



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKLARDAN NİŞASTA ELDESİ,
KARBOKSİMETİL NİŞASTA SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KULLANIM
ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

SÜMEYYE AKARSU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2016

**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIKLARDAN NİŞASTA ELDESİ,
KARBOKSİMETİL NİŞASTA SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KULLANIM
ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

SÜMEYYE AKARSU

**Bu tez,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.**

KAHRAMANMARAŞ 2016

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Sümeyye AKARSU tarafından hazırlanan “ATIKLARDAN NİŞASTA ELDESİ, KARBOKSİMETİL NİŞASTA SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI” adlı bu tez, jürimiz tarafından 08/06/2016 tarihinde oy birliği ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa DOLAZ (DANIŞMAN)

.....

Çevre Müh.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Yakup CUCİ (2. DANIŞMAN)

.....

Çevre Müh.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Galip SEÇKİN (ÜYE)

.....

Çevre Müh.

Çukurova Üniversitesi

Doç. Dr. Kevser CIRIK (ÜYE)

.....

Çevre Müh.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Suat ÇETİN (ÜYE)

.....

Tekstil Müh.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKEİ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Sümeyye AKARSU



Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2014/3-12 YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ATIKLARDAN NİŞASTA ELDESİ, KARBOKSİMETİL NİŞASTA SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

SÜMEYYE AKARSU

ÖZET

Potansiyel atık maddelerin ülkemizde kullanımı endüstride rekabete, teknolojiye, araştırmaya ve geliştirmeye ilginin artmasını sağlayacaktır. Artan nüfus ve teknolojik gelişmeler sonucunda ham maddeler azalmakta ve yenilenebilir enerjiye ihtiyaç artmaktadır. Bunların sonucu olarak düşük maliyetli, biyolojik olarak dönüşebilen ve toksik olmayan biyomalzemeler ve modifiye biyomalzemeler endüstriyel uygulamalarda talep görmektedir. Bunların arasında, karboksimetil nişasta (CMS) en önemlilerinden biridir. Biyolojik olarak dönüşebilen, toksik olmayan bir polimer olan CMS'nin tekstilde haşıllamada, petrol, farmasötik, kozmetik, gıda ve çevre gibi endüstriyel alanlarda kullanımı yaygındır. Bu çalışmada atık patates nişastasından karboksimetil patates nişastası (CMPS) sentezlenmiş ve tekstilde haşıllamada kullanımı araştırılmıştır. Patates nişastası, soyma, dilimleme ve yıkama suyundan ayrılarak elde edilmiştir. Karboksimetilleme işleminden önce patates nişastası H_2O_2 ve NaOH ile belli sıcaklıkta ağartılmıştır. Karboksimetilleme reaksiyonunda öncelikle, nişasta izopropil alkolde sodyum hidroksit ile alkalize edilmiştir. Sonra monokloroasetik asit ile eterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen CMPS nötralize edilerek süzölmüş ve metanol ile yıkanmıştır. Elde edilen CMPS'lerin yapıları ATR-FT-IR, XRD, ^{13}C - ve ^1H -NMR spektroskopisi ile aydınlatılarak DS değerleri, viskoziteleri, yüzey morfolojileri ve termal kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca tekstil fabrikalarında kullanılan farklı numaralara sahip % 100 pamuk iplikler haşıllanmıştır. Haşıllanan ipliklerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması haşıllanmamış ipliklere göre kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karboksimetil patates nişastası, DTA-TG, IR, SEM, haşıllama

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Haziran / 2016

Danışman: Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

Sayfa sayısı: 148

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF
CARBOXYMETHYL STARCH OBTAINED FROM WASTE
(M.Sc. THESIS)**

SÜMEYYE AKARSU

ABSTRACT

Using the potential of raw materials in our country, to increase our competitiveness in the industry, should be given great importance to technological, research and development activities. Increasing population and technological developments have resulted reduction of the raw materials and growing need for renewable energy sources. As a result of this, the increase in demand for biomaterials and modified biomaterials for various industrial applications in recent times is caused by their qualities such as low cost, biocompatibility, biodegradability and non-toxicity. Among these materials, carboxymethyl starch (CMS) is one of the most important starch ether derivatives. CMS is a biodegradable and non-toxic natural polymer. It has popular applications in the sizing, oil drilling industry, pharmaceuticals, cosmetics, nutrients, pesticides, foodstuff, environmental and capsulation of cell. The purpose of this work is to synthesize CMS samples from waste potato. Waste potato starch is obtained from potato chips production while slicing, peeling and cleaning water. Before carboxymethylation waste potato purified with H_2O_2 and NaOH at desired temperature. Potato starch, IPA and sodium hydroxide were added in into a flask with a mechanical stirrer. The reaction was continued by adding monochloro acetic acid (MCA). The sample was neutralized, filtrated and washed a few times with methanol. CMS was characterized by FT-IR, ^1H -, ^{13}C -NMR and X-ray diffraction. The samples were evaluated using DS, viscosity, SEM and thermal analyses. Also, 100% cotton yarns with different numbers were obtained from textile factories and sized in the laboratory. Tensile strength and elongation at break tests were conducted.

Keywords: Carboxymethyl potato starch, DTA-TG, IR, SEM, sizing

University of Kahramanmaras Sutcu Imam
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering, June / 2016

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

Page number: 148

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince değerli görüşlerini, anlayışını, ilgisini ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa DOLAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi tamamlamam konusunda deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan West Pomeranian University of Technology Öğretim Üyesi Prof. Dr. Tadeusz SPYCHAJ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bana yardımcı olan Öğretim Görevlisi C. Ayhan ZIBA'ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca atık nişasta için Seydişehir-Beyşehir Torku Patates Cipsi Fabrikasına, (Konya, Türkiye), iplikler için KİPAŞ Holding işletmesi dokuma birimine (Kahramanmaraş, Türkiye) katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sevgilerini benden esirgemeyen, yaşadığım her zorlukta yanımda olan aileme, canım kız kardeşlerim Elif, Nazife, Merve, Esra, Ayşe Melike, Zeynep ve Zehra'ya teşekkürlerimi ve en derin sevgilerimi sunarım.

Sümeyye AKARSU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Endüstriyel Kaynaklı Organik Yan Ürünler	2
1.1.1. Patates işleme endüstrisi atıkları	3
1.2. Nişasta	5
1.2.1. Nişastanın su alması	8
1.1.2. Jelleşme	8
1.3. Nişasta Modifikasyonları	8
1.3.1. Fiziksel modifikasyonlar	8
1.3.1.1. Sprey kurutma	9
1.3.2. Genetik modifikasyonlar	9
1.3.2.1. Yüksek amiloz içerikli nişasta	9
1.3.2.2. Yüksek amilopektin içerikli nişasta	9
1.3.3. Kimyasal modifikasyonlar	9
1.3.3.1. Asit modifiye nişasta	9
1.3.3.2. Çapraz bağlı nişasta	10
1.3.3.3. Eterifikasyon ve esterifikasyon	10
1.3.3.4. Aşılama	10
1.4. Karboksimetil Nişasta (CMS)	11
1.4.1. Karboksimetil nişastanın uygulama alanları	11
1.5. Haşılama	14
1.5.1. Haşılamada kullanılan maddeler	16
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	18
3. MATERYAL VE METOD	40
3.1. Materyal	40
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	40
3.1.2. Kullanılan cihazlar	40

	<u>Sayfa No</u>
3.2. Metod	41
3.2.1. Ağartma.....	41
3.2.5. Nem tayini.....	42
3.2.2. Karboksimetil nişasta (CMS) sentezi.....	42
3.2.3. İkame derecesinin (DS) hesaplanması	44
3.2.4. Viskozite ölçümü	45
3.2.6. Haşıllama.....	46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	48
4.1. İkame Derecesinin (DS) Belirlenmesi	54
4.2. Viskozite Ölçümü	56
4.3. Patates Nişastası ve Sentezlenen CMPS'nin Yüzey Morfolojilerinin SEM Görüntüsü ile İncelenmesi	58
4.4. FT-IR Spektroskopisi ile Karakterizasyon.....	62
4.5. ¹ H- ve ¹³ C-NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyon	64
4.5.1. ¹ H-NMR spektrumunun irdelenmesi	64
4.5.2. ¹³ C-NMR spektrumunun irdelenmesi	67
4.6. Doğal Nişasta ve CMPS'lerin XRD Kırınım Deseni.....	68
4.7. Termal Özellikler	69
4.5. Haşıllama	71
5. SONUÇLAR.....	75
KAYNAKLAR.....	77
EKLER	90
ÖZGEÇMİŞ.....	147

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Parmak patates üretim hattı	4
Şekil 1.2. (a) nişasta, (b) amiloz, (c) amilopektin.....	6
Şekil 1.3. Karboksimetil nişasta sentezi	11
Şekil 1.4. Haşıl teknesi	15
Şekil 1.5. Refraktometre (İşletmelerde pratik olarak haşıl çözeltisinin içerisinde ki katı madde miktarı kontrolü için kullanılır).....	17
Şekil 1.6. İşletmelerde pratik olarak kullanılan viskozimetre	17
Şekil 2.1. SEM görüntüleri, (a) doğal mısır nişastası 2000x, (b) doğal mısır nişastası 9000x, (c)CMCS (DS=0,070) 2000x, (d) CMCS (DS=0,070) 9000x	19
Şekil 2.2. CMS'nin (DS=0,93) ¹ H-NMR spektrumu.	20
Şekil 2.3. Palmiye nişastası ve karboksimetil nişastanın FT-IR spektrumu.....	21
Şekil 2.4. Palmiye nişastası ve karboksimetil nişastanın DSC eğrileri	21
Şekil 2.5. ZnO/CMS ile kaplanmış kağıdın <i>S. aureus</i> 'a karşı antibakteriyel etkisi	22
Şekil 2.6. Doğal nişasta ve CMS'lerin (DS=0,90 ve 0,15) FT-IR spektrumu.....	22
Şekil 2.7. Karboksimetilamilopektin-kitosan polielektrolit kompleks nanopartiküllerinden oluşan ibuprofenin <i>in vitro</i> salınım profili	23
Şekil 2.8. XRD kırınım deseni.....	24
Şekil 2.9. Numunelerin CMS ile kaplanması	24
Şekil 2.10. XRD kırınım deseni (CMS)	25
Şekil 2.11. Karboksimetil sorgum nişastasının kimyasal bileşenleri.....	26
Şekil 2.12. Karboksimetil sorgum nişastasında sıcaklığın şişme kapasitesine etkisi.....	26
Şekil 2.13. İyotla lekelenendirilmiş örnekler, sırasıyla su, patates nişastası, CMS, CMS/glisiril triestearat, CMS/lesitin.....	27
Şekil 2.14. FT-IR spektrumu (A) doğal patates nişastası, (B) CMS, DS=1,03	27
Şekil 2.15. Boyanmış kumaşlar	28
Şekil 2.16. FT-IR spektrumu (a) doğal patates nişastası, (b) karboksimetil patates nişastası (DS=0,06), (c) karboksimetil patates nişastası (DS=0,14), (d) karboksimetil patates nişastası (DS=0,20), (e) karboksimetil patates nişastası (DS=0,28).....	28

Şekil 2.17. SEM görüntüleri (A) doğal patates nişastası 1000x, (B) mikrodalga ışını ile hazırlanmış karboksimetil patates nişastası (DS=0,32) 1000x, (C) karboksimetil patates nişastası (DS=0,30) 1000x	29
Şekil 2.18. CMS (DS=0,67) ve karboksimetil sülfat nişasta (DS=1,87) için ¹³ C-NMR spektrumları	30
Şekil 2.19. CMS'nin ¹ H-NMR spektrumu	30
Şekil 2.20. Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının çapraz bağlı CMS'ye adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	31
Şekil 2.21. FT-IR spektrumu, NCS (doğal kasava nişastası), ES (enzim modifiye nişasta), ECMS (enzim modifiye CMS)	31
Şekil 2.22. CMS'nin SEM görüntüsü	32
Şekil 2.23. Elde edilen CMS, kitosan-700, CMS:kitosan-700 ve PEC ile hazırlanmış Aspirin ve Asetaminofen tabletlerine ait fotoğraflar	33
Şekil 2.24. Üretilen CMS'nin özellikleri	33
Şekil 2.25. SEM görüntüleri, (A) japonsarmaşığı kökü nişastası, (B) karboksimetil nişasta (CMKS-7, DS = 0.76)	34
Şekil 2.26. Feldispat/DMSO/CMS'nin SEM görüntüsü	34
Şekil 2.27. (a) Doğal <i>F. ussuriensis</i> nişastası; (b) CMS, DS=0.13	35
Şekil 2.28. Karboksimetil nişasta (CMS) sentezi	35
Şekil 2.29. <i>D. opposita</i> ve CMS'nin XRD kırınım deseni	36
Şekil 2.30. <i>D. opposita</i> ve CMS'nin FT-IR spektrumu	36
Şekil 2.31. CMS/SPIO (süperparamanyetik demir oksit)/(mesalamin) nanopartiküllerinin SEM görüntüsü	37
Şekil 2.32. Çimentonun CMS ile su alması	37
Şekil 2.33. CMS'nin (DS=0,184) DTG eğrisi	38
Şekil 2.34. CMS'nin (DS=1,55) ¹³ C-NMR spektrumu (D ₂ SO ₄ ile hidrolize olmuş CMS)	38
Şekil 2.35. Karboksimetilamilozun ¹³ C-NMR spektrumu	39
Şekil 2.36. CMS/Sodyum alginat karışımı ile boyanmış polyester kumaşların özellikleri	39
Şekil 3.1. Karboksimetil nişasta (CMPS)	44

Şekil 4.1. Sodyum glikolat oluşumu.....	50
Şekil 4.2. $DS_t=3,0$ olan NaOH/MCA oranının DS_{CMPS} ve reaksiyon verimine etkisi	50
Şekil 4.3. $DS_t=2,5$ olan NaOH/MCA oranının DS_{CMPS} ve reaksiyon verimine etkisi.....	51
Şekil 4.4. $DS_t=2,0$ olan NaOH/MCA oranının DS_{CMPS} ve reaksiyon verimine etkisi.....	51
Şekil 4.5. $DS_t=1,5$ olan NaOH/MCA oranının DS_{CMPS} ve reaksiyon verimine etkisi.....	52
Şekil 4.6. $DS_t=1,0$ olan NaOH/MCA oranının DS_{CMPS} ve reaksiyon verimine etkisi.....	52
Şekil 4.7. NaOH/AGU oranının MCA/AGU ve DS_{CMPS} 'ye etkisi ($DS_t=1,0$ ile $3,0$ arası) .	53
Şekil 4.8. NaOH/AGU oranının MCA/AGU ve DS_{CMPS} 'ye etkisi ($DS_t=0,1$ ile $1,0$ arası) .	53
Şekil 4.9. MCA/AGU oranına göre DS_{CMPS} ($0,72-1,24$) artışı.....	55
Şekil 4.10. MCA/AGU oranına göre DS_{CMPS} ($0,04-0,72$) artışı.....	56
Şekil 4.11. DS_{CMPS} ($0,72-1,24$) ve viskozitenin (1 rpm) MCA/AGU ile değişimi.....	57
Şekil 4.12. DS_{CMPS} ($0,04-0,72$) ve viskozitenin (1 rpm) MCA/AGU ile değişimi.....	57
Şekil 4.13. Patates nişastasının SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.14. CMPS-2'nin SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=1,24$)	59
Şekil 4.15. CMPS-6'nın SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=1,06$)	59
Şekil 4.16. CMPS-10'un SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=1,04$)	60
Şekil 4.17. CMPS-14'ün SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=0,88$)	60
Şekil 4.18. CMPS-25'in SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=0,39$)	61
Şekil 4.19. CMPS-26'nın SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=0,25$)	61
Şekil 4.20. Patates nişastası ve CMPS-2 ($DS_{CMPS}=1,24$)'in FT-IR spektrumları	62
Şekil 4.21. CMS'nin ^1H -NMR spektrumu (Binh ve ark; 2012)	64
Şekil 4.22. CMPS ($DS=0,88$) ^1H -NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.23. Nişasta (amilo, amilopektin) ve CMPS	66
Şekil 4.24. CMS'nin ^{13}C - NMR spektrumu ($DS = 1,15$) (Gao ve ark., 2011).....	67
Şekil 4.25. CMPS'nin ($DS_{CMPS}=0,88$) ^{13}C -NMR spektrumu	67
Şekil 4.26. Patates nişastası ve farklı DS_{CMPS} değerlerine sahip ($0,25, 0,88, 1,06$) CMPS'lerin XRD kırınımaları	68

Şekil 4.27. Patates nişastası, CMPS-5 ($DS_{CMPS}=0,25$) ve CMPS-3 ($DS_{CMPS}=0,72$)'ün TG termogramları	70
Şekil 4.28. Patates nişastası, CMPS-5 ($DS_{CMPS}=0,25$), CMPS- 13 ($DS_{CMPS}=0,88$) ve CMPS-14 ($DS_{CMPS}=1,06$) 'ün DTG eğrileri	71
Şekil 4.29. İkame derecesi 0,00-0,65 aralığındaki CMPS ile haşılanmış Ne 10/1 numaralı ipliğin kopma mukavemeti	72
Şekil 4.30. İkame derecesi 0,00-0,65 aralığındaki CMPS ile haşılanmış Ne 20/1 numaralı ipliğin kopma mukavemeti	72
Şekil 4.31. İkame derecesi 0,00-0,65 aralığındaki CMPS ile haşılanmış Ne 30/1 numaralı ipliğin kopma mukavemeti	73
Şekil 4.32. Haşılanmamış Ne 30/1 ipliklerin SEM görüntüleri	74
Şekil 4.33. $DS_{CMPS}=0,14$ olan CMPS ile haşılanmış Ne 30/1 ipliğin SEM görüntüleri	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Gıda Sanayi deşarj standartları (Sebze, Meyve Yıkama ve İşleme Tesisleri) (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği) (URL 3, 2015)	4
Çizelge 1.2. Patates, mısır ve buğday nişastasına ait özellikler	7
Çizelge 1.3. Nişasta kaynağına göre doğal ve modifiye nişastanın kullanım alanları (URL 1, 2015)	12
Çizelge 2.1. Karboksimetil patates nişastasının literatür sonuçları	18
Çizelge 3.1. Atık nişastanın ağartma optimizasyonu çalışması.....	42
Çizelge 3.2. CMPS sentezinde NaOH/MCA optimizasyonu	43
Çizelge 3.3. Düşük DS'ye sahip CMPS	43
Çizelge 3.4. CMPS'lerin viskozite değerleri.	46
Çizelge 3.5. Haşıllanmış ve haşıllanmış ipliklerin kopma mukavemeti (cN/tex) ve kopma uzaması (%) testleri	47
Çizelge 4.1. Karboksimetil patates nişastasına ait DS _t ve DS _{CMPS} değerleri.....	55
Çizelge 4.2. Nişasta ve sentezlenen CMPS'lerin FT-IR titreşim bantları	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AGU	: Susuz glikoz ünitesi
°C	: Santigrat
¹³C-NMR	: Karbon 13 nükleer manyetik rezonans spektrumu
ClCH₂COO⁻Na⁺	: Sodyum monokloroasetat
CMS	: Karboksimetil nişasta
CMPS	: Karboksimetil patates nişastası
DS	: İkame derecesi
DS_t	: Teorik ikame derecesi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	: Gram
¹H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektrumu
L	: Litre
MCA	: Monokloroasetik asit
mg/L	: Litredeki miligram miktarı
mL	: Mililitre
Ne	: İngiliz iplik numaralandırma sistemi
RE	: Reaksiyon verimi
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ray kırınım deseni

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızlı bir şekilde artan gıda üretimine paralel olarak, endüstriyel atık miktarında da büyük ölçüde artış görülmüştür. Bu artış sonucu meydana gelen çevre kirliliği ve ekonomik kayıplar, gıda atıklarının değerlendirilmesinde biyoteknolojik yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Biyoteknolojide yaşanan hızlı ve yeni gelişmelerle gıda atıklarının değerlendirilmesinde kullanılan biyoteknolojik yöntemlerin daha etkin bir şekilde kullanımı, yapılacak olan araştırmalarla mümkün olacaktır. Endüstriyel ölçekli üretime geçiş için basamak teşkil edecek bu araştırmaların sürdürülmesi hem ekonomik, hem de değerli ürünlerin elde edilmesi açısından oldukça önemlidir (Şener ve Ünal, 2008). Günümüzde artan nüfusun ve sanayileşmenin etkisiyle birlikte enerji kaynakları giderek azalmaktadır. Bu duruma alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları en önemli gündem maddesini oluşturmaktadır. Ürünlerin toplama, üretim ve tüketim aşamalarında olabildiğince geri dönüştürmeye ve ekonomiye de katkı sağlanmaya çalışılmaktadır.

Dünyada ve Türkiye’de insan beslenmesinin ana maddesi olan buğday, mısır, patates gibi besinlerin içeriğinde bol miktarda nişasta bulunmaktadır. Tarımsal atıklar, hem ekonomik değerlerinin son derece düşük olması hem de gıdasal herhangi bir işlevlerinin olmaması nedeniyle nişasta türevlerinin üretiminde hammadde teşkil etmesi açısından uygun kaynaklardır. Tahıl endüstrisi gıda endüstrisi içerisinde önemli bir yere sahiptir. Bu endüstri dalının atıkları genellikle nişasta içerikli atıklardır. Patates, pirinç ve mısır başta olmak üzere bu tahıllar nişasta içerikleri fazla olan bitkilerdir. Bu tahıllar, cips fabrikalarında, nişasta üretimi yapılan işletmelerde hammadde olarak kullanılırlar. Bu ürünlerin üretimi esnasında, ürünün soyulması ve kesim aşamaları, kullanılmayacak duruma gelmiş hammaddeler nişasta atıklarının oluşmasına sebep olur.

Nişasta doğal kaynaklardan elde edilmesi sebebiyle güvenilir bir kaynak olarak farmasötik, gıda, tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nişastan, su alıp şişme, soğuk suda çözünme, jelatinizasyon sıcaklığı gibi özelliklerini geliştirmek amacıyla modifiye edilmektedir. Modifikasyon; fiziksel, genetik ve kimyasal olmak üzere üç şekilde yapılmaktadır. Karboksimetil nişasta türevi kimyasal modifikasyon ile nişasta (St-OH) ve sodyum monokloroasetatın ($\text{ClCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$) alkali ortamda reaksiyonundan elde edilmektedir. Reaksiyon sonucunda verim ikame derecesi (DS) ile belirlenmektedir.

Bu çalışmada:

- a) Doğal bir polimer olan nişasta, gıda fabrikalarının organik katı atıkları olup yenilenebilir, ucuz ve bol bulunan kaynaklarından elde edilerek ağartılacaktır.
- b) Nişasta modifiye edilerek farklı DS değerlerinde karboksimetil patates nişastası sentezlenecektir.
- c) Elde edilen CMPS'nin yapıları aydınlatılarak fizikokimyasal ve termal özellikleri incelenecektir.
- d) Sentezlenen CMPS tekstil endüstrisinde haşıllama işleminde kullanılacaktır.

1.1. Endüstriyel Kaynaklı Organik Yan Ürünler

Gıda fabrikalarında, proses sonucunda yan ürün olarak adlandırılan büyük miktarlarda gıda atıkları oluşmakta ve bunların bir çoğu anında imha edilmekte (ki büyük bir kısmı çevre kirliliğine yol açmaktadır) ya da daha düşük teknolojiler kullanılarak ekonomik değeri az olan ürünler (hayvan yemi, gübre, vb.) olarak kullanılmaktadırlar. Gıda işleme sırasında ortaya çıkan atıkların etkili bir şekilde değerlendirilmesi, yalnız çevre kirliliğinin önlenmesi açısından değil, katma değer yaratılması ve ürünlerin çeşitlendirilmesi gibi açılardan da önemlidir. Önümüzdeki dönemlerde artan nüfus ile birlikte gıda işleyen fabrikaların sayısının da artmaya devam edeceği kabulünden hareketle, gıda atık miktarlarının ve buna paralel olarak atık problemlerinin de artacağı söylenebilir. Bu nedenle atıkların toplanması ve yeni ürünlerin üretilmesinde kullanılması insan sağlığı, çevre kirliliği ve ülke ekonomisi açısından önem arz etmektedir (Yağcı ve ark., 2006).

Gıda işleme endüstrisi atıklarının yönetimi ve bertarafı çevrenin korunması ve sürdürülebilir bir çevre için sorun oluşturmaktadır. Bu atıklar üretimin çeşitli aşamalarında oluşarak hammaddenin kullanılmasından sonra geriye kalan yan ürünler olarak ortaya çıkmaktadır. Gıda proseslerinden kaynaklanan atıkların karakteristiklerine bakıldığında, yüksek oranda protein, karbonhidrat, lipid gibi organik atıklar ve askıda katı madde içerirler. Bu atıkların biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), nitrojen, yağ ve gres miktarları yüksek değerlerdedir (Litchfields, 1987).

Gıda endüstrilerinin üretim prosesleri; hammadde temizlenmesi, yenilemez kısımların ayrılması, gıda maddelerinin hazırlanması ve paketleme gibi çeşitli birimlerden oluşmaktadır. Üretimin bu şekilde basamaklı olması tesis bölümlerindeki atık yapısının da

farklılaşmasına yol açar. Atıklar, bozulan hammaddeden, çalkalama veya yıkama suyundan, taşıma amaçlı kullanılan sudan, zeminin veya ekipmanın yıkama suyundan, ürünün kullanılmaz kısımlarından oluşabilmektedir (El-Gohary ve ark., 1999). Bu gıda atıkları yüksek enerji içeriğine ve biyolojik parçalanabilirliğe sahiptir (Genç, 2011).

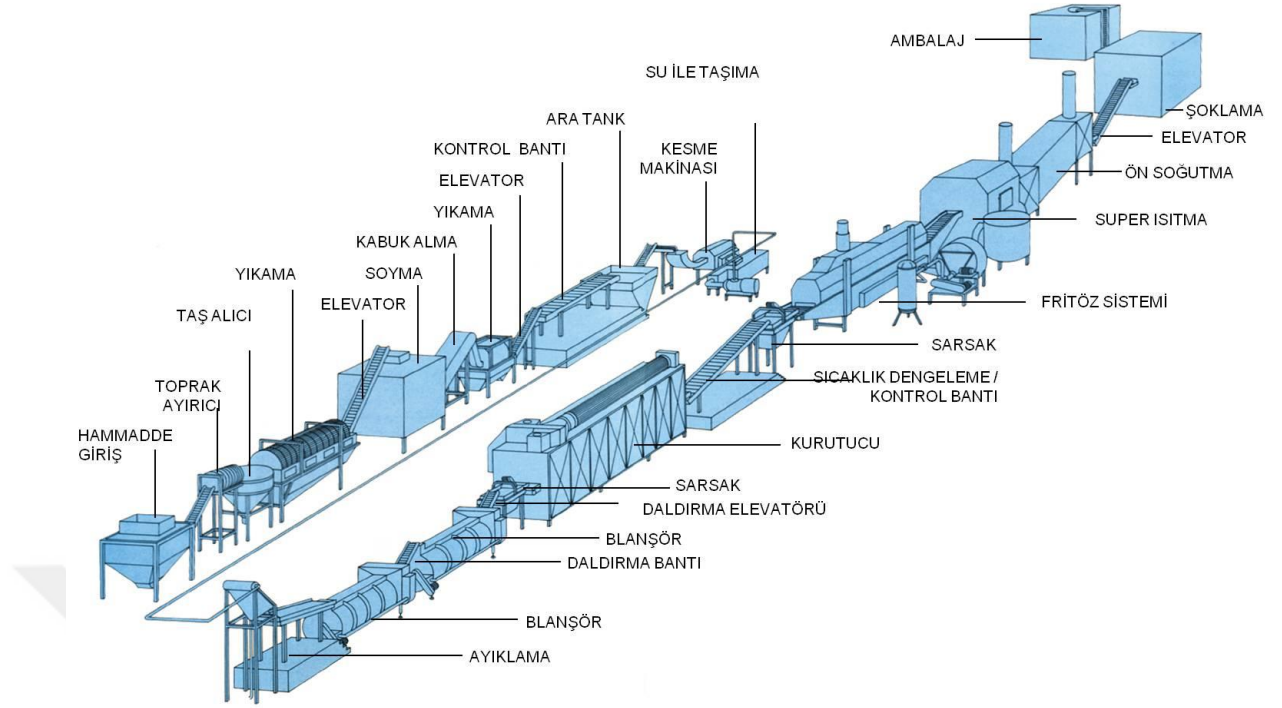
1.1.1. Patates işleme endüstrisi atıkları

Güney Amerika kökenli bir bitki olan patates (*Solanum tuberosum* L.), günümüzde deniz seviyesinden 4000 m yüksekliğe kadar, 70. kuzey enleminden 50. güney enlemine kadar çok geniş bir alana yayılmış olup, mısır, çeltik ve buğdaydan sonra en fazla üretimi yapılan dünyada dördüncü bitki konumundadır. Yumrularında ortalama %15-25 kuru madde içeren patates, özellikle karbonhidratlar (nişasta), protein, vitaminler (C, B1, B3, B6, K, folate, pantotenik asit) ve mineraller (K, Mn, Mg, Fe, Cu, P) açısından oldukça zengin olup; birçok farklı kullanım şekliyle en önemli bitkisel gıda kaynaklarından birisidir. Patates yaklaşık olarak % 18 nişasta, % 1 selüloz ve % 81 sudan oluşmaktadır. Bu su içeren kısmında protein ve karbonhidrat gibi çözülmüş organik bileşikler mevcuttur (Vegt ve Vereijken, 1992).

Patates yumruları doğrudan ev tüketimi şeklinde kullanıldığı gibi başta dondurulmuş patates ve cips olmak üzere, püre, un, nişasta, alkol ve türevlerinin üretiminde kullanılan çok önemli bir endüstri hammaddesidir (URL 2, 2015). 2014 yılı itibarıyla ülkemizde patatesin 1.297.032 dekar ekili, 1.283.919 dekar hasat edilen alanı bulunurken, yıllık üretimi 4.166.000 ton, verimi ise 3,245 kg/da'dır (URL 3, 2015). Bu veriler göz önüne alındığında ülkemiz patates üretimi açısından dünyada 13. sırada yer almaktadır (URL 4, 2015). Bu bağlamda ülkemizde patates işleme endüstrisi gelişmiş durumdadır ve bu işletmelerden üretilen atık miktarı da günden güne artmaktadır.

Patates işleme prosesinin aşamaları (Şekil 1.1); hammadde alınması, hammaddenin depolanması, taşların ayıklanması, kabuk soyulması, seçme ve kesme, dilimleme, yıkama, kızartma, tuzlama, kusurların ayıklanması, kaplama ve ambalajlama olarak verilebilmektedir. Patates işleme endüstrisinde üretim basamaklarından sonra oluşan yan ürünlerin cinsi, özellikleri ve miktarı her adımında farklılık göstermektedir (Dalzell, 1994; Öztürk ve ark., 2003). Yıkanan patatesler buhar ya da alkali soyma metodu ile soyulurlar. Kesme ve ayıklama işleminden sonra patates dilimleri genellikle sıcaklıktan dolayı suyu beyazlatırlar. Liçing (süzme) işlemi atıksudaki çözülmüş nişasta içeriğinin yüksek olmasına sebep olabilir (Guttormsen ve Carlson, 1969).

PARMAK PATATES PROSES HATTI



Şekil. 1.1. Parmak patates üretim hattı

Patates endüstrisi atıksuları büyük oranda nişasta ve protein içeren geri dönüşümlü materyal içermektedir. Bu atık suyun şebekeye tahliyesinden önce nişasta ayırıcıdan geçirilerek arıtılması gerekmektedir. Aksi takdirde tesisatta yoğun tıkanmalara yol açar. Ayrıca Çevre ve Şehircilik Bakanlığı deşarj standartlarına uygun olması gerekmektedir (Çizelge 1.1). Yüksek oranda KOİ ve BOİ içeren patates endüstrisi suları ciddi çevre sorunları oluşturmaktadır.

Çizelge 1.1. Gıda sanayi deşarj standartları (Sebze, Meyve Yıkama ve İşleme Tesisleri) (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği) (URL 3, 2015)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	150	100
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	200	100
pH	-	6-9	6-9

Günümüze kadar yapılan araştırmalarda genellikle nişasta içerikli atık suların arıtımı, atık sudan etanol ve biyogaz üretimi (Rajannan ve Oblisami, 1979; Saravanane ve ark., 2001; İzmirlioğlu ve Demirci, 2012; Topaloğlu, 2012; Ruban ve ark., 2013) ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Ayrışabilir organik madde yüzdesi yüksek olan (% 80-85) bu atıksularda istenilen atıksu kalitesi, biyolojik arıtma ve/veya kimyasal arıtma uygulanarak sağlanabilmektedir. Bu amaçla hem anaerobik hem de aerobik arıtma teknolojileri

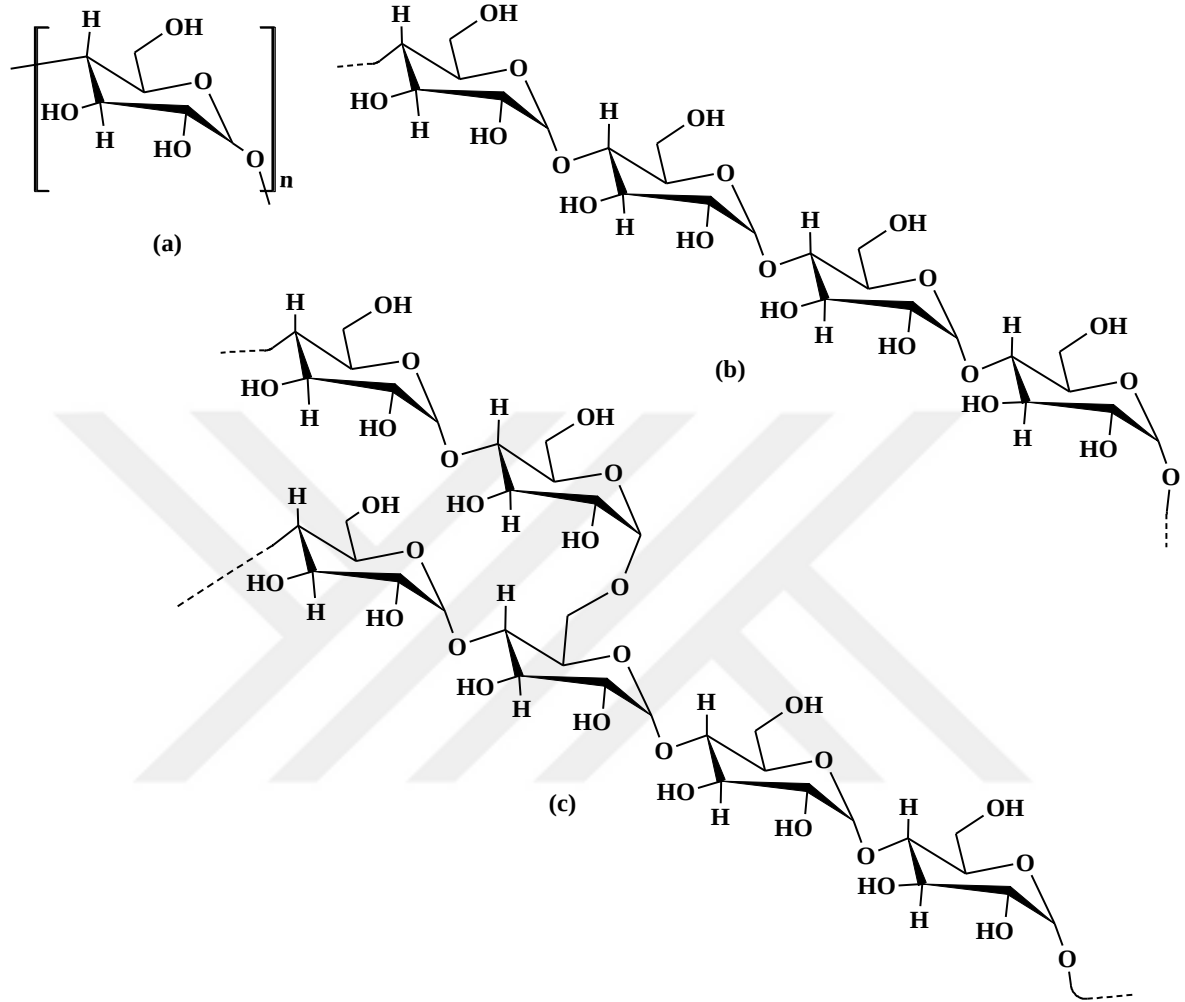
uygulanmaktadır (Blanchard, 1992; Howgrave-Graham ve ark., 1994). Patates işleme endüstrisi atıksuları; katı madde, protein ve nişasta içerikleri fazla olduğundan, kirlilik yükü yüksek atıksular olarak nitelendirilmektedir. Bu tür sularda katı madde içerikleri yüksek olması yüzünden öncelikle birincil arıtma uygulanmaktadır. Birincil arıtmada ızgara, dengeleme tankı ve ön çöktürme ünitelerinin biri veya birkaçı uygulanabilir. Daha sonra biyolojik olarak ayrışabilir organik madde içeriği fazla olan bu atıksulara biyolojik arıtma uygulanmaktadır (Dalzell, 1994). Patates işletmesi esnasında alınan nişastalar da böylece katı madde içeriği yüksek olan bu atık suların organik yükünü azaltarak arıtma maliyetinin de düşmesine sebep olacaktır.

1.2. Nişasta

Nişasta anhidroglukoz (AGU) ünitelerinden oluşmuş bir biyopolimerdir. Her AGU ünitesi, iki ikincil (C-2 ve C-3 pozisyonlarında) ve bir tane de birincil C-6 pozisyonunda olmak üzere üç hidroksil (-OH) grubuna sahiptir (Wurzburg, 1986). Nişastanın kristal yapısı X-ray analizi çalışmaları sonucunda elde edilmiş, farklı kaynaklara sahip nişastaların farklı X-ray kırınım modeline sahip olduğu görülmüştür (Ellis ve ark., 1998). Tahıllar (buğday, pirinç, mısır vb.) A-tipi kırınım modeline, patates gibi yumrular ise B-tipi kırınım modeline sahiptir. Baklagil nişastaları ise A ve B tipleri arasında bir desen olan C-tipi X-ışını kırınım deseni vermektedir (Zobel, 1988; Singh ve ark., 2006; Chavez-Murillo ve ark., 2008; vanSoest ve ark., 1995; Huang ve ark., 2007).

Nişasta glikozidik bağlarla bağlanmış glukoz ünitelerinden meydana gelmiştir. Bitkiler glukozu polisakkarit nişasta olarak depolar. İnsan beslenmesinde en önemli karbonhidrat kaynağına sahip bitkilerde büyük miktarlarda bulunan bir bileşendir. Bitki çeşidine bağlı olarak % 20-25 amiloz, % 75-80 civarında da amilopektin içermektedir (Whistler ve BeMiller, 1997; Buleon ve ark., 1998). Amiloz esas olarak α -1 $\rightarrow$ 4 bağlantıları ile bağlanmış D-glukoz birimlerinin doğrusal bir zinciridir. Bazı amiloz molekülleri % 0.3-0.5 oranında hafif dallanmış α -1 $\rightarrow$ 6 bağları içerirler (Şekil 1.2) (Takeda ve ark., 1990). Zincirler tek veya ikili sarmal halindedir. Amiloz, yaklaşık 6000 adet monomer birimine (polimerizasyon derecesi) sahiptir ve mol kütlesi 105-106 g/mol'dür (Sajilata ve ark., 2006). Amilopektin ise, dallanmış glukoz ünitelerinden oluşmuş, α -D- (1 $\rightarrow$ 4) glikozidik bağların her 24-30 glukoz biriminde bir dallanmış α -D- (1 $\rightarrow$ 6) bağları başlamaktadır (Şekil 1.2) (Wurzburg, 1986; Buleon ve ark., 1998; Karmakar ve ark., 2014). Amilopektinin mol kütlesi 107-109 g/mol'dür. Ortalama polimerizasyon derecesi 2 milyon civarındadır ve bu haliyle doğadaki en büyük molekül

yapmaktadır. Nişastadaki granüllerin % 70'i amorf, % 30'u kristal yapıdadır. Amorf bölge amiloz ve amilopektinden, kristal bölge ise sadece amilopektinden oluşmaktadır (Sajilata, ve ark., 2006).



Şekil 1.2. (a) nişasta, (b) amiloz, (c) amilopektin

Yenilenebilir, ucuz ve biyolojik olarak ayrışabilen doğal hammadde olarak nişasta gıdada, diğer gıda-dışı endüstrilerde ve biyoetanol üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Röper, 2002). Bitkilerde nişasta biyosentetik enzimler tarafından plastidlerde sentezlenmekte ve kök, yumru, meyve, tohum, çekirdeklerde hatta bazı bitkilerde yaprak ve gövdelerde depolanmaktadır. Nişastanın kimyasal kompozisyonu basit gibi görünse de, bitkiden bitkiye yapısal ve fonksiyonel özellikleri değişiklik göstermektedir. Farklı yerlerde yetişen aynı türlerde de bu fark ortaya çıkmaktadır. Bu farklılıklar granül şekli ve büyüklüğü, amiloz miktarı, amilopektinin yapısında görülmektedir (Copeland ve ark., 2009; Wang S.J. ve ark., 2011). Nişastanın bu özellikleri

endüstriyel uygulamalar için yeterli olmamaktadır. Bu bağlamda, kayma gerilimine (shear stress) direncinin düşük olması, sıcaklık opsiyonunun düşüklüğü ve retrogradasyona yatkınlığı gibi fonksiyonelliğini kısıtlayan sebeplerle modifikasyona uğrayarak kullanım alanı bulmaktadır (Hermansson ve Svegmarm, 1996). Nişasta modifikasyonları; fiziksel, enzimatik ve kimyasal olmak üzere üç şekilde yapılmaktadır (BeMiller ve Huber, 2011; Miyazaki ve ark., 2006; Jobling, 2004).

Nişasta, higroskopiktir ve suyu geri dönüşümlü bağlama yeteneği vardır. Soğuk suda çözünmez. Su-nişasta karışımının sıcaklığı artırıldığında jelleşme meydana gelir. Isıl jelleşme, nişasta granülündeki hidrojen bağlarının koparak suyun penetrasyonunu başlatır. Bunun sonucunda nişasta granülleri orijinal boyutundan çok daha fazla şişer, amiloz granüllerin dışına sızar ve çözeltinin viskozitesinin artmasına sebep olur. Daha da fazla ısıtma kristalinitesini kaybetmesine, nişastanın yapısında bozulmaya ve viskozitesinin düşmesine neden olur (Wurzburg, 1986; Jobling, 2004). Nişasta yüksek hidrostatik basınçla da jelleşebilir. Bu şekilde jelleşme ısı ile yapılan jelleşmeden biraz farklılık gösterir. Amiloz çözünmesi daha az olur ve granüllerin su alıp şişmesi kısıtlıdır (çaplarının iki katı kadar şişerler). Patates, mısır ve buğday nişastasına ait çeşitli özellikler Çizelge 1.2’de gösterilmektedir (Baks ve ark., 2008; Bauer ve ark., 2004).

Çizelge 1.2. Patates, mısır ve buğday nişastasına ait özellikler

Özellik	Patates	Mısır	Buğday
	Yumru	Tahıl	Tahıl
Granül şekli	Oval, küresel	Dairesel, Köşeli	Dairesel, çift şekilli
Ortalama granül büyüklüğü (µm)	40	15	15
Granül sayısı g nişasta x 10 ⁶	60	1300	2600
Özgül ağırlık (m ² /kg)	100	300	500
Amiloz miktarı (% wt/wt)	21	28	28
Amilopektin miktarı (% wt/wt)	79	72	72
Amiloz, polimerizasyon derecesi (DP)	3000	800	800
Amilopektin, polimerizasyon derecesi (DP) x 10 ⁶	2	2	2
Fosfat (% w _t /w _t)	0,08	0,02	0,06
Protein (% w _t /w _t)	0,06	0,35	0,4
Yağ (% w _t /w _t)	0,05	0,7	0,8
Kül (% w _t /w _t)	0,4	0,1	0,2
Jelleşme sıcaklığı (°C)	60-65	75-80	80-85

Nişasta süspansiyonu pasta haline geldikten sonra tekrar soğutulduğunda içerisinde bulunan moleküller düzenli bir yapı oluşturmaya başlar ve yeniden dizilirler. Bu olaya retrogradasyon denmektedir (Atwell ve ark., 1988). Nişasta kaynakları, tahıl taneleri (mısır, pirinç, buğday, arpa, yulaf, sorgum), kök (tatlı patates, kasava, ararot, yam), yumru (patates), gövde (sago palmyesi), baklagil tohumları (fasülye, bezelye) olmak üzere gruplandırılmaktadır (Swinkels, 1985).

1.2.1. Nişastanın su alması

Nişasta sıcak su içerisinde koyulduğunda şişmesi suyun amorf bölgelere nüfuz etmesi ve kristalin bölgedeki iç bağları ve moleküller arası hidrojen bağlarını kırarak sonuçlanır (Donovan, 1979). Amiloz şişmeyi engellerken amilopektin şişme olayına katkıda bulunmaktadır (Swinkels, 1985; Tester ve Morrison, 1990).

1.2.2. Jelleşme

Jelleşme, nişasta granüllerinin su ortamında ısıtıldığında su alarak şişmesi, amilozun nişasta granülünden sızması ve kristalinitesini kaybetmesi ile meydana gelmektedir (Colonna ve ark., 1992). Jelleşme olayı belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir ve nişasta kaynağı ve su içeriğı gibi faktörlerden etkilenmektedir (Donovan, 1979). Nişastanın suyu çok fazla alarak giderek şişmesi sonucu viskozitesi artar ve en son noktada pasta halini alır. Pastalaşma jelleşmeden sonra gelen nihai aşama olup granüllerin şişmesi, granül bileşiminin terlemesi ve granül yapısının tamamen bozulmasını ifade eder (Atwell ve ark., 1988; Zobel, 1988; Thomas ve Atwell, 1999). Jelleşmeden sonra nişasta soğuk su ile kolayca temasa geçip ıslanır ve su alabilir. Bu özelliğı ile farmasötik sektöründeki uygulamalarda tablet bağlayıcı olarak kullanımını uygun kılmıştır.

1.3. Nişasta Modifikasyonları

Nişasta modifikasyonları fiziksel, genetik ve kimyasal modifikasyonları şeklindedir (Swinkels, 1990; Richardson ve Gorton, 1989; Bemiller, 1997; Tomasik ve Schilling, 2004; Röper, 2002; Rutenberg ve Solarek, 1984; Singh ve ark., 2007).

1.3.1. Fiziksel Modifikasyonlar

Doğal nişastanın modifikasyonu kullanım alanlarını genişletmek amacıyla fiziksel, kimyasal ve genetik olmak üzere üç farklı şekilde yapılmaktadır (Le Corre ve ark., 2010).

1.3.1.1. Sprey kurutma

Sprey kurutma nişastanın sprej yöntemiyle silindirik sistem içine verilmesi ve sıcak kuru hava ile teması sonucunda oluşmaktadır (Shangraw, 1991). Bu yöntemle elde edilen modifiye nişasta akışkan ve sıkıştırılabilir özellikte olup, ilaç tabletlerinde yardımcı madde olarak kullanılmaktadır.

1.3.2. Genetik Modifikasyonlar

1.3.2.1.Yüksek amiloz içerikli nişasta

Yüksek amilozlu nişasta elde etmek için genellikle mısır nişastasını kullanılmaktadır. Mısır nişastasının amiloz oranı varyetelerine göre değişiklik göstermekte olup yaklaşık % 55 ila 80 arasındadır (Nabais ve ark., 2007).

1.3.2.2.Yüksek amilopektin içerikli nişasta

Mumlu nişasta da denilen yüksek amilopektin içerikli nişasta, tahıl türlerinden elde edilmektedir. Bu şekilde modifiye edilmiş nişasta çokça dallanmış molekül içermektedir. Mumlu nişasta tekstil endüstrisinde berrak film oluşturma özelliğinden dolayı kullanılmaktadır (Suwithayapan, 2008).

1.3.3. Kimyasal Modifikasyonlar

Nişastanın kimyasal modifikasyonunun gerçekleşmesi, genellikle, nişasta kaynağına, reaksiyon koşullarına (reaktant konsantrasyonu, reaksiyon süresi, pH), sübstituent türüne, ikame edicinin derecesine (DS) gibi faktörlere göre değişiklik göstermektedir (Singh ve ark., 2007). Kimyasal modifikasyon, fonksiyonel grupların nişasta molekülünün içine girmesi ile fizikokimyasal özelliklerinin önemli derecede değişmesini ifade etmektedir. Bunun sonucunda, nişastanın, jelleşme, pastalaşma ve retrogradasyon davranışlarında büyük derecede değişiklikler oluşmaktadır (Choi ve Kerr, 2003; Kim ve ark., 1993). Aynı zamanda nişasta granüllerinin yüzey yapısında, iç ve dış kısımlarındaki gözenek ve kanallarda da belirgin değişikliklere sebep olmaktadır (Juszczak, 2003).

1.3.3.1 Asit modifiye nişasta

Nişastanın asit ile modifikasyonu sulu ortamda, jelleşme sıcaklığının altında seyreltik asit ile muamele edilerek hazırlanır. Bu esnada asit ortamında nişasta depolimerize olmakta ve viskozitesi düşmektedir. İstenilen viskoz yapı elde edildiğinde nötralizasyon, filtrasyon, yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulur (Wurzburg, 1986). Elde edilen pasta soğutulduktan sonra jelleşmeye yatkın bir haldedir. Asit hidrolizi (Swinkels, 1990; Singh ve ark., 2007; Lawal ve ark., 2005; Wang ve ark., 2003; White ve

Tziotis, 2007; Wurzburg, 1986); nişastanın ortam ile yapışma sıcaklığı altındaki sıcaklık arasındaki seyreltik asit çözeltisinde süspanse edilmesiyle elde edilmektedir. Molekül ağırlığı azalan ürünün viskozitesi ve şişme kapasitesi azalarak çözünürlüğü artmaktadır (Huijbrechts, 2008).

1.3.3.2. Çapraz bağlı nişasta

Nişasta halkalarının fosfor oksiklorür (POCl_3), sodyum trimetafosfat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$), adipik asit $[(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2]$ ve epiklorohidrin ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$) gibi iki veya daha fazla fonksiyonel bağlayıcılar ile çapraz bağlanması sonucu oluşmaktadır (Swinkels, 1992). Bu modifikasyon, nişastanın granüllerinin mukavemetini arttırmak ve yüksek sıcaklıkta jelleşme oluşturmaları için kullanılmaktadır. Bu tip modifiye nişasta, suda ısıtıldığında hidrojen bağları zayıflar veya tamamen bozulur. Çapraz-bağlı nişasta (Swinkels, 1990; Thomas ve Atwell, 1999; Tomasik ve Schilling, 2004; Rutenberg ve Solarek, 1984; Singh ve ark., 2007; Goff, 2007; Wurzburg O. B., 1986), nişastadaki bir veya daha fazla hidroksil gruplarının iki işlevli bileşimlerinin vasıtası ile birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Esterleşme veya eterleşme kombinasyonları ile elde edilen bu ürün yüksek viskoz özelliktedir. Çapraz-bağlı nişasta genellikle termoplastik (Duanmu ve ark., 2007; Wach ve ark., 2003) ve ekmek gibi gıda ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Tomasik ve Schilling, 2004; Wu ve Seib, 1990).

1.3.3.3. Eterifikasyon ve esterifikasyon

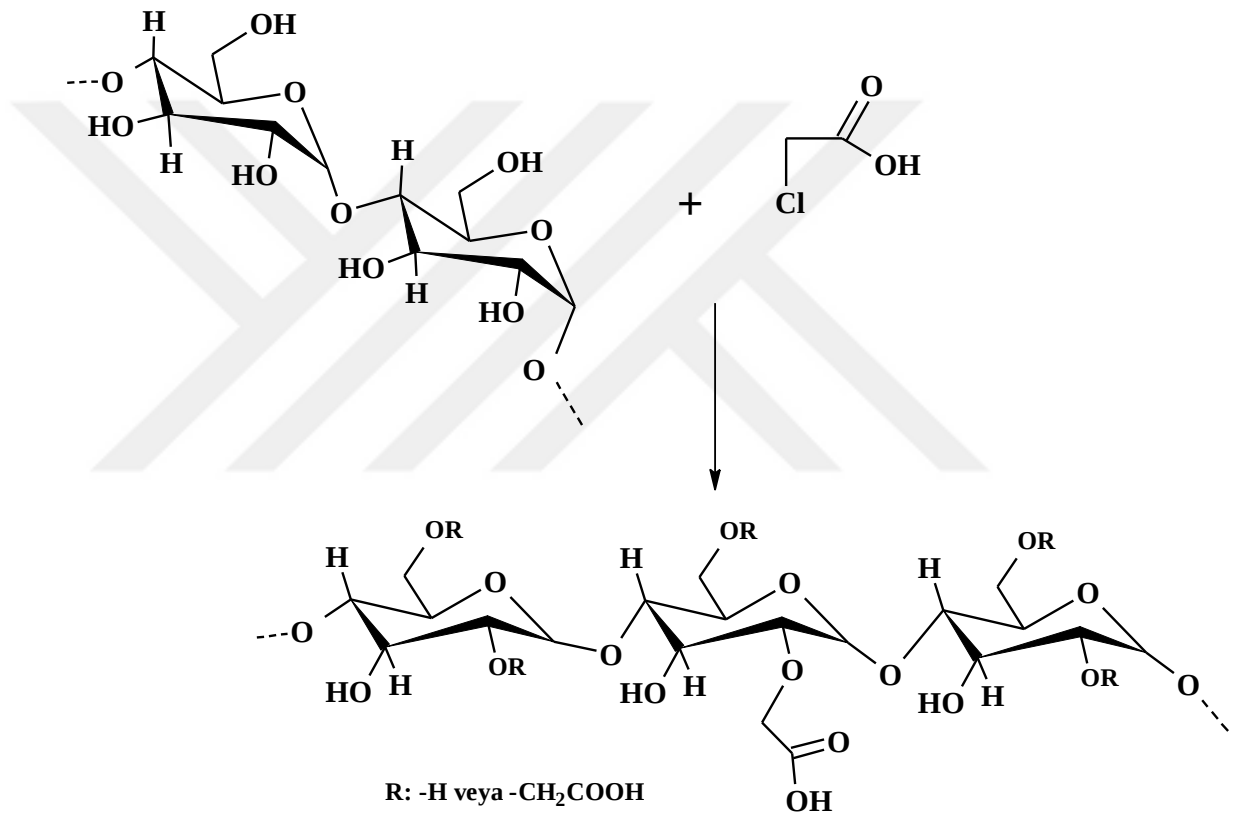
Nişastada bulunan hidroksil grubu hidrojenlerinin yer değiştirmesi sonucu eter veya ester türevleri sentezlenir. Eterleşme ve esterleşme reaksiyonları ile elde edilen süstitüye (Swinkels, 1990; Tomasik ve Schilling, 2004; Rutenberg ve Solarek, 1984; Singh ve ark., 2007; White ve Tziotis, 2007) nişasta, alkali ortamda elde edilmektedir. İkame edici nişasta pastalaşma kıvamını artırmakta ve retrogradasyonu sınırlamaktadır (Huijbrechts, 2008). Nişasta asetat esterleşmeye, karboksimetil nişasta ise eterleşmeye örnek olarak verilebilir.

1.3.3.4. Aşılama

Aşılama (Tomasik ve Schilling, 2004; Athawale ve Rathi, 1997; Fanta ve Doane, 1986; Zhang ve ark., 2005), genellikle biyopolimerdeki vinilik veya akrilik monomerler ile seryum tuzunun başlatma kimyasalı olarak kullanıldığı serbest radikallerin üretilmesi sonucu elde edilir. Aşılammış nişasta hidrojel (Bhuniya ve ark., 2003), biyo-yapışkan ilaç taşıyıcı sistemler (Ameye ve ark., 2002), termoplastik ve kağıt üretiminde (Tsai ve Meier, 1990) kullanılmaktadır.

1.4. Karboksimetil nişasta (CMS)

İlk olarak 1924 yılında % 40 NaOH ortamında sodyum monokloroasetat ile sentezlenmiştir (Chowdhury, 1924). 1924'ten günümüze kadar çeşitli CMS üretim metodları için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunların içinde en önemlileri; sıvı metod, kuru metod, ekstrüzyon ve organik çözücü kullanılan tekniklerdir (Spychaj ve ark., 2013a). Nişastaya karboksimetil gibi büyük fonksiyonel gruplar eklenmesi yeniden kristalleşmesine karşı eğilimini azalttığı gibi ısıdan ve bakterilerden zarar görmesini azaltmaktadır. Karboksimetil nişasta (CMS), nişastanın alkali ortamda monokloroasetik asit ile organik çözücü ortamında reaksiyona girmesiyle sentezlenmektedir (Şekil1.3).



Şekil 1.3. Karboksimetil nişasta sentezi

İkame derecesi (DS), polimer içerisine giren fonksiyonel grupların ortalama sayısını ifade eder ve karboksimetillenmiş ürünlerin başlıca özelliklerini belirler (Heinze, 2005). Bu şekilde karboksimetillenmiş nişastanın doğal nişastaya göre özellikleri artmış olur, örneğin, CMS kendi ağırlığının 23 katı kadar su absorbe edebilir. Bu özelliği ile CMS tabletlerde parçalayıcı ve ilaç dağıtım sistemlerinde yardımcı materyal olarak kullanılabilir.

1.4.1. Karboksimetil Nişastanın Kullanım Alanları

Genel olarak nişasta ve türevlerinin kullanım alanları Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1.3. Nişastan kaynağına göre doğal ve modifiye nişastanın kullanım alanları
(URL 1, 2015)

Doğal nişasta	
Patates nişastası	Kâğıt ve mukavva endüstrisi Gıda endüstrisi
Mısır nişastası	Kâğıt ve mukavva endüstrisi Gıda endüstrisi
Buğday nişastası	Kâğıt ve mukavva endüstrisi Gıda endüstrisi
Arpa nişastası	Kâğıt endüstrisi ve alkol üretimi
Modifiye nişasta	
İkame ediciler (Nişasta esterleri, eterleri, çapraz-bağlı)	Tekstil (haşılama: yağ ve aşınma direnci, baskı) Kâğıt (iç tutkallama, kaplama ve yüzey tutkallama: kuvvet, sertlik ve mürekkep direnci) Su arıtımı (flokülasyon) Yağ endüstrisi (sıvı kaybı indirgeme)

CMS soğuk suda çözünür ve viskoz, renksiz, şeffaf bir çözeltiye sahiptir. Gıda, ilaç, tekstil, kozmetik ve inşaat endüstrisinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu alanlarda kullanılan nişasta türevleri, nişastanın doğal yapısının farklı yöntemlerle modifiye edilmesiyle oluşmuş önemli katkı maddelerindendir (Ragheb ve ark., 1997; Akçakoca ve Bide, 2000). Toksik özellikte olmaması ve doğal kaynaktan elde ediliyor olması CMS'nin farmasötik, medikal, kozmetik ve gıda endüstrisinde kullanımını uygun kılmaktadır.

Farmasötik sektöründe, CMS genellikle tablet dağıtıcı olarak kullanılmakta olup, düşük sübstitüye olmuş ve DS'si yaklaşık 0,3 olan sodyum nişasta glikolat adıyla kullanılmaktadır (kısmen çapraz bağlı) (Shah ve Augsburg, 2002). DS'si 0,9 ve 1,2 arasında olan yüksek amilozlu mısır nişastasından elde edilen CMS, yapay mide (pH=1,2) ve bağırsak (pH=6,8) sıvısı üzerinde yapılan çalışmalarda ilaç salınımını geciktiren katkı maddesi olarak (eksipiyen) model ilaç olarak kullanılmıştır (Lemieux ve ark., 2009). Çapraz bağlanmış monoklorasetik asit (MCA) ve dikloroasetik asit ile modifiye edilmiş nişasta, ultrasonik muayenelerde kayganlaştırıcı ajan olarak kullanılmıştır (DS=0,4-0,5) (Seidel ve ark., 2004). Polimer içeriği kütlece % 5 olan jellerin ultrasonik görüntülerdeki kalitesi üzerinde iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Sabuna CMS ilavesi, artan çözünürlüğüne bağlı olarak süspanse gücünü ve yıkama verimini artırmaktadır (Lee ve ark., 2010). Kişisel bakım ürünlerinde kıvamlaştırıcı ajan ve yüzey aktif madde olarak kullanımı da mümkün olmuştur (Maubru ve Thomas, 2006). Bazı literatürlerde ise çapraz bağlı CMS'nin su emici madde olarak kullanımı incelenmiştir (Gross ve Greuel, 1992; Godin ve ark., 2011).

Çapraz bağlı CMS (DS=0.92), sulu çözeltilerden demir (ferrosülfat) giderimi için kullanılmıştır (Pant ve ark., 2011). Demir giderim kapasitesi asidik ortamdaki metal çözeltilerinin pH'sından (pH 3-5) bağımsız olup; pH nötralize oldukça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır (tüm demir çökmesi pH=7 de gerçekleşmiştir). Yüksek DS ve çapraz bağlı CMS endsütriyel uygulamalarda istenen metal giderim kapasitesini sağlamıştır (Yoshii ve Kume, 2003). CMS'nin karboksil gruplarının metal iyonlarında şelat oluşturma veya bağlama kapasitesinden dolayı, renk veren dolgu maddesi olarak kağıt endüstrisinde kullanılmıştır. DS=1,06 değerindeki CMS, çözünmeyen CMS/metal katyon kompleksi olarak kullanılmıştır. Bu kompleks karışımın partikül büyüklüğünün ideal boyutta olması kağıdın görsel ve mekanik özelliklerini etkilemiştir. Uzun süren depolamadan sonra bile bu kompleksin suda iyi dağılım gösterdiği görülmüştür. CMS'nin Ba^{+2} ve Zr^{+4} ile oluşturduğu kompleksin kağıtta dolgu olarak kullanımını görsel deneylerle iyi sonuç vermiştir (Kuutti ve ark., 2010). Çapraz bağlı CMS nano jelleri ziraatta mikrobiyal bir pestisit olan *Lactobacillus* bakterisinin gelişip çoğalmasında kullanılmaktadır (Binh ve ark., 2012). Zhou ve ark. (2007-2010) CMS'nin dökümhanede yapıştırıcı özelliğini incelemişlerdir. Viskozite, akışkanlık, yapışma mukavemeti gibi özellikleri belirlenmiştir. Kullanılan CMS'nin DS değeri yaklaşık olarak 0.5'tir. Yaygın kullanılan furan reçineleri yerine kullanılarak endüstriyel kirliliği, maliyeti ve kaliteyi iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir. CMS elektoreolojik akışkanlarda kaolinit (Wang ve Zhao, 2002) veya feldispat (Saboktakin ve ark., 2010) olarak dispersiyon fazında kullanılmıştır.

Yüksek süstitüye CMS kozmetikte kolloid ajanı ve deterjanlarda biyobozunur özellikte olmayan poliakrilatlar yerine kullanılabilir (Bhandari ve Hanna, 2011; Volkert ve ark., 2004). Sabunlarda süspansiyon gücünü artırarak temizleme etkisi ve çözünürlüğünü etkilemektedir (Lee ve ark., 2010).

Gıda endüstrisinde geniş uygulama alanı bulan CMS yüksek viskoz özelliği ve stabilitesi ile dondurmada (% 0,3-0,5 sade dondurmada, % 0,5-0,75 meyveli dondurmada) (Olenev ve ark., 1984), süt proteininde, gıdalarda yağ içeriğini azaltmada (Bhattacharyya ve ark., 1995a), ekşi kremada stabilizatör olarak (Tharanathan, 2005), irmikte kullanılmaktadır (Bhattacharyya ve ark., 1996; Sajilata ve Singhal, 2005). DS değeri 0,4-1,4 arasında (Wandrey ve ark., 2010) olan CMS emülsifiye edici, stabilizatör ve süspansiyonlarda kararlılık oluşturunca ajan olarak kullanım alanı bulmaktadır. CMS aynı zamanda çürümesini engellemek için gıdalara ince film oluşturan sprey şeklinde sıkılıp kullanılabilir (Zhang ve ark., 2003). DS 0,4 üzerindeki CMS fermentasyon

kararlılığını sağlamaktadır (Bernu, 1998). Düşük glisemik endekse sahip olması diyabetik hastaları için üretilen ürünlerde de kullanımını uygun kılmaktadır (Liu ve ark., 2012b). Eriştede kıvam artırıcı, yumuşamayı azaltıcı olarak; hazır çorbalarda bulanıklığı azaltıcı; fırınlanmış ürünlerde retrogradasyonu azaltıcı, stabiliteyi koruyucu; pasta dolgu kremasında yüksek sıcaklığa dayanıklılık, çekme kuvveti ve pH dengeleme; dondurmada buz oluşumunu önleme gibi özellikleri vardır (Yaacob ve ark., 2011). Yoğurt ve soslarda ise stabilizatör ve hazır gıdalarda kıvamlaştırıcı olarak kullanılmaktadır (Sajilata ve Singhal, 2005).

Tekstilde; Ragheb ve arkadaşları (1997) mısır nişastasından sentezledikleri CMS'yi, TerazilRed (XG) dispers boyasında kıvamlaştırıcı ajan olarak kullanarak renk mukavemeti üzerine etkisini sodyum alginat ile karşılaştırmışlardır. CMS'nin tekstil boyarmaddesi üzerine etkisinin sodyum alginata göre daha verimli olduğunu, boyarmaddenin renk haslığı, yıkamaya ve sürtünmeye karşı direncinin arttığını ortaya koymuşlardır. Yüksek sübstitüye CMS (DS 1.3) tekstil endüstrisinde reaktif baskı boyada kıvamlaştırıcı şeklinde sodyum alginata alternatif olarak kullanılmaktadır (Tijssen ve ark., 2001a). CMS aynı zamanda kaolin (Wang ve Zhao, 2002), feldispat (Saboktakin ve ark., 2010) gibi nano-dolgu maddesi olarak elektoreolojik sıvılarda (ERF) kullanılmaktadır.

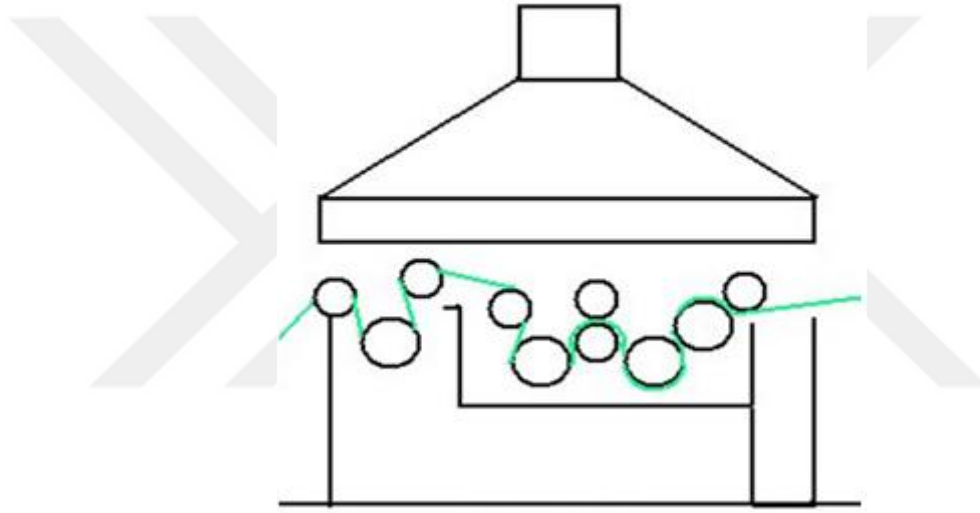
İnşatta; CMS çimento içerisinde su azaltıcı ajan olarak başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Pant, 2011; Vieira, 2005). DS değeri 0,5 civarında kullanılan CMS iyi dispersiyon kapasitesi ve stabilitesi göstermiştir. Bunlara ek olarak CMS su tutucu, kıvamlaştırıcı, yapıştırıcı ve geciktirici gibi özelliklerinden dolayı harcın performansını iyileştirmek için kullanılmıştır. DS değerleri farklı CMS'lerin harç içerisinde farklı davrandığı görülmüştür. Yüksek DS değerine sahip olan CMS'nin harç içerisinde su tutma kapasitesinin daha yüksek olduğu ve harca daha düşük yoğunluk özelliği kazandırdığı anlaşılmıştır.

CMS sondaj akışkanları olarak (Caenn ve Chillingar, 1996) korozyon önleyici (Bello ve ark., 2010) ve elektoreolojik akışkan şeklinde (Zhao ve ark., 2008; Wang ve Zhao, 2002) kullanılabilir. İnşaat sektörlerinde kullanılan malzemelerin üretiminde insan sağlığı açısından zararlı olmayan biyobozunur ürünler ile üretilmeye başlanmıştır.

1.5. Haşılama

Tekstilde çözgü ipliklerinin kullanılması esnasında aynı kısımlar üzerinde çok kez tekrarlanan hareketler, iplik yüzeyinin zedelenmesine sebep olacağından bu ipliklerin

mukavemetini arttırmak amacıyla haşıllama işlemi yapılmaktadır (Eryiğit, 2004; Sabır ve Sarpkaya, 2011). Haşıllama farklı bir tanımla çözgü ipliklerinin yapıştırıcı özelliği bulunan viskoz sıvı içerisinde geçirilerek fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek veya korumak amacıyla koruyucu bir polimerik film ile kaplanması işlemidir. Çözgü ipliklerinin sürtünme ve gerilim kuvvetlerine dokuma işlemi sırasında mukavemet kazandırmak amacı ile yapılan haşıl işlemi, iplik yüzeyinin haşıl adı verilen madde ile kaplanarak sürtünmeyi en aza indirmeyi sağlayarak olabilecek ipliğin fiziksel ve yapısal olarak etkilenmemesine dayanan dokuma hazırlık işlemidir. Haşıllama işlemi çözgü hazırlama işleminden sonra, haşıl makinelerinde yapılır. Seri çözgü makinelerinde hazırlanmış leventler haşıl makinelerinde aynı anda haşıl ve birleştirme işlemine maruz kalır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Haşıl teknesi

Haşıl teknesindeki haşıl çözeltisinin viskozitesi haşıl alma ile direkt olarak orantılı olduğundan viskozite değeri çok önemli bir faktördür. Viskozitenin çok yüksek olması haşıl almayı arttıracığından, çok düşük olması ise almanın azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca işletmenin istediği yüzey haşılı (ipliğin yüzeyinin haşıllanması) veya çekirdek haşılı (haşılın ipliğin içine nüfuz etmesi) viskozite ile ilgili olduğundan, işletme talep edilen özelliklere göre bir viskozite değeri seçmektedir.

Haşıllama işleminin amaçları:

- dokumada randıman ve kaliteyi arttırmak
- düzgün bir kumaş yüzeyi elde etmek
- terbiye işlemleri sırasında kolaylıkla ve liflere zarar vermeden sökülmesini sağlamak
- çözgü ipliğine mukavemet kazandırmak

- statik elektriklenmeyi önlemek
- çözgü ipliği cinsine göre nemi ipliğe kazandırmak
- dokuma sırasında ipliklerin birbirine sürtünerek pamuklaşmasını önlemek (MEB Yayınları; Sabır ve Sarpkaya, 2011).

1.5.1. Haşılamada Kullanılan Maddeler

Bir haşıl banyosunda iki bileşen bulunur.

a)Yapıştırıcılar: İpliği dokuma tezgâhındaki sürtünmelere karşı korur, koruyucu bir örtü sağlar. İpliğin dayanıklılığını artırır. İpliğin üzerindeki gevşek elyafı ipliğe yapıştırır. Yapıştırıcı madde olarak doğal nişastalar, kimyasal modifiye edilmiş suda çözünebilir nişastalar (karboksimetil nişasta), arap zıncı, tutkal, sentetik haşıl maddeleri (polivinil alkol, poliakril asit, sodyum karboksimetil selüloz) kullanılmaktadır.

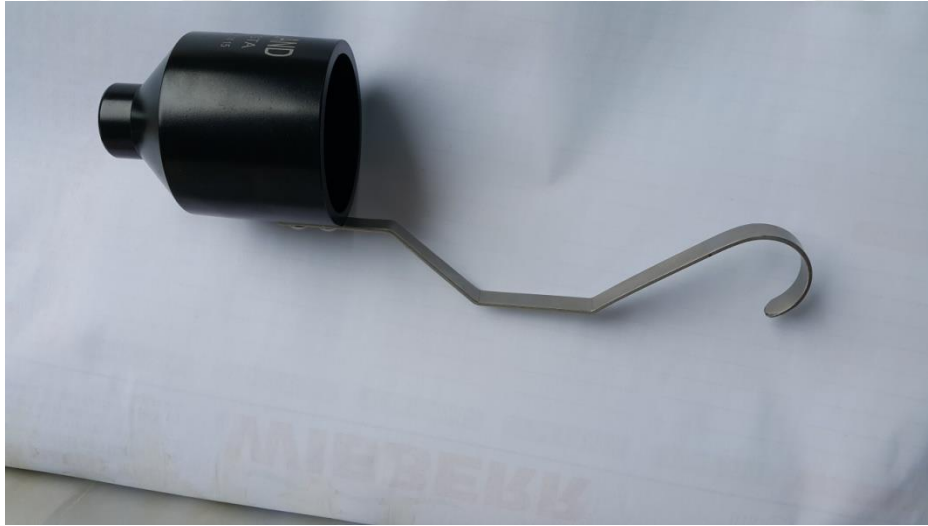
b) Yağlayıcılar (yumuşatıcılar): Dokuma sırasında elyafın ipliğe ve tezgahın ipliğe sürtünmesini azaltır. Bu şekilde tezgahın çalışmasını kolaylaştırır. Ayrıca haşıl maddesini yumuşatarak ipliğe vereceği kırılma indisi ve kuruduktan sonra dökülmesine engel olur. Yumuşatıcı olarak donyağı, sabun, zeytinyağı ve parafin mumu kullanılmaktadır (Başer, 1998).

İşletmelerde pratik olarak haşıl çözeltilerinin katı madde miktarı refraktometre ile ölçülmektedir. Refraktometreler, katı ve sıvı saydam ortamların kırılma indislerini ölçen cihazlardır. Sıvı malzemelerin içindeki katı madde miktarını ve kırılma indislerini ölçmeye yarar. Refraktometre ile ölçümlerde saflığından emin olunan maddenin kırılma indisi ölçülür ve bulunan değer literatür verileriyle karşılaştırılır. Yani bilinmeyen bir maddenin diğer fiziksel özellikleriyle, kırılma indisi bir araya gelince maddeyi teşhis etmek daha kolay olur. Refraktometrik metotlar (kırılma indisi ölçümü), yağ, meyve suyu gibi gıda ürünlerinin analizinde, şeker sanayisinde, eczacılık alanında, kimya sanayinde oldukça önemlidir. Refraktometrik metotlar, kolaylık ve doğruluk açısından çoğunlukla kullanılan fiziksel metotlardan biridir. Haşıl teknesindeki refraktometre değeri (Şekil 1.5), çözelti haşıl miktarını gösterdiğinden, haşıl alma miktarı refraktometre değeri ile doğru orantılıdır (URL 5, 2016).



Şekil 1.5. Refraktometre (İşletmelerde pratik olarak haşıl çözeltisinin içerisindeki katı madde miktarı kontrolü için kullanılır)

İşletmede haşıl teknelerinden alınan örneklerin anlık viskoziteleri ölçülerek haşıl banyo çözeltileri istenilen özelliğe ayarlanmaktadır. Bu amaçla pratik olarak geliştirilmiş bir çok viskozite ölçen cihazlar geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan pratik viskozimetrenin bir tanesi Şekil 1.6'da görülmektedir. Bu cihazın içerisine alınan birim hacimdeki haşıl çözeltisi birim zamanda akıtılarak sayılmaktadır. Elde edilen sayı çözeltinin pratik viskozite değerini vermektedir. Böylece işletme hem refraktometre ile haşıl çözeltisindeki katı madde miktarını hem de viskozite değerini kendi şartlarında pratik olarak belirlemektedir. Bu da işlemin o an süresini kısaltarak işleyiş ve uygulayışını kolaylaştırmaktadır.



Şekil 1.6. İşletmelerde pratik olarak kullanılan viskozimetre

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında atık nişastadan ağartılarak elde edilen patates nişastasından karboksimetil nişastanın sentezlenmesi ve kullanım alanları konusundaki çalışmalar araştırılmıştır. Ulaşılan çalışmalardan araştırma konusu ile ilgili önemli olanlar ve tez konusuna ışık tutabilecek bazı çalışmaların özeti aşağıda verilmiştir.

Karboksimetilleme işlemi için çıkış maddesi olarak bazı nişasta kaynaklarından nişasta izole edilerek CMS sentezinde kullanılmıştır. Bunlar;

- kokoyam nişastası (Lawal, 2007),
- güvercin bezelyesi nişastası (Lawal ve ark., 2008a),
- mısır nişastası (Lee ve ark., 2010; Zhang ve Wu, 1992; Khalil ve ark., 1990; Hebeish ve ark., 1990;),
- kasava nişastası (Balsamo ve ark., 2011; Sangseethong ve ark., 2005; Jie ve ark., 2004; Qiu ve He, 1999),
- mung fasulyesi nişastası (Kittipongpatana ve ark., 2006a), sago palmyesi nişastası (Fadzlin ve ark., 2005),
- buğday nişastası (Heinze ve ark., 2004), amilaz (Pfeiffer ve ark., 2001),
- pirinç nişastası (Heinze ve ark., 2001; Hebeish ve Khalil, 1988),
- amarant nişastası (Bhattacharyya ve ark., 1996; Bhattacharyya ve ark., 1995b),
- patates nişastası (Heb ve ark., 2007) gibi farklı nişasta kaynaklarından elde edilerek gerçekleştirilmiştir.

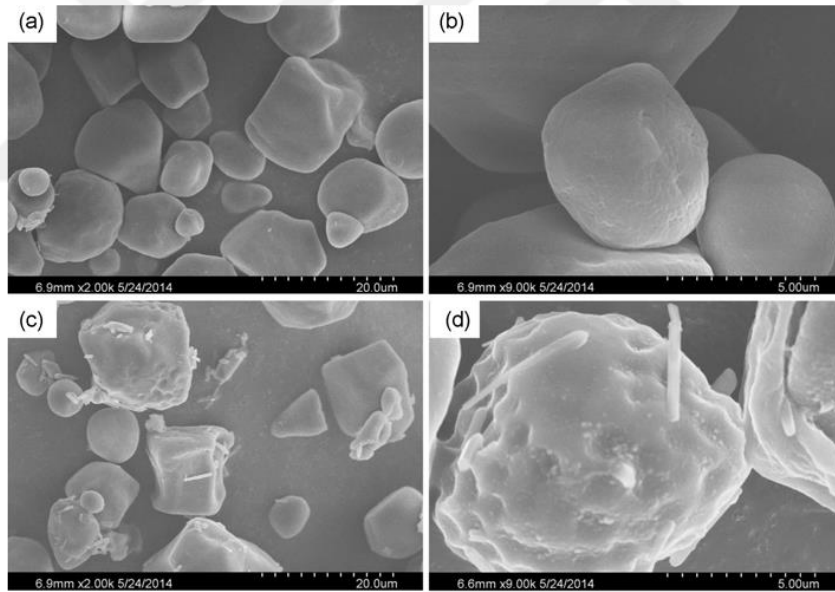
CMS sentezinde yapılan bazı optimize çalışmaları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Karboksimetil patates nişastasının literatür sonuçları

Özellik	Tijsen ve ark. (2001b)	Bi ve ark. (2008)	Yao ve ark. (2005)	Zhang ve ark. (1993)	Spychaj ve ark. (2013b)	Stojanovic ve ark. (2000)
Nişasta kaynağı	Patates	Patates	Patates	Patates	Patates	-
Sıcaklık (°C)	40	45	50	60	50	58
Su (%)	10	-	9,7	12	9,5	9,3
NaOH/MCA (mol/mol)	1:1	1.94:1	1,2:1	-	2,2:1	1,26:0,69
(S)MCA/AGU (mol/mol)	-	-	-	-	2:1	0,69:1
Zaman (dk)	150	145	125	180	150	100
DS _{CMS}	0,5	1,36	1,06	0,91	0,94	0,55

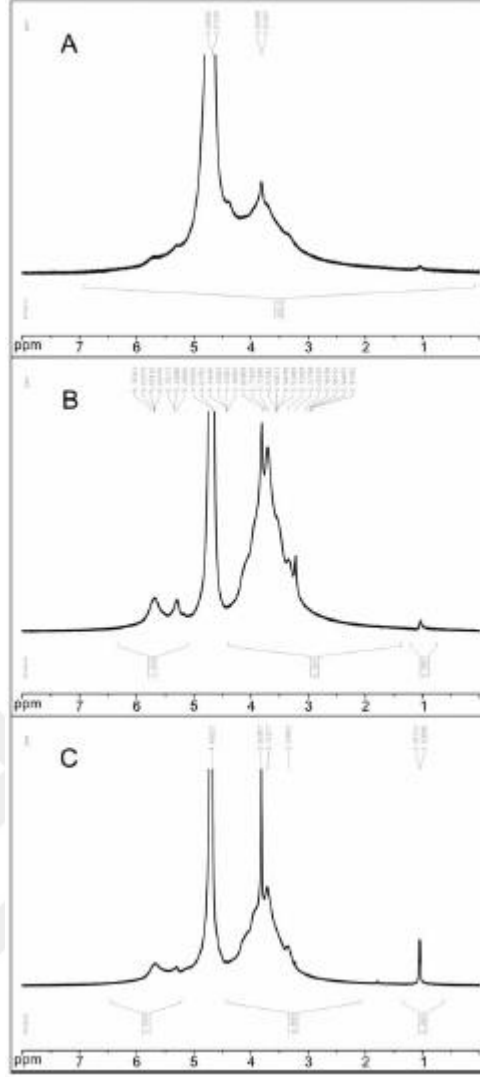
Nişastanın kristal yapısı XRD kırınım deseni analizi çalışmaları sonucunda elde edilmiş, farklı kaynaklara sahip nişastaların farklı X-ray kırınım modeline sahip olduğu görülmüştür (Ellis ve ark., 1998). Tahıllar (buğday, pirinç, mısır vb.) A-tipi kırınım modeline, patates gibi yumrular ise B-tipi kırınım modeline sahiptir. Baklagil nişastaları ise A ve B tipleri arasında bir desen olan C-tipi X-ışını kırınım deseni vermektedir (Zobel, 1988; Singh ve ark., 2006; Chavez-Murillo ve ark., 2008; vanSoest ve ark., 1995; Huang ve ark., 2007).

Zhang ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada, mısır nişastasından mikrodalga destekli karboksimetil mısır nişastası (CMSCS) sentezlemişlerdir. Monokloroasetik asit eterifikasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Monokloroasetik asit miktarının değişimine göre 0,034 ile 0,070 arasında DS değerleri elde etmişlerdir. Sonra saf yn ipliklere CMCS, doğal mısır nişastası ve polivinil alkol (PVA) ile haşıllama işlemi yapılmıştır. Sonuçlara göre, CMCS'nin doğal mısır nişastası ile PVA'ya göre göre haşıllama ve haşıl sökme işlemlerinde iyi performans gösterdiği anlaşılmıştır (şekil 2.1).



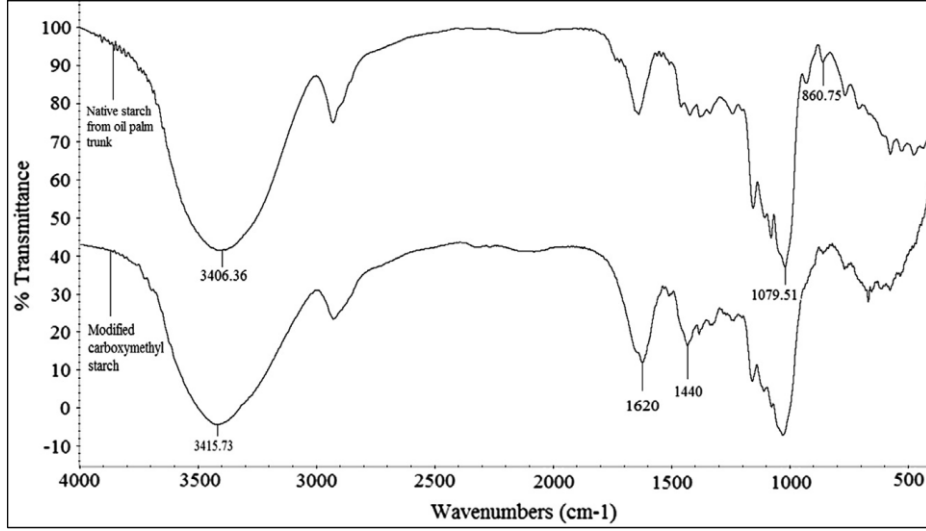
şekil 2.1. SEM görüntüleri, (a) doğal mısır nişastası 2000x, (b) doğal mısır nişastası 9000x, (c)CMCS (DS=0,070) 2000x, (d) CMCS (DS=0,070) 9000x

Zdanowicz ve Spsychaj (2014) DS değeri 0,8-0,9 arasında çapraz bağlı CMS sentezlemişlerdir. % 2'lik zelteler ile viskozite ölçümleri yapılmıştır. Çapraz bağlı CMS'nin yapısı ¹H NMR ile aydınlatılmıştır (şekil 2.2).

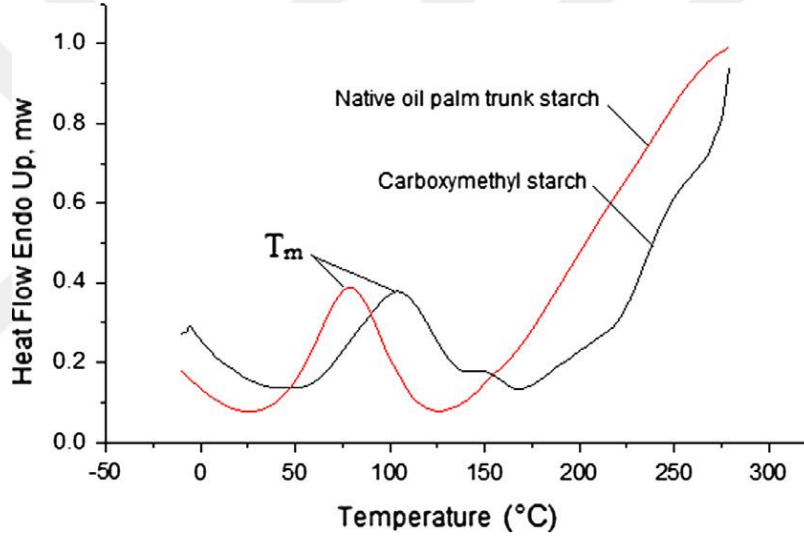


Şekil 2.2. CMS'nin (DS=0,93) ^1H -NMR spektrumu

Selamat ve arkadaşları (2014) fosfor oksiklorür ile çapraz bağlanmış palmiye nişastasını etanolde sodyum kloroasetik asitle sentezlemiştir. Sonra kurutup toz haline getirdikleri modifiye karboksimetil nişastasının sunta yapımında bağlayıcı özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmada doğal nişasta, karboksimetil nişasta, % 2 formaldehit üre-karboksimetil nişasta ve formaldehit-üre olmak üzere dört farklı bağlayıcı kullanılmıştır. Nişastanın yapısı XRD, FTIR (Şekil 2.3), SEM, termogravimetrik analiz ve DSC (Şekil 2.4) ile incelenmiştir. İki farklı yoğunluktaki sunta üzerinde yapılan deneylerde $0,80 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip suntada karboksimetil nişastanın doğal nişastayla kaplanmış panellere göre fiziksel ve mekanik olarak daha iyi olduğu gözlenmiştir.



Şekil. 2.3. Palmiye nişastası ve karboksimetil nişastanın FT-IR spektrumu

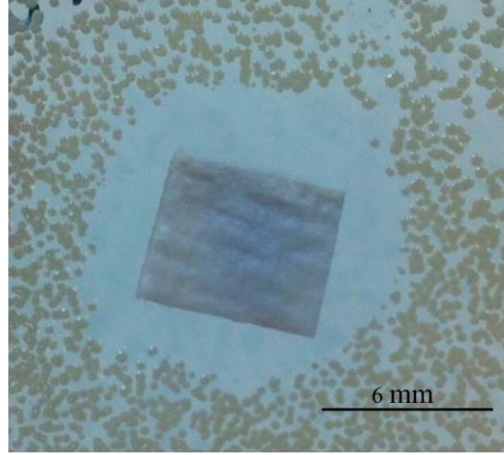


Şekil 2.4. Palmiye nişastası ve karboksimetil nişastanın DSC eğrileri

El-Sheikh (2014) DS değeri 0,2 olan karboksimetil nişastayı (CMS) gümüş nanopartiküllerin sentezinde kullanmıştır. Sodyum hidroksitli izopropanol ortamında 1 mol nişastaya 0,2 mol monoklorasetik asit ilave edilerek CMS sentezlenmiştir. Monoklorasetik asit eklendikten sonra karıştırma işlemi durdurularak reaksiyon kabı 30 °C’de 24 saat ağzı kapalı bir şekilde bekletilmiştir. Bu karboksimetilasyon işleminden sonra CMS etanolle yıkanarak nötralize edilmiş ve 70 °C’de kurutulmuştur. Nanopartiküllerin sentezlenmesi aşamasında CMS konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır.

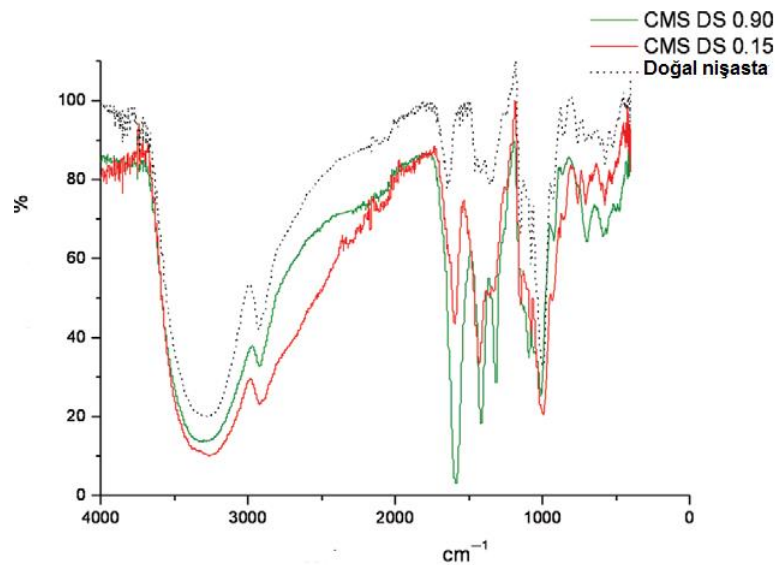
Cheng ve arkadaşları (2014) çinko oksit ile stabilize edilmiş karboksimetil nişasta nanopartiküllerini kağıt yüzeyi kaplamada kullanarak, parlaklık ve beyazlığın daha fazla olduğunu, antibakteriyel aktivitesinin *Staphylococcus aureus* ve *Acinetobacter*

*baumanni*türlerine karşı etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. CMS'nin yapısı XRD, FTIR, TGA ve SEM ile aydınlatılmıştır (Şekil 2.5).



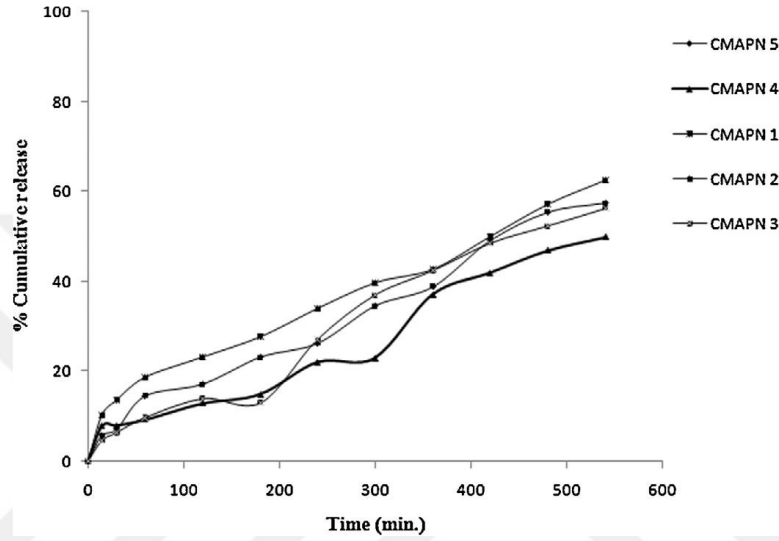
Şekil 2.5. ZnO/CMS ile kaplanmış kağıdın *S. aureus* 'a karşı antibakteriyel etkisi

Wilpiszewska ve arkadaşları (2013) CMS/montmorillonit $[(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})]$, MMT] karışımını hazırlayarak özelliklerini incelemişlerdir. Patates nişastası MCA'nın IPA'daki çözeltisine eklenerek sulu NaOH çözeltisi ile karıştırılmıştır. Elde edilen CMS, filtre edilerek nötralize edilmiş ve % 80'lik metanolde birkaç kez yıkanarak kurutulmuştur. MMT'nin distile sudaki çözeltisine CMS eklenerek homojen bir ürün elde edilmiştir. CMS/MMT karışımının viskozite özellikleri incelenerek, FTIR (Şekil 2.6), XRD ve TG yöntemleri ile yapısı incelenmiştir. CMS'nin DS değerinin viskozite üzerine etkisi araştırılmıştır. CMS/MMT karışımının sondaj çamurunda, dökümhanede, kâğıt endüstrisinde uygulama alanı bulmaktadır.



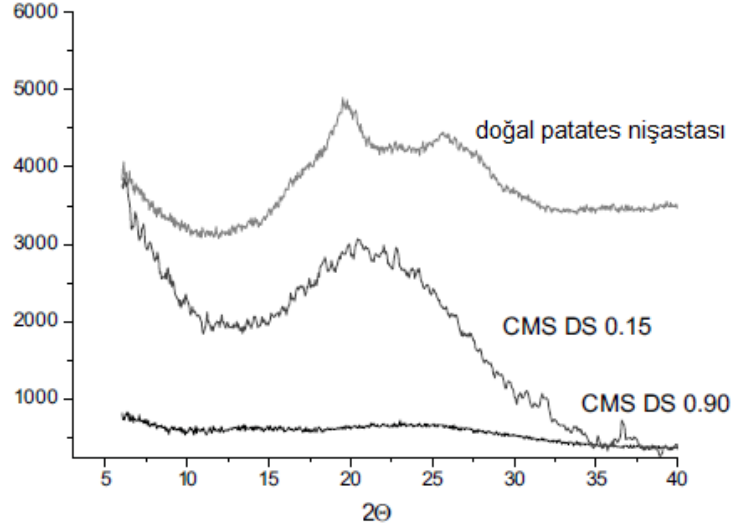
Şekil 2.6. Doğal nişasta ve CMS'lerin (DS=0,90 ve 0,15) FT-IR spektrumu

Thakur ve arkadaşları (2013) amilopektinin (% 70-80 nişasta içeren) monokloroasetik asit ile reaksiyonu sonucu DS=1,25 değerinde ürün elde etmişlerdir. Karboksimetilamilopektinin yapısını FTIR, DSC, SEM, XRD ve basınca maruziyet testi yöntemleri ile incelemişlerdir. Suda çözünübilirlik, yüzey alanının ve kristalleşmenin artması gibi özelliklerinin arttığı görülmüştür. Karboksimetilamilopektin ve kitosan ile oluşan nanopartiküllerin ilaç salınım sistemlerinde kullanılabilirliği için uygun olduğu araştırılmıştır (Şekil 2.7).



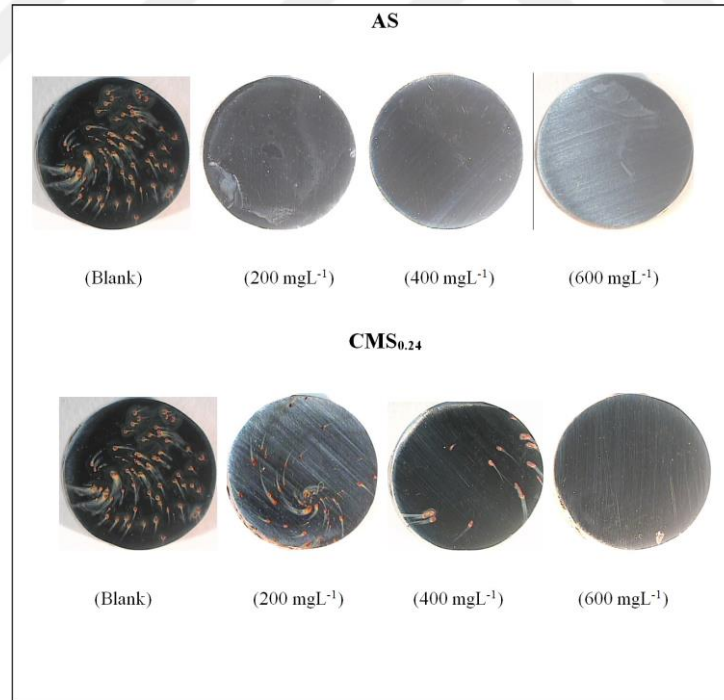
Şekil. 2.7. Karboksimetilamilopektin-kitosan polielektrolit kompleks nanopartiküllerinden oluşan ibuprofenin *in vitro* salınım profili

Spychaj ve arkadaşları (2013a) orta ve yüksek süstitüye olmuş CMS sentezinde reaksiyon parametrelerinin DS ve reaksiyon verimi üzerine etkisi araştırmışlardır. CMS'nin endüstriyel kullanım alanlarının verildiği literatürde DS, kristalinite (Şekil 2.8), morfolojik, termal ve viskozite özellikleri incelenmiştir. CMS türevlerinin nano-yapılarda kullanımı ile çevreye duyarlı materyaller ile birlikte kullanılmasının uygunluğu üzerinde durulmuştur.



Şekil 2.8. XRD kırınım deseni

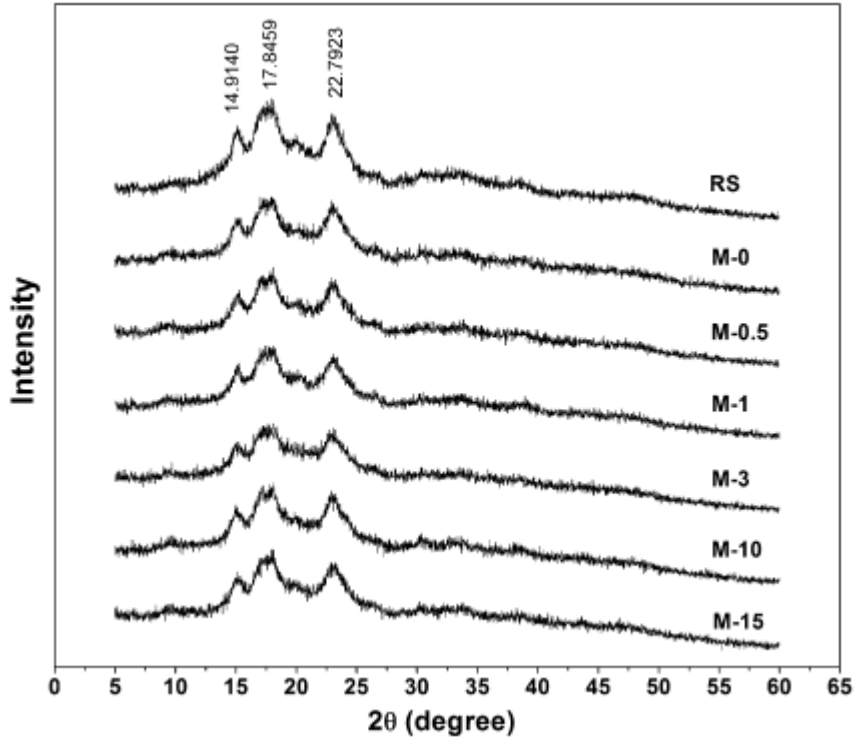
Ochoa ve arkadaşları (2013) karboksimetil tapyoka nişastasının karbon çeliğinde korozyon önleyici etkisini araştırmışlardır. CMS'nin yapısı FTIR ile aydınlatılmış, DS değeri geri titrasyon yöntemiyle 0,24 olarak bulunmuştur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Numunelerin CMS ile kaplanması

Kittipongpatana ve Kittipongpatana (2013) epiklorohidrin (ECH) ile çapraz bağlı karboksimetil pirinç nişastasını (CL-CMRSS) farklı reaksiyon koşullarında hazırlamışlardır. CMS senetinde, MCA MeOH'ta çözülerek pirinç nişastasına eklenmiş

ve % 50'lik NaOH çözeltisi ile karıştırılmıştır. Farklı miktarlarda ECH (0, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 5, 7,5, 10, 12,5, % 15 nişasta) kullanılmıştır. Çözelti 70 °C'de 60 dakika süreyle karıştırılarak glacial asetik asitle nötralize edilip % 80'lik metanol ile birkaç defa yıkanmıştır. Yıkanan ürün 50 °C'de 6 saat kurutulmuştur. Bu işlemlerden geçen CMS'nin DS, amiloz ve nem içeriği tespit edilerek yapısı FTIR, SEM, XRD (Şekil 2.10) ve DSC ile aydınlatılmıştır. Şişme hacmi ve suda çözünübilirliği, sindirilebilirlik, tablet dağıtıcı gibi fizikokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Nişastanın karboksimetilasyonu ve epiklorohidrin ile çapraz bağlanması, morfolojik ve kristal yapısında değişikliğe sebep olmamış fakat fizikokimyasal, sindirilebilirlik ve fonksiyonel özellikleri büyük oranda değişmiştir. % 1-3 ECH ile çapraz bağlı CMRSs su absorb eden hidrojel ve tablet dağıtma sistemlerinde kullanıma uygun özellikte olduğu bildirilmiştir.



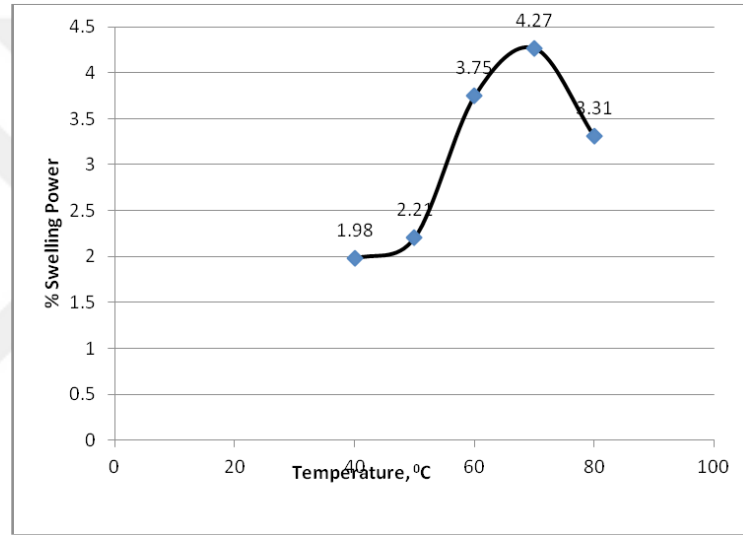
Şekil 2.10. XRD kırınım deseni (CMS)

Ganorkar ve Kulkarni (2013) yaptıkları çalışmada, nişasta içeriği % 72,5 olan sorgumdan elde edilen nişastanın 90 dakika 15 ml % 40'luk MCA ile reaksiyonu ile DS=0,45 değerine sahip CMS elde etmişlerdir. CMS'nin şişme kapasitesi ve çözünürlük özellikleri maksimum 70 °C'de elde edilmiştir. CMS'nin farklı sıcaklık ve akış hızlarında reolojik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar gıdada kullanımını göstermişlerdir. CMS'nin doğal sorgum nişastasına göre viskozitesinin daha düşük olduğunu, sıcaklık arttıkça artan

viskozitesinin gıda katkı maddesi olarak kullanımının uygunluğunu belirtmişlerdir (Şekil 2.11 ve 12).

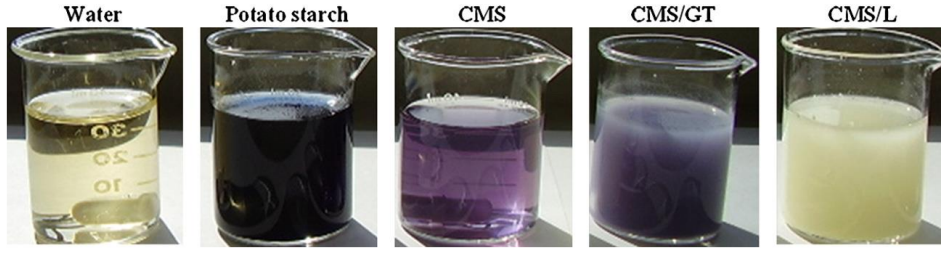
Parameters	Results
Moisture (%)	8.40 $\pm$ 0.26
Protein (%)	0.63 $\pm$ 0.07
Fat (%)	0.85 $\pm$ 0.04
Total carbohydrate on dry basis	97.2 $\pm$ 0.53
Ash (%)	0.21 $\pm$ 0.03
Iodine Affinity	1.09 $\pm$ 0.01
Bulk density (g/ml)	0.569 $\pm$ 0.009

Şekil 2.11. Karboksimetil sorgum nişastasının kimyasal bileşenleri



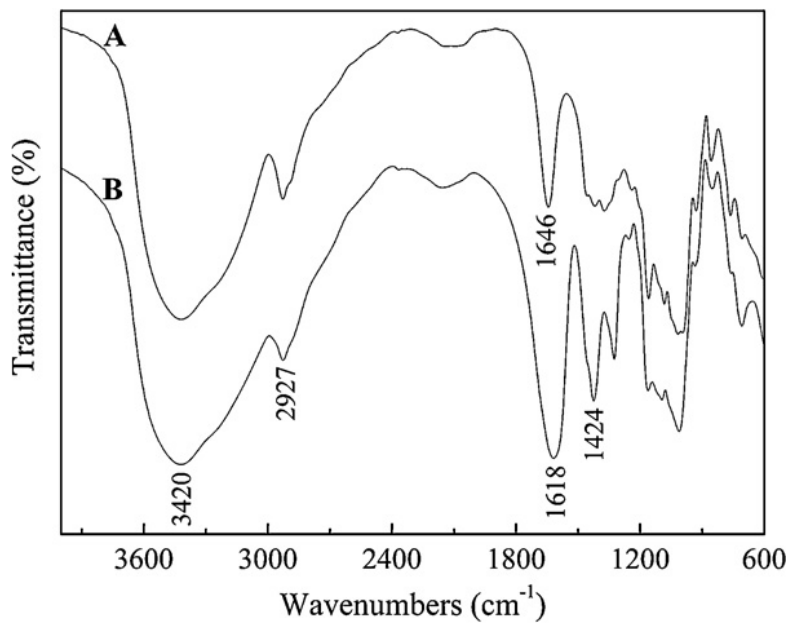
Şekil 2.12. Karboksimetil sorgum nişastasında sıcaklığın şişme kapasitesine etkisi

Friciu ve arkadaşları (2013) CMS ve lesitin kompleksini kolona yönelik ilaç taşıma sistemlerinde kullanımını araştırmışlardır. Yapılan araştırmada, diğer taşıyıcı sistemlere karşı, pH'dan bağımsız olması, ucuz ve üretiminin kolay olması gibi avantajları olduğu görülmüştür. Yüksek amilozlu nişasta alkali ortamda MCA reaksiyonundan sentezlenen CMS, 300 μ m'den daha küçük tane boyutuna getirilmiştir. Geri titrasyon yöntemi ile hesaplanan DS=0.17 olarak bulunmuştur. FTIR, X-Ray ve SEM ile yapısal analizleri yapılan CMS/Lesitin kompleksi hazırlanarak tabletlerde sindirim kanalında ilaç taşıyıcı sistemde kullanımının uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. İyotla lekelenirilmiş örnekler, sırasıyla su, patates nişastası, CMS, CMS/glisiril triestearat, CMS/lesitin

Zhang ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada, patates nişastasını ağız kapalı paslanmaz çelik reaktöre koyularak üzerine % 95'lik C_2H_5OH ve sodyum hidroksit eklenen karışım hızlıca karıştırılmıştır. Sonra monokloroasetik asit eklenmiş ve kuru ortamda gerçekleştirilen reaksiyonda ısınmayı önlemek için reaktör su ile soğutulmuştur. Bu şekilde çok-basamaklı ve kuru metotla hazırlanan CMS'de, sodyum hidroksitin susuz glukoz birimlerine oranı, reaksiyon süresinin DS'ye etkisi gibi faktörler incelenmiştir. Elde edilen CMS, FTIR (Şekil 2.14), SEM, XRD ile karakterize edilerek, FTIR spektrometresinde doğal nişastadan farklı olarak karboksil grubuna ait 1618 ve 1424 cm^{-1} olmak üzere iki yeni bant görülmüştür. XRD sonucuna göre nişastanın karboksimetilasyonu ile kristalinitesinde azalma olmuştur. Reaktif baskı boyamada kıvamlaştırıcı olarak uygulandığında ise, sodyum alginat ile karşılaştırıldığında CMS'nin, kumaş sertliği ve renk verimine etkisinin olumlu yönde olduğu ortaya konmuştur (Şekil 2.15). Bu etkilerinin yanında ucuz ve çevre dostu olması gibi faydaları da reaktif baskı boyamada sodyum alginata karşı daha avantajlı olduğu görülmüştür.

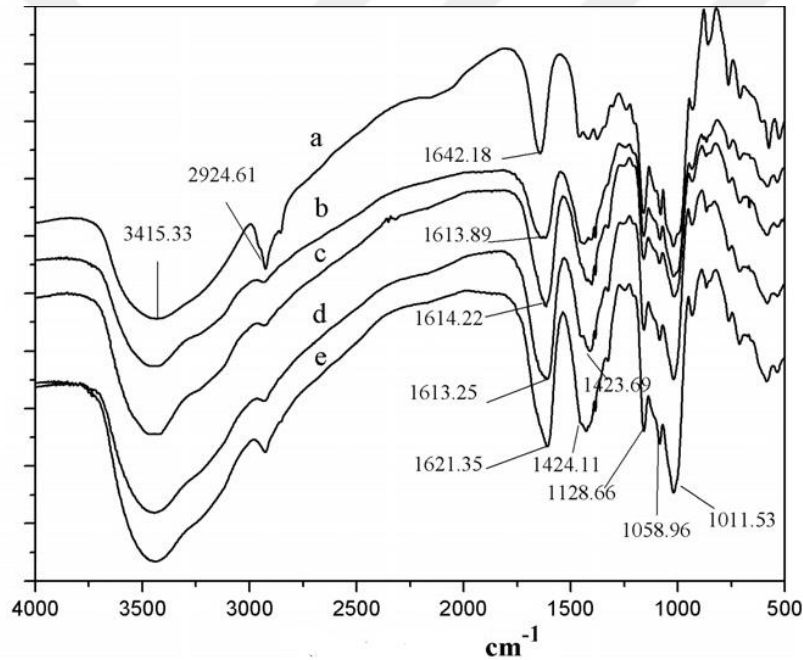


Şekil. 2.14. FT-IR spektrumu (A) doğal patates nişastası, (B) CMS, DS=1,03



Şekil 2.15. Boyanmış kumaşlar

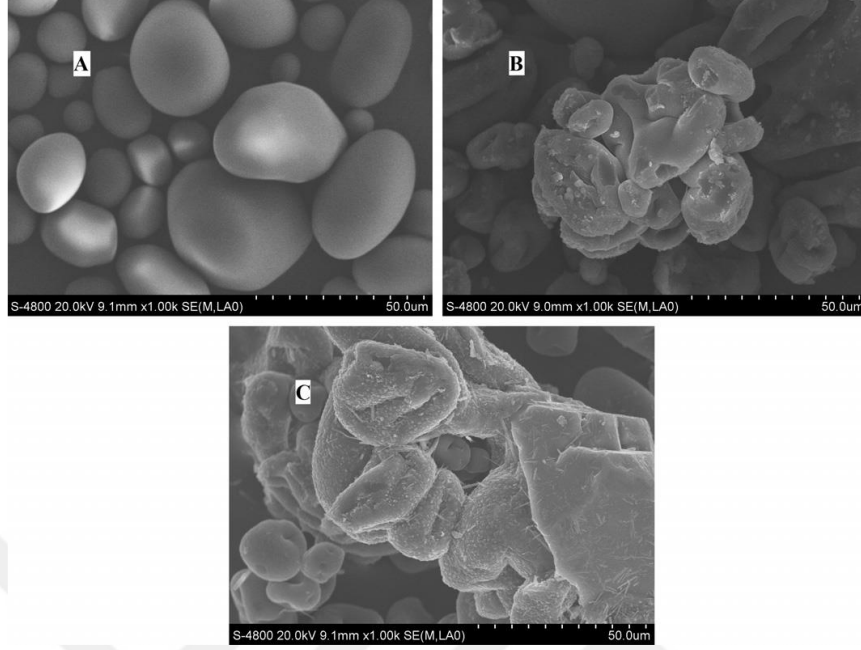
Liu ve arkadaşları (2012a) yaptığı çalışmada FT-MIR spektroskopisine bağlı hem daha kısa sürede hem de daha az çözücü atığı oluşmasını sağlayan doğa dostu yeni bir DS hesaplama yöntemi geliştirmişlerdir. FT-MIR spektroskopisini PLS (en küçük kareler) regresyon yöntemi ile birleştirmişlerdir. R^2 'yi 0,9593 değerinde bulmuşlardır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. FT-IR spektrumu (a) doğal patates nişastası, (b) karboksimetil patates nişastası (DS=0,06), (c) karboksimetil patates nişastası (DS=0,14), (d) karboksimetil patates nişastası (DS=0,20), (e) karboksimetil patates nişastası (DS=0,28)

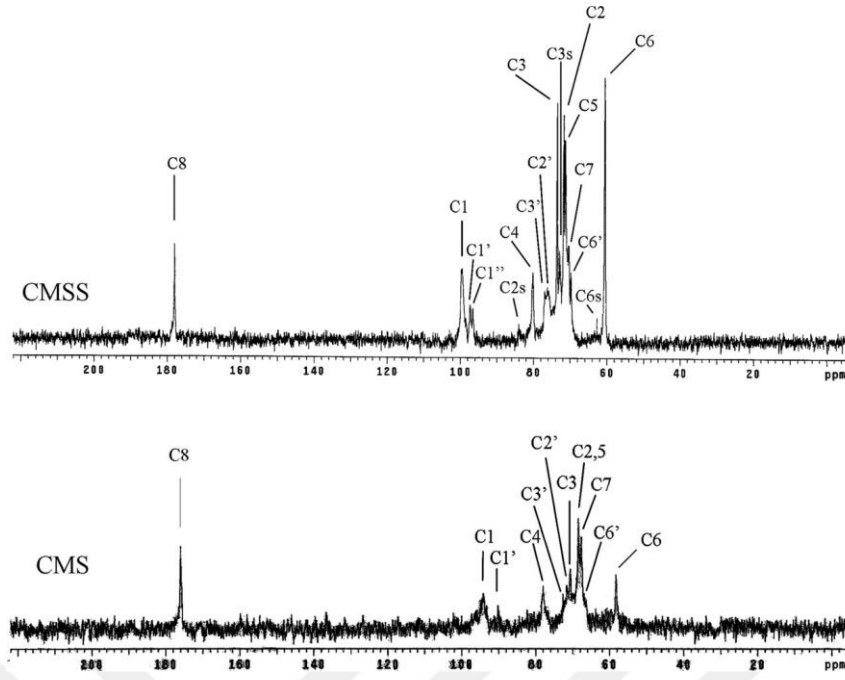
Liu ve arkadaşları (2012b) yaptıkları çalışmada patates nişastasından mikrodalga ışıını destekli CMS sentezlemiş, optimum DS değerini 45 °C'de 25 dakika etanol/su ortamında 0,32 olarak bulmuşlardır. Optimum DS değeri için gerekli olan sodyum hidroksit ve monokloroasetik asit susuz glukoz ünitelerine oranı sırasıyla 2,5 ve 1,0 şeklindedir. FTIR analizi sonucunda doğal nişastadan farklı olarak CMS'de karboksil gruplarına ait 1614 ve 1429 cm^{-1} de iki yeni bant görülmüştür. XRD ve DSC analizlerinde

CMS'nin kristal yapısının bozulduğu, aynı şekilde SEM görüntülerinde de morfolojik yapısında şekil bozuklukları olduğu görülmüştür (Şekil 2.17).



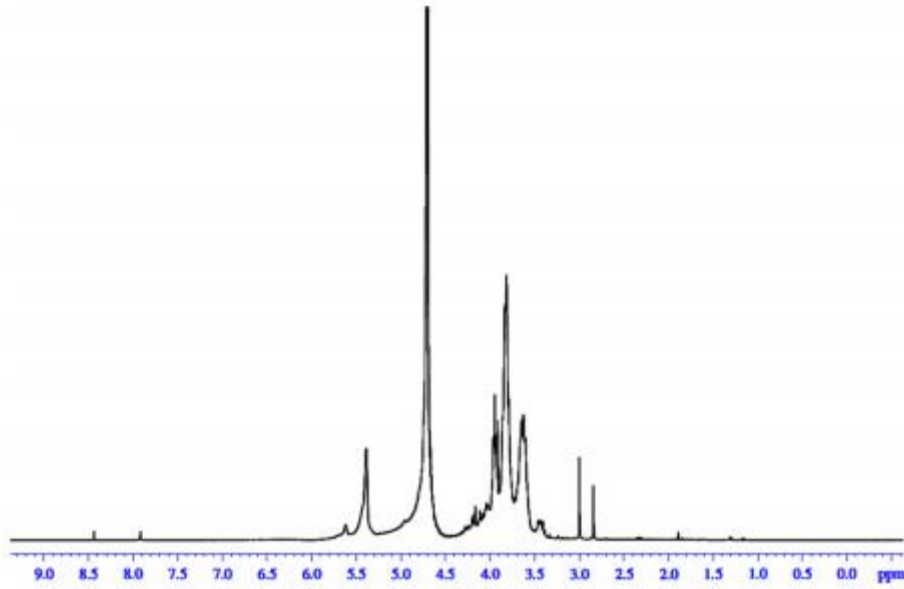
Şekil 2.17. SEM görüntüleri (A) doğal patates nişastası 1000x, (B) mikrodalga ışıını ile hazırlanmış karboksimetil patates nişastası (DS=0,32) 1000x, (C) karboksimetil patates nişastası (DS=0,30) 1000x

Fan ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada mısır nişastasını alkol, NaOH ve distile su ile 35°C'de 60 dakika karıştırarak alkalize etmişlerdir. Sonra monokloroasetik asit eklenerek 60 °C'de 3 saat süresinde karıştırılmıştır. HCl ile nötralize edildikten sonra alkolle yıkanarak 45°C'de kurutulmuştur. Elde edilen CMS'ye sülfat ajanı $[N(SO_3Na)_3]$ eklenerek CMSS (karboksimetil nişasta sülfat) sentezlenmiştir. Elde edilen CMSS'nin antikoagülant madde olarak kullanımı araştırılmıştır. 1,91 DS değerine sahip CMSS'nin en iyi sonuç gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. CMS (DS=0,67) ve karboksimetil sülfat nişasta (DS=1,87) için ^{13}C -NMR spektrumları

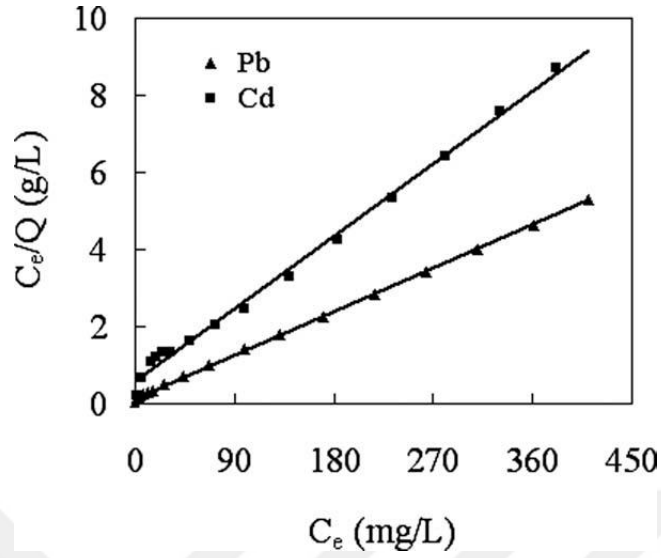
Binh ve arkadaşları 2012'de yaptıkları çalışmada CMS nanojelin partikül büyüklüğünü radyasyon ışın demeti ile belirlemişlerdir. İç viskozite ve ortalama molekül ağırlığı araştırılmıştır. ^1H -NMR ile CMS'nin yapısı karakterize edilmiştir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. CMS'nin ^1H -NMR spektrumu

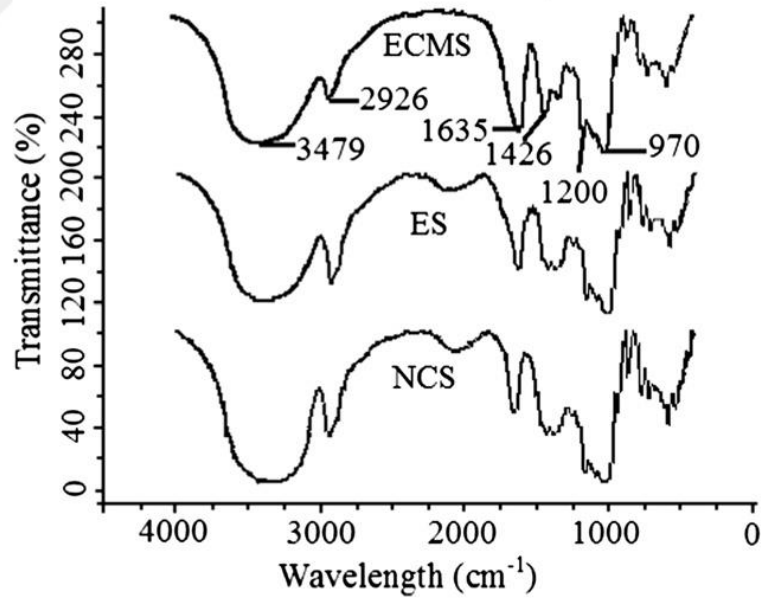
Chen ve arkadaşları (2012) epiklorohidrin ile çapraz bağlı CMS'yi Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Sıcaklık, ağır metal konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve

pH parametrelerini değiştirerek CMS'nin, Pb(II)'yi Cd(II)'ye göre daha iyi adsorbe ettiğini ortaya koymuşlardır (şekil 2.20).



şekil 2.20. Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının çapraz bağlı CMS'ye adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

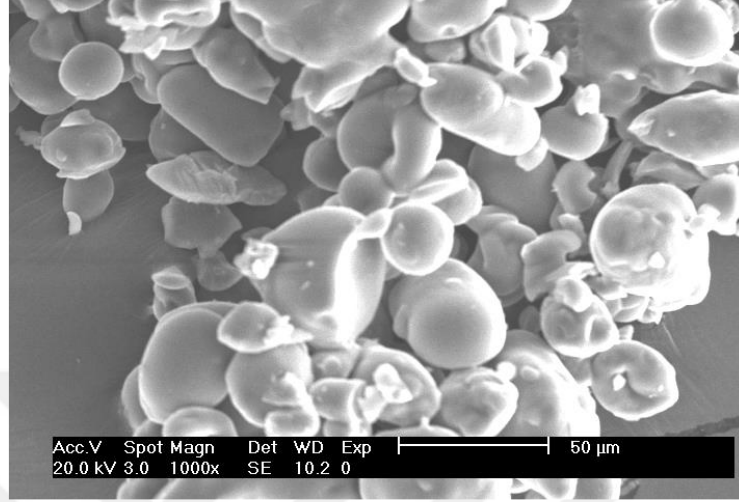
Luo ve arkadaşları(2011a, 2011b) yaptıkları çalışmada, enzimle modifiye edilmiş CMS'yi sosislerde yağ ikame edici olarak kullanmışlardır (şekil 2.21).



şekil 2.21. FT-IR spektrumu, NCS (doğal kasava nişastası), ES (enzim modifiye nişasta), ECMS (enzim modifiye CMS)

Li ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada patates nişastasını NaOH pelletleriyle toz haline gelene kadar karıştırmışlardır. Az miktarda etanol eklenen çözeltiye 60 dakika sonra toz haldeki SMCA ilave edilmiştir. Kuru ortamda elde edilen CMS, %

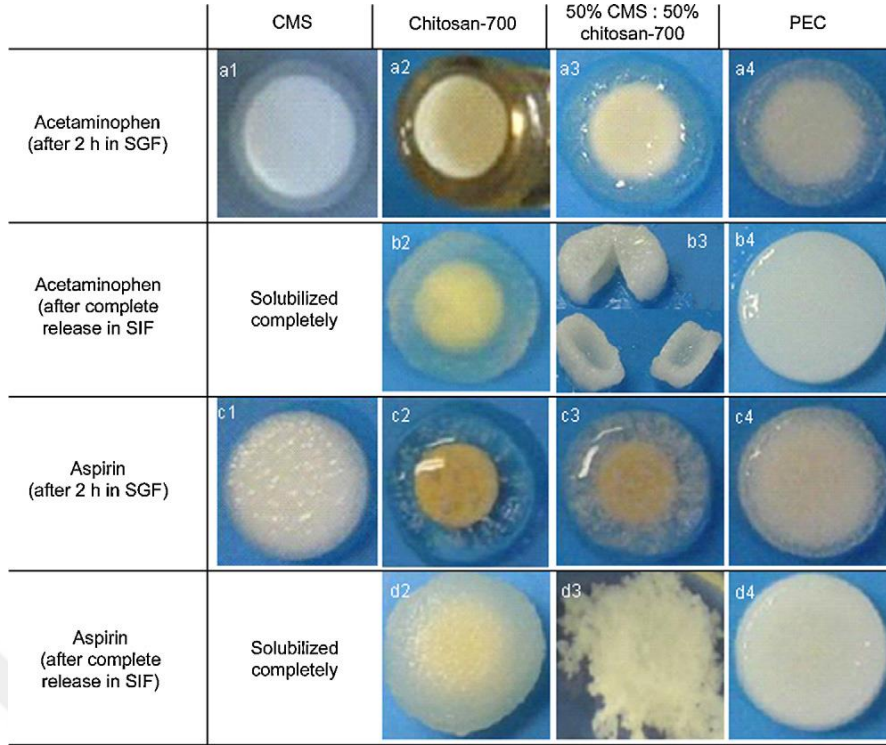
85'lik etanolle yıkanmış, filtre edilerek kurutulmuş ve FT-IR, SEM (Şekil 2.22), viskozite analizleri yapılmıştır. Kuru metodun organik çözücü kullanan diğer metodlarla karşılaştırıldığında, çevre dostu ve ucuz olduğu ortaya konmuştur. DS değeri 0.78 olan CMS'nin reaksiyon verimi % 39 olarak bulunmuştur.



Şekil. 2.22. CMS'nin SEM görüntüsü

Bhandari ve Hanna 2011'de yaptıkları çalışmada, CMS'yi mısır nişastası ve monokloroasetik asitin çift vidalı ekstruderde reaksiyonu ile elde ederek, FT-IR, SEM ve XRD analizleriyle yapısı aydınlatılmıştır. CMS'nin DS=1,54 ve reaksiyon verimi 0.42 olarak bulunmuştur.

Assaad ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada, kitosan ve CMS karışımından elde ettikleri yeni bir polielektrolitkompleks (PEC) hazırlayarak, tabletlerde ilaç taşıyıcı olarak kullanımını incelemişlerdir (Şekil 2.23).



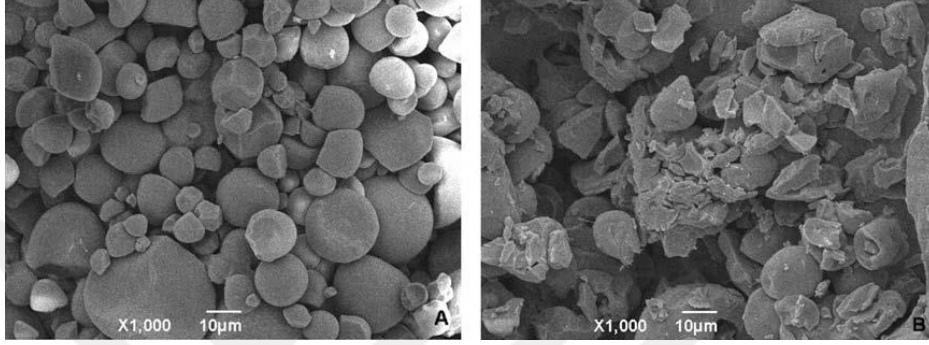
Şekil 2.23. Elde edilen CMS, kitosan-700, CMS:kitosan-700 ve PEC ile hazırlanmış Aspirin ve Asetaminofen tabletlerine ait fotoğraflar

2010 yılında El-Sheikh tarafından yapılan çalışmada, mısır nişastası kullanılarak hazırlanan CMS’de reaksiyon sıcaklığı 30 °C’de tutulmuş, katalizör miktarı artırılarak süre 168 saatten 24 saate indirilmiştir. % 100 reaksiyon verimi elde edilen deneylerde, 0,3 mol/mol oranıyla nişasta/katalizör, 90:10 oranıyla IPA:su olarak alınmıştır. Elde edilen CMS’nin viskozitesi, şeffaflığı ve yün ipliklerde haşıllamada kullanımı araştırılmıştır. CMS’nin haşıllanmış ipliklerin gerilme mukavemetini CMS eklenmemiş örnekle yapılan haşıllamaya göre % 38.6 oranında arttırdığı görülmüştür (Şekil 2.24).

Practical DS	0.2	
Reaction efficiency	100%	
Solubility in cold water (pH 7)	Soluble	
% transmittance (0.1% aqueous solution)	97%	
Viscosity at 516 s ⁻¹ (mPa s)		
NS	350	
CMS	198.3	
Sizing	Tensile strength (kg)	Elongation at break (%)
Control sample	30.8	7
Sample sized with cooked CMS	42.7	5.9
Desizing efficiency		
% of size removal at 30 °C	98%	

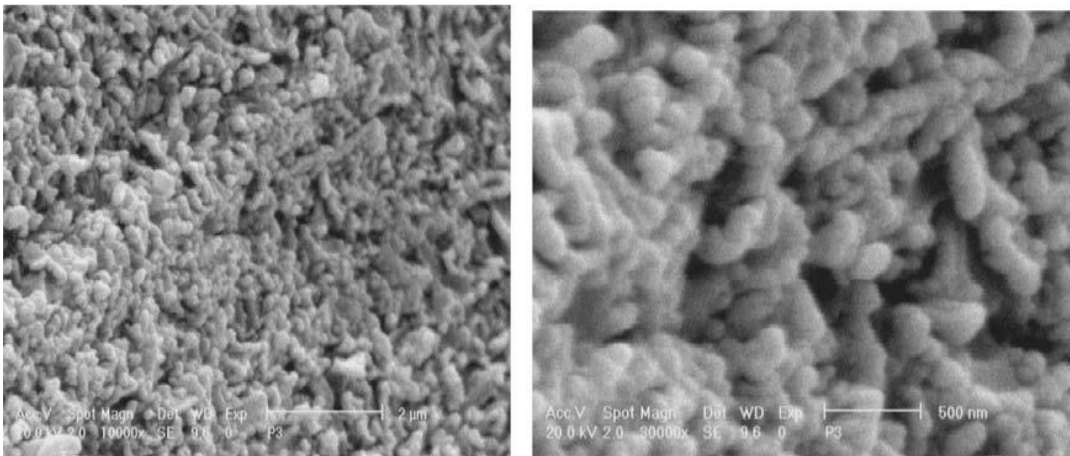
Şekil 2.24. Üretilen CMS’nin özellikleri

Wang ve arkadaşları (2010) japonsarmaşığı bitkisinin köklerinden elde ettikleri nişastadan optimum DS=0.92 ve reaksiyon verimi (RE) % 66.1 olan CMS'yi elde etmişlerdir. Deney 40 °C'de 3 saat süresince 1:0,08 oranında izopropil-su ortamında yürütülmüştür. IR spektrometresinde doğal nişastadan farklı olarak karboksimetil gruplarına ait 1597, 1415 ve 1323 cm⁻¹ olmak üzere üç yeni bant gözlenmiştir.¹³C-NMR spektrumunda δ=177,85 ppm karboksil grubu karbonuna ait pik görülmüştür. SEM görüntüleri Şekil 2.25'te verilmiştir.



Şekil 2.25. SEM görüntüleri, (A) japonsarmaşığı kökü nişastası, (B) karboksimetil nişasta (CMKS-7, DS = 0.76)

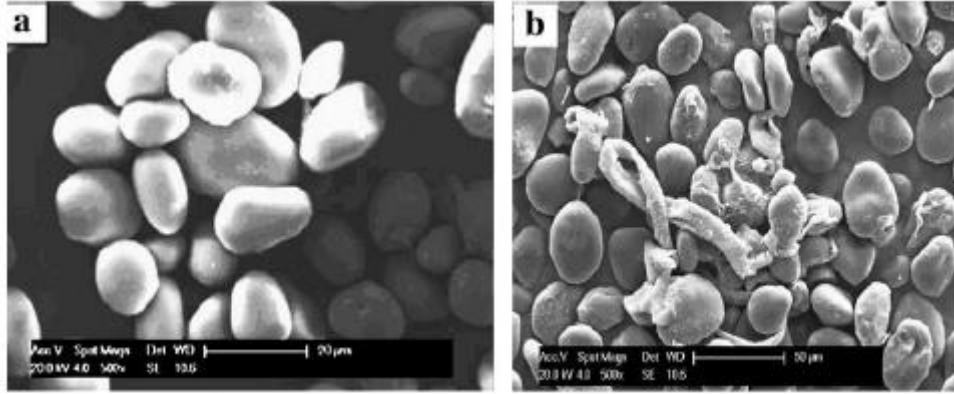
Saboktakin ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada, mısır nişastasından sentezledikleri CMS'yi dimetil sülfoksit (DMSO) ve feldispat ile bir araya getirerek üçlü nanokompozit bir elektoreolojik materyal hazırlamışlardır. Elde edilen materyalin yapısını FTIR ve XRD ile incelemiş, morfolojik yapısını ise SEM ile ortaya koymuşlardır (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Feldispat/DMSO/CMS'nin SEM görüntüsü

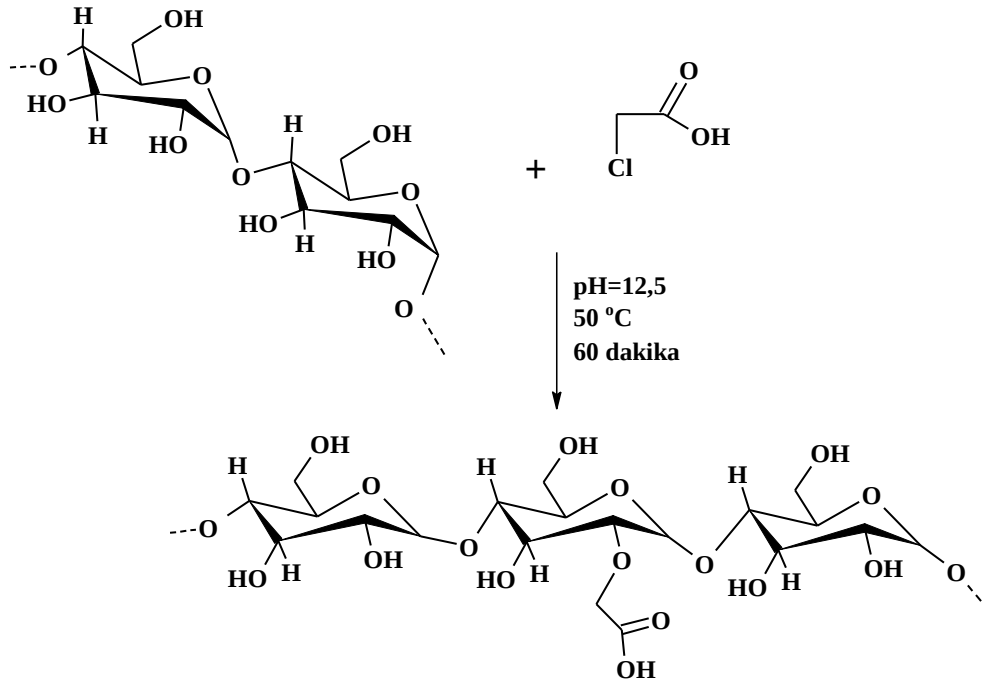
Li ve arkadaşları (2010) *Fritillaria ussuriensis* Maxim. bitkisinden izole ettikleri nişastayı karboksimetillemişlerdir. Sentez esnasında optimum NaOH/AGU mol oranı 2,43

ve MCA/AGU mol oranı 1,03 olarak bulunmuştur. En yüksek DS değerine ait reaksiyon koşulları; 60 °C'de 2,5 saatte yürütülmüştür. Elde edilen SEM görüntülerinde karboksimetillenmiş nişastanın doğal nişastaya göre yüzeyinin bozulmaya uğradığını, pürüzlü ve gözenekli bir yapıya dönüştüğünü göstermiştir (Şekil 2.27). FTIR spektrumunda 1608 ve 1426 cm^{-1} olmak üzere iki yeni bant gözlenmiştir. Geniş açılı XRD kırınım deseninde nişastanın kristalin yapısını kaybettiği görülmüştür.



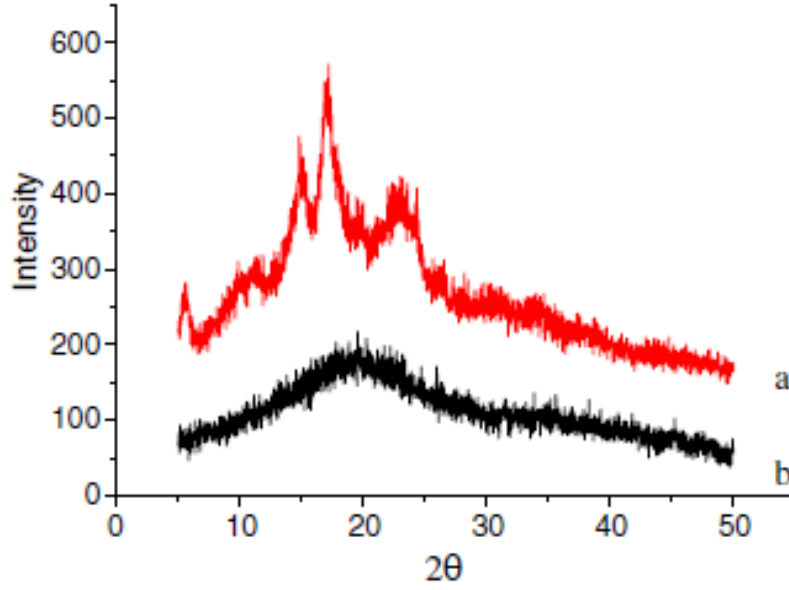
Şekil 2.27. (a) Doğal *F. ussuriensis* nişastası; (b) CMS, DS=0.13

Koninck ve arkadaşları (2010) CMS'yi sindirim sisteminde proteaz inhibitör içeren eksipiyen olarak kullanmışlardır. Sentez aşamasında yüksek amiloz içerikli mısır nişastası (Hylon VII) kullanılmış, DS değeri 0,92 olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.28).

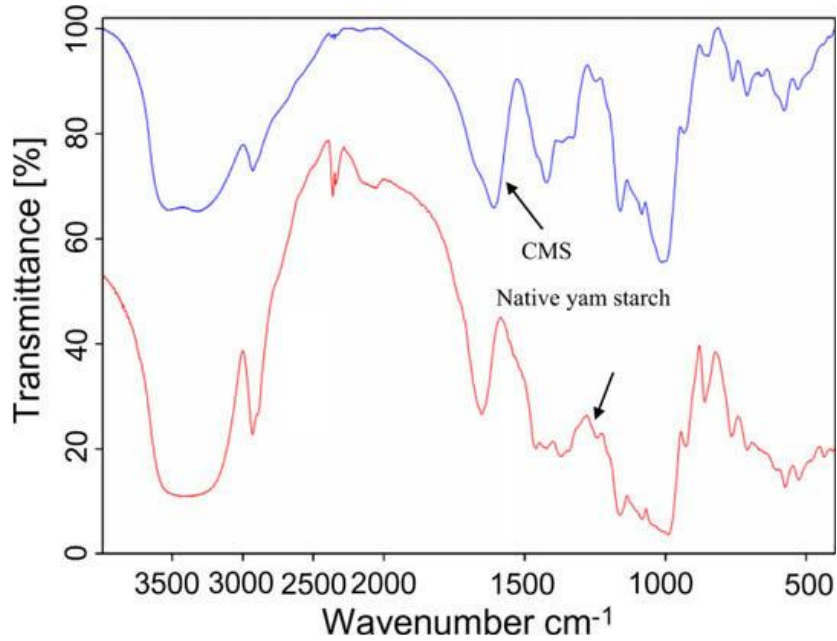


Şekil 2.28. Karboksimetil nişasta (CMS) sentezi

Yanli ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada Çin tatlı patatesinden (*Dioscorea opposita* Thunb.) izole ettikleri nişastadan CMS sentezinde, optimum NaOH/AGU mol oranını 2,4, MCA/AGU mol oranını ise 1,0 olarak bulmuşlardır. En yüksek DS değeri 60 °C’de 2,5 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen üründe bulunmuştur. CMS’nin SEM görüntüleri alınmış, XRD (Şekil 2.29) ve FTIR (Şekil 2.30) spektrumları incelenmiştir.

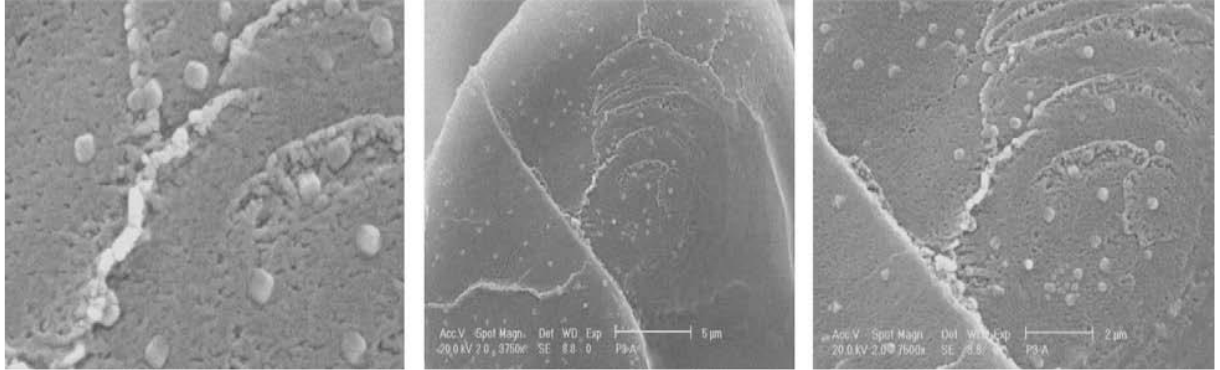


Şekil 2.29. *D. opposita* ve CMS’nin XRD kırınım deseni



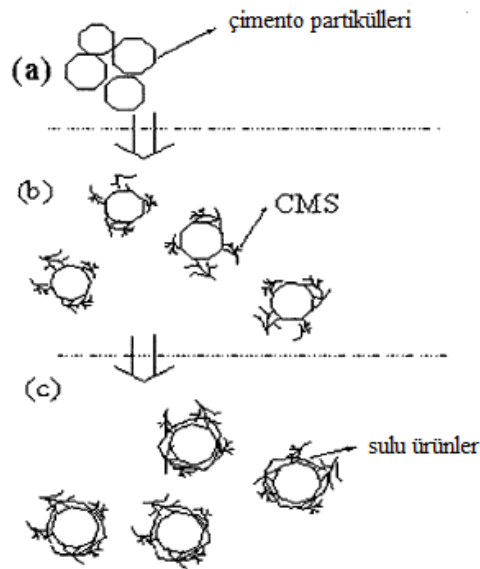
Şekil 2.30. *D. opposita* ve CMS’nin FT-IR spektrumu

Saboktakin ve arkadaşları 2009 yılında manyetik rezonans (MR) görüntüleme tekniğinde kullanılmak üzere CMS kaplı süper paramanyetik nanopartiküllerini sentezlemiş ve karakterizasyonunu incelemişlerdir (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. CMS/SPIO(süperparamanyetik demir oksit)/(mesalamin) nanopartiküllerinin SEM görüntüsü

Zhang ve arkadaşları 2007 yılında mısır nişastasından sentezledikleri CMS'nin zeta potansiyelini, X-ray spektroskopisini ve UV görünür bölge spektrometresini inceleyerek, adsorpsiyon ve elektrokimyasal özelliklerinin çimento pastası üzerine etkisini araştırmışlardır (Şekil 2.32).

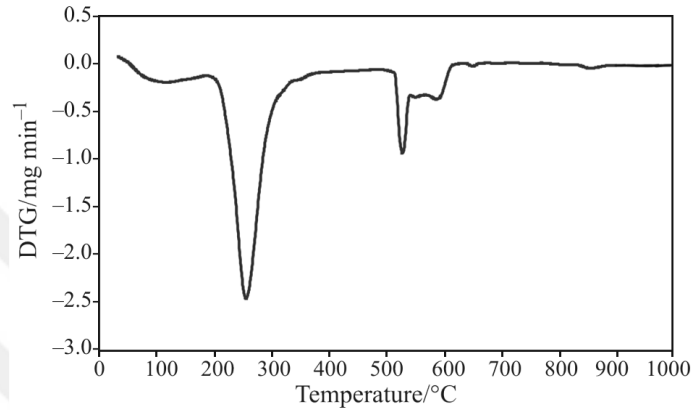


Şekil 2.32. Çimentonun CMS ile su alması

Kamel ve Jahangir 2007 yılında CMS sentezinde farklı çözücü ortamlarını (etanol, benzen, aseton, IPA, etanol-aseton, etanol-benzen, etanol-IPA) kullanmışlardır. Çözücü

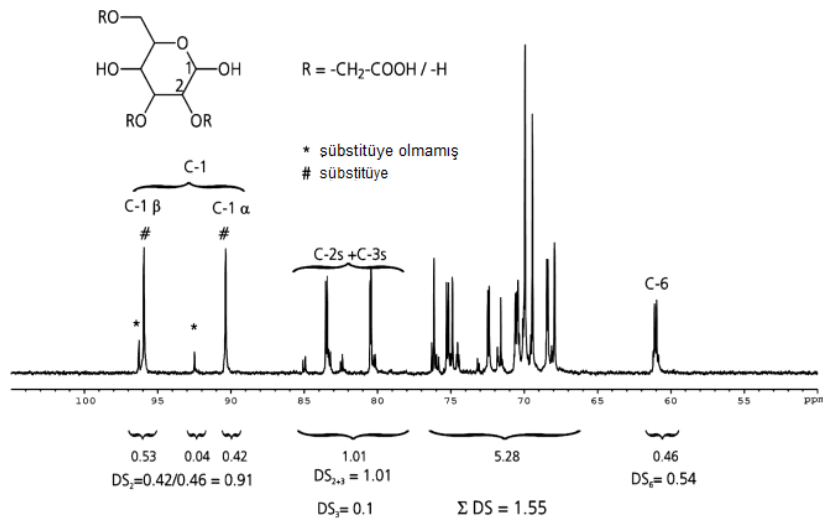
oranı arttıkça DS değerinin arttığı görülmüş, etanol/benzen karışımında hazırlanan CMS'ye ait DS değerinin etanol/IPA karışımından daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir.

Rudnik ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada CMS (DS=0.02-0.18 arası) ve farklı nişasta türevlerinin termal davranışlarını incelemişlerdir. Ölçümler termal analiz kütle spektrometre cihazında yapılmıştır (Şekil 2.33). DTG'deki ölçümlerde, 300°C'ye kadar gerçekleşen kütle kaybı % 50 civarındadır. En çok bulunan iyonlar H_2O^+ ve CO_2^{++} dir.



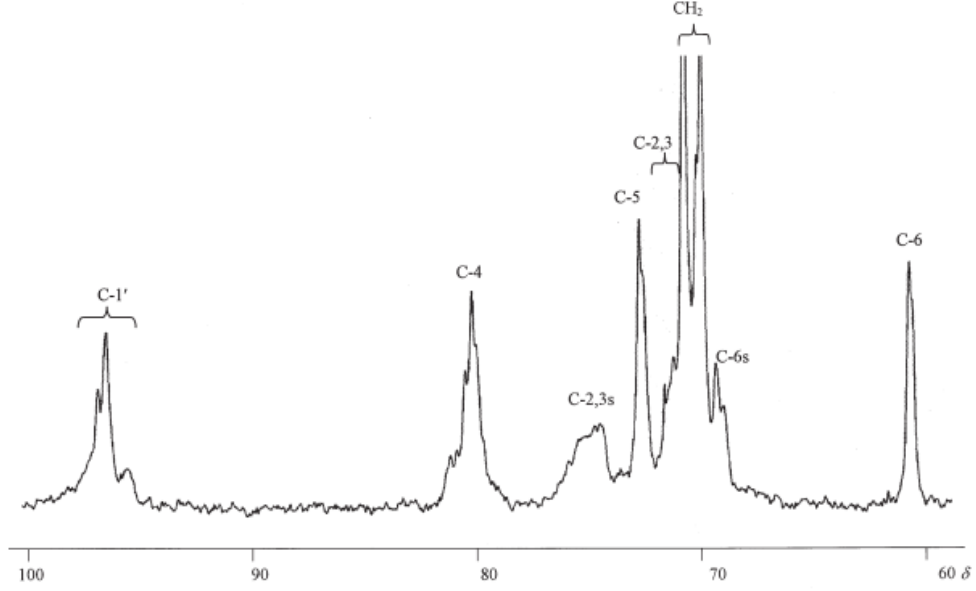
Şekil 2.33. CMS'nin (DS=0,184) DTG eğrisi

Volkert ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmada DS değeri 0,5 ile 1,5 arasında olan CMS sentezlenmiş, ürünün reaksiyon verimini ise yaklaşık % 70 oranında elde etmişlerdir. Patates ve mısır nişastasını kullanarak yaptıkları deneylerde, viskozite, çözünürlük özellikleri, kalsiyum bağlama kapasiteleri ve ^{13}C -NMR spektrumu incelenmiştir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. CMS'nin (DS=1,55) ^{13}C -NMR spektrumu (D_2SO_4 ile hidrolize olmuş CMS)

Pfeiffer ve arkadaşları (2001) ikame derecesi 2,35 olan karboksimetilamiloz örneklerini metanol ortamında sentezlemiştir. ^{13}C - ve ^1H -NMR spektrumları ile elde edilen CMA'nın yapısını incelemiştir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. Karboksimetilamilozun ^{13}C -NMR spektrumu

Ragheb ve arkadaşları 1997 yılında yaptıkları çalışmada mısır nişastasından sentezledikleri CMS'yi tekstil endüstrisinde dispers boyalarda kıvamlaştırıcı olarak kullanmışlardır (Şekil 2.36).

Thickener mixture (CMS/sodium alginate)	Colour strength	Rubbing fastness		Washing fastness (60°C)		Perspiration Fastness			
						Acidic		Alkaline	
		Wet	Dry	St.	Alt.	St.	Alt.	St.	Alt.
Commercial CMS/alginate	18.85 (18.35)	3-4 (4)	4 (4)	4-5 (4-5)	4-5 (4-5)	4 (5)	5 (5)	4-5 (4)	5 (5)
CMS ¹⁾ /alginate	21.48 (21.69)	3-4 (3)	4 (4)	4-5 (4-5)	4-5 (4-5)	4 (5)	5 (5)	4-5 (5)	5 (5)
CMS ²⁾ /alginate	21.99 (22.20)	3 (3-4)	4 (3)	4-5 (4-5)	4-5 (4-5)	4 (5)	5 (5)	4-5 (5)	5 (5)
CMS ³⁾ /alginate	21.59 (21.59)	3-4 (4)	4 (4)	4-5 (4-5)	4-5 (4-5)	4 (5)	5 (5)	4-5 (5)	5 (5)
CMS ⁴⁾ /alginate	20.28 (14.62)	3-4 (4)	4 (4)	4-5 (4-5)	4-5 (4-5)	4 (5)	5 (5)	4-5 (5)	5 (5)

Şekil 2.36. CMS/Sodyum alginat karışımı ile boyanmış polyester kumaşların özellikleri

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Atık patates nişastası (Seydişehir-Beyşehir Torku Patates Cipsi Fabrikası, Konya, Türkiye), iplikler (Ne 10/1 % 100 Opend-End pamuk iplik, Ne 20/1 % 100 Opend-End pamuk iplik, 30/1 Ne % 100 ring kompakt pamuk iplik, KİPAŞ Holding işletmesi dokuma birimi Kahramanmaraş, Türkiye), sodyum hidroksit (NaOH), hidrojen peroksit (H₂O₂), glasiyal asetik asit (CH₃COOH), monoklor asetik asit (ClCH₂COOH), etil alkol (CH₃CH₂OH), metil alkol (CHOH), izopropil alkol (IPA, (CH₃CHOHCH₃), bakır sülfat pentahidrat (CuSO₄.5H₂O), amonyum klorür (NH₄Cl), hidroklorik asit (HCl), müreksit (indikatör), disodyum etilendiamintetraasetik asit dihidrat (Na₂EDTA.2H₂O).

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- Infrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş.
- Nükleer Magnetik Rezonans (¹H-NMR) Spektrofotometresi: Bruker Biospin 300 MHz NMR Spektrometresi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Nükleer Magnetik Rezonans (¹³C-NMR) Spektrofotometresi: Bruker Super conducting FT. NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): JEAL/NEOSCOPE JCM-5000 SEM, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş.
- Termal analiz yöntemleri (TG/DTA): SEIKO II TG-DTA. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş.
- X-Ray Kırınım Deseni (XRD): Philips X'Pert PRO. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş.
- Viskozimetre: Brookfield Digital Viskozimetresi Prime DV-I, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş.
- Mukavemet cihazı: Zwick Roell Z5.0 Universal
- Otomatik titratör: TitroLine 6000

- Nem Ölçer: Thermo 163 L
- pH metre: Mettler Toledo
- Mekanik karıştırıcı: Heidolph RZR 2021

3.2. Metod

Bu çalışma kapsamında patates nişastası atıkları Konya’da bulunan patates cipsi fabrikasından sağlandı. Atık nişasta NaOH’li ortamda H₂O₂ ile ağartıldıktan sonra, NaOH ile muamelesi ve monoklor asetik asit ile eterleşme reaksiyonundan karboksimetil patates nişasta (CMPS) sentezlendi. Sentezlenen CMPS ile 10/1 Ne, 20/1 Ne ve 30/1 Ne olmak üzere farklı numaralarda % 100 pamuk iplikler haşlandı.

3.2.1. Ağartma

Atık patates nişastasının üretim aşamasından gelen selülozik kalıntıların bertarafı için ağartma işlemi yapıldı. Ağartma optimizasyonu için yapılan çalışmalar Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bu amaçla 50 g atık patates nişastası 3g NaOH’nin 15 mL sudaki çözeltisi ve 250 mL izopropil alkol (IPA) ile oda sıcaklığında mekanik olarak karıştırıldı. Karışımın üzerine 15 dakika sonra 5 mL % 30’lik H₂O₂ eklendi ve 90 dakika boyunca 45 °C’de karıştırılmaya devam edildi. Sonra reaksiyon sonlandırılarak asetik asit ile nötralize edildi. Daha sonra karışım % 80’lik metanol ile 3 defa, saf metanol ile 1 defa yıkanarak 40°C’de vakum etüvünde kurutuldu.

Çizelge 3.1. Atık nişastanın ağartma optimizasyonu çalışması

Deney numarası		Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	H ₂ O ₂ (% 30, mL)	NaOH (g)
A	1	45	45	7	3
	2	60			
	3	90*			
	4	120			
	5	180			
B	1	90	35	7	3
	2		40		
	3		45*		
	4		50		
	5		55		
C	1	90	45	7	3
	2			6	
	3			5*	
	4			4	
	5			3	
D	1	90	45	5	5
	2				4
	3				3*
	4				2
	5				1

3.2.2. Nem tayini

Deneysel çalışmalara başlamadan önce ağartılan nişastanın nem oranı i-Thermo 163 L cihazıyla % 15 olarak tayin edildi.

3.2.3. Karboksimetil patates nişasta (CMPS) sentezi

Karboksimetil patates nişastası sentezinde Szychaj (2013b) tarafından belirtilen yöntem modifiye edilerek kullanıldı. Bu amaçla teorik DS_t değeri 0,1 ila 3 arasında değişen reaksiyon şartları kurgulandı. Bu amaçla aynı reaksiyon ortamında önce alkalizasyon sonra eterleşme gerçekleştirildi. Alkalizasyon için en uygun sıcaklık 40 °C ve süre 60 dakika olarak bulundu. Devamında eterleşme için farklı oranlarda NaOH/MCA, sıcaklık ve süre optimizasyonu yapıldı. Eterifikasyon için en uygun sıcaklık 45 °C ve süre 180 dakika olarak belirlendi. Alkalizasyon ve eterleşme için NaOH'in MCA'ya oranı 1,8 ila 2,4 arasında değişen şartlarda reaksiyon gerçekleştirildi. En yüksek DS değerine NaOH'in

MCA'ya oranı 2,2 iken ulaşıldı (Çizelge 3.2 ve 3). CMPS sentezi için aşağıdaki genel sentez yöntemi uygulandı.

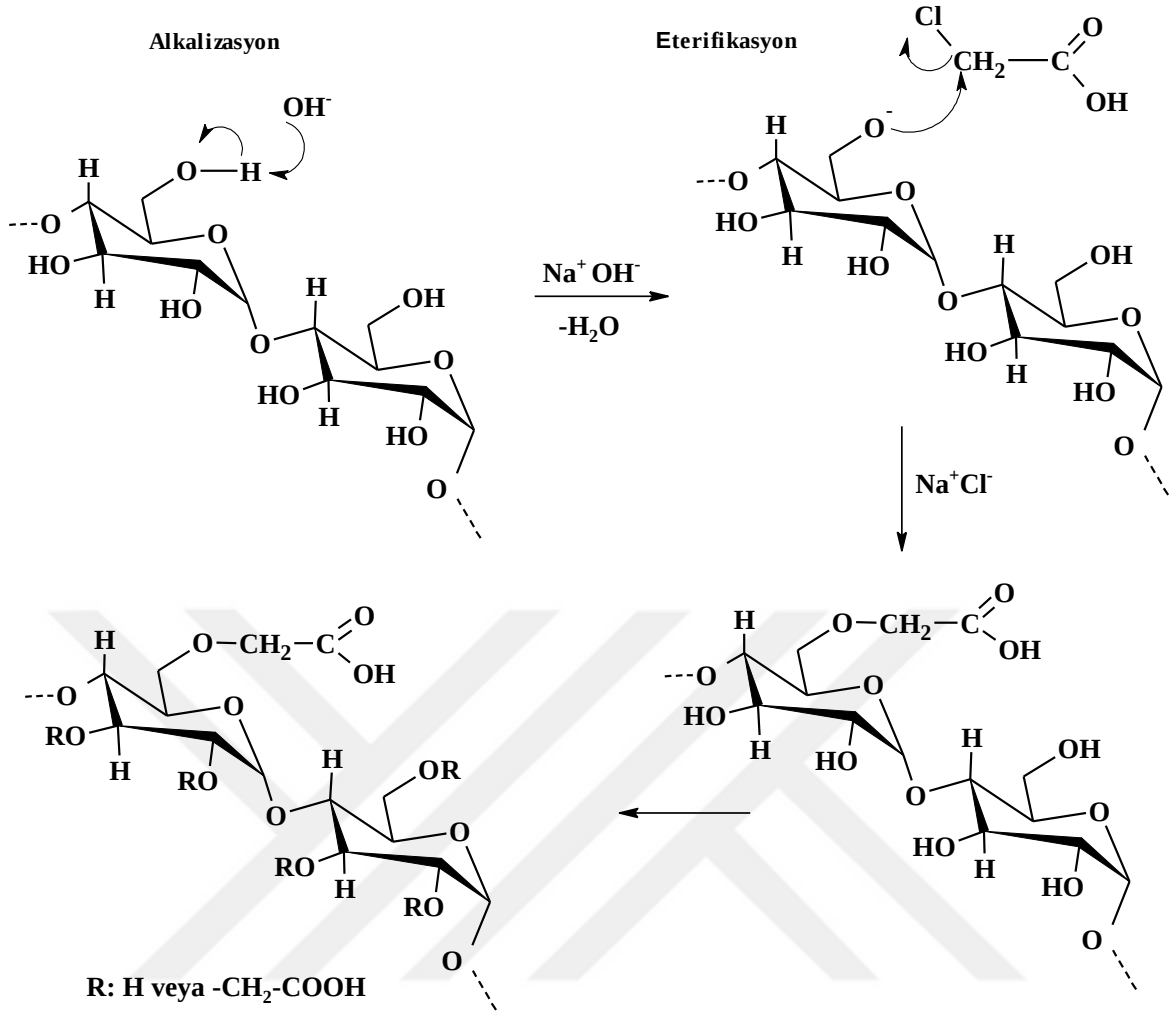
Çizelge 3.2. CMPS sentezinde NaOH/MCA optimizasyonu

Örnek kodu	DS _t	NaOH/MCA	DS _{CMPS}
CMPS-1	3,0	2,4	0,96
CMPS-2	3,0	2,2	1,24
CMPS-3	3,0	2	0,79
CMPS-4	3,0	1,8	0,63
CMPS-5	2,5	2,4	0,73
CMPS-6	2,5	2,2	1,06
CMPS-7	2,5	2	0,90
CMPS-8	2,5	1,8	0,86
CMPS-9	2,0	2,4	0,70
CMPS-10	2,0	2,2	1,04
CMPS-11	2,0	2	0,82
CMPS-12	2,0	1,8	0,63
CMPS-13	1,5	2,4	0,86
CMPS-14	1,5	2,2	0,88
CMPS-15	1,5	2	0,68
CMPS-16	1,5	1,8	0,59
CMPS-17	1,0	2,4	0,63
CMPS-18	1,0	2,2	0,72
CMPS-19	1,0	2	0,67
CMPS-20	1,0	1,8	0,51

Çizelge 3.3. Düşük DS'ye sahip CMPS

Örnek kodu	DS _t	NaOH/MCA	DS _{CMPS}
CMPS-18	1,0	2,2	0,72
CMPS-21	0,9	2,2	0,69
CMPS-22	0,8	2,2	0,65
CMPS-23	0,7	2,2	0,57
CMPS-24	0,6	2,2	0,49
CMPS-25	0,5	2,2	0,39
CMPS-26	0,4	2,2	0,25
CMPS-27	0,3	2,2	0,14
CMPS-28	0,2	2,2	0,11
CMPS-29	0,1	2,2	0,04

Teorik olarak DS_t=3,0 olan örnek için reaksiyon şartları; 500 mL'lik armut balonda 10 g ağırlatılmış nişasta (nem içeriği % 15) 80 mL izopropil alkolde süspanse edildi. Bu çözelti üzerine 8,20 g NaOH eklenerek 40 °C'de 60 dakika karıştırıldı. Sonra 6,84 g NaOH ve 16,16 g monoklorasetik asit (MCA), bu çözelti üzerine eklenerek 45°C'de 180 dakika boyunca karıştırılmaya devam edildi. Oda sıcaklığına gelen ürün süzülerek % 80'lik metanol ortamında glisial asetik asitle nötralize edildi. Daha sonra % 80'lik metanol ile 3 defa, saf metanol ile 1 defa yıkanarak 40 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Karboksimetil nişasta (CMPS)

Sentezlenen CMPS'lerin DS değerleri ve viskozite ölçümleri yapılarak ATR-FT-IR, XRD kırınımı, ^{13}C - ve ^1H -NMR spektroskopik yöntemler ile yapıları aydınlatıldı. Yüzey morfolojileri SEM görüntüleri ile incelendi. DTA-TG ile termal kararlılıkları araştırıldı. Ayrıca düşük DS değerine sahip CMPS'lerin tekstil endüstrisinde haşıl maddesi olarak kullanımı için % 100 pamuk iplikler haşlandı. Haşlanmış ipliklerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması testleri yapılarak haşılanmamış iplikler ile karşılaştırıldı.

3.2.4. İkame derecesinin (DS) hesaplanması

İkame derecesi (DS) Kessel'in (1985) kullandığı bakır sülfat ve EDTA ile yapılan kompleksometrik titrasyon yöntemi uygulanarak bulundu. Bunun için sentezlenen her bir CMPS örneği 1 mL etanol ile ısıtılarak 50 mL ultra saf suda çözöldü. Üzerine 20 mL 0,187 M NH_4Cl tampon çözöltisi eklenerek pH'sı HCl veya NaOH ile nötrale edildi.

Sonra bu karışım, içinde 50 mL 0,039 M CuSO₄ çözeltisi olan 250 mL'lik bir balon jojeye alınarak hacmi 250 mL'ye tamamlandı. Buradan alınan örnekler müreksit indikatörü yanında EDTA ile titre edildi. Deneysel DS_{CMPS} değerleri Kessel'in ilgili formüllerinden hesaplandı (Çizelge 3.3,4).

Kessel Formülleri;

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ M EDTA} = 0,003178 \text{ g}$$

$$\text{Cu} = 0,0081 \text{ g CH}_2\text{COONa}$$

$$\text{Cu \% Organik Madde} = ((b-a) \cdot 0,003178 \cdot V \cdot 100)/E$$

$$\text{CH}_2\text{COONa \% Organik Madde} = ((b-a) \cdot 0,0081 \cdot V \cdot 100)/E$$

Kuru madde;

$$\text{CH}_2\text{COONa \% Kuru Madde} = (\text{CH}_2\text{COONa \%} \cdot 100) / ((100 - \text{H}_2\text{O} \%))$$

Ortalama DS;

$$\text{DS} = F \times (\text{CH}_2\text{COONa \% Org Mad}) / 81$$

$$F = \text{Oransal faktör GE/CH}_2\text{COONa}$$

$$F = (162 + 81 \times \text{DS}) / 100$$

$$\text{Eterleşme; } \text{VG} = 1 / \text{DS}$$

$$a = \text{mL } 0,05 \text{ M EDTA sarfıyatı (numune)}$$

$$b = \text{mL } 0,05 \text{ M EDTA sarfıyatı (şahit)}$$

$$V = \text{mL deney şişesi hacmi / mL numune hacmi } (250/100=2,5)$$

$$E = \text{Numune miktarı (g)}$$

$$\text{GE} = \text{Nişasta molekülünün glukoz birimi}$$

3.2.5. Viskozite ölçümü

Viskozite ölçümleri için % 2'lik CMPS'nin saf sudaki çözeltileri mekanik karıştırıcı ile 30 dakika boyunca çözülerek homojenize edildi. Çözeltiler Brookfield Prime DV-I cihazında, aynı anda mil döndürme hızı 1 ve 100 rpm'de 3 numaralı mil (spindle) ile 25 °C'de viskoziteleri ölçülmüştür. Bütün örnekler için ölçümler 3'er defa tekrarlanmıştır. Elde edilen viskozite değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. CMPS’lerin viskozite değerleri

Örnek adı	Viskozite (mPa s)	DS _{CMPS}
CMSP-2	14200	1,24
CMPS-6	9900	1,06
CMPS-10	9500	1,04
CMPS-14	8200	0,88
CMPS-18	7200	0,72
CMPS-21	5000	0,69
CMPS-22	3400	0,65
CMPS-23	2300	0,57
CMPS-24	1200	0,49
CMPS-25	700	0,39
CMPS-26	100	0,25
CMPS-27	80	0,14
CMPS-28	50	0,11
CMPS-29	20	0,04

3.2.6. Haşılama

Atık patates nişastası ve bu nişastadan sentezlenen CMPS’ler den DS_{CMPS} değeri 0,04; 0,14; 0,39 ve 0,65 olan numuneler hazırlanarak laboratuvar ortamında haşılama yapıldı. Haşılama Ne 10/1, 20/1 ve 30/1 (İngiliz Numara Sistemi) farklı iplik numaralı % 100 pamuk iplikler kullanıldı.

Haşıl çözeltisini hazırlamak için, 5 g CMPS örnekleri 50 mL musluk suyu içerisine 10 dakika boyunca yavaş yavaş karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti 90 °C’de 30 dakika pişirilerek pH’sı 7,5 ila 8,5 arasına ayarlandı. Haşılancak her bir iplik bu çözeltiye 5 dakika daldırılıp sıkılarak çıkartıldı. Sonra haşılanmış iplikler 90 °C’de 5 dakika etüvde kurutuldu. Haşılancan ipliklerden alınan 25 cm uzunluğundaki 25 adet örneğe mukavemet testi uygulanmadan önce 24 saat kondusyonlama yapılarak 250 mm/dk çekme hızı ile 0,5 cN/tex ön yük ile kopma mukavemeti (cN/tex) ve kopma uzaması (%) testleri TS EN ISO 2062:2009 standartlarına göre uygulandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.5’te verildi. Ayrıca haşılancmadan önce ve sonra ipliklerin yüzey morfolojilerini incelemek için SEM görüntüleri alındı.

Çizelge 3.5. Haşıllanmış ve haşılalanmamış ipliklerin kopma mukavemeti (cN/tex)
ve kopma uzaması (%) testleri

İplik numarası (Ne)	Örnek adı	Kopma Mukavemeti (cN/tex)	Kopma Uzaması (%)
10/1	İplik	14,9	10,41
	Patates nişastası	26,41	12,37
	DS _{0,04}	27,96	13,23
	DS _{0,14}	27,72	12,27
	DS _{0,39}	23,78	10,20
	DS _{0,65}	23,43	13,48
20/1	İplik	10,80	6,99
	Patates nişastası	15,71	8,04
	DS _{0,04}	16,88	7,71
	DS _{0,14}	16,51	6,26
	DS _{0,39}	16,19	6,10
	DS _{0,65}	14,18	8,85
30/1	İplik	14,83	5,14
	Patates nişastası	21,13	8,14
	DS _{0,04}	23,25	7,72
	DS _{0,14}	22,42	7,54
	DS _{0,39}	20,35	7,09
	DS _{0,65}	20,17	6,27

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Patates cipsi üreten fabrikalarda patates işlenirken önce toz ve topraklardan arındırılmakta sonra soyulmaktadır. Ardından dilimleme ve doğrama işlemi yapılmaktadır. Bu aşamada patates kesilirken bıçak ağzından ayrılan nişasta sulu ortama karışmaktadır. Bu sulu ortamdan nişasta ya bekletme ya da santrifüj yöntemiyle çöktürülmektedir. Böylece elde edilen nişasta ile aynı anda patatesten gelen protein ve diğer organik maddelerden arındırılmadığı için sıcaklığın etkisiyle bozunmaktadır. Bu hali ile gıda sektöründe tekrardan kullanılması uygun olmadığı için yasaklanmıştır. Dolayısıyla atık olarak değerlendirilmektedir. Bu şekilde ortaya çıkan nişasta tavuk yemi, kâğıt endüstrisinde çöktürücü, biyoetanol ve biyogaz üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında patates cipsi üreten fabrikalarda ortaya çıkan atık nişastanın değerlendirilmesi hedeflenilmiştir. Bu amaçla farklı ikame derecesine (DS) sahip karboksimetil patates nişastaları (CMPS) sentezlenmiştir. Yüksek değerden orta ve düşük DS değerlerine sahip bir seri CMPS atık patates nişastasından elde edilmiştir. Elde edilen CMPS'lerin yapıları ATR-FT-IR, XRD, ¹³C- ve ¹H-NMR gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatılarak DS değerleri, viskoziteleri, yüzey morfolojileri ve termal kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca tekstil fabrikalarında kullanılan farklı numaralara sahip % 100 pamuk iplikler temin edilerek laboratuvarda haşılانmıştır. Haşılانanan ipliklerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması testleri yapılmıştır.

Atık patates nişastasından CMPS sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir:

1. Aşamada; cips üreten fabrikalardan alınan atık nişasta içerisindeki (üretimden gelen patatesin selülozik kaynaklı kabuğundan ve diğer maddelerden) safsızlıkları bertaraf etmek amacıyla bazik ortamda hidrojen peroksit kullanılmıştır. Bu ağartma işleminde atık patates nişastası için NaOH ile H₂O₂ miktarları, süre ve sıcaklık parametreleri optimize edilmiştir.

2. Aşamada; CMPS sentezinde Szychaj (2013b) tarafından belirtilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Reaksiyon izopropil alkol (IPA) ve saf su ortamında sentezlenmiştir. İlk olarak sodyum hidroksit ile alkalizasyon işlemi, ardından monokloroasetik asit ile eterifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı DS değerine sahip CMPS sentezi için teorik olarak farklı DS_t değerleri (0,1 ila 3,0 arasında değişen reaksiyon şartları) kurgulanmıştır. Bu tez kapsamında uygulanan yöntem ile en yüksek DS değeri 1,24 olan CMPS sentezlenmiştir. En yüksek DS değerine sahip CMPS için en uygun

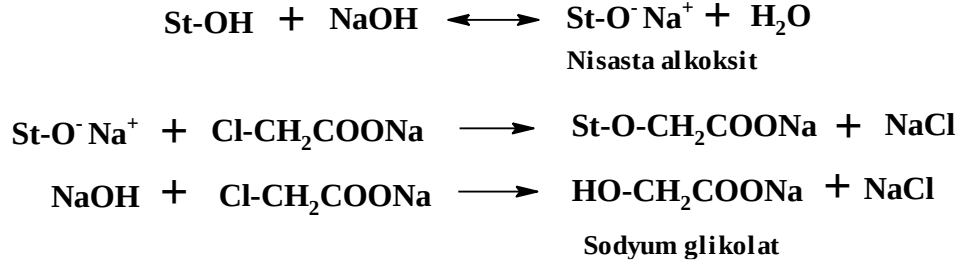
NaOH/MCA oranı 2,2:1, sıcaklık 45 °C ve süre 180 dakika olarak bulunmuştur. Yüksek DS değerine sahip CMPS'nin elde edilmesinde alkalizasyon süresi önemli bir yer tutmaktadır. Uzun süreli alkalizasyona bağlı olarak DS değeri de artmaktadır. Bu çalışmada, reaksiyona ekonomik katkı göz önüne alındığında alkalizasyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Alkalizasyondan sonra gerçekleşen eterleşme reaksiyonunda da süre uzadıkça DS değeri artmaktadır. Bu süre zarfında nişasta alkoksit (StO^-) ile MCA etkileşerek optimum miktarda CMPS sentezlenmektedir. Ancak eterleşme süresi daha da uzadıkça reaksiyon verimi ters orantılı olarak düşmektedir. Hatta nişastanın alkali bozunmasından dolayı DS değeri azalarak CMPS'nin verimi azalmaktadır. Bu bağlamda optimum süre 180 dakika olarak belirlenmiştir.

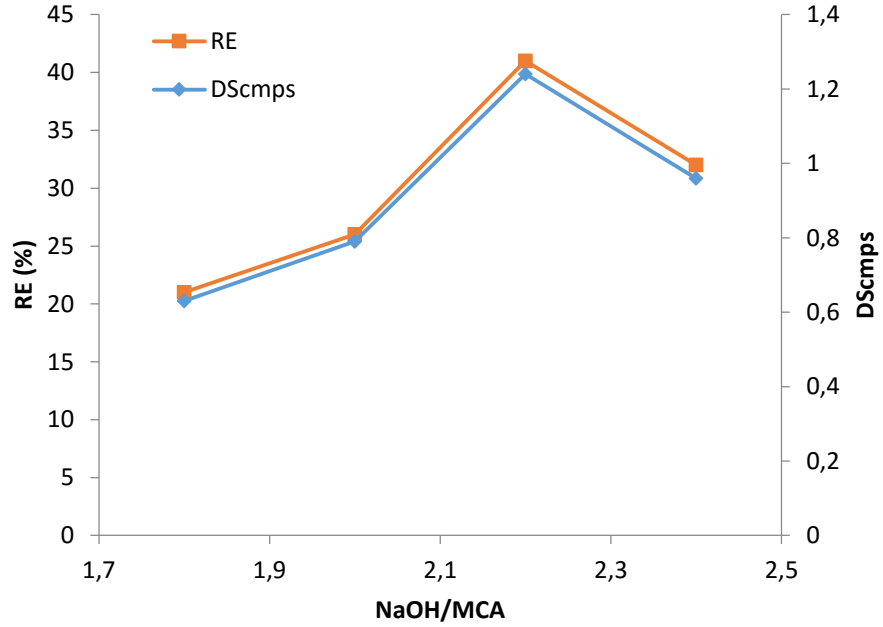
CMPS'nin sentezinde belli sıcaklığın üzerine çıkıldıkça eterleşme reaksiyonu üzerine ters etki etmektedir. Nişastanın eterleşme reaksiyonlarında 45°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, nişasta granülleri şiştiği için reaktant ve iyonların aktivitesi azalmaktadır. Bu da yüksek sıcaklıklarda düşük DS değerine sahip karboksimetil nişastaların elde edilmesine neden olmaktadır. Ayrıca 45°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda patates nişastasını eterleştirirken granülleri jelleşmeye ve deformeye uğramaktadır. Bu durum sonucunda granül yapılarında istenilmeyen şekilde bozunmalar olmaktadır. Böylece reaksiyon ortamında nişasta sarararak bu karışım yapışkan hale gelmektedir. Dolayısıyla 45°C'nin üstündeki sıcaklıklarda DS ve RE (reaksiyon verimi) değerleri azalmaktadır (Bi ve ark., 2008). Hatta patates nişastasını 60°C civarında su içerisinde doğrudan jelleşmektedir. Ancak bu doğal patates nişastasına göre hidroksil gruplarının MCA ile yer değiştirmesi sonucunda CMPS'nin jelleşme sıcaklığı daha düşük olmaktadır (Tijssen ve ark., 2001b). Bu bağlamda CMPS'nin sentezinde optimum eterleşme sıcaklığı 45 °C olarak belirlenmiştir.

NaOH/MCA oranına bakıldığında, fark edilir biçimde CMPS'nin DS değerini ve RE'yi etkilediği görülmektedir (Tijssen ve ark., 2001b; Heinze ve ark., 2001). NaOH/MCA oranının DS ve RE üzerine etkisi ($\text{DS}_{\text{CMPS}}=0,01$ ile 1,24 arasında değişen) Şekil 4.2 ile 7 arasında verilmektedir. NaOH nişastanın hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek daha aktif olan nişasta alkoksiti (StO^-) oluşturmaktadır. NaOH miktarı giderek arttığında, NaOH molekülleri hızlı bir şekilde nişasta molekülü içerisine difüzenerek daha yüksek reaksiyon verimiyle sonuçlanmaktadır (Sangseethong ve ark., 2005; Bi ve ark., 2008). Ancak daha

fazla miktarındaki NaOH yan ürün olan sodyum glikolatı oluşturmaktadır (Şekil 4.1) (Khalil ve ark., 1990).

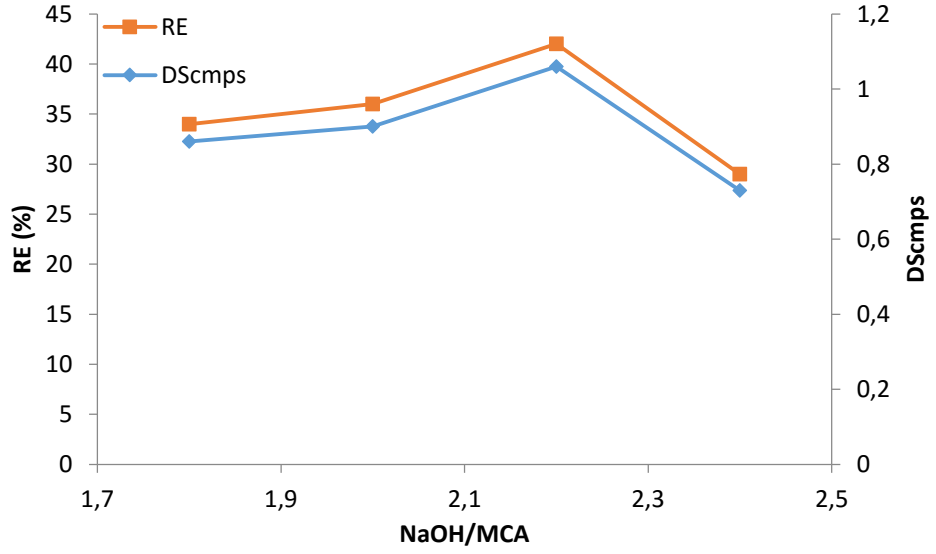


Şekil 4.1. Sodyum glikolat oluşumu



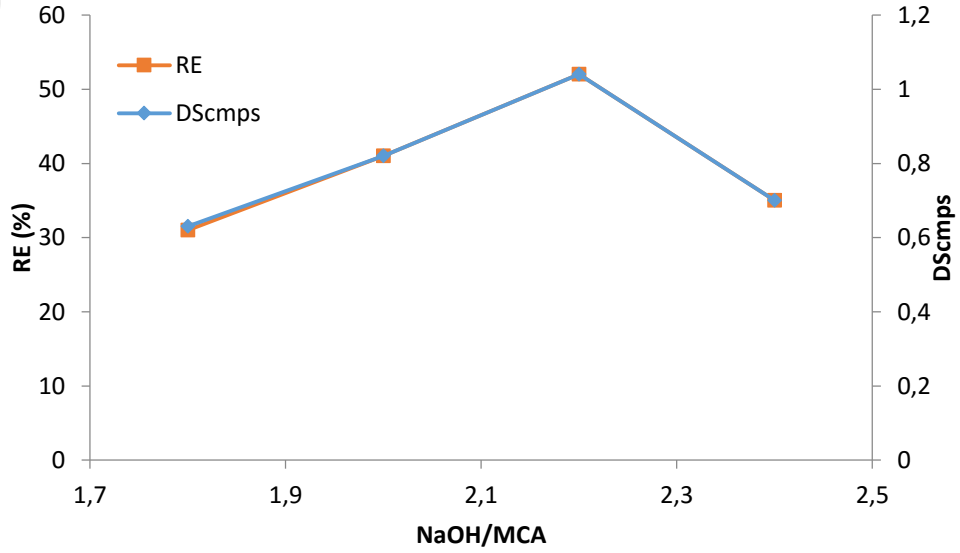
Şekil 4.2. DS_T=3,0 olan NaOH/MCA oranının DS_{CMPS} ve reaksiyon verimine etkisi

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi teorik ikame derecesi 3,0 olan CMPS için NaOH/MCA oranı 1,8 ila 2,4 arasında kurgulanmıştır. NaOH/MCA’nin 2,2’deki oranında optimum reaksiyon verimine ulaşılarak DS_{CMPS}=1,24 olan CMPS elde edilmiştir. NAOH/MCA oranı 2,2’den 2,4’e çıkarıldığında ise verim ve DS_{CMPS}’nin düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.3. $DS_t=2,5$ olan NaOH/MCA oranının DS_{CMPS} ve reaksiyon verimine etkisi

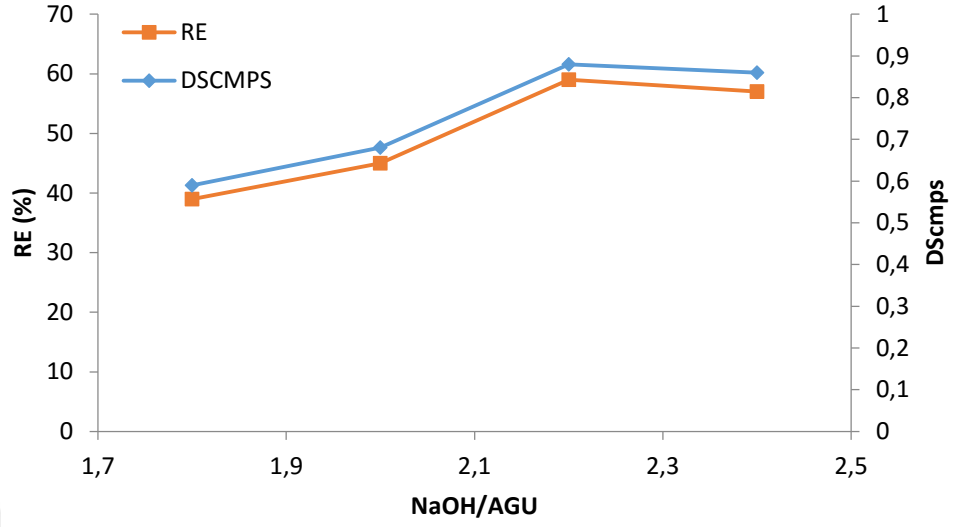
Teorik ikame derecesi 2,5 olan CMPS sentezi için NaOH/MCA oranı 1,8 ila 2,4 arasında değişen oranlar Şekil 4.3'te verilmiştir. Bu oranın 2,2'deki şartlarda optimum reaksiyon verimine ulaşarak $DS_{CMPS}=1,06$ olan CMPS sentezlenmiştir. NaOH/MCA oranı 2,2'den 2,4'e çıkarıldığında ise verim ve DS_{CMPS} 'nin düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.4. $DS_t=2,0$ olan NaOH/MCA oranının DS_{CMPS} ve reaksiyon verimine etkisi

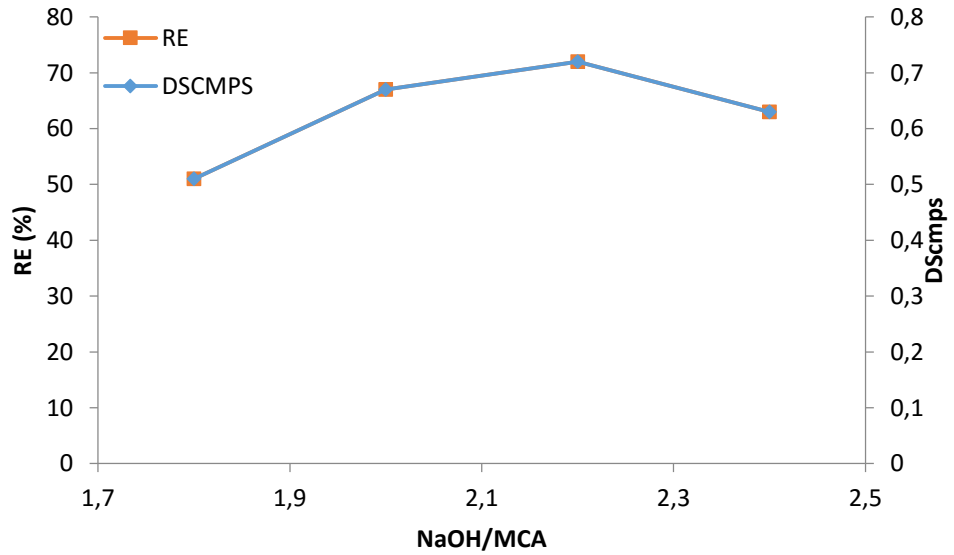
$DS_t=2,0$ olan CMPS sentezi için NaOH/MCA oranı 1,8 ila 2,4 arasında değişen oranlar Şekil 4.4'te verilmiştir. 2,2'deki NaOH/MCA oranında optimum reaksiyon

verimine ulařılarak $DS_{CMPS}=1,04$ olan CMPS elde edilmiřtir. NaOH/MCA oranı 2,2'den 2,4'e çıkarıldığında ise verim ve DS_{CMPS} 'nin dūřtūęu gözlenmiřtir.



Şekil 4.5. $DS_t=1,5$ olan NaOH/MCA oranının DS_{CMPS} ve reaksiyon verimine etkisi

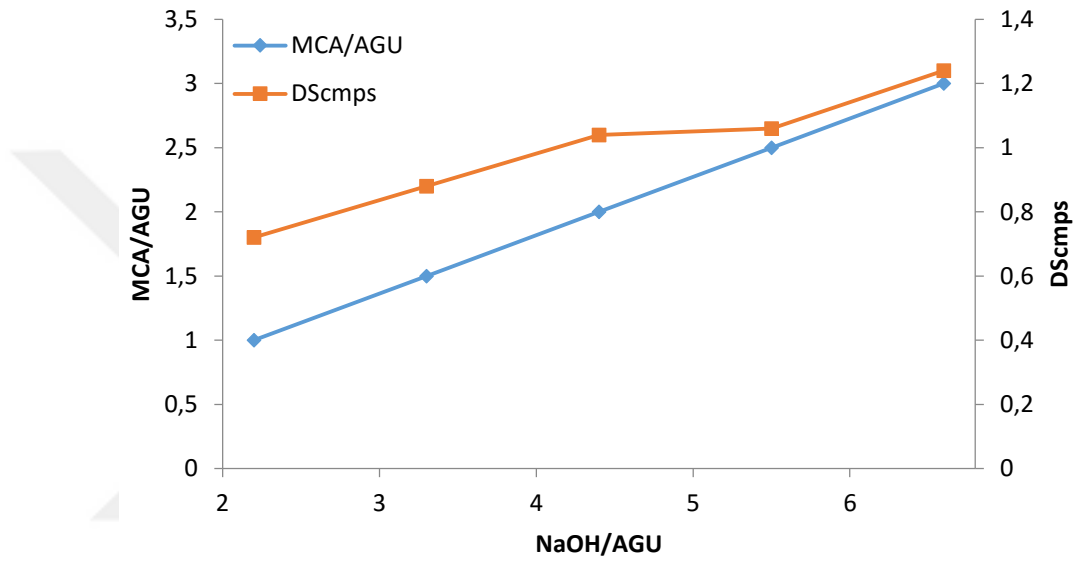
Teorik ikame derecesi 1,5 olan CMPS için NaOH/MCA oranı 1,8 ila 2,4 arasında değişen oranlar Şekil 4.5'te verilmiştir. NaOH/MCA oranı 2,2'de optimum reaksiyon verimine ulaşılarak $DS_{CMPS}=0,88$ olan CMPS elde edilmiştir. NaOH/MCA oranı 2,2'den 2,4'e çıkarıldığında ise verim ve DS_{CMPS} 'nin dūřtūęu gözlenmiştir.



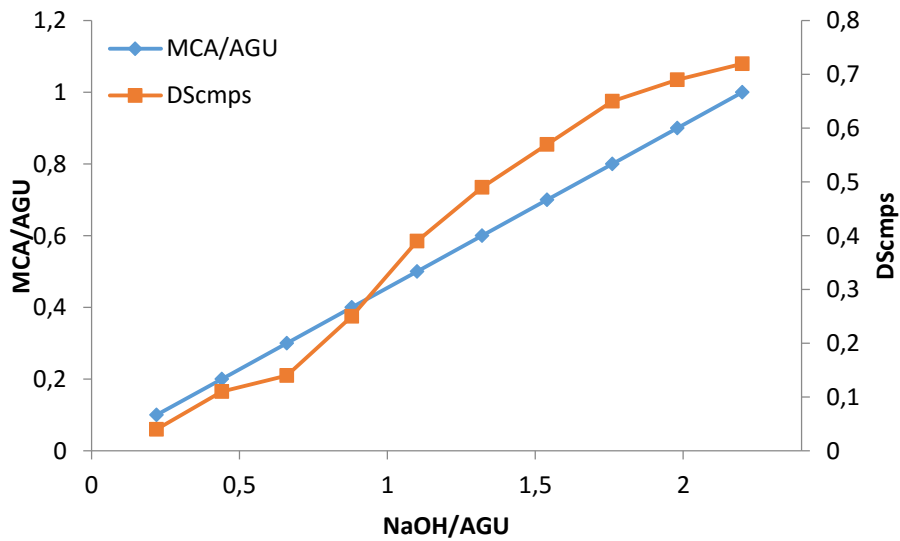
Şekil 4.6. $DS_t=1,0$ olan NaOH/MCA oranının DS_{CMPS} ve reaksiyon verimine etkisi

Şekil 4.6'da teorik ikame derecesi 1,0 olan CMPS için NaOH/MCA oranı 1,8 ile 2,4 arasında değişen oranlar gösterilmiştir. NaOH/MCA oranı 2,2'de optimum reaksiyon verimine ulaşılarak $DS_{CMPS}=0,72$ olan CMPS elde edilmiştir. NaOH/MCA oranı 2,2'den 2,4'e çıkarıldığında ise verim ve DS_{CMPS} 'nin düştüğü gözlenmiştir.

MCA'nın nişastaya oranı da DS ve RE'yi etkilemektedir. MCA/AGU oranı 3 iken en yüksek DS_{CMPS} değeri 1,24 olarak bulunmuştur (Şekil 4.7). MCA/AGU oranı 0,1 iken en düşük DS_{CMPS} değeri 0,04 olarak bulunmuştur (Şekil 4.8).



Şekil 4.7. NaOH/AGU oranının MCA/AGU ve DS_{CMPS} 'ye etkisi ($DS_t=1,0$ ile 3,0 arası)



Şekil 4.8. NaOH/AGU oranının MCA/AGU ve DS_{CMPS} 'ye etkisi ($DS_t=0,1$ ile 1,0 arası)

DS'yi etkileyen iki faktör bulunmaktadır. Bunlardan birincisi MCA oranı arttıkça hedef molekül oluşmasına doğru reaksiyon ilerlemektedir. Yani yüksek DS değerine sahip CMPS'ler sentezlenmektedir. Ancak, yüksek konsantrasyondaki MCA aynı zamanda yan ürün (sodyum glikolat) oluşumunu da arttırmaktadır. Bu durum da DS'nin düşmesine sebep olmaktadır. İkinci olarak, sodyum hidroksit ile MCA'nın miktarlarının artmasıyla reaksiyon karışımı katı, sert bir hal almakta ve reaktantların daha düşük reaksiyona girme eğilimiyle eterleşmenin süresi uzamaktadır. Böylece reaksiyon ortamında MCA'nın nişasta ile temas etme ihtimalleri azalarak düşük DS değerli ürünler elde edilmektedir. Aynı zamanda MCA oranı arttıkça RE değeri de olumsuz etkilenmektedir. Bu şekilde ortamda oluşan CMPS'de karboksimetil gruplarının sterik engeliyle daha yüksek DS değerine sahip eterleşme gerçekleşmemektedir. Böylece reaksiyona girmeden kalan hidroksil gruplarının MCA ile reaksiyona girmesi zorlaşmaktadır. Bunun sonucunda yüksek MCA konsantrasyonu RE değerini düşürmektedir (Bi ve ark., 2008).

Bunlara ilaveten çözücü olarak izopropil alkol (IPA) kullanılmasının sebebi daha önce yapılan çalışmalarda en yüksek ikame derecesi ve reaksiyon veriminin bu çözücüde elde edilmesidir (Tijssen ve ark., 2001b). Nişasta oranına bağlı olarak uygun miktarlarda IPA belirlenmektedir. Eterleşme reaksiyonu sırasında çözücünün hacmi DS miktarını doğrudan etkilemektedir. Uygun miktardaki çözücü nişastanın şişmesine ve reaksiyona giren maddelerin nişasta moleküllerine nüfuz etmesine imkan sağlamaktadır. Şayet reaksiyon ortamında yüksek oranda IPA bulunursa reaksiyona giren maddelerin çarpışma ihtimallerini azaltmasından dolayı DS değerinde düşüş meydana getirmektedir. Ancak IPA oranı düşük miktarda olduğunda da reaksiyona giren maddeler çok yapışkan bir hal alarak karıştırmayı engellemektedir (Bhattacharyya ve ark., 1995b).

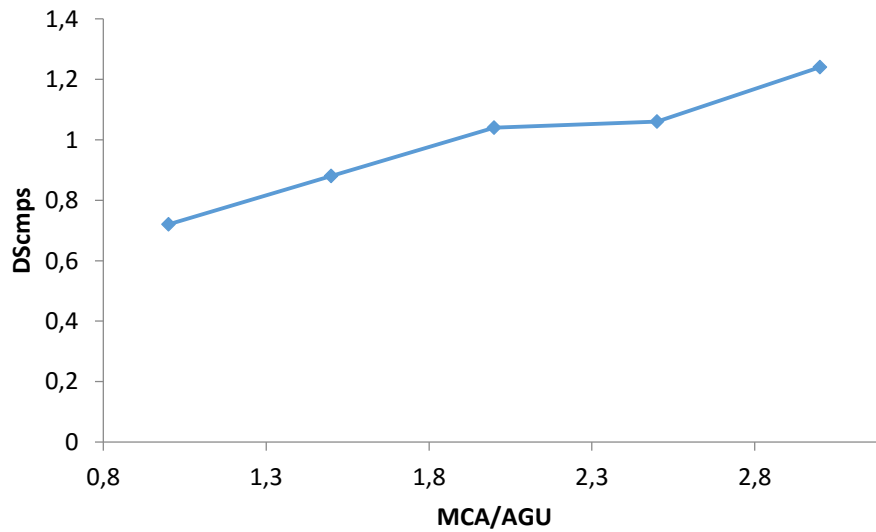
4.1. İkame Derecesinin (DS) Belirlenmesi

Atık patates nişastasından CMPS sentezlenirken, reaksiyon esnasında sodyum klorür yan ürün olarak oluşmaktadır. Hatta bir yandan da sodyum monokloroasetat ile NaOH'ın reaksiyonundan sodyum glikolat da ortaya çıkmaktadır. Reaksiyona girmeden kalan fazla miktardaki reaktantlar ile bu yan ürünler % 80'lik metanol ile yıkanarak uzaklaştırılmaktadır. NaCl'nin varlığı gümüş nitrat ile kontrol edilmektedir. CMPS'nin DS değerleri ve reaksiyon verimleri Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

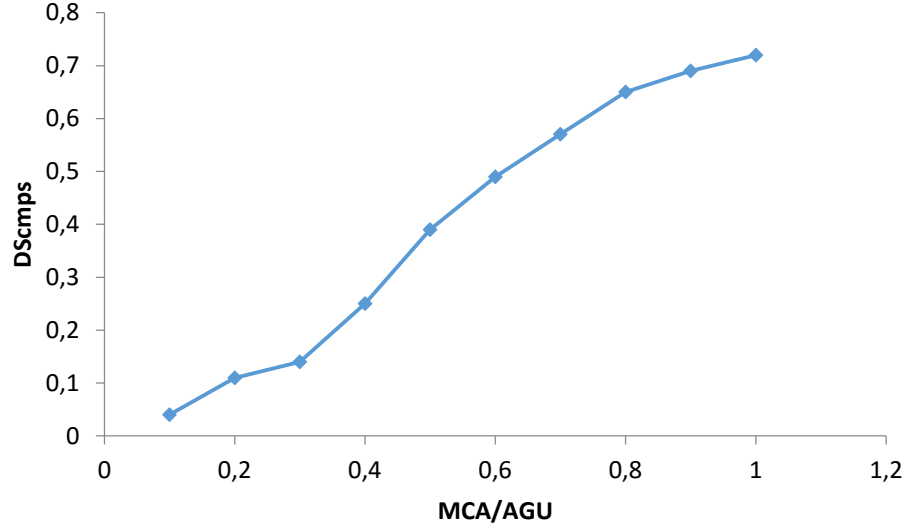
Çizelge 4.1. Karboksimetil patates nişastasına ait DS_t ve DS_{CMPS} değerleri

Örnek kodu	DS_t	DS_{CMPS}
CMPS-2	3	1,24
CMPS-6	2,5	1,06
CMPS-10	2,0	1,04
CMPS-14	1,5	0,88
CMPS-18	1,0	0,72
CMPS-21	0,9	0,69
CMPS-22	0,8	0,65
CMPS-23	0,7	0,57
CMPS-24	0,6	0,49
CMPS-25	0,5	0,39
CMPS-26	0,4	0,25
CMPS-27	0,3	0,14
CMPS-28	0,2	0,11
CMPS-29	0,1	0,04

Reaksiyon verimi, CMPS oluşturmak için nişasta ile reaksiyona giren MCA miktarından hesaplanmaktadır. Çizelgeden de görüldüğü gibi yüksek DS değerine sahip CMPS elde etmek için DS_t en fazla 3 olarak alınmaktadır. Çünkü her bir susuz glikoz ünitesinde (AGU) biri primer diğer ikisi sekonder alkol olmak üzere yer değiştirme yapabilecek hidrojenlerin sayısı 3 olduğu için en fazla DS değeri 3 olarak kabul edilmektedir. Daha yüksek DS_t değerlerinde NaOH ve MCA sodyum glikolat oluşturarak reaksiyon verimini olumsuz etkilemektedir. Dolayısıyla DS'nin düşmesine sebep olmaktadır. Şekil 4.9 ve 4.10'dan anlaşıldığı üzere, teorik ikame derecesi yüksek olan CMPS'lerin DS_{CMPS} değeri de artmaktadır. DS değeri (ikame derecesi) bakır tuz (CuSO₄.7H₂O) çöktürme geri titrasyonu yöntemiyle yapılmıştır (Kessel, 1985).



Şekil 4.9. MCA/AGU oranına göre DS_{CMPS} (0,72-1,24) artışı

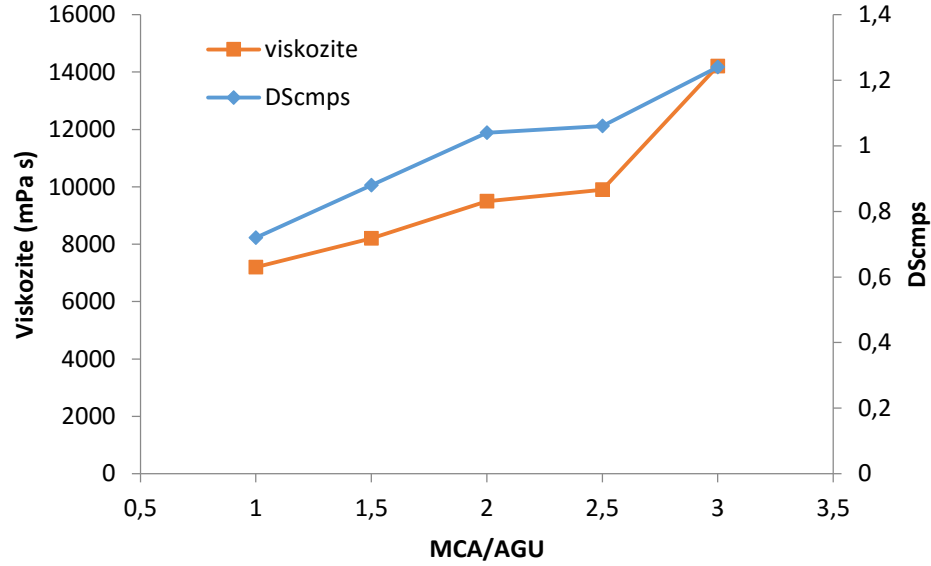


Şekil 4.10. MCA/AGU oranına göre DS_{CMPS} (0,04-0,72) artışı

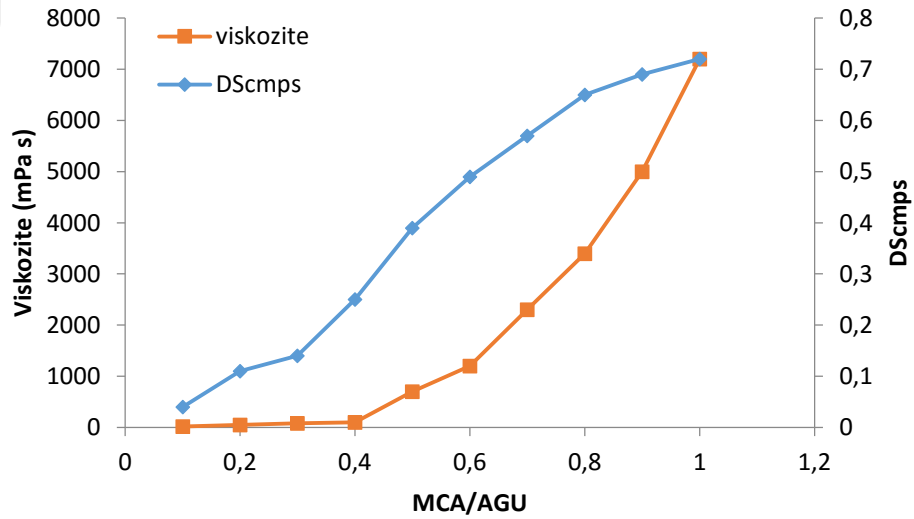
4.2. Viskozite Ölçümü

CMPS'nin suda çözünmesi karmaşık bir şekilde olup ikame derecesine ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. CMPS'nin sadece sodyum karboksilat formu suda çözünmektedir (Stojanovic ve ark., 2009). Genellikle yüksek sübstitüye derecesine sahip CMPS'lerin soğuk suda çözünürlükleri yüksektir (Tatongjai ve Lumbudwong, 2010). Bir nişasta kaynağındaki amiloz içeriğine bağlı olarak karboksimetil mumlu mısır nişastasının çözünürlüğü karboksimetil patates ve mısır nişastasından daha düşüktür (Volkert ve ark., 2004). Benzer bir şekilde suda çözünen CMPS'nin viskoz özelliği başlıca molekül ağırlığına, ikame derecesine (DS) ve sıcaklığa bağlıdır (Shinde, 2005). Yüksek sübstitüye olmuş CMPS düşük sübstitüye olana göre daha yüksek viskoziteye sahiptir (Li ve ark., 2011). Negatif yüklü karboksimetil gruplarının daha yüksek yoğunlukta olması bu durumu mümkün kılmaktadır. Yüksek DS'ye sahip polisakkarit zincirleri arasındaki elektrostatik etki, molekülleri daha da genişleterek viskoziteyi arttırmaktadır (Tatongjai ve Lumbudwong, 2010). Ayrıca, polisakkaritlerin viskozitesinin molekül ağırlığına bağlı olduğu bilinmektedir (Sangseethong ve ark., 2005). Nişastanın karboksimetil türevleri sentezlenirken ortamın sıcaklığı ve ağır alkali şartları karbonhidrat moleküllerinin bozunmasına sebep olduğu için değişik viskozite ve DS değerine sahip türevleri oluşmaktadır. Bu durum nişasta kaynağına göre de farklılık göstermektedir (Spychaj ve ark., 2013b).

Bu çalışmada % 2'lik CMPS'nin sulu çözeltilerinin viskoziteleri konsantrasyonlarına bağlı olarak (Yaacob ve ark., 2011) 25 °C'de 1 rpm'de 14200 – 20, 100 rpm'de 1142-25 mPa.s aralığında bulunmuştur.



Şekil 4.11. DS_{CMPS} (0,72-1,24) ve viskozitenin (1 rpm) MCA/AGU ile değişimi



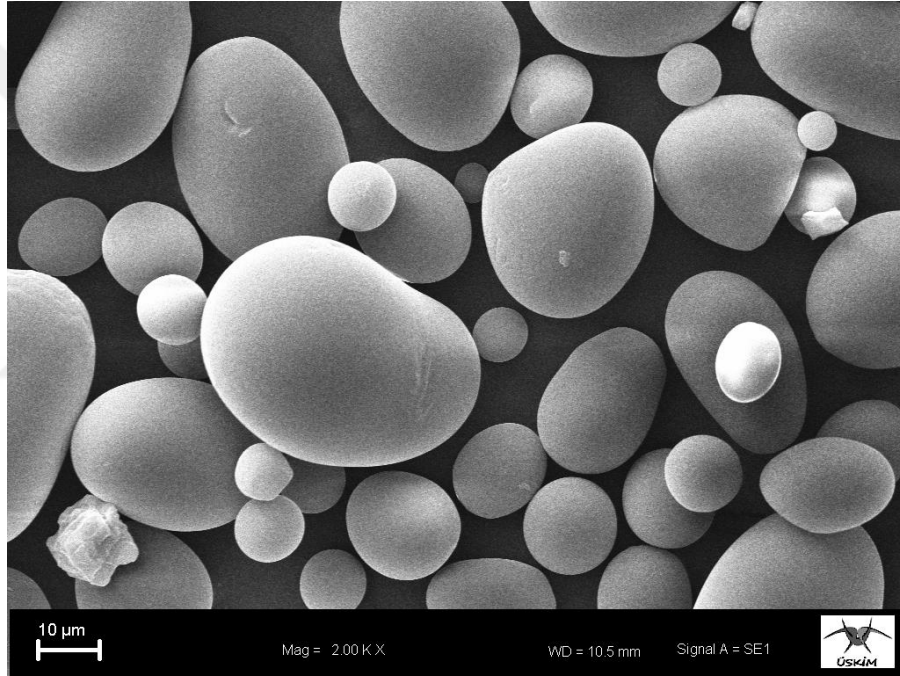
Şekil 4.12. DS_{CMPS} (0,04-0,72) ve viskozitenin (1 rpm) MCA/AGU ile değişimi

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi yüksek viskozite değerine sahip CMPS'lerin DS değeri yüksek olurken, Şekil 4. 12'de ise düşük DS değerlerine sahip karboksimetil patates nişastalarının viskozite değerleri yüksek DS'dekilere göre düşmektedir. Viskozite değerlerine bağlı olarak endüstride farklı kullanım alanlarında işlevine göre tercih

edilmektedir. Bu tez kapsamında 20, 80, 700 ve 3400 mPa.s viskozite değerine sahip sırasıyla CMPS-29, 27, 25 ve 22 kodlu CMPS'ler haşıllamada kullanılmıştır.

4.3. Patates Nişastası ve Sentezlenen CMPS'nin SEM Görüntüsü ile Yüzey Morfolojilerinin İncelenmesi

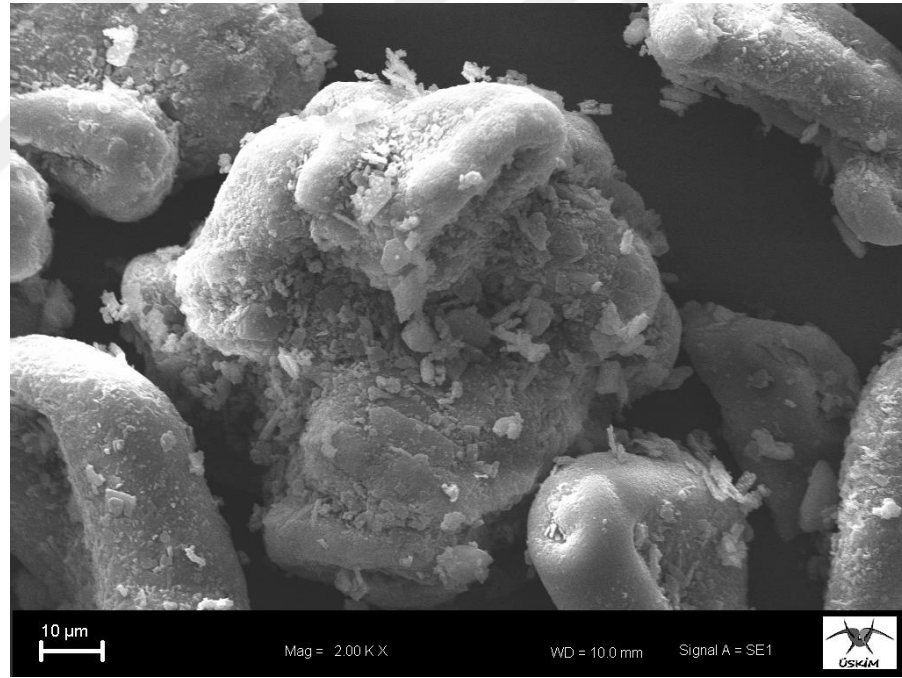
Atık patates nişastası ve sentezlenen CMPS'lerin SEM görüntüleri EK-A'da verilmiştir. Atık patates nişastasından elde edilen farklı DS değerlerine sahip CMPS'lerin doğal nişastaya göre yüzey morfolojilerindeki değişiklikler taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir. Doğal patates nişastası ve CMPS'ye (DS=1,24, 1,06, 1,04, 0,88, 0,39 ve 0,25) ait SEM görüntüleri Şekil 4.13 ila 19 arasında gösterilmektedir.



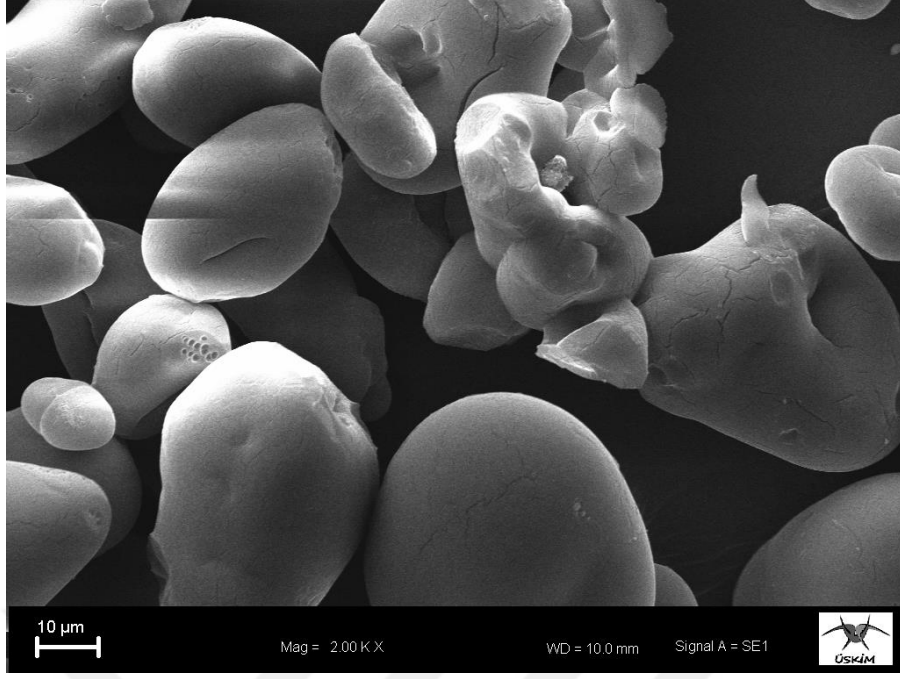
Şekil 4.13. Patates nişastasının SEM görüntüsü



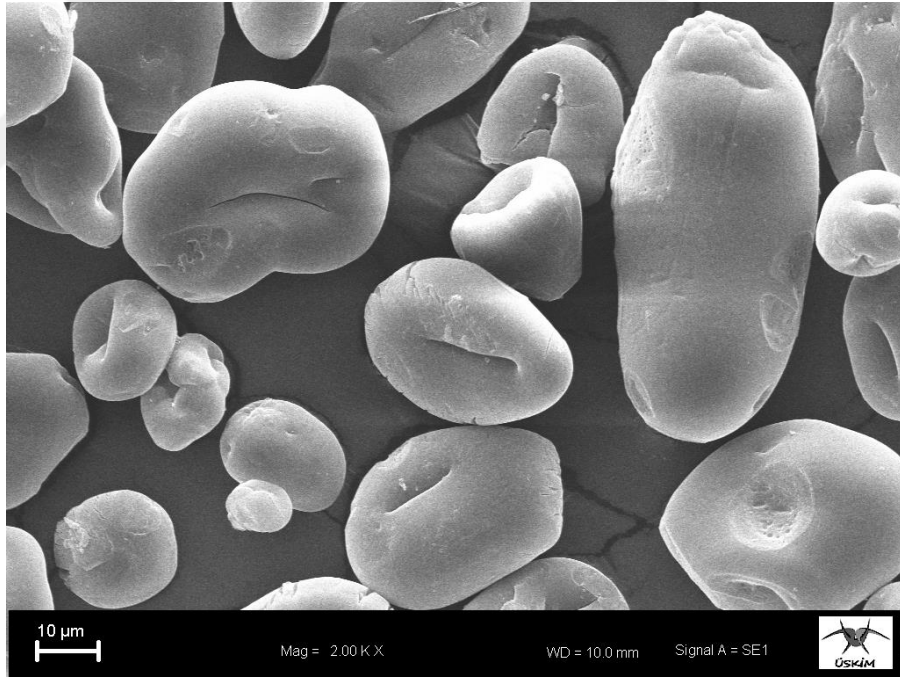
Şekil 4.14. CMPS-2'nin SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=1,24$)



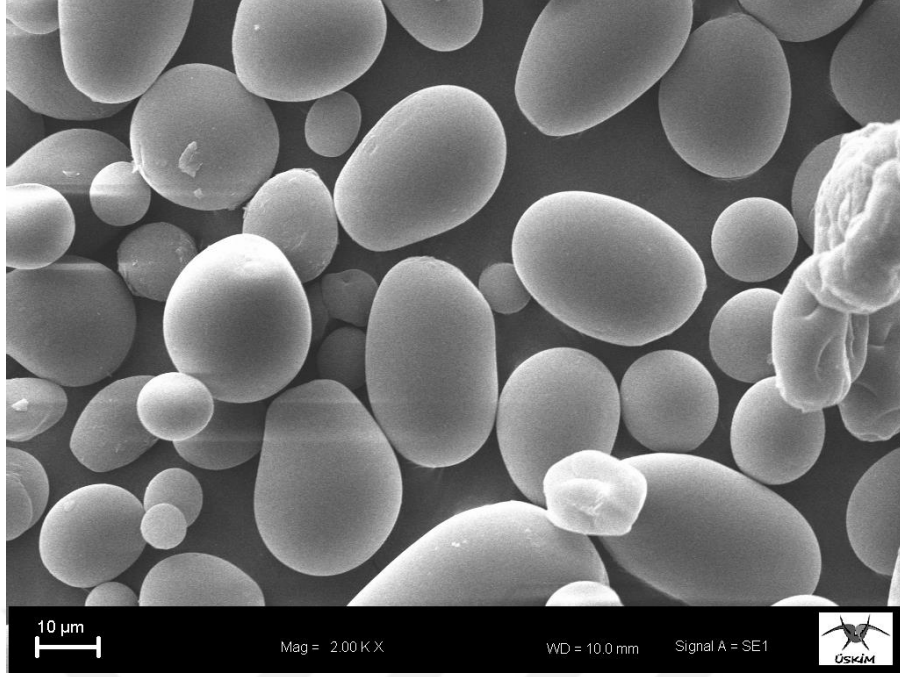
Şekil 4.15. CMPS-6'nın SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=1,06$)



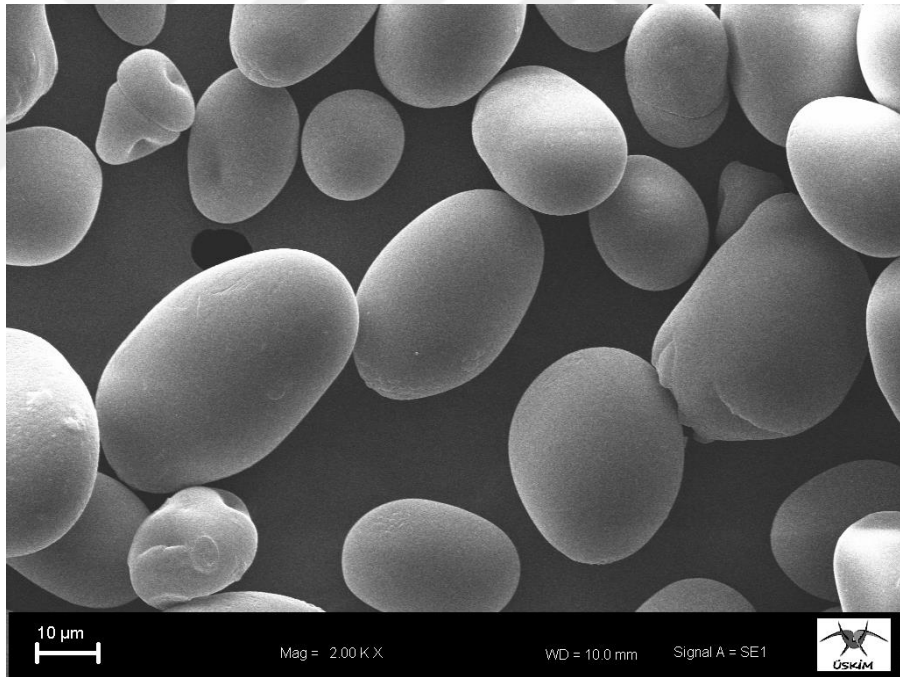
Şekil 4.16. CMPS-10'un SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=1,04$)



Şekil 4.17. CMPS-14'ün SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=0,88$)



Şekil 4.18. CMPS-25'in SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=0,39$)



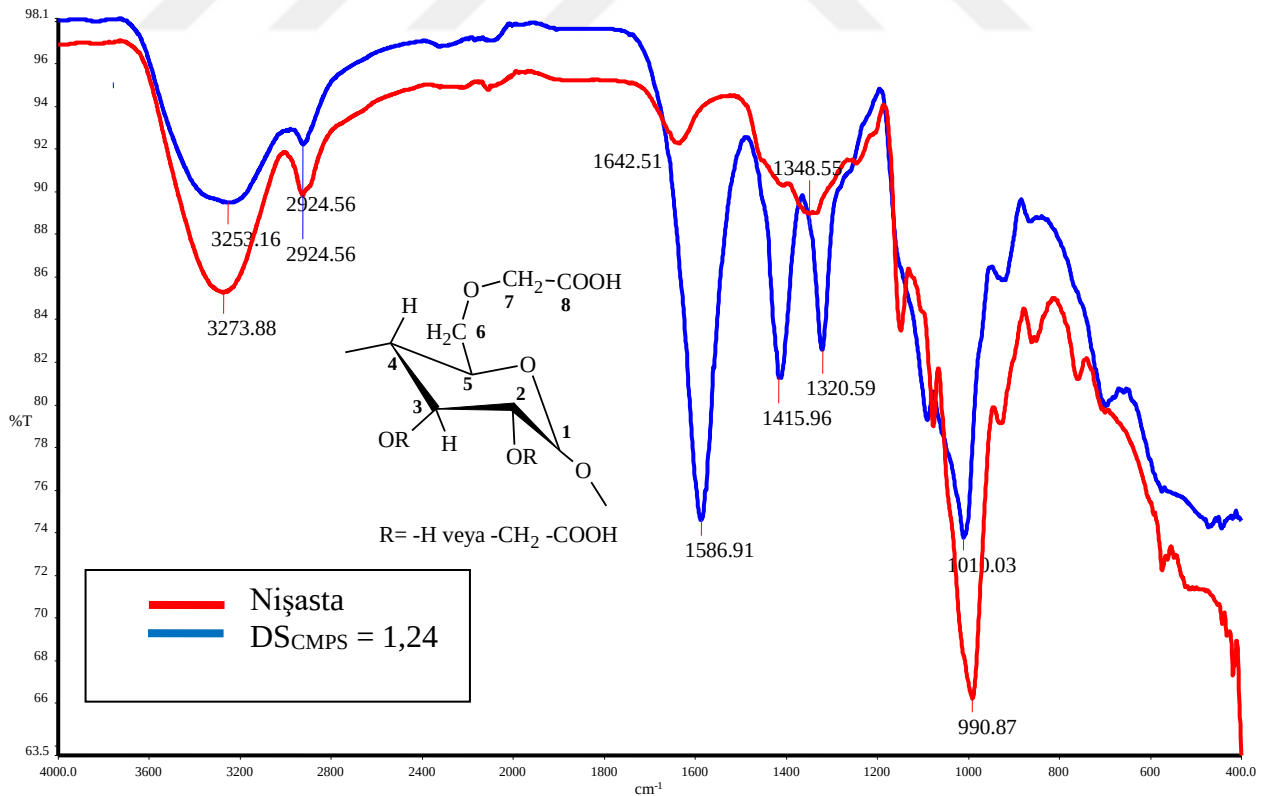
Şekil4.19. CMPS-26'nın SEM görüntüsü ($DS_{CMPS}=0,25$)

SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi doğal patates nişastasına ait granüller elips ve yüzeyi pürüzsüz yapıdayken, CMPS granülleri farklılaşmıştır. Genel şekillerini koruyan granüllerin doğal nişastadan farklı olarak yüzeyleri girintili çıkıntılıdır ve bazı bölgeler daralarak içeri doğru çökmüştür. Bazık ortam koşulları nişastanın granül yapısının

değişmesine yol açmıştır (Sangseethong ve ark., 2005). Bu şekilde nişastanın kristal yapısının bozulması alkali koşullara bağlıdır. Doğal nişastaya göre bozunmaların şiddetli olduğu yüksek DS değerine sahip CMPS örneğinde, karboksimetilasyon işleminin sadece yüzeyde değil granüllerin içerisinde de meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 4.14). DS değeri düştükçe bozunmaların azaldığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.19). Sentezlenen CMPS'lerin SEM görüntülerinden DS değerlerine bağlı olarak yüzey morfolojilerindeki değişimler diğer araştırma sonuçlarıyla uyumaktadır (Bi ve ark., 2008; Liu ve ark., 2012b; Sangseethong ve ark., 2005; Kittipongpatana ve ark., 2006b).

4.4. FT-IR Spektroskopisi ile Karakterizasyon

Atık patates nişastası ve sentezlenen CMPS'lerin FT-IR spektrumları EK-B'de verilmiştir. Karboksimetil gruplarının tekrarlayan polisakkarit ünitelerine bağlanması IR spektroskopisi ile anlaşılmaktadır. Doğal patates nişastası ile DS değeri 1,24 olan karboksimetil patates nişastası (CMPS) FT-IR spektrumları Şekil 4.20'de verilmiştir. Doğal patates nişastası ve sentezlenen CMPS'lerin FT-IR titreşim bantları Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Patates nişastası ve CMPS-2 (DS_{CMPS}=1,24)'in FT-IR spektrumları

Çizelge 4.2. Nişasta ve sentezlenen CMPS'lerin FT-IR titreşim bantları

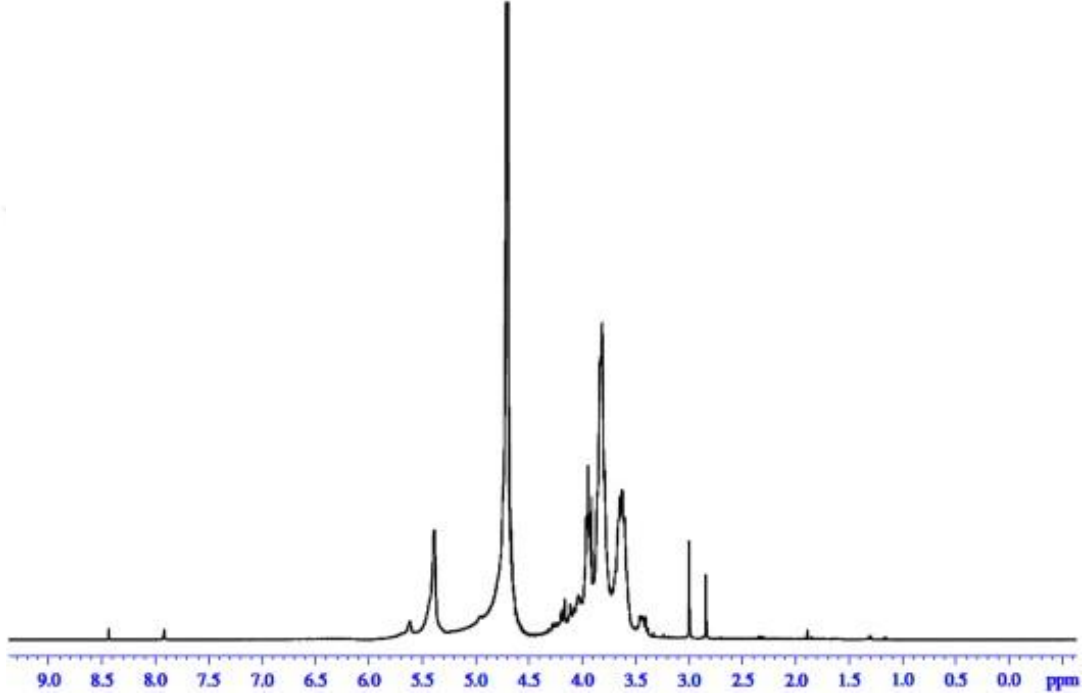
Numune	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{COO}^-)$	DS
P. nişastası	3273	2920	-	-
CMPS-2	3275	2916	1586-1416	1,24
CMPS-6	3272	2901	1594-1417	1,06
CMPS-10	3252	2912	1587-1415	1,04
CMPS-14	3212	2916	1587-1411	0,88
CMPS-18	3230	2916	1586-1415	0,72
CMPS-21	3222	2912	1587-1411	0,69
CMPS-22	3230	2909	1589-1411	0,65
CMPS-23	3252	2916	1589-1411	0,57
CMPS-24	3274	2909	1591-1411	0,49
CMPS-25	3262	2920	1591-1416	0,39
CMPS-26	3249	2920	1590-1411	0,25
CMPS-27	3252	2924	1591-1416	0,14
CMPS-28	3274	2916	1591-1332	0,11
CMPS-29	3273	2920	1590-1334	0,04

FT-IR spektrumları incelendiğinde doğal patates nişastasında 3273 cm^{-1} de gözlenen geniş ve yayvan bant nişasta molekülündeki hidrojen bağı oluşturmuş hidroksil gruplarına aittir. Bu geniş ve yayvan bandın CMPS'de FT-IR spektrumlarında 3275 ila 3212 cm^{-1} arasında değiştiği görülmüştür. Doğal patates nişastasında gözlenen $\nu=2920\text{ cm}^{-1}$ 'deki $-\text{CH}_2$ grubunun simetrik gerilme titreşim frekans bandı, CMPS spektrumlarında çok değişmeden 2924 ila 2901 cm^{-1} arasında görülmektedir. Doğal patates nişastasında 1632 cm^{-1} deki bant absorbe olmuş su moleküllerinin hidroksil bağının (O-H) asimetrik titreşimine aittir. CMPS'nin FT-IR spektrumunda bu bandın kaybolarak, yerine 1594 ila 1586 cm^{-1} arasında ve 1417 ila 1332 cm^{-1} de değişen karbonil grubuna ait iki yeni bant meydana gelmiştir. Bu yeni bantlar doğal nişasta ile monoklor asetatın etkileşerek bağlandığını göstermektedir. Doğal patates nişastasında 1147 ve 990 cm^{-1} de gözlenen bantlar CMPS de benzer bir şekilde aynı bölgede kaldığı ve fazla kaymadığı gözlenmiştir. Bu bantlar nişasta iskeletindeki bağların titreşimlerinden kaynaklandığından, nişastanın karboksimetil türevlerinde de ortaya çıkmaktadır. Elde edilen bu verilerden sentezlenen CMPS'nin FT-IR spektrumları literatürler ile uyum içerisindedir (Bi, 2008; Li ve ark., 2010; Zhang, 2003).

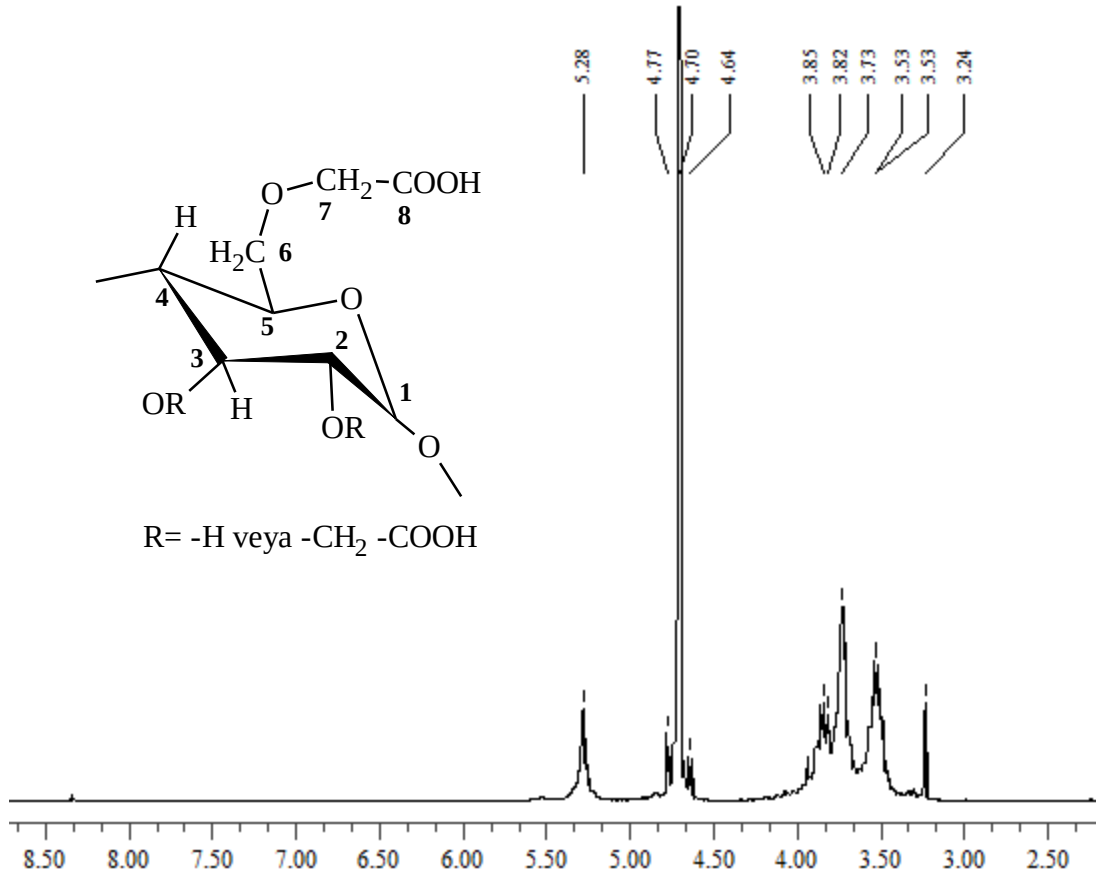
4.5. ^1H - ve ^{13}C -NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyon

4.5.1. ^1H -NMR spektrumunun irdelenmesi

Atık patates nişastasından sentezlenen CMPS ($\text{DS}_{\text{CMPS}}=0,88$) ^1H -NMR spektrumu (Şekil 4.22), Binh ve arkadaşları (2012) tarafından sentezlenen CMS ^1H -NMR spektrumlarının (Şekil 4.21) bir biri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.



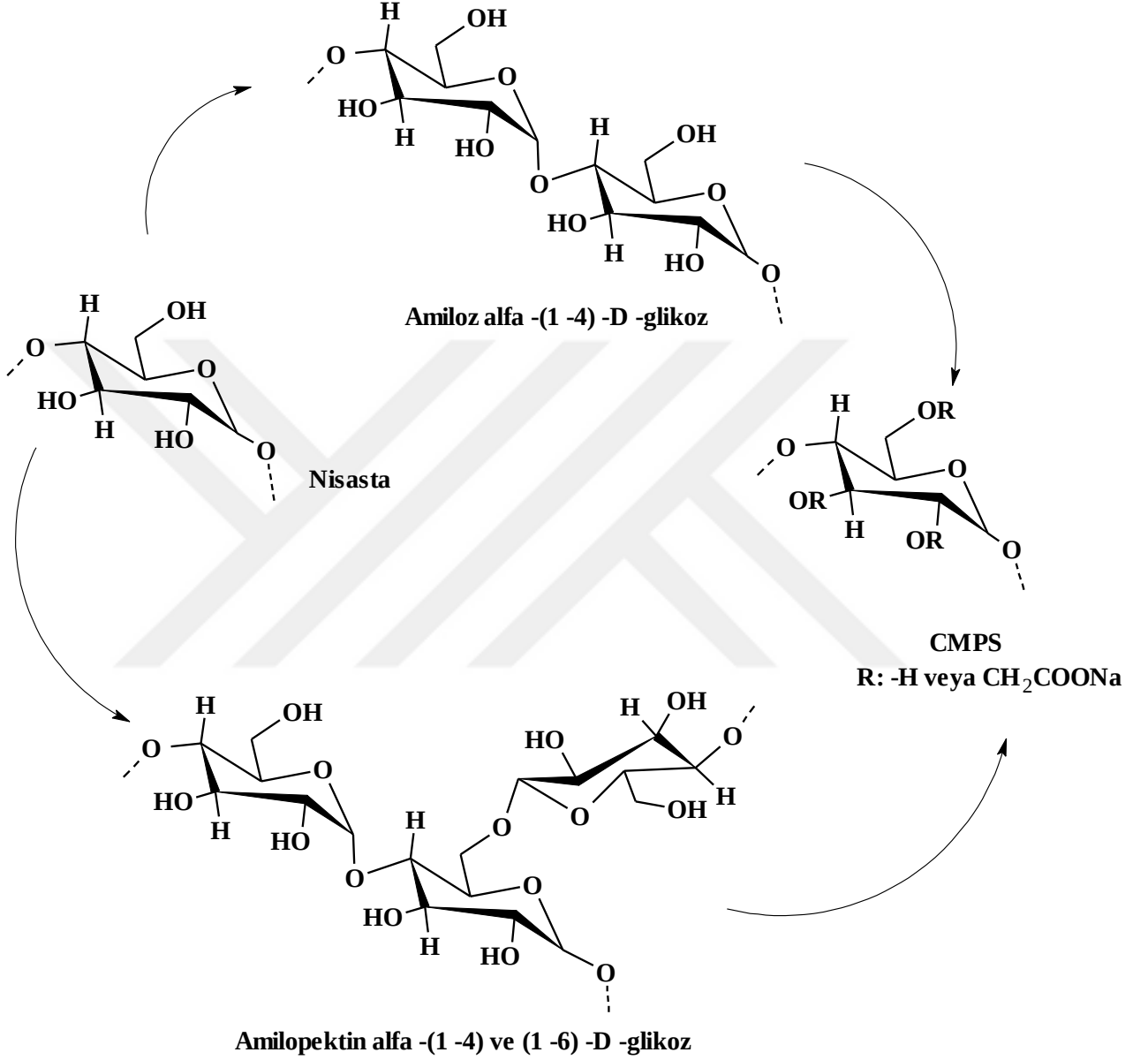
Şekil 4.21. CMS'nin ^1H -NMR spektrumu (Binh ve ark; 2012)



Şekil 4.22. CMPS (DS=0,88) ^1H -NMR spektrumu

CMPS'nin ^1H -NMR spektrumları D_2O çözücü ortamında alınmıştır. Şekil 4.23 'te gösterildiği gibi nişasta ve CMPS, amiloz [α -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikoz] ve amilopektin [α -(1 $\rightarrow$ 6)-D-glikoz] karışımına sahiptir. Daha önce literatürlerde rapor edilen Heinze ve arkadaşlarının (2005) çalışmasına göre; karboksimetil nişasta polimerlerinin ^1H -NMR spektrumunda 5,28 – 5,53 ppm arasında görülen sinyaller, susuz glikoz ünitesindeki (AGU) C-2 nolu karbon atomuna bağlı H atomu veya karboksimetil grubunda ($-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) bulunan $-\text{CH}_2$ grubunun protonu ile rezon olmuş $\text{H}_{1\alpha}$ hidrojenin (CMS polimerinde 1 nolu C atomuna bağlı alfa pozisyonundaki proton) temel kimyasal kaymasıdır. Benzer bir şekilde, 4,64 – 4,77 ppm'deki sinyallerin susuz glikoz ünitesinin C-2, C-3, C-6 pozisyonlarındaki karbon atomuna bağlanmış protonların kimyasal kaymalarına atfedilebilir. 3,73 – 3,85 ppm'deki sinyaller glikoz ünitesinin C-6, C-2, C-3 nolu C atomuna bağlı protonun temel kimyasal kaymalarıdır. 3,24 ve 3,53 ppm'de gözlenen sinyaller ise, glikoz ünitesinin sırasıyla 5 ve 4 nolu C atomlarına bağlı protonların kimyasal

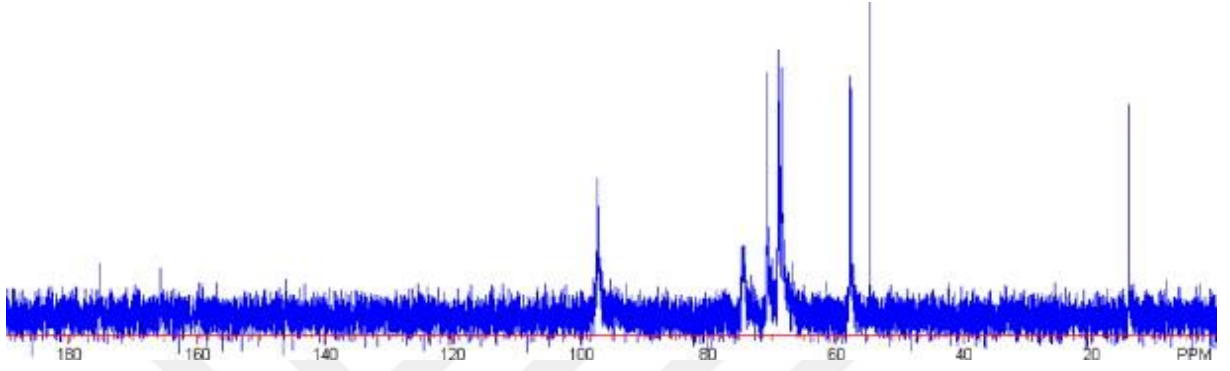
kaymalarından kaynaklanmaktadır (Binh ve ark., 2012; Heinze ve ark., 2005; Hugo ve ark; 1997). Sentezlenen CMPS'nin proton NMR spektrumundan da görüldüğü gibi mevcut literatürler ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır.



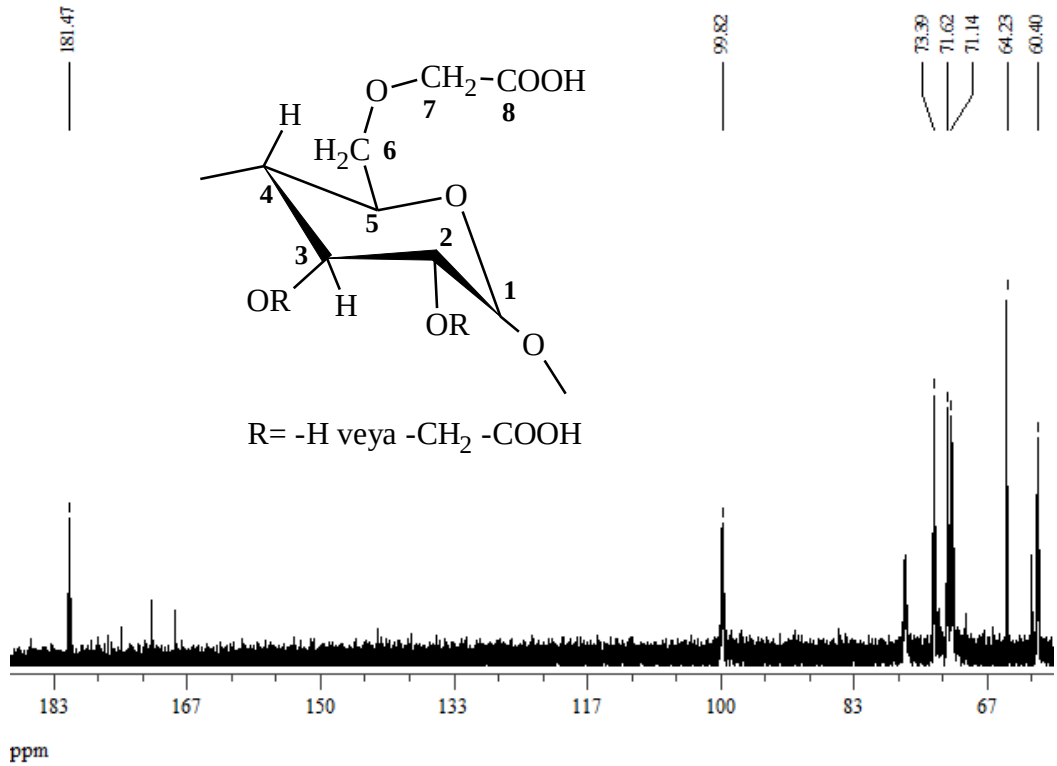
Şekil 4.23. Nişasta (amiloza, amilopektin) ve CMPS

4.5.2. ^{13}C -NMR spektrumunun irdelenmesi

Atık patates nişastasından sentezlenen CMPS ($\text{DS}_{\text{CMPS}}=0,88$) ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 4.25), Gao ve arkadaşları (2011) tarafından sentezlenen CMS ^{13}C -NMR spektrumları (Şekil 4.24) bir birleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.24. CMS'nin ^{13}C - NMR spektrumu (DS = 1,15) (Gao ve ark., 2011)

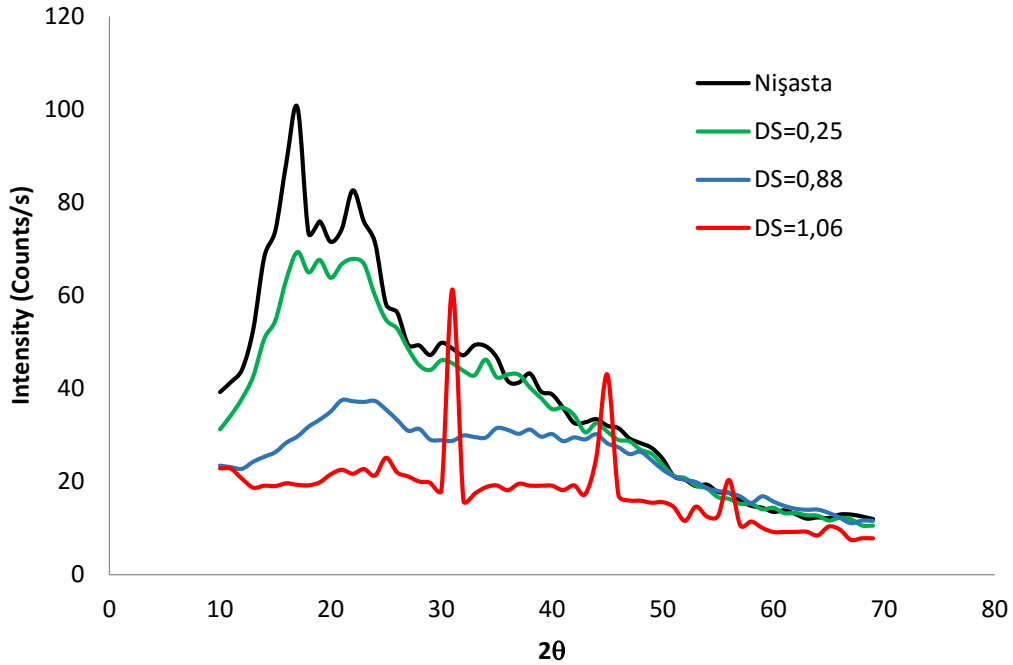


Şekil 4.25. CMPS'nin ($\text{DS}_{\text{CMPS}}=0,88$) ^{13}C -NMR spektrumu

CMPS'nin ^{13}C -NMR spektrumları D_2O çözücü ortamında alınmıştır. Karboksimetil patates nişastasının (CMPS, $\text{DS}_{\text{CMPS}}=0,88$) ^{13}C -NMR spektrumunu Şekil 4.25'te verilmiştir. 181,47 ppm'de gözlenen baskın sinyal CMPS'in karboksil grubu ($-\text{COOH}$) karbonu (C-8) pikine atfedilebilir. 99,82 ppm'deki sinyal anomerik C-1 karbonuna, 76,99 ppm'deki güçlü pik C-4 karbonuna atfedilebilir. C-2 atomu sinyali 73,39 ppm'de, C-3 ve C-5 karbon atomlarına ait pikler sırayla 71,62 ppm ve 71,14 ppm'de gözlenen sinyallerdir. 60,40 ppm'deki pikin ise C-6 karbon atomuna ait sinyaller oluşu anlaşılmıştır. Karboksil grubu ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$) metilen karbonun (C-7) piki ise 64,23 ppm'de görülmüştür (Lawal ve ark., 2008; Wang ve ark., 2010). Sentezlenen karboksimetil patates nişastasının proton ve karbon NMR spektrumları uyum içerisindedir. Bu verilerden görüldüğü gibi karboksil grubuna ait sinyalin ve bu gruba ait metilen karbon atomunun sinyallerinin varlığı karboksimetil patates nişastasın (CMPS) literatürler ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır (Wang ve ark., 2010; Lawal ve ark., 2008; Liu ve ark., 2016)

4.6. Doğal nişasta ve CMPS'lerin XRD Kırınım Deseni

Atık patates nişastası ve sentezlenen CMPS'lerin XRD kırınım desenleri EK-C'de verilmiştir.



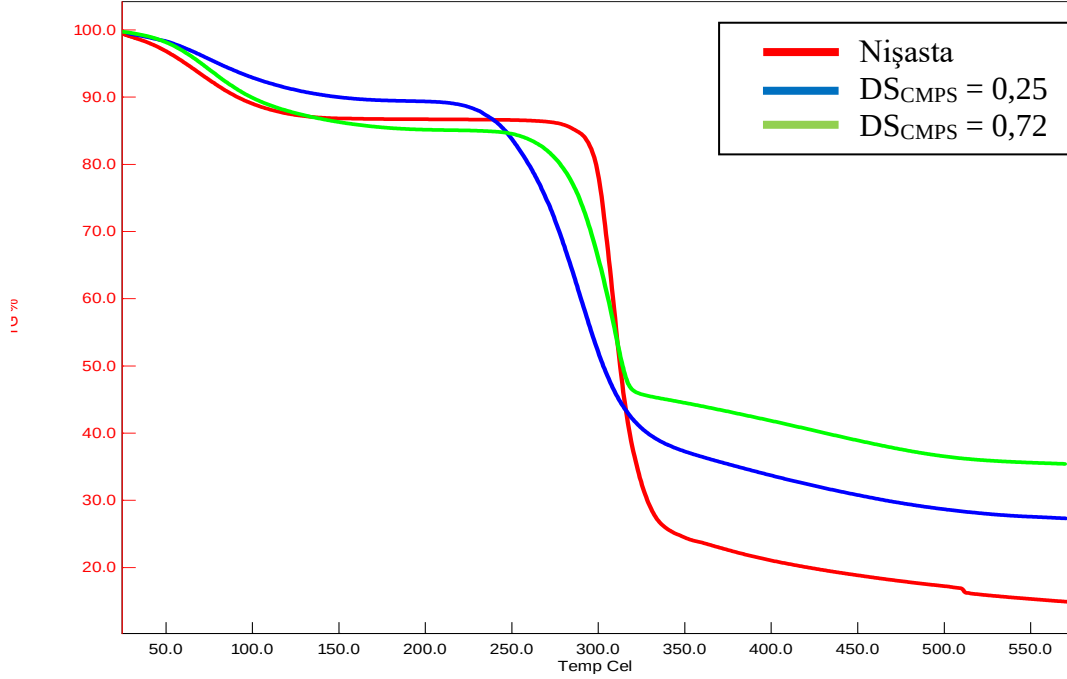
Şekil 4. 26. Patates nişastası ve farklı DS_{CMPS} değerlerine sahip (0,25, 0,88, 1,06) CMPS'lerin XRD kırınım desenleri

Patates nişastası ve CMPS'nin XRD kırınimleri Şekil 4.26'da verilmiştir. XRD kırınimleri incelendiğinde doğal nişastada 5,1, 15,6, 17,3, 22,9 ve 24,3° (2θ) (Köksel ve ark., 1993; Primo-Martin ve ark., 2007) görülen pikler karakteristik B-tipi kristalinite nişasta pikleridir. Bu kristal yapının stabilitesinin ve nişasta moleküllerinin kristal yapılarının oluşmasında hidrojen bağları aktif rol oynamaktadır (Bhandari ve Hanna, 2011). Sentezlenen CMPS'lerde bu karakteristik kristalinite kayda değer bir şekilde bozulmaktadır. Hatta DS değeri artıkcı kalıcı olarak kaybolmakta ve sadece 20° civarında tek bir pik halinde görülmektedir. Buna ilaveten yüksek DS değerine sahip CMPS'ler de doğal nişastadan farklı yeni kristal bölgeler oluşmaktadır (Zhang ve Wu, 1992). CMPS sentez reaksiyonu esnasında güçlü bazik ortam koşulları ve sıcaklık nişasta moleküllerinin granül yapısını bozmaktadır (Li ve ark., 2010; Lawal ve ark., 2007). Bu durum karboksimetilasyondan sonra alınan CMPS'lerin SEM görüntülerinde, nişasta moleküllerinin yüzeylerindeki çöküntü ve bozulmaları desteklenmektedir. CMPS örneklerinin SEM analizleri ile XRD kırınım deseni uyum içerisinde. Bunlara ilaveten nişasta ve CMPS'lerin termal bozunma eğrileri bu durumu desteklemektedir.

4.7. Termal Özellikler

Termal analizler polimer materyallerinin termal kararlılığı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu bağlamda atık patates nişastası ve CMPS'nin DTA-TG termal analizleri yapılmıştır. Nişasta ve CMPS'nin termal eğrileri EK-D'de verilmiştir. Eğrilerden de görüldüğü gibi 60-120°C arasındaki ilk kütle kaybı molekülde absorbe olmuş suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır (Li ve ark., 2010). İkinci ve daha sonraki basamaklardaki eğriler ise, nişasta bazlı materyallerin bozunmalarına atfedilebilir. Termogramlardaki 300°C'nin altındaki ana bozunma ürünleri, molekül içi ve molekül dışı hidroksil gruplarının oluşturduğu su molekülleridir (Lee ve ark., 2010). Nişasta ve türevleri 500°C'ye kadar ısıtıldığında kül ve karbonizasyon oluşmaktadır (CO₂). Karboksimetilasyon sırasında oluşan inorganik bileşenler yüzünden CMPS'nin doğal nişastadan daha yüksek kütleye sahip olduğu anlaşılmaktadır (Spychaj ve ark., 2013a; Lawal ve ark., 2008b). CMPS'nin maksimum bozunma aralığı 250-380°C arasındadır. Bu bozunma nişasta türevinin DS değerine ve nişasta kaynağına bağlıdır. Bu sıcaklık aralığında doğal nişastanın toplam kütlelerinin % 60'ı kaybolurken, CMPS türevlerinin ise %30-40'ı kaybolmaktadır. CMPS türevlerinde bu bozunmalardan sonra geride kalan bozunmanın mekanizması hidroksil grupları arasındaki dehidratasyon reaksiyonudur. Bu

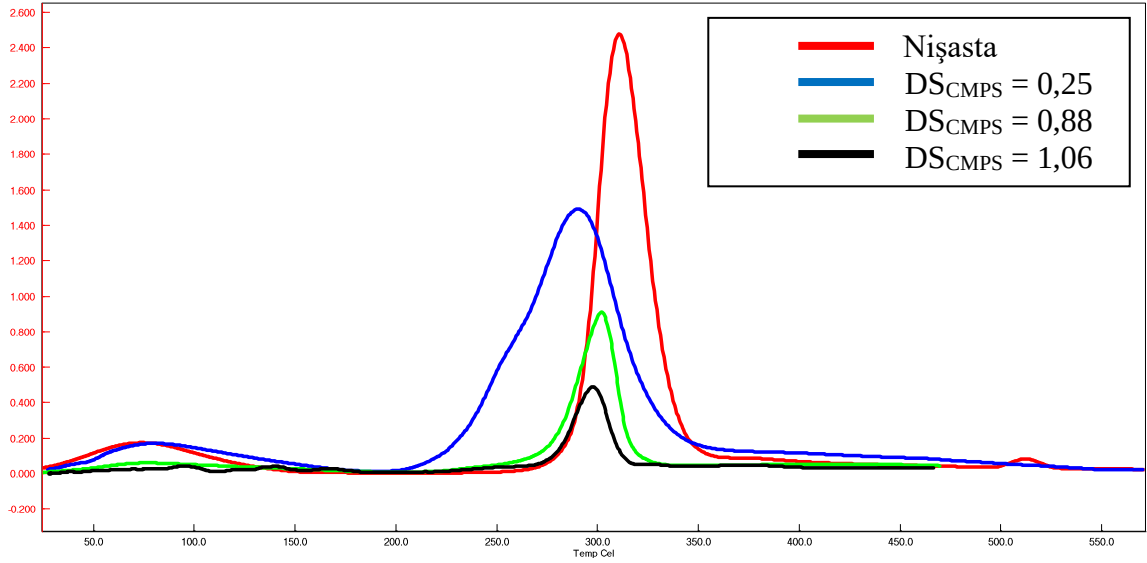
şekilde CMPS’de bozunmadan geri kalan düşük oranlı hidroksil grupları bulunduran yüksek DS’li nişasta türevleri, doğal nişastaya göre (EK-D Şekil D.1 ve 2) daha kararlı bir hal almaktadır (Rudnik ve ark., 2006). Bu durum Şekil 4.27 ve 28’de doğal nişasta ile farklı DS_{CMPS} değerlerine sahip CMPS türevlerinin bozunma sıcaklıkları ile ilgili termogramlarında açıkça görülmektedir.



Şekil 4. 27. Patates nişastası, CMPS-5 ($DS_{CMPS}=0,25$) ve CMPS-3 ($DS_{CMPS}=0,72$)’ün TG termogramları

Şekil 4. 27'deki TG eğrilerden de görüldüğü gibi nişastaya ait TG eğrisinin ikinci kütle kaybı başlangıç sıcaklığı 300 °C'ye yakın iken düşük DS değerine sahip CMPS 200 °C'ye yakın bir yerde olmaktadır. Bu durumda CMPS de nişastadaki gibi kristalin bölgenin bozulduğunu ve daha düşük sıcaklıkta kütle kaybının gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Nispeten daha yüksek DS'ye sahip diğer CMPS'nin TG eğrisinin bozunma sıcaklığı nişastaya göre düşük 250 °C'ye yakın, ancak düşük DS li CMPS ye göre yüksektir. Bu durum ise nişastanın kristalin bölgesinin bozulduğunu ancak yeni kristalin bölge oluştuğu şeklinde yorumlanabilir. Genel olarak CMPS'lerde DS değeri arttıkça nişastaya göre bozunma sıcaklığı düşmektedir. Bu durum Şekil 4. 28'deki DTG eğrilerinde açıkça görülmektedir. Bu şekildeki nişasta termogramına göre DS değeri arttıkça CMPS eğrilerinin ya bozunma başlangıç sıcaklıkları ya da birim zamandaki bozunma miktarı düşmektedir. 0,25 DS değerine sahip CMPS eğrisinin nişastaya göre daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başladığı görülmektedir. DS değeri arttıkça bozunma sıcaklıkları nişastanın

bozunma sıcaklığına yaklaştığı ancak daha az maddenin dakikada bozunduğu görülmektedir.



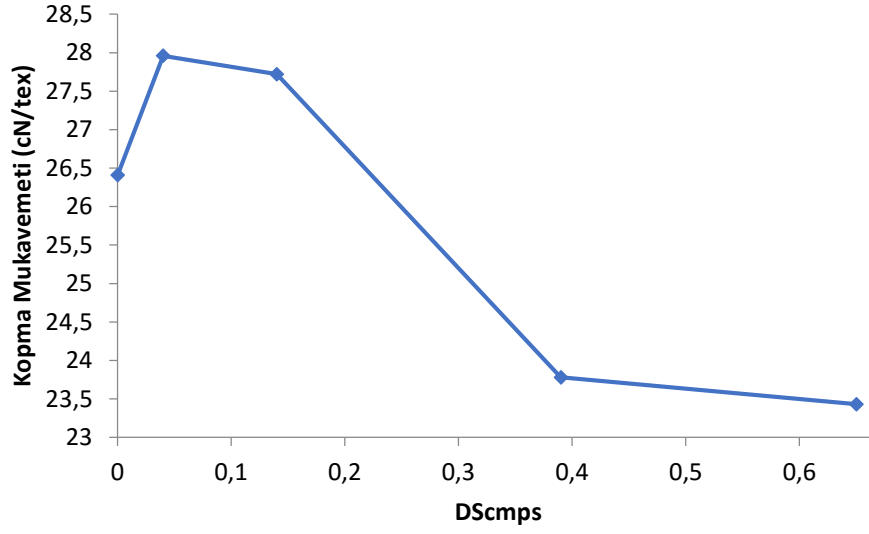
Şekil 4.28. Patates nişastası, CMPS-5 (DS_{CMPS}=0,25), CMPS- 13 (DS_{CMPS}=0,88) ve CMPS-14 (DS_{CMPS}=1,06) 'ün DTG eğrileri

4.8. Haşılama

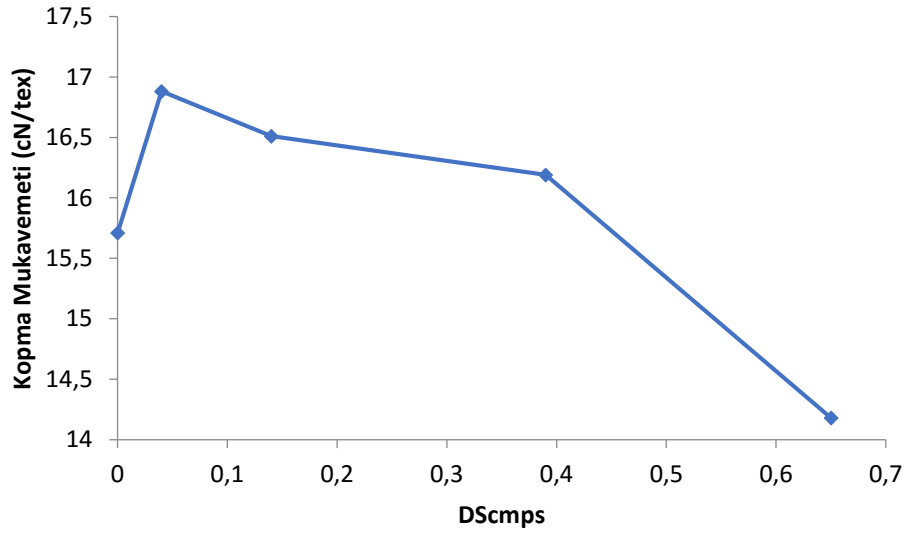
Kahramanmaraş Türkiye’de tekstil sanayisi bakımından önde gelen illerimizdendir. Tekstil fabrikalarında aynı zamanda çoğunluğu pamuk olmak üzere değişik özellikte ve yöntemlerle iplik üretilmektedir. Özellikle pamuk oranı oldukça yüksek iplikler gömleklik ve denim kumaş dokumasından önce haşılانmaktadır. Maalesef ülkemizde bu haşıl maddeleri yurt dışından gelmekte veya haşılama kapasitesi düşük yerli nişasta kullanılmaktadır. Günümüzde haşılama yapılırken nişasta ve türevlerinin yanında iplik türüne (pamuk veya sentetik) göre ilave haşıl maddeleri kullanılmaktadır. Nişasta ve CMPS’nin yanında polivinilalkol, poliakrilat, polistiren, anhidrit kopolimeri gibi haşıl maddeleri doğal, sentetik-doğal ve sentetik ipliklerin haşılانmasında ya doğrudan ya da karışım halinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, yerli olarak üretilebilecek ve haşılamada kullanılan karboksimetil patates nişastası (CMPS) sentezlenmiştir. Sentezlenen CMPS'lerden DS değeri 0,00 (nişasta), 0,04; 0,14; 0,39 ve 0,65 olan örnekler ile 10/1, 20/1 ve 30/1 Ne numaralı % 100 pamuk iplikler laboratuvarında işletme parametrelerine uygun olarak haşılانmıştır. Kurutulduktan sonra kondüsyonlanarak, haşılانmış ve haşılانmamış ipliklerin mukavemet testleri yapılarak kopma mukavemeti (tensile strength) ve kopma uzaması

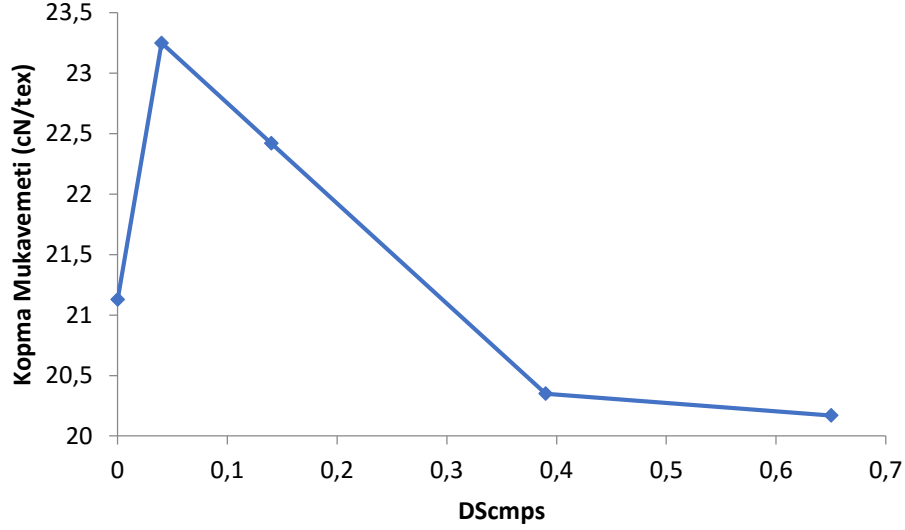
(elongation at break) değerleri izelge 3.5'te verilmiştir. Bu değerler ile DS arasındaki ilişkileri daha iyi görebilmek için şekil 4. 29 ila 31 arasındaki grafikleri çizilmiştir.



şekil 4.29. İkame derecesi 0,00-0,65 aralığındaki CMPS ile haşıllanmış 10/1 Ne numaralı ipliğin kopma mukavemeti



şekil 4.30. İkame derecesi 0,00-0,65 aralığındaki CMPS ile haşıllanmış 20/1 Ne numaralı ipliğin kopma mukavemeti



Şekil 4.31. İkame derecesi 0,00-0,65 aralığındaki CMPS ile haşılanmış 30/1 Ne numaralı ipliğin kopma mukavemeti

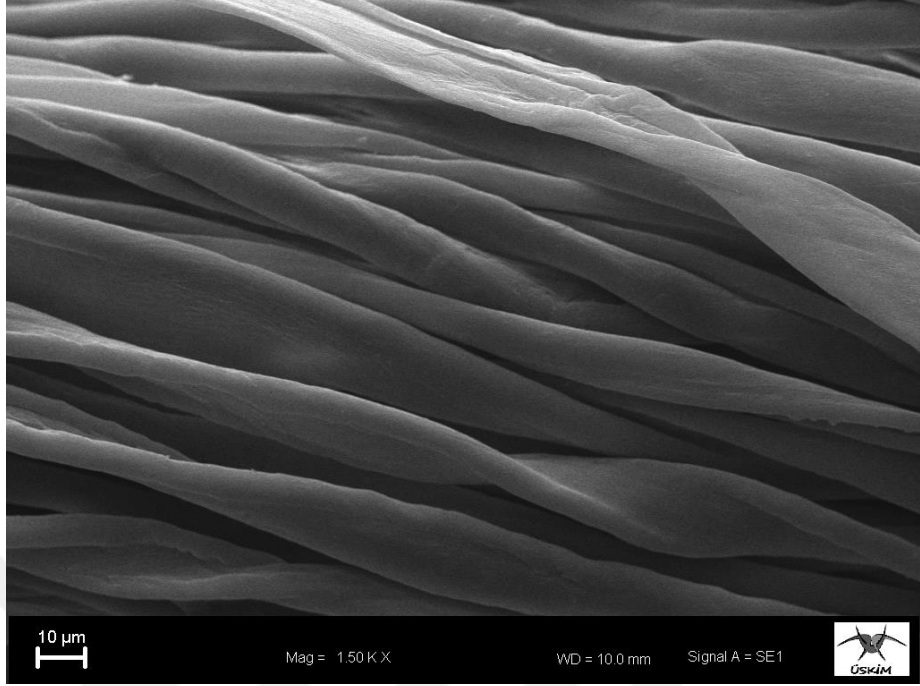
Bu grafiklerden de anlaşıldığı gibi 10/1 numaralı nispeten kalın iplik için optimum haşıllamada kullanılan DS değeri 0,04 olan CMPS ile 27,96 cN/tex kopma mukavemeti ve % 13,23 kopma uzaması değerleri tespit edilmiştir. Aynı şekilde orta incelikte olan Ne 20/1 numaralı iplik için DS=0,04 olan CMPS, 16,88 cN/tex kopma mukavemeti ve % 7,71 kopma uzaması ile maksimum dayanım göstermiştir. Son olarak en ince Ne 30/1 numaralı iplik örneği için en yüksek kopma mukavemet değeri 23,25 cN/tex ve % 7,72 kopma uzaması değerleri yine aynı şekilde 0,04 DS değerine sahip CMPS'ler ile elde edilmiştir.

Çizelge 3.5'te görüldüğü gibi Ne 10/1 numaralı ipliğin kopma mukavemetinde nişastaya göre en yüksek değer DS=0,04'e sahip CMPS'de % 10,41 olarak bulunmuştur. 20/1 Ne numaralı ipliğin kopma mukavemetinde nişastaya göre yüzde oranı 10,83 'tür. Bunlara karşın 30/1 Ne numaralı pamuk ipliğinde bu artış %14,30'a çıkmıştır. Bu sonuçlara göre haşıllama için nişastaya göre CMPS'de daha yüksek verim elde edilmiştir. Kopma mukavemeti göz önüne alındığında Ne 30/1 numaralı iplikte CMPS (DS=0,04) için verim en yüksektir.

Ayrıca ipliklerin haşıllanmasıyla yüzeylerinde meydana gelen değişikliklerin daha iyi anlaşılması için, haşıllanmadan önceki ve sonraki hallerinin SEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojileri arasındaki fark karşılaştırılmıştır.

Ham iplik ve sentezlenen CMPS ile haşıllanmış ipliklerin SEM görüntüleri Şekil 4.32 ve 33'te verilmiştir (EK-E). SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi haşıllanan

ipliklerin yüzey morfolojilerindeki değişimler haşıllanmış ipliklere göre daha düzgün ve küçük liflerin bir araya gelerek mukavemet kazandığı, yapılan testlerden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.32. Haşıllanmış Ne 30/1 ipliklerin SEM görüntüleri



Şekil 4.33.DS_{CMPS}=0,14 olan CMPS ile haşıllanmış Ne 30/1 ipliğin SEM görüntüleri

3. SONUÇLAR

Patates cipsi üreten fabrikadan alınan atık nişasta ağartıldıktan sonra karboksimetil patates nişastasası sentezlenerek pamuk iplikler haşillanmıştır. Atık olarak alınan nişastaya ağartma için optimizasyon çalışmalarında süre, sıcaklık, H_2O_2 ve NaOH parametreleri çalışılmıştır. Ağartılan patates nişastasası alkali ortamda monokloroasetik asit ile reaksiyonunda 45 °C’de 180 dakika karboksimetilasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen CMPS’lerin ATR-FT-IR, XRD, ^{13}C - ve ^1H -NMR spektroskopisi ile yapıları aydınlatılarak DS değerleri, viskoziteleri, yüzey morfolojileri ve termal kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca tekstil fabrikalarında kullanılan farklı numaralara sahip % 100 pamuk iplikler haşillanmıştır. Haşillanan ipliklerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması haşillanmamış ipliklere göre kıyaslanmıştır.

Eterleşme süresi, sıcaklığı ve MCA miktarının DS’yi etkileği görülmüştür. DS_{CMPS} derecesi 0,04 ila 1,24 arasında değişen bir seri CMPS’ler sentezlenmiştir. DS_{CMPS} değerine bağlı olarak XRD kırınım deseni, FT-IR, NMR spektrumlarının değiştiği gözlenmiştir. Termal çalışmalarda DS değerine bağlı olarak bozunma sıcaklıkları düşmüş ve yüksek DS değerindeki CMPS’lerin yeni kristalin bölgeleri oluşarak birim zamanda bozunma miktarları azaldığı tespit edilmiştir. Bu yeni kristalin bölgelerin oluşumu hem XRD hem de termogramlardan açıkça anlaşılmıştır. Bunlara ilaveten SEM görüntülerinden DS değeri arttıkça patates nişastasasına nazaran CMPS granüllerinin yüzeylerindeki çöküntü ve bozunmalar görülmüştür. Elde edilen bütün sonuçlar literatürler ile uyum içerisinde.

Yapılan haşillama testlerinde Ne 10/1 numaralı nispeten kalın iplik için optimum haşillamada kullanılan DS değeri 0,04 olan CMPS ile 27,96 cN/tex kopma mukavemeti ve % 13,23 kopma uzaması değerleri tespit edilmiştir. Aynı şekilde orta incelikte olan Ne 20/1 numaralı iplik için $DS=0,04$ olan CMPS, 16,88 cN/tex kopma mukavemeti ve % 7,71 kopma uzaması ile maksimum mukavemet göstermiştir. Son olarak en ince Ne 30/1 numaralı iplik örneği için en yüksek kopma mukavemet değeri 23,25 cN/tex ve % 7,72 kopma uzaması değerleri yine aynı şekilde 0,04 DS değerine sahip CMPS’ler ile elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre CMPS ile haşillanan ipliklerin haşillanmayan ipliklere göre kopma mukavemetini artırmada daha etkili olduğu görülmüştür. Sentezlenen CMPS’nin haşıl için uygun olduğu deneylerle ortaya koyulmuştur.

Ne 10/1 numaralı ipliğin kopma mukavemetinde nişastaya göre $DS=0,04$ ’e sahip CMPS’de artış % 10,41 olarak bulunmuştur. Ne 20/1 numaralı ipliğin kopma

mukavemetinde nişastaya göre yüzde artış oranı 10,83 ‘tür. Bunlara karşın Ne 30/1 numaralı pamuk ipliğinde bu artış %14,30’a çıkmıştır. Bu sonuçlara göre haşılama için nişastaya göre CMPS’de daha yüksek verim elde edilmiştir. Kopma mukavemeti göz önüne alındığında Ne 30/1 numaralı iplikte CMPS (DS=0,04) için verim en yüksektir.

Bu çalışmanın devamında;

❖ Sentez için kullanılacak nişasta tipi için mısır, buğday ve pirinç gibi farklı nişasta tipleri atık olarak elde edilip geri dönüştürülebilir.

❖ Farklı DS değerlerine sahip CMPS’ler ile farklı kalınlıklara ve türlere sahip iplikler için haşılama testleri araştırılabilir.



KAYNAKLAR

- Akcaokca, K.E.P., Bide, M. 2000. Reactive Dye Printing with mixed Thickeners on Viscose. *Dyes Pigments*, 47, 189-199.
- Ameye, D., Voorspoels, J., Foreman, P., Tsai, J., Richardson, P., Geresh, S., Remon, J. P., 2002. Ex Vivo Bioadhesion and in vivo Testosterone Bioavailability Study of Different Bioadhesive Formulations Based on Starch-g-poly(acrylic acid) Copolymers and Starch/poly(acrylic acid) Mixtures. *Journal of Controlled Release*, 79, 173-182.
- Assaad, E., Wang, Y.J., Zhu, X.X., Mateescu, M.A., 2011. Polyelectrolyte Complex of Carboxymethyl Starch and Chitosan as Drug Carrier for Oral Administration. *Carbohydrate Polymers*, 84, 1399–1407.
- Athawale, V. D., Rathi, S. C., 1997. Syntheses and Characterization of Starch-poly(methacrylic acid) Graft Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1399-1403.
- Atwell, W.A., Hood, L.F., Lineback, D.R., Varriammarston, E., Zobel, H.F., 1988. The Terminology and Methodology Associated with Basic Starch Phenomena. *Cereal Foods World*, 33, 306.
- Baks, T., Bruins, M.E., Janssen, A.E.M., Bom, R.M., 2008. The Effect of Pressure and Temperature on the Gelatinisation of Starch at Various Starch Concentrations. *Biomacromolecules*, 9, 296-304.
- Balsamo, V., Lopez-Carraquero, F., Laredo, E., Conto, K., Contreras, J., Feijoo, J.L., 2011. Preparation and Thermal Stability of Carboxymethyl Starch/Quaternary Ammonium Salts Complexes. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1680–1689.
- Bauer, B.A., Hartmann, M., Sommer, K., Knorr, D., 2004. Optical in situ Analysis of Starch Granules Under High Pressure with a High Pressure Cell. *Innovative Food Sci. Emerging Technol.*, 5, 293-298.
- Bello, M., Ochoa, N., Balsamo, V., Lo'pez-Carrasquero, F. et al., 2010. Modified Cassava Starches as Corrosion Inhibitors of Carbon Steel: An Electrochemical and Morphological Approach. *Carbohydr. Polym.*, 82, 561–568.
- BeMiller, J. M., and Huber, K. C., 2010. Starch (7th ed.). In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, pp. 1-28. Daniel, R., Whistler, R. L., and Roeper, H., Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Bemiller, J. N., 1997. Starch Modification: Challenges and Prospects. *Starch*, 49, 127-131.
- Bernu, C. J., 1998. High Temperature Stable Modified Starch Polymers and Well Drilling Fluids Employing Same. US patent 5,851,959.
- Bhandari, P.N., Hanna, M.A., 2011. Preparation of Highly Substituted Carboxymethyl Starch Using a Twin-Screw Extruder. *Starch/Stärke*, 63, 771–779.

- Bhattacharyya, D., Singhal, R.S., Kulkarni, P.R., 1995a. Studies on Reduction in Oil Content in Deep-Fat Fried Legume Based Snack Using Carboxymethyl Starch (CMS). *Fat Sci. Technol.*, 11, 432-434.
- Bhattacharyya, D., Singhal, R.S., Kulkarni, P.R., 1995b. Physicochemical Properties of Carboxymethyl Starch Prepared from Corn and Waxy Amaranth Starch. *Carbohydrate Polymers*, 27, 167-169.
- Bhattacharyya, D., Singhal, R.S., Kulkarni, P.R., 1996. Carboxymethyl Starch: An Extrusion Aid. *Carbohydrate Polymers*, 31, 79-82.
- Bhuniya, S. P., Rahman, M. S., Satyanand, A. J., Gharia, M. M., Dave, A. M., 2003. Novel Route to Synthesis of Ally Starch and Biodegradable Hydrogel by Copolymerizing Allyl-modified Starch with Methacrylic Acid and Acrylamide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41, 1650-1658.
- Bi, Y., Liu, M., Wu, L., Cui, D., 2008. Synthesis of Carboxymethyl Potato Starch and Comparison of Optimal Reaction Conditions from Different Sources. *Polym. Adv. Technol.*, 19, 1185-1192.
- Binh, D., Hong, P. T. T., Duy, N. N., Duoc, N. T., Dieu, N. N., 2012. A Study on Size Effect of Carboxymethyl Starch Nanogel Crosslinked by Electron Beam Radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 906-912.
- Blanchard, P. H., 1992. Technology of Corn Wetmilling, Elsevier, USA.
- Buleon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S., 1998. Starch Granules: Structure and Biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, 85-112.
- Caenn, R., Chillingar, G. V., 1996. Drilling Fluids: State of Art. *J. Pet. Sci. Eng.*, 14, 221-230.
- Chavez-Murillo, C.E., Y. J. Wang, and L. A. Bello-Perez., 2008. Morphological, Physicochemical and Structural Characteristics of Oxidized Barley and Corn Starches. *Starch-Starke*, 60, 634-635.
- Chen, Y.X., Zhong, B.H., Fang, W.M., 2012. Adsorption Characterization of Lead(II) and Cadmium(II) on Crosslinked Carboxymethyl Starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 5010-5020.
- Cheng, F., Betts, J.W., Kelly, S.M., Wareham, D.W., Kornherr, A., Dumestre, F., Schaller, J., Heinze, T., 2014. Whiter, Brighter, and More Stable Cellulose Paper Coated With Antibacterial Carboxymethyl Starch Stabilized ZnO Nanoparticles, *J. Mater. Chem. B*, 2, 3057-3064.
- Choi, S.G. and Kerr, W.L., 2003. Water Mobility and Textural Properties of Native and Hydroxypropylated Wheat Starch Gels. *Carbohydrate Polymers*, 51(1), 1-8.
- Chowdhury, J.K., 1924. *Biochem. Z.*, 148, 76.
- Colonna, P., Leloup, V., Buleon, A., 1992. Limiting Factors of Starch Hydrolysis. *European Journal of Clinical Nutrition*, 46, 17-32.

- Copeland, L., Blazek, J., Salman H., Tang, M.C.M., 2009. Form and Function of Starch Granules. *Food Hydrocolloid*, 23, 1527-1534.
- Dalzell, J.M., 1994. Food Industry and The Environment: Practical Issues and Cost Implications, Blackie Academic and Professional, London.
- Donovan, J.W., 1979. Phase Transitions of The Starch–Water System. *Biopolymers*, 18, 263-275.
- Duanmu, J., Gamstedt, E. K., Rosling, A., 2007. Synthesis and Preparation of Crosslinked Allylglycidyl Ether-Modified Starch-Wood Fibre Composites. *Starch*, 59, 523-532.
- El-Gohary, F.A., Nasr, F.A., Aly, H.I., 1999. Cost Effective Pre-Treatment of Food Processing Industrial Wastewater, *Water Science and Technology*, Vol. 40, No. 7, pp. 17-24.
- Ellis, R.P., Cochrane, M.P., Dale, M.F.B., Duffus, Cm., Lynn, A., Morrison, I.M., Prentice, R.D.M., Swanston, J.S., Tiller, S.A., 1998. Starch Production and Industrial Use. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 77, 289-311.
- El-Sheikh, M.A., 2010. Carboxymethylation of Maize Starch at Mild Conditions. *Carbohydrate Polymers*, 79, 875–881.
- El-Sheikh, M.A., 2014. A Novel Photosynthesis of Carboxymethyl Starch-Stabilized Silver Nanoparticles. *The Scientific World Journal*, 2014, 1-11.
- Eryiğit, E., 2004. Haşıl Kimyasallarının İncelenmesi ve İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.
- Fadzlina, Z.A.N., Karim, A.A., Teng, T.T., 2005. Physicochemical Properties of Carboxymethylated Sago (*Metroxylon sagu*) Starch. *Journal Of Food Science*, 70(9), 560-567.
- Fan, L., Gong, Y., Cao, M., Gao, S., Sun, Y., Chen, L., Zheng, H., Xie, W., 2012. Synthesis, Characterization, and Anticoagulant Activity of Carboxymethyl Starch Sulfates. *J. Appl. Polym. Sci.*, 127(6), 4865-4872.
- Fanta, G. F., Doane, W. M., 1986. In: Modified Starches Properties and Uses; Wurzburg, O. B., Ed.; CRC Press: Florida, Chapter 10, pp. 150-153.
- Friciu, M.M., Le, T.C., Ispaz-Szabo, P., Mateescu, M.A., 2013. Carboxymethyl Starch and Lecithin Complex as Matrix for Targeted Drug Delivery: I. Monolithic Mesalamine Forms for Colon Delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 85, 521–530.
- Ganorkar, P.M., Kulkarni, A.S., 2013. Studies on Preparation and Functional Properties of Carboxymethyl Starch from Sorghum. *International Food Research Journal*, 20(5), 2205-2210.

- Genç, N., 2011. Atıkların Biyohidrojen Üretim Potansiyellerinin Değerlendirilmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* Cilt 17, Sayı 2, Sayfa 63-77.
- Godin, D., Koutlakis, G., Nourry, N., 2011. Acidic Gases Permeated Carboxymethyl Starch and Alkaline Starch Extrudates and Process for Making the Same. US patent 0,297,185.
- Goff, H. D., 2007. In: Starch in Food: Structure, Function and Application; Eliasson, A. C., Ed.; CRC Press LLC: Cambridge and New York, Chapter 14, pp. 425-440.
- Gross, J. R., Greuel, M. P., 1992. Method for Making Absorbent Starch. US patent 5,079,354.
- Guttormsen, K.G., Carlson, D.A., 1969. Current Practice in Potato Processing Waste Treatment. Water Pollution Research Series, Report No. DAST-14. Water Pollution Control Federation, US Department of the Interior, Washington, DC.
- Heb, C., Hartmann, B., Lechner, M.D., Nierling, W., Seidel, C., Kulicke, W-M., 2007. Influence of Soluble Polymer Residues in Crosslinked Carboxymethyl Starch on some Physical Properties of its Hydrogels. *Starch/Stärke*, 59, 423–429.
- Hebeish, A., Khalil, M.I., 1988. Chemical Factors Affecting Preparation of Carboxymethyl Starch. *Starch/Stärke*, 40(4), 147-150.
- Hebeish, A., Khalil, M.I., Hashem, A., 1990. Carboxymethylation of Starch and Oxidized Starches. *Starch/Stärke*, 42(5), 185- 191.
- Heinze, T., 2005. Carboxymethyl Ethers Of Cellulose And Starch – A Review. *Chemistry of Plant Raw Materials*, 3, 13-29.
- Heinze, T., Liebert, T., Heinze, U., Schwikal, K., 2004. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization 9: Carboxymethyl Starches. *Cellulose*, 11, 239–245.
- Heinze, T., Pfeiffer, K., Lazik, W., 2001. Starch Derivatives with High Degree of Functionalization. III. Influence of Reaction Conditions and Starting Materials on Molecular Structure of Carboxymethyl Starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 2036–2044.
- Hermansson, A.M., Svegmärk, K., 1996. Developments in the Understanding of Starch Functionality. *Trends in Food Science and Technology*, 7, 345-353.
- Howgrave-Graham, A.R., Isherwood, H.I., Wallis, F.M., 1994. Evaluation of two Upflow Anaerobic Digesters Purifying Industrial Wastewaters High in Organic Matter, *Water Science and Technology*, 29, 9, 225-229.
- Huang, J.R., Schols, H.A., van Soest, J.J.G., Jin, Z.Y., Sulmann, E., Voragen, A.G.J., 2007. Physicochemical Properties and Amylopectin Chain Profiles of Cowpea, Chickpea and Yellow Pea Starches. *Food Chem.*, 101, 1338-1345.

- Hugo E. Gottlieb, Vadim Kotlyar, and Abraham Nudelman, 1997. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, *J. Org. Chem.*, 62, 7512-7515.
- Huibrechts, A. M. L., 2008. Multifunctional Starch Derivatives: Synthesis, Characterization And Properties. PhD-thesis Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- Izmirlioğlu, G., Demirci, A., 2012. Ethanol Production from Waste Potato Mash by Using *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Sci.*, 2, 738-753.
- Jie, Y., Wen-ren, C., Manurung, R.M., Ganzeveld, K.J., Heeres, H.J., 2004. Exploratory Studies on the Carboxymethylation of Cassava Starch in Water-miscible Organic Media. *Starch/Stärke*, 56, 100–107.
- Jobling, S., 2004. Improving Starch for Food and Industrial Applications. *Curr. Opin. Plant Biol.*, 7, 210-218.
- Jun Liu, Jianheng Shen, Youn Young Shim and Martin J. T. Reaney, 2016. Carboxymethyl Derivatives of Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) Gum: Characterisation and Solution Rheology, *International Journal of Food Science & Technology*, 51(2), 530–541.
- Juszczak, L., 2003. Surface of Triticale Starch Granules—NC-AFM Observations. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Food Science and Technology*, 6(1).
- Kamel, S., Jahangir, K., 2007. Optimization of Carboxymethylation of Starch in Organic Solvents. *International Journal of Polymeric Materials*, 56, 511–519.
- Karmakar, R., Ban, D.K., Ghosh, U., 2014. Comparative Study of Native and Modified Starches Isolated from Conventional and Nonconventional Sources. *International Food Research Journal*, 21(2), 597-602.
- Kessel, V. H., 1985. Bestimmung der funktionellen Gruppe und des durchschnittlichen Substitutionsgrades von Carboxymethylstärke. *Starch/Stärke*, 37(10), 334-336.
- Khalil, M.I., Hashem, A., Hebeish, A., 1990. Carboxymethylation of Maize Starch. *Starch/Stärke*, 42(2), 60-63.
- Kim, H.R., Muhrbeck, P. and Eliasson, A.-C., 1993. Changes in Rheological Properties of Hydroxypropyl Potato Starch Pastes During Freeze—Thaw Treatments. III. Effect of Cooking Conditions and Concentration of the Starch Paste. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 61(1), 109-116.
- Kittipongpatana, O.S., Chaichanasak, N., Kanchongkittipoan, S., Panturat, A., Taekanmark, T., Kittipongpatana, N., 2006a. An Aqueous Film-coating Formulation based on Sodium Carboxymethyl Mungbean Starch. *Starch/Stärke*, 58, 587–589.

- Kittipongpatana, O.S., Kittipongpatana, N., 2013. Physicochemical, *in vitro* Digestibility and Functional Properties of Carboxymethyl Rice Starch Cross-Linked with Epichlorohydrin. *Food Chemistry*, 141, 1438–1444.
- Kittipongpatana, O.S., Sirithunyalug, J., Laenger, R., 2006b. Preparation and Physicochemical Properties of Sodium Carboxymethyl Mungbean Starches. *Carbohydrate Polymers*, 63, 105–112.
- Koninck, P.D., Archambault, D., Hamel, F., Sarhan, F., Mateescu, M.A., 2010. Carboxymethyl-Starch Excipients for Gastrointestinal Stable Oral Protein Formulations Containing Protease Inhibitors. *J Pharm Pharmaceut Sci*, 13(1), 78 – 92.
- Köksel, H., Sahbaz, F., Ozboy, O., 1993. Influence of Wheat-Drying Temperatures on the Birefringence and X-ray-diffraction Patterns of Wet-harvested Wheat-starch. *Cereal Chemistry*, 70 (4), 481–483.
- Kuutti, L., Putkisto, K., Hyvarinen, S., Peltonen, S., 2010. Starch-hybrid Fillers for Paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 25, 114– 123.
- Lawal, O. S., Adebowale, K. O., Ogunsanwo, B. M., Barba, L. L., Ilo, N. S., 2005. Oxidized and Acid Thinned Starch Derivatives of Hybrid Maize: Functional Characteristics, Wide-Angle X-ray Diffractometry and Thermal Properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 35, 71–79.
- Lawal, O.S., Lechner, M.D., Hartmann, B., Kulicke, W-M., 2007. Carboxymethyl Cocoyam Starch: Synthesis, Characterisation and Influence of Reaction Parameters. *Starch/Stärke*, 59, 224–233.
- Lawal, O.S., Lechner, M.D., Kulicke, W.M., 2008a. The Synthesis Conditions, Characterizations and Thermal Degradation Studies of an Etherified Starch from an Unconventional Source. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1520–1528.
- Lawal, O.S., Lechner, M.D., Kulicke, W.M., 2008b. Single and Multistep Carboxymethylation Water Yam (*Dioscorea alata*) Starch: Synthesis and Characterization. *Int. J. Biol. Macromol*, 42, 429–435.
- Le Corre, D., Bras, J., Dufresne, A., 2010. Starch Nanoparticles: A Review. *Biomacromolecules*, 11, 1139–1153.
- Lee, S., Kim, S.T., Pant, B.R., Kwen, H.D., Song, H.H., Lee, S.K., Nehete, S.V., 2010. Carboxymethylation of Corn Starch and Characterization Using Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Coupled with Multiangle Light Scattering. *Journal of Chromatography A*, 1217, 4623–4628.
- Lemieux, M., Gosselin, P., Mateescu, M.A., 2009. Carboxymethyl High Amylose Starch as Excipient for Controlled Drug Release: Mechanistic Study and the Influence of Degree of Substitution. *International Journal of Pharmaceutics*, 382, 172–182.
- Li, S., Mujiyambere, J.M.V., Liu, M., 2011. Synthesis of Carboxymethyl Starch with High Degree of Substitution by a Modified Dry Process. *Advanced Materials Research*, Vols. 233–235, pp 306–310.

- Li, X., Gao, W., Huang, L., Wang, Y., Huang, L., Liu, C., 2010. Preparation and Physicochemical Properties of Carboxymethyl *Fritillaria ussuriensis* Maxim. Starches. *Carbohydrate Polymers*, 80, 768–773.
- Litchfields, J.H., 1987. Microbiological and Enzymatic Treatments for Utilizing Agricultural and Food Processing Wastes, *Food Biotechnology*, 1, 29-57.
- Liu, J., Chen, J., Dong, N., Ming, J., Zhao, G., 2012a. Determination of Degree of Substitution of Carboxymethyl Starch by Fourier Transform Mid-infrared Spectroscopy Coupled with Partial Least Squares. *Food Chemistry*, 132, 2224–2230.
- Liu, J., Ming, J., Li, W., Zhao, G., 2012b. Synthesis, Characterisation and in vitro Digestibility of Carboxymethyl Potato Starch Rapidly Prepared with Microwave-Assistance. *Food Chemistry*, 133, 1196–1205.
- Luo, Z., Gao, Q., 2011a. Effect of Enzyme-Modified Carboxymethyl Starch as a Fat Replacer on the Functional Properties of Sausages. *Starch/Stärke*, 63, 661–667.
- Luo, Z., Xu, Z., 2011b. Characteristics and Application of Enzyme-Modified Carboxymethyl Starch in Sausages. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 1993-1998.
- Maubru, M., Thomas, B., 2006. Composition for Washing and Conditioning Keratin Materials, Comprising a Carboxymethyl Starch, and Process for the Use Thereof. US patent 0,025,318.
- Miyazaki, M., Huang, P. V., Maeda, T., and Morita, N., 2006. Recent Advances in Application of Modified Starches for Breadmaking. *Trends Food Sci. Technol.*, 17, 591-599..
- Nabais, T., Brouillet, F., Kyriacos, S., Mroueh, M., Amores da Silva, P., Bataille, B., Chebli, C., Cartilier, L., 2007. High-amylose Carboxymethyl Starch Matrices for Oral Sustained Drug-Release: *In vitro* and *in vivo* Evaluation. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 65, 371–378.
- Ochoa, N., Bello, M., Sancristobal, J., Balsamo, V., Albornoz, A., Brito, J.L., 2013. Modified Cassava Starches as Potential Corrosion Inhibitors for Sustainable Development. *Materials Research*, 16(6), 1209-1219.
- Olenev, Y. A., Zhizhin, V. I., Borisova, O. S., & Ustinova, O. V., 1984. Carboxymethyl Starch as a Stabilizer for Ice Cream. *Kholod. Tekh.*, 11, 29–31.
- Öztürk, İ., Gençsoy, E.B., Aydın, A.F., Kırmızı, Y., Eker, Z., 2003. Patates İşleme Endüstrisi Atıksularının İki Kademeli Biyolojik Arıtımı, *SKKD*, Cilt 13 Sayı 1 sh. 1-9.
- Pant, B. R., Jeon, H. J., Song, H. H., 2011. Radiation Cross-Linked Carboxymethylated Starch and Iron Removal Capacity in Aqueous Solutions. *Macromol. Res.*, 19, 307–312.

- Pfeiffer, K., Heinze, T.H., Lazik, W., 2001. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization 5. Stepwise Carboxymethylation of Amylose. *Starch/Stärke*, 53, 261-266.
- Primo-Martin, C., van Nieuwenhuijzen, N.H., Hamer, R.J., van Vliet, T., 2007. Crystallinity Changes in Wheat Starch During the Bread-Making Process: Starch Crystallinity in the Bread Crust. *Journal of Cereal Science*, 45, 219–226
- Qiu, H., He, L., 1999. Synthesis and Properties Study of Carboxymethyl Cassava Starch. *Polym. Adv. Technol.*, 10, 468-472.
- Ragheb, A.A., El-Sayiad, H.S., Hebeish, A., 1997. Preparation and Characterization of Carboxymethyl Starch (CMS) Products and Their Utilization in Textile Printing. *Starch/Stärke*, 49(6), 238-245.
- Rajannan, G. and Oblisami, G., 1979. Effect of Paperfactory Effluent on Soil and Crop Plant. *Ind. J. Environ. Hlth.*, 21, 120-130.
- Richardson, S., Gorton, L., 1989. Characterisation of the Substituent Distribution in Starch and Cellulose Derivatives. *Analytica Chimica Acta*, 497, 27-65.
- Röper, H., 2002. Renewable Raw Materials in Europe — Industrial Utilisation of Starch and Sugar. *Starch*, 54, 89-99.
- Ruban, P., Sangeetha, T., Indira, S., 2013. Starch Waste as a Substrate for Amylase Production by Sago Effluent Isolates *Bacillus subtilis* and *Aspergillus niger*. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, 13(1), 27-31.
- Rudnik, E., Matuschek, G., Milanov, N., Kettrup, A., 2006. Thermal Stability and Degradation of Starch Derivatives. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 85, 267-270.
- Rutenberg, M. W., Solarek, D., 1984. In: Starch: chemistry and technology - 2nd ed.; Whistler, R. L.; Bemiller, J. N.; Paschall, E. F., Eds.; Academic Press: New York, Chapter 10, pp. 311- 366.
- Sabır, E.C., Sarpkaya, Ç., 2011. Haşıl Prosesinin Önemi, Maliyet Analizi, Karşılaşılan Sorunlar ve Çözüm Önerileri. *The Journal of Textiles and Engineers*, TMMOB Tekstil Mühendisleri Odası, 83, 8 – 13.
- Saboktakin, M.R., Maharramow, A., Ramazanov, M.A., 2009. Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Nanoparticles Coated with Carboxymethyl Starch (CMS) for Magnetic Resonance Imaging Technique. *Carbohydrate Polymers*, 78, 292–295.
- Saboktakin, M.R., Tabatabaie, R.M., Maharramow, A., Ramazanov, M.A., 2010. Synthesis and Characterization of New Electrorheological Fluids by Carboxymethyl Starch Nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 79, 1113–1116.
- Sajilata, M.G., Singhal, R.S. and Kulkarni, P.R., 2006. Resistant Starch—A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5(1), 1-17.

- Sajilata, M.G., Singhal, R.S., 2005. Specialty Starches for Snack Foods. *Carbohydrate Polymers*, 59, 131–151.
- Sangseethong, K., Ketsilp, S., Sriroth, K., 2005. The Role of Reaction Parameters on the Preparation and Properties of Carboxymethyl Cassava Starch. *Starch/Stärke*, 57, 84–93.
- Saravanane, R., Murthy D.V.S., Krishnaiah, K., 2001. Anaerobic Treatment and Biogas Recovery for Sago Wastewater Management Using a Fluidized Bed Reactor. *Water Science and Technology*, 44 (6), 141-146.
- Seidel, C., Kulicke, W. M., Hess, C., Hartmann, B., Lazik, W., 2004. Synthesis and Characterization of Cross-Linked Carboxymethyl Potato Starch Ether Gels. *Starch/Stärke*, 56, 157–166.
- Selamat, M.E., Sulaiman, O., Hashim, R., Hiziroglu, S., Nadhari, W.N.A.W., Sulaiman, N.S., Razali, M.Z., 2014. Measurement of Some Particleboard Properties Bonded with Modified Carboxymethyl Starch of Oil Palm Trunk. *Measurement*, 53, 251–259.
- Shah, U., Augsburger, L., 2002. Multiple Sources of Sodium Starch Glycolate, NF: Evaluation of Functional Equivalence and Development of Standard Performance Tests. *Pharm. Dev. Technol.*, 7, 345–359.
- Shangraw, R. F., 1991. Direct Compression Tableting. Edited by Swarbrick J. And Boylan J. C. Vol. 4, Encyclopedia of Pharmaceutical Technology. New Yor: Marcel Dekker.
- Shinde, V.V., 2005. Production Kinetics and Functional Properties of Carboxymethyl Sorghum Starch. *Nat. Prod. Radiance*, 4, 466-470.
- Singh, J., Kaur, L. and McCarthy, O.J., 2007. Factors Influencing the Physico-chemical, Morphological, Thermal and Rheological Properties of Some Chemically Modified Starches for Food Applications--A review. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 1-22.
- Singh, N., Inouchi, N., Nishinari, K., 2006. Structural, Thermal and Viscoelastic Characteristics of Starches Separated from Normal, Sugary and Waxy Maize. *Food Hydrocolloids*, 20(6), 923-935.
- Spychaj, T., Wilpiszewska, K., Zdanowicz, M., 2013a. Medium and High Substituted Carboxymethyl Starch: Synthesis, Characterization and Application. *Starch/Stärke*, 65, 22–33.
- Spychaj, T., Zdanowicz, M., Kujawa, J., Schmidt, B., 2013b. Carboxymethyl Starch with High Degree of Substitution: Synthesis, Properties and Application. *Lipiec-Sierpien*, 7-8, 501-630.
- Stojanovic, Z., Jeremic, K., Jovanovic, S., Nierling, W., Lechner, M.D., 2009. Light Scattering and Viscosity Investigation of Dilute Aqueous Solutions of Carboxymethyl Starch. *Starch/Starke*, 61, 199-205.

- Suwithayapan, O., 2008. Preparation and Application of Carboxymethyl Yam (*Dioscorea esculanta*) Starch. Doktora Tezi.. Silpakorn University. 187s.
- Swinkels, Ir.J.J.M., 1992. Properties, Modifications and Applications of Starches: Industrial Starch Chemistry. AVEBE.
- Swinkels, J.J.M., 1985. Composition and Properties of Commercial Native Starches. *Starch/Stärke*, 37(1), 1 – 5.
- Swinkels, J.J.M., Ed., 1990. Industrial Starch Chemistry: Properties, Modifications and Applications of Starches. AVEBE: Foxhol, the Netherlands. 48 p.
- Şener, A., Ünal, M.Ü., 2008. Gıda Sanayii Atıklarının Biyoteknolojik Yöntemlerle Değerlendirilmesi. Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum.
- Takeda, Y., Shitaozono, T., Hizukuri, S., 1990. Structures of Sub-Fractions of Corn Amylose. *Carbohydrate Research*, 199, 207-214.
- Tatongjai J., Lumdubwong, N., 2010. *Carbonhydr. Polym.*, 81, 377.
- Tester, R.F., Morrison, W.R., 1990. Swelling and Gelatinization of Cereal Starches. I. Effects of Amylopectin, Amylose, and Lipids. *Cereal Chem.*, 67(6), 551-557.
- Thakur, K., Ahuja, M., Kumar, A., 2013. Carboxymethyl Functionalization of Amylopectin and Its Evaluation Asa Nanometric Drug Carrier. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 25– 29.
- Tharanathan, R.N., 2005. Starch-Value Addition by Modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 371–384.
- Thomas, D.J., Atwell, W. A., 1999. In: Starches; Thomas, D. J., Atwell, W. A., Eds.; Eagen Press: St. Paul , MN, US, Chapter 4, pp. 31-47.
- Tijssen, C.J., Kolk, H.J., Stamhuis, E.J., Beenackers, A.A.C.M., 2001b. An Experimental Study on the Carboxymethylation of Granular Potato Starch in Non-Aqueous Media. *Carbohydrate Polymers*, 45, 219-226.
- Tijssen, C.J., Voncken, R.M., Beenackers, A.A.C.M., 2001a. Design of a Continuous Process for the Production of Highly Substituted Granular Carboxymethyl Starch. *Chemical Engineering Science*, 56, 411-418.
- Tomasik, P., Schilling, C. H., 2004. Chemical Modification of Starch. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 59, 175-403.
- Topaloğlu, A., 2012. Patates İşleme Endüstrisi Atıksularının Termofilik Püskürtme Çevrimli Membran Biyoreaktörle Arıtımı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Tsai, J. J., Meier, E. A., 1990. Polysaccharide Graft Copolymers Containing Reactive Aminoethyl Halide Group, U.S. Patent 4,973,641.
- URL 1, <http://www.engpapers.com/73060.html>1, (Erişim tarihi: 27.02.2015)

- URL 2, Günel, E., Çalışkan, M.E., Kuşman, N., Tuğrul, K.M., Yılmaz, A., Ağırnaslıgil, T., Onaran, H. Nişasta ve Şeker Bitkileri Üretimi. www.zmo.org.tr (Erişim tarihi: 09.03.2015).
- URL 3, www.tuik.gov.tr, (Erişim tarihi: 02.02.2015)
- URL 4, www.tarim.gov.tr, (Erişim tarihi: 02.02.2015)
- URL 5, www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Refraktometre.pdf, (Erişim tarihi: 04.04.2016)
- van Soest, J.J.G., Tournois, H., deWit, D., and Vliegenthart, J.F.G., 1995. Short-range Structure in (Partially) Crystalline Potato Starch Determined with Attenuated Total Reflectance Fourier-transform IR Spectroscopy. *Carbohydr. Res.*, 279, 201-204.
- Vegt, A., Vereijken, M., 1992. Eight Year Full-Scale Experience with Anaerobic Treatment of Potato Processing Effluent, In Proceedings of the 46th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, IN, 395-404.
- Vieira, M. C., Klemm, D., Einfeldt, L., Albrecht, G., 2005. Dispersing Agents for Cement Based on Modified Polysaccharides. *Cem. Concr. Res.*, 35, 883-890.
- Volkert, B., Loth, F., Lazik, W., Engelhardt, J., 2004. Highly Substituted Carboxymethyl Starch. *Starch/Stärke*, 56, 307-314.
- Wach, R. A., Mitomo, H., Nagasawa, N., Yoshii, F., 2003. Radiation Crosslinking of Carboxymethylcellulose of Various Degree of Substitution at High Concentration in Aqueous Solutions of Natural pH. *Radiation Physics and Chemistry*, 68, 771-779.
- Wandrey, C., Bartkowiak, A., Harding, S. E., in: Zuidam, N. J., Nedovic, V. A. (Eds.), 2010. Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing, Springer, New York, pp. 31-100.
- Wang, B., Zhao, X., 2002. Electrorheological Effect Coordinated by Kaolinite-Carboxymethyl Starch Hybrid Materials. *J. Mater. Chem.*, 12, 2869-2871.
- Wang, L-F., Pan, S-Y., Hu, H., Miao, W-H., Xu, X-Y., 2010. Synthesis and Properties of Carboxymethyl Kudzu Root Starch. *Carbohydrate Polymers*, 80, 174-179.
- Wang, S.J., Sharp, P., and Copeland, L., 2011. Structural and Functional Properties of Starches from Field Peas. *Food Chem.* 126, 1546-1552.
- Wang, Y.-J., Truong, V.-D., Wang, L., 2003. Structural and Rheological Properties of Corn Starch as Affected by Acid Hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 52, 327-333.
- Wenxia Gao, Xiaoqing Lin, Xiepeng Lin, Jinchang Ding, Xiaobo Huang, Huayue Wu., 2011. Preparation of Nano-Sized Flake Carboxymethyl Cassava Starch Under Ultrasonic Irradiation, *Carbohydrate Polymers*, 84(4) 1413-1418.

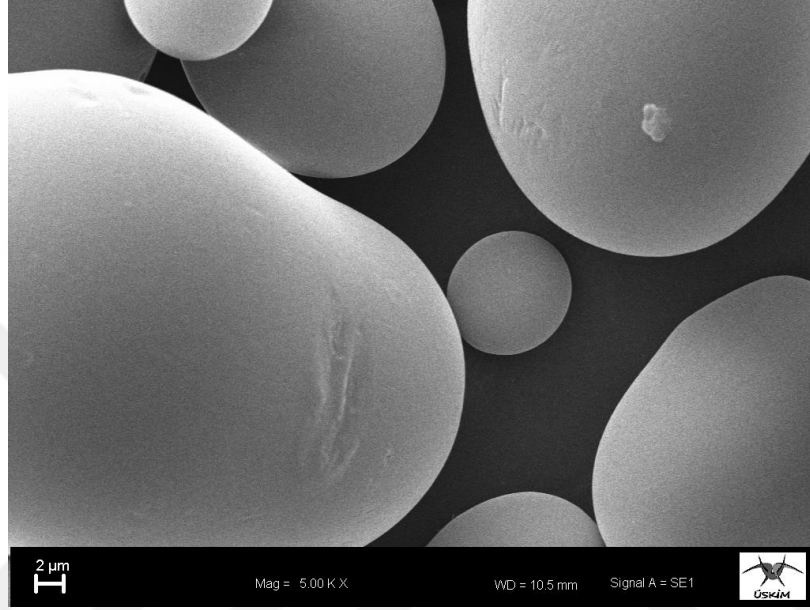
- Whistler, R.L., BeMiller, J.N., 1997. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists. St. Paul: Eagan Press, 117–151.
- White, P. J., Tziotis, A., 2007. In: Starch in Food: Structure, Function and Application; Eliasson, A. C., Ed.; CRC Press LLC: Cambridge and New York, Chapter 10, pp. 295-314.
- Wilpiszewska, K., Zdanowicz, M., Szychaj, T., 2013. Carboxymethyl Starch/Montmorillonite Aqueous Dispersions: The Effect of Components and Mixing Method on Rheoviscometric Characteristics. *Advances in Polymer Technology*, 32(3), 21353.
- Wu, Y., Seib, P. A., 1990. Acetylated and Hydroxypropylated Distarch Phosphates from Waxy Barley: Paste Properties and Freeze-Thaw Stability. *Cereal Chemistry*, 67, 202-208.
- Wurzburg, M.S., 1986. Modified Starches: Properties and Uses, Boca Raton, USA: CRC Press, 3–16.
- Yaacob, B., Amim, M. C. I. M., Hashim, K., Bakar, B. A., 2011. Optimization of Reaction Conditions for Carboxymethylated Sago Starch. *Iran. Polym. J.*, 20, 195–204.
- Yağcı, S., Altan, A., Göğüş, F., Maskan, M., 2006. Gıda Atıklarının Alternatif Kullanım Alanları, Türkiye 9. Gıda Kongresi, Bolu.
- Yanli, W., Wenyan, G., Xia, L., 2009. Carboxymethyl Chinese Yam Starch: Synthesis, Characterization, and Influence of Reaction Parameters. *Carbohydrate Research*, 344, 1764–1769.
- Yoshii, F., Kume, T., 2003. Process for Producing Crosslinked Starch Derivatives and Crosslinked Starch Derivatives Produced by the Same. US patent 6,617,448.
- Zhang, B., Gong, H., Lü, S., Ni, B., Liu, M., Gao, C., Huang, Y., Han, F., 2012. Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Potato Starch and its Application in Reactive Dye Printing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51, 668– 674.
- Zhang, D. F., Ju, B. Z., Zhang, S. F., Yang, J. Z., 2003. Progress in the Synthesis and Application of Green Chemicals, Carboxymethyl Starch Sodium. Proc. 3rd Int. Conf. Funct. Mol., Dalian, China, 25–30.
- Zhang, D-F., Ju, B-Z., Zhang, S-F., Yang, J-Z., 2007. Dispersing Mechanism of Carboxymethyl Starch as Water-Reducing Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 486–491.
- Zhang, H., Wang, J-K., Liu, W-J., Li, F-Y., 2015. Microwave-assisted Synthesis, Characterization, and Textile Sizing Property of Carboxymethyl Corn Starch. *Fibers and Polymers*, Vol.16, No.11, 2308-2317.
- Zhang, J., Wu, D., 1992. Characteristics of the Aqueous Solution of Carboxymethyl Starch Ether. *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 369-374.

- Zhang, L.-M., Yang, C., Yan, L., 2005. Perspectives on: Strategies to Fabricate Starch-based Hydrogels with Potential Biomedical Applications. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 20, 297-314.
- Zhao, X., Wang, B., Li, J., 2008. Synthesis and Electrorheological Activity of a Modified Kaolinite/Carboxymethyl Starch Hybrid Nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 2833–2839.
- Zhou, X., Yang, J., Qian, F., Qu, G., 2010. Synthesis and Application of Modified Starch as a Shell–Core Main Adhesive in a Foundry. *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 2893–2900.
- Zhou, X., Yang, J., Qu, G., 2007. Study on Synthesis and Properties of Modified Starch Binder for Foundry. *J. Mater. Process. Technol.*, 183, 407–411.
- Zobel, H.F., 1988. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch-Starke*, 40, 44-50.

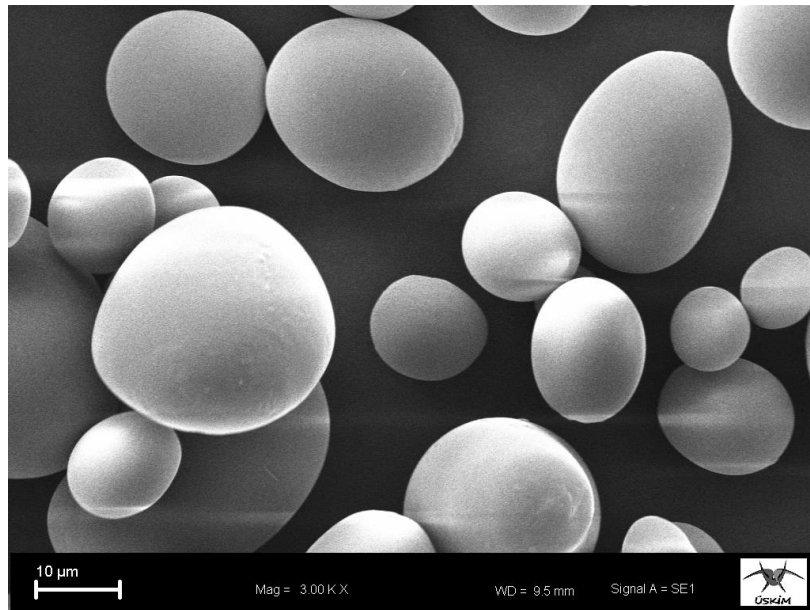
EKLER

EK-A

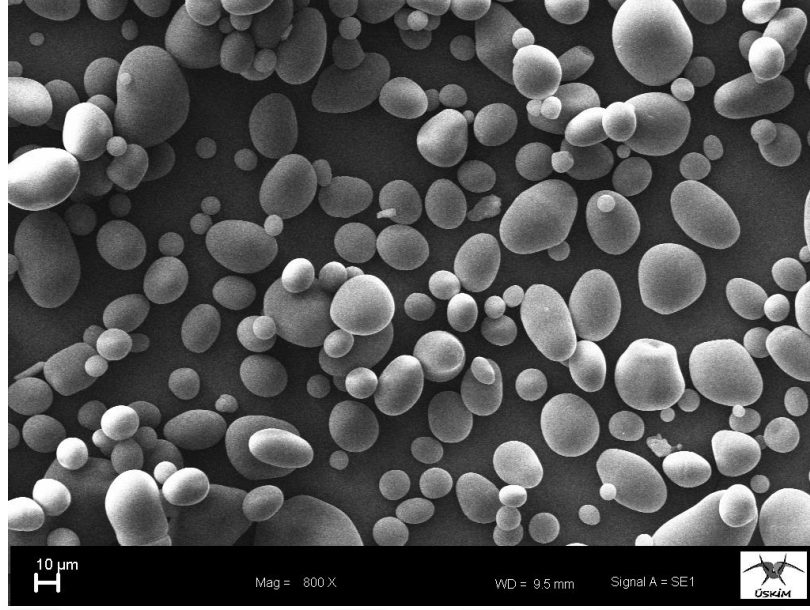
Doğal patates nişastası ve karboksimetil patates nişastasına (CMPS) ait SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



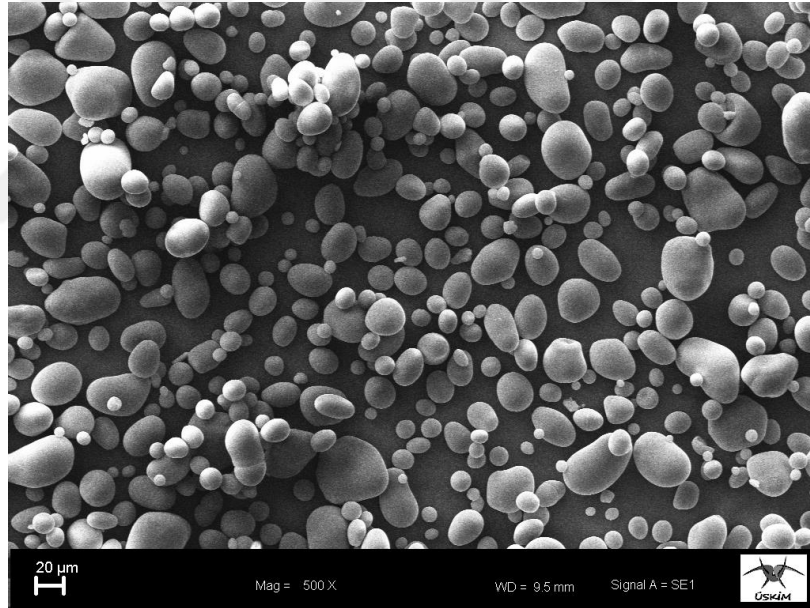
Şekil A.1. Doğal patates nişastasının SEM görüntüsü (5,00KX)



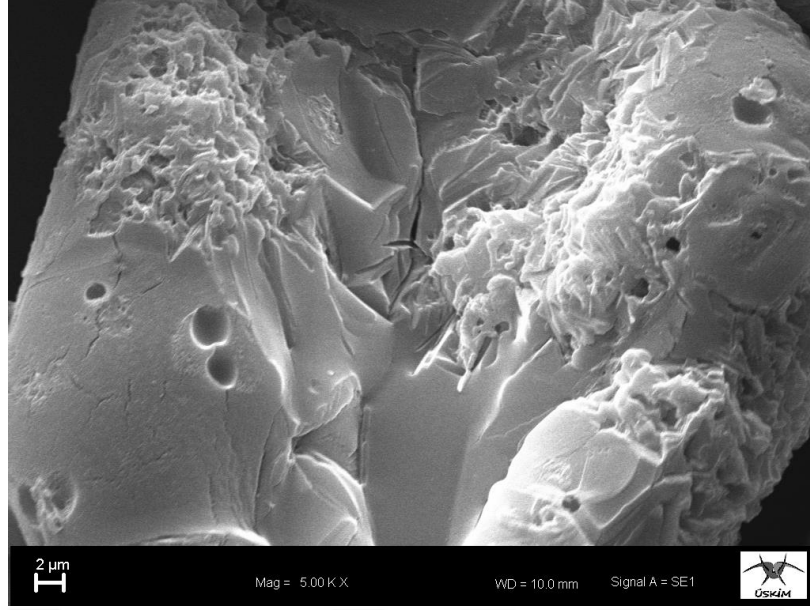
Şekil A.2. Nişastanın SEM görüntüsü (3,00KX)



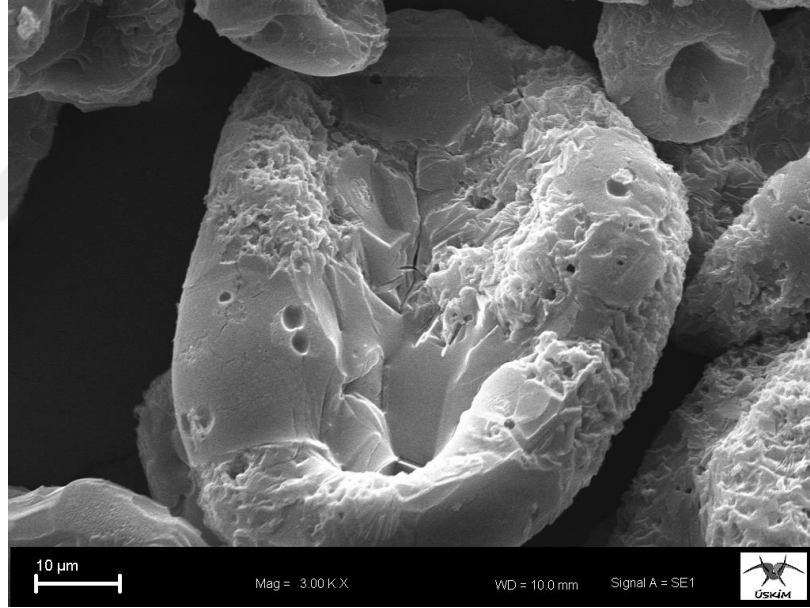
Şekil. A.3. Nişastanın SEM görüntüsü (800X)



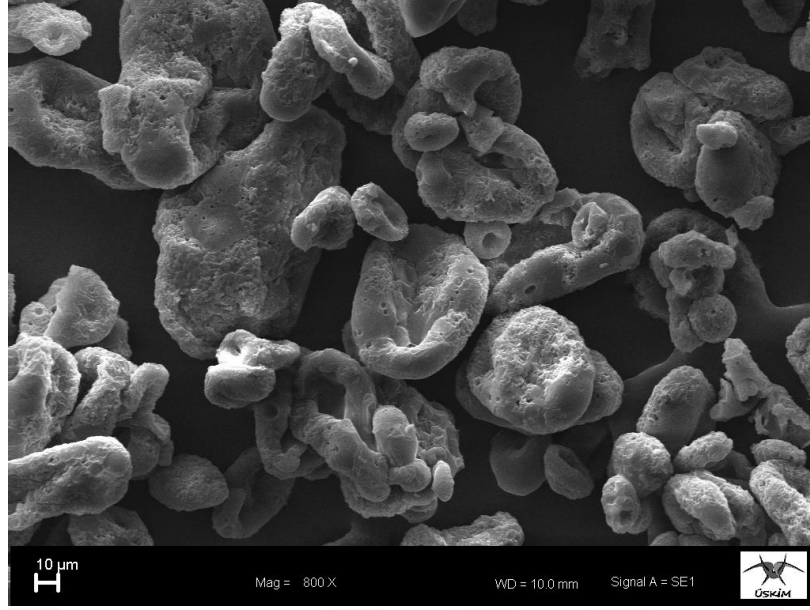
Şekil. A.4. Nişastanın SEM görüntüsü (500X)



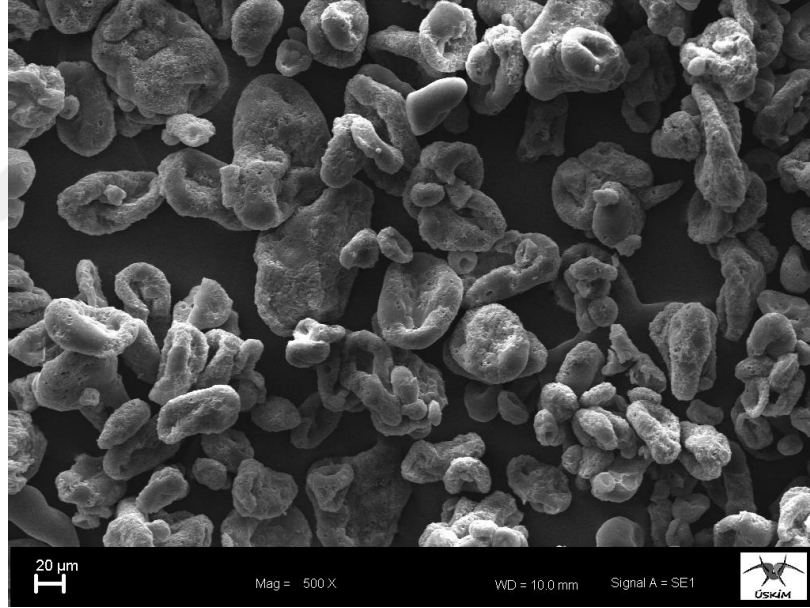
Şekil. A.5. CMPS-2'nin SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=1,24$)



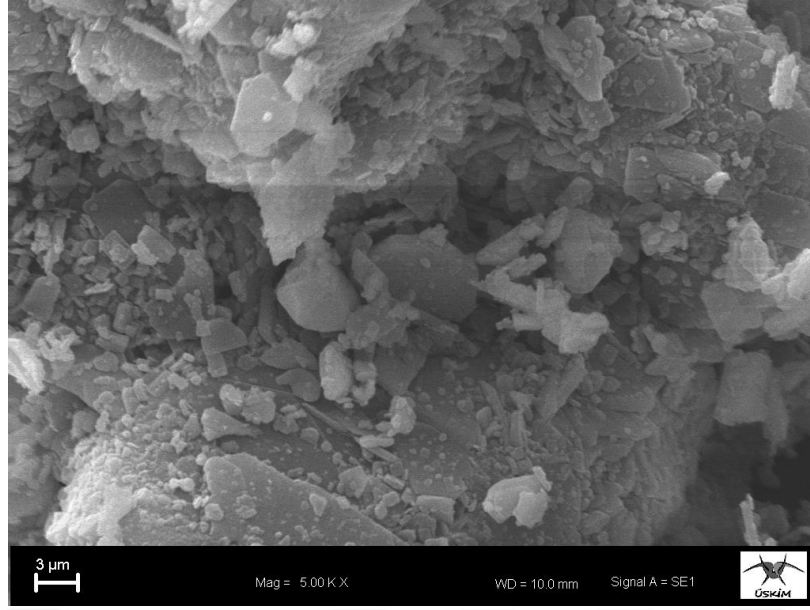
Şekil. A.6. CMPS-2'nin SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=1,24$)



Şekil. A.7. CMPS-2'nin SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=1,24$)



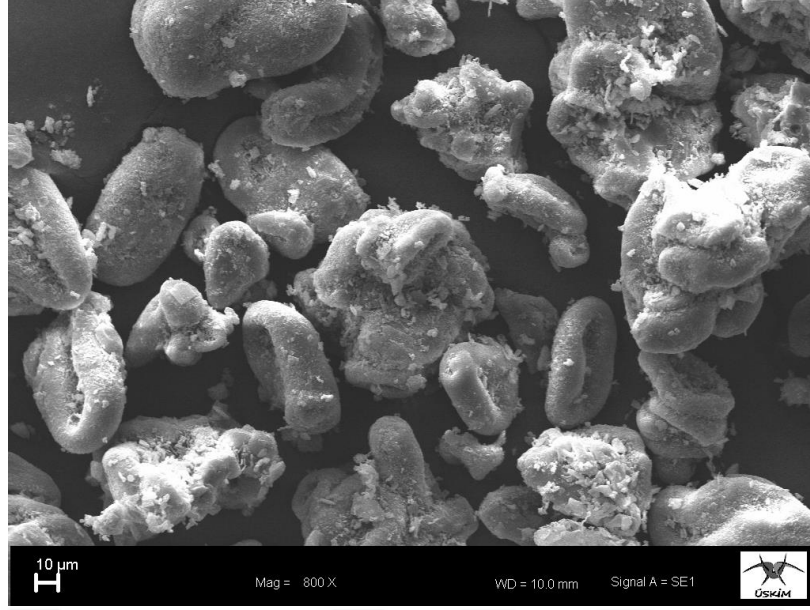
Şekil. A.8. CMPS-2'nin SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=1,24$)



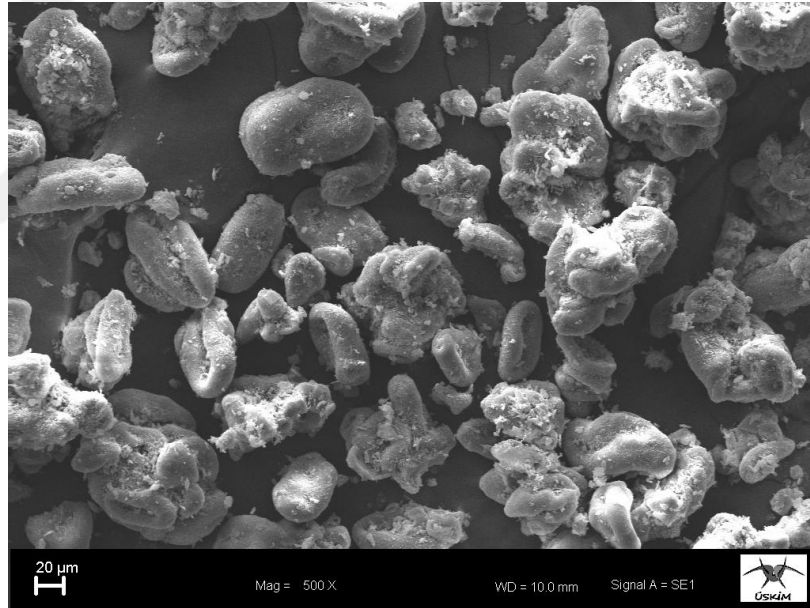
Şekil. A.9. CMPS-6'nın SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=1,06$)



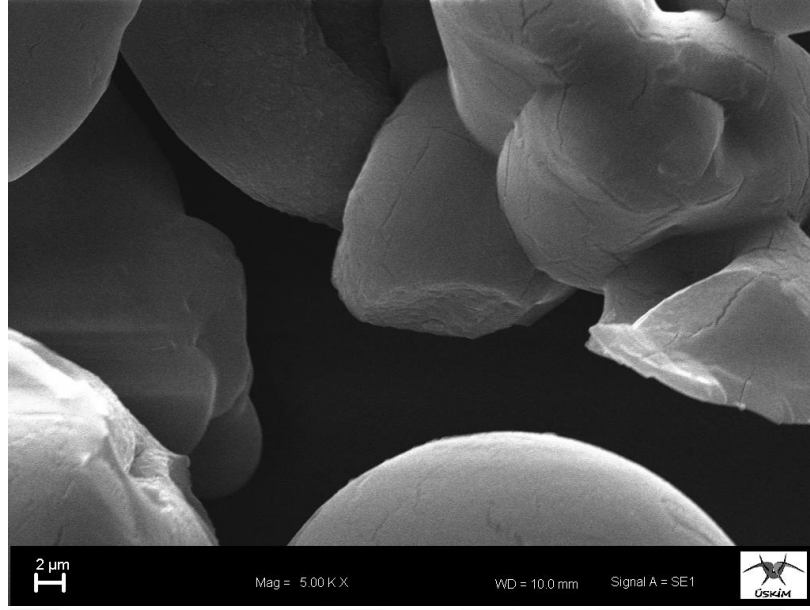
Şekil. A.10. CMPS-6'nın SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=1,06$)



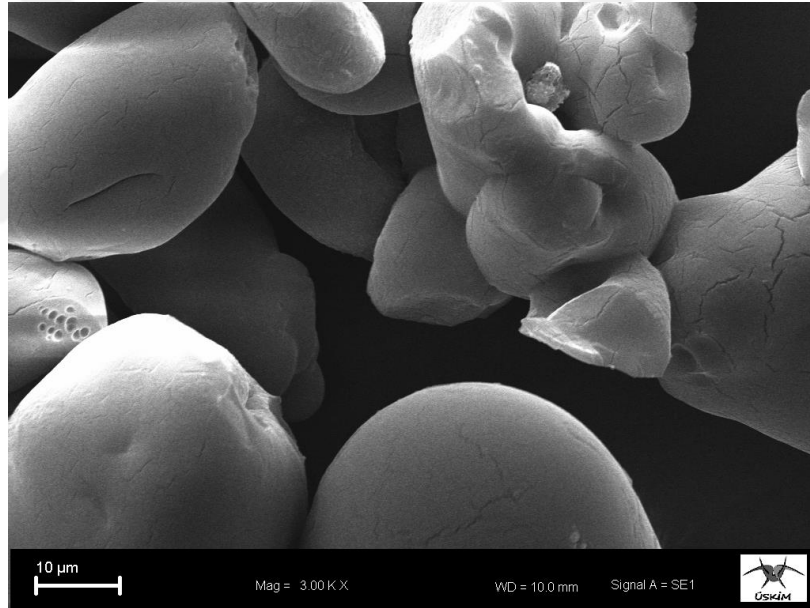
Şekil. A.11. CMPS-6'nın SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=1,06$)



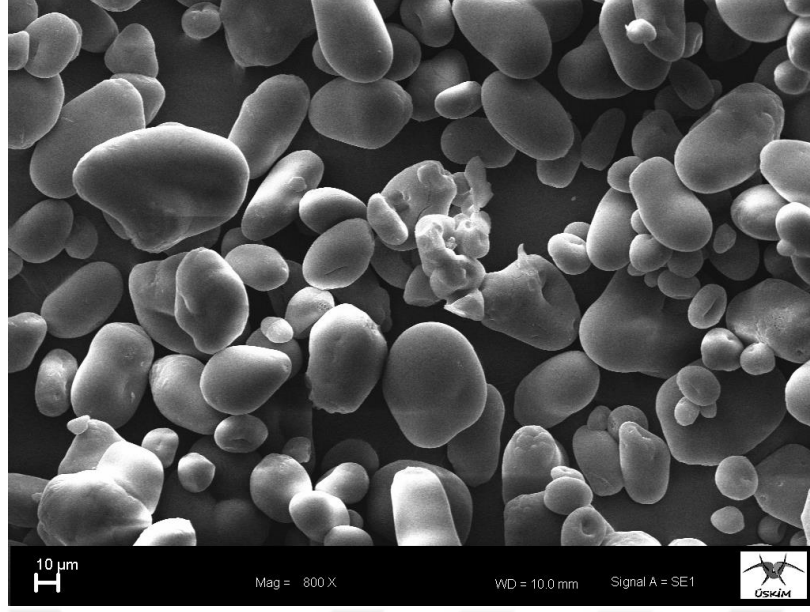
Şekil. A.12. CMPS-6'nın SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=1,06$)



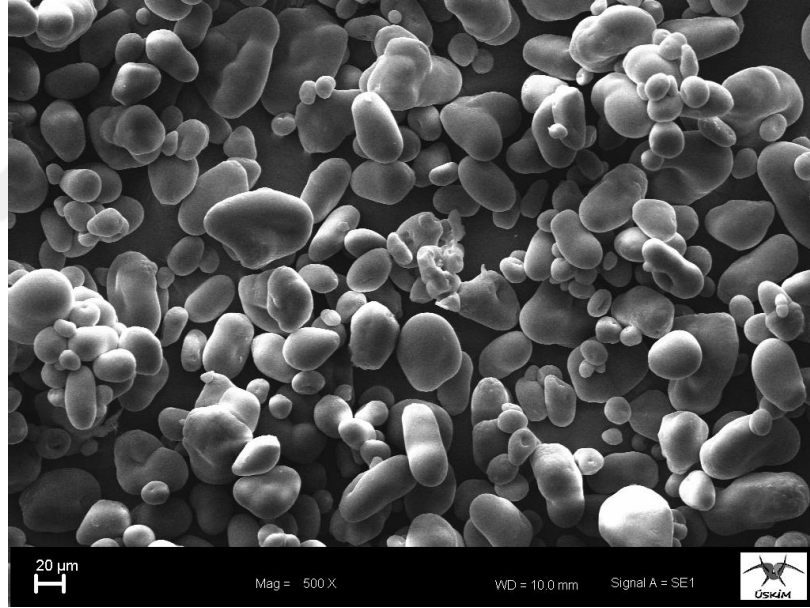
Şekil. A.13. CMPS-10'un SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=1,04$)



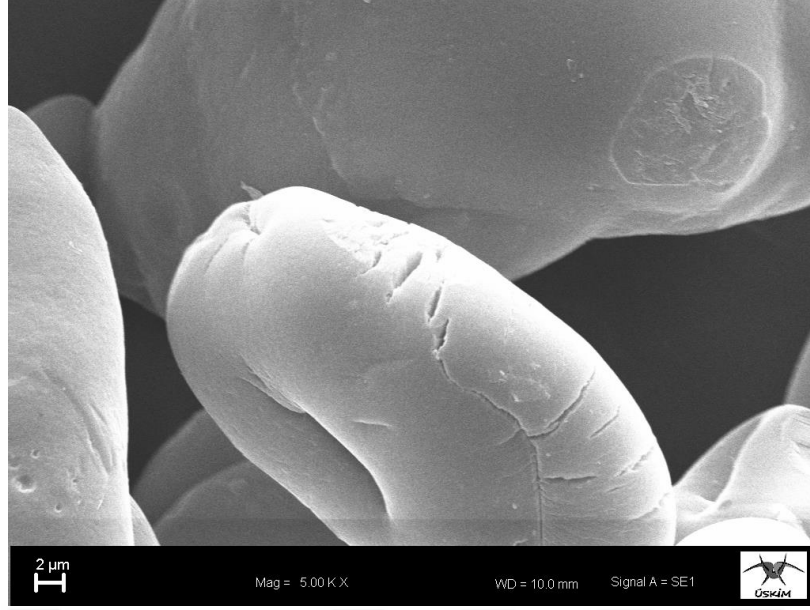
Şekil. A.14. CMPS-10'un SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=1,04$)



Şekil. A.15. CMPS-10'un SEM görüntüsü (800KX) ($DS_{CMPS}=1,04$)



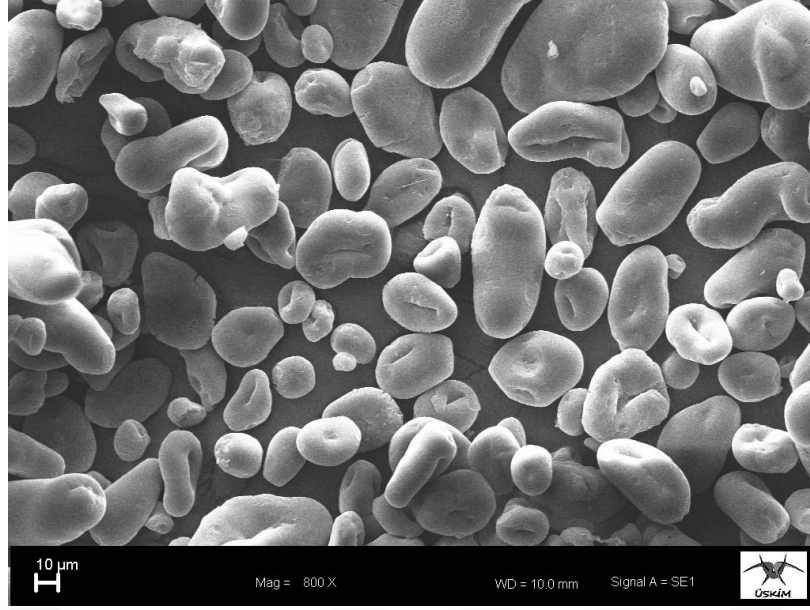
Şekil. A.16. CMPS-10'un SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=1,04$)



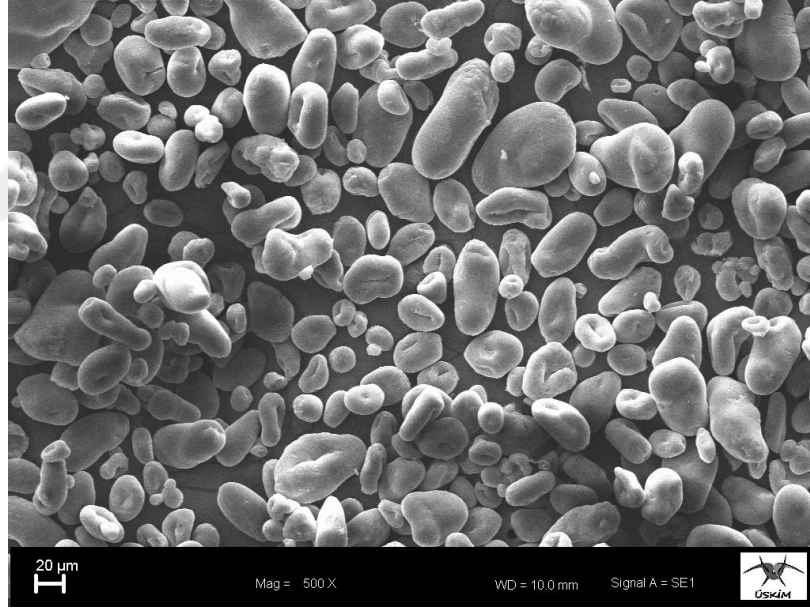
Şekil. A.17. CMPS-14'ün SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,88$)



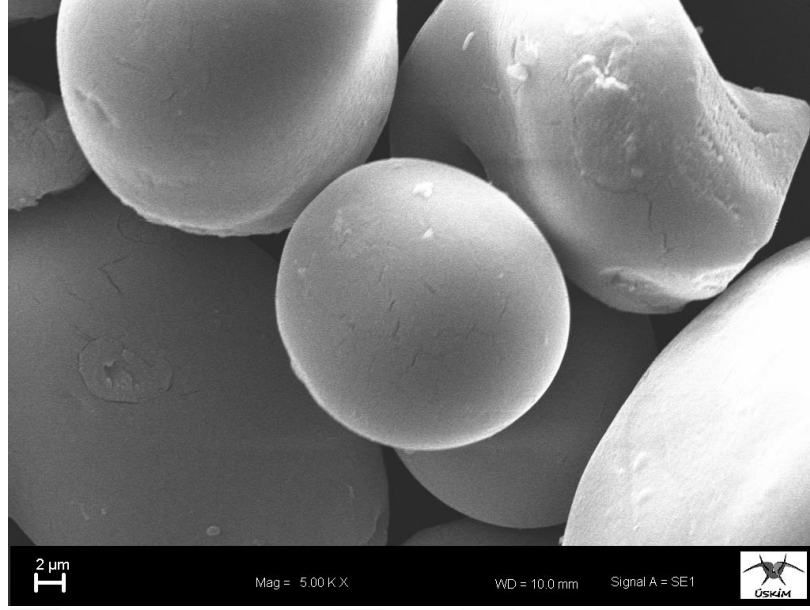
Şekil. A.18. CMPS-14'ün SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,88$)



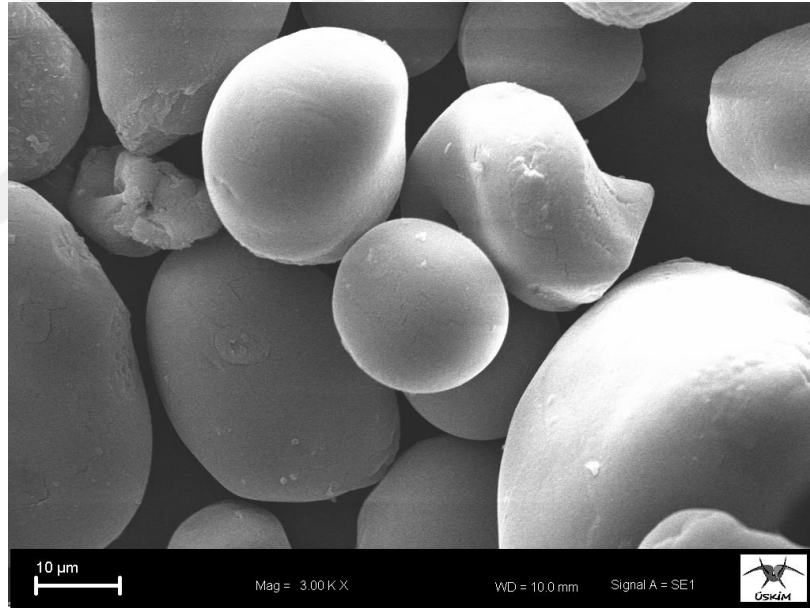
Şekil. A.19. CMPS-14'ün SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=0,88$)



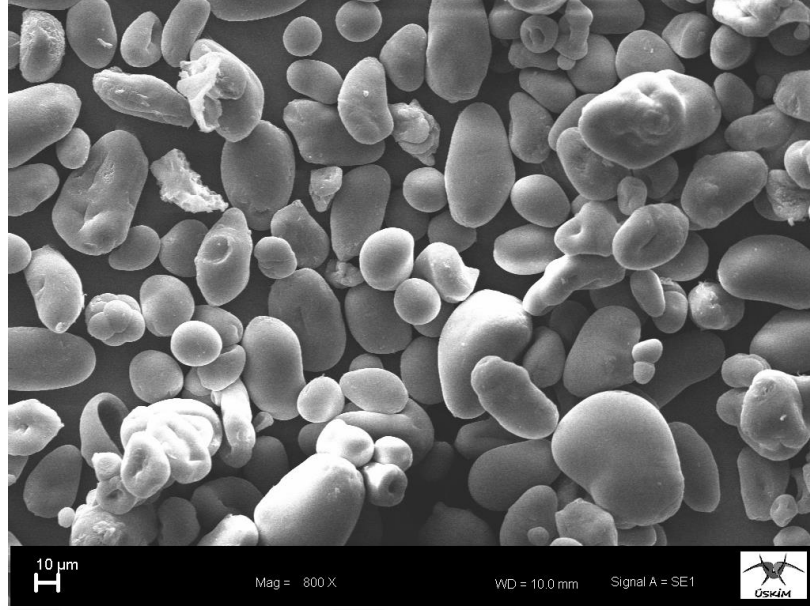
Şekil. A.20. CMPS-14'ün SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=0,88$)



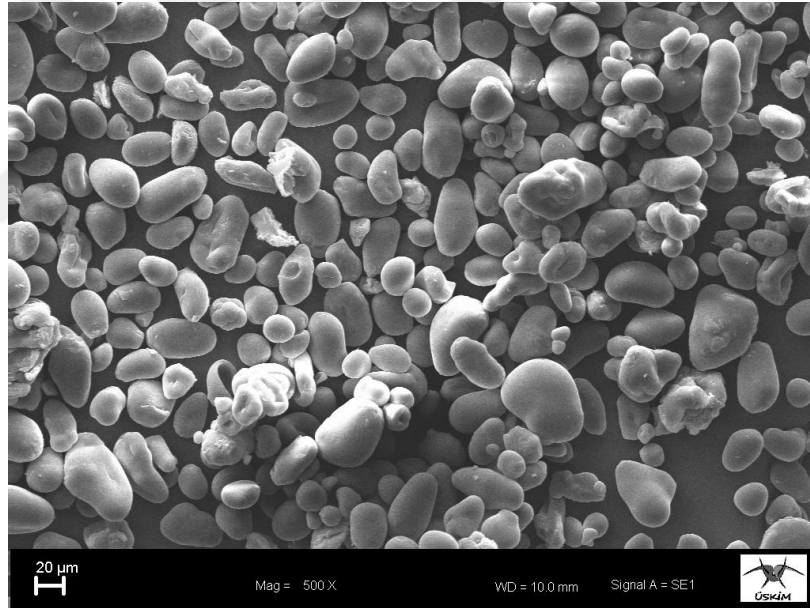
Şekil. A.21. CMPS-18'in SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,72$)



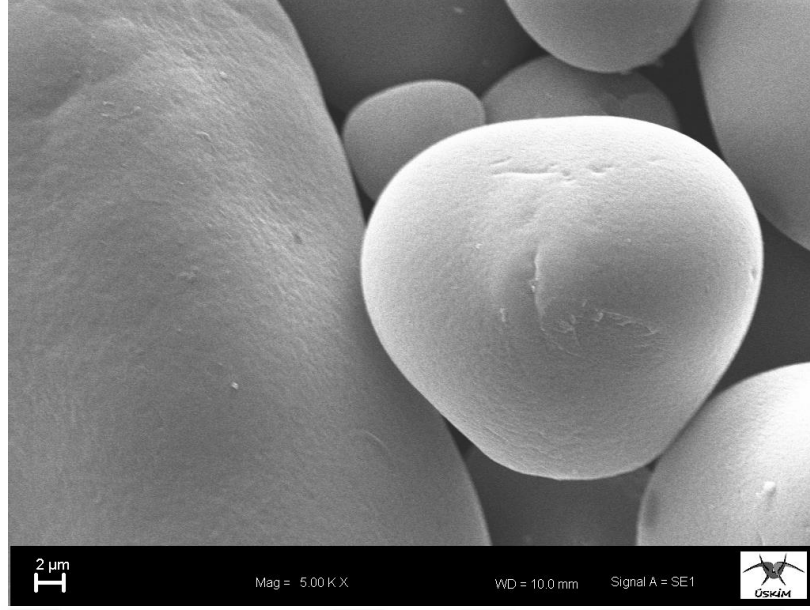
Şekil. A.22. CMPS-18'in SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,72$)



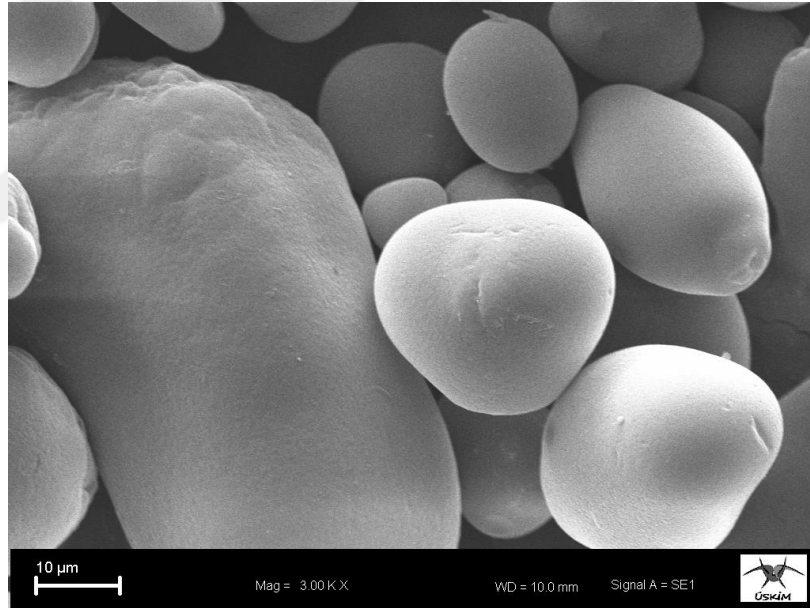
Şekil. A.23. CMPS-18'in SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=0,72$)



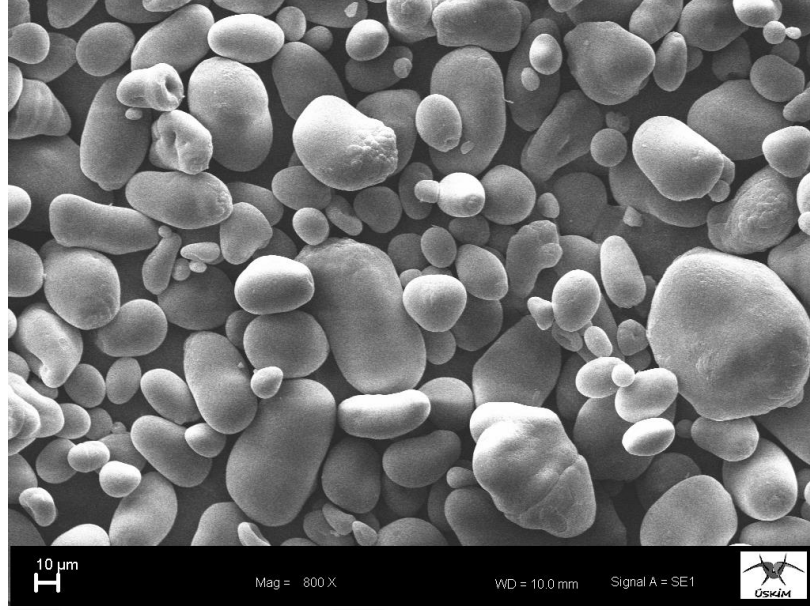
Şekil. A.24. CMPS-18'in SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=0,72$)



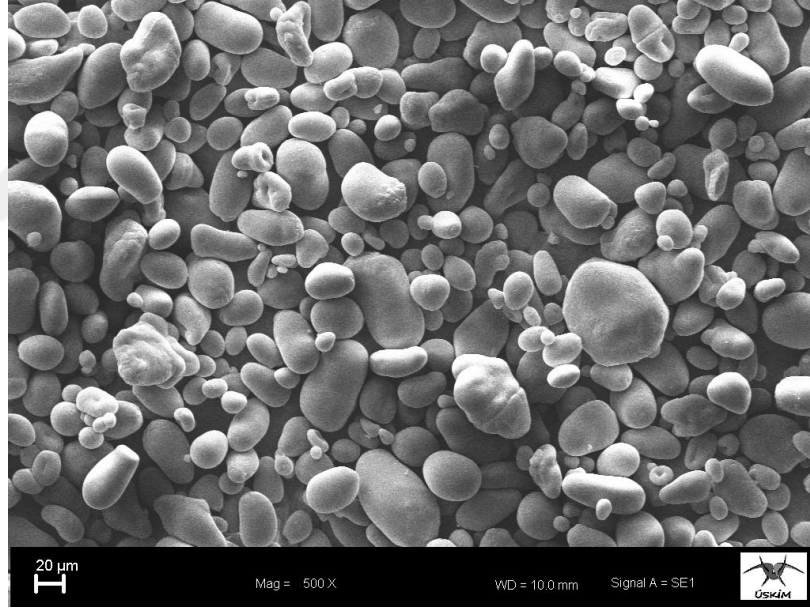
Şekil. A.25. CMPS-21'in SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,69$)



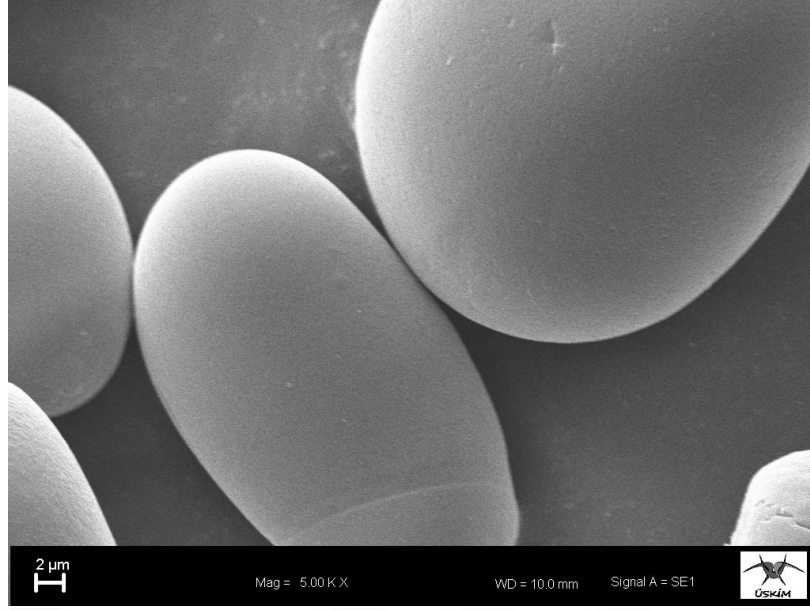
Şekil. A.26. CMPS-21'in SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,69$)



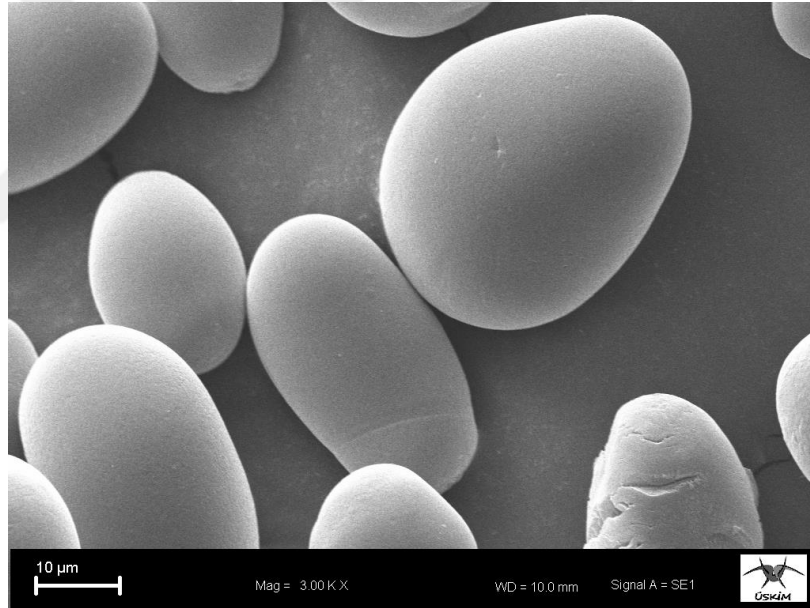
Şekil. A.27. CMPS-21'in SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=0,69$)



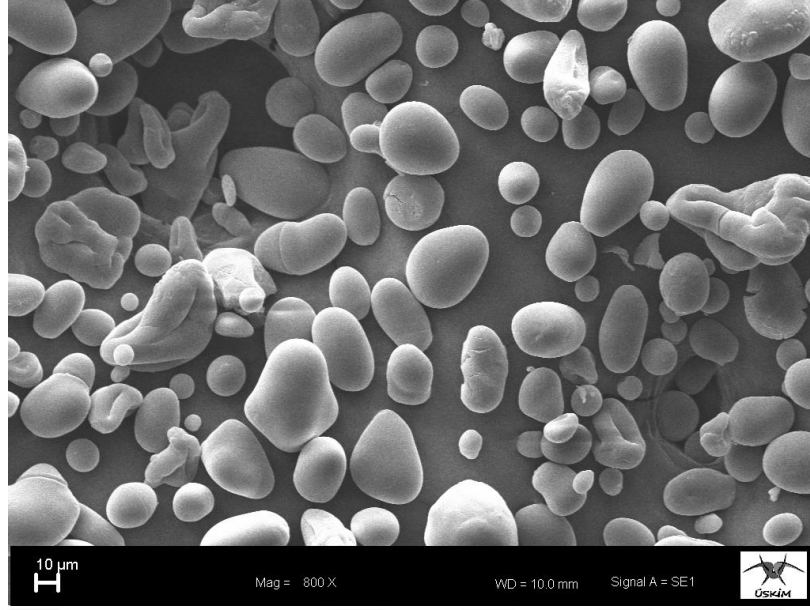
Şekil. A.28. CMPS-21'in SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=0,69$)



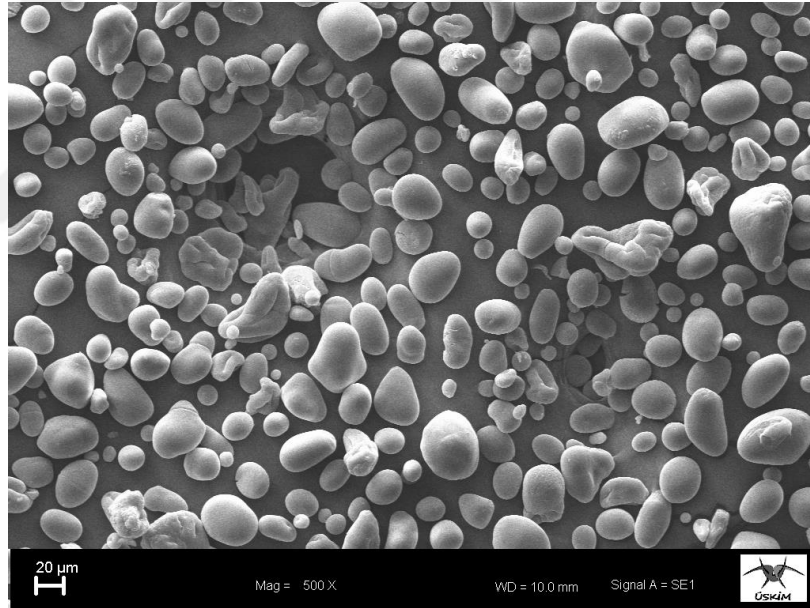
Şekil. A.29. CMPS-22'nin SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,65$)



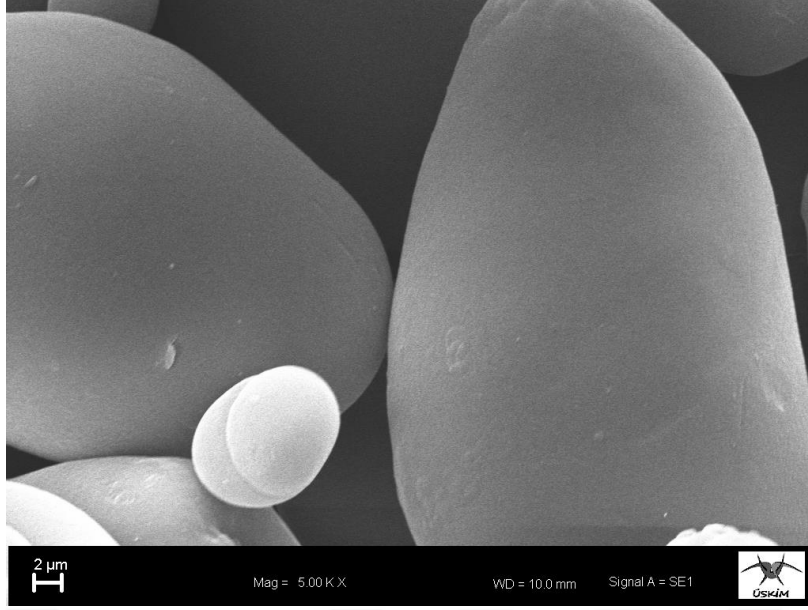
Şekil. A.30. CMPS-22'nin SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,65$)



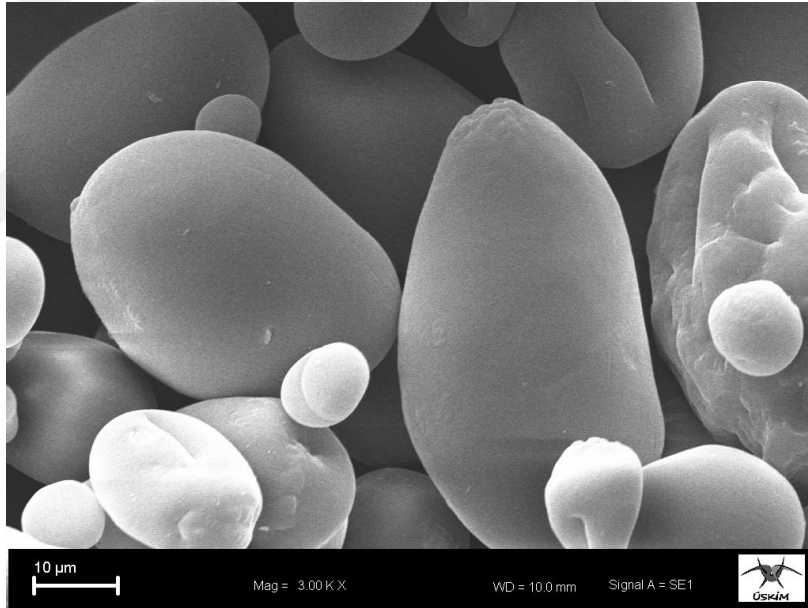
Şekil. A.31. CMPS-22'nin SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=0,65$)



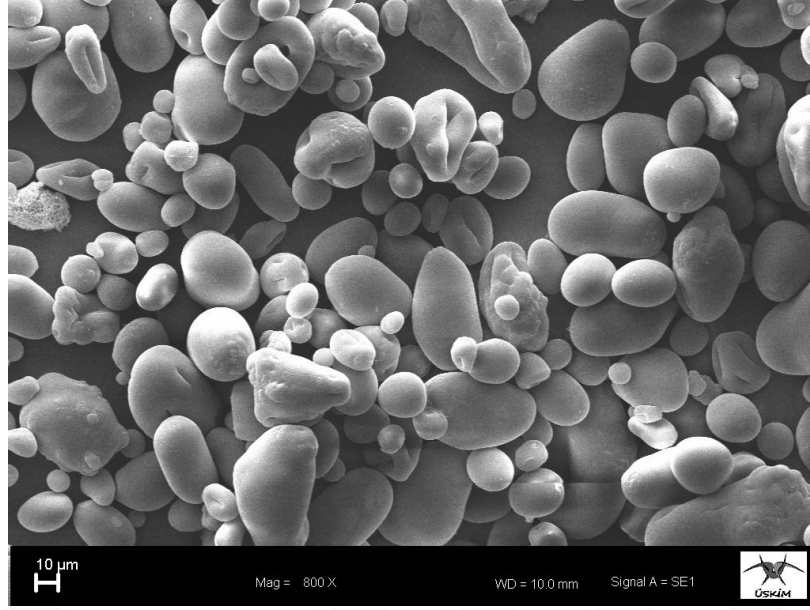
Şekil. A.32. CMPS-22'nin SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=0,65$)



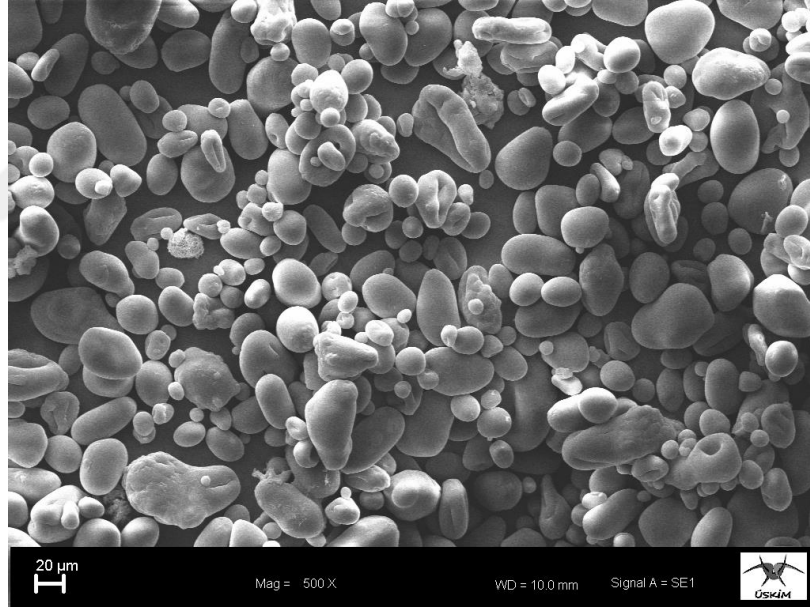
Şekil. A.33. CMPS-23'ün SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,57$)



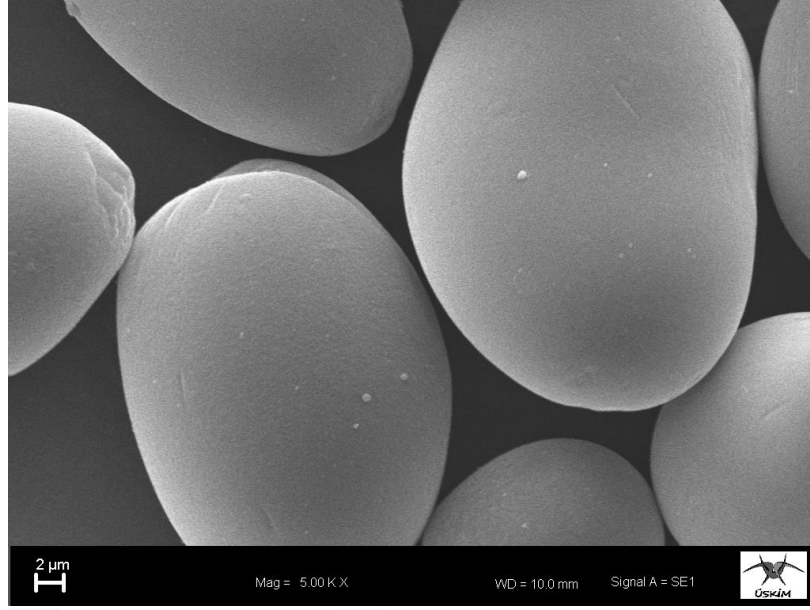
Şekil. A.34. CMPS-23'ün SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,57$)



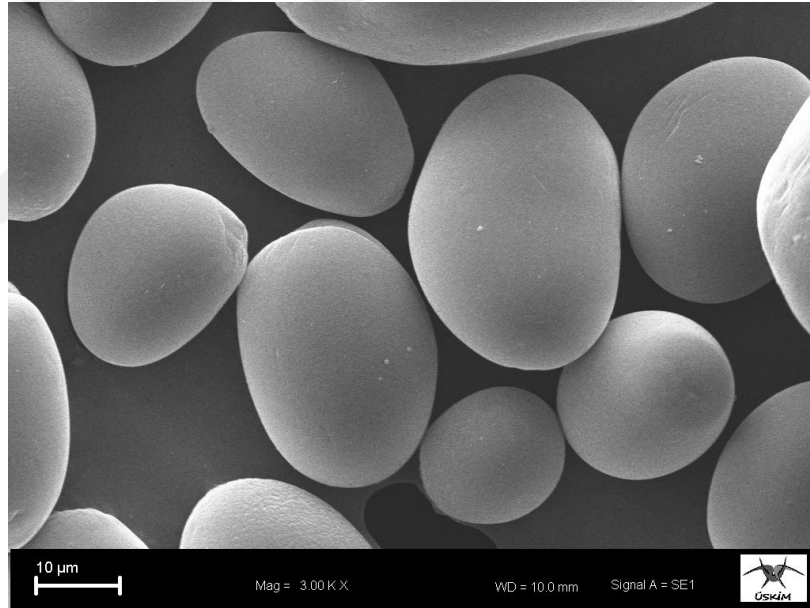
Şekil. A.35. CMPS-23'ün SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=0,57$)



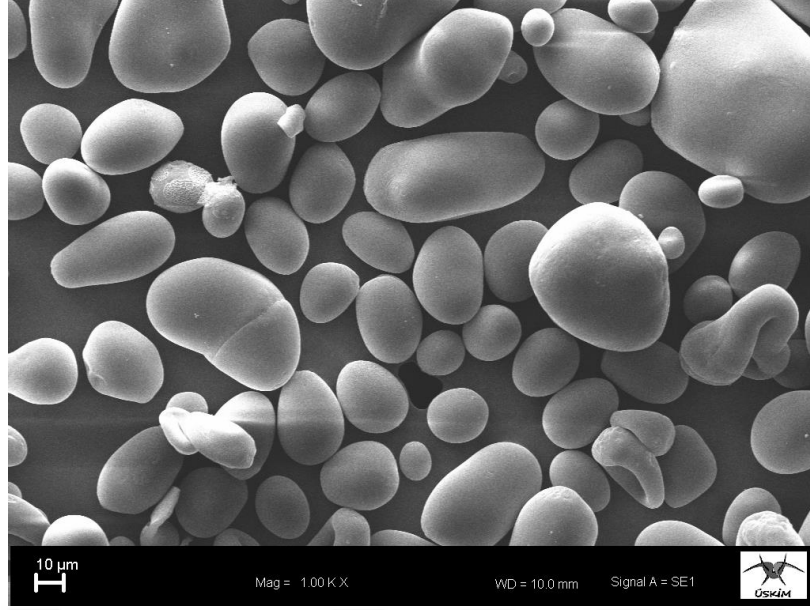
Şekil. A.36. CMPS-23'ün SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=0,57$)



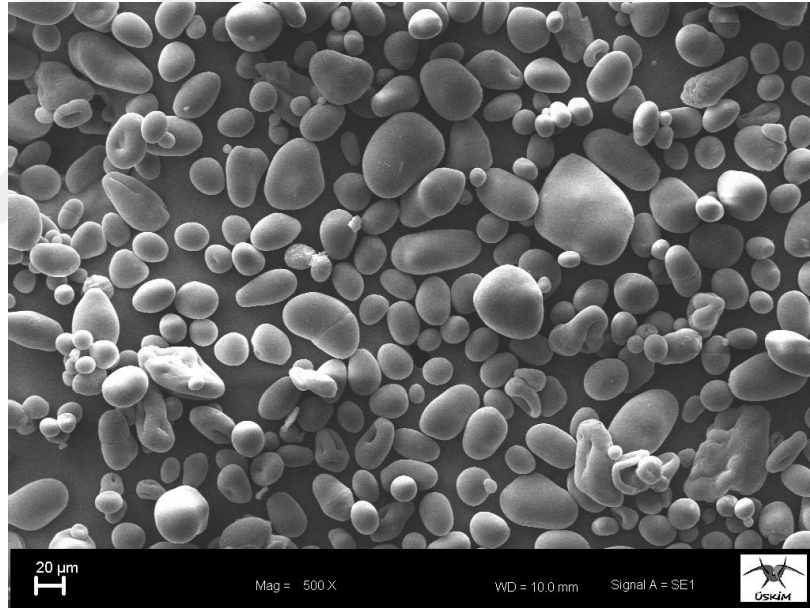
Şekil. A.37. CMPS-24'ün SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,49$)



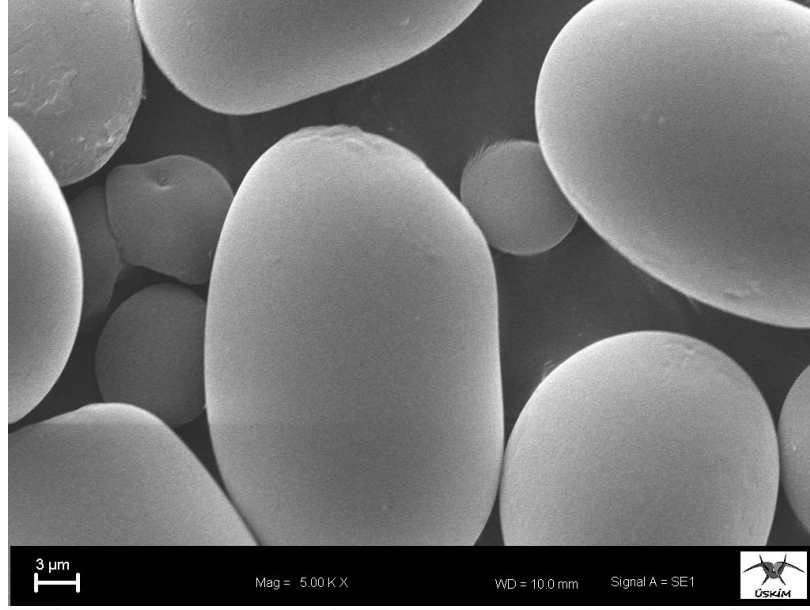
Şekil. A.38. CMPS-24'ün SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,49$)



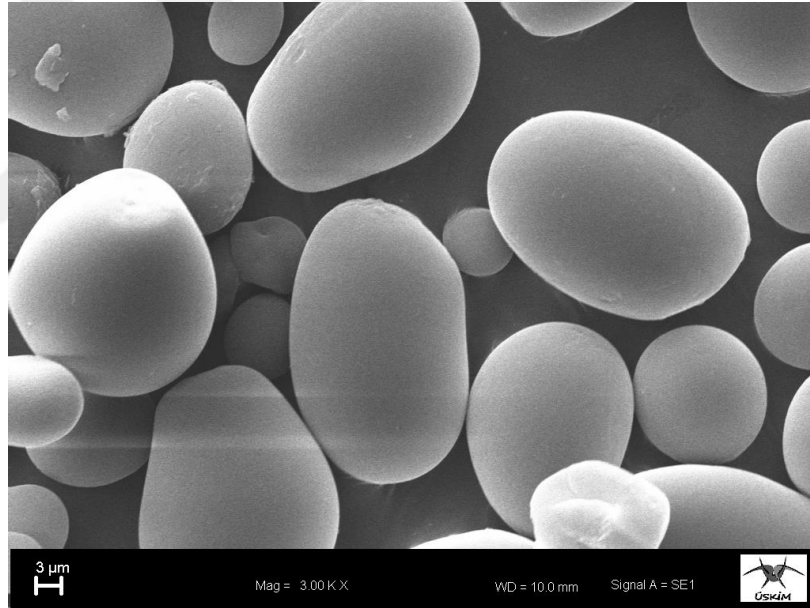
Şekil. A.39. CMPS-24'ün SEM görüntüsü (1,00KX) ($DS_{CMPS}=0,49$)



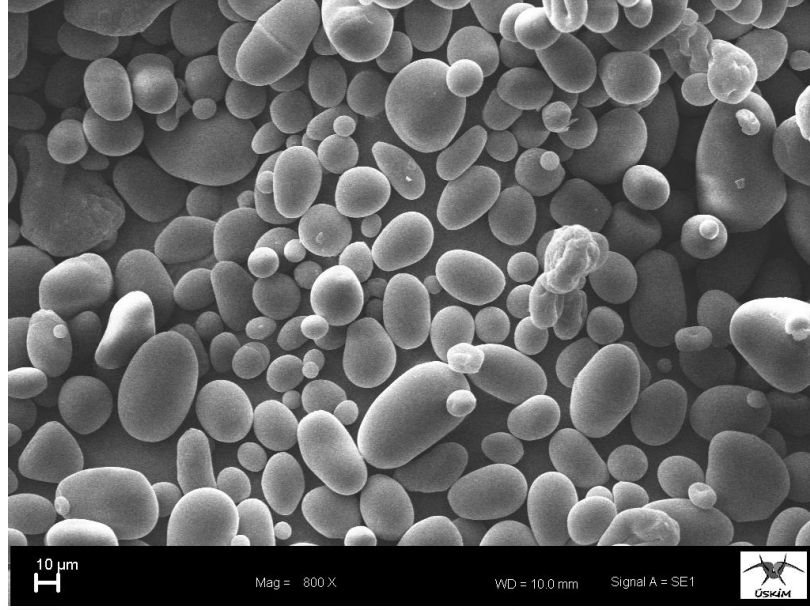
Şekil. A.40. CMPS-24'ün SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=0,49$)



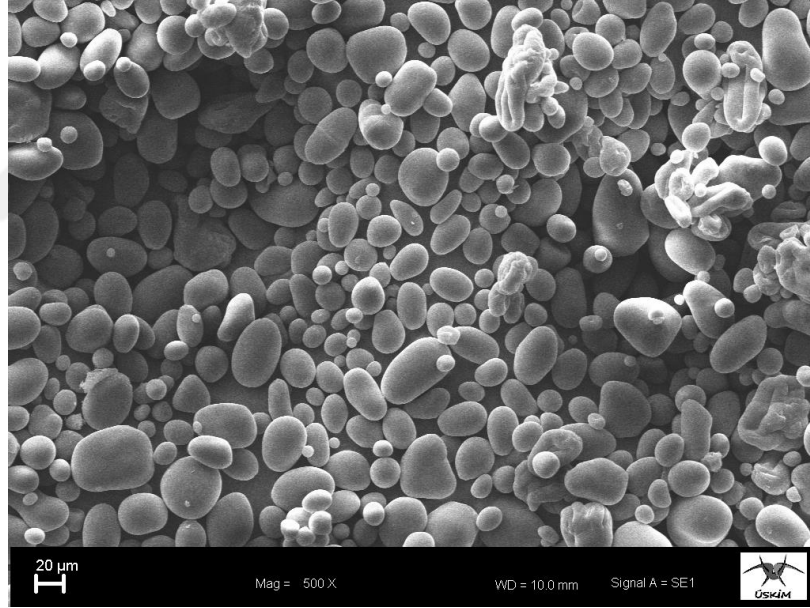
Şekil. A.41. CMPS-25'in SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,39$)



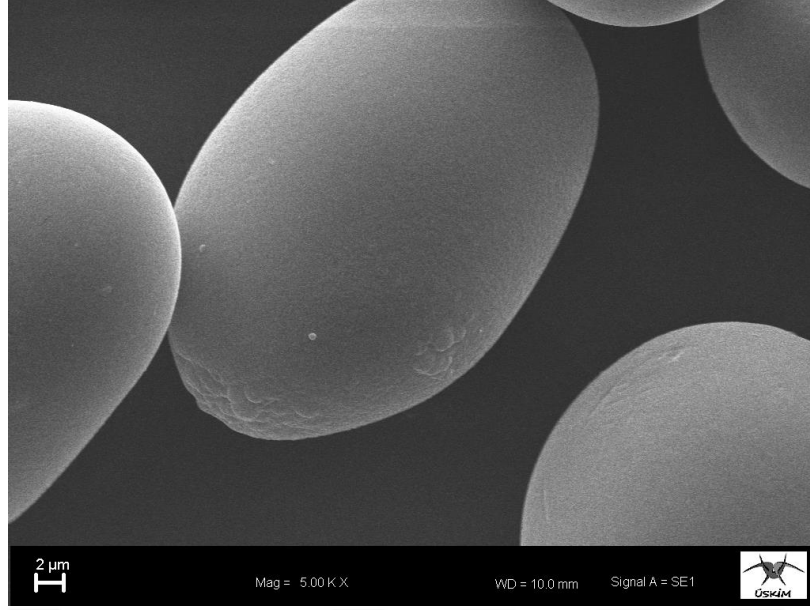
Şekil. A.42. CMPS-25'in SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,39$)



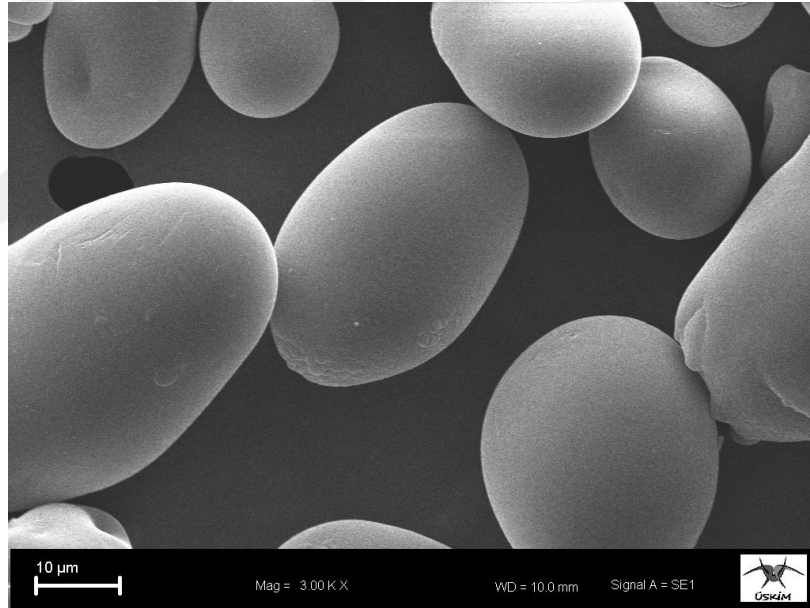
Şekil. A.43. CMPS-25'in SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=0,39$)



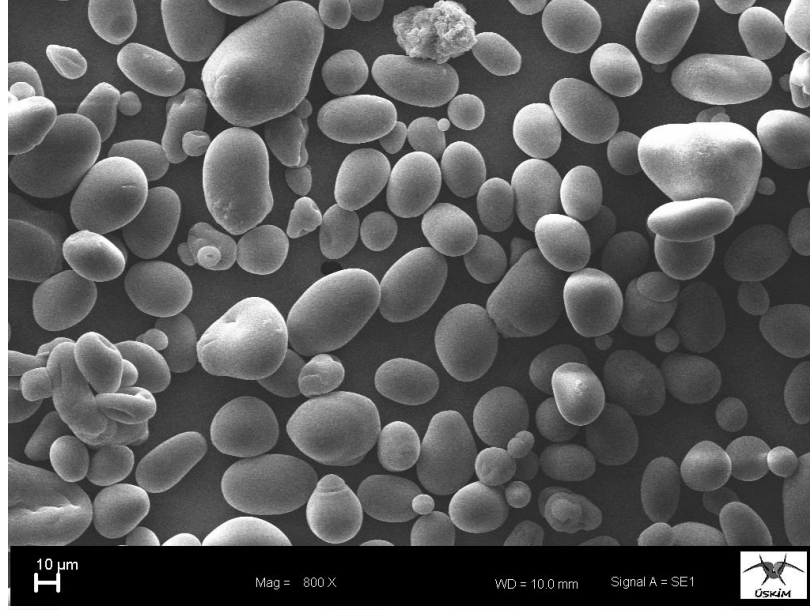
Şekil. A.44. CMPS-25'in SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=0,39$)



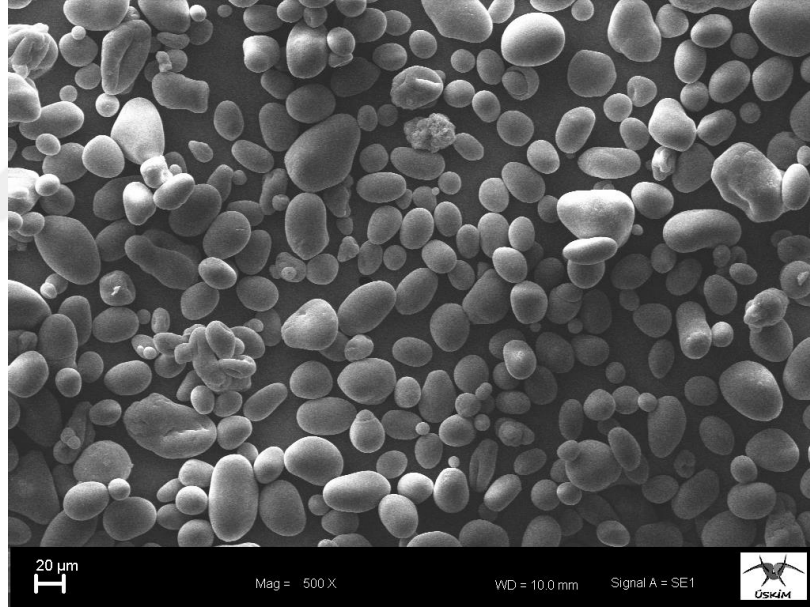
Şekil. A.45. CMPS-26'in SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,25$)



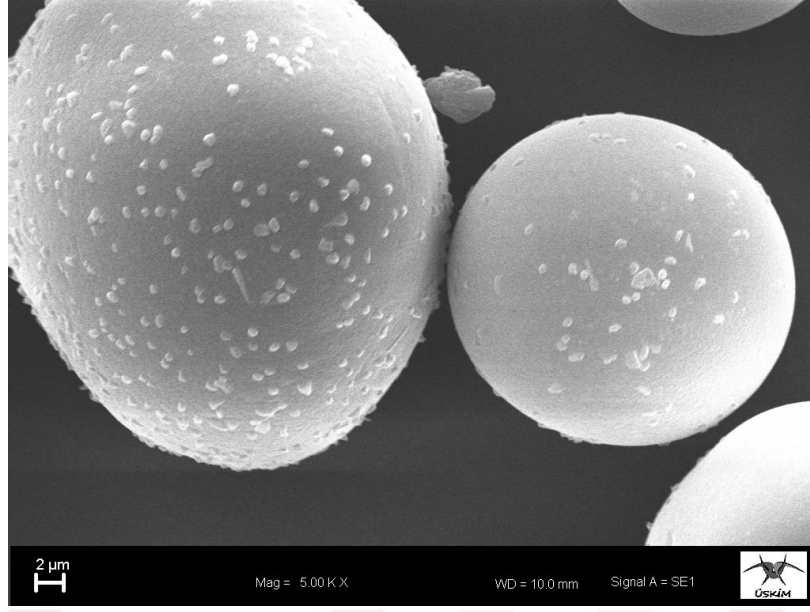
Şekil. A.46. CMPS-26'in SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,25$)



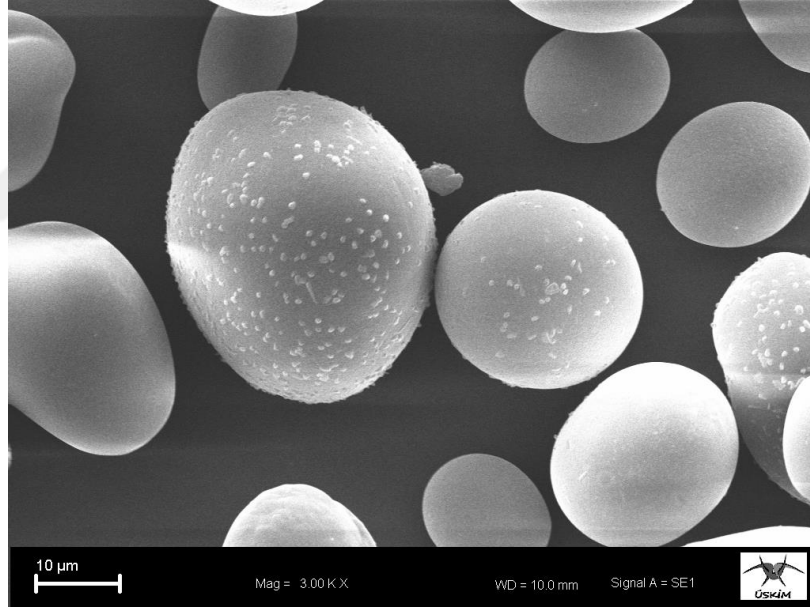
Şekil. A.47. CMPS-26'in SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=0,25$)



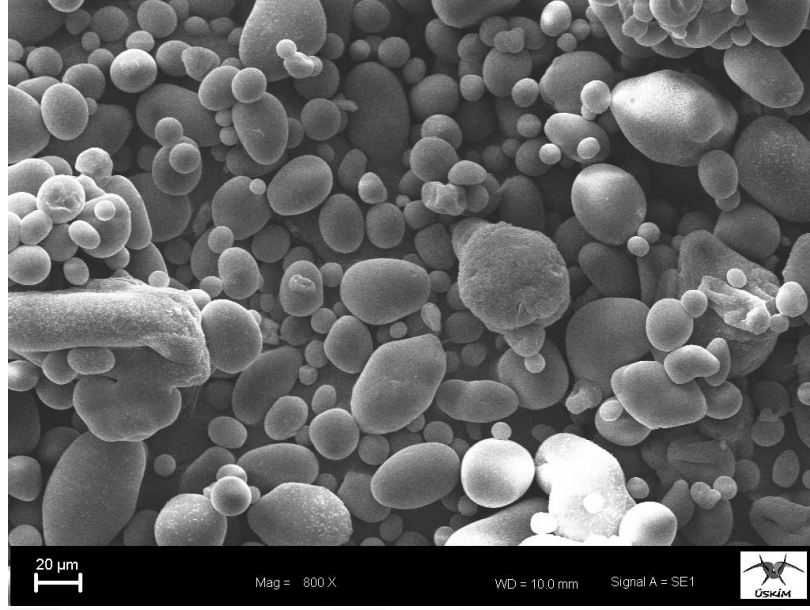
Şekil. A.48. CMPS-26'in SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=0,25$)



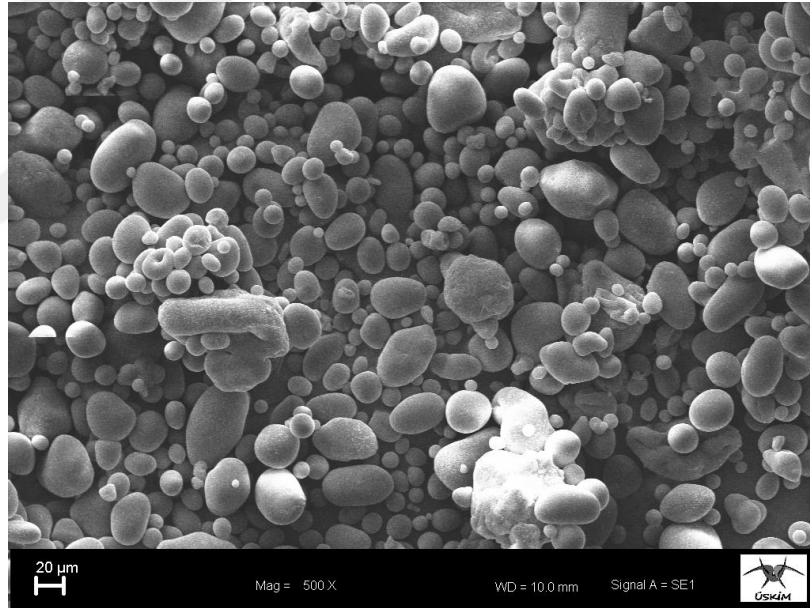
Şekil. A.49. CMPS-27'nin SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,14$)



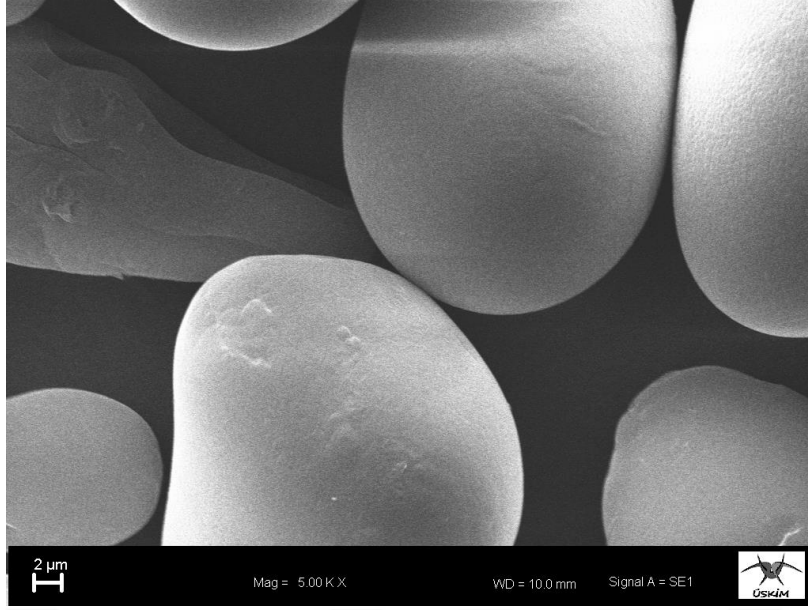
Şekil. A.50. CMPS-27'nin SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,14$)



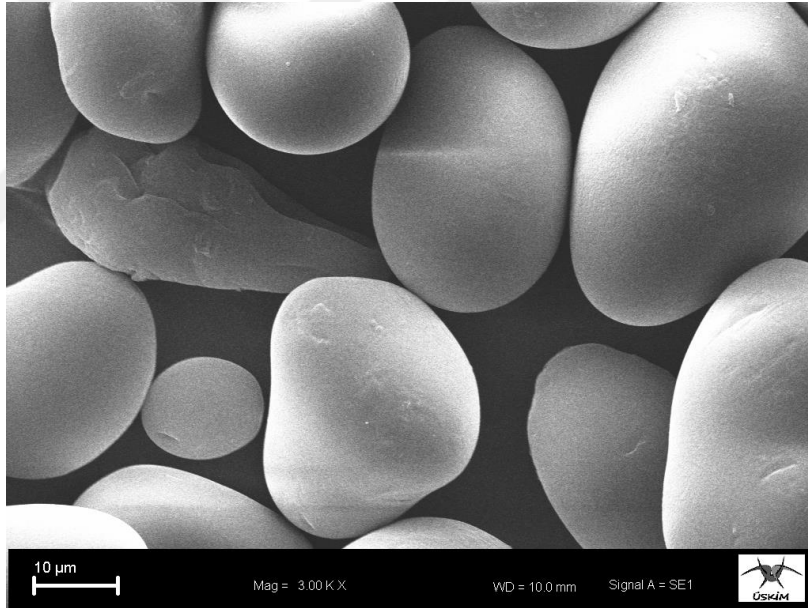
Şekil. A.51. CMPS-27'nin SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=0,14$)



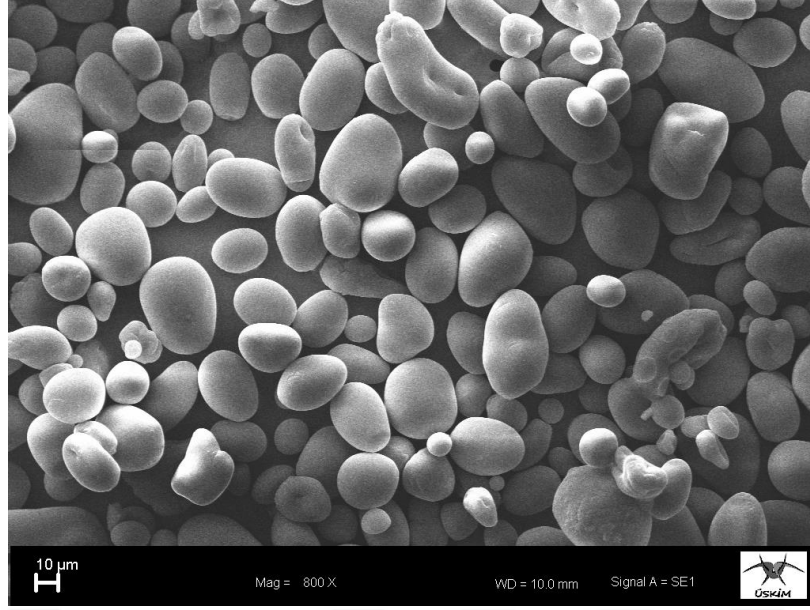
Şekil. A.52. CMPS-27'nin SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=0,14$)



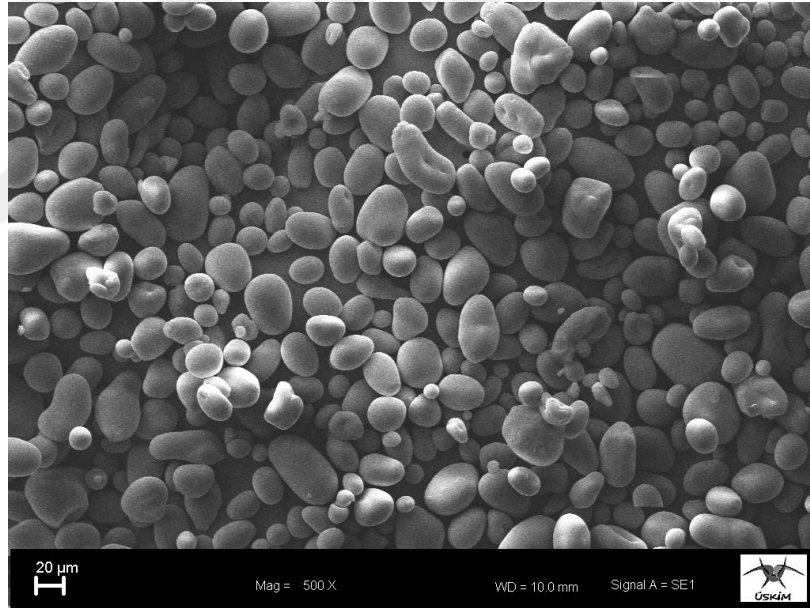
Şekil. A.53. CMPS-28'in SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,11$)



Şekil. A.54. CMPS-28'in SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,11$)



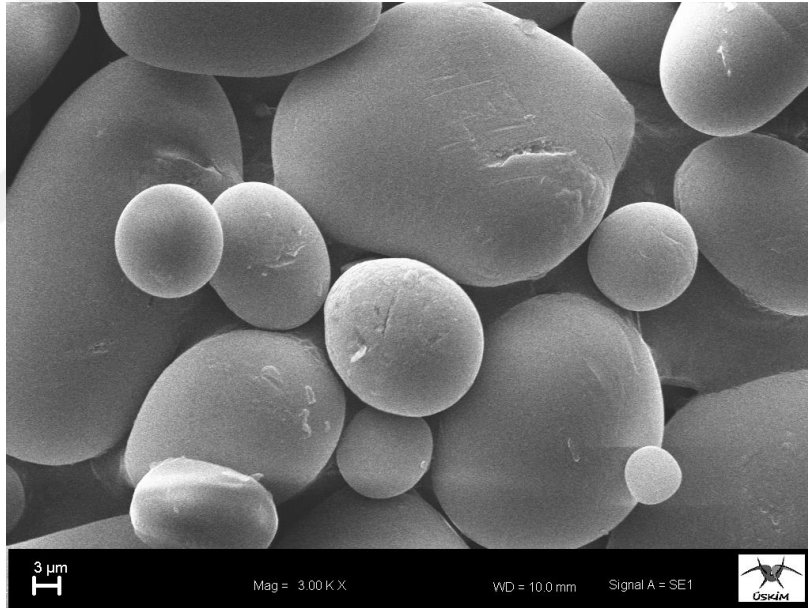
Şekil. A.55. CMPS-28'in SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=0,11$)



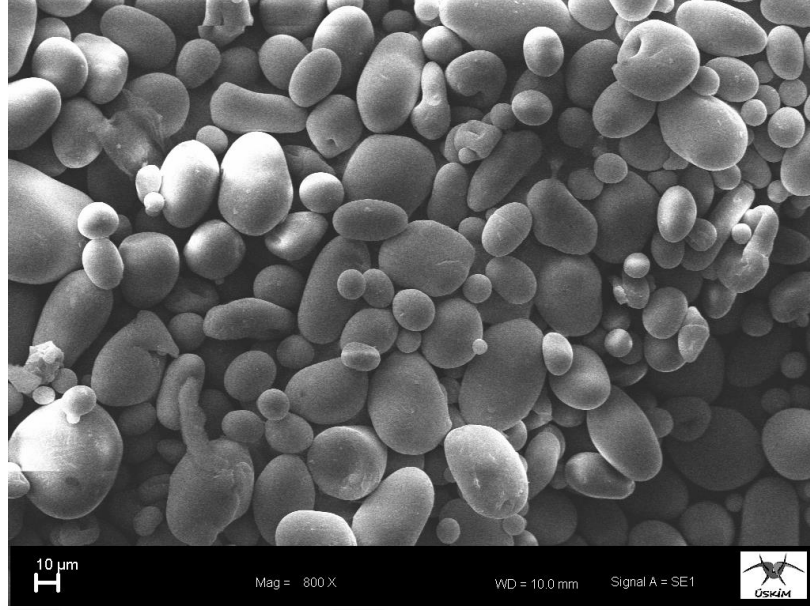
Şekil. A.56. CMPS-28'in SEM görüntüsü (500KX) ($DS_{CMPS}=0,11$)



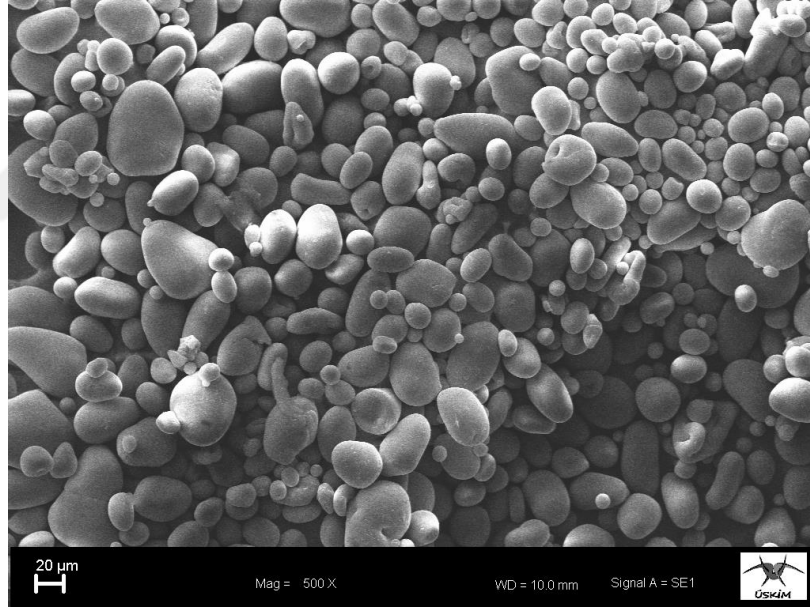
Şekil. A.57. CMPS-29'un SEM görüntüsü (5,00KX) ($DS_{CMPS}=0,04$)



Şekil. A.58. CMPS-29'un SEM görüntüsü (3,00KX) ($DS_{CMPS}=0,04$)



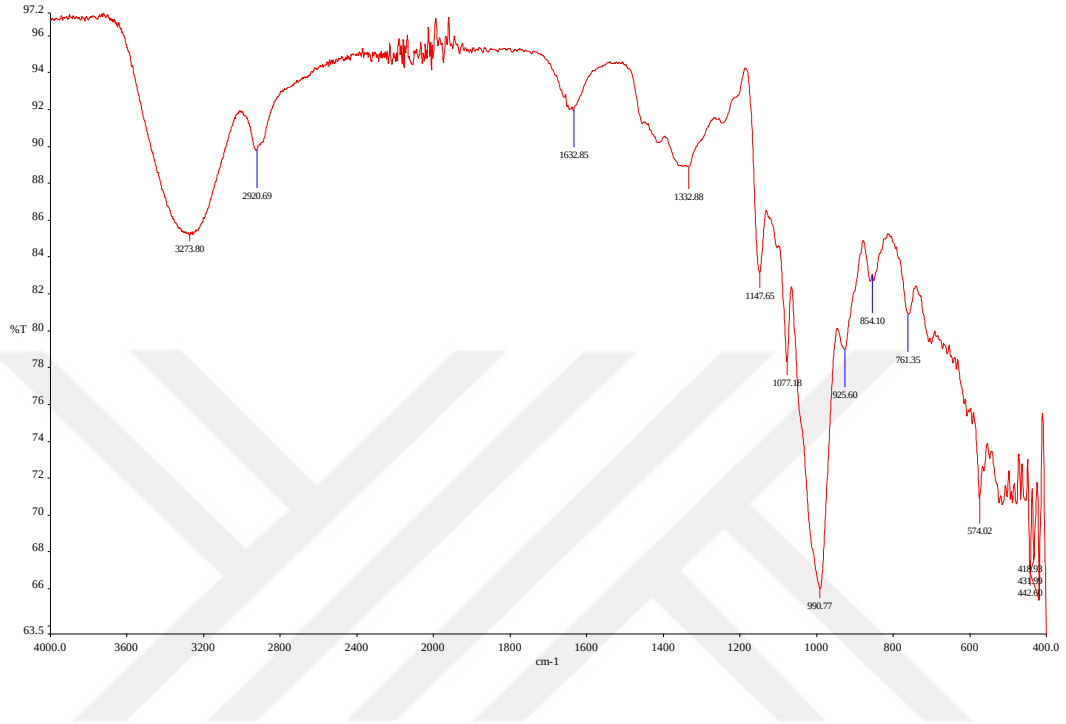
Şekil. A.59. CMPS-29'un SEM görüntüsü (800X) ($DS_{CMPS}=0,04$)



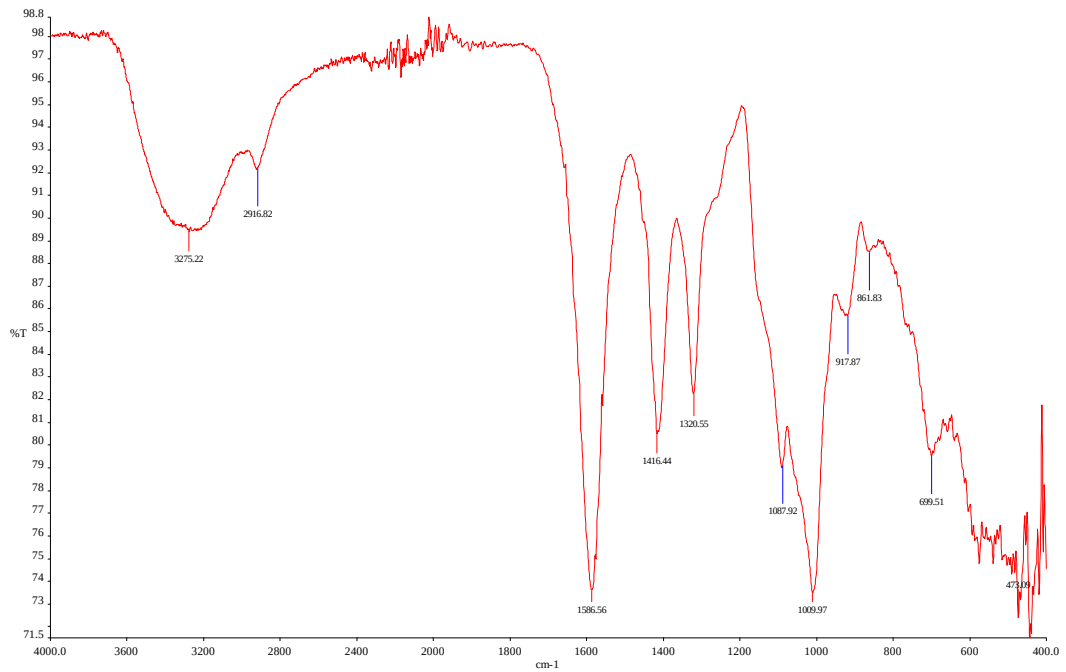
Şekil. A.60. CMPS-29'un SEM görüntüsü (500X) ($DS_{CMPS}=0,04$)

EK-B

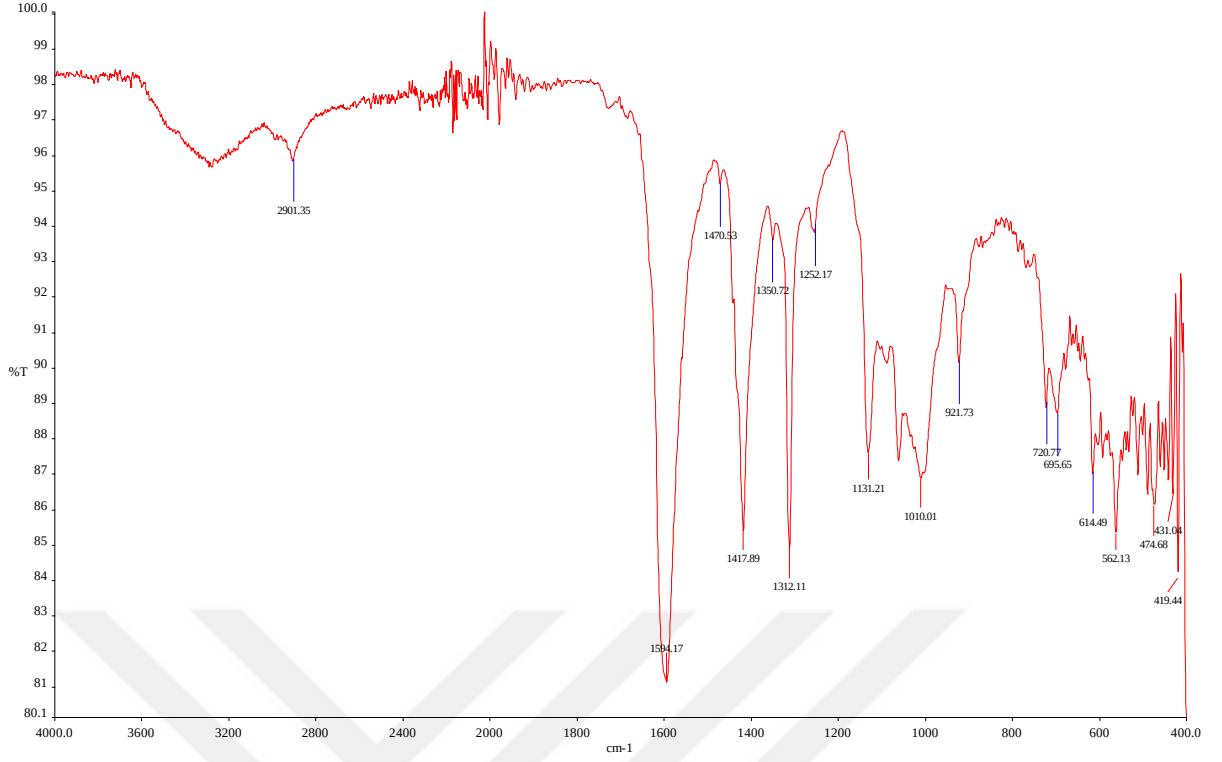
Doğal patates nişastası ve karboksimetil patates nişastasına (CMPS) ait FT-IR spektrumları aşağıda verilmiştir.



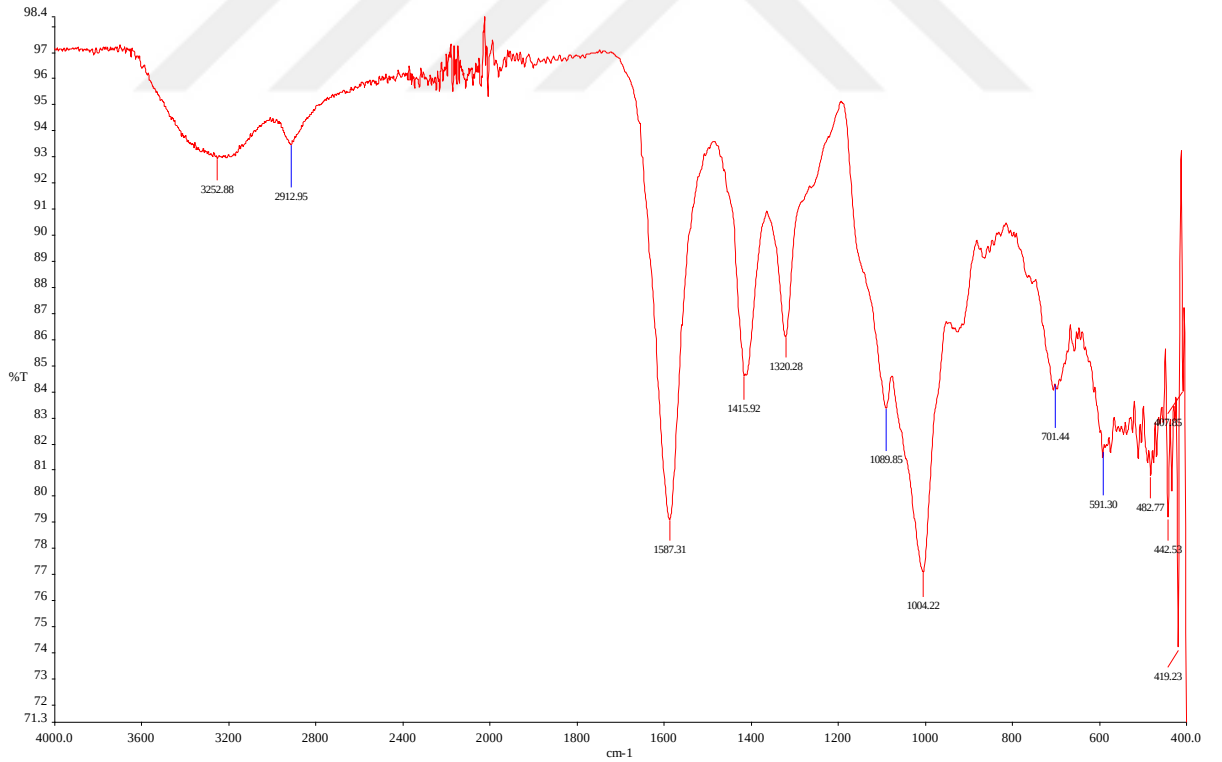
Şekil B.1. Doğal patates nişastasının FT-IR spektrumu



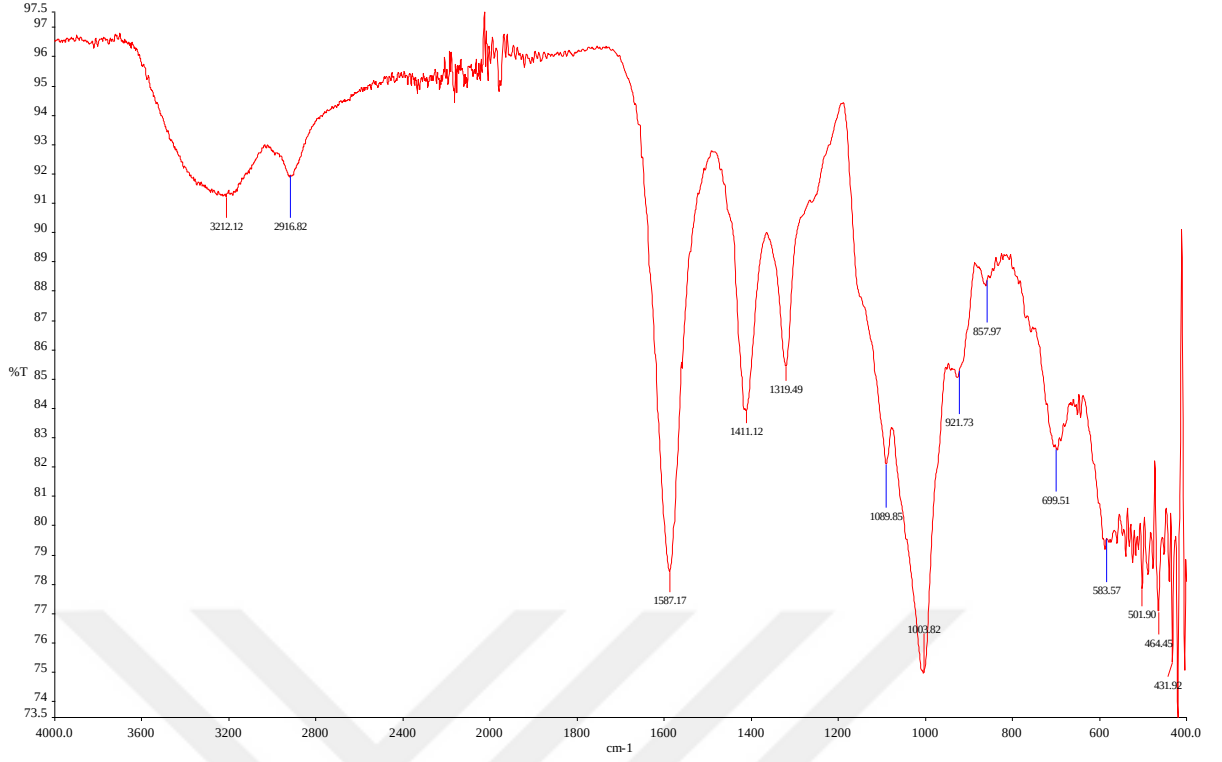
Şekil B.2. CMPS-2'nin FT-IR spektrumu (DS=1,24)



Şekil B.3. CMPS-6'nın FT-IR spektrumu (DS=1,06)



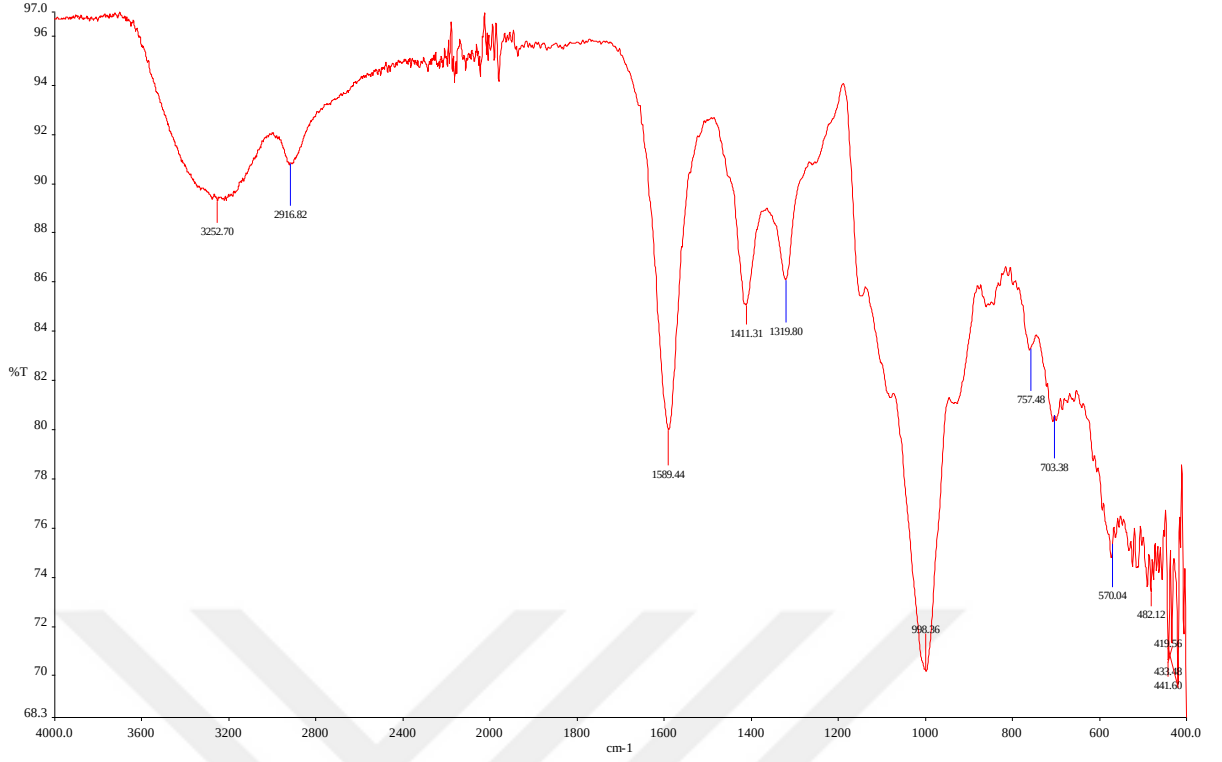
Şekil B.4. CMPS-10'un FT-IR spektrumu (DS=1,04)



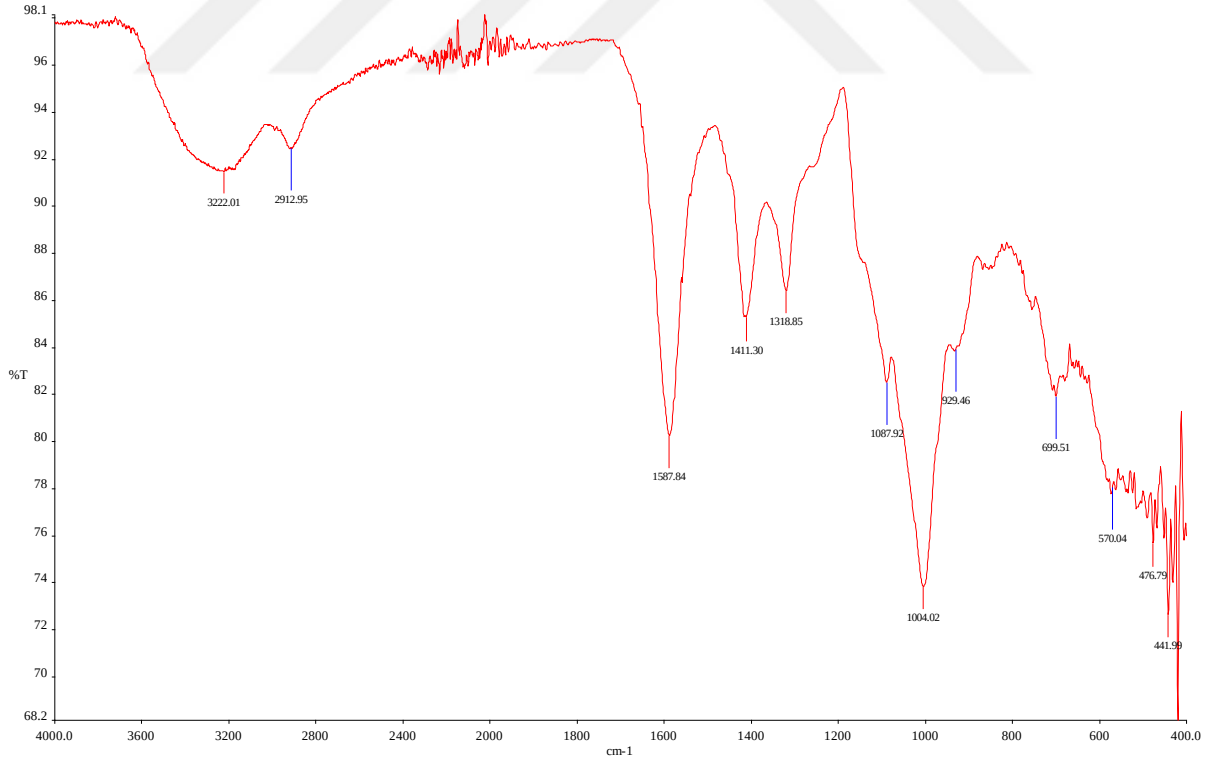
Şekil B.5. CMPS-14'ün FT-IR spektrumu (DS=0,88)



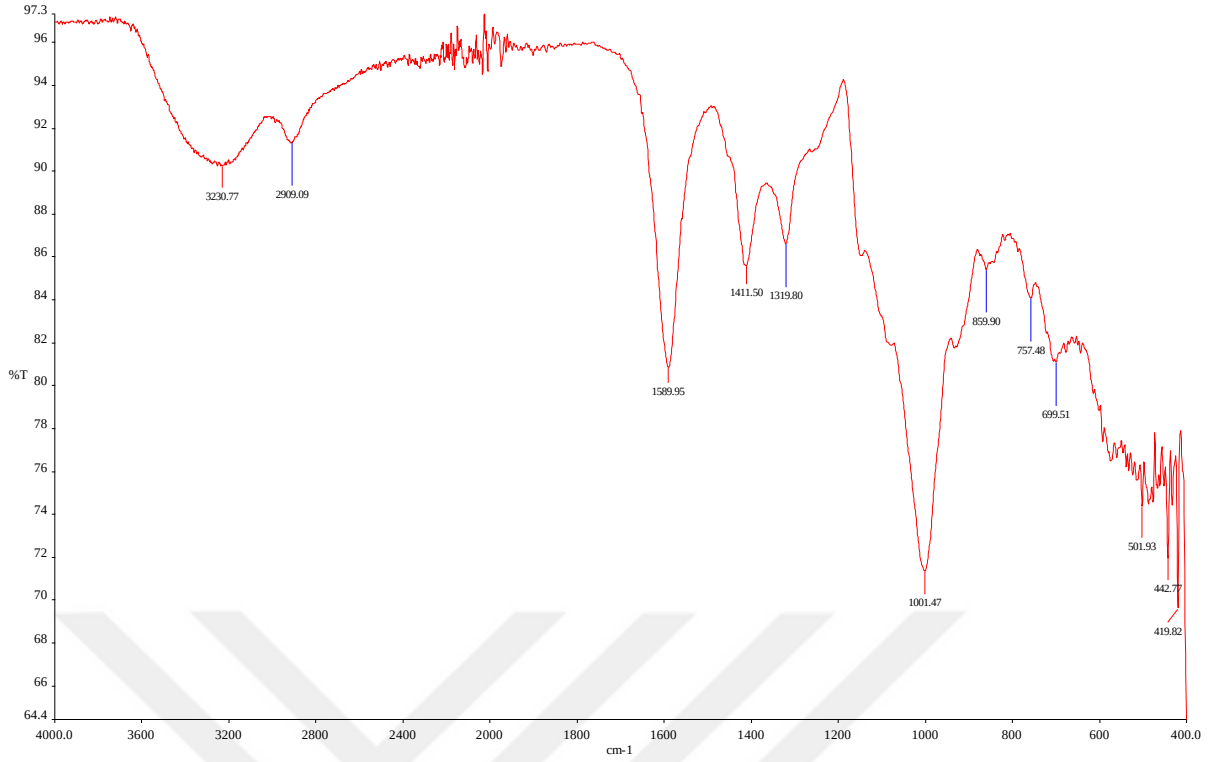
Şekil B.6. CMPS-18'in FT-IR spektrumu (DS=0,72)



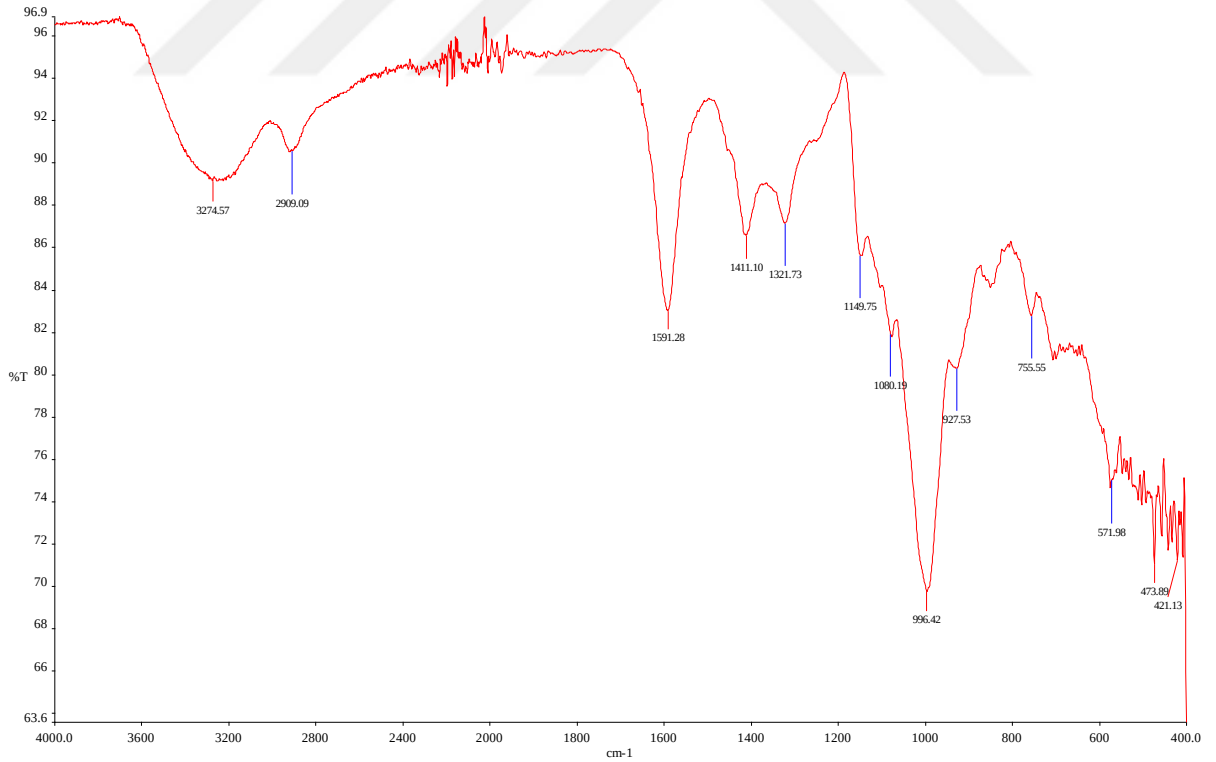
Şekil B.7. CMPS-23'ün FT-IR spektrumu (DS=0,57)



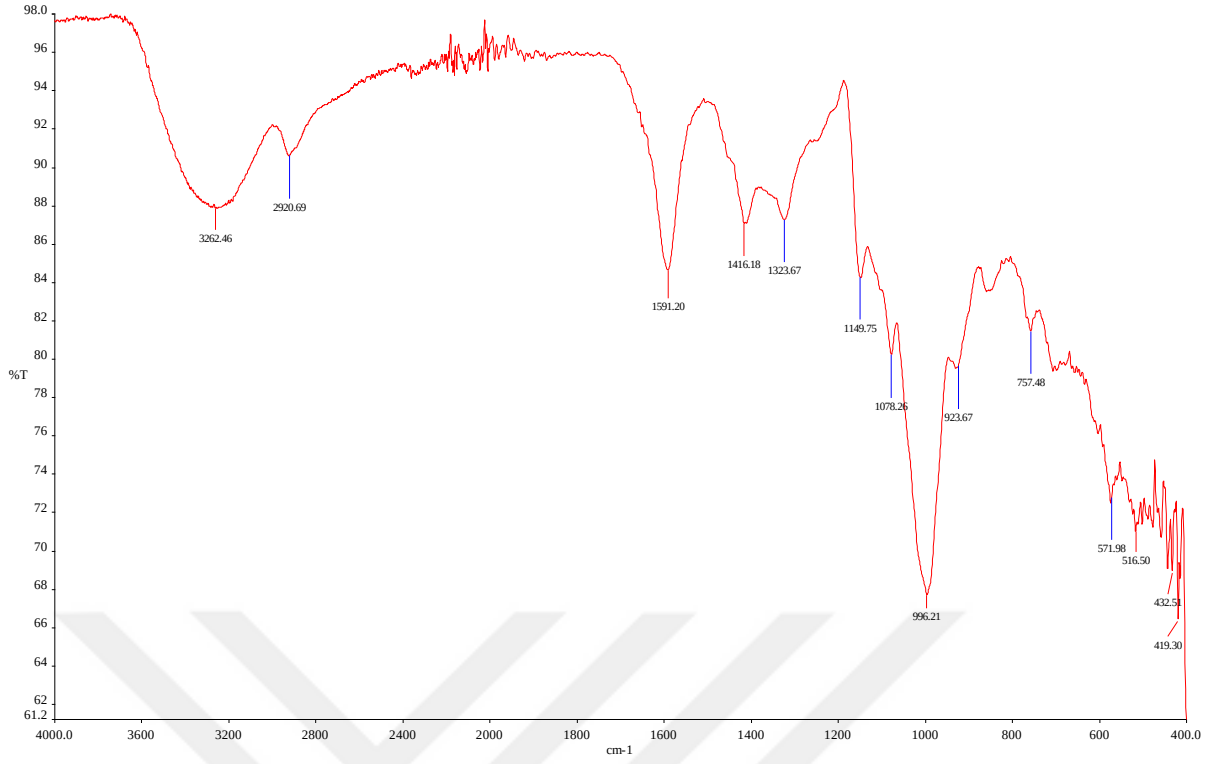
Şekil B.8. CMPS-21'in FT-IR spektrumu (DS=0,69)



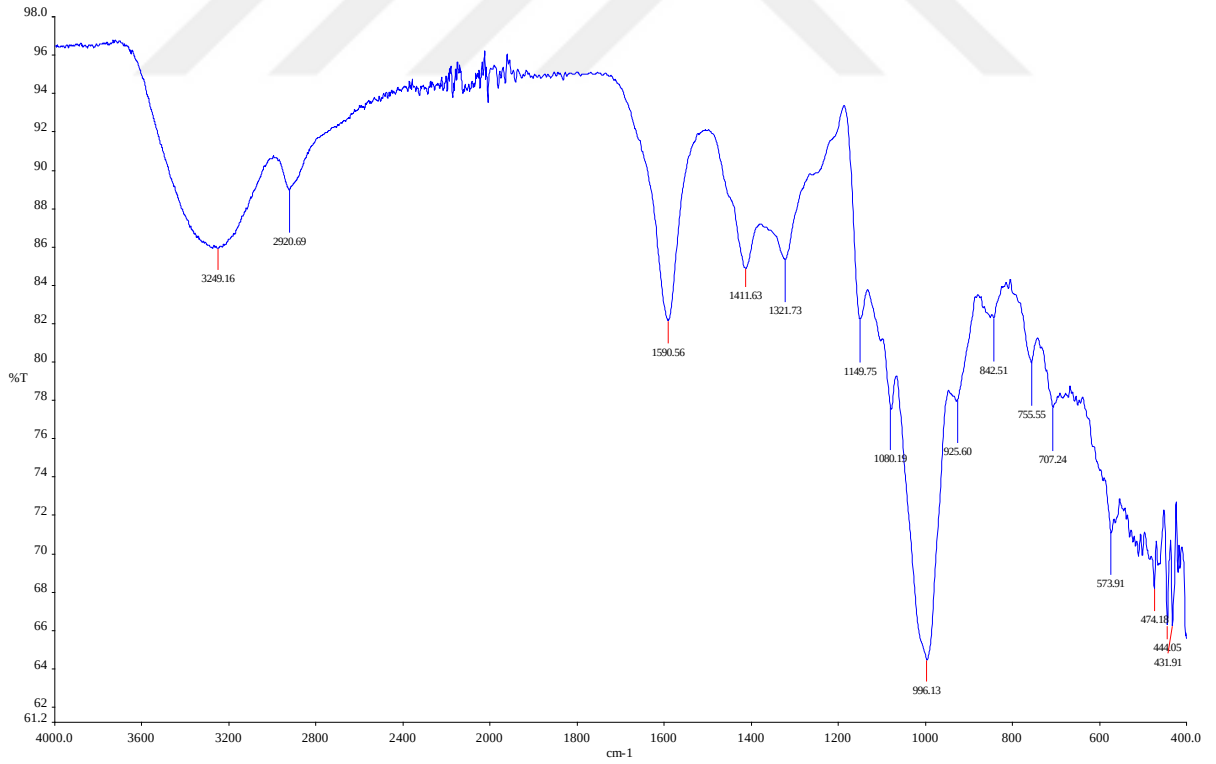
Şekil B.9. CMPS-22'nin FT-IR spektrumu (DS=0,65)



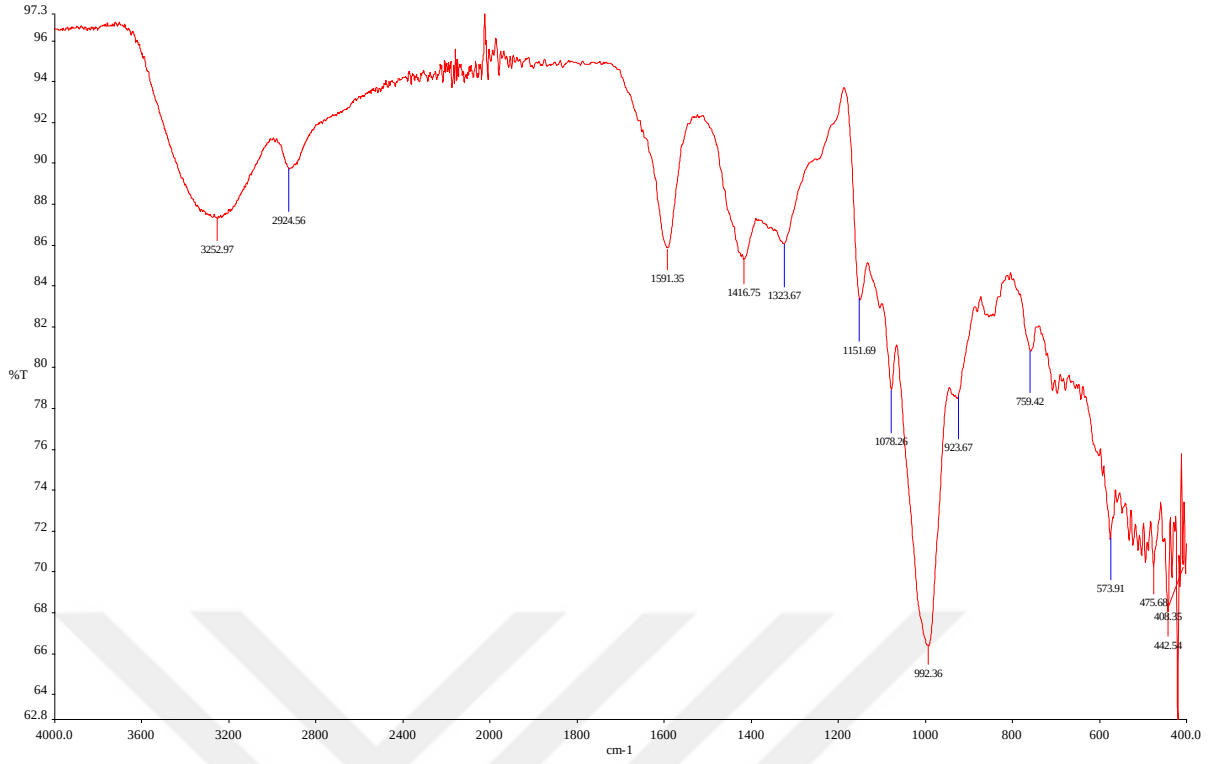
Şekil B.10. CMPS-24'ün FT-IR spektrumu (DS=0,49)



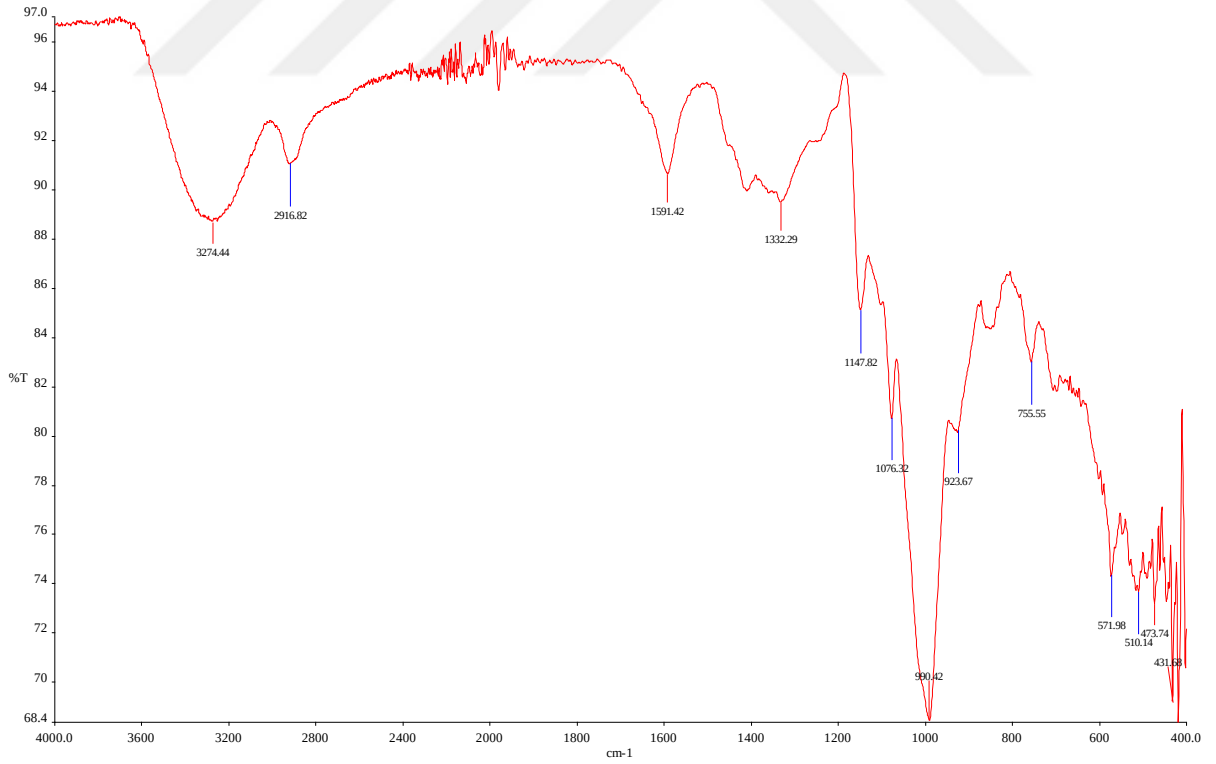
Şekil B.11. CMPS-25'in FT-IR spektrumu (DS=0,39)



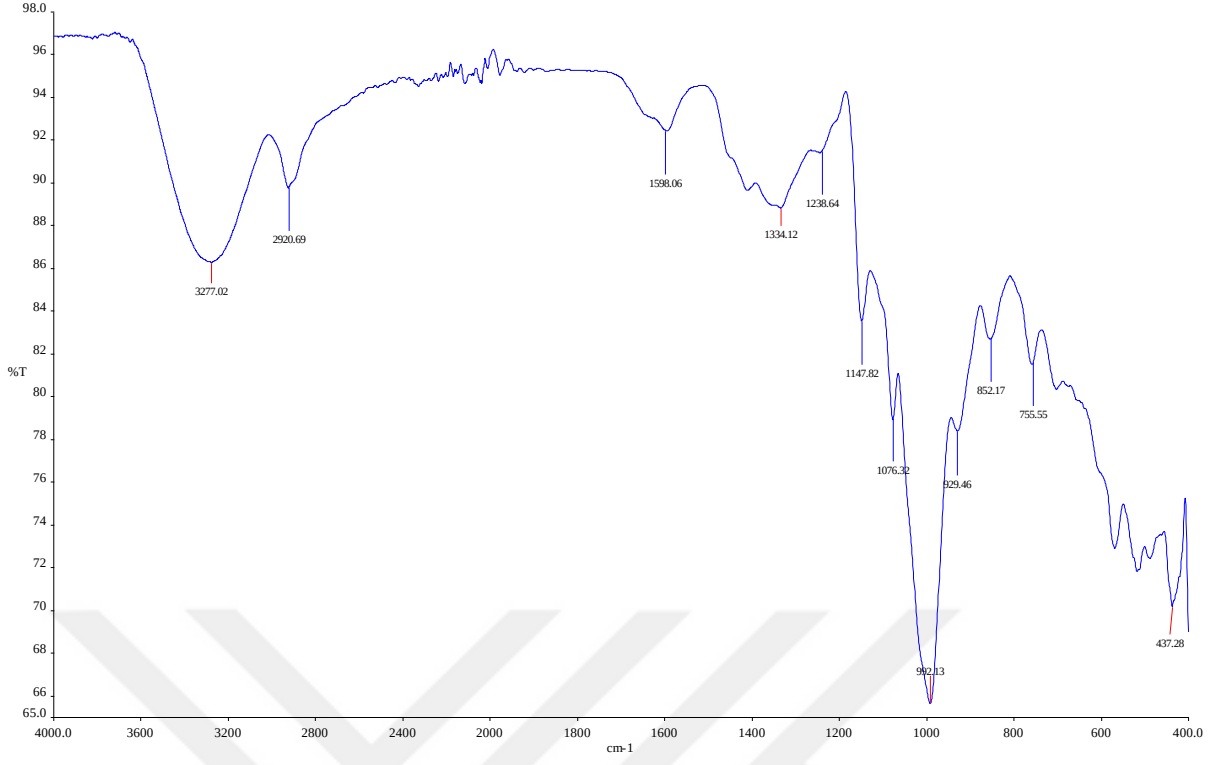
Şekil B.12. CMPS-26'nın FT-IR spektrumu (DS=0,25)



Şekil B.13. CMPS-27'nin FT-IR spektrumu (DS=0,14)



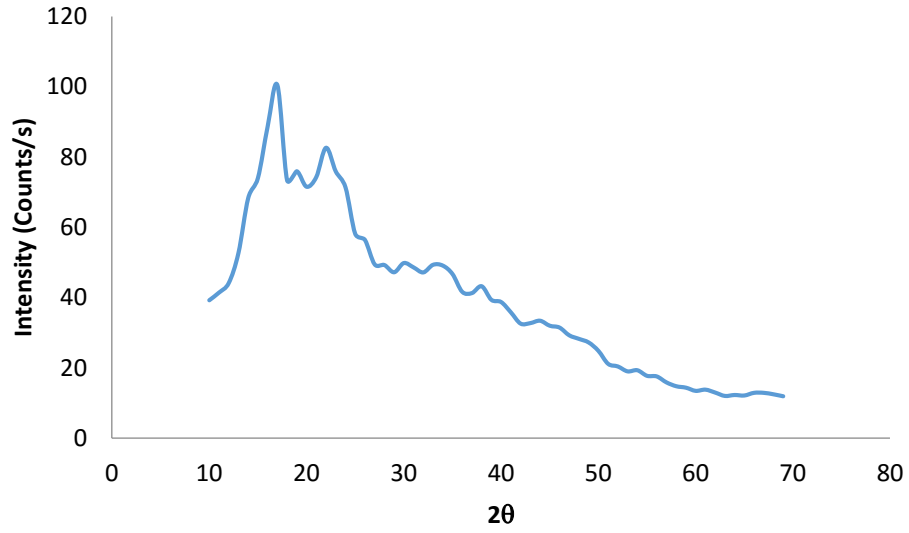
Şekil B.14. CMPS-28'in FT-IR spektrumu (DS=0,11)



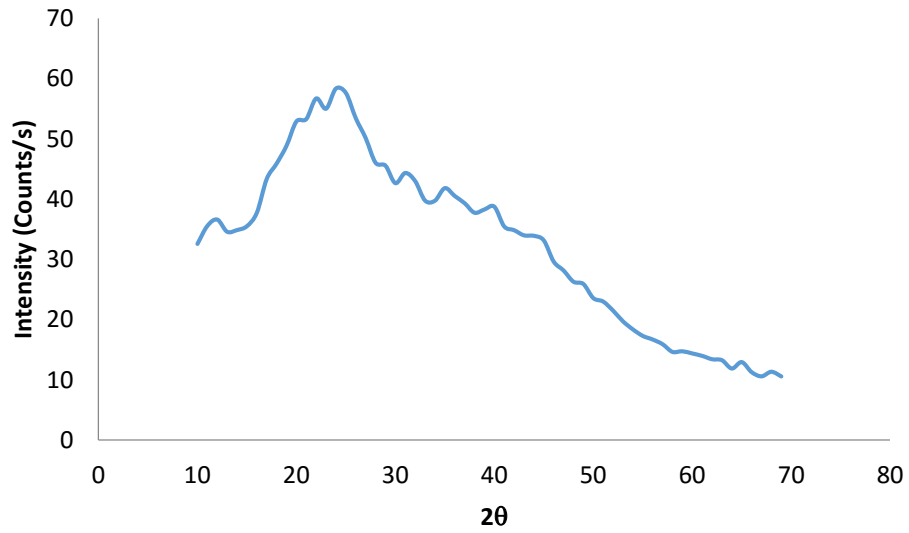
Şekil. B.15. CMPS-29'un FT-IR spektrumu (DS=0,04)

EK-C

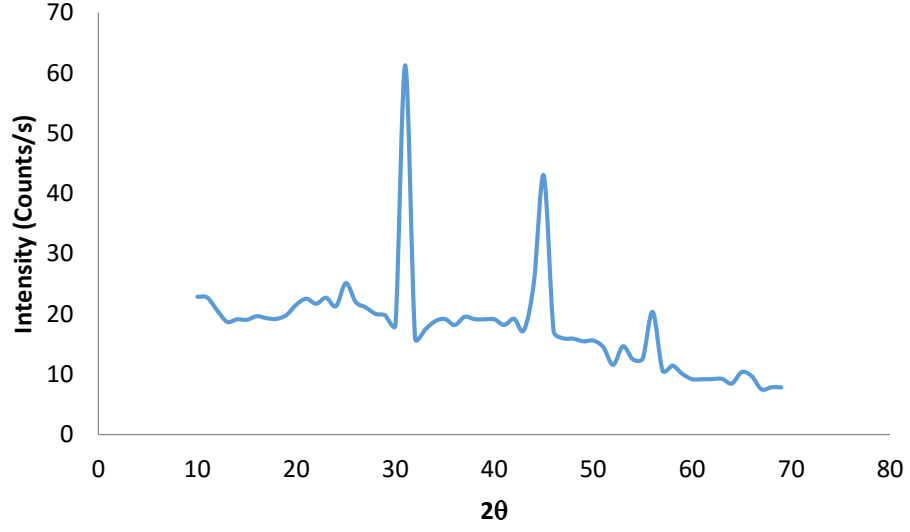
Doğal patates nişastası ve karboksimetil patates nişastasına (CMPS) ait XRD kırınım desenleri aşağıda verilmiştir.



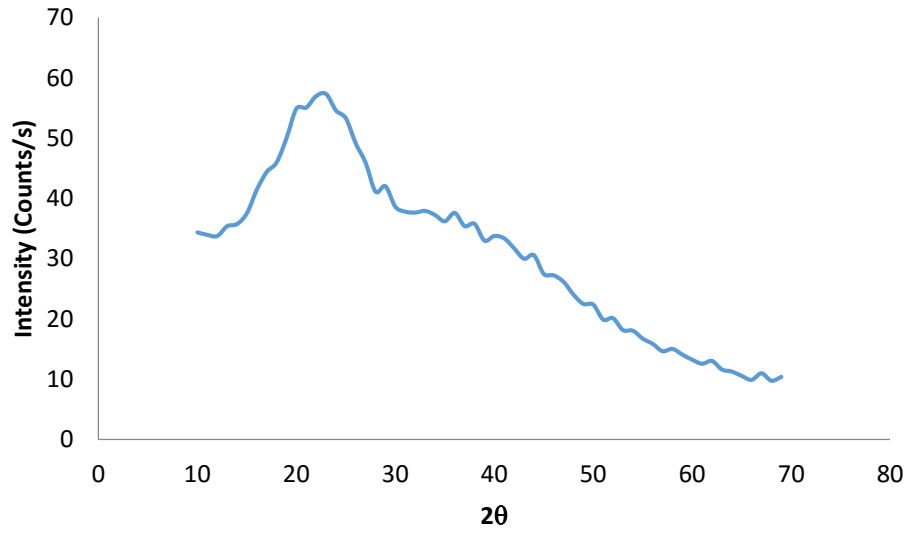
Şekil C.1. Doğal patates nişastasına ait XRD kırınım deseni



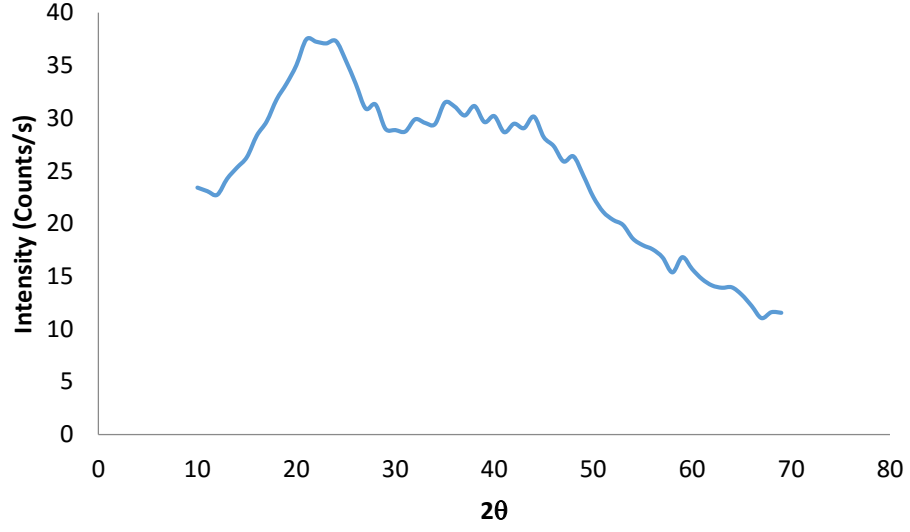
Şekil C.2. CMPS-2'ye ait XRD kırınım deseni (DS=1,24)



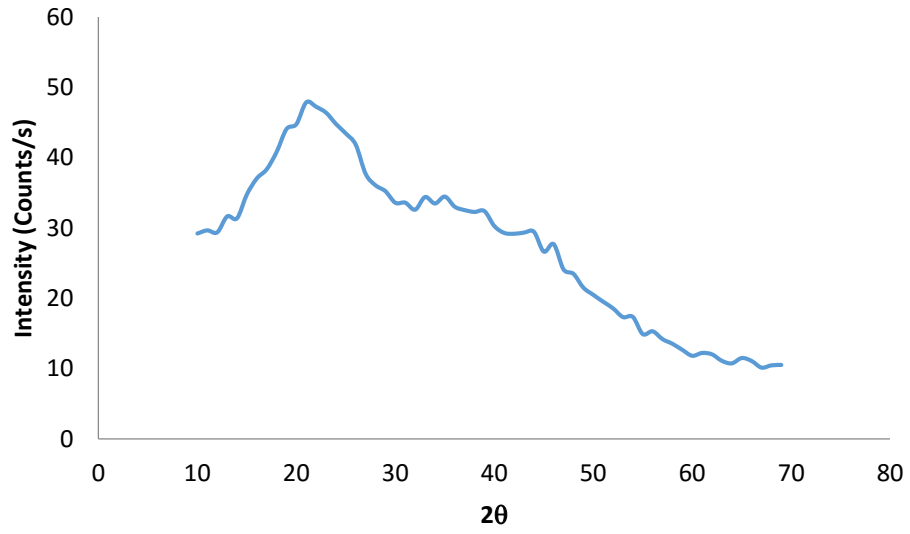
Şekil C.3. CMPS-6'ya ait XRD kırınım deseni (DS=1,06)



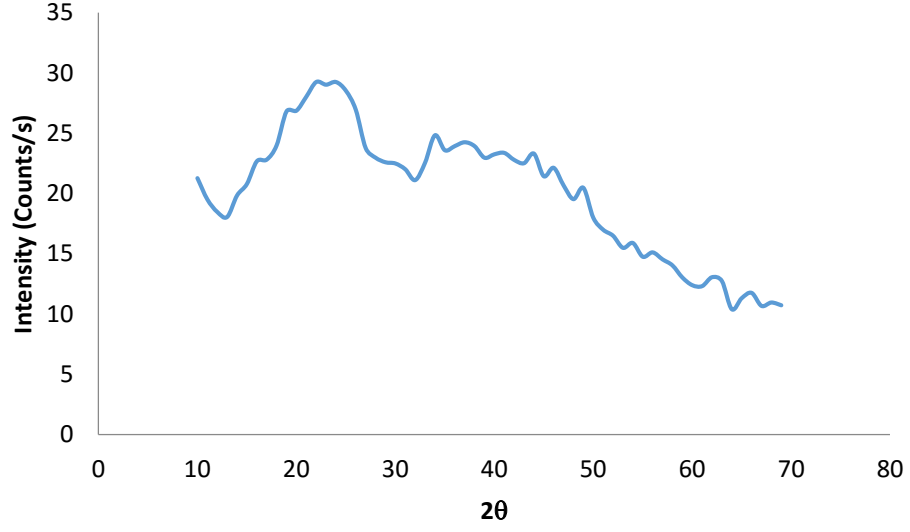
Şekil C.4. CMPS-10'a ait XRD kırınım deseni (DS=1,04)



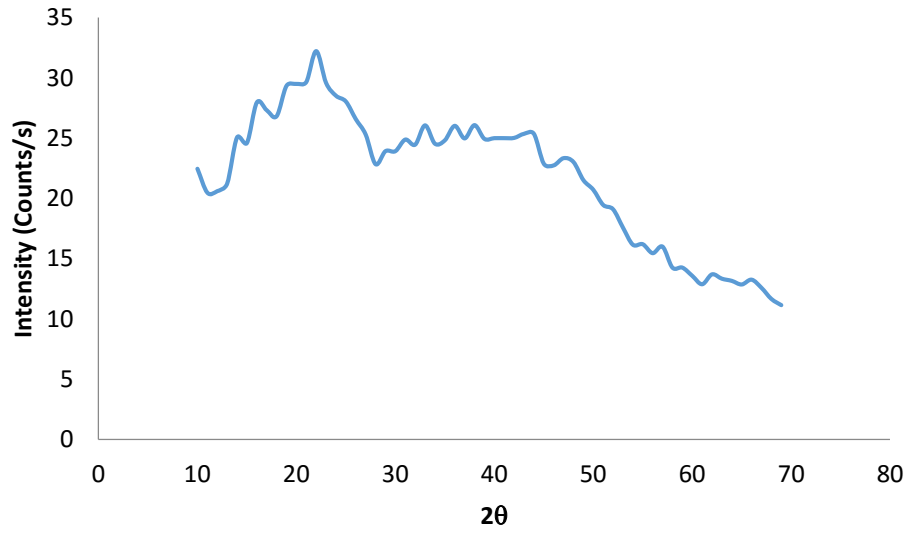
Şekil C.5. CMPS-14'e ait XRD kırınım deseni (DS=0,88)



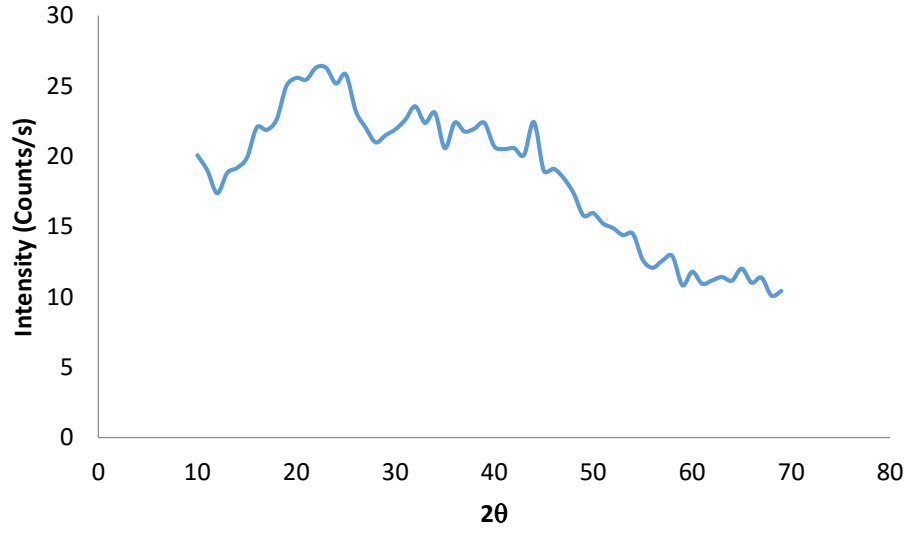
Şekil C.6. CMPS-18'e ait XRD kırınım deseni (DS=0,72)



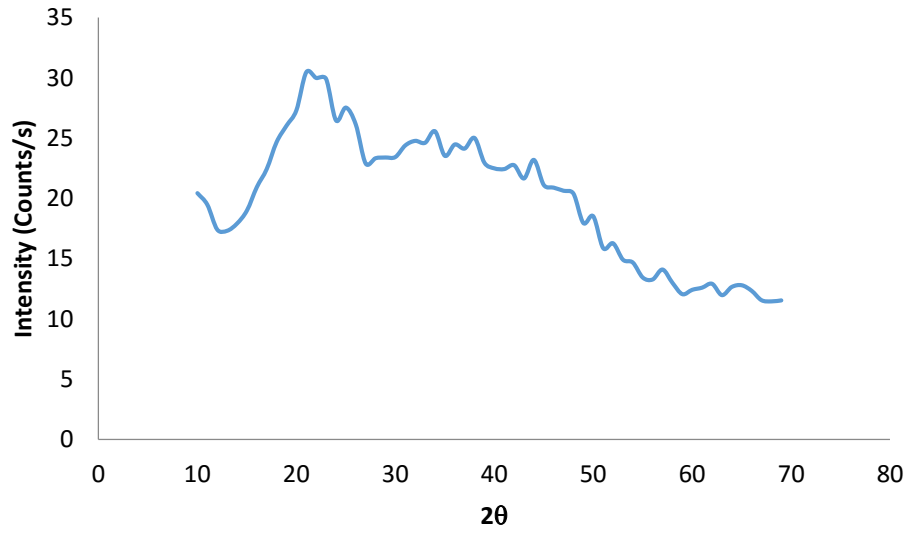
Şekil C.7. CMPS-21'e ait XRD kırınım deseni (DS=0,69)



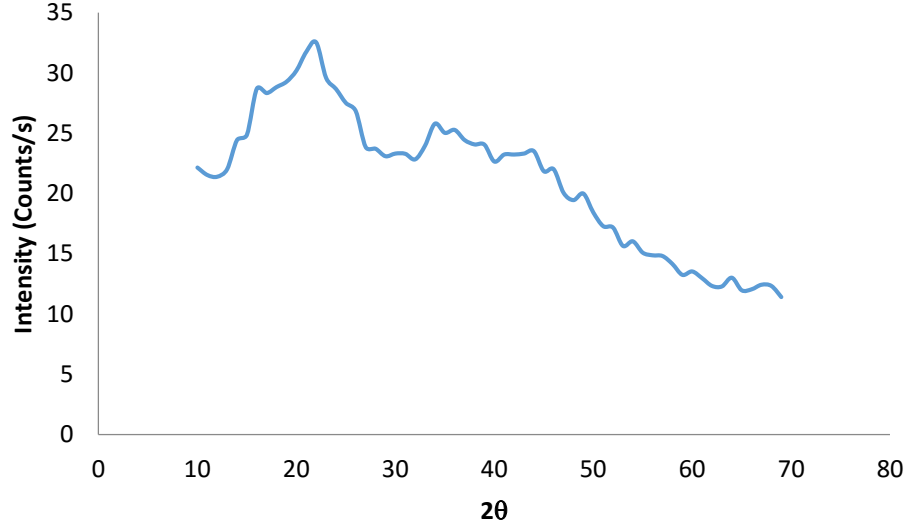
Şekil C.8. CMPS-22'ye ait XRD kırınım deseni (DS=0,65)



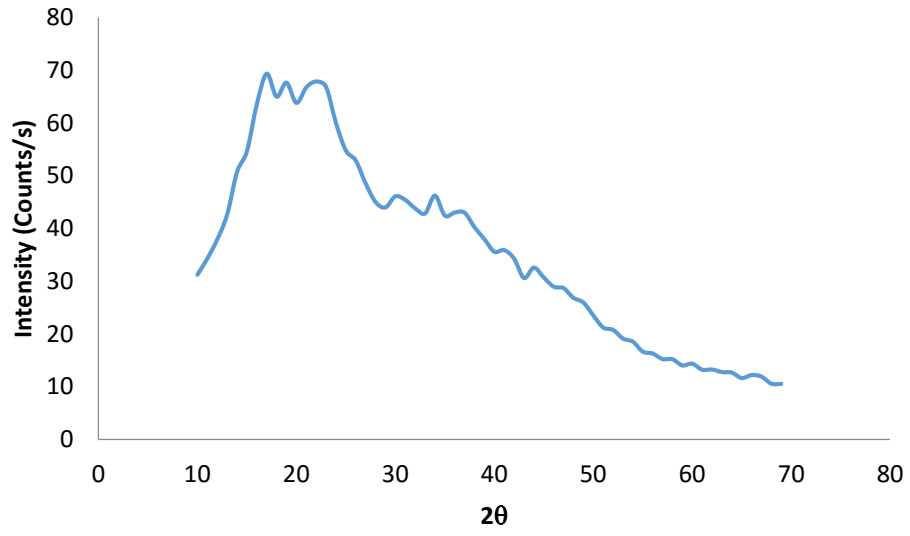
Şekil C.9. CMPS-23'e ait XRD kırınım deseni (DS=0,57)



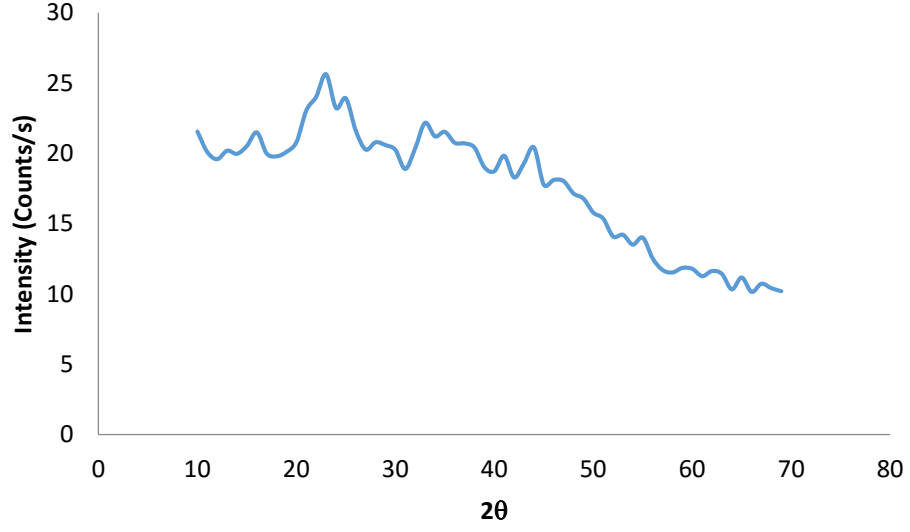
Şekil C.10. CMPS-24'e ait XRD kırınım deseni (DS=0,49)



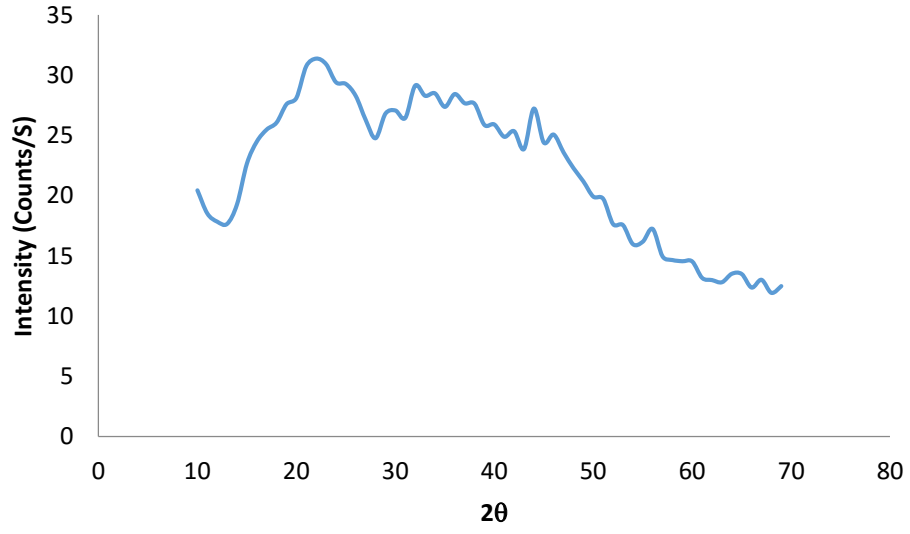
Şekil C.11. CMPS-25'e ait XRD kırınım deseni (DS=0,39)



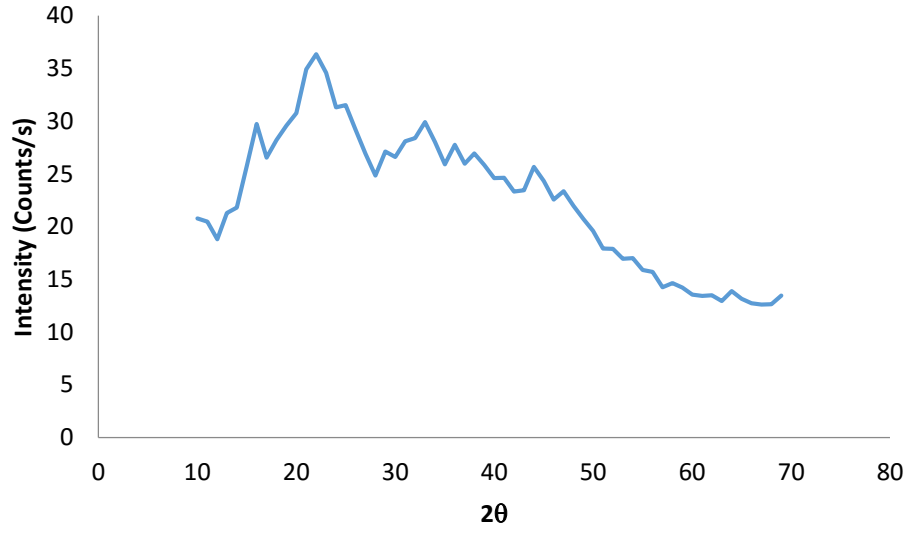
Şekil C.12. CMPS-26'ya ait XRD kırınım deseni (DS=0,25)



Şekil C.13. CMPS-27'ye ait XRD kırınım deseni (DS=0,14)



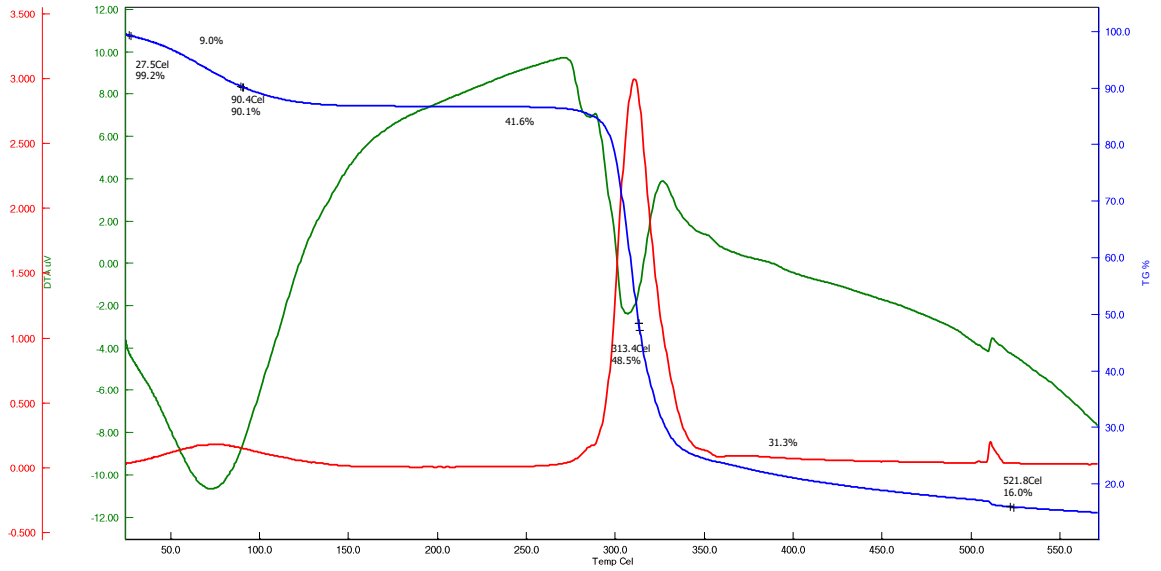
Şekil C.14. CMPS-28'e ait XRD kırınım deseni (DS=0,11)



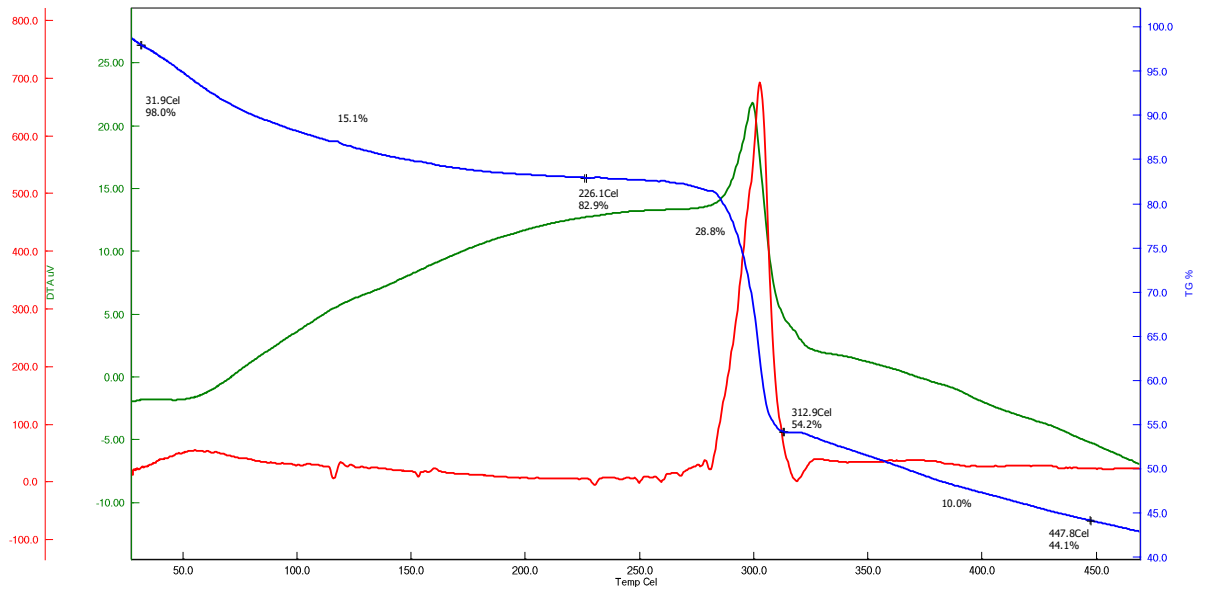
Şekil C.15. CMPS-29'a ait XRD kırınım deseni (DS=0,04)

EK-D

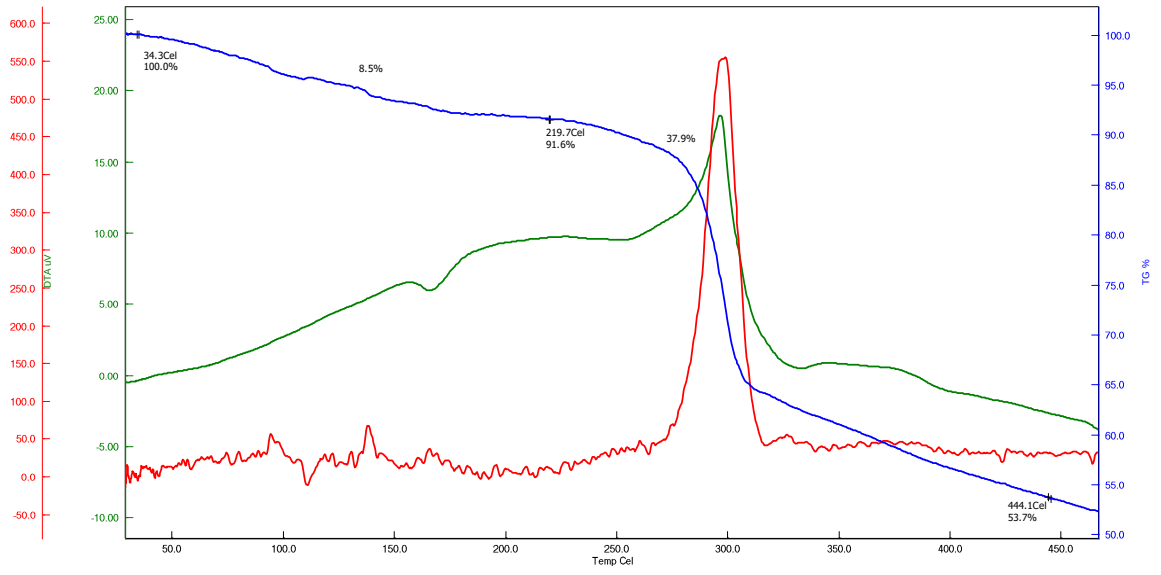
Doğal patates nişastası ve karboksimetil patates nişastalarına ait DTA-TG eğrileri aşağıda verilmiştir.



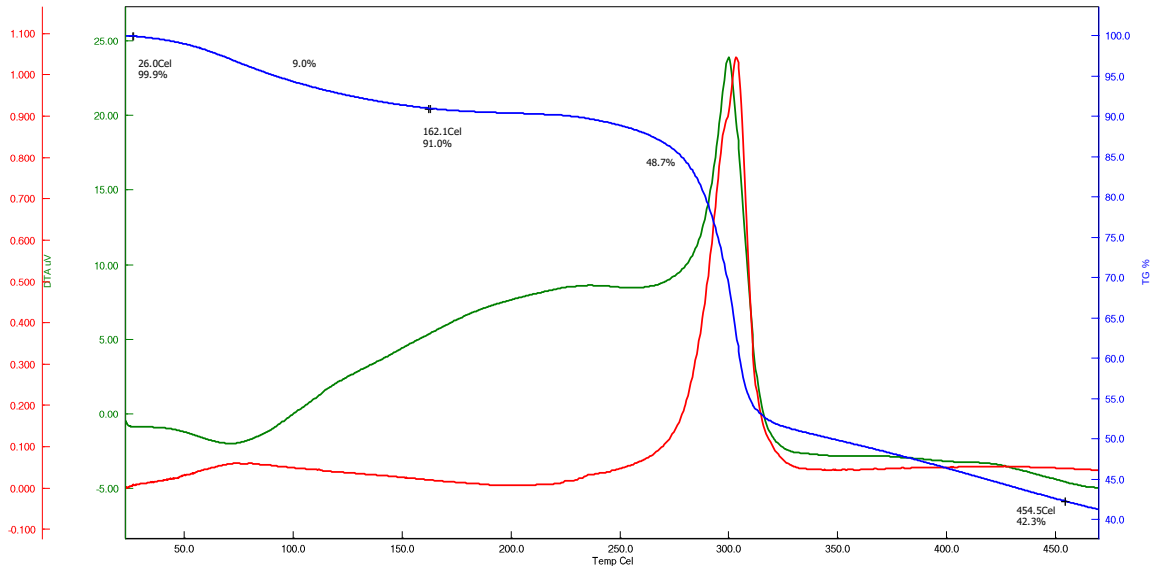
Şekil D.1. Doğal patates nişastasına ait DTA-TG termogramları



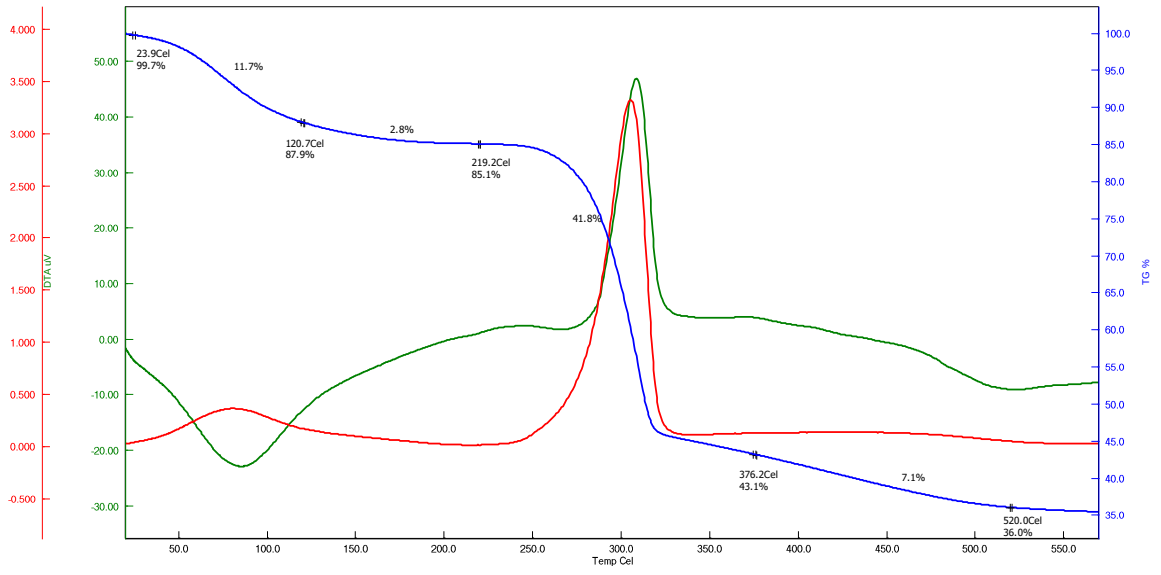
Şekil D.2. CMPS-2'ye ait DTA-TG termogramları (DS=1,24)



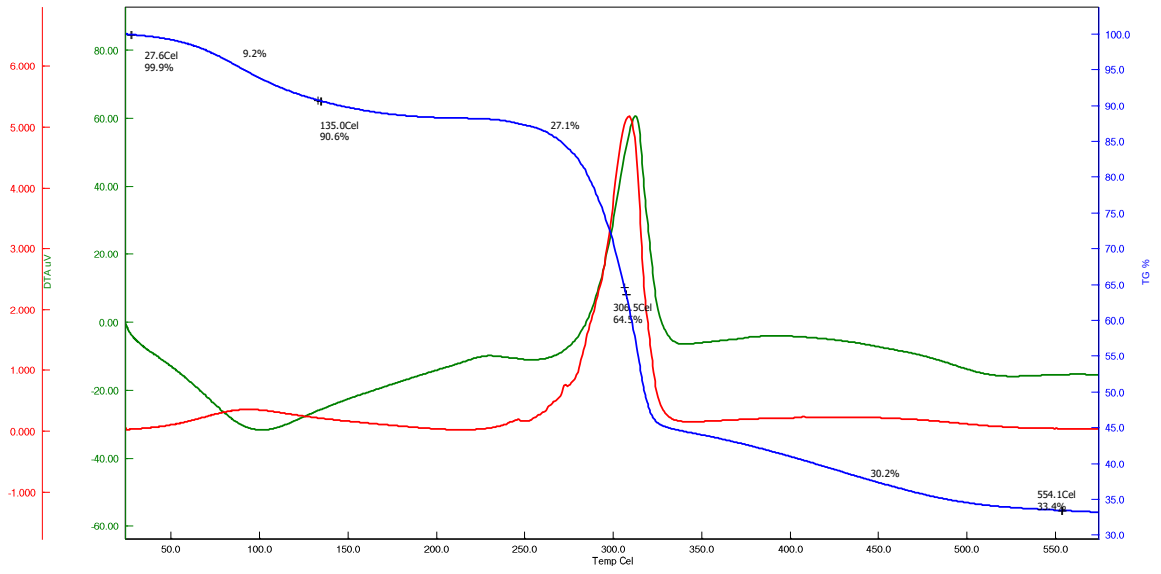
Şekil D.3. CMPS-6'ya ait DTA-TG termogramları (DS=1,06)



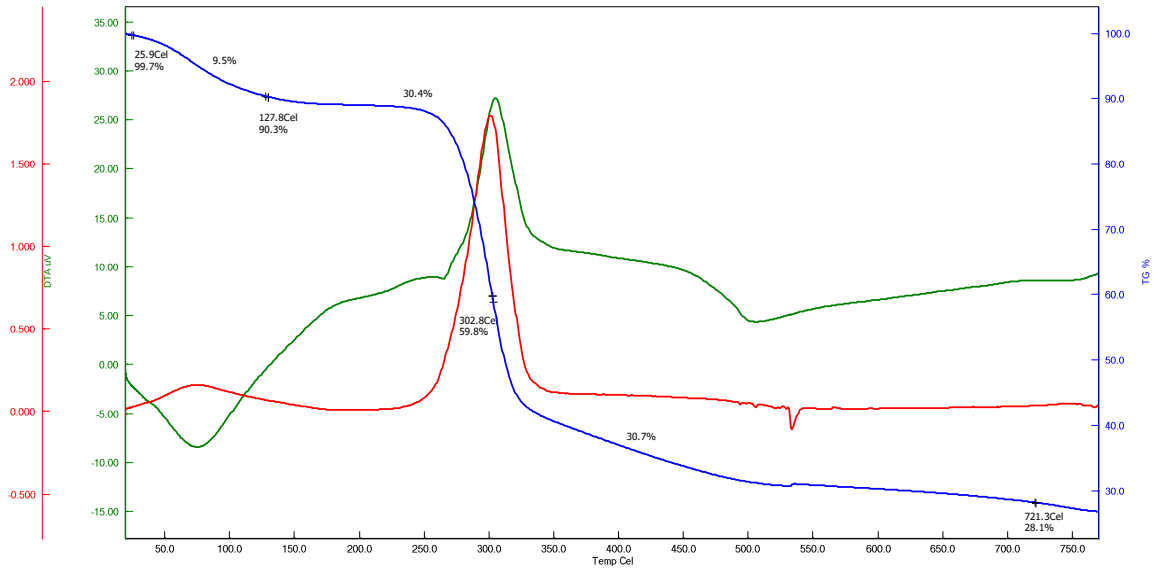
Şekil D.4. CMPS-14'e ait DTA-TG termogramları (DS=0,88)



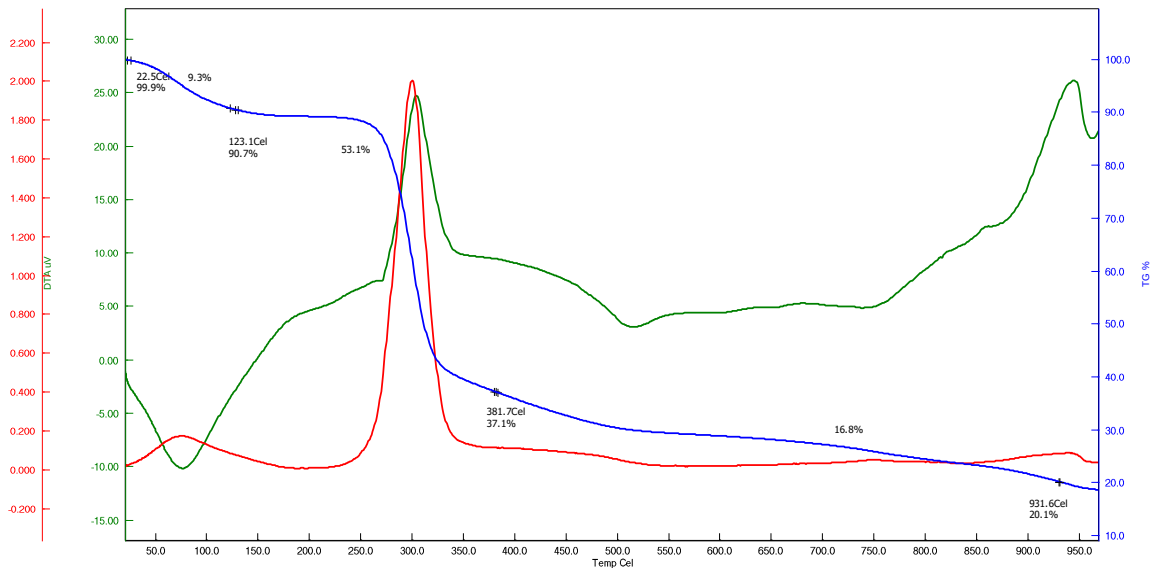
Şekil D.5. CMPS-18'e ait DTA-TG termogramları (DS=0,72)



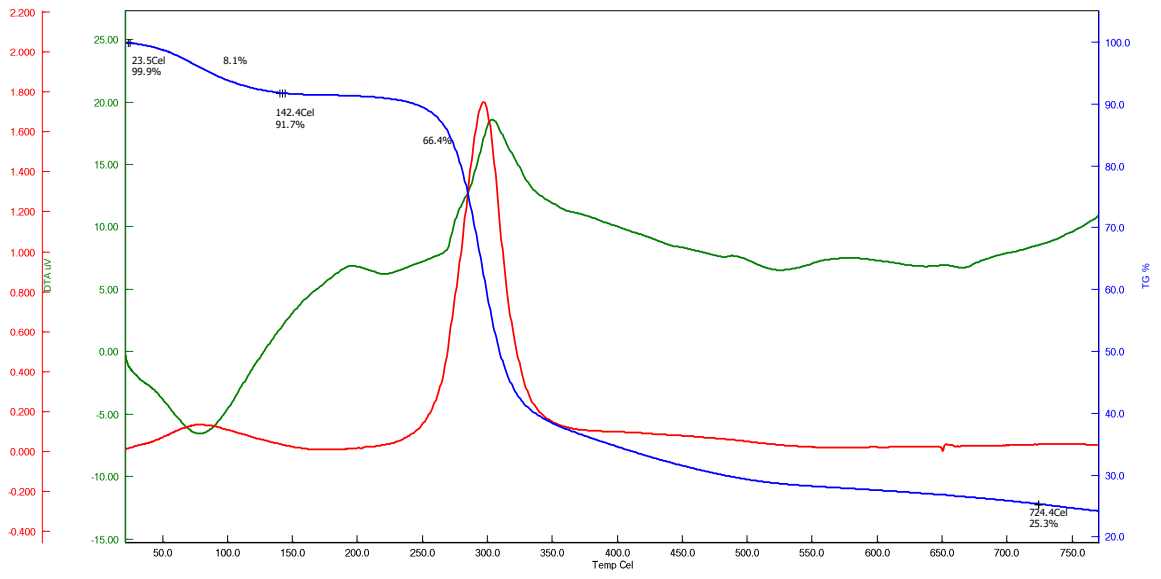
Şekil D.6.CMPS-21'e ait DTA-TG termogramları (DS=0,69)



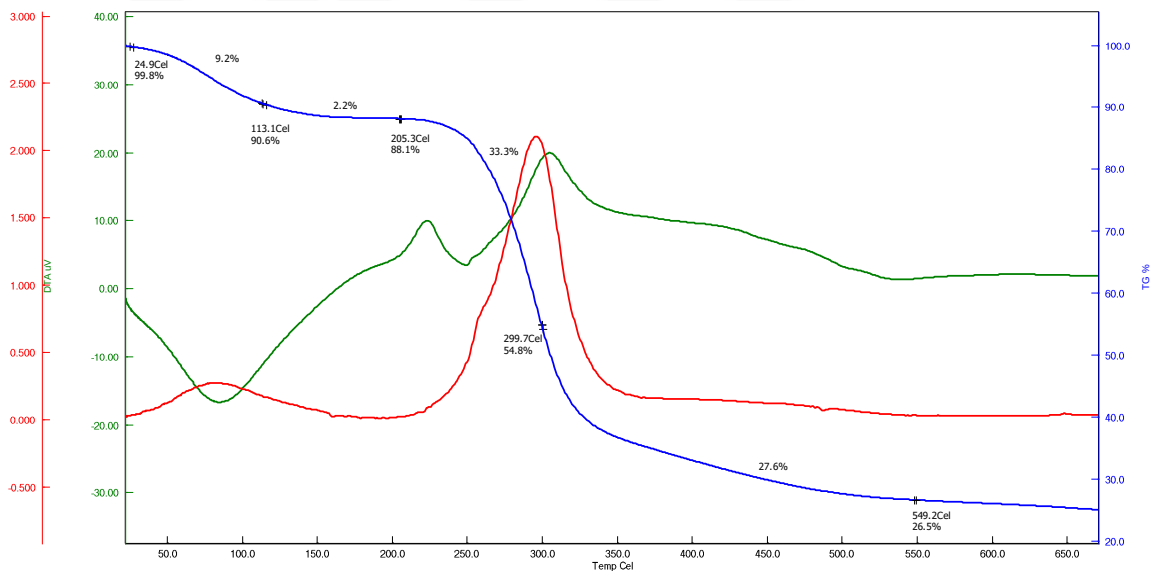
Şekil D.7. CMPS-22'ye ait DTA-TG termogramları (DS=0,65)



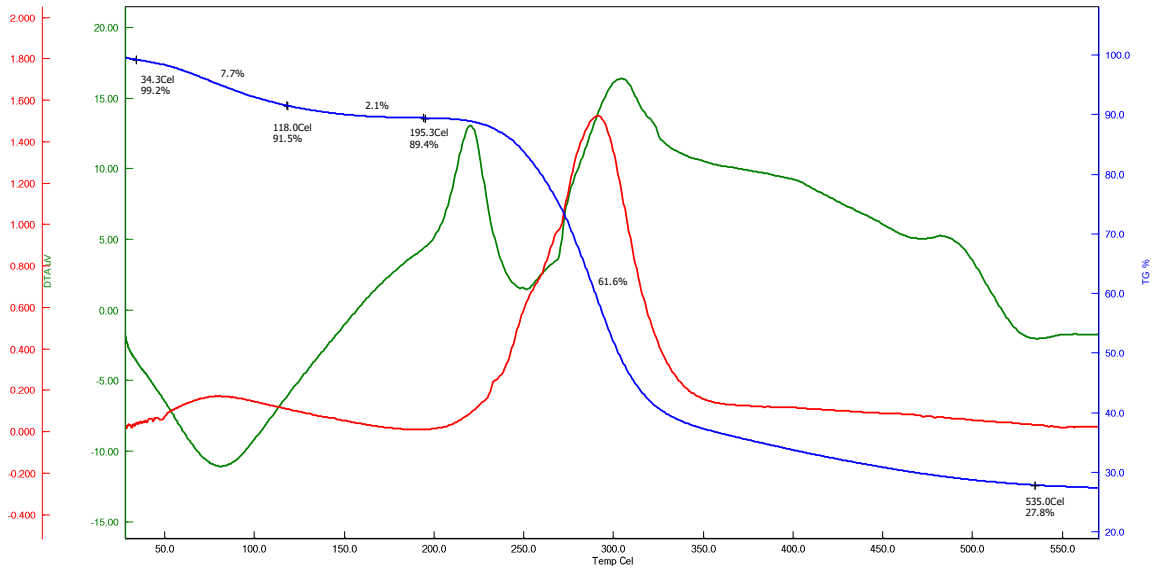
Şekil D.8. CMPS-23'e ait DTA-TG termogramları (DS=0,57)



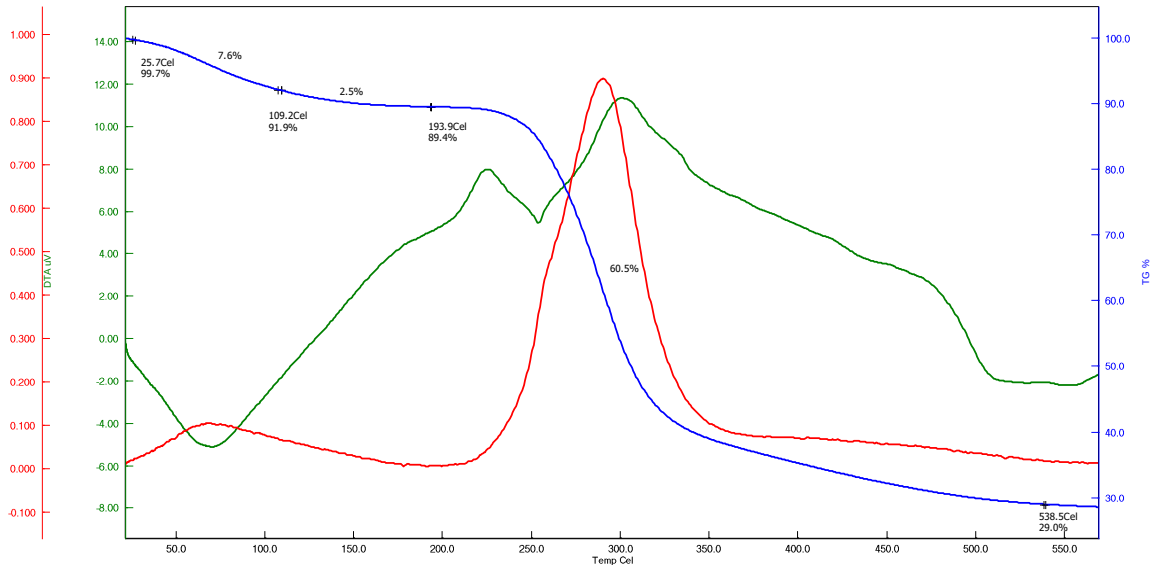
Şekil D.9. CMPS-24'e ait DTA-TG termogramları (DS=0,49)



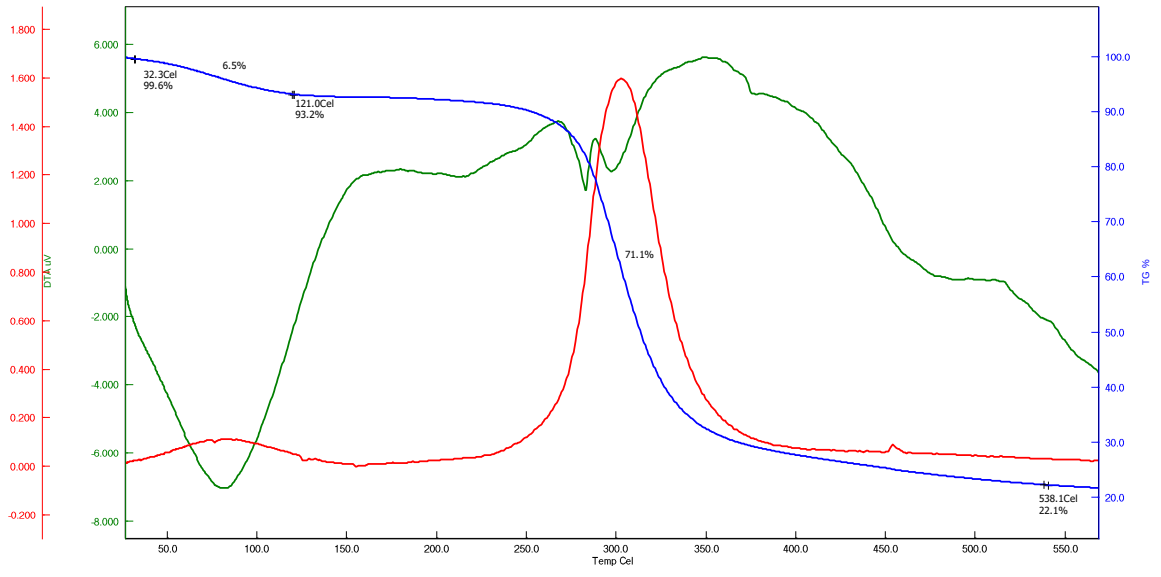
Şekil D.10. CMPS-25'e ait DTA-TG termogramları (DS=0,39)



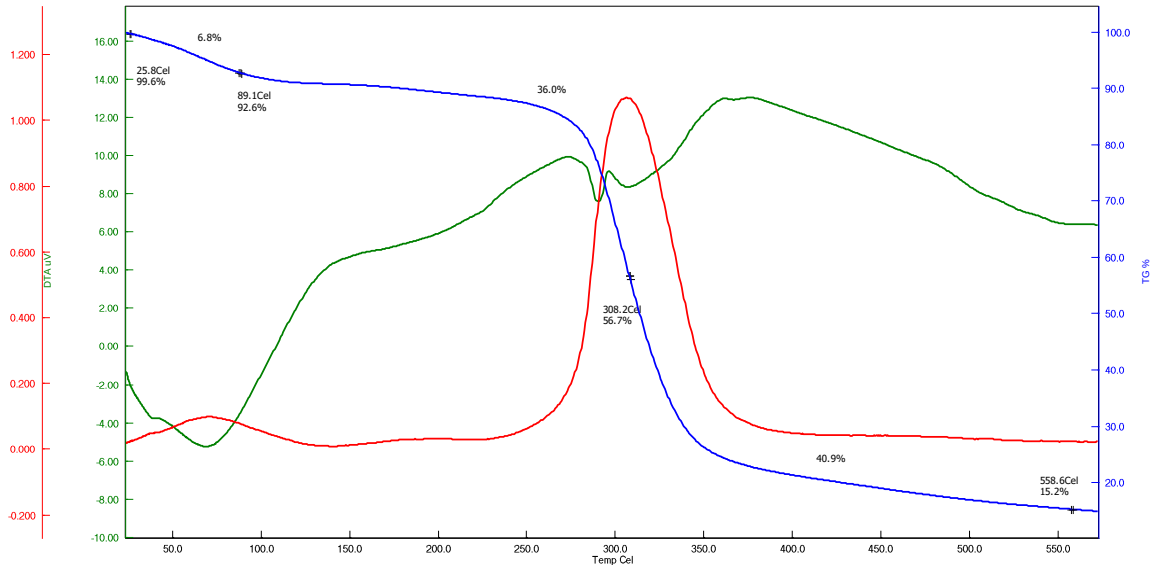
Şekil D.11. CMPS-26'ya ait DTA-TG termogramları (DS=0,25)



Şekil D.12. CMPS-27'ye ait DTA-TG termogramları (DS=0,14)



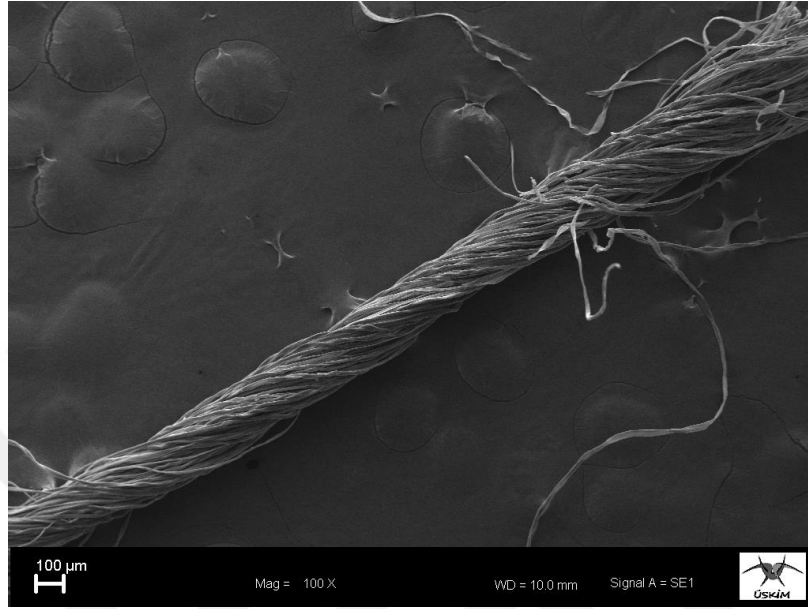
Şekil D.13. CMPS-28'e ait DTA-TG termogramları (DS=0,11)



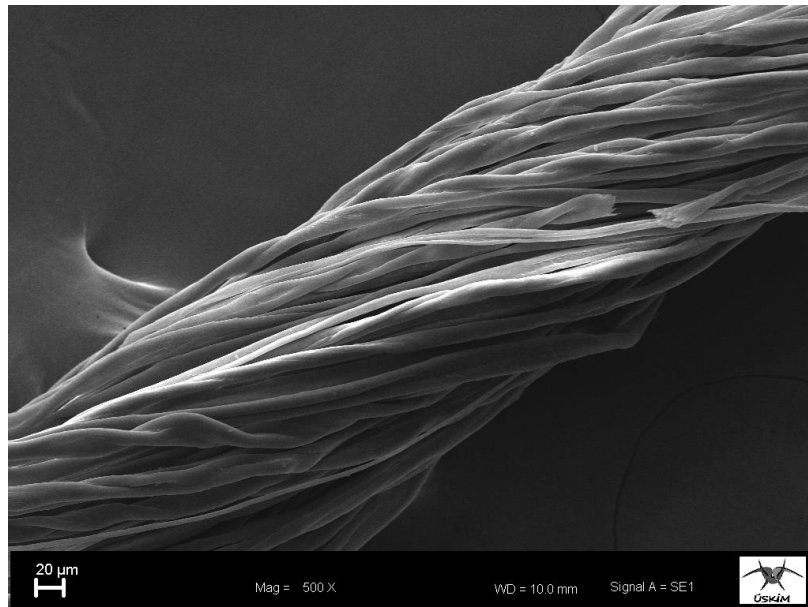
Şekil D.14. CMPS-29'a ait DTA-TG termogramları (DS=0,04)

EK-E

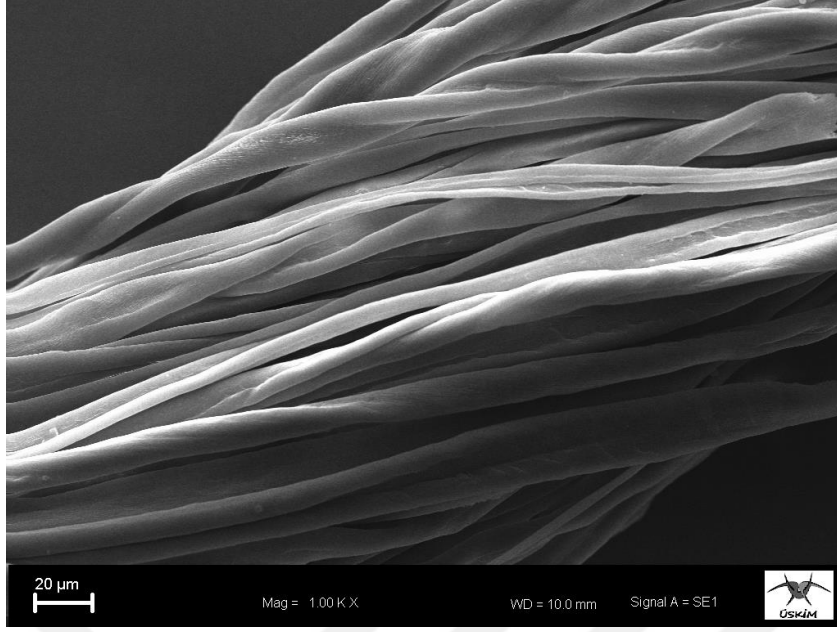
Doğal patates nişastası ve karboksimetil patates nişastası ile haşılanmış ipliklere ait SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



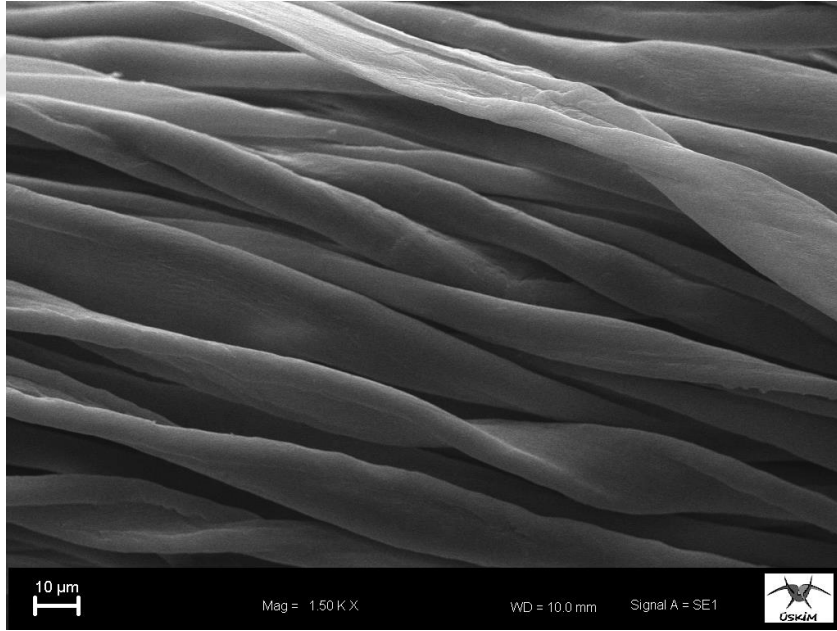
Şekil E.1. Doğal patates nişastası ile haşılanmış Ne 30/1 numaralı ipliğin SEM görüntüsü (100X)



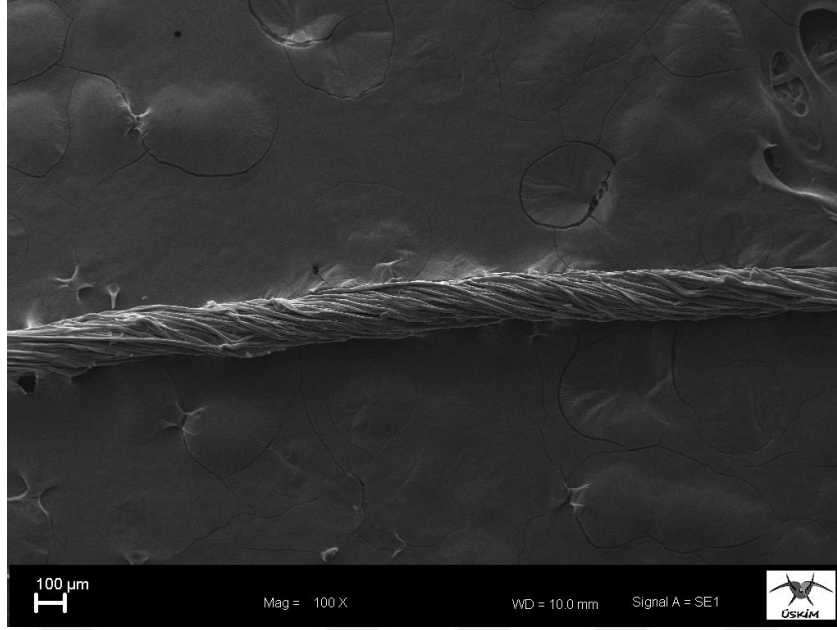
Şekil E.2. Doğal patates nişastası ile haşılanmış Ne 30/1 numaralı ipliğin SEM görüntüsü (500X)



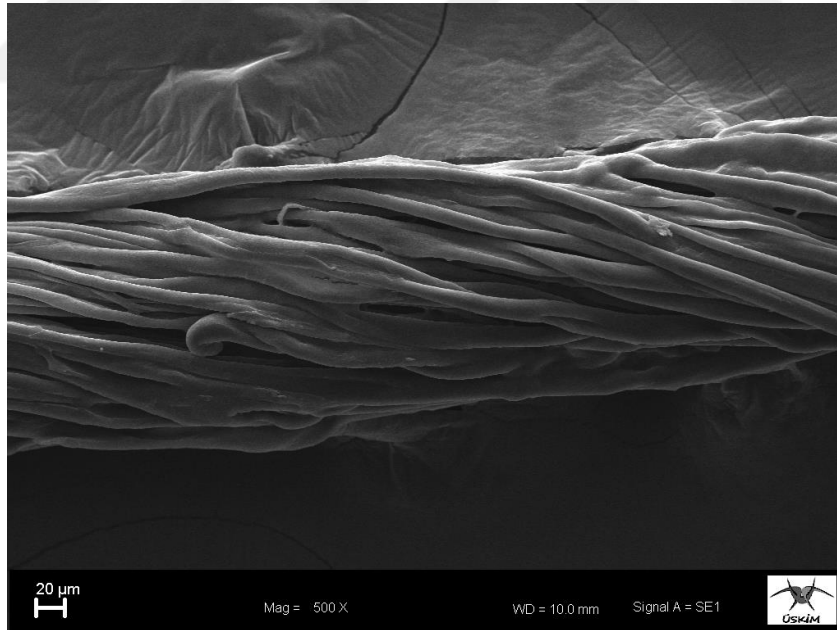
Şekil E.3. Doğal patates nişastası ile haşılanmış Ne 30/1 numaralı ipliğin SEM görüntüsü (1,00KX)



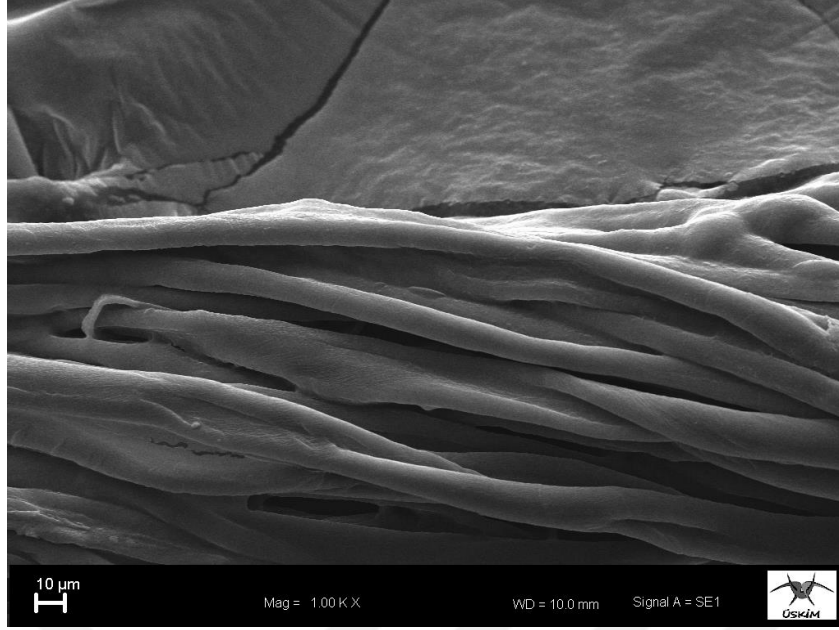
Şekil E.4. Doğal patates nişastası ile haşılanmış Ne 30/1 numaralı ipliğin SEM görüntüsü (1,50KX)



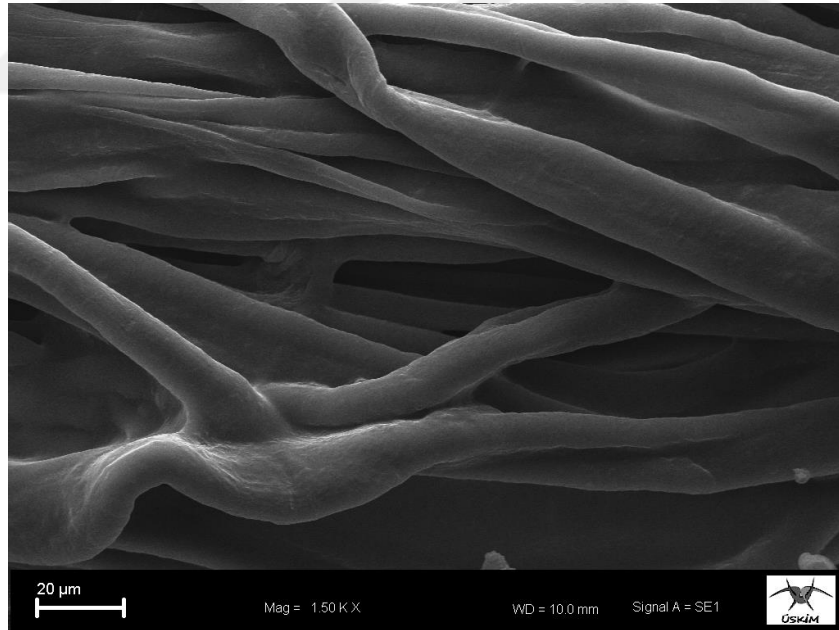
Şekil E.5. CMPS ($DS_{CMPS}=0,04$) ile haşıllanmış Ne 30/1 numaralı ipliğin SEM görüntüsü (100X)



Şekil E.6. CMPS ($DS_{CMPS}=0,04$) ile haşıllanmış Ne 30/1 numaralı ipliğin SEM görüntüsü (500X)



Şekil E.7. CMPS ($DS_{CMPS}=0,04$) ile haşıllanmış Ne 30/1 numaralı ipliğin SEM görüntüsü (1,00KX)



Şekil E.8. CMPS ($DS_{CMPS}=0,04$) ile haşıllanmış Ne 30/1 numaralı ipliğin SEM görüntüsü (1,50KX)

ÖZGEÇMİŞ

1. **Adı Soyadı** : Sümeyye AKARSU
2. **Doğum Tarihi** : 12.04.1985
3. **İletişim Bilgileri** : sumeyyeakarsu@gmail.com
4. **Öğrenim Durumu** : Yüksek Lisans

Derece	Alan	Üniversite	Yıl
Önlisans	Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü	Sakarya Üniversitesi	2005-2007
Lisans	Biyoloji	Anadolu Üniversitesi	2008-2012
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi	2012-2016
Araştırma Görevlisi	Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi	2013 - 2016

5. Sertifikalar

- ISO 22000:2005 Gıda Güvenliği Yönetim Sistemi Temel Eğitimi, Artıbel Belgelendirme, Mayıs 2010
- AGILENT 1260 Model HPLC-7890-5975VL Model GC-MS-7890 GC, Hardware, Software ve Uygulama Eğitimi, SEM Laboratuvar Cihazları San. ve Tic., 12-13 Şubat 2015.

6. Yurt Dışı Tecrübeleri

- Erasmus Yaz Stajı Programı kapsamında Haziran – Eylül 2015 tarihleri arasında 3 ay süre ile “Polonya West Pomeranian University of Technology, Institute of Polymer” laboratuvarında araştırma.

7. Projeler

SANTEZ

- 1- GİZEM Makina ve Kimya İşletmesi Pamuklu Tekstil Atıklarından Selüloz ve Türevlerinin Üretimi, SANTEZ projesi, Bursiyer, 0021.STZ.2013-1, 237.613,50 TL, 2013-2015.

BAP

- 2- Atıklardan Nişasta Eldesi, Karboksimetil Nişasta Sentezi, Karakterizasyonu ve Kullanım Alanlarının Araştırılması, BAP, Araştırmacı, 2014/3-12 YLS, 10.000,00 TL, 2014-.
- 3- Klima Tozundan Hidroksipropilmetil Selüloz (HPMC) Sentezi ve Uygulama Alanların Araştırılması, BAP, Araştırmacı, 2014/4-35 M, 29,550.00 TL, 2014-.

8. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler

- 1- Akarsu, S., Ziba, C.A., Dincer, F., Dolaz, M. Synthesis of Carboxymethyl-Starch from Food Industry Waste. ICOCEE The International Conference on Civil and Environmental Engineering, 20-23 May 2015, Nevsehir, Cappadocia, Turkey.
- 2- Duran, E. B., Akarsu, S., Cuci, Y., Dolaz, M. Removal of Color From Textile Wastewater by Adsorption on Sunflower Seed Shell. ICOCEE The International Conference on Civil and Environmental Engineering, 20-23 May 2015, Nevsehir, Cappadocia, Turkey.

9. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

- 1- Akarsu, S., Dolaz, M. 2014. Nişasta Atıklarından Sodyum Karboksimetil Nişasta Sentezi, Karakterizasyonu ve Kullanım Alanlarının Araştırılması, VII. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Kahramanmaraş, 2014, s:282.

10. Ulusal - Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- 1- Gemci, E., Akarsu, S., Ziba, C.A., Dolaz, M. Kahramanmaraştaki Ayvalı Yüzey Suyu, Pınarbaşı ve Karasu Kaynaklarının İçme Suyu Kalitesinin Araştırılması, *Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences*, 19(1), 2016.