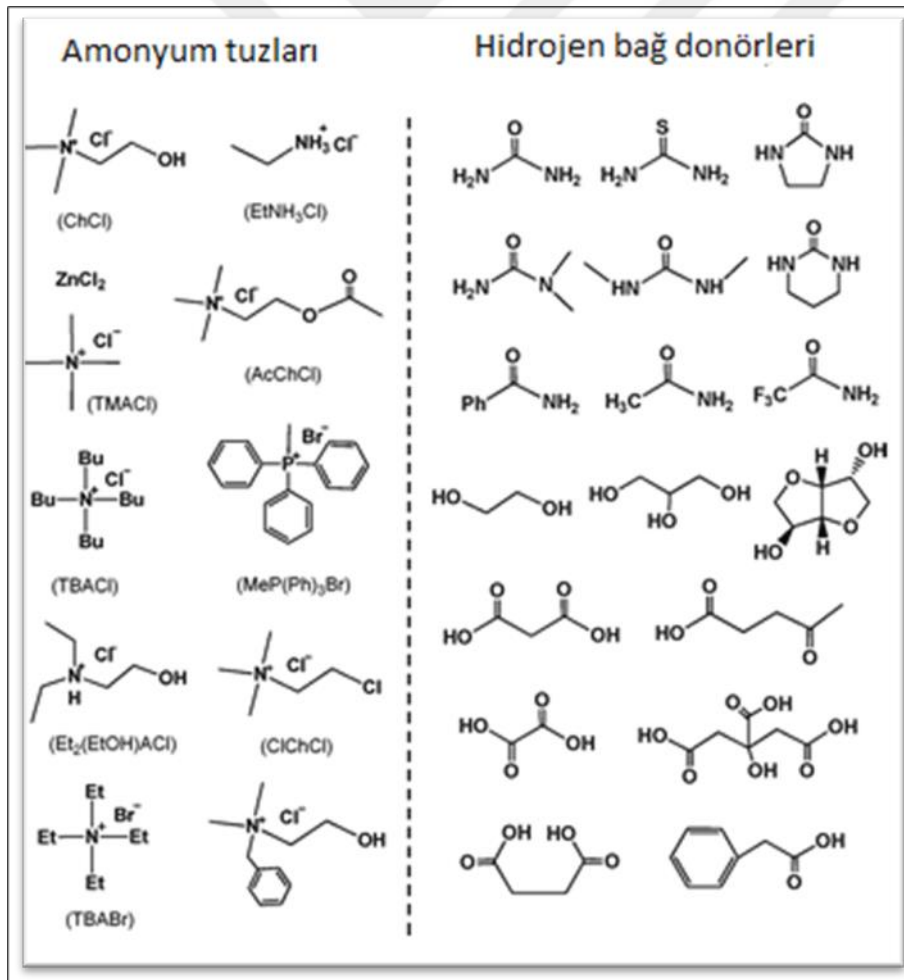
fazların aynı anda var olduğu bir denge durumundadır. Ötektik noktasının altında, bileşenlerin sıvı hale geçmesiyle birlikte farklı fazlar ortaya çıkar; bu süreç, karışımın sıcaklığına ve bileşenlerin oranına bağlı olarak değişir. Diyagramda ayrıca, katı ve sıvı fazları ayıran çeşitli eğriler bulunur. Bu eğriler, karışımın hangi sıcaklık ve kompozisyonlarda katı ya da sıvı olduğunu gösterir. Örneğin, erime eğrileri, her bileşenin saf halde erime sıcaklıklarını belirlerken, ötektik eğri ise ötektik karışımın özelliklerini sunar. Ayrıca, faz diyagramlarında kritik noktalar ve çeşitli termal geçişler de gösterilebilir, bu sayede karışımın sıcaklık değişimlerine tepkisi daha iyi anlaşılır. Bu diagramlar hem teorik çalışmalar hem de pratik uygulamalar için önemli bir referans sağlar. Ötektik karışımların genel faz diagramları Şekil 2.5'te gösterilmektedir (Alonso ve diğerleri, 2016).



Şekil 2.5. Ötektik karışımların genel faz diagramları (Alonso ve diğerleri, 2016)

DES'ler iki ya da daha fazla maddeden oluşmaktadır. Kendilerini oluşturan maddelerin erime noktasından daha düşük erime noktasına sahiptirler. DES; hidrojen bağ alıcısı olarak bir halojen tuzu ve hidrojen bağ donörünün (HBD) birleşmesinden oluşmaktadır. Hidrojen bağ donörü olarak amid, amin, karboksilik asit, alkol ve metal tuzları kullanılabilir (Zhao ve Baker, 2013). Derin ötektik çözücülerde bulunan hidrojen bağ alıcısı (HBA) ve hidrojen bağ donörü (HBD) bileşenleri, çözücünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynar. HBA olarak sıklıkla halojen tuzları kullanılır; özellikle amonyum tuzları, örneğin amonyum klorür (NH_4Cl), hidrojen bağ alıcısı olarak işlev görür.

Bu tür tuzlar, pozitif yüklü amonyum katyonları içerdiğinden, polar ortamlarda güçlü hidrojen bağları kurarak diğer bileşenlerle etkileşime girer. Halojen tuzlarının su gibi polar çözücülerle yüksek çözünürlükleri, derin ötektik çözücülerin etkinliğini artırır ve bu da çeşitli kimyasal reaksiyonlar için uygun bir ortam sağlar. HBD olarak ise genellikle alkol, asit veya amine dayalı bileşenler tercih edilir. Örneğin, etanol (C_2H_5OH) veya gliserol ($C_3H_8O_3$) gibi alkol bileşenleri, hidrojen bağlarını kolayca verebilen -OH gruplarına sahiptir. Bu bileşenler, çözücünün viskozitesini azaltma ve çözünürlük özelliklerini iyileştirme potansiyeline sahiptir. HBD ve HBA arasındaki etkileşimler, derin ötektik çözücülerde yeni fazların ve yapısal düzenlemelerin ortaya çıkmasına olanak tanır. Dolayısıyla, HBA ve HBD bileşenlerinin seçimi, derin ötektik çözücülerin tasarımında ve uygulamalarında kritik bir adım olmaktadır. DES sentezindeki halojen tuzları ve hidrojen bağ donörleri Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. DES sentezindeki halojen tuzları ve hidrojen bağ donörleri (Zhao ve Baker, 2013)

DES'ler genellikle çok önemli donma noktası düşüşüne sahiptir ve 150°C sıcaklığın altında sıvıdır. Birçoğu 70°C'ye kadar oda sıcaklıklarında sıvı halde bulunmaktadır. DES'ler organik bileşik sentezi, kataliz, ekstraksiyon, enzim reaksiyonu, elektro biriktirme ve kromatografi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Dai, Van Spronsen, Witkamp, Verpoorte ve Choi, 2013). DES'ler ile özellikle pektin gibi asidik bileşenlerin hem ayrılmış hem de ayrılmamış formlarını ekstrakte etme yeteneğine sahip olması sebebiyle geleneksel sitrik asit kullanımına kıyasla daha fazla pektin ekstrakte edilebilmektedir (Cunha ve Fernandes, 2018). Genel olarak DES'lerin yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özelliklerinin, entropi değişimi, entalpi değişimi ve erime noktası gibi termodinamik özelliklerinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu özellikler DES bileşenlerine göre farklılık göstermektedir. Örneğin DES'lerde yağ asidi yerine HBA olarak sodyum tuzu kullanıldığı durumlarda yoğunluk değerlerinde önemli bir artış yaşanmaktadır. DES ile su arasındaki yoğunluk farkı ne kadar büyükse ekstraksiyon için o kadar iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Daha büyük bir yoğunluk farkı, daha iyi faz ayırmasına ve zamanla daha fazla çözücü geri kazanımına sebep olmaktadır (Zhao ve Baker, 2013).

2.4.1. Pektin ekstraksiyonunda DES kullanımı

Derin ötektik çözücüler (DES) pektin ekstraksiyonunda etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çözücüler, bitkisel materyallerden pektin gibi polisakkaritlerin etkin bir şekilde ekstrakte edilmesi için önemli avantajlar sunar. Özellikle, DES'ler düşük sıcaklıklarda çalışabilme yeteneği, yüksek çözünürlük kapasiteleri ve çevre dostu özellikleri ile dikkat çeker. Pektin ekstraksiyonu sırasında DES kullanımı, yüksek verimlilik sağlar; çünkü bu çözücüler bitkisel hücre duvarlarının yapısını zayıflatma kapasitesine sahiptir. DES ile yapılan ekstraksiyon işlemleri düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir, bu da pektin kalitesinin korunmasına yardımcı olur. Ayrıca, su bazlı ve biyobozunur bileşenler içeren DES'ler, kimyasal çözücüler yerine daha sürdürülebilir bir alternatif sunar. Pektin ekstraksiyonu için DES kullanıldığında, hidrojen bağı alıcıları ve donörleri olarak çeşitli bileşenler seçilir; bu bileşenler pektin ile etkileşime girerek daha iyi çözünürlük ve yüksek ekstraksiyon verimi sağlar. Sonuç olarak, derin ötektik çözücüler, pektin ekstraksiyonunda hem verimliliği artıran hem de çevresel sürdürülebilirliği destekleyen etkili bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. DES'lerin oda sıcaklığında düşük uçuculukları olması ve suyla karışabilir olmaları gibi özelliklerinden dolayı pektin ekstraksiyonu için kullanılabilir (Benvenuti ve diğerleri, 2020).

DES'ler pektin, selüloz ve kitin gibi biyopolimerler için ekstraksiyon ve çözünme ortamı olarak kullanılabilir. (Liew ve diğerleri, 2018) yılında yaptıkları çalışmada laktik asit, glikoz veya glisinden oluşan DES'lerin sulu çözeltilerini kullanarak pomelo kabuğundan pektin elde etmişlerdir. DES'ler ayrıca goji meyvelerinden RG-I pektinini seçici olarak çıkarmak için de kullanılabilir (Gu ve diğerleri, 2023). DES'ler, hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla bitki kaynaklı aktif bileşenlerin ekstraksiyon verimliliğini ve stabilitesini artırabilir (Wu ve diğerleri, 2022). DES genellikle küçük molekül maddelerinin ekstraksiyonu için kullanılır. Ancak, DES'lerin yüksek viskoziteye sahip olması ve polisakkaritlerin yüksek viskozitesi nedeniyle polisakkarit ekstraksiyonundaki uygulamaları nispeten sınırlıdır. Bununla birlikte, RG-I pektini düşük viskoziteye sahiptir ve yan zincirleri aracılığıyla selüloz hidrojen bağı ağıyla etkileşime girerek selüloz içine gömülür. Bu nedenle, DES'in viskozitesi, kütle transferini arttırmak, selülozu parçalamak ve RG-I salınımını ve çözünmesini desteklemek için su kullanılarak azaltılabilir (Gu ve diğerleri, 2023).

Literatür çalışmalarında DES varlığında gerçekleştirilen meyvelerden pektin ekstraksiyonunda kullanılan DES bileşenleri arasında kolin klorür-sitrik asit, kolin klorür-laktik asit, kolin klorür-oksalik asit, kolin klorür-üre, kolin klorür-malik asit, kolin klorür-propilen glikol, sodyum asetat-üre- su, laktik asit- glukoz-su, sitrik asit-glukoz-su gibi farklı DES bileşenleri kullanılmıştır. Meyvelerden çeşitli DES bileşenleri kullanımı ile pektin ekstraksiyonu çalışmaları Çizelge 2.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Meyvelerden DES bileşenleri kullanımı ile pektin ekstraksiyonu çalışmaları

Pektin Kaynağı	DES Bileşeni	Kaynak
Averhoa Bilimbi	Kolin Klorür-Sitrik Asit (3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3)	(Shafie, Yusof ve Gan, 2019)
Elma Posası	Kolin Klorür- Laktik Asit(1:2) Kolin Klorür-Oksalik Asit (1:2) Kolin Klorür- Üre (1:2)	(Chen ve Lu, 2021)
Pomelo	Laktik Asit- Glukoz-Su (6:1:6, 5:1:3)	(Liew ve diğerleri, 2018)
Kavun	Sodyum Asetat-Üre- Su (1:3:1.6)	(Rico, Gullon ve Yanez, 2022)

Çizelge 2.3. (devam) Meyvelerden DES bileşenleri kullanımı ile pektin ekstraksiyonu çalışmaları

Pektin Kaynağı	DES Bileşeni	Kaynak
Averhoa Bilimbi	Kolinklorür-Sitrik Asit (3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3)	(Shafie ve Gan, 2020)
Brezilya Üzümü	Kolin Klorür- Sitrik Asit (1:1) Kolin Klorür-Malik Asit (1:1) Kolin Klorür- Propilen Glikol (1:2) Sitrik Asit-Glukoz-Su (1:1:3)	(Benvenutti ve diğerleri, 2020)

2.5. Ambalaj Malzemelerine Uygulanan Testler

Ambalaj malzemelerine uygulanan testler arasında yapısal analiz testleri, mekanik özellik testleri, termal özellik testleri, bariyer özelliği testleri yer almaktadır. Ambalaj malzemelerine uygulanan testler, malzemenin kalitesini, dayanıklılığını ve işlevselliğini değerlendirmek üzere gerçekleştirilmektedir.

Yapısal analiz testleri

Ambalaj malzemelerinin morfolojisinin gözlemlenmesi, yapısal analiz sürecinin önemli bir parçasıdır. Ambalaj malzemelerine yapısal analizler uygulanması ile malzemelerin makroskobik özellikleri ve fonksiyonel performansları belirlenebilmektedir (Othman ve diğerleri, 2019). Taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ambalaj malzemelerinin yapısal analizlerinde malzemenin morfolojisini gözlemek için en yaygın kullanılan yöntemlerden üçüdür. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ambalaj malzemelerinin kimyasal yapısını, bileşenlerini ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için kullanılır. Gıda ve ilaç ambalajlarında, FTIR, potansiyel kirlilik kaynaklarını ve malzemenin içindeki istenmeyen katkı maddelerini tespit etmek için kritik bir rol oynar. Ayrıca, ambalaj malzemesinin geri dönüşüm sürecinde, malzemenin kimyasal yapısını ve uyumluluğunu değerlendirmek amacıyla da kullanılır. Dolayısıyla FTIR, ambalaj malzemelerinin güvenliğini, performansını ve uygunluğunu değerlendirmek için önemli bir araçtır. (Sood ve Saini, 2022).

Mekanik özellik testleri

Ambalaj malzemelerinin mekanik özelliklerinin test edilmesi önem taşımaktadır. Çünkü malzemenin deformasyona veya kırılmaya karşı dirençlerini bu mekanik testler belirlemektedir. (Bastos ve diğerleri, 2016). Filmlerin mekanik özelliklerine ilişkin en yaygın kullanılan göstergelerden bazıları çekme mukavemeti ve kopma uzamasıdır. Ambalaj malzemesi karakterizasyonunda mekanik özellik testleri, malzemenin dayanıklılığını, esnekliğini ve genel performansını değerlendirmek için kritik bir öneme sahiptir. Çekme testi, malzemenin çekme dayanımını ve elastikiyet modülünü belirlerken, basma testi, malzemenin basma kuvvetine karşı dayanımını ölçer; bu da özellikle kutuların altındaki yükleri taşıırken önemli bir rol oynar. Eğilme testi, ambalajın katlanabilirlik özelliklerini değerlendirirken, yırtılma testi, malzemenin yırtılma direncini ortaya koyar, bu da taşıma ve açılma sırasında karşılaşılabilecek sorunları önceden belirlemeye yardımcı olur. Darbe testi, malzemenin ani darbeler karşısındaki dayanıklılığını ölçer, sıkıştırma testi ise malzemenin üst yükler altında nasıl davrandığını değerlendirir. Çatlama ve bükme testleri ise malzemenin bütünlüğü ve esnekliği hakkında bilgi sağlar. Bu mekanik testler, ambalajın ürünleri güvenli bir şekilde korumasını sağlamak, ürün güvenliğini artırmak, performansı ve maliyet etkinliğini optimize etmek için gereklidir (Guo ve diğerleri, 2023).

Termal özellik testleri

Ambalaj malzemelerinin termal özelliklerinin bilinmesi de bunların üretimi, uygulanması ve imha edilmesi aşamaları açısından önemlidir. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile termogravimetrik analiz (TGA), ambalaj malzemelerinin termal özelliklerini araştırmak için en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Termogravimetrik analiz (TGA), ambalaj malzemelerinde çeşitli nedenlerden ötürü önemli bir testtir. TGA, malzemenin sıcaklık artışına bağlı olarak kütle kaybını ölçer ve bu sayede malzemenin termal stabilitesini, bileşimini ve bozulma sıcaklıklarını belirler. Ambalaj malzemelerinin sıcaklık değişimlerine maruz kalabileceği durumlarda, bu analiz, malzemenin ne kadar dayanıklı olduğunu ve hangi sıcaklıklarda bozulabileceğini ortaya koyar. TGA ayrıca, malzeme içindeki uçucu bileşenlerin ve katkı maddelerinin varlığını belirlemek için de kullanılır. Bu, ambalajın performansını etkileyebilecek potansiyel sorunları önceden tespit etmeye yardımcı olur. Gıda ve ilaç ambalajları gibi özel uygulamalarda, TGA, malzemenin güvenliğini ve ürün koruma kabiliyetini değerlendirmek için kritik öneme sahiptir. Sonuç olarak, TGA, ambalaj

malzemelerinin kalitesini ve dayanıklılığını artırmak, uzun ömürlü ve güvenli ürünler sağlamak amacıyla uygulanır.

Bariyer özellikleri testleri

Ambalaj malzemelerine uygulanan bariyer testleri ise suya veya oksijen taşınmasına karşı direncin ölçülmesi amacıyla uygulanmaktadır. Bariyer testleri sayesinde paketlenmiş gıdaların raf ömrü ve kalitesi üzerine geliştirmeler yapılabilmektedir. Gıda ambalaj filmlerinde oksijen bariyeri özelliği, ambalajlı gıdaların raf ömrünü, duyu özelliklerini ve besin değerini değerlendirmek için önemli bir endekstir (Nagar ve diğerleri, 2020). Su geçirgenlik testleri ile malzemenin suya karşı dayanıklılığı, gaz geçirgenlik testleri ile oksijen, karbondioksit gibi gazların geçirgenliğini ölçülebilmektedir.

Kalınlık testi

Ambalaj malzemesi karakterizasyonunda kalınlık testi, malzemenin kalınlığını ölçmek için yapılan önemli bir değerlendirme yöntemidir. Bu test, genellikle ultrasonik, manyetik veya lazer teknolojisi gibi çeşitli ölçüm teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir. Kalınlık testi, ambalajın dayanıklılığını ve koruma seviyesini belirlemek için kritik bir rol oynar. Malzemenin kalınlığı, ambalajın mekanik özelliklerini, bariyer performansını ve genel güvenliğini etkiler. Örneğin, gıda ambalajlarında yeterli kalınlık, ürünün tazeliğini ve güvenliğini sağlamak için gereklidir. Kalınlık testleri, üretim süreçlerinde kalite kontrol sağlamak ve ambalajın performansını optimize etmek için de kullanılmaktadır, böylece ürünlerin tüketiciye güvenli bir şekilde ulaşması sağlanır. Filmin kalınlığı çözeltinin hazırlama yöntemine ve kurutma koşullarına bağlıdır (Galus ve Lenart, 2013). Filmin kalınlığı ayrıca film oluşturma çözeltisinin miktarı, film bileşimi ve bileşenler arasındaki etkileşimden de etkilenmektedir.

2.6. Montmorillonit (MMT)

Montmorillonit (MMT), katmanlı fillosilikat veya smektitlerin yapısal ailesine aittir ve doğal olarak volkanik kayalarda (bentonitler) bulunmaktadır. MMT yapısında katmanlar arasında katyonlar bulunan bir van der Waals boşluğu vardır (Souza ve diğerleri, 2018).

MMT'nin yüzeyi zayıf negatif yüklüdür, çünkü oksit anyonlar arayüzde bulunan ve genel olarak kil minerallerinin yüzeylerine hafif negatif yük ileten yük dengeleyici anyonları etkilemektedir. İllit, kaolinit ve muskovit tipi tabaka silikat gibi diğer killerle karşılaştırıldığında, MMT maksimum katyon değişim kapasitesi (mol/kg) ve özgül yüzey alanı (m^2/g) sunmaktadır (Jayrajsinh ve diğerleri, 2017).

Gıda ambalajlama malzemelerinde bariyer özellikleri, mekanik mukavemet ve antimikrobiyal aktivite gibi çeşitli özellikleri iyileştirme kabiliyetleri nedeniyle, doğal olarak oluşan bir kil minerali olan Montmorillonit (MMT) dikkat çekmektedir. MMT, büyük yüzey alanı, yüksek en boy oranı ve mükemmel dağılılabilirlik gibi özelliklere sahiptir ve bu sayede gıda ambalajlamada polimer matrisleri güçlendirmek için kullanılmaktadır (Bangar, Chaudhary, Akhila ve Sunooj, 2023). Montmorillonit (MMT) kili gıda ambalajında sık kullanılan nano dolgu maddeleri arasındadır. Polimerlerdeki nano parçacıkların düzgün dağılımı, polimer/kil nano kompozitlerde mekanik, termal, optik ve/veya bariyer özelliklerinde önemli bir iyileştirme sağlamaktadır (Vilarinho ve diğerleri, 2020).



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde karpuz kabuklarından ve çeşitli meyvelerden pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilen çalışmalara yer verilmiştir.

3.1. Karpuz Kabuklarından Pektin Ekstraksiyonu

Mendez ve diğerleri, 2021 yılında yaptıkları çalışmada, karpuz kabuğundan elde edilen pektini, elma ve limon kabuğu pektinlerinin yapısal özellikleri ile kıyaslamışlardır. Bu çalışmada sıcaklık, pH, zaman gibi ekstraksiyon parametrelerinin karpuz kabuğu pektininin verimi üzerindeki etkilerini modellemek için box behnken deneysel tasarımını kullanmışlardır. Ticari olarak sıklıkla üretilen elma ve limon kabuğu pektinlerine kıyasla, karpuz kabuğu pektininin gıda katkı maddeleri üretimindeki potansiyelini değerlendirmişlerdir.

Awasthi ve diğerleri, 2022 yılında yaptıkları çalışmada, meyve ve sebze atıklarını biyopolimere dönüştürmek üzere karpuz atığından çevre dostu ve sürdürülebilir bir biyoplastik üretimine dair yaklaşımları açıklamışlardır. Karpuz kabuğundan biyobozunur film elde etmek üzere uygulanacak ön işlem yöntemlerinden bahsedilmiş, ekstraksiyon yöntemi olarak ultrasonik ekstraksiyon, mikrodalga ekstraksiyonu, asit ekstraksiyonu gibi yöntemlerin kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Mikrodalga ekstraksiyonu kullanıldığı durumda, optimum ekstraksiyon koşullarının 150 °C, 6 dakika olduğunu açıklamışlardır.

Guo ve diğerleri, 2023 yılında yaptıkları çalışmada, karpuz kabuğundan elde edilen pektinden aktif film hazırlama ve bu aktif filmin gıda muhafazasında kullanımına yönelik bir araştırma yapmışlardır. Karpuz kabuğundan elde edilen pektin ve polifenoller ile hazırladıkları aktif ambalaj filmlerinin, depolama sırasında soğutulmuş koyun eti kalitesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Elde edilen filmin karakterizasyonu aşamasında bariyer özellikleri ve mekanik özellikleri test edilmiştir. Karpuz kabuğundan pektin ve polifenol ekstraksiyonunda pH 2,0'a ayarlanan sitrik asit ekstraksiyon solüsyonuna ilave edildikten sonra, 70 dakika boyunca 90 °C'de bir mikrodalga ekstraksiyonu uygulamışlardır.

Mendez ve diğerleri 2023 yılında yaptıkları çalışmada karpuz kabuğundan elde edilen pektin ekstraktlarının, CaCl_2 ilavesiyle hidrojel hazırlama potansiyellerini değerlendirmek üzere enzimatik işlem uygulamışlardır. Karpuz kabuğundan elde edilen pektin ekstraktlarının esterifikasyon derecesi, monosakkarit kompozisyonu ve yapısal özellikleri üzerindeki değişiklikleri incelemişlerdir. 95 °C, pH 1,36 değerinde, 90 dakika ve 81,7 °C, pH 2,15 ve 90 dakika olmak üzere iki farklı ekstraksiyon koşulunda deneme yapılmıştır. Daha sonra elde edilen pektinin yapısal özelliklerinin hidrojellerin reolojik davranışı ve nanoyapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Uzun dallı yan zincirlerin ve yüksek metil esterlenmiş galakturonik asit zincirlerinin varlığının, daha zayıf hidrojellerin oluşumuna sebep olduğu görülmüştür. Dallanmış ve esteri giderilmiş pektin ekstraktları, daha az dallanmış ekstratlara göre daha güçlü hidrojellerin oluşumunu sağlamıştır. Bu sonuçlar pektin yapısının hidrojel oluşturma kapasitesi üzerindeki etkisini göstermiştir.

3.2. Meyvelerden Pektin Ekstraksiyonu

Chen ve Lu, 2021 yılında yaptıkları çalışmada, elma posasından pektin ekstraksiyonunda doğal derin ötektik çözücülerin kullanımını araştırmışlardır. Bu çalışmada, 1:2 oranında üç doğal derin ötektik çözücü (NADES; kolin klorür (CC): laktik asit (LA), CC: oksalik asit (OA), CC: üre (U)) kullanmışlardır. Sonuçlarda, DES olarak CC:U ile ön işlem uygulandığı durumda sabunlaşma oluştuğunu ve pektin kompozisyonunu etkilediğini açıklamışlardır. En yüksek verim, (%3,75) 80 °C'de 2 saat boyunca CC:LA ile ön işleme tabi tutulduğunda elde edilmiştir.

Benvenuti ve diğerleri, 2020 yılında yaptıkları çalışmada, *Myrciaria cauliflora* (Brezilya üzümü) meyvesinin yan ürününden antosiyanin ve pektinin ekstraksiyonu gerçekleştirmek amacıyla doğal derin ötektik çözücüler kullanmışlardır. Bu çalışmada en iyi sonucu veren NADES'in 1:2 oranında kolin klorür-propilen glikol olduğunu açıklamışlardır. Ayrıca ekstraksiyon ortamında sitrik asit-glukoz-su kullanıldığında, en yüksek ekstraksiyon verimin (%27,3) sağlanarak, geleneksel sitrik asit çözeltisi kullanıldığı duruma göre (%9,7) 3 kat daha yüksek verim elde edildiği kanıtlanmıştır.

Tran, Nguyen, Tran, ve Nguyen, 2023 yılında yaptıkları çalışmada, jak meyvesinden mikrodalga destekli pektin ekstraksiyonu gerçekleştirerek, elde ettikleri pektinin fizikokimyasal özelliklerini ve antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir. Çalışmalarında,

geleneksel ekstraksiyon teknikleri ile karşılaştırmak üzere mikrodalga destekli ekstraksiyon kullanmışlardır. Pektin verimini optimize etmek için pH'a (1,0–2,0), katı-sıvı oranına (1:20–1:30), süreye (5–90 dakika) ve sıcaklığa (60–95 °C) dayalı deneyler yapmışlardır. Pürüzsüz yüzeylere sahip yüksek kristalli pektin eldesinde uyguladıkları mikrodalga ekstraksiyonun, geleneksel yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklar (65,99 °C) ve daha kısa reaksiyon süreleri (10,56 dakika) gerektirdiğini kanıtlamışlardır. Bu çalışmadaki bulgular geleneksel yöntemle elde edilen pektinin, mikrodalga ekstraksiyonlu yöntemle kıyasla daha yüksek bir antibakteriyel aktivitesi olduğunu göstermiştir.

Wathoni ve diğerleri, 2019 yılında yaptıkları çalışmada pektinin bol miktardaki kaynaklarından biri olan mangosten (*Garcinia mangostana* L.) kabuğunu hammadde olarak kullanmışlardır. Çalışmada elde edilen pektinin karakterizasyonu yapılmış ve antioksidan aktivitesi değerlendirilmiştir. FTIR ve XRD sonuçları, mangosten kabuğu ekstraktından elde edilen pektinin amorf olduğunu, düşük metoksil pektin özelliğinde olduğunu ve ticari pektinle benzer özelliklerde olduğunu gösterdi. Mangosten meyvelerinin kabuğu ekstraksiyonunda asit ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak pH 2'de 120 dakika boyunca H_2SO_4 ile 90°C sıcaklıkta ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyonda elde edilen pektinin nem ve kül içeriği sırasıyla %9,85 ve %3,91 bulunmuştur. Bu çalışmada mangosten kabuğu ekstraktından elde edilen pektin verimi % 1,16 iken metoksil seviyesi %2,86 ve galakturonik asit seviyesi %75,98 değerindedir. Bu sonuçlar, Endonezya mangosteninden elde edilen pektinin, biyomedikal uygulama alanlarına uygun bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Thakare, Jadeja ve Desai 2023 yılında yaptıkları çalışmada mango kabuklarından pH 1,5 kabuk: solvent oranı 1:30, 85 °C sıcaklıkta bir saat pektin ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra karışımı soğutularak süzölmüş ve etanol ile çöktürölmüştür. Elde edilen pektin freeze drying yöntemiyle kurutulmuştur. Çalışma sonunda optimize edilmiş koşullar altında toplam 0,2739 g pektin 1 g kabuktan geri kazanılmıştır. %50 metanol kullanılarak ekstraksiyon durumunda toplam verim ağırlıkça %25,68 değerinde bulunmuştur. Bu çalışmada mikrodalga destekli ekstraksiyon kullanılarak aynı anda mangiferin ve pektini ekstrakte etmek için aromatik hidrokarbonlar ve geleneksel çözücülerde kullanılmıştır. Mango atıklarından elde edilen pektinin yüksek bir metoksi içeriğine, %74 esterleşme derecesine sahip olması dolayısıyla jelleştirici ve emülsifiye edici madde olarak kullanıma uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Spinei ve Oroian, 2023 yılında yaptıkları çalışmada farklı ekstraksiyon tekniklerinden etkilenen üzüm posası pektinin yapısal, fonksiyonel ve fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada üzüm posasından pektin geleneksel, mikrodalga destekli ve ultrason destekli ekstraksiyon kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Mikrodalga destekli ekstraksiyonda en yüksek verim %11,2 iken geleneksel ekstraksiyonda verim %9,9 değerindedir. Bu çalışmada pektin veriminin, galakturonik asit içeriği, esterleşme derecesi, moleküler ağırlık ve fonksiyonel özellikler (su tutma, yağ tutma ve su şişme kapasitesi, emülsifiye etme özellikleri ve pektin emülsiyonlarının reolojik davranışı) ile doğrudan ilişkili olduğu açıklanmıştır. Ayrıca farklı ekstraksiyon tekniklerinden elde edilen pektin örneklerinin FTIR, morfolojik yapısı, termal analizi ve emülsiyon özellikleri ticari pektinle karşılaştırıldığında farklı sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Geleneksel yöntemde 1 M sitrik asit, pH 1,9 değerinde, 90 °C sıcaklıkta, 164 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ekstraksiyonu ise pH 1,8 değerinde, 560 W ayarında 120 saniye boyunca gerçekleştirilmiştir.

Sood ve Saini, 2022 yılında yaptıkları çalışmada kırmızı pomelo kabuğu pektini bazlı yenilebilir kompozit filmler elde edilmesi ve pektin ilavesinin kompozit filmlerin mekanik, yapısal, morfolojik ve termal özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada kırmızı pomelo kabuğu pektini, kazein ve yumurta albümini, döküm yöntemi kullanılarak yenilebilir kompozit filmler oluşturmak üzere çeşitli oranlarda karıştırılmıştır. Pektin ekstraksiyonu sıcak su banyosunda pH 1,5 değerinde, 100 °C sıcaklıkta, 90 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Kırmızı pomelo kabuğu pektini, kazein ve yumurta albümininin 50:50:0 ve 50:25:25 oranında karıştırılmasıyla geliştirilen kompozit filmler diğer filmlere göre daha düşük su buharı geçirgenliğine ve daha yüksek çekme mukavemetine sahip olmuştur. FTIR analizi, pektin ilavesiyle moleküller arası etkileşimin arttığını ortaya çıkarmıştır. Pektin içeren kompozit filmlerin yapısının pürüzsüz olduğu, faz ayrımı olmadan uygun homojenizasyon gerçekleştirdiği açıklanmıştır. Ayrıca filmlere pektin eklenmesi sayesinde filmlerin termal stabilitesinde artış gözlenmiştir.

Rico ve diğerleri, 2022 yılında yaptıkları çalışmada kavun kabuklarından elde edilen sulu ve DES ekstraktlarından pektin ve fenolik fraksiyonların geri kazanımı üzerine bir inceleme gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, kavun kabuğu ekstraktlarının saflaştırılması için otohroliz ve alkalın derin ötektik çözücü (DES) olan sodyum asetat/üre/su (1:3:1,6) varlığında ekstraksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Ekstraksiyonda kullanılan DES 90°C sıcaklıkta, 60 dakikada hazırlanmıştır. Pektin alkol ortamında çöktürülerek geri kazanımında

etanol konsantrasyonlarının etkisini incelemek üzere hacimce %75, 80 ve %85 etanol konsantrasyonu test edilmiştir. Sonuçlarda, etanol içeriğindeki %75'ten %85'e bir artışın, toplam pektik oligosakkarit geri kazanımında %8'lik bir artışa sebep olduğu açıklanmıştır. Dolayısıyla, bu çalışmada, en yüksek oligosakkarit geri kazanımlarının, en yüksek etanol konsantrasyonu kullanılarak, sırasıyla %71,26 ve %75,79 değerinde olduğu bulunmuştur.

Çizelge 3.1. Karpuz kabuklarından pektin ekstraksiyonu literatür araştırması

Hammadde	Ekstraksiyon koşulları	Sonuç	Kaynak
Elma kabuğu Limon kabuğu Karpuz kabuğu	HCl asit ekstraksiyonu 95°C, 90 dk	Esterleşme derecesi: • %77,2 elma kabuğu • %55,2 limon kabuğu • %61,6 karpuz kabuğu	(Mendez ve diğerleri., 2021)
Karpuz kabuğu Karpuz çekirdeği	Mikrodalga ekstraksiyonu 150°C, 6 dk	Pektin verimi: % 19-26	(Awasthi ve diğerleri, 2022)
Karpuz kabuğu	Mikrodalga ekstraksiyonu 90 °C, 70 dk	Pektin filmin renk analizi değerleri; L*=75,61; a*=-0,97 Çekme dayanımı=23,34 MPa	(Guo ve diğerleri, 2023)
Karpuz kabuğu	Enzimatik ekstraksiyon 95 °C; 90 dk	Pektin verimi: % 13,4 Esterleşme derecesi: %57,1	(Mendez ve diğerleri., 2023)

Çizelge 3.2. Meyvelerden pektin ekstraksiyonu literatür araştırması

Hammadde	Ekstraksiyon koşulları	Sonuç	Kaynak
Elma posası	DES ekstraksiyonu (kolin klorür-laktik asit) 40 °C, 60 dk	Pektin verimi: % 21,34 Esterleşme derecesi: %77,9	(Chen ve Lu, 2021)

Çizelge 3.2. (devam) Meyvelerden pektin ekstraksiyonu literatür araştırması

Hammadde	Ekstraksiyon koşulları	Sonuç	Kaynak
Garcinia mangostana L.	H ₂ SO ₄ asit ekstraksiyonu 90°C, 20 dk	Pektin verimi: % 1,16 Esterleşme derecesi: %75,98	(Wathoni ve diğerleri, 2019)
Mango kabuğu	Mikrodalga ekstraksiyonu 80 °C, 10 dk	Pektin verimi:%25,38 Esterleşme derecesi: %74	(Thakare ve diğerleri, 2023)
Üzüm posası	Mikrodalga ekstraksiyonu 560 W, 120 saniye	Pektin verimi:% 11,23 Esterleşme derecesi: %83,11	(Spinei ve Oroian, 2023)
Kırmızı pomelo kabuğu	Sitrik asit ekstraksiyonu 100 °C, 90 dakika	Pektin filmin renk analizi değerleri; L*=54,32; a*=18,7; b*=42,4 Çekme dayanımı= 9,65 MPa	(Sood ve Saini, 2022)
Jak meyvesi	Mikrodalga ekstraksiyonu 60–95 °C, 5–90 dk	Pektin verimi: %29,6 Esterleşme derecesi: %65,5	(Tran ve diğerleri, 2023)
Kavun kabuğu	DES ekstraksiyonu (sodyum asetat/üre/su) 90°C, 60 dk	Pektin verimi: %16,11 Esterleşme derecesi: %27,5	(Rico ve diğerleri, 2022)
Brezilya üzümü	DES ekstraksiyonu (sitrik asit-glukoz-su) 50 dk	Pektin verimi: % 27,3	(Benvenuti ve diğerleri, 2020)

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada karpuz kabuğu artıklarından pektin elde edilerek bu pektinlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karpuz kabuklarından pektin elde edilmesinde hem sitrik asit ekstraksiyonu yöntemi hem de derin ötektik çözücüler (DES) varlığında ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstrakte edilen pektinler gıda ambalaj malzemesi üretiminde kullanılmıştır.

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar

Bu çalışmada atık karpuz kabuklarından pektin üretimi için ekstraksiyonda çözücü olarak kullanılan sitrik asit, etilen glikol, laktik asit, asetik asit MERCK firmasından ve pektin çökmesini sağlayan etanol ISOLAB firmasından temin edilmiştir. Deneyleer boyunca tüm tartım işlemlerinde RADWAG AS 220.R2 marka terazi kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen pektinin kurutulma işleminde NUVE FN 032 marka etüv kullanılmıştır. Ekstraksiyon aşamasında karıştırma işlemi için IKA RCT manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Vakumlu filtrasyon işlemlerinde vakum pompası kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminde yüzey alanını artırmak için kurutulmuş karpuz kabukları RETCSH ZM 200 marka laboratuvar tipi öğütücüde öğütülmüştür ve boyut analizi yapmak üzere RETCSH AS 200 marka elekten (Resim 4.1) geçirilmiştir.



Resim 4.1. Öğütücü ve elek

4.1. Karpuz Kabuklarından Ekstraksiyon ile Pektin Eldesi

4.1.1. Deneylerde kullanılan biyokütlenin temini ve ekstraksiyona hazırlanması

Çalışmada kullanılan karpuz kabukları yerel marketlerden temin edilen karpuzlardan elde edilmiştir. Kabukların beyaz kısımları küçük parçalara ayrılıp musluk suyu ile yıkandıktan sonra, oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan karpuz kabukları ekstraksiyon aşamasında temas yüzeyini arttırmak amacıyla laboratuvar tipi öğütücüde öğütülmüştür ve elek analizine tabi tutulmuştur. Elek analizinde; öğütülen karpuz kabukları elek altı-250 μm , 250-500 μm , 500-710 μm ve 710-1000 μm olarak ayrılmıştır. Tez çalışması kapsamında sadece <250 mikron olan karpuz kabukları kullanılmıştır. Karpuz kabukları sırasıyla Resim 4.2 (a), (b), (c) kurutulmadan önce, kurutulmadan sonra ve öğütülmüş toz halinde gösterilmektedir.

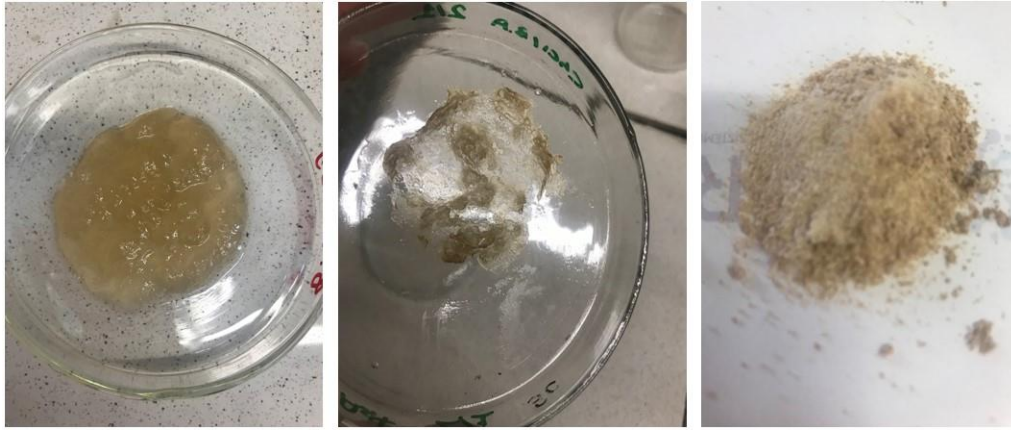


Resim 4.2. Karpuz kabukları (a) yaş, (b) kuru, (c) toz

4.1.2. Karpuz kabuklarının sıcak asit yöntemi ile ekstraksiyonu

Toz karpuz kabuklarından sıcak asit yöntemi ile pektin eldesinde çözücü olarak 1 M sitrik asit çözeltisi kullanılmıştır. 2 g toz karpuz kabuğu tartılarak üzerine 60 ml 1 M sitrik asit ile kabuk: çözücü oranı 1:30 (g/ml) olacak şekilde karıştırılmıştır. Pektin ekstraksiyonu işlemi manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, farklı karıştırma hızlarında (300-500 rpm) ve farklı ekstraksiyon sürelerinde (45-60 dakika) gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonunda karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar soğumaya bırakılmıştır. Çözelti oda sıcaklığına geldiğinde vakum filtrasyon yöntemi ile süzme işlemi yapılmış ve pektin içeren süzöntü ile

katı kısım ayrılmıştır. Pektin içeren çözeltiye etanol eklenerek pektinin çökmesi sağlanmıştır. Çöktürme işleminde etanol miktarının önemini araştırmak amacıyla süzüntü/etanol (hacim/hacim) oranı 1/2, 1/3 ve 1/4 olacak şekilde farklı oranlardaki etanol ile çöktürülmüştür. Çökme işleminin tamamlanması için çözelti 4 °C’de 24 saat bekletilmiştir. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra vakum filtrasyon ile çözelti ve yaş pektin ayrıştırılmıştır. Etanol ile yıkanan pektin etüvde 40 derecede nemini kaybedene kadar kurutulmuş ve toz haline getirilmiştir (Resim 4.3).



Resim 4.3. Ekstraksiyon sonrasında etüvde kurutulup toz haline getirilen pektin

4.1.3. Karpuz kabuklarının DES bileşenleri ile ekstraksiyonu

Bu çalışmada toplam 19 adet DES bileşeni hazırlanmış ve bu DES bileşenleri varlığında karpuz kabuğundan pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan DES bileşenleri ve kısaltmaları Çizelge 4.1’de açıklanmaktadır.

DES bileşenlerinin hazırlanması

Çalışmada kullanılan DES çözeltileri, bileşenlerinin belirli oranlarda birleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Derin ötektik çözücü hazırlanmasında kullanılan kimyasallar, çeşitli mol oranlarında karıştırılmıştır. Bu karışımlar bir erlen içerisinde, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde berrak bir sıvı elde edilene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen derin ötektik çözücüler karpuz kabuğu atığı eklenerek pektin ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Şekil 4.1’de DES bileşeni hazırlanma aşamaları yer almaktadır.

DES bileşeni varlığında pektin ekstraksiyonu hazırlanma prosedürü açıklandığı şekildedir.

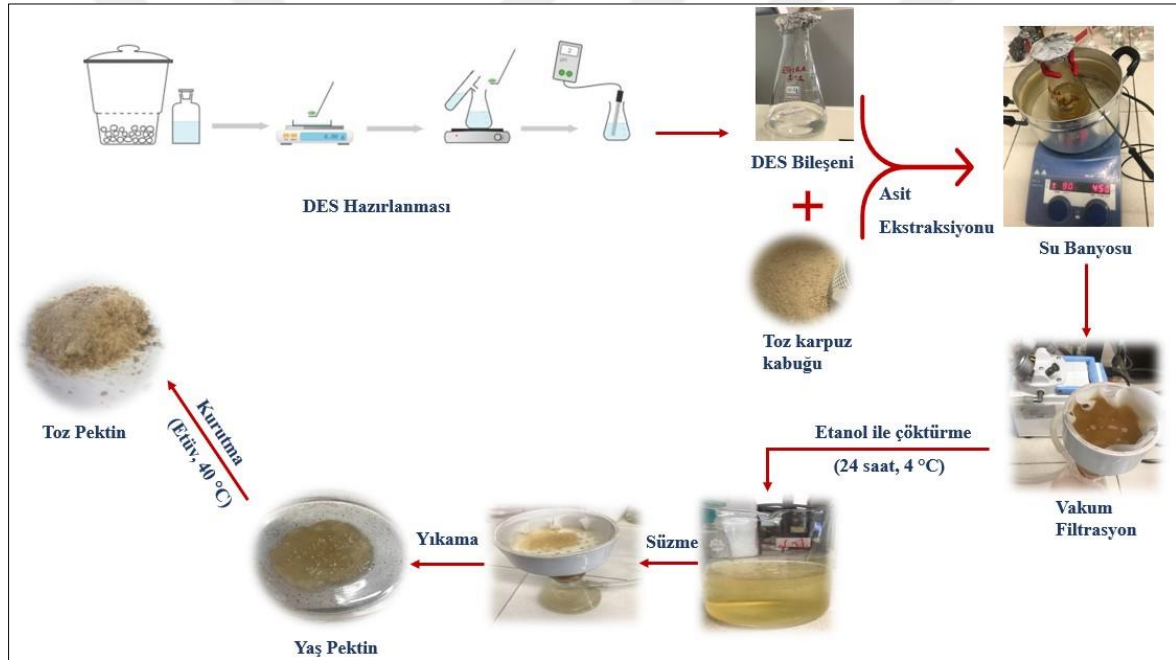
1. Karpuz kabukları parçalara ayrılıp kurutularak ekstraksiyona hazır hale getirilmiştir.
2. Farklı DES bileşimlerinin belirli molar oranları ekstraksiyon ortamı olarak hazırlanmıştır.
3. Toz meyve kabukları ve DES çözeltisi manyetik karıştırıcıda (450-550 rpm karıştırma hızı) homojen karıştırılmıştır.
4. Farklı ekstraksiyon sıcaklıklarında (90°C) su banyosunda 90 dakika süreyle atık kabukları içeren çözeltilerle ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir.
5. Ekstraksiyon tamamlandığında, süzme işlemi yapılmış ve çözelti içerisindeki pektinin çöktürülmesi için etanol eklenmiştir. Etanol ilavesi sonrasında karışım buzdolabında 24 saat kadar bekletilerek karışımda çöken pektin süzdürülmüştür.
6. Elde edilen ham pektinin saflaştırılması için %96'lık etil alkol ile yıkanmıştır ve elde edilen pektin etüvde 40°C sıcaklıkta kurutulmuştur.
7. Kurutulan pektin numuneleri öğütülmüştür ve toz haline getirilip oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan DES bileşenleri ve mol oranları

DES Kodu	DES Bileşeni	DES Mol Oranı
EG-SA/1:1	EG-SA (Etilen Glikol-Sitrik Asit)	1:1
EG-SA/1:2		1:2
EG-SA/2:1		2:1
EG-SA-SU/2:1:1	EG-SA-Su (Etilen Glikol-Sitrik Asit-Su)	2:1:1
EG-SA-SU/2:1:2		2:1:2
EG-LA/1:1	EG-LA (Etilen Glikol-Laktik Asit)	1:1
EG-LA/1:2		1:2
EG-LA/2:1		2:1
EG-LA/1:5		1:5
EG-LA/1:10		1:10
EG-AA/1:1	EG-AA (Etilen Glikol-Asetik Asit)	1:1
EG-AA/1:2		1:2
EG-AA/2:1		2:1

Çizelge 4.1. (devam) Çalışmada kullanılan DES bileşenleri ve mol oranları

DES Kodu	DES Bileşeni	DES Mol Oranı
KK-SA/1:1	KK-SA (Kolin Klorür-Sitrik Asit)	1:1
KK-SA/1:2		1:2
KK-SA/2:1		2:1
KK-EG/1:1	KK-EG (Kolin Klorür-Etilen Glikol)	1:1
KK-EG/1:2		1:2
KK-EG/2:1		2:1



Şekil 4.1. DES ile pektin ekstraksiyonu aşamaları

4.2. Pektin Karakterizasyon Analizleri

4.2.1. Pektin verimi hesaplanması

Karpuz kabuğundan elde edilen pektinler için verim hesabı yapılmıştır. Çalışma boyunca yapılan deneylerde farklı miktarlarda pektin elde edilmiştir. Bu sebeple pektin üretimi için optimum koşulları belirlemek üzere pektin verimi belirlenmiştir. Karpuz kabuğundan ekstraksiyon sonucu elde edilen toz pektinin ağırlığının (g), ekstraksiyon başlangıcında

kullanılan kuru karpuz kabuğu miktarına (g) oranlanması ile % pektin verimi elde edilmiştir (Eşitlik 4.1). Pektin verimi yüzdesi hesaplanırken her bir deneyde 3 tekrar yapılmış ve bu değerlerin ortalamaları alınmıştır.

$$\% \text{ Pektin Verimi} = \frac{\text{Ekstraksiyon sonucu elde edilen toz pektin miktarı (g)}}{\text{Başlangıçta kullanılan kuru karpuz kabuğu miktarı (g)}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.2.2. Esterleşme derecesi, metoksil içeriği ve anhidroüronikasit tayini

Karpuz kabuğundan elde edilen pektinlerin esterleşme derecesini belirlerken literatürde kullanılan titrasyon yöntemi uygulanmıştır (Perez ve diğerleri, 2022). Titrasyonda 0,50 g karpuz kabuğu pektini, hacimce 1:20 etanol/su çözeltisi içerisinde çözdürülmüştür. 5 damla fenol kırmızısı indikatörü eklendikten sonra numune 0,1 N sodyum hidroksit (V1, mL) ile titre edilmiştir. Daha sonra 25 mL 0,25 N NaOH ilave edilerek kuvvetlice karıştırılmıştır. Tekrar beş damla fenol kırmızısı ve 25 mL 0,25 N HCl ilave edilerek ve renk sarıdan soluk pembe uç noktaya değişene kadar 0,1 N NaOH (V2, mL) ile titrasyon gerçekleştirilmiştir. Titrasyonda elde edilen hacim değerleri ile Eşitlik 4.2’de açıklanan hesaplama sonucu esterleşme dereceleri hesaplanmıştır.

$$\%ED = \frac{V_2 \text{ (mL)}}{V_1 \text{ (mL)} + V_2 \text{ (mL)}} \times 100 \quad (4.2)$$

Esterleşme derecesi (%ED) değeri kullanılarak, yüzde metoksil içeriği (%Mİ) ve yüzde anhidroüronik asit (%AUA) değerleri Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4 ile hesaplanmıştır (Bochek ve diğerleri, 2011).

$$\%Mİ = \frac{\%ED \times 31}{176 + (ED \times 14)} \quad (4.3)$$

$$\%AUA = \frac{176 \times \%Mİ}{31 \times \%ED} \times 100 \quad (4.4)$$

4.2.3. Jel gücü tayini

Çalışmada elde edilen pektinlerin jel oluşumunu tayin etmek üzere, optimum DES ile ekstrakte edilen pektinler şeker varlığında ısıtılmıştır. Jelleşme deneyinde şeker ve pektin

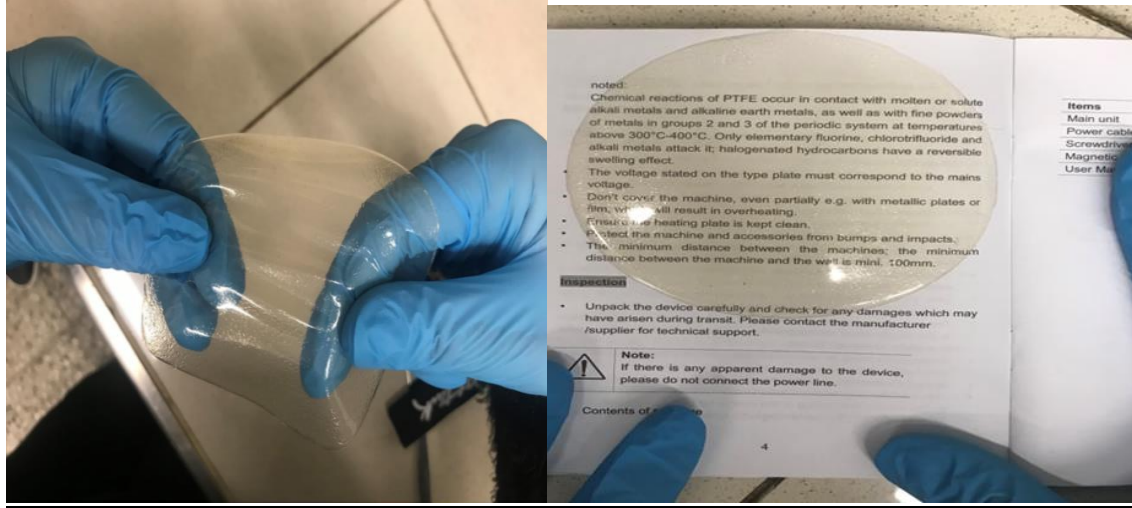
ile, şeker hacmi %65 olacak şekilde bir çözelti hazırlanmıştır (Güzel ve Akpınar, 2017). %65'lik şekerli pektin çözeltisi ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda kaynayana kadar karıştırılmıştır. Kaynadıktan sonra karışım 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş ve sonrasında saat camının ters yüzeyine dökülerek jel gücü ve çökme miktarı gözlenmiştir.

4.2.4. Pektinlerin DES bileşenleri varlığında oda sıcaklığında ve ekstraksiyon sıcaklığında çözünürlüklerinin analizi

Ekstraksiyon sonucu elde edilen pektinlerin DES bileşenleri varlığında, oda sıcaklığında ve ekstraksiyon sıcaklığındaki çözünürlüklerini kıyaslamak üzere, çözünürlük testleri yapılmıştır. Pektinin çözünürlüğünde Fishman, Pferffer, Barford ve Donar (1984) tarafından önerilen yöntem kullanılmış ve 0,25 gram pektin ile 10 ml %95' lik etanol karıştırılmıştır. Bu karışıma 50 ml DES bileşeni eklenerek çalkalanmıştır ve oda sıcaklığında çözünüp çözünmediğine bakılmıştır. Daha sonra karışım ekstraksiyon sıcaklığına getirilerek çözünüp çözünmediğine bakılmıştır.

4.2.5. Elde edilen pektinler ile ambalaj film hazırlanması

Ekstraksiyon sonucu elde edilen pektinlerden plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak ambalaj filmi hazırlanmıştır. Karpuz kabuklarından ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen pektin % 5 oranında saf suda çözdürülmüştür. Çözelti ısıtılarak manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Çözelti içerisine, filme plastikleştirici özellik katması için hacimce %1 gliserol ilave edilmiştir. Gliserol ile çözelti homojen şekilde karıştırıldıktan sonra çözelti cam petri kaplarına dökülerek oda sıcaklığında bekletilmiştir. Yapılan çalışmada optimum koşulu sağlayan EG:SA (2:1 mol oranında) DES varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyon ile elde edilen pektin kullanılmıştır. Pektinden elde edilen ambalaj filmi Resim 4.4'te gösterilmektedir.

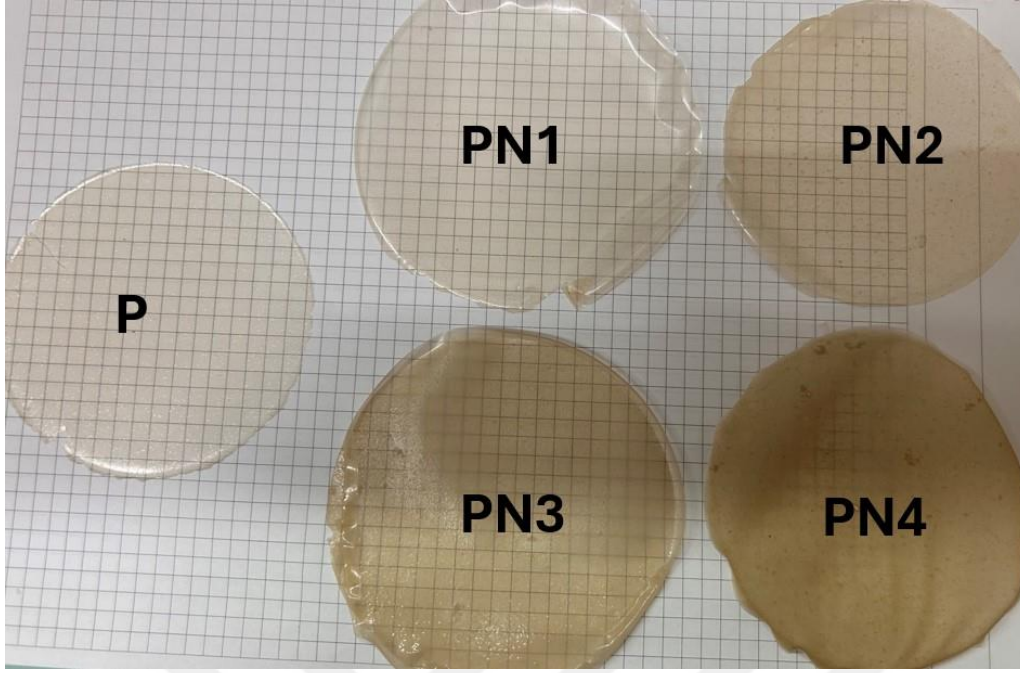


Resim 4.4. Pektinden elde edilen ambalaj filmi

Pektinden elde edilen ambalaj filmi hazırlanırken, pektin ve gliserol oranı sabit tutularak, Çizelge 4.2’de gösterildiği üzere ambalaj film içeriğindeki montmorillonit konsantrasyonu artırılmıştır. Pektinden elde edilen farklı oranlarda MMT içeren ambalaj filmlerin görüntüsü Resim 4.5’te yer almaktadır.

Çizelge 4.2. Ambalaj film formülasyonları

Numune	Pektin (%)	Gliserol (%)	Kil (%)
P	2	1	-
PN1	2	1	0,1
PN2	2	1	0,5
PN3	2	1	1
PN4	2	1	2



Resim 4.5. Pektinden elde edilen farklı oranlarda MMT içeren ambalaj filmler

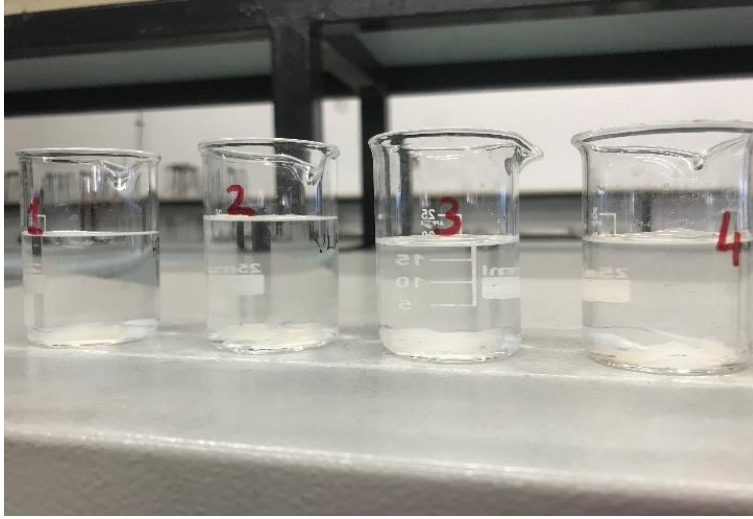
4.3. Ambalaj Filme Uygulanan Testler

Ekstrakte edilmiş pektin ve pektinden elde edilen ambalaj filmlere suda şişme testi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi, X-ışını kırınımı (XRD) analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, C-LAB renk analizi, kalınlık ve çekme kopma testi uygulanarak analiz edilmiştir.

Suda şişme testi

Karpuz kabuğu pektininden elde edilen filmlerin suda şişme testi Solak ve Dyankova (2014) tarafından önerilen prosedürle belirlenmiştir. Filmler 20 mm x 20 mm boyutunda şeritler halinde kesilerek tüm filmlerin ilk ağırlığı (W_d) kaydedilmiştir ve filmlerin distile su içerisinde 1 saat boyunca bekletilmiştir. 10 dakika aralıklarla filmler sudan çıkarılarak fazla su filtre kağıdıyla silinmiş ve tartılmıştır (W_s). Filmlerin suda şişme değerleri (%S) değeri Eşitlik 4.5 ile belirlenmiştir. Suda şişme testi 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

$$\% S = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (4.5)$$



Resim 4.6. Ambalaj filmin suda şişme testi

FTIR analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisinde hem ekstrakte edilmiş toz pektin hem de bu pektinden elde edilen ambalaj filmler için filmlerin yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların aydınlatılması amacıyla FTIR spektrumları 4000 ve 400 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınmıştır.

XRD analizi

Ekstrakte edilmiş toz pektinden elde edilen ambalaj filmler için numunelerin kristal yapıları x-ışını toz kırınımı (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir.

SEM analizi

Ekstrakte edilmiş toz pektin ve bu pektinden elde edilen ambalaj filmlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Renk analizi

Hazırlanan filmlerin renk değerleri (L^* , a^* , b^*), renk ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. L^* : parlaklık/koyuluk, a^* : + ise kırmızı, - ise yeşil, b^* : + ise sarı, - ise mavi koordinatları göstermektedir (Bakker, Bridle ve Timberlake, 1986).

Toplam renk farkı (ΔE) ve beyazlık indeksi (WI), Eşitlik 4.6 ve Eşitlik 4.7 ile hesaplanmıştır (Seyrek, Okur ve Saraçoğlu, 2021). Bu eşitliklerdeki ΔL^* , Δa^* ve Δb^* , film örneklerinin rengi ile beyaz standart renk plakası arasındaki renk değişimlerini ifade etmektedir. Bu eşitliklerdeki ΔL^* , Δa^* ve Δb^* , Eşitlik 4.8, Eşitlik 4.9 ve Eşitlik 4.10 ile hesaplanmıştır (Seyrek ve diğerleri, 2021).

$$\Delta E = ((\Delta L^2) + (\Delta a^2) + (\Delta b^2))^{1/2} \quad (4.6)$$

$$W_i = 100 - ((100 - L^*_{\text{örnek}})^2 + (a^*_{\text{örnek}})^2 + (b^*_{\text{örnek}})^2)^{1/2} \quad (4.7)$$

$$\Delta L^* = L^*_{\text{örnek}} - L^*_{\text{standart}} \quad (4.8)$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{örnek}} - a^*_{\text{standart}} \quad (4.9)$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{örnek}} - b^*_{\text{standart}} \quad (4.10)$$

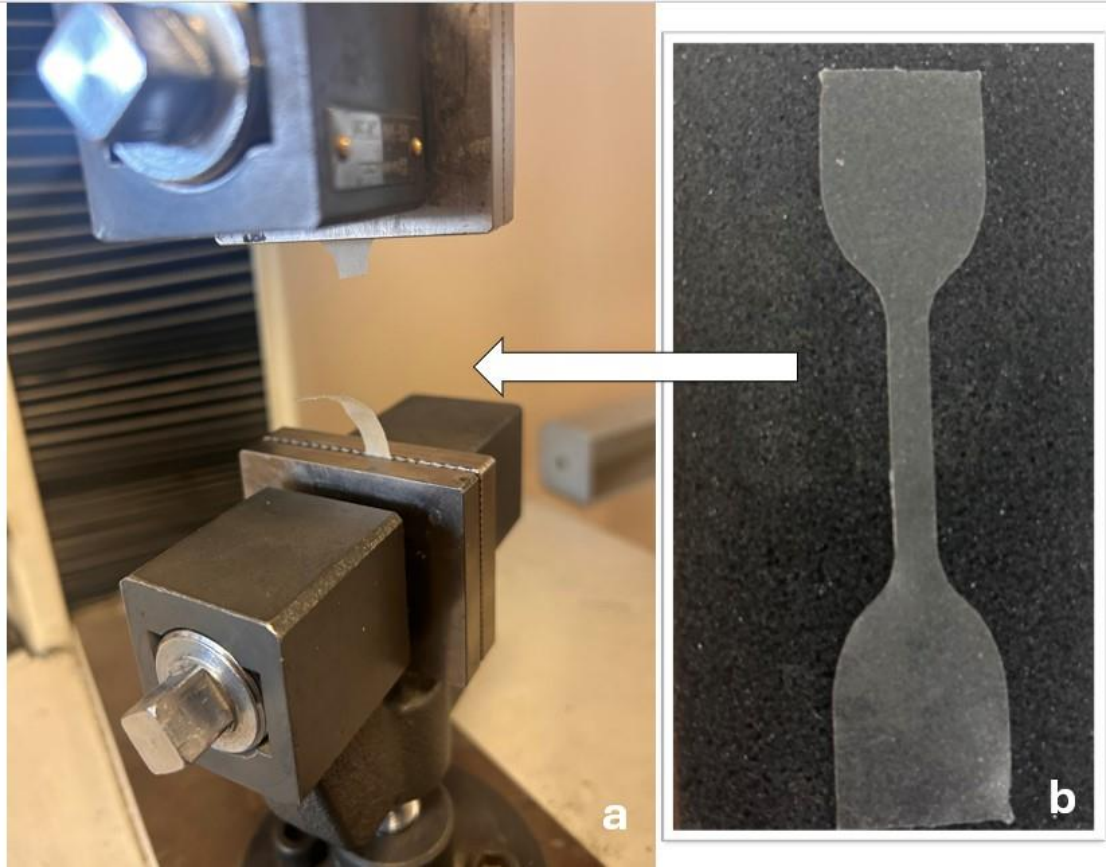
Kalınlık ve çekme kopma analizi

Filmlerin kalınlıkları filmin farklı bölgelerinden ortalamalar alınarak hesaplanmıştır. Filmlerin gerilme kuvveti ve uzama miktarlarının belirlenmesinde standart test yöntemi olan ASTM D 638 standardı kullanılmıştır. ASTM D 638 standardı esas alınmış mekanik test cihazı (Resim 4.7) kullanılarak gerilme ve uzama miktarları belirlenmiştir. Standarta uygun olan şekilde ve boyutta kalıp yardımıyla kesilen film numuneleri Resim 4.7’de görüldüğü gibi cihaza yerleştirilmiş ve 2 mm/dk çekme hızı ile çekilmiştir. Kopma anında örneğe uygulanan maksimum kuvvet, çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama miktarı mekanik test cihazına bağlı bilgisayar programı yardımıyla hesaplanmıştır. Hazırlanan filmlerin kopuncaya ve kırılıncaya kadar dayanabileceği en yüksek kuvvet olan gerilme kuvvetinin (F) (kopma anında örneğe uygulanan kuvvet) başlangıçtaki filmin kesit alanına (A) bölünmesiyle filmin çekme dayanımı (MPa) hesaplanmıştır (Eşitlik 4.11).

$$\text{Çekme dayanımı} = \frac{\text{Gerilme kuvveti (F)}}{\text{Filmin kesit alanı (A)}} \quad (4.11)$$

Filmlerin uzama yüzdesi filmin boyundaki değişimin ($L_{\text{son}} - L_{\text{ilk}}$) başlangıçtaki boyuna (L_{ilk}) oranlanmasıyla hesaplanmıştır (Eşitlik 4.12).

$$\% \text{ Kopma uzaması} = \frac{L_{son} - L_{ilk}}{L_{ilk}} \times 100 \quad (4.12)$$



Resim 4.7. a) Filmlerin çekme testi analiz görüntüsü, b) standarda uygun kesilen film numuneleri

5. BULGULAR

5.1. Karpuz Kabuklarının Sitrik Asit ile Ekstraksiyonu

Karpuz kabuklarından sitrik asit ekstraksiyonu yöntemi ile pektin eldesine ekstraksiyon süresi, karıştırma hızı ve katı/çözücü oranının etkisi incelenmiştir. Burada parametrik bir çalışma yaparak ekstraksiyon sonucu süzme işlemi yapıldıktan sonra pektin içeren süzüntü hacminin kaç katı kadar etanol ile çöktürülmesinin yeterli olacağını tayin etmek üzere 3 farklı deney yapılmıştır. Bu şartlarda yapılan ekstraksiyondaki süzüntüler etanol ile çöktürülürken, süzüntü:etanol (v:v) oranı 1:1, 1:2, 1:3 olacak şekilde pektin çöktürülerek verim hesabı yapılmıştır. Çalışılan koşullarda pektin ekstraksiyonları 90 °C sıcaklıkta ve 1M sitrik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda karpuz kabuklarından sitrik asit ekstraksiyonu ile 90 °C sıcaklıkta, 45 dk ekstraksiyon süresinde, 300 rpm karıştırma hızında, 1:30 katı:çözücü oranı ve 1:3 süzüntü:etanol oranında, en yüksek pektin verimi %38,5 olarak elde edilmiştir. Etanol ile çöktürme işleminde etanol miktarının 2 katı veya 3 katı olması arasında anlamlı fark olmadığından bundan sonraki tüm işlemlere 1:2 oranında devam edilmiştir. Çizelge 5.1’de ekstraksiyon süresinin pektin verimine etkisi incelenmiştir (deney no 3 ve 5). Ekstraksiyon süresinin 45 dakikadan 60 dakikaya arttırıldığı durumda, elde edilen pektin miktarında 0,38 gramlık bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca pektin verimine karıştırma hızının etkisi incelenmiştir (deney no 5 ve 6). Karıştırma hızının 300 rpm’den 500 rpm’e çıktığı durumda elde edilen pektin miktarında 0,06 gramlık bir artış gözlenmiştir. Dolayısıyla ekstraksiyondaki karıştırma hızı arttıkça elde edilen pektin miktarında da artış gözlenmiştir.

Çizelge 5.1. Sitrik asit ekstraksiyonuna süre ve karıştırma hızı etkisi

Deney no	Süre (dk)	Karışma hızı (rpm)	Katı:Çözücü (g:ml)	Süzüntü:Etanol (ml:ml)	Kuru pektin (g)	Pektin verimi (%)
1	60	300	1:20	1:4	0,46	23
2	45	300	1:30	1:1	0,58	29
3	45	300	1:30	1:2	0,70	35
4	45	300	1:30	1:3	0,77	38,5

Çizelge 5.1. (devam) Sitrik asit ekstraksiyonuna süre ve karıştırma hızı etkisi

Deney no	Süre (dk)	Karışma hızı (rpm)	Katı:Çözücü (g:ml)	Süzüntü:Etanol (ml:ml)	Kuru pektin (g)	Pektin verimi (%)
5	60	300	1:30	1:2	0,32	15,5
6	60	500	1:30	1:2	0,38	19,2

5.2. Pektinin Çalışılan DES Sistemlerinde Çözünürlükleri

Karpuz kabuğundan elde edilen pektinlerin, DES sistemleri ile ekstre edildiği durumda, bu ekstraksiyon ortamlarındaki çözünme davranışları incelenmiştir. Çizelge 5.2’de görüldüğü üzere pektinlerin DES bileşeni varlığında çözünürlükleri hem oda sıcaklığında hem de ekstraksiyon sıcaklığında tayin edilmiştir. Çözünürlüğün en yüksek olduğu değerlerin, (oda sıcaklığında %67, ekstraksiyon sıcaklığında %81), ekstraksiyon veriminin de en yüksek olduğu EG-SA (2:1 mol oranında) DES varlığında gerçekleştiği görülmektedir. Dolayısıyla çözünürlüğün artması ile ekstraksiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca her bir DES sisteminde pektinin oda sıcaklığına kıyasla ekstraksiyon sıcaklığında daha yüksek çözünürlük değerine sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.2. Pektinin çalışmada kullanılan DES bileşenleri varlığında çözünürlükleri

DES Kodu	Pektin verimi (%)	Esterleşme derecesi (%)	Oda sıcaklığında pektin çözünürlüğü (%)	Ekstraksiyon sıcaklığında pektin çözünürlüğü (%)
EG-SA/1:1	25	52,3±0,11	63,62±0,82	76,67±1,54
EG-SA/1:2	13,2	48,11±0,14	57,66±1,2	65,99±1,31
EG-SA/2:1	32,6	56,4±0,27	67,47±0,68	81,52±2,03
EG-SA-SU/2:1:1	30,4	37,28±0,24	65,76±1,38	79,56±1,33
EG-SA-SU/2:1:2	12,6	46,57±0,41	57,47±0,25	68,13±1,07

Çizelge 5.2. (devam) Pektinin çalışmada kullanılan DES bileşenleri varlığında çözünürlükleri

DES Kodu	Pektin verimi (%)	Esterleşme derecesi (%)	Oda sıcaklığında pektin çözünürlüğü (%)	Ekstraksiyon sıcaklığında pektin çözünürlüğü (%)
EG-LA/1:1	1,2	41,66±0,31	24,68±1,44	25,64±1,28
EG-LA/1:2	5,2	45,23±0,85	32,74±1,27	35,03±0,41
EG-LA/2:1	4,2	38,26±0,86	22,22±0,91	32,15±2,45
EG-LA/1:5	5,5	31,59±1,24	35,34±0,57	36±1,61
EG-LA/1:10	6,3	37,24±1,07	30,4±1,26	38,52±1,38
EG-AA/1:1	18,7	54,64±0,82	62,75±1,21	69,63±2,28
EG-AA/1:2	21,8	51,23±0,51	69,64±1,46	72,47±1,51
EG-AA/2:1	14,6	48,64±0,29	64,61±1,5	67,39±1,27
KK-SA/1:1	21,1	46,53±0,48	67,54±1,53	71,41±1,92
KK-SA/1:2	24,2	41,57±0,85	61,34±1,1	73,64±1,92
KK-SA/2:1	18,4	44,2±0,63	63,68±1,48	67,47±1,6
KK-EG/1:1	26,1	39,55±1,14	69,45±1,35	74,27±0,81
KK-EG/1:2	24,7	37,65±1,19	68,42±1,38	71,21±1,51
KK-EG/2:1	27,3	43,69±1,43	63,33±0,23	77,38±0,65

5.3. DES ile Pektin Ekstraksiyonu Tayini Sonuçları

Pektin molekülündeki esterleşme derecesinin %50'den fazla olduğu durumlarda yüksek metoksilli pektin (YM) özelliği taşıdığı bilinmektedir. Çalışmada kullanılan yöntemde esterleşme derecesi değerlerinin %50'den düşük veya yüksek olduğu durumlar mevcuttur. Dolayısıyla çalışmada elde edilen pektinler düşük metoksil veya yüksek metoksil pektin özelliğindedir.

Literatürde yapılan çalışmalar karpuz kabuklarındaki yüksek metoksil özelliği gösteren pektinlerin, esterleşme derecelerinin %50 üzerinde olduğu belirtilmiştir (Mendez ve diğerleri, 2021). Yapılan bu tez çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Çalışmada elde edilen pektinlerin % Mİ değerleri karşılaştırıldığında; en yüksek Mİ değerinin %8,71 ile EG:SA (2:1 mol oranında) DES varlığında karpuz kabuğunun ekstraksiyonuyla elde edilen pektinde olduğu görülmektedir. Bu koşullarda elde edilen pektin %56,4 esterleşme derecesine ve %87,64 AUA değerlerine sahiptir. Çizelge 5.3'teki veriler incelendiğinde karpuz kabuğundan elde edilen pektin örneklerinin %AUA değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. %AUA değerlerinin bu şekilde yüksek olması, elde edilen pektin örneklerinin saflığının yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.3. Elde edilen pektinlerin %ED, %Mİ ve %AUA sonuçları

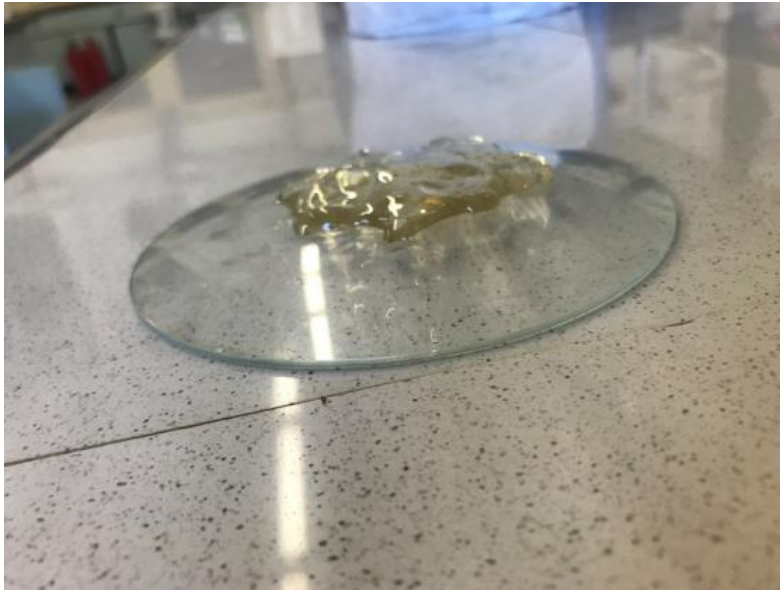
DES Kodu	ED (%)	Mİ (%)	AUA (%)
EG-SA/1:1	52,3±0,11	8,0	86,80
EG-SA/1:2	48,11±0,14	7,27	85,81
EG-SA/2:1	56,4±0,27	8,71	87,64
EG-SA SU/2:1:1	37,28±0,24	5,41	82,41
EG-SA-SU/2:1:2	46,57±0,41	7,01	85,41
EG-LA/1:1	41,66±0,31	6,16	83,97
EG-LA/1:2	45,23±0,85	6,78	85,04
EG-LA/2:1	38,26±0,86	5,58	82,79
EG-LA/1:5	31,59±1,24	4,44	79,88
EG-LA/1:10	37,24±1,07	5,4	82,40
EG-AA/1:1	54,64±0,82	8,4	87,29
EG-AA/1:2	51,23±0,51	7,81	86,56
EG-AA/2:1	48,64±0,29	7,36	85,94
KK-SA/1:1	46,53±0,48	7,0	85,40
KK-SA/1:2	41,57±0,85	6,15	83,94

Çizelge 5.3. (devam) Elde edilen pektinlerin %ED, %Mİ ve %AUA sonuçları

DES Kodu	ED (%)	Mİ (%)	AUA (%)
KK-SA/2:1	44,2±0,63	6,6	84,75
KK-EG/1:1	39,55±1,14	5,8	83,26
KK-EG/1:2	37,65±1,19	5,47	82,56
KK-EG/2:1	43,69±1,43	6,51	84,60

5.4. Asidik Ekstraksiyon ile Üretilen Pektinlerde Jelleşme Sonuçları

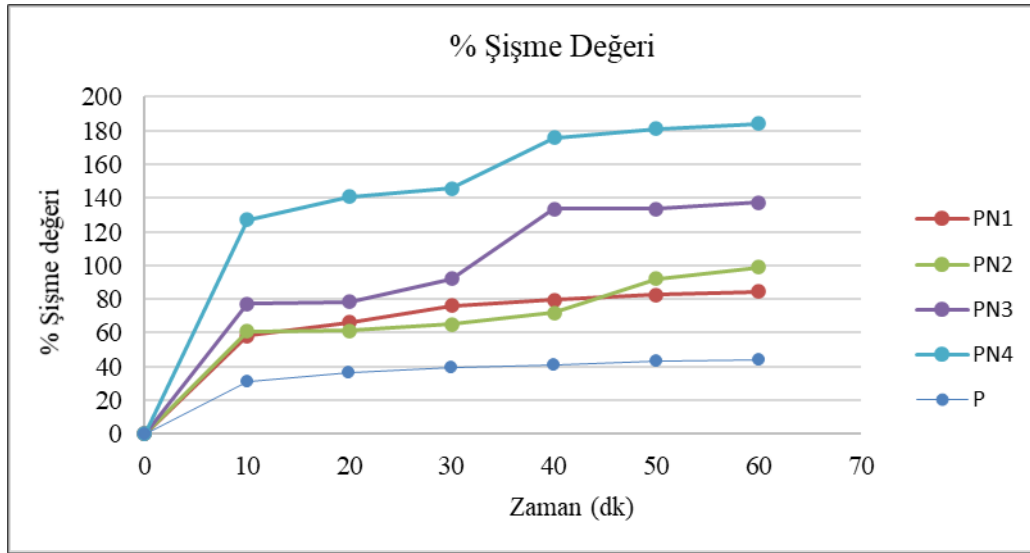
Karpuz kabuklarından asidik ekstraksiyon ile elde edilen pektinin yüksek şeker konsantrasyonunda bir çözeltide hazırlanması ile jelleşmesi incelenmiştir. Yüksek şeker konsantrasyonu kullanılmasının sebebi su aktivitesini düşürerek zincirler arası etkileşimi artırmaktır (Güzel ve Akpınar, 2017). Yüksek metoksil özelliğine sahip pektinlerin şeker konsantrasyonu ve sıcaklık varlığında jelimsi yapı oluşturdukları bilinmektedir. Bu çalışmada yapılan jel deneyinde Resim 5.1’de görüldüğü üzere çözelti jelimsi ve yoğun bir kıvam almıştır. Saat camı üzerine dökülen pektinin tamamı çökmeyerek bir jel gücü oluşturmuştur. Dolayısıyla elde edilen pektinin yüksek metoksil pektin olduğu doğrulanmıştır.



Resim 5.1. Pektinin jel gücü tayini

5.5. Ambalaj Filminin Suda Şişme Sonucu

Karpuz kabuğu pektininden elde edilen filmlerin suda şişme testinde, Şekil 5.1’de görüldüğü üzere, film bileşiminde yer alan MMT oranı arttıkça % şişme değerinde de artış gözlenmiştir. En yüksek % şişme değeri 60.dakikada $184,11 \pm 4,7$ değerinde %2 MMT içeren PN4 numunesine aittir. Bu durumun MMT’nin suyu çeken kil yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm numunelerde ilk 10 dakikada % şişme değerinde hızlı bir artış gözlemlenirken 40. dakikadan sonra filmlerin suyu çekme oranları yavaşlamaktadır. Bunun sebebi ise filmlerin su ile şişme kapasitelerinin hızlıca dolması olarak açıklanabilir.



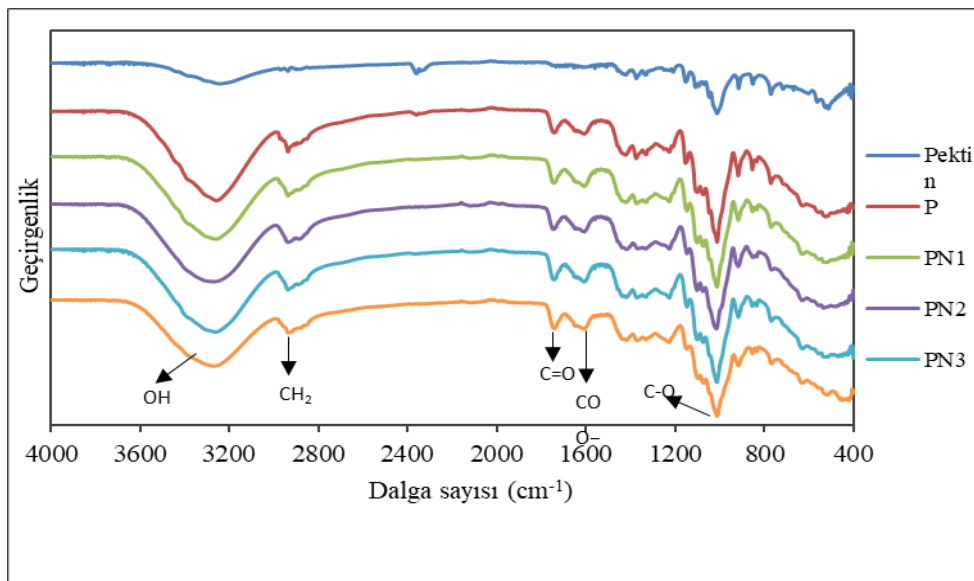
Şekil 5.1. Ambalaj filminin suda şişme sonucu

5.6. Pektin Ambalaj Filmlerinin FTIR Analizi

Bu çalışmada saf pektin ve pektin içeren filmlerin yapısal fonksiyonel gruplarını incelemek için FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 5.2). Pektine ait FTIR spektrumunda, $3000-3650 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan geniş bir pik gözlenmiştir. Bu geniş pik O–H gerilme titreşimlerine aittir. (Tran ve diğerleri, 2023). 2936 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} civarında gözlenen pikler pektinin –CH, –CH₂ ve CH₃ gruplarının C–H gerilmesiyle ilişkili bantlar olup alifatik C–H gruplarını göstermektedir (Tran ve diğerleri, 2023). 1738 cm^{-1} değerinde bulunan pik, pektinin esterlenmiş karboksil (C=O) grubunu ifade etmektedir (Jong ve diğerleri, 2023). Bu pik esterlerde görülür ve pektinde asetil (COCH₃) gruplarının yani iyonlaşmamış karboksilik asitin varlığını göstermektedir. Esterlerin spekturumunda 1740 cm^{-1} dalga sayısında

gözlenen keskin pikin varlığı pektindeki esterleşme derecesinin yüksek olduğunun işaretidir (Boonroad, Reanma ve Niamsup, 2006). FTIR spektrumu alınan pektin, karpuz kabuğunun EG:SA (2:1 mol oranında) ile ekstraksiyonuyla elde edilmiştir ve esterleşme derecesi %56 olup, esterleşme derecesi %50'den büyük olduğu için yüksek metoksilli pektin özelliğindedir. Pektine ait FTIR spektrumunda 1605 cm^{-1} civarında bulunan pikler esterlenmemiş karboksil (COO^-) pikini göstermektedir (Tran ve diğerleri, 2023; Jong ve diğerleri, 2023). $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı pektinin kalitesinin belirlenmesinde kullanılan pektin bölgesidir (Mort, Qiu ve Maness, 1993). 1009 cm^{-1} civarında gözlenen pik, alkollerde, esterlerde ve karboksilik asitlerde C–O bağlarının varlığını göstermektedir (Wathoni ve diğerleri, 2019). $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında olan pikler, tipik pektin polimerlerinin karakteristik bölgeleridir (Kacurakova ve diğerleri, 2000). Pektin yapısında gözlenen pikler pektin içeren ambalaj filmlere ait FTIR spektrumlarında da gözlenmiştir.

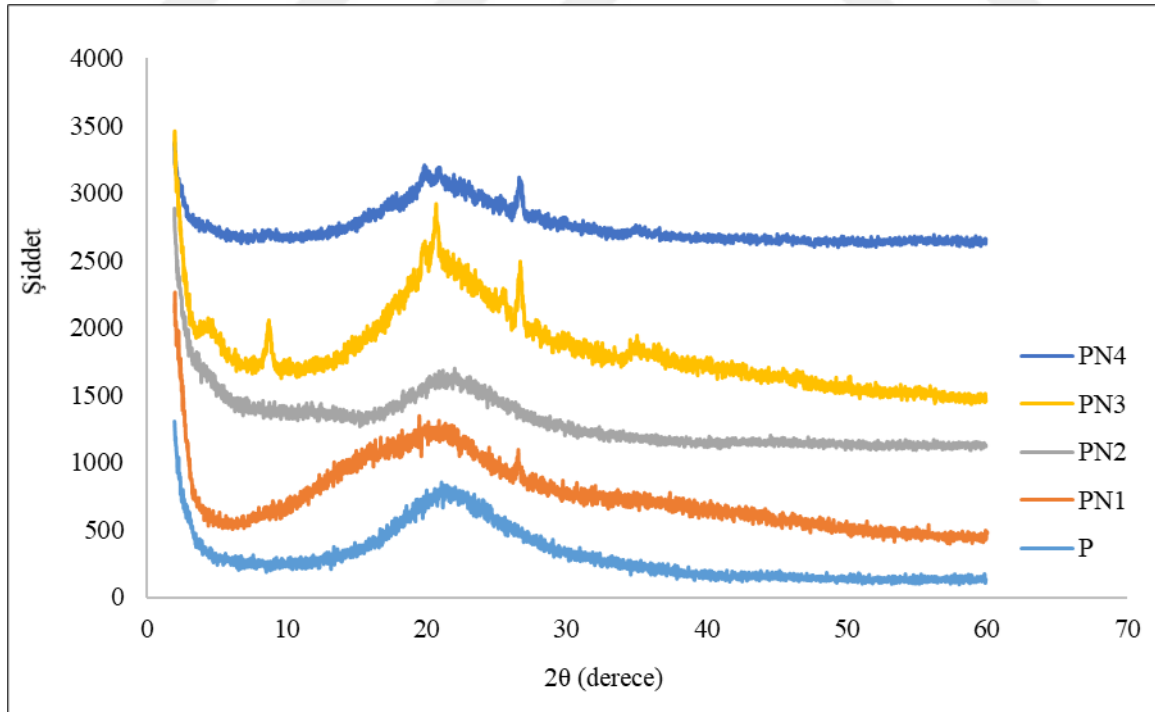
MMT içeren pektin filmlere ait spektrumda, 512 cm^{-1} 'de (Al–O–Si deformasyonu), 770 cm^{-1} 'de (kuvarsın Si–O gerilmesi) ve 913 cm^{-1} 'de (Al–Al–OH deformasyonu) MMT yapısına ait pikler gözlenmiştir (Seyrek ve diğerleri, 2021). P, PN1, PN2, PN3 ve PN4 filmlerde pektine ait karakteristik piklerin oldukça belirgin olduğu gözlenmiştir. Hazırlanan filmlerdeki MMT konsantrasyonları farklı olmasına rağmen filmlerin FTIR spektrumları birbirine çok benzer çıkmıştır. pektin ve MMT içeren filmlerde yeni bir pik gözlenmemesinin sebebi MMT'ye ait karakteristik piklerin, pektine ait karakteristik pikler ile çakışması olarak açıklanabilir.



Şekil 5.2. Pektine ve filmlere ait FTIR Analizleri

5.7. Pektin Ambalaj Filmlerinin XRD Analizi

Bu çalışmada pektin ve MMT içeren filmlerin kristal yapılarının incelenmesi için XRD analizi yapılmıştır. Farklı oranlarda MMT içeren filmlerin XRD spektrumları (Şekil 5.3) filmlerin amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Saf pektin içeren filmlerde $2\theta = 20,7^\circ$ 'deki pik karakteristik pektin yapısına aittir (Wathoni ve diğerleri, 2019). MMT eklenen pektin filmlerin XRD analizinde ise pektin yapısına ait $2\theta \sim 20$ derecesinde karakteristik pik gözlenmiştir. Filmlere ait spektrumlarda keskin pikler yerine geniş spektrumlar gözlenmiştir. Bu durum tüm filmlerin amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Ekstrakte edilmiş toz pektin elde edilen ambalaj filmlerde %1 MMT içeren PN3 filminde 2θ 8,8'de küçük bir pik gözlenmiştir. Bu pik PN3 filmlerin diğer ambalaj filmlere kıyasla hafif bir kristalinite artışı olduğunu göstermektedir (Mamiru ve Gonfa, 2023). Düşük miktarda MMT içeren filmlerde (PN1 ve PN2) sadece $2\theta \sim 20$ derecesinde karakteristik gözlenirken, daha yüksek miktarda MMT içeren filmlerde (PN3 ve PN4) bu piklere ilaveten MMT'ye ait karakteristik pikler gözlenmiştir. 2θ 4,76; 20,66; 26,46 değerlerine karşılık gelen pikler, MMT'nin karakteristik piklerini göstermektedir (Seyrek ve diğerleri, 2021).



Şekil 5.3. Pektinden elde edilen ambalaj filmlere ait XRD spektrumları

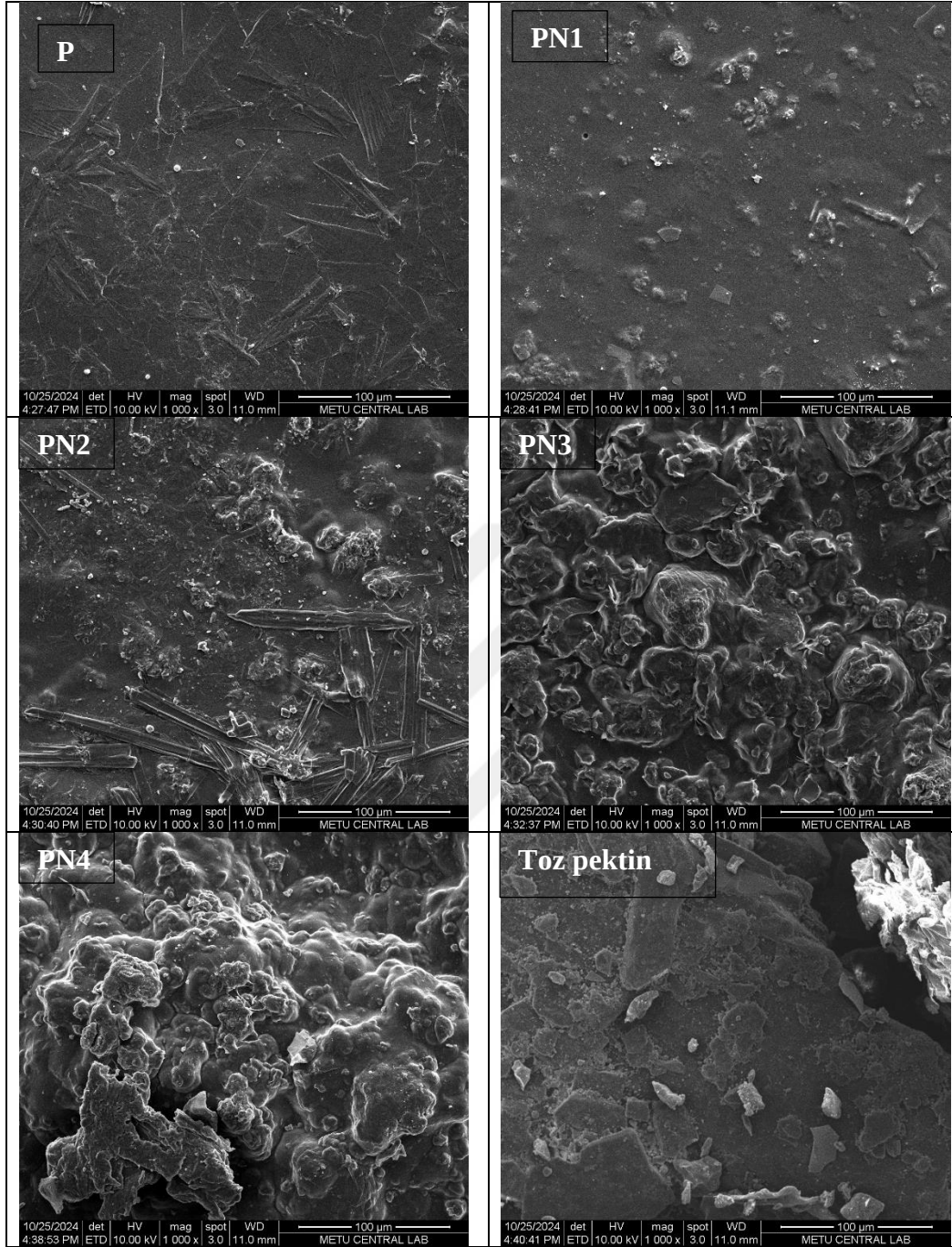
5.8. Pektin Ambalaj Filminin SEM Analizi

Pektin ve pektin içeren ambalaj numunelerinin SEM görüntüleri Resim 5.2’de verilmektedir. Toz pektine ait SEM görüntüsü, literatürdeki diğer çalışmalarda da olduğu gibi (Chen ve Lu 2021; Wathoni ve diğerleri, 2019) pektin polisakkaritlerinin ağ yapısının sebep olduğu çatlamlar ve çukurları içermektedir. P, PN1, PN2, PN3 ve PN4 filmlere ait SEM görüntülerinde film içeriğindeki MMT oranı arttıkça daha karmaşık ve heterojenik bir yapı görüntüsü elde edilmiştir. Filmlerin yüzeyinde, MMT oranı arttıkça pürüzlülük de artmaktadır.

Ambalaj filmlere ait SEM görüntülerindeki MMT bileşenleri ile pektin matrisi arasındaki etkileşimden kaynaklanabilecek çıkıntılar görülmektedir. Pektin ile bir katkı maddesinin varlığında ambalaj film geliştirildiğinde pektinin karmaşık, homojen olmayan, boşluklu, çukurlu ve çatlaklı yapılar gösterdiği literatürdeki çalışmalarda da gözlenmiş olup, bu tez çalışmasındaki SEM görüntüleri ile örtüşmektedir (Guo ve diğerleri, 2021; Alasalvar ve diğerleri, 2023).

Pektin içeren ambalaj filmlerinin XRD spektrumları ve SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde sonuçların birbirleriyle tutarlı olduğu görülmektedir. Filmlerin XRD analizinde pektin yapısına ait $2\theta \sim 20$ derecesinde karakteristik pik, filmlerin amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde filmlerin belirli karakteristik geometrik şekillere sahip olmadığı, amorf yapısından dolayı düzensiz şekillere sahip olduğu, SEM görüntülerinde de desteklenmektedir.

Pektin içeren ambalaj filmlerinin SEM görüntüleri, filmlerin mekanik analiz sonuçları ile değerlendirildiğinde, filmdeki kil miktarı arttıkça film kalınlıkları ve çekme dayanımının arttığı görülmüştür. Film yapısındaki kil oranı arttıkça filmlerin SEM görüntüsünün daha heterojen bir yapı sergilediği, bu nedenle mekanik test sonuçlarındaki kalınlığın ve çekme dayanımının arttığı düşünülmektedir.



Resim 5.2. Pektin ve pektin içeren ambalaj filmlerinin SEM görüntüleri

5.9. Pektin Ambalaj Filminin Renk Analizi

Hazırlanan ambalaj filmlerin renk parametreleri Çizelge 5.4’te verilmektedir. Filmlerin renk analizi yapılırken arka plan olarak opak karton seçilmiş ve opak karton özellikleri Çizelge 5.4’te verilmiştir. L^* değeri bir numunenin parlaklığını temsil etmekte ve 0 ile 100 arasında değişmektedir. ΔE toplam renk farkını göstermektedir (Seyrek ve diğerleri, 2021).

Çalışmada hazırlanan filmlerde MMT oranı arttıkça L^* değerinin azaldığı, diğer sabitlerin arttığı gözlenmiştir. Filmlerde L^* değeri incelendiğinde, en yüksek değer PN1 numunesinde (%2 pektin, %0,1 MMT) belirlenmiştir. Ambalaj filmlerin formülasyonundaki MMT miktarı arttıkça sarılık (b^*) değeri de artmaktadır bu durum literatürdeki çalışmalarla örtüşmektedir (Seyrek ve diğerleri, 2021).

Farklı oranlarda MMT içeren filmlerin toplam renk farkı (ΔE) değeri de ambalaj filmlerdeki MMT miktarı arttıkça artış göstermiştir. Bu durum da literatürdeki çalışmalarla örtüşmektedir (Seyrek ve diğerleri, 2021). Diğer yandan filmlerin parlaklık değeri olan WI'nın filmlere MMT eklenmesiyle azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.4. Pektinden elde edilen ambalaj filmlere ait renk analizleri

	L^*	a^*	b^*	ΔE	WI
Arka plan (Opak Karton)	95,71	-0,24	2,03	-	-
P	91,16	0	12,87	11,76	84,39
PN1	91,96	-0,46	11,47	10,16	85,99
PN2	88,84	0,77	15,54	15,19	80,85
PN3	83,11	0,55	20,82	22,64	73,18
PN4	79,16	1,58	24,45	27,93	67,83

5.10. Pektin Ambalaj Filminin Kalınlık ve Çekme Kopma Analizi

Filmlerin çekme dayanımı, kopma uzaması, maksimum kuvvet değerleri ve kalınlıkları Çizelge 5.5'te verilmiştir. Film kalınlığı, filmin hem mekanik hem de geçirgenlik özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Ayrıca, kurutma koşulları ve hazırlama yöntemleri filmlerin kalınlığını etkileyen faktörlerdir. Kompozit film kalınlıkları, Çizelge 5.5.'te gösterildiği gibi, katkı maddelerinin sayısına bağlı olarak $0,14 \pm 0,001$ 'den $0,26 \pm 0,04$ mm'ye kadar değişmiştir. Film kalınlıkları, MMT eklenmesiyle artmıştır.

Çizelge 5.5. Filmlerin çekme dayanımı, kopma uzaması, maksimum kuvvet değerleri

Film	Çekme dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)	Maksimum kuvvet (kN)	Kalınlık (mm)
P	6,75±1,46	326,87±93,43	0,0057±0,001	0,14±0,01
PN1	7,24±1,2	273,23±61,36	0,0061±0,001	0,14±0,001
PN2	7,35±0,44	222,29±20,84	0,0064±0,0003	0,14±0,003
PN3	-	-	-	0,20±0,005
PN4	9,23±0,04	91,66±0,65	0,007±0,002	0,26±0,04

Çizelge 5.5'te görüldüğü üzere ambalaj film formülasyonunda MMT konsantrasyonunun artışı ile filmlerin çekme dayanımı artmakta yüzde uzaması azalmaktadır. Ambalaj film içeriğindeki MMT konsantrasyonu arttıkça süneklik azalmaktadır. MMT içermeyen filmin kopma uzaması % 326,87 iken hacimce % 2 MMT içeren filmin kopma uzaması %91,66'dır. Ambalaj filmin içine bir madde eklendiği durumda filmin kimyasal yapısında ve morfolojik yapısında değişiklikler gözlemlenebilir (Mehmetoğlu, 2010). Moleküller arasındaki etkileşimin azalması ile filmin yüzde uzaması da azalmaktadır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, asit yöntemi ve DES bileşenleri varlığında ekstraksiyon ile karpuz kabuklarından pektin ekstrakte edilmiş, elde edilen pektinden çözelti döküm yöntemi ile film malzemesi hazırlanmıştır. Pektin ekstraksiyonunda karpuz kabuğu evsel atıkları kullanılmıştır.

-Üretilen pektinlerin karakterizasyon çalışmaları kapsamında pektin verimi, esterleşme derecesi, metoksil içeriği ve anhidroüronikasit miktarları belirlenmiştir. Çalışmada karpuz kabuğundan elde edilen pektin örneklerinin %AUA değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. %AUA değerlerinin bu şekilde yüksek olması, elde edilen pektin örneklerinin saflığının yüksek olduğunu göstermektedir. Karpuz kabuklarından sitrik asit ekstraksiyonu ile 90 °C sıcaklıkta, 45 dk ekstraksiyon süresinde, 300 rpm karıştırma hızında, 1:30 katı:çözücü oranı ve 1:3 süzöntü:etanol oranında, en yüksek pektin verimi %38,5 olarak bulunmuştur.

-Karpuz kabuğundan DES bileşenleri varlığında pektin ekstraksiyonunda farklı molar oranlarda EG-SA, EG-SA-SU, EG-LA, EG-AA, KK-SA, KK-EG DES bileşenleri kullanılmıştır. DES bileşenleri varlığında en yüksek pektin verimine (%32,6), EG-SA (2:1 mol oranında) DES sistemi ile ekstraksiyon sonucunda ulaşılmıştır. DES bileşenleri varlığında elde edilen optimum pektin (EG-SA/2:1 DES sisteminde, %32,6 verim, %56,4 esterleşme derecesi) ile farklı oranlarda montmorillonit (MMT) birleştirilerek, ambalaj filmi hazırlanmıştır.

-Bu üretilen pektinlerden elde edilen ambalaj filmlere suda şişme testi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi, X-ışını kırınımı (XRD) analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, C-LAB renk analizi, kalınlık ve çekme kopma testi uygulanmıştır.

-Çalışmada elde edilen film kalınlıkları $0,14 \pm 0,001$ 'den $0,26 \pm 0,04$ mm'ye kadar değişmiştir. MMT içermeyen filmin kopma uzaması % 326,87 iken hacimce % 2 MMT içeren filmin kopma uzaması %91,66'dır. Filmlerde en yüksek % şişme değeri 60.dakikada $184,11 \pm 4,7$ değerinde %2 MMT içeren ambalaj filmde gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasının devamında aşağıdaki uygulamaların gerçekleştirilmesi önerilmektedir:

-Pektin içeren ambalaj filmleri bir gıdanın ambalajında kullanılarak ve gıdanın bozunmasına dair etkileri incelenerek raf ömrünü nasıl geliştirdiği takip edilebilir.

-Bu tez çalışmasında kullanılan ekstraksiyon parametreleri optimize edilerek elde edilen pektinin yüksek metoksilli veya düşük metoksilli olduğu durumların bir kıyaslaması yapılarak, metoksil içeriğinin ambalaj filmin karakteristik özelliklerine etkisi araştırılabilir.

-Çalışmanın devamında gıda ambalajında kullanılacak olan gıda ürünü film analiz sonuçlarına göre seçilebilir. Eğer gıda ürününün ambalajlanmasında mekanik özellikleri geliştirilmiş bir ambalaj filmi kullanılması isteniyorsa kalınlık, çekme dayanımı ve maksimum kuvvet değeri en yüksek olan PN4 ambalaj filmi kullanılabilir. Eğer ambalajlanacak olan gıda nemden kolay etkilenebilen bir gıda ürünü ise, tez çalışmasında üretilen ambalaj filmlerin hava ve su geçirgenlik testleri yapılarak hangi film formülasyonunun kullanılacağına karar verilebilir. Ambalajlanacak olan gıda ürününde sağlanması gereken özelliklere göre optimum ambalaj film formülasyonları belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- Abbott, A. P., Boothby, B., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(9), 9142-9147.
- Adamczewska, M., Selvaraj, R. (2018). Optimization of Ultrasound Assisted Extraction of Pectin From Watermelon Rinds Using Response Surface Methodology, *International Journal of Applied Science and Engineering. The International Conference on Food and Applied Bioscience*, 138-145.
- Aday, M. S. (2014). Ambalaj Materyalleri. *Türktarım Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Dergisi*, (220), 16-21.
- Aghazadeh, M., Karim, R., Abdul Rahman, R., Sultan, M. T., Paykary, M., Johnson, S. (2018). Effect of glycerol on the physicochemical properties of cereal starch films. *Czech Journal of Food Sciences*, 36, 403–409.
- Alasalvar, H., Yildirim, Z., Yildirim., M. (2023). Development and characterization of sustainable active pectin films: The role of choline chloride/glycerol-based natural deep eutectic solvent and lavender extracts. *Heliyon*, 9(11), 21756.
- Almasi, H., Azizi, S., Amjadi, S. (2020). Development and characterization of pectin films activated by nanoemulsion and Pickering emulsion stabilized marjoram (*Origanum majorana* L.) essential oil. *Food Hydrocoll*, 99, 105338.
- Alonso, D. A., Baeza, A., Chincilla, R., Guillena, G., Pastor, I. M., Ramon, D. J. (2016). Deep Eutectic Solvents: The Organic Reaction Medium of the Century. *European Journal of Organic Chemistry*, 612-632
- Al-Sayed, H. M. A. and Ahmed, A. R. (2013). Utilization of watermelon rinds and sharlyn melon peels as a natural source of dietary fiber and antioxidants in cake. *Annals of Agricultural Science*, 58(1), 83-95.
- Awasthi, K. M., Kumar, V., Yadav, V., Sarsaiya, S., Awasthi, S. K., Sindhu, R., Binod, P., Kumar, V., Pandey, A., Zhang, Z. (2022). Current state of the art biotechnological strategies for conversion of watermelon wastes residues to biopolymers production: Areview. *Chemosphere*, 290, 133-310.
- Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M. H. A., Ghafoor, K., Norulaini, N. A. N., Omar, A. K. M. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 426-436.
- Bagherian, H., Zokaee, F., Fouladitajar, A., Mohtashamy, M. (2011). Comparisons between conventional, microwave and ultrasound assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50 (11-12), 1237-1243.

- Bakker, J., Bridle, P., Timberlake C. F. (1986). Tristimulus Measurements (CIELAB 76) of Port Wine Colour. *Vitis*, 25(2), 67-78.
- Bangar, S. P., Chaudhary, V., Akhila, P. P., Sunooj, K. V. (2023). Recent functionality developments in Montmorillonite as a nanofiller in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 140, 104148.
- Bastos, S. R., Laurentino, S., Canuto, K. M., Mendes, L. G., Martins, C. M., Silva, S. M. F., Furtado, R., Kim, S., Biswas, A., Cheng, H. (2016). Physical and mechanical testing of essential oil- embedded cellulose ester films. *Polymer Testing*, 49, 156-161.
- Bayar, N., Bouallegue, T., Achour, M., Kriaa, M., Bougatef, A., Kammoun, R. (2017). Ultrasonic extraction of pectin from *Opuntia ficus indica* cladodes after mucilage removal: Optimization of experimental conditions and evaluation of chemical and functional properties. *Food Chem*, 235, 275–282.
- Belkheri, A., Forouhar, A., Ursu A., Dubessay P., Delattre C., Pierre, G., Djelveh, G., Abdelkafi, S., Hamdami, N., Michaud, P. (2021). Extraction, Characterization, and Applications of Pectins from Plant By-Products. *Applied Sciences*, 11(4), 6596.
- BeMiller, J. N. (1986). An introduction to pectins: structure and properties. *ACS Symposium Series*, 310, 37–41.
- Benvenuti, L., Sanchez-Camargo, A. P., Ferreira-Zielinski, A. A., Salvador-Ferreira, S. R. (2020). NADES as potential solvents for anthocyanin and pectin extraction from *Myrciaria cauliflora* fruit by-product: In silico and experimental approaches for solvent selection. *Journal of molecular liquids*, 315, 113-761.
- Bochek A. M., Zabivalova N. M., Petropavlovskii G. A. (2011). Determination of the esterification degree of polygalacturonic acid. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75, 796-799.
- Boonroad, D., Reanma, K., Niamsup, H. (2006). Extraction and Physicochemical Characteristics of Acid-Soluble Pectin from Raw Papaya (*Carica papaya*) Peel. *Journal of Science*, 33, 129-135.
- Brito, T. B., Carrajola, J. F., Gonçalves, E. C. B. A., Martelli-Tosi, M., and Ferreira, M. S. L. (2019). Fruit and vegetable residues flours with different granulometry range as raw material for pectin-enriched biodegradable film preparation. *Food Research International*, 121, 412–421.
- Campbell, M. (2006). *Extraction of pectin from watermelon rind*, M. Sc. Thesis, Bachelor of Science in Biosystems Engineering, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma.
- Chen, Q., X. Lu. (2021). Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*, 38, 129–137.

- Cortes-Camargo, S., Roman-Guerrero, A., Alpizar-Reyes, E., Perez-Alonso, C. New Sources of Pectin: Extraction, Processing, and Industrial Applications. In *Utilization of Pectin in the Food and Drug Industries*; IntechOpen: London, UK, 2023.
- Cunha, S. C., Fernandes, J. O. (2018). Extraction techniques with deep solvents. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 105, 225–239.
- Dai, Y., Van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., Choi, Y. H. (2013). Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*, 766, 61–68.
- Dao, T. A. T., Webb, H. K., Malherbe, F. (2021). Optimization of pectin extraction from fruit peels by response surface method: Conventional versus microwave-assisted heating. *Food Hydrocoll*, 113, 106475.
- Deshwal, K. G., Panjagari, N. R. (2019). Review on metal packaging: materials, forms, food applications, safety and recyclability. *Journal of food science and technology*, 57(7), 2377–2392.
- Dominiak, M., Sondergaard, K. M., Wichmann, J., Vidal-Melgosa, S., Willats, W. G., Meyer, A. S., Mikkelsen, J. D. (2014). Application of enzymes for efficient extraction, modification, and development of functional properties of lime pectin. *Food Hydrocoll*, 40, 273–282.
- Dranca, F., Oroian, M. (2018). Extraction, purification and characterization of pectin from alternative sources with potential technological applications. *Food Research International*, 113, 327-350.
- Fakhouri, F. M., Martelli, S. M., Bertan, L. C., Yamashita, F., Innocentini Mei, L. H., and Collares Queiroz, F. P. (2012). Edible films made from blends of manioc starch and gelatin influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. *Lwt-Food Science and Technology*, 49, 149-154.
- Fishman, M. L., Pferffer, P. E., Barford, R. A. and Donar, K. W. (1984). Studies of pectin solution properties by high performance exclusion chromatography. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 32(2), 372-378.
- Gabric, K., Kurek, M., Scetar, M., Brncic, M., Galic, K. (2023). Characterization of Synthetic Polymer Coated with Biopolymer Layer with Natural Orange Peel Extract Aimed for Food Packaging. *Polymers*, 15(11), 2569.
- Galus, S., Lenart, A. (2013). Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. *Journal of Food Engineering*, 115, 459-465.
- Gilsenan, P., Richardson, R., Morris, E. (2000). Thermally reversible acid-induced gelation of low-methoxy pectin. *Carbohydr Polym*, 41, 339–349.

- Gu, J., Lin, L., Zhao, M. (2023). Demonstration of feasibility and effectiveness of deep eutectic solvent-water system extraction of RG-I type pectin from wolfberry based on target polysaccharide, solvent and their interactions. *Food Hydrocolloids*, 144(5), 109027.
- Guo, Z., Ge, X., Yang, L., Gou, Q., Han, L., Yu, Q. (2021). Utilization of watermelon peel as a pectin source and the effect of ultrasound treatment on pectin film properties. *Food and Science Technology*, 147, 111569.
- Guo, Z., Wu, S., Lin, J., Zheng, H., Lei, H., Yu, Q., Jiang, W. (2023). Active film preparation using pectin and polyphenols of watermelon peel and its applications for super-chilled storage of chilled mutton. *Food Chemistry*, 417, 135838.
- Güzel, M., Akpınar, Ö. (2017). Turunçgil Kabuklarından Elde Edilen Pektinlerin Karakterizasyonu ve Karşılaştırılması. *Akademik Gıda*, 15(1), 17-28.
- Huang, J., Hu, Z., Hu, L., Li, G., Yao, Q., and Hu, Y. (2021). Pectin Based Active Packaging: A critical review on preparation, physical properties and novel application in food preservation. *Trends in Food Science and Technology*, 118, 167-178.
- Hartati, I., Subekti, E. (2014). Microwave Assisted Extraction of Watermelon Rind Pectin. *International Journal of ChemTech Research*, 8(11): 163-170.
- Cui, J., Zhao, C., Feng, L., Han, Y., Du, H., Xiao, H., Zheng, J. (2021). Pectins from fruits: relationships between extraction methods, structural characteristics, and functional properties. *Trends Food Sci Technol*, 110, 39–54.
- Jayrajsinh, S., Shankar, G., Agrawal, Y. K., Bakre, L. (2017). Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 39, 200-209.
- Jiang, L. N., Shang, J. J., He, L. B. and Dan, J. M. (2012). Comparisons of microwave-assisted and conventional heating extraction of pectin from seed watermelon peel. *Advanced Materials Research*, 550–553, 1801–1806.
- Jong, S. H., Abdullah, N., Muhammad, N. (2023). Optimization of low-methoxyl pectin extraction from durian rinds and its physicochemical characterization. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 5, 100263.
- Kacurakova, M., Capek, P., Sasinkova, V., Wellner, N. and Ebringerova, A. (2000). FTIR Study of Plant Cell Wall Model Compounds: Pectic Polysaccharides and Hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*, 43(2), 195-203.
- Kavya, M., Jacob, A. R., Nisha, P. (2023). Pectin emulsions and emulgels: Bridging the correlation between rheology and microstructure. *Food Hydrocoll*, 143, 108868.
- Krishnamurti, C. R. and Giri, K.V. (1948). Preparation, Purification and Composition of Pectins from Indian Fruits and Vegetables. *Indian Academy of Sciences*, 29, 155-167.

- Kumar, M., Tomar, M., Saurabh, V., Mahajan, T., Punia, S., Contreras, M. M., Rudra, S. G., Kaur, C., Kennedy, J. F. (2020). Emerging trends in pectin extraction and its anti-microbial functionalization using natural bioactives for application in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 223–237.
- Lange, J. and Wyser, Y., (2003). Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging: a review. *Packag Technol Sci Int J*, 16(4), 149–158.
- Li, X. S., Liu, Z. Y., Lu, B. S. (2014). Ultrasonic-assisted extraction of pectin from chaenomeles. *Journal of Central South University*, 21, 4115–4120.
- Liew, Q., Ngoh, G. C., Yusoff, R. Teoh, W. H. (2018). Acid and deep eutectic solvent (DES) extraction of pectin from pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peels. *Biocatal Agric Biotechnol*, 13, 1-11.
- Liu, R.H. (2013). Health-promoting components of fruits and vegetables in the diet. *Advances in Nutrition*, 4(3), 384–392.
- Mahand, S. N., Yazdanbakhsh, A., Tayouri, M. I., Zarei, A., Nouranian, S., Ruckdaschel, H., Khonakdar, H. A. (2023). Theoretical and experimental investigation of selective gas permeability in polystyrene/polyolefin elastomer/nanoclay nanocomposite films. *Polymer Testing*, 120, 107960.
- Mamiru, D., Gonfa, G. (2023). Extraction and characterization of pectin from watermelon rind using acetic acid, *Heliyon* 9, 13525.
- Maran, J. P., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., Sridhar, R. (2014). Microwave assisted extraction of pectin from waste *Citrullus lanatus* fruit rinds. *Carbohydr Polym*, 101, 786–791.
- Maric, M., Grassino, A. N., Zhu, Z., Barba, F. J., Brncic, M., Brncic, S. R. (2018). An overview of the traditional and innovative approaches for pectin extraction from plant food wastes and by products: ultrasound microwaves and enzyme-assisted extraction. *Trends In Food Science & Technology*, 76, 28–37.
- Marsh, K., Bugusu, B., (2007). Food Packaging-Roles Materials and Environmental Issues. *Journal of Food Science*, 72(3), 39-55.
- Mehmetoğlu, A. Ç. (2010). Yenilebilir Filmlerin ve Kaplamaların Özelliklerini Etkileyen Faktörler, *Akademik Gıda*, 8, 37-43.
- Mendez, D.A., Fabra, M.J., Martinez-Abad, A., Martinez-Sanz, Gorria, M., Lopez- Rubio, A. (2021). Understanding the different emulsification mechanisms of pectin: Comparison between watermelon rind and two commercial pectin sources. *Food Hydrocolloids*, 120, 106957.
- Mendez, D. A., Martinez-Abad A., Martinez-Sanz M., Lopez-Rubio A., Fabra, M. J. (2023). Tailoring structural, rheological and gelling properties of watermelon rind pectin by enzymatic treatments. *Food Hydrocolloids*, 135, 108119.

- Mort, A. J., Qiu, F., Maness, N. O. (1993). Determination of the Pattern of Methyl Esterification in Pectin. Distribution of Contiguous Nonesterified Residues. *Carbohydrate Research*, 247, 21-35.
- Nagar, M., Sharanagat, V. S., Kumar, Y., Singh, L., (2020). Development and characterization of elephant foot yam starch-hydrocolloids based edible packaging film: Physical optical thermal and barrier properties. *Journal of Food Science and Technology*, 57(4), 1331-1341.
- Norton, I. T., Fryer, P., Moore, S. (2006). Product/Process integration in food manufacture: Engineering sustained health. *AIChE Journal*, 52(5), 1632-1640.
- Othman, S. H., Majid, N. A., Tawakkal, I. S. M. A., Basha, R. K., Nordin, N., and Shapil, R. A. (2019). Tapioca starch films reinforced with microcrystalline cellulose for potential food packaging application. *Food Science and Technology*, 39, 605-612.
- Olatunji, O. M, Itam, D. H., Akpan, G. E., Horsfall I. T. (2022). Predictive Modeling Coupled with Multiple Optimization Techniques for Assessing the Effect of Various Process Parameters on Oil and Pectin Extraction from Watermelon Rind. *Process Integration and Optimization for Sustainability*, 6(3), 765–779.
- Özkaya, H. (2014). Gıda-Ambalaj Etkileşimleri. *Türktarım Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Dergisi*, 220, 30-35.
- Khamsucharit, P., Laohaphatanalert, K., Gavinlertvatana, P., Siroth, K., Sangseethong, K. (2018). Characterization of pectin extracted from banana peels of different varieties. *Food Science And Biotechnology*, 27(3), 623–629.
- Pandit, S. G., Vijayanand, P., Kulkarni, S. G. (2015). Pectic principles of mango peel from mango processing waste as influenced by microwave energy. *LWT-Food Science and Technology*, 64, 1010–1014.
- Perez, J., Gomez, K., Vega, L. (2022). Optimization and Preliminary Physicochemical Characterization of Pectin Extraction from Watermelon Rind (*Citrullus lanatus*) with Citric Acid. *International Journal of Food Science*, 2022(15), 1-10.
- Petkowicz, C. L. O., Vriesmann, L. C. and Williams, P. A. (2017). Pectins From Food Waste: Extraction Characterization and Properties of Watermelon Rind Pectin. *Food Hydrocolloids*, 65, 57-67.
- Puri, M., Sharma, D., Barrow, C. J. (2012). Enzyme assisted extraction of bioactives from plants. *Trends in Biotechnology*, 30(1), 37-44.
- Rehman, A., Ahmad, T., Aadil, R. M., Spotti, M. J., Bakry, A. M., Khan, I. M., Zhao, Li., Riaz, T., Tong, Q. (2019). Pectin polymers as wall materials for the nano-encapsulation of bioactive compounds. *Trends in Food Science & Technology*, 90, 35–46.

- Reshmy, R., Phillip, E., Madhavan, A., Arun, K. B., Binod, P., Pugazhendhi, A., Awasthi, M. K., Sirohi, R., Tarafdar, A., Ganansounou, E., Pandey, A., Sindhu, R. (2021). Promising eco-friendly biomaterials for future biomedicine: cleaner production and applications of nanocellulose. *Environ Technol Innovat*, 24, 101855.
- Rico, X., Gullon B., Yanez, R. (2022). A Comparative Assessment on the Recovery of Pectin and Phenolic Fractions from Aqueous and DES Extracts Obtained from Melon Peels. *Food and Bioprocess Technology*, 15, 1406–1421.
- Rodriguez Lopez, A. D., Mayor Lopez, L., Galfarsoro Machado, M. M., Martinez Otalo, J. L., Garcia Castello, E. M. (2013). Pectinmethylesterase extraction from orange solid wastes: Optimization and comparison between conventional and ultrasound assisted treatments. *Agricultural Sciences*, 4(9), 45-50.
- Saberi, B., Vuong, Q. V., Chockchaisawasdee, S., Golding, J. B., Scarlett, C. J., and Stathopoulos, C. E. (2016). Mechanical and physical properties of pea starch edible films in the presence of glycerol. *Journal of Food Processing and Preservation*, 40, 1339-1351.
- Sari, A. M, Ishartani, D., Dewanty, P. S. (2018). Effects of microwave power and irradiation time on pectin extraction from watermelon rinds (*Citrullus lanatus*) with acetic acid using microwave assisted extraction method. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 102(1), 12085.
- Seyrek, M. E., Okur, M., Saraçoğlu, N. (2021). Improvement of mechanical, thermal and antimicrobial properties of organically modified montmorillonite loaded polycaprolactone for food packaging, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 27, 894–908.
- Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), 246-265.
- Shafie, H. M., Yusof, R., Gan, C. Y. (2019). Deep eutectic solvents (DES) mediated extraction of pectin from Averrhoa bilimbi: Optimization and characterization studies. *Carbohydrate Polymers*, 216, 303-311.
- Shafie, H. M., Gan, C. Y. (2020). Could choline chloride-citric acid monohydrate molar ratio in deep eutectic solvent affect structural, functional and antioxidant properties of pectin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 149, 835-843.
- Solak, A., Dyankova, S. (2014). Composite Films from Sodium Alginate and High Methoxyl Pectin Physicochemical Properties and Biodegradation in Soil. *Ecologia Balkanica*, 6(2), 25-34.
- Sood, A., Saini, C.S. (2022). Red pomelo peel pectin based edible composite films: Effect of pectin incorporation on mechanical, structural, morphological and thermal properties of composite films. *Food Hydrocolloids*, 123, 107135.

- Souza, V. G. L., Pires, J. R. A., Rodrigues, P. F., Lopes, A. A. S., Fernandes, F. M. B., Duarte, M. P. (2018). Bionanocomposites of chitosan/montmorillonite incorporated with *Rosmarinus officinalis* essential oil: Development and physical characterization. *Food packaging and shelf life*, 16, 148-56.
- Spinei, M., Oroian, M. (2023). Structural functional and physicochemical properties of pectin from grape pomace as affected by different extraction techniques. *International Journal of Biological Macromolecules*, 224, 739-753.
- Swamy, G. J., Muthukumarappan, K. (2017). Optimization of continuous and intermittent microwave extraction of pectin from banana peels. *Food Chemistry*, 220, 108–114.
- Mada, T., Duraisamy, R., Guesh, F. (2022). Optimization and characterization of pectin extracted from banana and papaya mixed peels using response surface methodology. *Food Science & Nutrition*, 10(4), 1222–1238.
- Thakare, V. B., Jadeja, G. J., Desai, M. A. (2023). Extraction of mangiferin and pectin from mango peels using process intensified tactic: A step towards waste valorization. *Chemical Engineering Research and Design*, 192, 280–288.
- Talekar, S., Patti, A. F., Vijayraghavan, R., Arora, A. (2018). Complete utilization of waste pomegranate peels to produce a hydrocolloid, punicalagin rich phenolics, and a hard carbon electrode. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 16363–16374.
- Tran, N. T. K., Nguyen, V. B., Van Tran, T., Nguyen, T. T. T. (2023). Microwave-assisted extraction of pectin from jackfruit rags: optimization, physicochemical properties and antibacterial activities. *Food Chemistry*, 418, 135807.
- Sajjaanatakul, T., Van Buren, J. P. and Downing, D. L. (1989). Effect of Methyl Ester Content on Heat Degradation of Chelator Soluble Carrot Pectin. *Journal of Food Science*, 54, 1272.
- Ververis, C., Georghiou, K., Danielidis, D., Hatzinikolaou, D. G., Santas, P., Santas, R., Corleti, V. (2007). Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. *Bioresource Technology*, 98(2), 296–301.
- Vilarinho, F., Vaz, M. F., Silva, A. S. (2020). The Use of Montmorillonite (MMT) in Food Nanocomposites: Methods of Incorporation, Characterization of MMT/Polymer Nanocomposites and Main Consequences in the Properties. *Recent Patents on Food, Nutrition and Agriculture*, 11, 13-26.
- Voragen, A. G. J., Coenen, G., Verhoef, R. P. and Schols, H. A. (2009). Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Structural Chemistry*, 20(2), 263-275.
- Yarış, A., Sezgin, A. (2017). Food Packaging: Glass And Plastic., *Researches on Science and Art in 21st Century Turkey; Gece Publishing: Ankara, Turkey*, 81, 735-740.

- Yoo, S. H., Lee, B. H., Lee, H., Lee, S., Bae, I. Y., Lee, H. G., Fishman, M. L., Chau, H. K., Savary, B. J., Hotchkiss, A. T. (2012). Structural characteristics of pumpkin pectin extracted by microwave heating. *Journal of Food Science*, 77, 1169–1173.
- Younis, H. G. R., Zhao, G. (2019). Physicochemical properties of the edible films from the blends of high methoxyl apple pectin and chitosan. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 131, 1057–1066.
- Zhao, H., Baker, G. A. (2013). Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(1), 3-12.
- Zia, S., Khan, M. R., Shabbir, M. A., Aadil, R. M. (2021). An update on functional, nutraceutical and industrial applications of watermelon by-products: a comprehensive review. *Trends in Food Science & Technology*, 114, 275–291.
- Wainaina, S., Lukitawesa, L., Awasthi, M. K., Taherzadeh, M. J. (2019). Bioengineering of anaerobic digestion for volatile fatty acids, hydrogen or methane production: a critical review. *Bioengineered*, 10, 437–458.
- Wandee, Y., Uttapap, D., Mischnick, P. (2019). Yield and structural composition of pomelo peel pectins extracted under acidic and alkaline conditions. *Food Hydrocoll*, 87, 237–244.
- Wang, L., Weller, C. L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science and Technology*, 17(6), 300-312.
- Wang, S., Chen, F., Wu, J., Wang, Z., Liao, X., Hu, X. (2007). Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology. *J Food Eng*, 78, 693–700.
- Wathoni, N., Shan, C. Y., Shan, W. Y., Rostinawati, T., Indradi, R. B., Pratiwi, R., Muchtaridi, M. (2019). Characterization and antioxidant activity of pectin from Indonesian mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) rind. *Heliyon*, 5(8), 2299.
- Wen, C., Zhang, J., Feng, Y., Duan, Y., Ma, H. and Zhang, H. (2020). Purification and identification of novel antioxidant peptides from watermelon seed protein hydrolysates and their cytoprotective effects on H₂O₂-induced oxidative stress. *Food Chemistry*, 327, 127059.
- Wikiera, A., Mika, M., Grabacka, M. (2015). Multicatalytic enzyme preparations as effective alternative to acid in pectin extraction. *Food Hydrocolloids*, 44, 156-161.
- Wu, J., Su, M., Hu, A., Wang, H. (2022). Extraction and recovery of chlorogenic acid from sunflower disks using a high-efficiency system composed of deep eutectic solvents and macroporous resins. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46, 16856.





Gazili olmak ayrıcalıktır