

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI ISITMA TEKNOLOJİLERİ-NEM UYGULAMASI İLE
MODİFİYE EDİLMİŞ NİŞASTALARIN VE BU
NİŞASTALARDAN ELDE EDİLEN YENİLEBİLİR
FİLMLERİN ÖZELLİKLERİ

ELİF ÇENGELKÖY KÖZ

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI ISITMA TEKNOLOJİLERİ-NEM UYGULAMASI İLE
MODİFİYE EDİLMİŞ NİŞASTALARIN VE BU
NİŞASTALARDAN ELDE EDİLEN YENİLEBİLİR
FİLMLERİN ÖZELLİKLERİ

ELİF ÇENGELKÖY KÖZ

Dr. Öğr. Üyesi Semin Özge ÖZKOÇ

Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. Zehra AYHAN

Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet KODAL

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 12.07.2019

Özge Özkoç

Zehra Ayhan

Mehmet Kodal

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren destek olan, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip kendimi daha da geliştirmeme katkı sağlayan, benden daha fazla emek gösteren çok değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Semin Özge ÖZKOÇ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Yardımlarını bir an olsun esirgemeyen ve bilgisini her zaman paylaşan, varlığı ile desteğini her zaman hissettiğim sayın hocalarım Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ ve Doç. Dr. Memet KODAL' a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam kapsamında yaptığım birçok analizde (DSC, FTIR, TGA, çift kırınım, mekanik özellikler, su temas açısı) Plastik ve Kauçuk İşleme Laboratuvarı' nın altyapısını kullanma imkanı sağlayan başta çok değerli hocam Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ' a ve katkısı olan herkese teşekkür ederim.

Laboratuvarda etkin bir şekilde tez çalışmamı yürütmeme yardımcı olan, büyük bir sabır ve özenle bana destek veren Tugay YARICI ve Nazlı YAZICI arkadaşlarıma göstermiş oldukları tüm fedakarlık ve yakın dostlukları için teşekkür ederim.

Tez çalışmam kapsamında reolojik analizlerin yapılmasında yardımcı olan Gökhan AYGÜN' e teşekkür ederim.

Tez çalışmamı, BAP 2017 / 098 no' lu proje kapsamında finansal olarak destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi' ne teşekkür ederim.

Beni her zaman her konuda destekleyen, cesaretlendiren, arkamda değil her zaman yanımda duran çok sevgili annem Nilgün ÇENGELKÖY ve babam Mehmet ÇENGELKÖY'e tüm fedakârlıkları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Desteğini esirgemeyen, büyük sabır göstererek daima yanımda olduklarını hissettiren canım kardeşim Yunus ÇENGELKÖY'e, kıymetli dostum Deniz TAŞKIN'a ve hayat arkadaşım Ahmet Eray KÖZ'e teşekkürü borç bilirim.

Son olarak; mezun olduktan sonraki süreçte mesleğime attığım ilk adıma vesile olduğu gibi yüksek lisansa başlamam için tüm imkanları sağlayan ve desteğini asla esirgemeyen, duruşu ile bana yol göstermekten hiç çekinmeyen sevgili Abdülkadir CİVAŞ' a üzerimdeki tüm emekleri için sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Temmuz-2019

Elif ÇENGELKÖY KÖZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI	3
1.1. Nişastanın Yapısı.....	3
1.2. Nişasta Modifikasyon Yöntemleri	5
1.2.1. Kimyasal Modifikasyon	5
1.2.2. Enzimatik modifikasyon.....	5
1.2.3. Genetik / biyoteknolojik modifikasyon	6
1.2.4. Fiziksel modifikasyon	6
1.2.4.1. Isı nem uygulaması ile nişasta modifikasyonu	6
1.3. Yenilebilir Filmler.....	13
1.3.1. Yenilebilir filmlerin fonksiyonları	13
1.3.2. Yenilebilir film üretim yöntemleri	15
1.3.3. Yenilebilir film formülasyonunda kullanılan tarımsal polimerler	15
1.3.3.1. Polisakkarit esaslı yenilebilir filmler	16
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	19
2.1. Malzemeler.....	19
2.1.1. Mısır nişastası.....	19
2.1.2. Gliserol	19
2.1.3. Tribütıl sitrat (TBC)	20
2.2. Yöntemler.....	20
2.2.1. Nişasta modifikasyonu	20
2.2.1.1. Nişasta örneklerinin tavlınması.....	22
2.2.1.2. Plastikleştirici (Gliserol) ve ko-plastikleştiricinin (TBC) formülasyona ilave edilme şekli	23
2.2.2. Nişasta analizleri	26
2.2.2.1. Renk analizi	26
2.2.2.2. Çift kırınım (Birefringence) analizi	27
2.2.2.3. X-ışını kırınımı analizi (XRD).....	28
2.2.2.4. Mikroviskoanalizör (RVA) analizi	28
2.2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	29
2.2.2.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi	30
2.2.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi analizi	31
2.2.3. Yenilebilir Film Üretimi.....	31
2.2.3.1. Ekstrüzyon	32
2.2.3.2. Hidrolik sıcak pres	32

2.2.4. Yenilebilir film analizleri	33
2.2.4.1. Renk analizi	33
2.2.4.2. Mekanik özellikler	33
2.2.4.3. Su temas açısı (WCA) ölçümü.....	34
2.2.4.4. Termogravimetrik (TGA) analiz.....	35
2.2.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi analizi	36
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
3.1. Nişasta Analizleri	37
3.1.1. Modifikasyonda kullanılan ambalaj malzemesinin uygunluğunun belirlenmesi	37
3.1.2. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların renk değerleri.....	39
3.1.3. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların çift kırınım özellikleri.....	42
3.1.4. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların X-ışını kırınım özellikleri.....	49
3.1.5. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların mikroviskoanalizör özellikleri.....	54
3.1.6. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların SEM görüntüleri	57
3.1.7. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların DSC termogramları	67
3.1.8. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların FTIR spektrumları	73
3.2. Yenilebilir Film Analizleri	77
3.2.1. Farklı ısıtma teknolojileri - nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin kalınlık ve renk değerler	77
3.2.2. Farklı ısıtma teknolojileri - nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin mekanik özellikleri	83
3.2.3. Farklı ısıtma teknolojileri - nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin su temas açısı değerleri	85
3.2.4. Farklı ısıtma teknolojileri - nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin TGA termogramları	87
3.2.5. Farklı ısıtma teknolojileri - nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin FTIR spektrumları.....	92
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	96
KAYNAKLAR	98
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	116
ÖZGEÇMİŞ	117

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Amiloz ve amilopektinin temel yapıları.....	3
Şekil 1.2.	Niştanın kullanım alanları.....	4
Şekil 1.3.	Maddelerin mikrodalga enerjisi ile etkileşimi.....	7
Şekil 1.4.	Mikrodalgayı soğuran malzemelerde ısınma olayı	8
Şekil 1.5.	Elektromanyetik dalga spektrumu.....	11
Şekil 1.6.	Yenilebilir filmler için biyopolimer kaynakları	16
Şekil 2.1.	Mısır niştasının moleküler yapısı.....	19
Şekil 2.2.	Gliserolün moleküler yapısı	19
Şekil 2.3.	TBC' nin moleküler yapısı.....	20
Şekil 2.4.	Kızılötesi-mikrodalga (IR-MW) kombinasyon fırının temsili şekli	24
Şekil 2.5.	Tez kapsamında kullanılan Advantium Oven™ kızılötesi- mikrodalga kombinasyon fırının fotoğrafı	24
Şekil 2.6.	Tez kapsamında kullanılan Konica Minolta CR-400 renk ölçer.....	26
Şekil 2.7.	CIE L*, a*, b* Renk Sistemi.....	27
Şekil 2.8.	Tez kapsamında kullanılan POM cihazı (Nikon LV100 POL).....	27
Şekil 2.9.	Tipik RVA eğrisi.....	29
Şekil 2.10.	Tez kapsamında kullanılan Mettler Toledo DSC-1.....	30
Şekil 2.11.	Tez kapsamında kullanılan FTIR (PerkinElmer Spectrum 100).....	31
Şekil 2.12.	Tez çalışması kapsamında kullanılan Xplore marka mikro harmanlayıcı test cihazı	32
Şekil 2.13.	Tez çalışması kapsamında kullanılan hidrolik pres (Yücel Makine)	32
Şekil 2.14.	Tez kapsamında kullanılan Instron (Model 3345) mekanik test cihazı	33
Şekil 2.15.	Çekme testi sonrası elde edilen gerilim-gerinim eğrisi	34
Şekil 2.16.	Katı yüzeye düşürülen sıvı damlasının davranışı	34
Şekil 2.17.	Tez kapsamında kullanılan Attension Theta Lite model temas açısı cihazı	35
Şekil 2.18.	Tez kapsamında kullanılan Mettler Toledo TGA1 model analiz cihazı	36
Şekil 3.1.	Isıl işlem görmemiş fırın poşeti ve % 50 IR 15 dk. ısıtım işlemi uygulanmış fırın poşetine ait FTIR spektrumu	39
Şekil 3.2.	M (Doğal nişasta) örneğine ait POM görüntüsü	42
Şekil 3.3.	% 15 (1Ö, 2Ö, 3Ö) ve % 25 (9Ö, 10Ö, 11Ö) neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden modifiye edilen nişasta örneklerine ait POM görüntüleri	43
Şekil 3.4.	M (Doğal nişasta), % 15 (4Ö, 5Ö, 6Ö) ve % 25 (12Ö, 13Ö) neme tavlanmış, gliserol ve TBC eklenmeden modifiye edilen nişasta örneklerine ait POM görüntüleri	44
Şekil 3.5.	M (Doğal nişasta), % 15 (7Ö, 8Ö) ve % 25 (14Ö, 15Ö) neme tavlanmış, gliserol ve TBC eklenmeden modifiye edilen nişasta örneklerine ait POM görüntüleri	45

Şekil 3.6.	% 15 (1K, 2K, 3K) ve % 25 (9K, 10K, 11K) neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenerek modifiye edilen karışım nişastalara ait POM görüntüleri	46
Şekil 3.7.	M (Doğal nişasta), %15 (4K, 5K, 6K) ve %25 (12K, 13K) neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenerek modifiye edilen karışım nişastalara ait POM görüntüleri.....	47
Şekil 3.8.	M (Doğal nişasta), % 15 (7K, 8K) ve % 25 (14K, 15K) neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenerek modifiye edilen karışım nişastalara ait POM görüntüleri.....	48
Şekil 3.9.	M (Doğal nişasta) ile gliserol ve TBC içermeyen nişastaların X-ışını kırınım desenleri.....	53
Şekil 3.10.	M (Doğal nişasta) ile gliserol ve TBC içeren karışım nişastaların X-ışını kırınım desenleri.....	53
Şekil 3.11.	M (Doğal nişasta) örneğine ait SEM görüntüleri (A: x250, Ölçek: 400 µm; B: x500, Ölçek: 200 µm; C: x1000, Ölçek: 100 µm; D: x2000, Ölçek: 50 µm).....	58
Şekil 3.12.	% 50 MW ısıtma uygulanan, % 15 nemli 3Ö ve 3K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 50 µm, x8000, Ölçek: 10 µm).....	59
Şekil 3.13.	% 50 IR ısıtma uygulanan, % 15 nemli 6Ö ve 6K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 50 µm, x8000, Ölçek: 10 µm).....	60
Şekil 3.14.	% 20 MW + % 20 IR kombinasyon ısıtma uygulanan, % 15 nemli 7Ö ve 7K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 50 µm, x8000, Ölçek: 10 µm).....	61
Şekil 3.15.	% 30 MW + % 30 IR ısıtma uygulanan, % 15 nemli 8Ö ve 8K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 40 µm, x8000, Ölçek: 10 µm).....	62
Şekil 3.16.	% 50 MW ısıtma uygulanan, % 25 nemli 11Ö ve 11K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 50 µm, x8000, Ölçek: 10 µm).....	63
Şekil 3.17.	% 30 IR ısıtma uygulanan, % 25 nemli 13Ö ve 13K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 50 µm, x8000, Ölçek: 10 µm).....	64
Şekil 3.18.	% 20 MW + % 20 IR kombinasyon ısıtma uygulanan, % 25 nemli 14Ö ve 14K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 40 µm, x8000, Ölçek: 10 µm).....	65
Şekil 3.19.	% 30 MW + % 30 IR kombinasyon ısıtma uygulanan, % 25 nemli 15Ö ve 15K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 40 µm, x8000, Ölçek: 10 µm).....	66
Şekil 3.20.	M (Doğal nişasta), % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (1Ö, 2Ö, 3Ö) ve eklenerek (1K, 2K, 3K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait DSC termogramları	70
Şekil 3.21.	M (Doğal nişasta), % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (4Ö, 5Ö, 6Ö) ve eklenerek (4K, 5K, 6K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait DSC termogramları	70
Şekil 3.22.	M (Doğal nişasta), % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (7Ö, 8Ö) ve eklenerek (7K, 8K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait DSC termogramları	71

Şekil 3.23. M (Doğal nişasta), % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (9Ö, 10Ö, 11Ö) ve eklenerek (9K, 10K, 11K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait DSC termogramları	71
Şekil 3.24. M (Doğal nişasta), % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (12Ö, 13Ö) ve eklenerek (12K, 13K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait DSC termogramları	72
Şekil 3.25. M (Doğal nişasta), % 25 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (14Ö, 15Ö) ve eklenerek (14K, 15K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait X-ışını kırınım desenleri ve % kristalinite oranları	72
Şekil 3.26. % 15 neme tavllanmış gliserol ve TBC eklenmeden (1Ö, 2Ö, 3Ö) ve eklenerek (1K, 2K, 3K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu	74
Şekil 3.27. M (Doğal nişasta) % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (4Ö, 5Ö, 6Ö) ve eklenerek (4K, 5K, 6K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu	74
Şekil 3.28. M (Doğal nişasta) % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (7Ö, 8Ö) ve eklenerek (7K, 8K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu	75
Şekil 3.29. M (Doğal nişasta), % 25 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (9Ö, 10Ö, 11Ö) ve eklenerek (9K, 10K, 11K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu	75
Şekil 3.30. M (Doğal nişasta), % 25 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (12Ö, 13Ö) ve eklenerek (12K, 13K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu	76
Şekil 3.31. M (Doğal nişasta), % 25 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (14Ö, 15Ö) ve eklenerek (14K, 15K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu	76
Şekil 3.32. Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir film örnekleri.....	78
Şekil 3.33. Modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş karışım modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir film örnekleri	80
Şekil 3.34. Yenilebilir film örneklerine ait kopmada uzama (%) değerleri	84
Şekil 3.35. Tüm yenilebilir film örneklerine ait çekme dayanımı (MPa) değerleri.....	84
Şekil 3.36. Tüm yenilebilir film örneklerine ait su temas açısı değerleri.....	87
Şekil 3.37. M, 1Ö, 2Ö, 3Ö ile 1K, 2K, 3K kodlu yenilebilir film örneklerine ait TGA termogramları.....	88
Şekil 3.38. M, 4Ö, 5Ö, 6Ö ile 4K, 5K, 6K kodlu yenilebilir film örneklerine ait TGA termogramları.....	88
Şekil 3.39. M, 7Ö, 8Ö ile 7K, 8K kodlu yenilebilir film örneklerine ait TGA termogramları	89
Şekil 3.40. M, 9Ö, 10Ö, 11Ö ile 9K, 10K, 11K kodlu yenilebilir film örneklerine ait TGA termogramları.....	89
Şekil 3.41. M, 12Ö, 13Ö ile 12K, 13K kodlu yenilebilir film örneklerine ait TGA termogramları.....	90
Şekil 3.42. M, 14Ö, 15Ö ile 14K, 15K kodlu yenilebilir film örneklerine ait TGA termogramları.....	90

Şekil 3.43. M, 1Ö, 2Ö, 3Ö ile 1K, 2K, 3K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları	93
Şekil 3.44. M, 4Ö, 5Ö, 6Ö ile 4K, 5K, 6K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları	93
Şekil 3.45. M, 7Ö, 8Ö ile 7K, 8K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları.....	94
Şekil 3.46. M, 9Ö, 10Ö, 11Ö ile 9K, 10K, 11K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları.....	94
Şekil 3.47. M, 12Ö, 13Ö ile 12K, 13K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları	95
Şekil 3.48. M, 14Ö, 15Ö ile 14K, 15K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları	95



TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.	% 15 ve % 25 nem içeriğine tavllanmış, gliserol ve TBC içermeyen nişasta örneklerine uygulanan IR, MW, IR-MW kombinasyon ısıtma koşulları (güç, süre)	21
Tablo 2.2.	% 15 ve % 25 nem içeriğine tavllanmış, gliserol ve TBC içeren karışım nişasta örneklerine uygulanan IR, MW, IR-MW kombinasyon ısıtma koşulları (güç, süre)	22
Tablo 2.3.	RVA analizinde kullanılan kısa profile ait sıcaklık-hız değişimi.....	28
Tablo 3.1.	% 15 ve % 25 nem içeriğine tavllanmış nişasta örneklerinin farklı koşullarda MW, IR ve IR-MW kombinasyon ısıtma uygulamaları ile modifikasyonu sonrasında kaydedilen ortam ve ürün yüzey sıcaklıkları	38
Tablo 3.2.	Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş gliserol ve TBC içermeyen nişastaların renk değerleri.....	40
Tablo 3.3.	Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş gliserol ve TBC içeren karışım nişastaların renk değerleri	41
Tablo 3.4.	Modifiye nişastalara ait 2θ (°) ve $[d$ (Å)] değerleri	51
Tablo 3.5.	Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile gliserol ve TBC eklenmeden modifiye edilmiş nişastaların RVA profili değerleri	55
Tablo 3.6.	Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile gliserol ve TBC eklenerek modifiye edilmiş nişastaların RVA profili değerleri.....	56
Tablo 3.7.	Gliserol ve TBC içermeyen modifiye nişastaların DSC termogramları.....	68
Tablo 3.8.	Gliserol ve TBC içermeyen modifiye nişastaların DSC termogramları.....	69
Tablo 3.9.	Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin kalınlık ve renk değerleri	82
Tablo 3.10.	Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin kalınlık ve renk değerleri	83
Tablo 3.11.	Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol veTBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin WCA (°) değerleri	86
Tablo 3.12.	Modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş karışım nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin WCA (°) değerleri	86
Tablo 3.13.	Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin T_{10} , T_{max} ve T_{90} değerleri	91

Tablo 3.14. Modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş karışım nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin T_{10} , T_{max} ve T_{90} değerleri	92
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T_f	: Sonlanma sıcaklığı (°C)
T_o	: Başlangıç sıcaklığı (°C)
T_p	: Pik sıcaklığı, (°C)
T_{10}	: Yüzde 10 kütle kaybındaki sıcaklık (°C)
T_{90}	: Yüzde 90 kütle kaybındaki sıcaklık (°C)
ΔH_j	: Jelatinizasyon Entalpisi

Kısaltmalar

DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GLY	: Glycerol (Gliserol)
HMT	: Heat Moisture Treatment (Isı-Nem Uygulaması)
IR	: Infrared (Kızılötesi)
IR-MW	: Infrared-Microwave (Kızılötesi-Mikrodalga)
MW	: Microwave (Mikrodalga)
POM	: Polarized Optical Microscope (Polarize Optik Mikroskop)
RVA	: Rapid Visco Analyser (Mikroviskoanalizör)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
TBC	: Tributyl citrate (Tributil sitrat)
TGA	: Thermo Gravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
UV	: Ultraviyole
WCA	: Water Contact Angle (Su Temas Açısı)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

FARKLI ISITMA TEKNOLOJİLERİ-NEM UYGULAMASI İLE MODİFİYE EDİLMİŞ NİŞASTALARIN VE BU NİŞASTALARDAN ELDE EDİLEN YENİLEBİLİR FİLMLERİN ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Tez çalışmasının ilk kısmında, doğal mısır nişastası, 2 farklı nem içeriğine (% 15 ve % 25) tavlandıktan sonra gliserol ve TBC ilave edilerek (karışım nişastalar) ve edilmeyerek farklı güç ve sürelerde kızılötesi (IR), mikrodalga (MW) ve kızılötesi-mikrodalga kombinasyon (IR-MW) ısıtmaya maruz bırakılarak modifiye edilmişlerdir. Modifikasyon sonrası elde edilen nişastalar, fiziksel, optik, morfolojik ve termal özellikler açısından karakterize edilmişlerdir. Nişastalara modifikasyon öncesinde gliserol ve TBC eklenmesinin nişastaların renklerini koyulaştırdığı, daha sarı renkli yaptığı, jelatinizasyon sıcaklıklarını arttırdığı, jelatinizasyon entalpileri ile viskozitelerini ise azalttığı görülmüştür. Modifikasyon işlemi, nişastaların fiziksel, optik, morfolojik, termal özellikleri ile X-ışını kırınım desenlerini belirgin bir şekilde değiştirmiştir. Tez çalışmasının ikinci kısmında ise çalışmanın ilk kısmında elde edilen gliserol ve TBC içeren (karışım) ve içermeyen modifiye nişastalar, yenilebilir film üretiminde kullanılmıştır. Gliserol ve TBC içermeyen modifiye nişastalardan yenilebilir film üretiminde, gliserol ve TBC, ekstrüzyon işlemi öncesinde modifiye nişastalara ilave edilerek yenilebilir filmler elde edilmiştir. Gliserol ve TBC içeren modifiye nişastalar ise doğrudan yenilebilir film üretiminde kullanılmışlardır. Elde edilen yenilebilir filmler, mekanik, fiziksel, optik ve termal özellikler açısından karakterize edilmişlerdir. Tez çalışması kapsamında elde edilen bütün yenilebilir filmlerin hidrofilik karakterde olduğu tespit edilmiştir. Modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin uzama değerleri ve su temas açısı değerleri ile termal dayanımlarının doğal nişastadan elde edilen yenilebilir filmlerin uzama ve su temas açısı değerleri ile termal dayanımlarından yüksek, çekme dayanımlarından ise düşük olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kızılötesi, Mısır Nişastası, Mikrodalga, Nişasta Modifikasyonu, Yenilebilir Film.

THE PROPERTIES OF STARCHES MODIFIED WITH DIFFERENT HEATING TECHNOLOGY-MOISTURE TREATMENT AND EDIBLE FILMS OBTAINED FROM THOSE MODIFIED STARCHES

ABSTRACT

In the first part of the study, natural corn starches were annealed to two different moisture content (15 % and 25 %) and starches with and without glycerol and TBC were modified by infrared, microwave, infrared-microwave combination heating at different heating conditions (power and time). Modified starches were characterized in terms of physical, optical, morphological and thermal properties. Addition of glycerol and TBC before modification process provided starches with more yellow and darker color, increased gelatinization temperature and decreased gelatinization enthalpy and viscosity of modified starches. Modification process had remarkably changed the physical, optical, morphological, thermal properties and x-ray patterns of starches. In the second part of the study, modified starches with or without glycerol and TBC were used to produce edible films. In the production of edible films from starches without glycerol and TBC, glycerol and TBC were added to the film formulation before extrusion process. The modified starches that contain glycerol and TBC (blend starch) were directly used in edible film production. Edible films were characterized in terms of mechanical, physical, optical and thermal properties. All edible films were found to be hydrophylic. The elongation, water contact angle values and thermal stability of the edible films produced from modified starches were found to be higher and the tensile strength values of them were found to be lower than that of edible films produced from natural corn starch.

Keywords: Infrared, Corn Starch, Microwave, Starch Modification, Edible Film.

GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin gelişmesi, artış gösteren çevre ve sağlık sorunları, tüketicilerin bu konulardaki hassasiyet ve duyarlılığındaki artış ile yeni kaynakların kullanılabilir alanlarını geliştirme isteği günden güne artarken gıda sektöründe kullanılan ambalajlamadaki kısıtlamaların önüne geçebilmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunların başında biyopolimer paketlerinin geliştirilmesi rol oynarken, gıda sektörü için yenilebilir film ve kaplamalar, gıdaların fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak bozunmalarını önleyip korurken, kalitelerini korumakta ve raf ömürlerini arttırmaktadır.

Doğal nişasta, doğadaki bolluğu, düşük maliyetli olması, biyobozunur olması ve termoplastik özellik göstermesi gibi avantajları nedeniyle yenilebilir film ve kaplama üretiminde yaygın olarak kullanılan polisakkarit yapıdaki biyopolimerlerden biridir. Ancak ambalaj üretimi söz konusu olduğunda, plastikleştirme, başka malzemelerle karıştırma veya modifikasyon olmaksızın tek başına nişastadan uygun özellikte filmler elde etmek mümkün olamamaktadır.

Literatürde nişastanın ısı-nem uygulamasıyla modifikasyonunda tek başına ya da arka arkaya mikrodalga ve kızılötesi ısıtma teknolojilerinin kullanımına yönelik çalışmalar olmasına karşın bu şekilde modifiye edilmiş nişastaların, yenilebilir film üretiminde kullanılmasına ilişkin henüz bir çalışma yapılmamıştır. Aynı zamanda nişasta modifikasyonunda IR-MW kombinasyon ısıtma teknolojilerinin eş zamanlı birlikte kullanıldığı bilimsel bir çalışmaya rastlanmamıştır ve dolayısıyla da bu şekilde yenilebilir film üretimi de yapılmamıştır. Bu tez çalışması, bu konuda veriler sunan ilk çalışmadır. Bu tez çalışmasının ilk kısmında, kızılötesi ve mikrodalga ısıtmanın ayrı ayrı ve eş zamanlı uygulanmasının nişastanın fiziksel, reolojik ve termal özelliklerinde neden olduğu değişimler, ikinci kısmında ise farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulamasıyla modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin fiziksel, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda plastikleştirici (gliserol) ve koplastikleştiricinin (TBC) yenilebilir film formülasyonuna ilave edilme şeklinin (i.

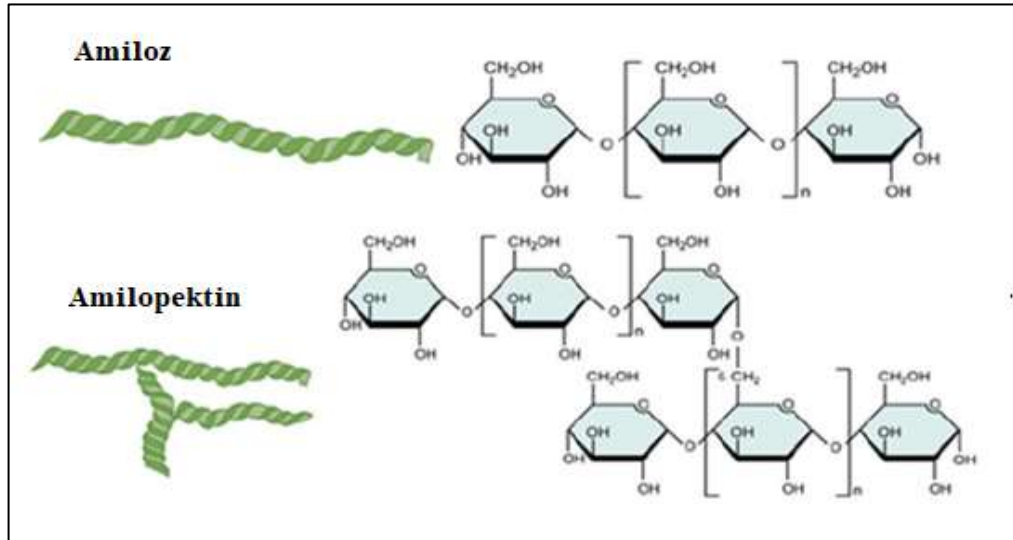
Gliserol ve TBC' nin nişasta modifikasyonu öncesinde tavlannıř nişastaya ilave edilmesi, ii. Gliserol ve TBC' nin ekstrüzyon işlemi öncesinde modifiye nişastaya ilave edilmesi) yenilebilir filmlerin fiziksel, mekanik ve termal özelliklerine etkisi de incelenmiştir.



1. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

1.1. Nişastanın Yapısı

Bir biyopolimer olan nişasta, amiloz ve amilopektin adı verilen iki kısımdan oluşmaktadır. Düz zincirli bir homopolisakkarit olan amiloz, $\alpha(1-4)$ D-glukozidik bağları ile bağlanan, güçlü, izotropik, kokusuz, tatsız ve renksiz yapıya sahiptir ve film oluşturabilen bir polimerdir (Campos ve diğ., 2011). Amilopektin ise dallanmış bir yapıya sahip olup 25-30 glüköz ünitesinin birbirine $\alpha(1-4)$ ve $\alpha(1-6)$ glukozidik bağı ile bağlanmasıyla oluşan bir polimerdir (Pérez ve Bertoft, 2010). Nişasta, yarı kristal bir malzeme olup, bünyesinde kristal ve amorf bölgeler içeren granül formunda bir yapıdır (Jenkins ve diğ., 1993; Ratnayake ve Jackson 2006). Nişastada amilopektin içeriğinin yüksek olması, daha yüksek kristallilik anlamına gelmektedir. Amiloz ve amilopektinin oranı nişastanın yaşına ve kaynağına bağlı olmakla birlikte genellikle % 20-25 amiloz, % 75-80 amilopektin şeklinde değişmektedir (Brown ve Poon, 2005). Doğal buğday, mısır ve patates nişastaları, % 20-30 oranında amiloz içerirken, mumsu nişastalar % 5'in altında, yüksek amilozlu nişastalar ise % 50-80 gibi yüksek oranlarda amiloz içermektedir (Liu, 2005).



Şekil 1.1. Amiloz ve amilopektinin temel yapıları (Sanyang ve diğ. (2018)' den adapte edilmiştir)

Nişasta tanecikleri, sahip oldukları güçlü hidrojen bağlarının nişasta zincirlerini bir arada tutması sebebiyle soğuk suda çözünmezler. Bunun yanı sıra, nişastanın suda ısıtılması ile su molekülleri, amiloz ve amilopektinin hidroksil grupları ile etkileşir ve nişastanın sahip olduğu kristal yapı tahrip olur ve nişasta kısmen suda çözünür hale gelir (Hoover, 2001). Fazla suda ya da hidrojen bağı yapabilen başka bir çözücüde (sıvı amonyak, formamit, dimetil sülfoksit, formik asit, vb.) yüksek sıcaklıkta (nişastanın tipine bağılı olarak yaklaşık 65-100 °C arası sıcaklıklarda) ısıtılan nişasta, geri dönüşümü olmayan bir jelatinizasyon sürecine girer. Yapıda kristalinite kaybı, su emilimi, granüllerin şişmesi gibi olaylar da meydana getiren bu durum, film oluşturmada kullanılmak üzere homojen bir çözelti elde edilebilmesi için oldukça gereklidir (Zhong ve diğ., 2009; Carvalho, 2008).



Şekil 1.2. Nişastanın kullanım alanları

Doğal nişastadan elde edilen filmler mekanik özellikler bakımından yeterli olmadığından, doğal nişasta film ve kaplama üretiminde tek başına kullanılamamaktadır. Ancak film formülasyonuna başka polimerler ve plastikleştiriciler ilave edilerek ya da doğal nişasta yerine modifiye nişasta kullanılarak bu durumun üstesinden gelinebilmektedir (Dhall, 2013).

Birçok endüstriyel alanda (Şekil 1.2), doğal yapısının tamamen ya da kısmen yok olmasından sonra kullanıma elverişli hale gelen nişasta, kimyasal, fiziksel ve

enzimatik olarak ya da bu yöntemlerin kombinasyonu ile modifiye edilebilmektedir (Beckles ve Thitisaksakul, 2010).

1.2. Nişasta Modifikasyon Yöntemleri

Doğal nişastanın sahip olduğu pozitif özelliklerinin geliştirilebilmesi, eksikliklerinin giderilebilmesi, endüstriyel uygulamalar için nişastanın yararlılığının arttırabilmesi için nişasta modifikasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Nişasta modifikasyonu, sürekli gelişen ve kendini yenileyen bir endüstridir ve bu modifikasyonlar sonucunda yeni fonksiyonel özelliklere sahip, katma değeri yüksek olan nişastalar elde edilebilmektedir (Kaur ve diğ., 2012).

Nişasta modifikasyonu için kimyasal, enzimatik, genetik / biyoteknolojik ve fiziksel olmak üzere 4 farklı yöntem kullanılmaktadır.

1.2.1. Kimyasal Modifikasyon

Kimyasal modifikasyon, esterleşme, eterleşme, çapraz bağlama, hidroliz, asit ile muamele, oksidasyon, katyonizasyon, ozonlanma gibi işlemleri kapsar. Bu tür modifikasyonda kimyasallar kullanılmakta ve bu kimyasallar çevre sorunlarına neden olmaktadır. Kimyasal modifikasyonun yarattığı tehlikeli kalıntıların etkisini azaltmak için kimyasal modifikasyon; mikrodalga, radyasyon, ekstrüzyon gibi fiziksel modifikasyon yöntemlerinden bir ya da birkaçı ile kombine olarak kullanılabilmektedir (Kaur ve diğ., 2012).

Katalizör olarak kullanılan nişasta nanopartiküllerinin lipaz enzimi ile esterleşmesi (Chakraborty ve diğ., 2005), UV fotopolimerizasyonu ile hazırlanan nişasta bazlı hidrojel (Li ve Zhang, 2007), nişasta maleat ve nişasta süksinatların mikrodalga destekli olarak sentezlenmesi (Xing ve diğ., 2006); Jyothi ve diğ., 2005), hidroksipropilasyon ve nişastanın enzimatik hidrolizi (Karim ve diğ., 2008), kimyasal modifikasyona örnek olarak verilebilir.

1.2.2. Enzimatik modifikasyon

Bu modifikasyon yönteminde temel olarak yapıyı hidrolize edici enzimler kullanılmaktadır. Enzimatik olarak modifiye edilen nişastalar, gıda maddelerinde, kozmetik ürünlerinde, eczacılık ürünlerinde, deterjan ve yapıştırıcı malzeme

üretiminde olmak üzere birçok kullanım alanına sahiptir (Euverink ve Binnema,1998; Kaper ve diğ., 2003; 2005).

1.2.3. Genetik / biyoteknolojik modifikasyon

Son yıllarda genetik mühendisliğinin gelişmesi ile birlikte nişastanın genetik modifikasyonu mümkün olmuştur. Nişasta üzerine 1930' lu yıllardan sonra uygulanmaya başlanan genetik modifikasyon, granülde yer alan amilopektin ve amiloz oranlarının değiştirilmesine dayanmaktadır (Wurzburg,1986).

1.2.4. Fiziksel modifikasyon

Nişastanın fiziksel modifikasyonu ile çiriş ve jelleşme özellikleri, sindirilebilirliği işlevleri değiştirilebilmektedir (BeMiller, 2018). Isı-nem uygulaması, tavlama, ön çirişlendirme, yüksek basınç uygulaması, vb. yöntemler, herhangi bir kimyasal içermediği için nişasta modifikasyon yöntemi olarak güvenle kullanılabilmekte ve sıklıkla tercih edilmektedir (Kaur ve diğ., 2012).

1.2.4.1. Isı nem uygulaması ile nişasta modifikasyonu

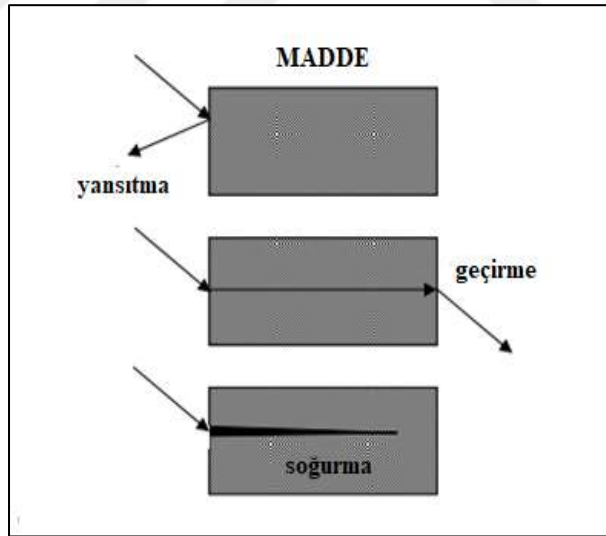
Isı-nem uygulaması, % 10 ile % 30 arasında düşük bir nem oranına tavllanmış nişastaya, genellikle 90-120 °C sıcaklıklarda 15 dakika ila 16 saat süreyle konvansiyonel ısıtma uygulanmasını kapsayan bir fiziksel modifikasyon yöntemidir. Isı-nem uygulamasında, etüv ve otoklavda konvansiyonel ısıtmanın yanısıra (Hoover ve Manuel, 1996; Chung ve diğ., 2009a; Varatharajan ve diğ., 2010; Zavareze ve diğ., 2010) mikrodalga, kızılötesi gibi farklı ısıtma teknolojilerinden de yararlanılmaktadır (Lewandowicz ve diğ., 2000; Luo ve diğ., 2006; Zhang ve diğ., 2009; Ismailoglu ve Basman, 2015, 2016).

Bu tez çalışmasında, zaman tasarrufu, yüksek ısı transferi, ürüne doğrudan ısı nüfuzu, vb gibi avantajlar sağlamaları nedeniyle ısı-nem yoluyla modifiye nişasta üretiminde kızılötesi, mikrodalga ve kızılötesi-mikrodalga kombinasyon ısıtma teknolojilerinin kullanılması planlanmıştır.

1.2.4.1.1. Mikrodalga ısıtma ve mikrodalga ısıtma-nem uygulaması ile nişasta modifikasyonu

Mikrodalgalar (MW), elektromanyetik spektrumda 0,01-1 m dalga boyu ve 0,3-300 GHz frekans aralığında olan yani kızılötesi dalgalar ile radyo dalgaları arasında yer alan, yüksek frekanslı iyonize edici olmayan elektromanyetik dalgalardır. Hızlı ısı transferi ve kısa sürede hacimsel ısıtma sağlaması gibi avantajları nedeniyle gıda sanayi başta olmak üzere bir çok sektörde giderek daha fazla kullanım alanı bulmaktadır (Rajko ve diğ., 1997; Dağlıoğlu ve diğ.,2000).

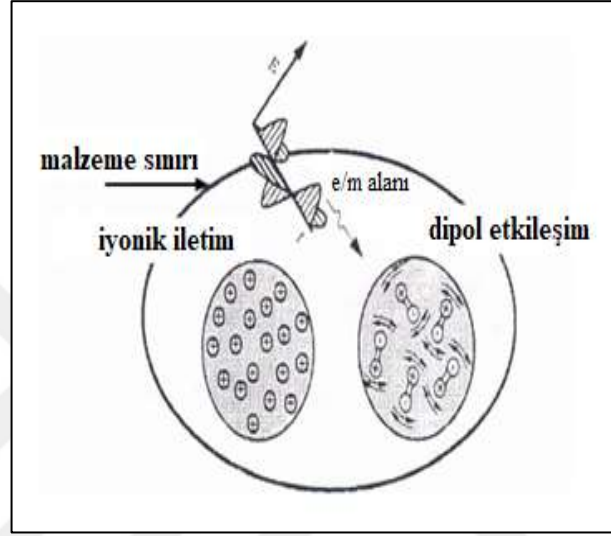
Mikrodalgalar, maddeler ile 3 şekilde etkileşmektedirler. Maddeler, mikrodalgayı ya yansıtmakta ya geçirmekte ya da soğurmaktadırlar (Engelder ve Buffler, 1991) (Şekil 1.3). Elektriksel iletken olan malzemeler (metaller, vb.) mikrodalgayı yansıtırlar ve ısınmazlar. Yüksek yalıtkan özellik gösteren malzemeler, mikrodalgayı soğurmadan geçirirler ve ısınmazlar. Su, şeker, yağ gibi mikrodalgayı soğuran malzemeler ise elektromanyetik alana maruz kaldıklarında ısınırlar (Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012).



Şekil 1.3 Maddelerin mikrodalga enerjisi ile etkileşimi (Engelder ve Buffler, (1991)' den adapte edilmiştir.

Mikrodalgayı soğuran malzemelerde ısınma, dipol etkileşim ve iyonik iletim olmak üzere iki mekanizma ile olmaktadır (Şekil 1.4.) (Datta ve diğ., 2005b). Dipol etkileşimde, dipol momentli malzemeler (örneğin su molekülü), elektrik alan altında

dönme hareketi yapmakta, bu dönme hareketi sonucu oluşan sürtünme kuvveti, moleküllerin enerji kazanıp ısınmasına neden olmaktadır. İyonik iletimde ise iyonlar, mikrodalganın elektrik alanının neden olduğu polarite değişimine bağlı olarak hareket etmekte ve çarpışmaktadırlar. Bu çarpışma sonucu açığa çıkan kinetik enerji, ısı enerjisine dönüşmekte ve iyon içeren madde ısınmaktadır (Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012).



Şekil 1.4. Mikrodalgayı soğuran malzemelerde ısınma olayı (Datta ve diğ. (2005b)' den adapte edilmiştir)

Mikrodalga ısıtmanın seçici ve hacimsel ısıtma sağlaması, düşük enerji sarfıyatı, ısıtma kolaylığı, daha az yer kaplama, homojen ısı dağılımı sağlama gibi avantajlara sahip olması, mikrodalganın farklı endüstrilerde (gıda ısıtma, pişirme, kurutma, çözündürme, tavlama, kavurma, sterilizasyon, pastörizasyon, böcek kontrolü vb.), metalürji (kurutma, malzemedeki biyolojik makro zararlıların yok edilmesi, vb.), biyomedikal (tıbbi atıkların sterilizasyonu, tıbbi görüntüleme yöntemleri, diş alçı modellerinin kurutulması, diş protezi kalıplarının oluşturulması, vb.), kimya (kimyasal sentez, boyaların kurutulması, polimerleştirme, polimer malzemelerin özelliklerinin değiştirilmesi ve geliştirilmesi, vb.) kullanımını yaygınlaştırmaktadır.

Mikrodalganın kullanıldığı bir diğer uygulama da nişasta modifikasyonudur. Mikrodalga ısıtma, nişastanın hem fiziksel hem de kimyasal modifikasyonunda kullanılmaktadır. Mikrodalga ısıtmanın nişastanın jelatinizasyon mekanizmasını değiştirdiği ve nişastanın reolojik özelliklerini, sudaki çözünürlüğünü, kristalinitesini

etkilediği yapılan çalışmalarda bildirilmektedir (Lewandowicz ve diğ., 1998; Lewicka ve diğ., 2015; Shah ve diğ., 2016). Ayrıca nişastanın oksidasyon, esterifikasyon, hidroliz ve eterifikasyon reaksiyonlarıyla modifiye edilmesinde de mikrodalga ısıtmadan yararlanılmaktadır. Mikrodalga uygulamasının reaksiyon verimini arttırdığı ve reaksiyona özgü seçicilik gösterdiği ve reaksiyonu hızlandığı belirtilmektedir (Lewicka ve diğ., 2015).

Anderson ve Guraya (2006) yaptıkları çalışmada, mumsu ve mumsu olmayan pirinç nişastalarının nem içeriklerini % 20 neme tavlayıp mikrodalga ısıtmaya tabi tutmuşlar ve mikrodalga ısıtma-nem uygulamasının bu nişastaların sindirilebilirlik, çirşlenme ve morfolojik özelliklerine etkilerini incelemiştir. Mikrodalga ısıtmanın, nişastaların sindirilebilirlik ve morfolojik özelliklerine etkisinin az olduğu, vizkozite değerlerinde ise önemli değişiklikler meydana getirdiği belirtilmiştir.

Zhang ve diğ. (2009) çalışmalarında, mikrodalga ısı-nem uygulamasının ağırlıkça % 20-45 nem içeriğine sahip *Canna edulis Ker* yumru nişastasının çeşitli özelliklerine (amiloz sızma oranı, enzimatik sindirilebilirlik derecesi, X-ışını kırınım (XRD) deseni ve termal özellikler (DSC)) etkisini incelenmiştir. Amiloz sızması oranı ele alındığında, % 40 nem içeriğine sahip nişasta örneklerine 15 dakika boyunca 800W gücünde mikrodalga uygulamasının, en ideal mikrodalga ısı/nem uygulaması koşulu olduğu bildirilmiştir. Bunun yanı sıra farklı mikrodalga-nem uygulama koşullarında, nişastanın kristal yapısının B tipinden A tipine değiştiği, kristalinite oranının arttığı ve enzimatik sindirilebilirliğinin değiştiği belirtilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile yapılan termal incelemede, mikrodalga-nem uygulamasıyla endotermik pik sıcaklık (T_0 , T_p ve T_c) değerlerinin yükseldiği, ilave olarak ekzotermik piklerin de görüldüğü bildirilmiştir. Sonuç olarak, mikrodalga ısı/nem uygulamasında mikrodalga gücü, nem içeriği ve sıcaklık arasında pozitif bir ilişki olduğu, kristaliniteyi arttırdığı ve insan sağlığına yararlı olabilecek enzime dirençli kısımların oluştuğu sonuçlarına varılmıştır.

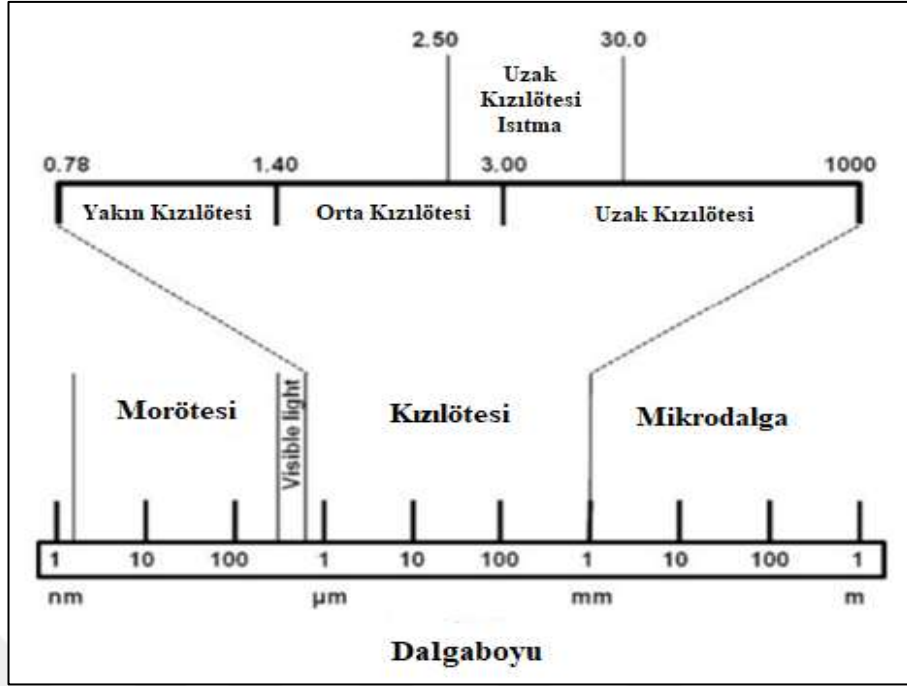
Román ve diğ. (2015), nemi % 11,95 olan mısır ununu ve % 30 neme tavlayıp 24 saat beklettikten sonra 0,5, 1, 2 ve 4 dakika süresince 400 W mikrodalga radyasyona maruz bırakıp, bu uygulamanın mısır ununun, çeşitli özellikleri (mikroyapı, X-ışını kırınım deseni, termal özellikleri (DSC) ve viskozitesi) üzerine etkisini incelemiştir.

Mikrodalga radyasyona maruz bırakılan mısır ununun normal mısır ununa kıyasla daha fazla şişmiş nişasta granülleri içerdiği, amiloz-lipit kompleksinin oluşumunu temsil eden V tipi kristal yapıyı daha güçlü sergilediği belirtilmiştir. MW uygulama süresinin mısır ununun çirilenme özelliğine etkisine bakıldığında, kısa süreli (0,5-1 dakika) MW uygulanan mısır ununun doğal mısır ununa kıyasla daha yüksek maksimum viskozite ve karıştırma ile viskozite azalması gösterirken, uzun süreli (2-4 dakika) MW uygulanan mısır ununda doğal mısır ununa göre daha düşük maksimum viskozite ve karıştırma ile viskozite azalması gösterdiği belirtilmiştir. Sonuç olarak, MW uygulamasının nişastanın kristalinitesini ve çirilenme özelliğini etkilediğini bildirmişlerdir.

Thumrongchote ve diğ. (2013) yaptıkları çalışmada, % 20 ve % 25 neme sahip manyok ve mısır unlarına 15, 30, 45 ve 60 saniye süresince 900 W gücünde mikrodalga ısıtma uygulamasının nişastanın çirilenme özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. % 20 ve % 25 neme sahip manyok ununun mikrodalga fırında 60 saniye ısıtılması ile katılma viskozitesi ile çirilenme sıcaklığının arttığı, karıştırma ile viskozite azalmasının ise azaldığı bildirilmiştir. % 20 neme sahip mısır ununa 0-60 saniye arasında MW uygulamasının nişastanın çirilenme özelliğini önemli ölçüde değiştirmedeği belirtilmiştir. % 25 neme sahip mısır ununa 60 saniye MW uygulandıktan sonra unun karıştırma ile viskozite azalmasının azaldığı, katılma viskozitesinin ise arttığı görülmüştür. Sonuç olarak, nişastanın çirilenme özelliklerinin, nem içeriği ve mikrodalga uygulama süresine bağlı olarak değişebildiğini bildirilmişlerdir.

1.2.4.1.2. Kızılötesi ısıtma ve kızılötesi ısıtma-nem uygulaması ile nişasta modifikasyonu

Kızılötesi (IR) radyasyon, görünür ışık ile mikrodalga arasında, 0,78-1000 µm dalga boyları arasındaki bölgeyi kapsayan bir elektromanyetik enerjidir. Kızılötesi ışınlar, dalga boyu ve emisyon sıcaklığına göre kendi içerisinde üç bölgeye ayrılmaktadır. Bunlar, yakın kızılötesi, orta kızılötesi ve uzak kızılötesidir. Bu üç bölgeyi tanımlayan dalgaboylarının alt ve üst sınırlarının literatürden literatüre küçük de olsa farklılıklar göstermesinin nedeni, bu bölgeler arasında keskin bir ayrımın olmamasıdır (Datta ve Almeida, 2005; Tuncel ve Tuncel, 2016).



Şekil 1.5. Elektromanyetik dalga spektrumu (Rastogi, (2012)' den adapte edilmiştir).

Kızılötesi radyasyonun penetrasyon derinliği, malzemenin bileşimine, yapısına ve kızılötesi radyasyonun dalga boyuna bağlıdır. (Datta ve Ni, 2002; Rastogi, 2012).

Kızılötesi ısıtma, yüksek ısı verim, hızlı ısıtma, enerji tasarrufu sağlama gibi avantajları sayesinde özellikle son yıllarda dehidrasyon, kızartma, pişirme, kavurma, çözdürme, sterilizasyon ve pastörizasyon gibi işlemlerde oldukça sık kullanılmaktadır (Krishnamurthy ve diğ., 2008). Kızılötesi ısıtmanın kullanıldığı bir diğer alan da nişasta modifikasyonudur.

İsmailoğlu ve Basman 2015 ve 2016 yıllarında yaptıkları çalışmalarda, sırasıyla % 20 ve % 30 nem içeriğine sahip mısır ve buğday nişastasına, 30, 60 ve 90 dakika süresince iki farklı güçte (550 ve 730 W) kızılötesi ısıtma uygulamış ve nişastaların fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Tüm örneklerde çift kırınım özelliğinin özellikle % 20 neme sahip olan granüllerin merkezinde kaybolduğu, A tipi kırınım modelinin ise korunduğu gözlenmiştir. IR gücünün artırılmasıyla $2\theta=20^\circ$ de yeni bir pik görülmüş ve % 30 neme sahip örneklerde 730 W gücündeki IR ısıtma ile bağlı kristalinite değerinin azaldığı, gücün 550 W' tan 730 W' a çıkarılması ile T_o , T_p ve T_c-T_o değerlerinin önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir. Artan nem içeriği ve ısıtma gücünün, viskozite üzerinde belirgin etkileri olduğu görülmüştür. Bununla birlikte,

95°C’de (23 dakika) uzun bekletme periyodu ile tipik RVA profili elde edilmiş, % 30 nem içeriğinde kızılötesi işlem görmüş nişastaların maksimum vizkozite ve karıştırma ile viskozite azalması değerleri için önemli düşüşler gözlenmiş, % 30 nem içeriğine sahip örneklerde çirilenme profilinin değiştiği saptanmıştır. Sonuç olarak, kızılötesi ısıtmanın, nişastanın jelatinizasyon derecesini, kristalinitesini, reolojik özelliklerini, sudaki çözünürlüğünü etkilediği tespit edilmiştir (Ismailoglu ve Basman, 2015, 2016).

1.2.4.1.3. Kızılötesi-mikrodalga kombinasyon ısıtma ve kızılötesi-mikrodalga ısıtma-nem uygulaması ile nişasta modifikasyonu

Kızılötesi-Mikrodalga (IR-MW) kombinasyon ısıtma, iki farklı ısıtma mekanizmasının (mikrodalga ve yakın kızılötesi) birlikte eş zamanlı olarak kullanıldığı zamandan tasarruf sağlayan bir teknolojidir.

Shah ve diğ. (2016a) hint kestanesinde elde edilen nişasta üzerine sabit güçte farklı zaman aralıkları ile (15, 30 ve 45 saniye olmak üzere) arka arkaya kızılötesi ve mikrodalga ısıtma uygulamışlardır. Bu uygulamalara maruz kalan hint kestanesi nişastalarının yapısal değişimlerini, Fourier dönüşümlü-kızılötesi spektroskopisi ile incelemiştir. İşlem görmüş nişastada radyasyon nedeniyle fazlalaşan hidroksil gruplarının 3240 cm^{-1} de tepe yoğunluğunu arttırdığını bildirmişlerdir. Doğal nişasta granüllerinin morfolojisinin pürüzsüz ve eliptik bir yüzey gösterdiği fakat uygulanan radyasyon ile yüzey çatlaklarının arttığı belirtilmiştir. Radyasyonun, nişastanın fizikokimyasal özelliklerinden su emme kapasitesinde, ışık geçirgenliğinde artış meydana getirdiği, amiloz içeriği, pH ve sinereziz özelliklerinde ise azalmaya neden olduğubildirilmiştir.

Maksimum vizkozite (peak viscosity-95 °C), incelme sonrası viskozite (trough viscosity), karıştırma ile viskozite azalması (breakdown viscosity), son viskozite (final viscosity) değerlerinin uygulama süresindeki artış ile iyileşme gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikal söndürücü) ve FRAP (ferrous-tripirydyltriazine - demir iyon indirgeyici antioksidan güç) analizleri ile antioksidan aktiviteleri dikkate alındığında, hem MW hem IR uygulamalarının nişastanın antioksidan aktivitesinde iyileşmeye neden olduğunu bildirmişlerdir (Shah ve diğ., 2016a).

1.3. Yenilebilir Filmler

1.3.1. Yenilebilir filmlerin fonksiyonları

Temel işlevleri, gıdayı dış etkenlerden ve kontaminasyondan koruma olan ambalajlar, gıdaların raf ömürlerini uzatmak, gıdaların dış etkenlerle etkileşimini minimize etmek ve paketlenmiş gıdaların kalitesini koruyabilmek için gıda yüzeylerinde ince katman ya da katmanlar halinde oluşturulan malzemelerdir (Baldwin, 1994; Keles, 2002). Yaşam kalitesinin artması, küresel trendlerden etkilenen tüketici ihtiyaç ve talepleri, ambalajlamada yenilikçi arayışlara girilmesine neden olmuştur (Brody ve diğ., 2008).

Film ve kaplamaların gıda kalitesi üzerinde etkin ve düzenleyici bir potansiyele sahip olması, ambalaj materyali olarak kullanılmalarına neden olmuştur. Bunun yanı sıra yenilebilir film ve kaplama malzemelerinin biyolojik olarak bozunabilir olması, çevre dostu olması ve sentetik malzemelere kıyasla çeşitli avantajlar sunması, bu konunun bilimsel platformda daha fazla çalışılmasına neden olmuştur (Tharanathan, 2003).

Taşıma ve depolama şartlarındaki olumsuzluklar nedeniyle meydana gelen nem kayıplarının azaltılması amacıyla 12. yüzyılda Çin'e turunçgiller üzerine uygulanan mumlu kaplamalar ile başlayan bu uygulama, yıllar içinde daha farklı materyaller ve amaçlarla gelişimini sürdürmüştür (Hardenberg, 1967; Kaplan, 1986). 1960' larda yenilebilir filmin ticari olarak kullanımı oldukça az ve meyvelerin yüzeyinin balmumu tabakasıyla kaplanması ile sınırlıyken 1990' lar itibariyle 600 şirketin bu uygulamayı kullanmaya başlamasıyla bu tür uygulamalara yönelim artmıştır. (Pavlath ve Orts, 2009).

Yenilebilir film ve kaplamaların gıda alanında uygulanmasının en büyük sebeplerinden biri nem kaybını önleme potansiyelleridir. Her gıda için belirli bir kritik su aktivitesi değeri vardır ve bu değerdeki değişimler gıdanın yapısı ve içinde bulunduğu ortam ile yakından alakalıdır (Kester ve Fennema, 1986). Biyopolimer esaslı malzemeler, su buharı geçirgenliği (WVP) konusunda zayıf bariyer özellikleri sergilemelerine rağmen O₂ ve CO₂ geçirgenliğinde etkili bariyerler olarak bilinmektedirler (Cuq ve diğ.,1997).

Yenilebilir filmlerin kullanılması ile gıdaların, yapısal olarak daha dayanıklı bir hal alması sağlanabilmektedir. Bunların yanı sıra işleme, depolama, dağıtma aşamaları

sürelerince ısıya daha dayanıklı ürünler elde edilmesine olanak sağlarlar (Kester ve Fennema, 1986). Ambalajlanmış ürün ile de tüketilebilmeyi mümkün kılan ve çevresel olarak herhangi bir sorun yaratmayan yenilebilir filmler, ideal ambalaj olarak nitelendirilmektedir ve tüketilmeler bile yenilebilir malzemelerden elde edildikleri için doğada polimerik malzemelerden elde edilen sentetik ambalajlardan daha hızlı şekilde yok olabilmektedirler (Gennadios ve Weller, 1990; 1991).

Yenilebilir filmler, polisakkarit, lipid, protein ve reçine gibi dört temel biyolojik malzemeden oluşmaktadır. Bu bileşenler, film oluşumunda, gıdaya eklenmek istenen özelliklere ve sahip oldukları avantaj/dezavantajlara göre ayrı ayrı ya da kompozit şeklinde film formülasyonuna ilave edilmektedirler. Kompozit şeklinde birden fazla komponentin birleştirilip kullanılmasıyla gaz geçirgenliği, su buharı geçirgenliği ve yapışma özellikleri geliştirilebilmektedir (Kester ve Fennema, 1986; Baldwin ve diğ.,1995).

Yenilebilir film ve kaplamalar, donmuş veya taze gıdaların yüzeyindeki dehidrasyonu geciktirmek, oksijene duyarlı gıdaların oksidasyonu ya da meyve ve sebzelerin olgunlaşmasının kontrolü için de oldukça önemlidir. Yenilebilir film ve kaplamaların depolama sırasında gıda içerisindeki aroma bileşiklerini tutmak, oluşabilecek toksisiteyi ve aroma içermeyen gıdalarda çözücü penetrasyonunu engellemek, ürünün farklı katmanları arasında oluşabilecek kütle transferini kontrol altında tutmak, ışık etkisi altında oluşabilecek reaksiyonların oluşumunu engellemek gibi çeşitli fonksiyonları bulunmaktadır (Debeaufort ve diğ. 1998).

Yüksek fonksiyonel verimlilik, bileşenlerin ve filmin yapısına bağlı olmakla birlikte, filmi oluşturan materyallerin seçimi, uygulanacak gıdanın yapısına ve filmin uygulanma amacına göre çeşitlilik göstermektedir. Yani suda çözünmeyen bazı proteinler, hidrofobik olan reçine ve mumlar nem transferinin geciktirilmesi istenen alanlarda kullanılırken, bazı suda çözünebilir proteinler ve polisakkaritler, düşük su buharı bariyer özelliği sergilemelerine rağmen sentetik filmlere göre daha düşük gaz geçirgenliğine sahip olmaları nedeniyle çeşitli gıda uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Gontard ve Guilbert, 1994).

1.3.2. Yenilebilir film üretim yöntemleri

Film yapıcı materyaller, kimyasal veya fiziksel bir işlemin etkisi altında moleküller arasında gerçekleşen etkileşimlerle sürekli bir yapı oluşturabilirler. Yenilebilir filmler, ana materyalin kendisi ve bileşenlerinden, ıslak üretim yöntemi (wet process), ve kuru üretim yöntemi (dry process) olmak üzere iki farklı teknikle elde edilmektedir (Paes ve diğ., 2008). Sonrasında elde edilen film ve kaplamalara şekil vermek için basit koaservasyon, kompleks koaservasyon, termal jelatinizasyon ya da çöktürme işlemleri kullanılmaktadır (Kester ve Fennema,1986).

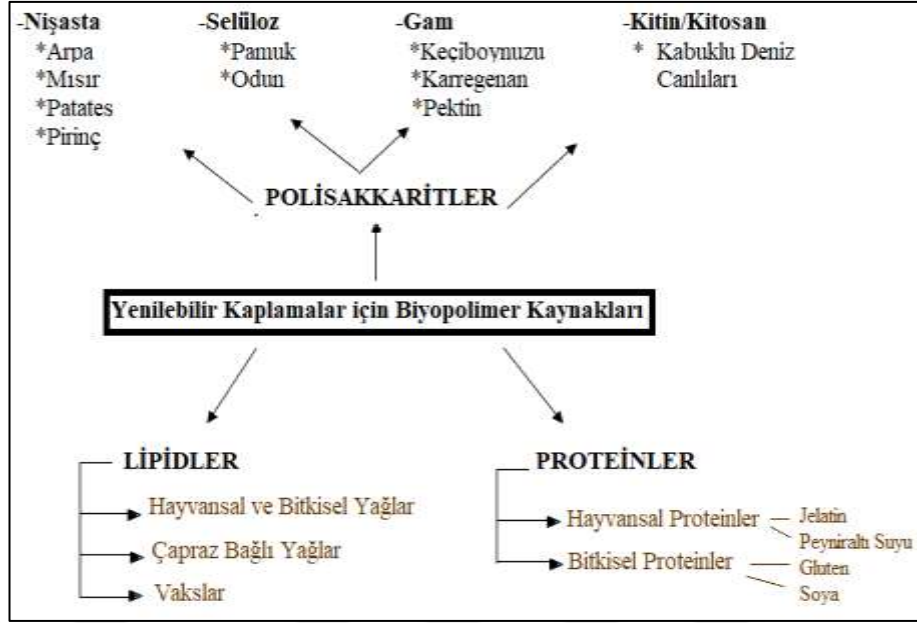
Kuru proses yöntemi ile alkol, su gibi solventler kullanılmadan ekstrüzyon ve ısıl presleme gibi işlemlerle yenilebilir filmler üretilebilmektedir (Guilbert ve diğ., 1997; Krochta, 2002). İlk adımda biyopolimer, plastikleştiricilerle karıştırılıp ekstrüde edilmekte, ikinci adımda ise elde edilen macun ya da peletlerden enjeksiyonla kalıplama ya da ısıl pres ile film elde edilmektedir (Averous ve Boquillon, 2004; Chung ve diğ., 2010; Müller ve diğ., 2011).

Çözelti proseslerinden (ıslak proses) yenilebilir film elde etme yöntemlerinin endüstriye adaptasyonunun daha zor olması ve ayrıca kuru prosesle elde edilen yenilebilir filmlerin özelliklerinin daha iyi olması nedeniyle bu çalışma kapsamında yenilebilir filmler, kuru proses yöntemiyle elde edilmiştir.

1.3.3. Yenilebilir film formülasyonunda kullanılan tarımsal polimerler

Filmlerin ve kaplamaların formülasyonunda, yeterli bir yapışkanlığa sahip ve yapısal bir matris oluşturabilen en az bir bileşenin kullanılması gerekmektedir. Yenilebilir filmlerde bu bileşenlerin en önemli elemanı, öncelikli olarak tarımsal polimerlerdir (Şekil 1.6).

Yenilebilir film formülasyonlarında karbonhidrat kaynağı olarak nişasta, selüloz, kitin/kitosan ve gamlar kullanılırken, protein kaynağı olarak zein, kazein, buğday gluteni gibi bitkisel kaynaklı proteinler ile keratin, kollajen, jelatin ve peynir altı proteinleri gibi hayvansal kaynaklı proteinler kullanılmaktadır. Lipid kaynağı olarak ise hayvansal ve bitkisel yağlar, çapraz bağlı yağlar ve vakslar kullanılmaktadır (Dursun ve Erkan, 2009).



Şekil 1.6. Yenilebilir filmler için biyopolimer kaynakları

1.3.3.1. Polisakkarit esaslı yenilebilir filmler

Karbonhidrat içerikli yani polisakkarit bazlı yenilebilir film ve kaplamalar, depolama ve ticari aşamalar dahil tüm süreçlerde et ürünlerinin kalite ve stabilitesini geliştirmek, özelliklerini iyileştirebilmek için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu kapsamda aljinatlar, karregenalar, selüloz eterleri, pektin ve nişasta ile hazırlanmış bir dizi polisakkarit film geliştirilmiştir.

Doğal karbonhidrat yapısında bulunan çok sayıdaki hidroksil grubu veya diğer hidrofilik kısımlar, film oluşumunda ve özelliklerinde büyük rol oynamaktadır (Işık ve diğ., 2013).

Polisakkarit esaslı yenilebilir film ve kaplamalar, oksijene karşı daha az geçirgenlik gösterdiklerinden oksijenden olumsuz etkilenen gıdaların raf ömrünü de uzatabilmektedirler (Baldwin ve diğ., 1995)

Doğada en çok bulunan doğal polisakkarit hammaddelerinden biri olan nişasta, yenilenebilir bir kaynaktır, ucuzdur ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Lourdin ve diğ., 1995). Bu biyopolimer, tahıl tohumlarının % 60' ından fazlasını oluşturur ve diğer kimyasal bileşenlerden ayırmak nispeten kolaydır (Arvanitoyannis ve Kassaveti, 2009).

Yenilebilir film ve kaplama üretmek için nişasta ve nişasta türevlerinin kullanımı uzun bir geçmişe sahiptir (Kester ve Fennema 1986). Gıdaların nem seviyesini ve tazeliğini korumak ve mikrobiyolojik gelişmeleri kontrol edebilmek için önemli rol oynayan yenilebilir film ve kaplamalar, gaz geçirgenliklerinin düşük olması sebebiyle pektin, selüloz, nişasta, kitin, gam gibi polisakkaritlerden elde edilmektedir. Doğal hallerinde hidrofilik yapıya sahip olan bu polisakkaritler, fiziksel nem bariyeri açısından çok iyi görev yapamazlar. Ancak nişastadan yapılan film ve kaplamaların oksijen bariyer özelliklerinin iyi olduğu bildirilmektedir (Işık ve diğ., 2013). Genellikle endüstriyel gıdalarda kullanılan nişastalar, oldukça düşük maliyetli olmalarının yanı sıra yenilenebilirlik özellikleri nedeniyle sentetik polimerlerle tamamen ya da kısmen yer değiştirerek iyi mekanik özelliklere sahip biyobozunur film üretiminde kullanılmaktadırlar (Bourtoom, T., 2008). Doğal nişasta, % 20-30 amilozdan oluşmaktadır. Amiloz, nişastanın film oluşturabilme kapasitesinden sorumlu bileşenidir. Esnek, oksijene geçirimsiz, yağa dayanıklı, suda çözünürlüğü yüksek olan filmler, yüksek amilozlu nişastalardan elde edilmektedir.

Diğer yandan nişasta bazlı yenilebilir filmler, ambalaj içindeki su aktivitesini azaltarak mikrobiyal gelişmeyi geciktirebilmektedir (Shit ve Shah, 2014).

Doğal nişastanın, su ve sıcaklık ile yapısal değişimlere uğraması, film oluşumu sırasında hidrofilik karakter göstermesi, zayıf çözünürlük, zayıf mekanik özellikler ve kontrol edilemeyen çirriş özellikleri göstermesi gibi bazı dezavantajlara sahip olması, doğal nişastanın kullanım alanını sınırlamaktadır. Doğal nişastanın sahip olduğu bu özellikler; fiziksel, kimyasal, enzimatik veya genetik olarak modifiye edilerek ortadan kaldırılabilmekte ve spesifik bir kullanım için nişastaya çeşitli özellikler kazandırılabilir (Rhim ve Ng, 2007; Ölçer ve Akın, 2008).

Mikrodalga radyasyon-nem uygulaması (Anderson ve Guraya, 2006; Altan ve Maskan, 2005; Deka ve Sit, 2016; Stevenson ve diğ., 2005), kızılötesi radyasyon-nem uygulaması (Ismailoglu ve Basman, 2015, 2016), ısı-nem uygulamaları (Klein ve diğ., 2013; Jiranuntakul ve diğ., 2011), tavlama (Chung ve diğ., 2009; Otegbayo ve diğ., 2006), ultrasonik dalgalar (Jambrak ve diğ., 2010; Tang ve Alavi 2011; Hu ve diğ., 2015), gama radyasyon uygulaması (Wu ve diğ., 2002; Gani ve diğ., 2012; Ashwar ve diğ., 2014), kuru ısıtma (Lim ve diğ., 2015), ozonlama gibi pek çok fiziksel uygulama,

nişasta modifikasyonunda umut verici sonuçlar vermektedir. Bu metotların tamamı, kimyasal kullanımını azaltmaktadır (Shah ve diğ., 2016).

Isı-nem uygulanan nişastanın özelliklerinin değişmesiyle, bu şekilde modifiye edilen nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin özellikleri de değişmektedir (Adebowale ve diğ., 2005; Hormdok ve Noomhorm, 2007; Chung ve diğ., 2009a, Singh ve diğ., 2009; Zavareze ve diğ., 2012; Majzoobi ve diğ., 2015; Indrianti ve diğ., 2018).

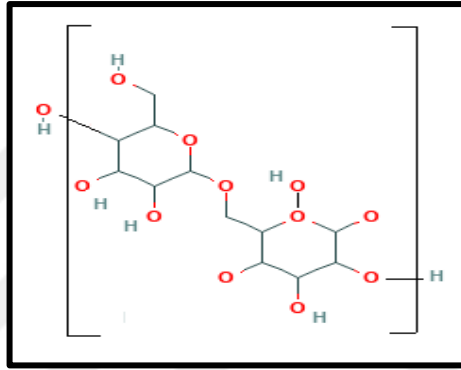
Yenilebilir film üretiminde, ısı-nem uygulamasıyla modifiye edilmiş nişastaların kullanıldığı çalışma sayısı oldukça sınırlıdır (Singh ve diğ., 2009; Zavareze ve diğ., 2012; Majzoobi ve diğ., 2015; Indrianti ve diğ., 2018) ve mısır nişastası ile yapılmış herhangi bir bilimsel çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Sınırlı sayıdaki çalışmalar incelendiğinde, ısı-nem uygulamasıyla modifiye edilmiş patates nişastası, Hint su kestanesi nişastası ve pirinç nişastasından elde edilen yenilebilir filmlerin çekme dayanımları ve uzamalarının yüksek, su buharı geçirgenliği ve sudaki çözünürlüklerinin ise düşük olduğu bildirilmiştir (Singh ve diğ., 2009; Zavareze ve diğ., 2012; Majzoobi ve diğ., 2015). Isı-nem uygulamasının ayrıca daha fazla kristalin yapı oluşumuna sebep olduğu ve bu sebeple artan nişasta granülleri arasındaki kohezyon kuvvetinin yenilebilir filmlerin çekme dayanımlarını arttırdığı, sudaki çözünürlüklerini ise azalttığı bildirilmektedir (Zavareze ve diğ., 2012). Ayrıca ısı-nem uygulamasının nişasta kristalleri arasında çift sarmalın yer değiştirmesine neden olduğu ve doğal nişastadan daha sıkışık kristalin bir yapı sağladığı bildirilmektedir (Klein ve diğ., 2013). Bu sebeple ısı-nem uygulamasıyla modifiye edilen nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin kristalinitelerinde artış meydana geldiği ve film sağlamlığının arttığı belirtilmektedir (Indrianti ve diğ., 2018). Bu tez çalışmasında, farklı ısıtma yöntemleri-nem uygulaması ile modifiye edilen mısır nişastalarının ve bu nişastalardan kuru proses yöntemiyle elde edilen yenilebilir filmlerin özellikleri belirlenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzemeler

2.1.1. Mısır nişastası

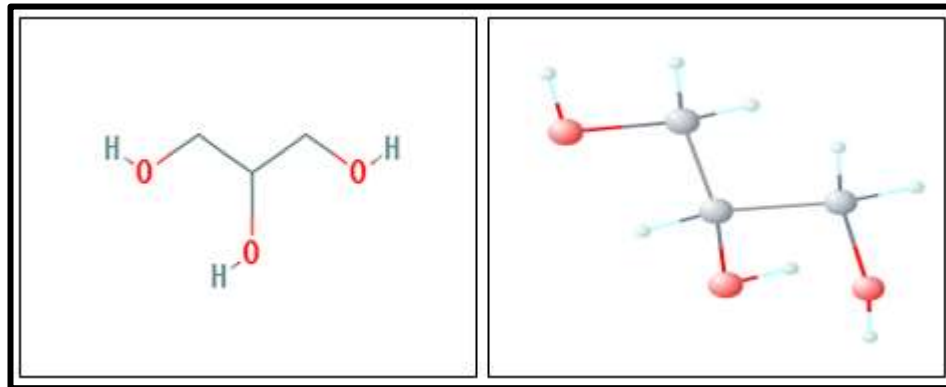
Tez çalışması kapsamında kullanılan mısır nişastası, Sigma Aldrich' ten (CAS: 9005-25-8, Sigma Kodu: SIALS4126) temin edilmiştir.



Şekil 2.1. Mısır nişastasının moleküler yapısı

2.1.2. Gliserol

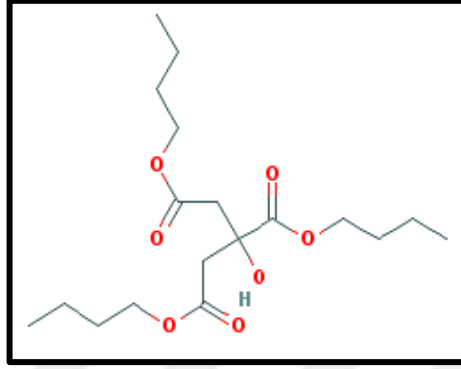
Tez çalışması kapsamında temel plastikleştirici olarak kullanılan gliserol, Sigma Aldrich' ten (CAS: 56-81-5, Sigma Kodu: SIALG6279) temin edilmiştir.



Şekil 2.2. Gliserolün moleküler yapısı

2.1.3. Tribütil sitrat (TBC)

Hidrofobik bir yapıya sahip olan ve film esnekliklerinin artırılması amacıyla farklı katkı maddeleriyle birlikte de kullanılabilen TBC' nin moleküler yapısı Şekil 2.3' te verilmiştir (Labrecque ve diğ., 1997).



Şekil 2.3. TBC' nin moleküler yapısı

Tez çalışması kapsamında ko-plastikleştirici olarak kullanılan tri bütül sitrat (TBC), Pulcra Kimya' dan temin edilmiştir.

2.2. Yöntemler

2.2.1. Nişasta modifikasyonu

Nişasta örnekleri, modifiye edilmeden önce % 15 ve % 25 neme tavllanmışlardır. Tavlanan örnekler, 200 °C sıcaklığa dayanıklı fırın poşetine konmuşlardır. Hazırlanan nişasta örnekleri, plastikleştirici ve ko-plastikleştirici eklenerek (bu yöntemle karışım nişastalar elde edilmiştir) ya da eklenmeden farklı güç ve sürelerde mikrodalga (MW), kızılötesi (IR) ve mikrodalga-kızılötesi (MW-IR) kombinasyon ısıtmaya tabi tutulmuşlardır. Farklı nem içeriğindeki (% 15 ve % 25), plastikleştirici ve ko-plastikleştirici eklenmemiş ya da eklenmiş (karışım nişasta) nişastalara uygulanan, ısıtma koşulları (güç, süre) sırasıyla Tablo 2.1 ve 2.2' de verilmiştir.

% 25 neme sahip plastikleştirici ve ko-plastikleştirici eklenmiş (karışım örnekleri) ve eklenmemiş nişasta örneklerine, % 50 IR gücünde 15 dk kızılötesi radyasyon uygulandığında örnekler yanmıştır. O nedenle % 25 neme sahip plastikleştirici ve ko-plastikleştirici eklenmiş (karışım nişasta) ya da eklenmemiş örnekler için bu ısıtma koşulu deney planından çıkarılmıştır.

Tablo 2.1. % 15 ve % 25 nem içeriğine tavlanmış, gliserol ve TBC içermeyen nişasta örneklerine uygulanan IR, MW, IR-MW kombinasyon ısıtma koşulları (güç, süre)

Örnek	Nem içeriği (%)	Isıtma Koşulları		
		Güç		Uygulama Süresi
		IR (%)	MW (%)	(dk)
1Ö	15	0	20	30
2Ö	15	0	30	15
3Ö	15	0	50	15
4Ö	15	20	0	30
5Ö	15	30	0	15
6Ö	15	50	0	15
7Ö	15	20	20	15
8Ö	15	30	30	7,5
9Ö	25	0	20	30
10Ö	25	0	30	15
11Ö	25	0	50	15
12Ö	25	20	0	30
13Ö	25	30	0	15
14Ö	25	20	20	15
15Ö	25	30	30	7,5
M	SAF NİŞASTA			

Tablo 2.2. % 15 ve % 25 nem içeriğine tavllanmış, gliserol ve TBC içeren karışım nişasta örneklerine uygulanan IR, MW, IR-MW kombinasyon ısıtma koşulları (güç, süre)

Örnek	Nem içeriği (%)	Isıtma Koşulları		
		Güç	Uygulama Süresi	
		IR (%)	MW (%)	(dk)
1K	15	0	20	30
2K	15	0	30	15
3K	15	0	50	15
4K	15	20	0	30
5K	15	30	0	15
6K	15	50	0	15
7K	15	20	20	15
8K	15	30	30	7,5
9K	25	0	20	30
10K	25	0	30	15
11K	25	0	50	15
12K	25	20	0	30
13K	25	30	0	15
14K	25	20	20	15
15K	25	30	30	7,5

2.2.1.1. Nişasta örneklerinin tavllanması

Saf mısır nişastası, ilk olarak 40 °C’ deki vakum etüvde 24 saat bekletilmiştir. 50’ şer gramlık kurutulmuş örneklerle, % 15 ve % 25 nem içerecek şekilde su ilave edilerek örnekler tavlánmıştır. Tavlánmış örnekler, kilitli poşetler içeresine konularak oda

sıcaklığında 24 saat bekletilmiş, nemin örnek içinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Tavlama işleminden sonra numuneler kahve öğütücüsünden geçirilmiştir. Nişastanın % 15 ve % 25 neme tavlama için numunelere eklenecek su miktarı, aşağıdaki denklikten hesaplanmıştır:

$$W = [A (R_2 - R_1)] / (100 - R_2) \quad (2.1)$$

W: İlave edilecek su miktarı (g)

A: Tavlama örnek miktarı (g)

R₁: Örneğin rutubeti (%)

R₂: Tavlama rutubeti (%)

2.2.1.2. Plastikleştirici (Gliserol) ve ko-plastikleştiricinin (TBC) formülasyona ilave edilme şekli

Tez çalışması kapsamında, plastikleştirici olarak gliserol ve ko-plastikleştirici olarak tri bütül sitrat (TBC) kullanılmıştır. Bu komponentler nişasta örneklerine, **i.** nişastaların modifikasyonu öncesinde (bu yöntemle karışım nişastalar elde edilmiştir) ve **ii.** nişastaların modifikasyonu sonrasında ekstrüzyon işlemi öncesinde olmak üzere iki farklı şekilde film formülasyonuna ilave edilmişlerdir.

2.2.1.2.1. Gliserol ve TBC' nin nişasta modifikasyonu öncesinde tavlama nişastaya ilave edilmesi

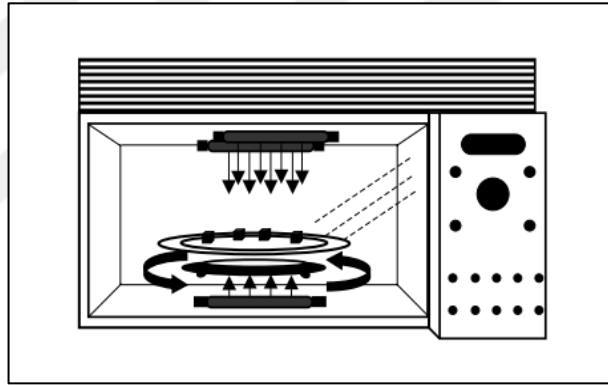
% 15 ve % 25 neme tavlama doğal nişasta örneklerine ilave edilecek gliserol ve TBC miktarlarına ön denemelerle karar verilmiştir. % 70 doğal nişasta, % 23 gliserol, % 7 TBC olacak şekilde karışım nişastaları hazırlanmış ve örnekler öğütülüp, 212 mikronluk elekten geçirilmişlerdir. Daha sonra örnekler, Tablo 2.2' de belirtilen koşullarda modifiye edilmişlerdir. Elde edilen karışım modifiye nişastalara daha sonra ekstrüzyon işlemi uygulanmıştır.

2.2.1.2.2. Gliserol ve TBC' nin ekstrüzyon işlemi öncesinde modifiye nişastaya ilave edilmesi

% 15 ve % 25 neme tavllanmış doğal nişasta örnekleri, Tablo 2.1' de belirtilen koşullarda farklı ısıtma teknolojileriyle modifiye edilmişlerdir. Daha sonra örnekler öğütülüp, 212 mikronluk elekten geçirilmişlerdir. Elde edilen modifiye nişastalar, ekstrüzyon işlemine kadar polietilen kilitli poşetlerde saklanmışlardır. Örnekler, ekstrüzyon işlemi öncesinde % 70 modifiye nişasta, % 23 gliserol ve % 7 TBC olacak şekilde hazırlanmış ve ekstrüde edilmişlerdir.

2.2.1.2.3. Farklı ısıtma teknolojileri ile nişasta modifikasyonu

Mısır nişastasının ısı-nem modifikasyonunda, kızılötesi, mikrodalga ve kızılötesi-mikrodalga kombinasyon ısıtma olmak üzere 3 farklı ısıtma teknolojisi kullanılmıştır.



Şekil 2.4. Kızılötesi-mikrodalga (IR-MW) kombinasyon fırının temsili şekli



Şekil 2.5. Tez kapsamında kullanılan Advantium Oven™ kızılötesi-mikrodalga kombinasyon fırının fotoğrafı

Modifikasyon işlemi, kızılötesi ve mikrodalga ısıtmayı ayrı ayrı ve birarada kullanım olanağı sağlayan kızılötesi-mikrodalga kombinasyon fırında (Advantium Oven™, General Electrics, ABD) gerçekleştirilmiştir. Bu fırın, 2 adet fırın tavanında, 1 adet fırın tabanında olmak üzere toplam 3 adet 1500W' lık halojen lamba içirmektedir. Ayrıca fırının içinde mikrodalga ısıtmayı sağlayacak 738,5 W (IMPI 2L testi ile belirlenmiştir, Buffler, (1993)) gücünde magnetron da yer almaktadır.

2.2.1.2.4. Kızılötesi (IR) ısıtma ile nişasta modifikasyonu

Kızılötesi (IR) ısıtma ile nişasta modifikasyonunda, kızılötesi-mikrodalga kombinasyon fırınının (Şekil 2.5) (Advantium oven™, General Electrics, USA) sadece kızılötesi ısıtma opsiyonu kullanılmıştır. Fırının alt ve üst kısmındaki halojen lambalar aynı güçlerde çalıştırılmıştır.

% 15 ve % 25 neme tavllanmış ve plastikleştirici (gliserol) ve ko-plastikleştirici (TBC) içeren karışım nişastalar (1K, 2K, 3K, 4K, 5K, 6K, 7K, 8K, 9K, 10K, 11K, 12K, 13K, 14K, 15K) ve aynı nem içeriklerine tavllanmış, gliserol ve TBC ilave edilmemiş nişastalar (1Ö, 2Ö, 3Ö, 4Ö, 5Ö, 6Ö, 7Ö, 8Ö, 9Ö, 10Ö, 11Ö, 12Ö, 13Ö, 14Ö, 15Ö), Tablo 2.1 ve 2.2' de belirtilen şartlarda kızılötesi ısıtmaya maruz bırakılmışlardır. Fırından çıkarılan örnekler, soğumaya bırakılmış ve sonraki işlemler için daha homojen bir hale getirilmek üzere öğütücüden geçirilmiş ve 212 mikronluk elekten elenmişlerdir.

2.2.1.2.5. Mikrodalga (MW) ısıtma ile nişasta modifikasyonu

Mikrodalga (MW) ısıtma ile nişasta modifikasyonunda, kızılötesi-mikrodalga kombinasyon fırınının (Şekil 2.5) (Advantium oven™, General Electrics, USA) yalnızca mikrodalga ısıtma opsiyonu kullanılmıştır.

% 15 ve % 25 neme tavllanmış ve plastikleştirici (gliserol) ve ko-plastikleştirici (TBC) içeren karışım nişastalar (1K-15K) ve aynı nem içeriklerine tavllanmış, gliserol ve TBC ilave edilmemiş nişastalar (1Ö-15Ö), Tablo 2.1 ve 2.2' de belirtilen şartlarda mikrodalga ısıtmaya maruz bırakılmışlardır. Fırından çıkarılan örnekler, soğumaya bırakılmış ve sonraki işlemler için daha homojen bir hale getirilmek üzere öğütücüden geçirilmiş ve 212 mikronluk elekten elenmişlerdir.

2.2.1.2.6. Kızılötesi-mikrodalga (IR-MW) kombinasyon ısıtma ile nişasta modifikasyonu

Kızılötesi-mikrodalga (IR-MW) kombinasyon ısıtma ile nişasta modifikasyonunda, kızılötesi-mikrodalga kombinasyon fırınının (Şekil 2.5) (Advantium oven™, General Electric, USA) kızılötesi ve mikrodalga ısıtma opsiyonları birlikte kullanılmıştır.

% 15 ve % 25 neme tavllanmış ve plastikleştirici (gliserol) ve ko-plastikleştirici (TBC) içeren karışım nişastalar (1K-15K) ve aynı nem içeriklerine tavllanmış, gliserol ve TBC ilave edilmemiş nişastalar (1Ö-15Ö), Tablo 2.1 ve 2.2’ de belirtilen şartlarda kızılötesi-mikrodalga kombinasyon ısıtmaya maruz bırakılmışlardır. Fırından çıkarılan örnekler, soğumaya bırakılmış ve sonraki işlemler için daha homojen bir hale getirilmek üzere öğütücüden geçirilmiş ve 212 mikronluk elekten elenmişlerdir.

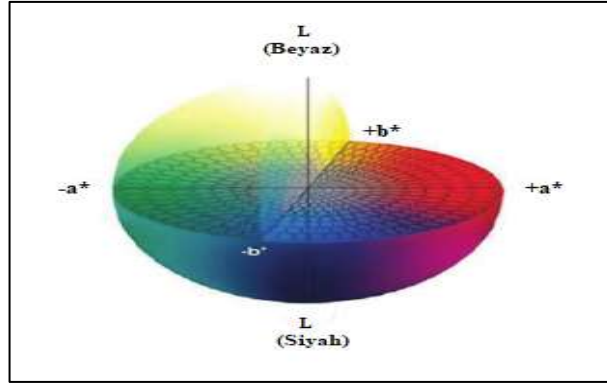
2.2.2. Nişasta analizleri

2.2.2.1. Renk analizi

Nişasta örneklerinin rengi, Konica Minolta CR-400 renk ölçer kullanılarak CIE L*, a*, b* renk sistemi (Commission Internationale de l’Eclairage/Uluslararası Aydınlatma Komisyonu- Şekil 2.6)’ ne göre ölçülmüştür.



Şekil 2.6. Tez kapsamında kullanılan Konica Minolta CR-400 renk ölçer



Şekil 2.7. CIE L*, a* , b* Renk Sistemi (Keskin ve diğ., 2017)

Bu sistemdeki;

L* : Rengin parlaklığını ifade eder. 0-100 arasında değer alır (0: Siyah, 100: Beyaz).

a* : Rengin kırmızılık ve yeşilliğini ifade eder. -60 ile +60 arasında değer alır (-60: Yeşil, +60: kırmızı).

b* : Rengin sarılık ve maviliğini ifade etmektedir ve -60 ile +60 arasında değer alır (-60: Mavi, +60: Sarı).

Analizler, 3 tekrarlı olarak yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

2.2.2.2. Çift kırınım (Birefringence) analizi

Yüksek çözünürlüğe sahip bir ışık mikroskobu olan POM (polarize optik mikroskop) (Nikon LV100 POL), nişasta örneklerinin çift kırınım özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmıştır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Tez kapsamında kullanılan POM cihazı (Nikon LV100 POL)

1 g nişasta örneği, 2 ml su ile karıştırılarak hazırlanan solüsyonlarla, nişastaların granüler yapısı ve çift kırınım (birefringence) özellikleri polarize ışık altında 50x büyütme ile incelenmiştir.

2.2.2.3. X-ışını kırınımı analizi (XRD)

Tüm örnekler için X-ışını kırınım analizi (XRD), X-ışını difraktometresi (RIGAKU D/MAX 2200/PC XRD) kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin her biri bir monokromatör ile bakır hedeften 40 kV voltaj ve 30 mA akım altında yayılan Cu K α ışını ile incelenmiştir. Örnekler için X-ışını kırınım desenleri 5-40° kırınım açısında 1°/dk hızda taranmıştır. X-ray analizleri için ODTÜ Merkezi Lab’ dan hizmet alımı yapılmıştır.

2.2.2.4. Mikroviskoanalizör (RVA) analizi

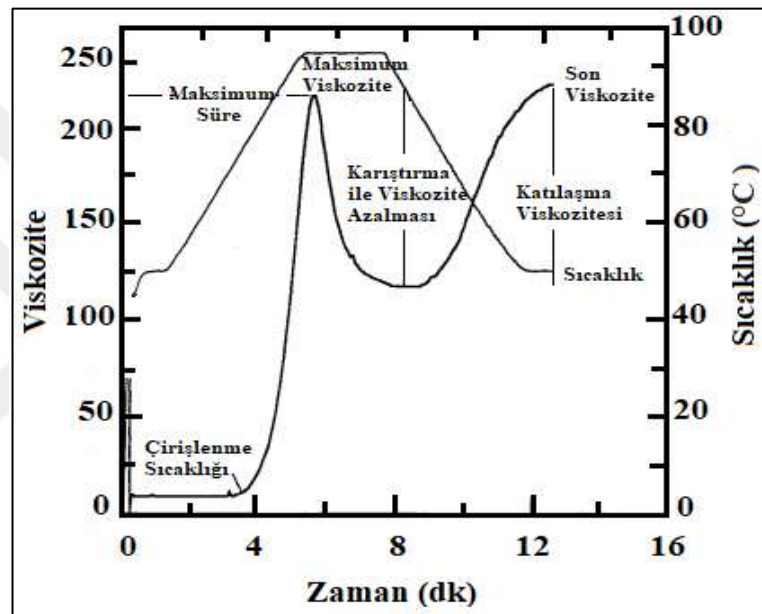
Nişasta örneklerinin çirilenme özellikleri, mikroviskoanalizör (Rapid Visco Analyzer RVA-4, Perten, İsveç) kullanılarak belirlenmiştir.

% 14 nem esasına göre 3,5 g nişasta alınıp üzerine 28,5 g su ilave edilmiş, elde edilen solüsyon, cihaza ait standart 1 profiline göre test edilmiştir.

Tablo 2.3. RVA analizinde kullanılan kısa profile ait sıcaklık-hız değişimi

Süre	Kriter	Değer
Saat:Dak:Sn		
00:00:00	Sıcaklık	50°C
00:00:00	Hız	960 rpm
00:00:10	Hız	160 rpm
00:01:00	Sıcaklık	50°C
00:04:42	Sıcaklık	95°C
00:07:12	Sıcaklık	95°C
00:11:00	Sıcaklık	50°C
00:13:00	Sıcaklık	50°C

RVA kapsamında, nişasta veya nişastalı karışımın su bağlayabilme kapasitesi olan maksimum viskozite (peak viscosity-95 °C), incelleme sonrası viskozite (trough viscosity), karıştırma ile viskozite azalması (breakdown viscosity), örneklerin pişirilme ve soğutulması sonrası jel oluşturabilme yeteneği olan, son viskozite (final viscosity) ve katılaşma viskozitesi (setback viscosity) parametreleri (Şekil 2.9) belirlenerek uygulanan işlemlerin sonucunda nişasta örneklerinin viskozitelerinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Örneklere nişasta örneklerine uygulanan standart 1 profili Tablo 2.3’ te verilmiştir.



Şekil 2.9. Tipik RVA eğrisi (Zhou ve ve diğ. (1998)’ den adapte edilmiştir)

RVA analizleri, Sunar Mısır-Sunar Grup Ar-ge Laboratuvarları’ nda yapılmıştır.

2.2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), vakum altındaki elektromanyetik lensler vasıtasıyla yoğunluğu düşürülmüş olan elektron demetlerinin materyal üzerine düşürülmesi ile materyale ait yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilen bir cihazdır (Reimer L., 1998).

Tez kapsamında, saf mısır nişastası ile seçilmiş modifiye nişasta örneklerinin morfolojik yapıları, analiz öncesi örnekler altın ile kaplanarak QUANTA FEG 450

model SEM cihazı ile incelenmiştir. SEM analizleri için, Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme Merkezi (SARGEM)' den hizmet alımı yapılmıştır.

2.2.2.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı çalışılmakta olan numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarının ölçülmesi amacı ile kullanılmaktadır. DSC ile test edilen materyalin camı geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ve erime sıcaklığı gibi ısı geçişleri bulunabilmektedir (Höhne ve diğ., 2003). DSC cihazı aynı zamanda nişastanın jelatinizasyon derecesi ve sıcaklığı ile ilgili bilgi edinmede de kullanılmaktadır.

Tez kapsamında, nişasta örneklerinin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (Mettler Toledo DSC-1, Differential Scanning Calorimeter –ABD, Toledo) (Şekil 2.10) ile incelenmiştir.



Şekil 2.10. Tez kapsamında kullanılan Mettler Toledo DSC-1

Azot atmosferi altında yürütülen DSC analizlerinde, örnekler, örnek:su oranı, 1:3 olacak şekilde 120 µl' lik basınca dayanıklı penlere tartılmış ve penler hermetik olarak kapatılmıştır. Penler, buzdolabında +4 °C' de 24 saat bekletildikten sonra 10 °C/dk hız ile 25 °C' den 130 °C' ye taratılmışlardır. 120 µl' lik boş pen, referans olarak kullanılmıştır. Analiz sonucunda, nişasta örneklerine ait endotermin başlangıç (T_0), pik (T_p) ve sonlanma (T_f) sıcaklıkları ile jelatinizasyon entalpisi (ΔH_f , J/g) değerleri belirlenmiştir.

2.2.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi analizi

FTIR, varolan moleküler bağların gerilim, titreşim ve dönme hareketlerine dayanan bir metot olup materyal ile etkileşime giren IR ışınları sebebi ile FTIR spektrumunun elde edilmesini sağlamaktadır. Doğadaki tüm maddeler, kendilerine özgü spektrumlar sergilemektedirler. Bu yüzden FTIR moleküler yapı tayininde sıklıkla kullanılmaktadır (Holler ve diğ., 2013).

1500-400 cm^{-1} arası parmak izi bölgesi olarak adlandırılan bölge ve 4000-1500 cm^{-1} arası fonksiyonel grup bölgesi olarak adlandırılan iki temel bölgeden oluşan FTIR spektrumlarında, parmak izi bölgesine ait olan kısımdaki tüm sinyaller test edilen materyalin molekülüne özgü olmaktadır. İkinci bölge olan fonksiyonel grup bölgesinde oluşan tüm sinyaller $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ gibi fonksiyonel gruplara ait olup, tüm sinyal ve bantlardan yararlanılarak molekülün yapı tayini hakkında fikir edinilebilmektedir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 2.11. Tez kapsamında kullanılan FTIR (PerkinElmer Spectrum 100)

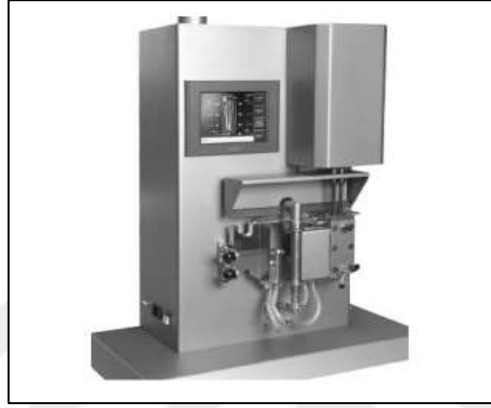
Tez çalışması kapsamında, örneklerin FTIR analizleri, PerkinElmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı kullanılarak 4000-600 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.11).

2.2.3. Yenilebilir Film Üretimi

Tez çalışması kapsamında üretilen yenilebilir filmler, kuru proses (ekstrüzyon ve sonrasında sıcak pres) yöntemiyle elde edilmişlerdir.

2.2.3.1. Ekstrüzyon

Yenilebilir filmlerin hazırlanması için laboratuvar tipi bir mikro-harmanlayıcı olan Xplore Instruments (15 cm³, Hollanda) marka ekstrüder cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.12). Modifiye nişastalar 15 g olarak, sıcaklığı 125 °C' ye getirilmiş ekstrüderde, 100 rpm karıştırma hızında 5 dakika karıştırılmış, makarna halinde elde edilen malzemeler, küçük peletler halinde kesilmiştir.



Şekil 2.12. Tez çalışması kapsamında kullanılan Xplore marka mikro harmanlayıcı test cihazı

2.2.3.2. Hidrolik sıcak pres

Ekstrüzyon işlemleri tamamlanan pellet halindeki numuneler, teflon bant ile kaplanmış iki alüminyum levha yüzey arasında 5 dakika alıkonma süresinde, alt ve üst sıcaklığı, 125 °C olan, 35 barlık sıcak preste (Yücel Makina- Hidrolik Pres, Türkiye) kademeli olarak basılıp teflon bantla kaplanmış ve iki alüminyum levha arasında film haline getirilmişlerdir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Tez çalışması kapsamında kullanılan hidrolik pres (Yücel Makine)

Daha sonra elde edilen filmler, analizlere kadar uygun şartlarda (oda sıcaklığında, vakumlu poşet içerisinde) muhafaza edilmişlerdir.

2.2.4. Yenilebilir film analizleri

Tez çalışmasının bu bölümünde, farklı ısıtma teknolojileri–nem uygulaması kullanılarak modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin karakterizasyon analizlerine yer verilmiştir.

2.2.4.1. Renk analizi

Modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin rengi, Konica Minolta CR-400 renk ölçer (Şekil 2.6) kullanılarak CIE L*, a*, b* renk sistemine göre ölçülmüştür.

Her bir filmin en az 5 farklı yerinden ölçüm yapılmış olup, bu değerlerin ortalaması verilmiştir.

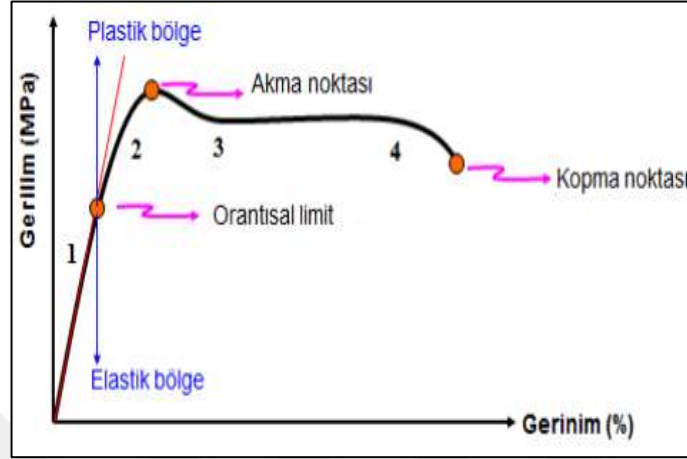
2.2.4.2. Mekanik özellikler

Mekanik özellikleri tayin etmek üzere yapılan çekme testi, sabit çekme deformasyonu etkisinde materyalin göstermiş olduğu direncin, uygulanan deformasyon miktarına karşı olan değişiminin saptanabilmesinde kullanılan ve materyalin dayanıklılığı hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Çekme testi, hareketli bir üst çene ve sabit duran bir alt çeneden oluşan çekme cihazı ile gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.14. Tez kapsamında kullanılan Instron (Model 3345) mekanik test cihazı

Bu test sonucunda elde edilen gerinim-gerilme eğrilerinden yola çıkılarak malzemeye ait çekme dayanımı, elastik modülü, kopma uzaması, akma dayanımı gibi değerler elde edilmektedir (Şekil 2.15).



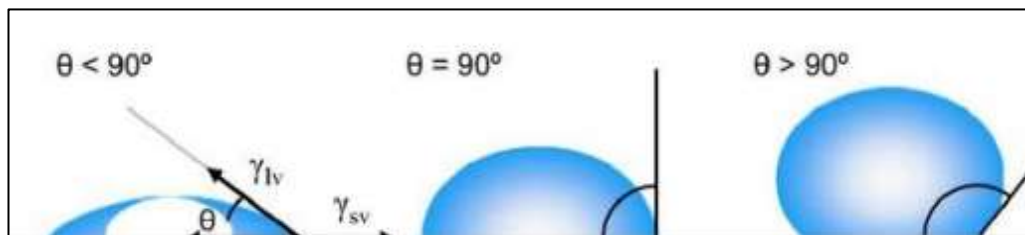
Şekil 2.15. Çekme testi sonrası elde edilen gerilim-gerinim eğrisi (Kodal, 2014)

Tez kapsamında, ortalama $0,23 \pm 0,05$ mm kalınlığındaki filmler, 2 cm genişliğinde, 12 cm uzunluğunda kesilmiş olup, Instron (Model 3345) çekme test cihazı (Şekil 2.14) ile ASTM D 882 numaralı standarda uygun olarak 10 mm/dk çekme hızında test edilmişlerdir. Her bir filmde 5 numune test edilmiş olup, değerlerin ortalaması verilmiştir.

2.2.4.3. Su temas açısı (WCA) ölçümü

Islanma özellikleri, ambalaj malzemelerinin temel yüzey özellikleridir ve katı bir yüzeyin ıslanabilirliği, temas açısı ölçümü yapılarak belirlenebilmektedir (Kiery ve Olson, 2000).

Temas açısı değeri, sıvının temas ettiği katının türüne ve temas eden sıvının cinsine bağlı olarak değişir. Temas açısı (θ); $<90^\circ$, 90° , veya $>90^\circ$ olabilir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Katı yüzeye düşürülen sıvı damlasının davranışı (Yuan ve Lee, 2013)

Oluşan temas açısının 90° ' den küçük olması, yüzeyin hidrofilik olduğunu, 90° ' den büyük olması ise yüzeyin hidrofobik olduğunu ifade etmektedir. Su temas açısı, 35° - 90° arasında olduğunda yüzeyin kısmen ıslatılabilir olduğu kabul edilmektedir. Eğer temas açısı, 140° ' den büyükse, süper hidrofobik, 0° ' ye çok yakın ise süper hidrofilik olarak tanımlanmaktadır (Yuan ve Lee, 2013).

Tez kapsamında film örneklerinin temas açısı ölçümleri, Attension Theta Lite (Şekil 2.17.) model bir temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.17. Tez kapsamında kullanılan Attension Theta Lite model temas açısı cihazı

Ölçümlerin tamamında deiyonize su kullanılmıştır. Homojen bir ölçüm yapılabilmesi için ortalama temas açısı değerleri elde edebilmek üzere her bir film örneğinden en az 5 farklı numune hazırlanarak ölçümler yapılmış ve bu değerlerin ortalaması verilmiştir.

2.2.4.4. Termogravimetrik (TGA) analiz

Tez kapsamında film örneklerinin termal bozunmalarını incelemek amacıyla azot gazı altında TGA (Mettler Toledo TGA1, ABD, Toledo) (Şekil 2.18) cihazı kullanılarak termal gravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir.

Yaklaşık 7-8 g alınan yenilebilir film örnekleri, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 25°C ' den 600°C ' ye kadar ısıtılmışlardır. TGA analizleri sonrasında elde edilen termogramlar kullanılarak filmlerin maksimum bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.



Şekil 2.18. Tez kapsamında kullanılan Mettler Toledo TGA1 model analiz cihazı

2.2.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi analizi

Film örneklerinin FTIR analizleri, PerkinElmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 2.11). Testler, elmas kristal dedektör ile $4000-750\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Nişasta Analizleri

3.1.1. Modifikasyonda kullanılan ambalaj malzemesinin uygunluğunun belirlenmesi

Çalışma kapsamında ilk aşamada, % 9 neme sahip mısır nişastaları, farklı nem içeriklerine (% 15 ve % 25) tavlansmıştır. Tavlanmış örnekler, modifikasyon öncesinde 200 °C sıcaklığa dayanıklı fırın poşetlerine konulmuşlardır.

Kullanılan fırın poşetlerinin belirlenen MW, IR, ve IR-MW ısıtma koşul ve sürelerine dayanımını tespit etmek için belirlenen ısıl işlem koşullarında nişasta modifikasyonu sırasında fırın içi (fiberoptik sıcaklık ölçer ile) ve fırın poşeti yüzey sıcaklığı (infrared sıcaklık ölçer ile) değerleri ölçülmüştür. (Tablo 3.1). Zamandan ve malzemedan tasarruf etmek amacıyla karışım halindeki nişasta örneklerinden sadece normal nişastaların modifikasyonu sırasında ölçülen en yüksek fırın poşeti yüzey sıcaklığının tespit edildiği ısıl işlem koşulunda (6K kodlu örneğin modifikasyon koşulu) modifikasyon gerçekleştirilmiş ve fırın poşeti yüzey sıcaklığı ile fırın içi yüzey sıcaklıkları ölçülmüştür. Fırın içi ve fırın poşeti yüzey sıcaklıklarının fırın poşetinin dayandığı maksimum sıcaklık olan 200 °C' ye ulaşmadığı görülmüştür (Tablo 3.1).

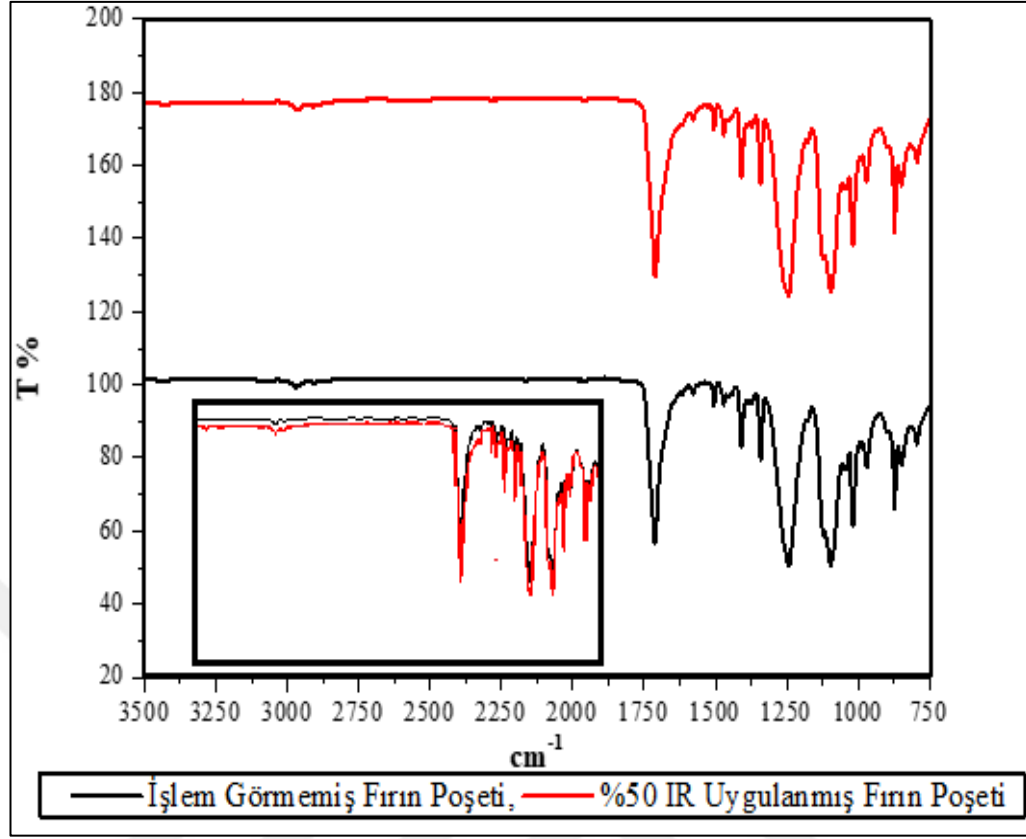
Fırın poşetinde ısıtma koşullarına bağlı olarak bir bozunma olup olmadığını anlamak için ısıl işlem uygulanmamış fırın poşetine ve % 50 IR gücünde 15 dk. ısıl işleme maruz bırakılmış fırın poşetine FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 3.1.).

% 50 IR 15 dk. işlem görmüş fırın poşeti ile ısıl işlem görmemiş fırın poşetine ait FTIR sonuçları 3500-750 cm^{-1} aralığında karşılaştırıldığında, % 50 IR 15 dk. ısıl işlem uygulamasının herhangi bir absorpsiyon piki oluşturmadığı, fırın poşetinin kimyasal yapısında (PET-polietilen tereftalat yapıda) bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir (Şekil 3.1).

Tablo 3.1. % 15 ve % 25 nem içeriğine tavllanmış nişasta örneklerinin farklı koşullarda MW, IR ve IR-MW kombinasyon ısıtma uygulamaları ile modifikasyonu sonrasında kaydedilen ortam ve ürün yüzey sıcaklıkları

Örnek	Nem içeriği (%)	Isıtma Koşulları		Uygulama Süresi (dk)	Fırın Poşeti Yüzey Sıcaklığı (°C)	Cihazda Ortam Sıcaklığı (°C)
		IR (%)	MW (%)			
1Ö	15		20	30	89,9 ± 0,5	34,4 ± 0,4
2Ö			30	15	61,8 ± 1,1	38,3 ± 0,7
3Ö			50	15	43,7 ± 0,3	27,6 ± 0,3
4Ö		20		30	109,6 ± 1,2	100,6 ± 1,5
5Ö		30		15	117,2 ± 0,8	106,6 ± 1,1
6Ö		50		15	153,9 ± 0,7	162,3 ± 0,8
7Ö	25	20	20	15	129,9 ± 0,6	102,5 ± 0,9
8Ö		30	30	7,5	123,4 ± 1,4	106,6 ± 1,3
9Ö			20	30	56,1 ± 0,2	33,0 ± 0,9
10Ö			30	15	47,2 ± 0,9	31,7 ± 0,4
11Ö			50	15	36,4 ± 0,5	26,5 ± 0,6
12Ö		20		30	107,6 ± 0,8	93,6 ± 0,4
13Ö		30		15	106,6 ± 1,2	92,7 ± 0,7
14Ö		20	20	15	105,3 ± 0,4	88,9 ± 1,6
15Ö		30	30	7,5	112,6 ± 0,5	101,8 ± 1,5
6K	15	50		15	148,3 ± 0,9	161,4 ± 1,0

Bu sebeple fırın poşetinin nişasta modifikasyonunda ambalaj olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Benzer şekilde kızılötesi ısıtma ile nişasta modifikasyonunda fırın poşetinin kullanıldığı bilimsel çalışmalar, literatürde de mevcuttur (İsmailoglu ve Basman 2015, 2016).



Şekil 3.1. Isıl işlem görmemiş fırın poşeti ve % 50 IR 15 dk. ısıl işlem uygulanmış fırın poşetine ait FTIR spektrumu

3.1.2. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların renk değerleri

Modifiye nişastalara ait renk değerleri Tablo 3.2. ve 3.3' te verilmiştir.

Doğal nişasta ile modifiye nişastaların L* ve b* değerleri karşılaştırıldığında, beklendiği gibi ısıl işlem uygulaması, nişastaların renklerini koyulaştırmış ve daha sarı renkli yapmıştır (Tablo 3.2 ve 3.3). Özellikle modifiye karışım nişastaların L* değerleri, doğal nişastanın L* değerlerinden düşük, modifiye karışım nişastaların b* değerleri ise doğal nişastanın b* değerlerinden yüksek bulunmuştur (Tablo 3.3).

Gliserol ve TBC ilave edilmeden modifiye edilen nişasta örneklerinin L* değerleri, modifiye karışım nişastaların L* değerlerinden daha yüksek, b* değerleri ise modifiye karışım nişastaların b* değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Nişastalara modifikasyon öncesinde gliserol ve TBC eklenmesinin nişastaların renklerini koyulaştırdığı, daha sarı renkli yaptığı görülmüştür (Tablo 3.2 ve 3.3).

Tablo 3.2. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş gliserol ve TBC içermeyen nişastaların renk değerleri

Örnek	Nem içeriği (%)	Isıtma Koşulları		Uygulama Süresi (dk)	L*	a*	b*
		IR (%)	MW (%)				
M	9	-	-	-	97,40 ± 0,74	-1,26 ± 0,07	5,11 ± 0,17
1Ö	15	20	20	30	94,10 ± 0,65	-0,04 ± 0,00	2,86 ± 0,04
2Ö			30	15	96,39 ± 0,34	-0,16 ± 0,01	2,87 ± 0,09
3Ö			50	15	92,67 ± 0,34	-0,05 ± 0,00	7,73 ± 0,07
4Ö			20	30	94,76 ± 0,15	-0,29 ± 0,01	3,82 ± 0,03
5Ö		30		15	96,82 ± 0,09	-0,15 ± 0,01	2,78 ± 0,05
6Ö	25	50		15	96,20 ± 0,20	-0,22 ± 0,02	3,60 ± 0,19
7Ö		20	20	15	96,08 ± 0,22	-0,14 ± 0,02	3,10 ± 0,01
8Ö		30	30	7,5	95,51 ± 0,45	-0,17 ± 0,00	2,84 ± 0,00
9Ö		20	20	30	94,88 ± 0,70	-0,07 ± 0,01	3,29 ± 0,04
10Ö			30	15	96,20 ± 0,01	-0,17 ± 0,01	2,86 ± 0,07
11Ö			50	15	94,32 ± 0,35	-0,26 ± 0,01	8,06 ± 0,07
12Ö		30	20	30	96,05 ± 0,27	-0,08 ± 0,01	2,88 ± 0,03
13Ö	25	30		15	97,60 ± 0,39	-0,24 ± 0,00	2,88 ± 0,05
14Ö		20	20	15	92,96 ± 0,22	-0,19 ± 0,01	3,12 ± 0,05
15Ö		30	30	7,5	97,79 ± 0,18	-0,25 ± 0,01	2,75 ± 0,03

Tablo 3.3. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş gliserol ve TBC içeren karışım nişastaların renk değerleri

Örnek	Nem içeriği (%)	Isıtma Koşulları		Uygulama Süresi (dk)	L*	a*	b*
		IR (%)	MW (%)				
M	9	-	-	-	97,40 ± 0,74	-1,26 ± 0,07	5,11 ± 0,17
1K	15	20	20	30	93,86 ± 0,33	0,22 ± 0,02	9,55 ± 0,18
2K			30	15	92,23 ± 0,31	0,19 ± 0,00	7,01 ± 0,06
3K			50	15	87,43 ± 0,92	1,12 ± 0,10	11,91 ± 0,34
4K			20	30	94,84 ± 0,12	0,08 ± 0,0	6,81 ± 0,12
5K				15	95,49 ± 1,02	-0,35 ± 0,02	4,49 ± 0,00
6K	25	50		15	84,69 ± 0,03	1,61 ± 0,04	13,56 ± 0,07
7K		20	20	15	92,19 ± 0,24	0,32 ± 0,02	8,11 ± 0,06
8K		30	30	7,5	91,10 ± 0,31	0,30 ± 0,01	9,74 ± 0,07
9K		20	20	30	91,28 ± 0,03	-0,39 ± 0,0	8,10 ± 0,09
10K			30	15	90,52 ± 0,95	0,17 ± 0,01	9,60 ± 0,12
11K			50	15	90,09 ± 0,10	0,75 ± 0,02	11,22 ± 0,17
12K			20	30	94,56 ± 0,23	-0,52 ± 0,00	6,61 ± 0,01
13K	25	30		15	89,80 ± 0,46	-0,59 ± 0,01	6,41 ± 0,00
14K		20	20	15	92,07 ± 0,11	-0,61 ± 0,01	7,27 ± 0,20
15K		30	30	7,5	88,95 ± 0,41	-0,61 ± 0,01	11,80 ± 0,22

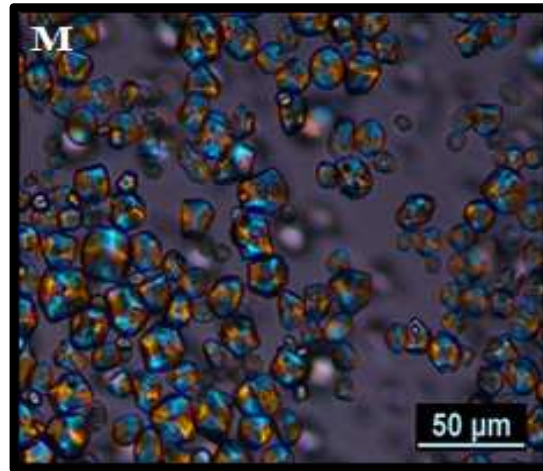
Fırın poşeti yüzey sıcaklığı ölçümünde (Tablo 3.1), 6Ö kodlu örnekten sonra en yüksek fırın poşeti yüzey sıcaklığının elde edildiği, %15 neme tavllanmış ve % 50 IR gücünde 15 dk modifiye edilmiş olan 6K kodlu örneğin L^* değeri, bütün modifiye nişastalar arasında en düşük L^* değeri iken a^* ve b^* değerleri ise en yüksek a^* ve b^* değerleri olarak bulunmuştur. Isıl işlem koşulları sertleştikçe, nişastada karamelizasyon reaksiyonuna bağlı olarak enzimatik olmayan esmerleşme daha yoğun gerçekleşmekte ve nişastanın rengini koyulaştırmaktadır.

Modifiye nişastaların renk değerleri dikkate alındığında tavlama nemine, ısıtma teknolojisi ve koşullarına bağlı bir trend bulunamamıştır.

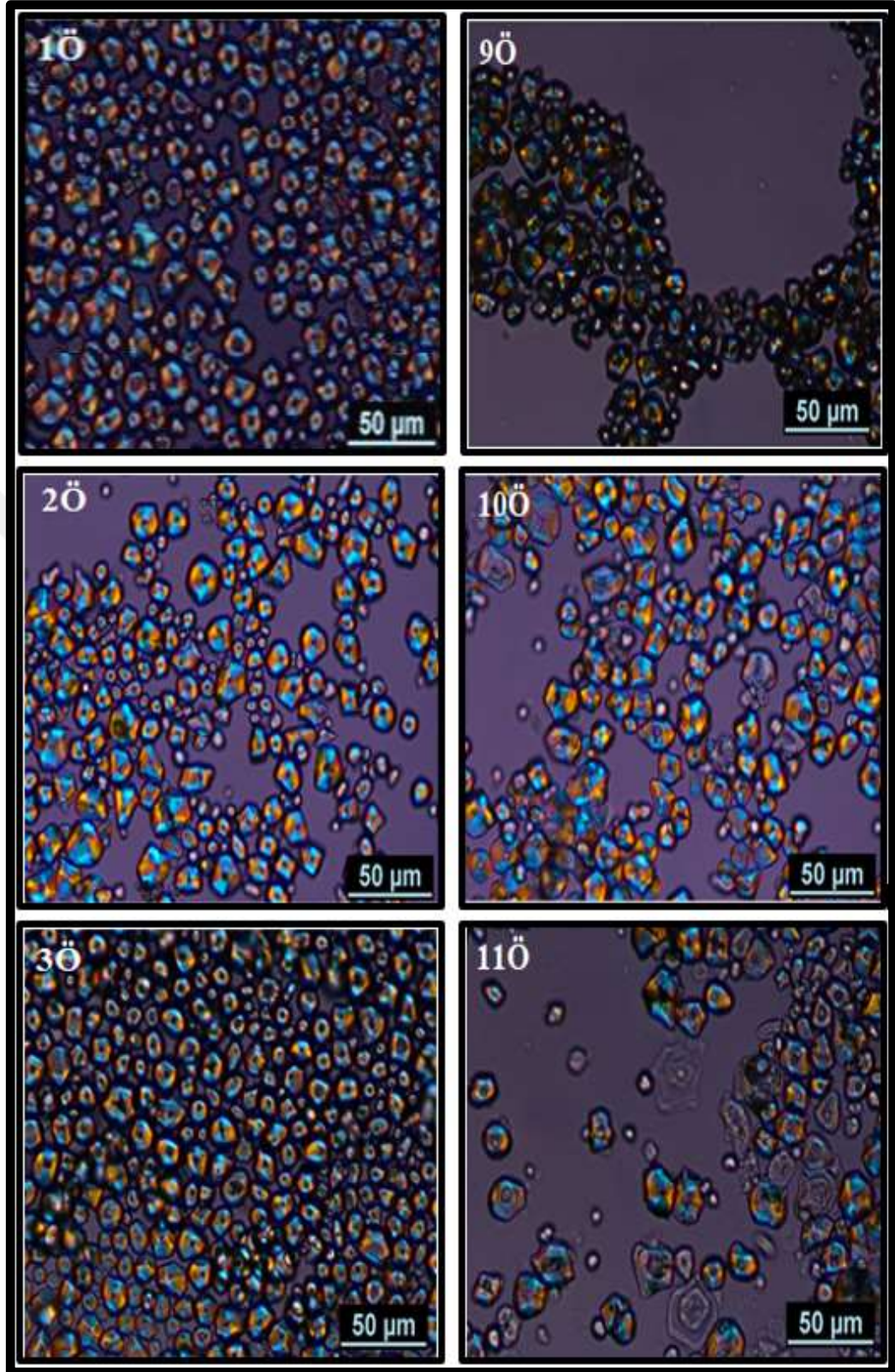
3.1.3. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların çift kırınım özellikleri

Doğal nişasta, amiloz ve amilopektinlerden oluşan yarı kristalin ve ve amorf halkaların hidrojen bağları ile yapılandığı granüler formdadır (Cameron ve Donald 1992; Jenkins ve diğ., 1993). Kristalin alanların düzenli yapıları nedeniyle çift kırınım özelliği gösteren nişasta granülleri, polarize ışık altında malta haçı şeklinde girişim deseni vermektedir (Fransız, 1984; Paris ve diğ., 1999).

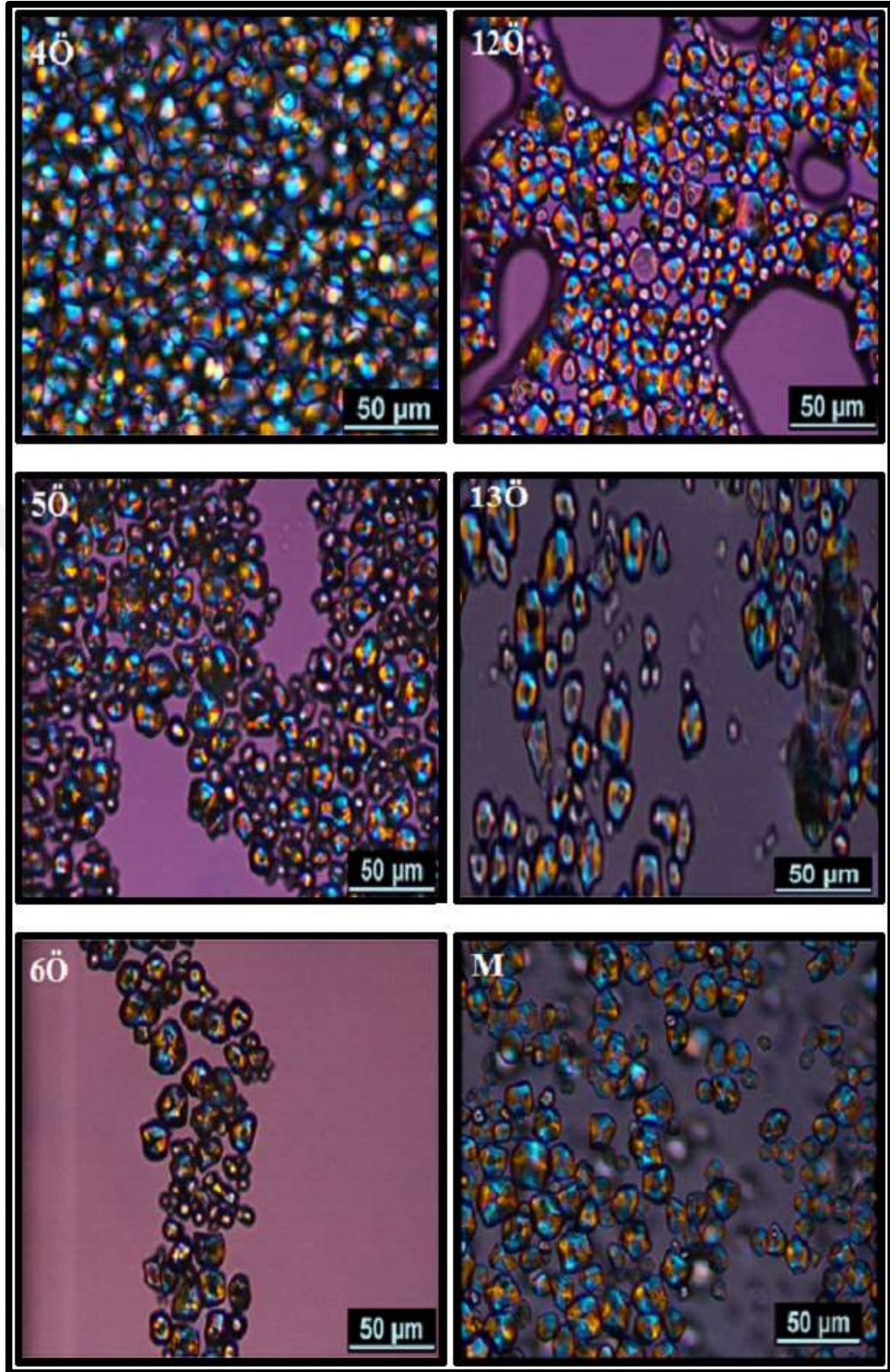
Modifiye nişastaların çift kırınım (birefringence) özellikleri, polarize ışık altında mikroskopla (POM) incelenmiştir (Şekil 3.2 - 3.8). Ortalama olarak % 25-35 arasında kristaliniteye sahip olan doğal mısır nişastası, polarize optik mikroskop altında karakteristik çift kırınım deseni olan malta haçı görüntüsü vermektedir (Şekil 3.2).



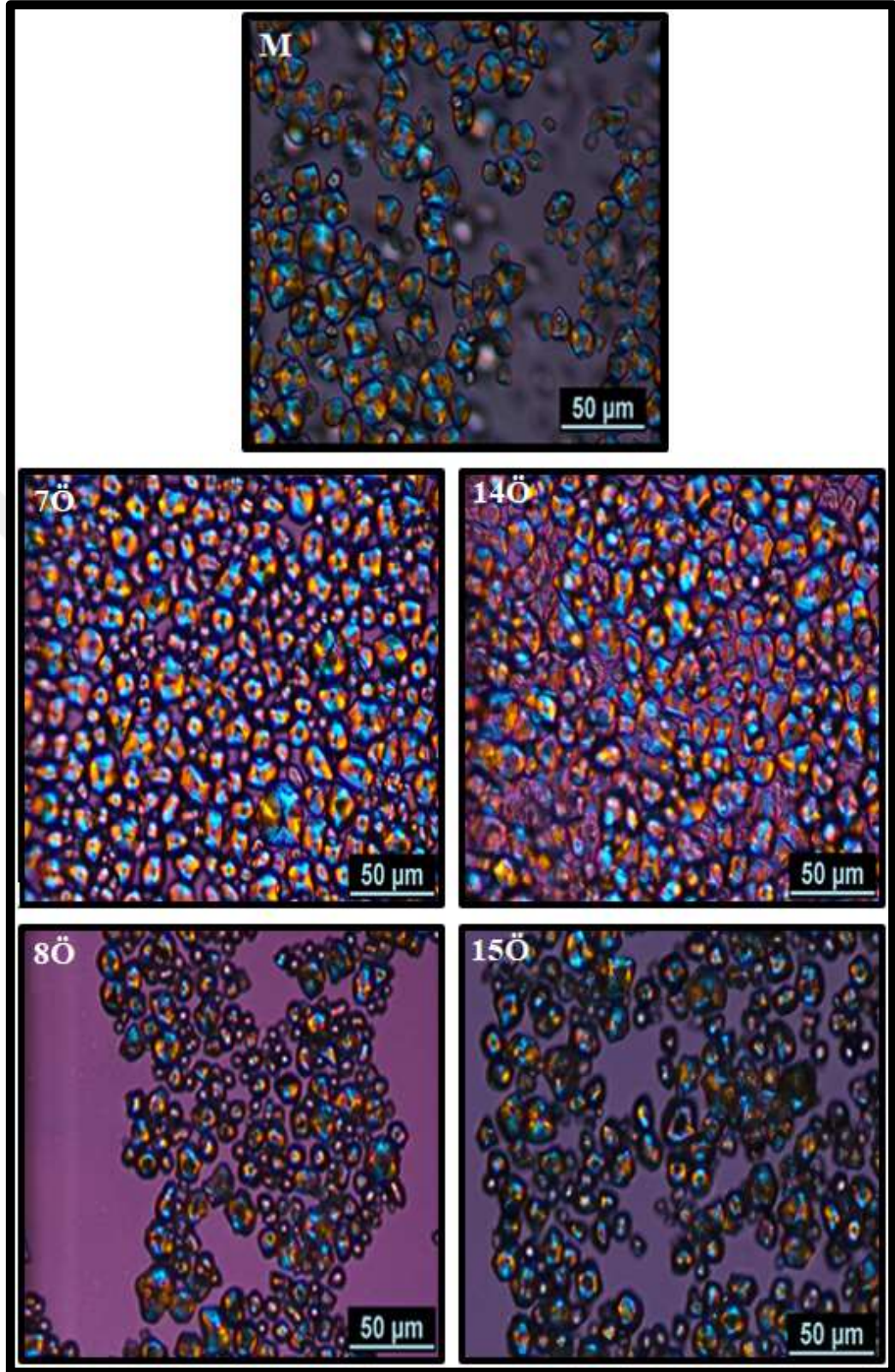
Şekil 3.2. M (Doğal nişasta) örneğine ait POM görüntüsü



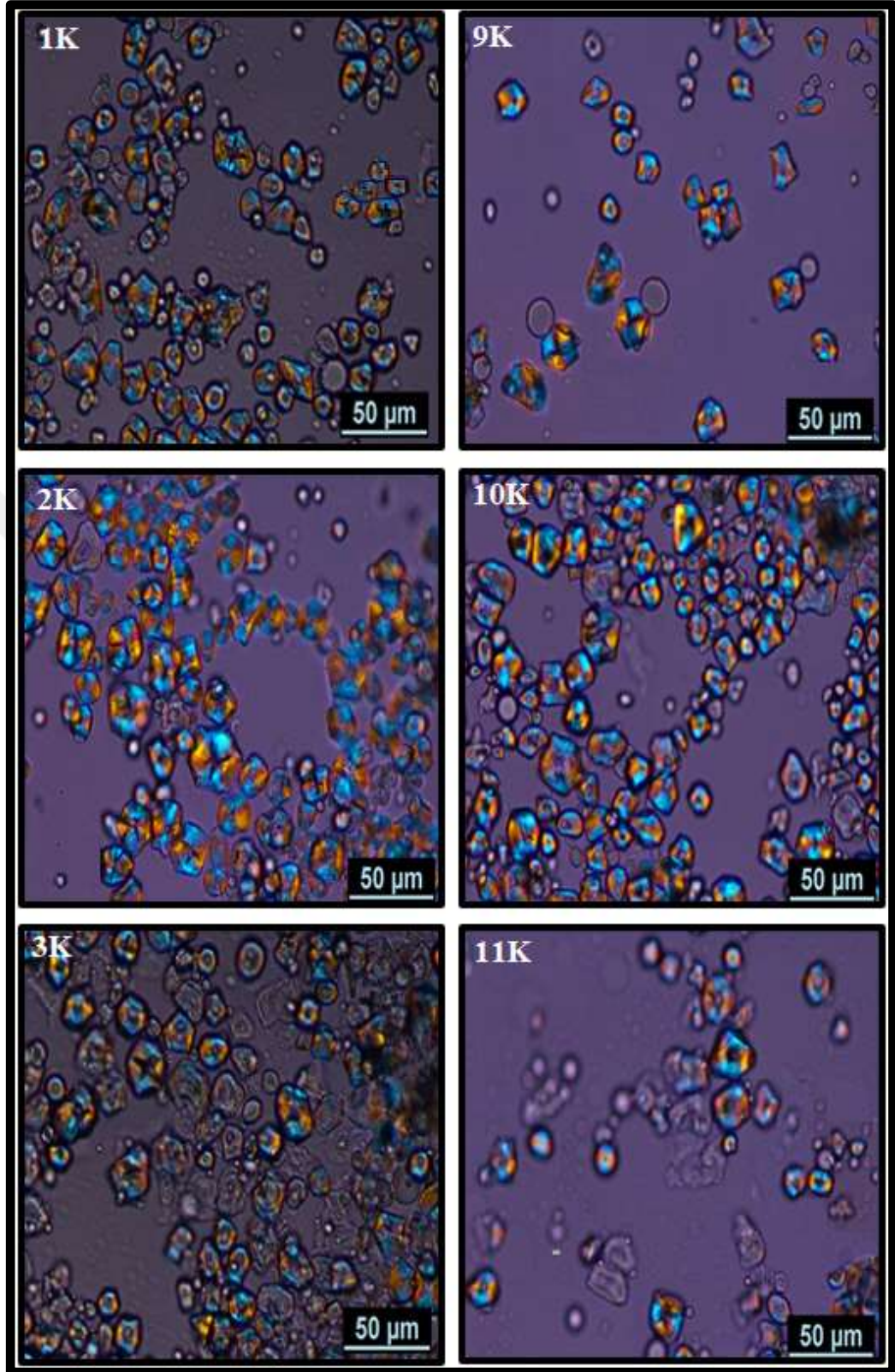
Şekil 3.3. % 15 (1Ö, 2Ö, 3Ö) ve % 25 (9Ö, 10Ö, 11Ö) neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden modifiye edilen nişasta örneklerine ait POM görüntüleri



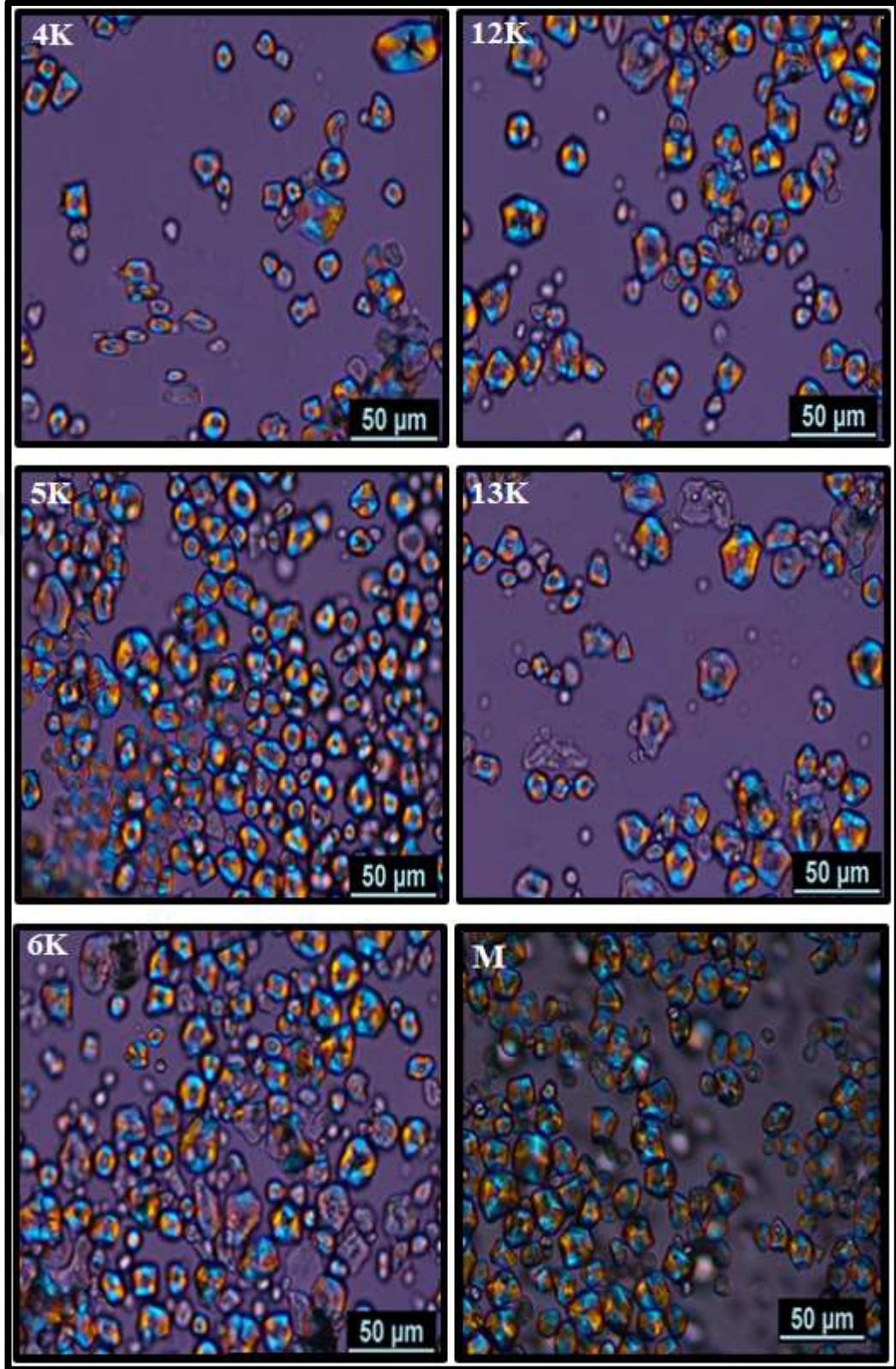
Şekil 3.4. M (Doğal nişasta), % 15 (4Ö, 5Ö, 6Ö) ve % 25 (12Ö, 13Ö) neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden modifiye edilen nişasta örneklerine ait POM görüntüleri



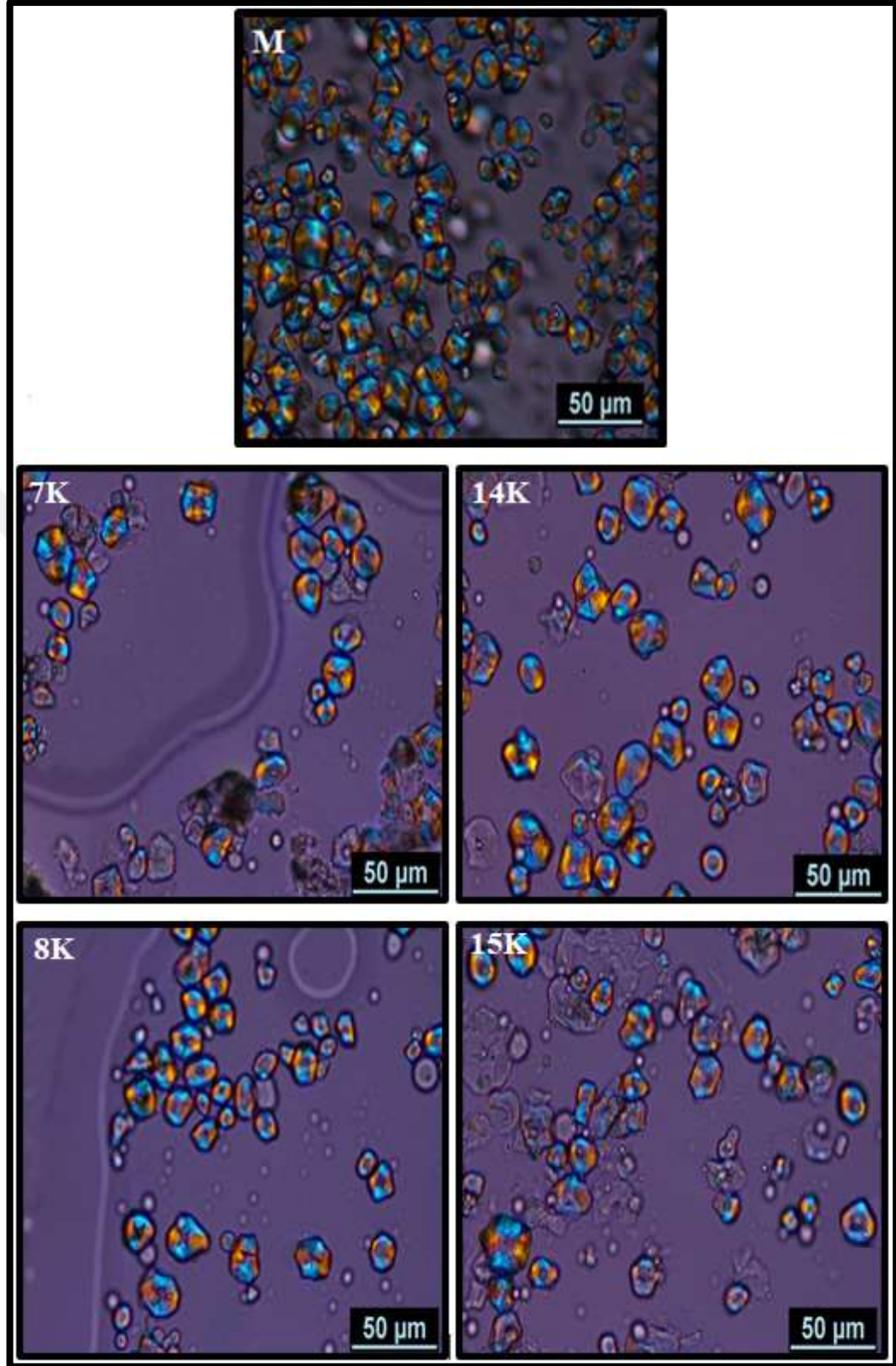
Şekil 3.5. M (Doğal nişasta), % 15 (7Ö, 8Ö) ve % 25 (14Ö, 15Ö) neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden modifiye edilen nişasta örneklerine ait POM görüntüleri



Şekil 3.6. % 15 (1K, 2K, 3K) ve % 25 (9K, 10K, 11K) neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenerek modifiye edilen karışım nişastalara ait POM görüntüleri



Şekil 3.7. M (Doğal nişasta), %15 (4K, 5K, 6K) ve %25 (12K, 13K) neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenerek modifiye edilen karışım nişastalara ait POM görüntüleri



Şekil 3.8. M (Doğal nişasta), % 15 (7K, 8K) ve % 25 (14K, 15K) neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenerek modifiye edilen karışım nişastalara ait POM görüntüleri

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulamasının doğal mısır nişastasının çift kırınım özelliğini tamamen kaybetmesine neden olmamakla birlikte örneklerin granül merkezinde değişime neden olduğu görülmüştür. Kızılötesi ısıtma-nem uygulamasına maruz bırakılmış nişasta örneklerinde granül merkezinde değişiklikler meydana geldiği literatürde de belirtilmektedir (İsmailoğlu ve Basman, 2015).

Gliserol ve TBC eklenerek modifiye edilen karışım nişastaların (1K-15K) granül yapılarında gliserol ve TBC eklenmeden modifiye edilen nişastaların (1Ö-15Ö) granül yapılarına oranla daha fazla değişim gözlenmiştir (Şekil 3.3.-3.8). Bu farklılığın mısır nişastası ile gliserol arasında meydana gelen hidrojen bağlarından kaynaklandığı ve bu etkileşim sonucu nişastanın düzenli yapısının bozulduğu sonucuna varılmıştır.

3.1.4. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların X-ışını kırınım özellikleri

Genel olarak doğal nişasta granülleri, A, B ve C tipi X-ışını kırınım deseni gösterirler. Mısır, buğday gibi tahıl kaynaklı nişastalar, A tipi polimorf gösterirken, yüksek amilozlu (>%50) ve patates gibi kök kaynaklı nişastalar B tipi polimorf gösterirler (Liu, Z., 2005).

Literatürde yapılan birçok çalışmada, ısı-nem uygulamasının nişastanın kristalinite, nişasta-zincir etkileşimleri, granüler şişme, viskozite, jelleşme parametreleri, çiriş özellikleri, retrogradasyon gibi morfolojik ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği belirtilmiştir (Ashogbon ve Akintayo, 2014).

Doğal mısır nişastası üzerine yapılan bir çalışmada, X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında en belirgin pik veren 2 θ değerlerinin sırasıyla 15,3°, 17,1°, 18,2° ve 23,1° olduğu ve A tipi desen gösterdiği bildirilmiştir (Fu ve diğ., 2012; Shi ve diğ., 2018). Tez kapsamında incelenen örneklerden doğal nişastaya (M) ait X-ışını kırınım deseninde de benzer şekilde 15,18°, 16,92°, 17,99°, ve 22,95° de olmak üzere 4 adet belirgin pik, 19,9° de ise zayıf pik tespit edilmiştir.

Modifiye nişastalar (2Ö, 2K, 3Ö, 3K, 5Ö, 5K, 6Ö, 6K, 7Ö, 7K, 8Ö, 8K, 9K, 10Ö, 10K, 11Ö, 11K, 13Ö, 13K, 14Ö, 15Ö, 15K) ile doğal mısır nişastasına (M) ait $2\theta(^{\circ})$ ve $[d(\text{\AA})]$ değerleri Tablo 3.4’ te verilmiştir.

Modifiye nişastalar ile doğal mısır nişastasının X-ışını kırınım desenleri ve % kristalinite değerleri, Şekil 3.9 ve 3.10’ da verilmiştir.

Nişastaların farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulamasıyla modifiye edilmesi, kristal yapılarında ve X-kırınım desenlerinde değişime neden olmuştur (Şekil 3.9 ve 3.10).

Özellikle gliserol ve TBC içeren karışım nişastaların X-ışını kırınım desenleri dikkate alındığında, doğal nişastanın X-ışını kırınım deseninde yer alan A tipi kristal yapısını temsil eden bazı belirgin piklerin tepe yoğunluklarının azaldığı ve 21° ’ de yeni belirgin bir pikin olduğu görülmüştür (Şekil 3.9 ve 3.10). Bu yeni pik, V tipi kristal yapısını temsil etmektedir ve modifikasyon işlemi, nişastanın kristal yapısını A tipten A+V karışık kristal yapıya dönüştürmüştür. % 25 neme tavllanmış ve 120°C ’ de ısı-nem uygulaması yapılmış mısır nişastasının X-ışını kırınım deseninin incelendiği bir çalışmada (Shi ve diğ., 2018) da A tipi kristal yapısının A+V tipi karışık kristal yapısına dönüştüğü belirtilmektedir. V tipi kristal yapının, amiloz ile formülasyonda yer alan nişasta dışındaki bileşenler (amiloz-lipid kompleksi, vb.) arasında oluşan bağlanmadan kaynaklandığı bildirilmektedir (Shi ve diğ., 2018).

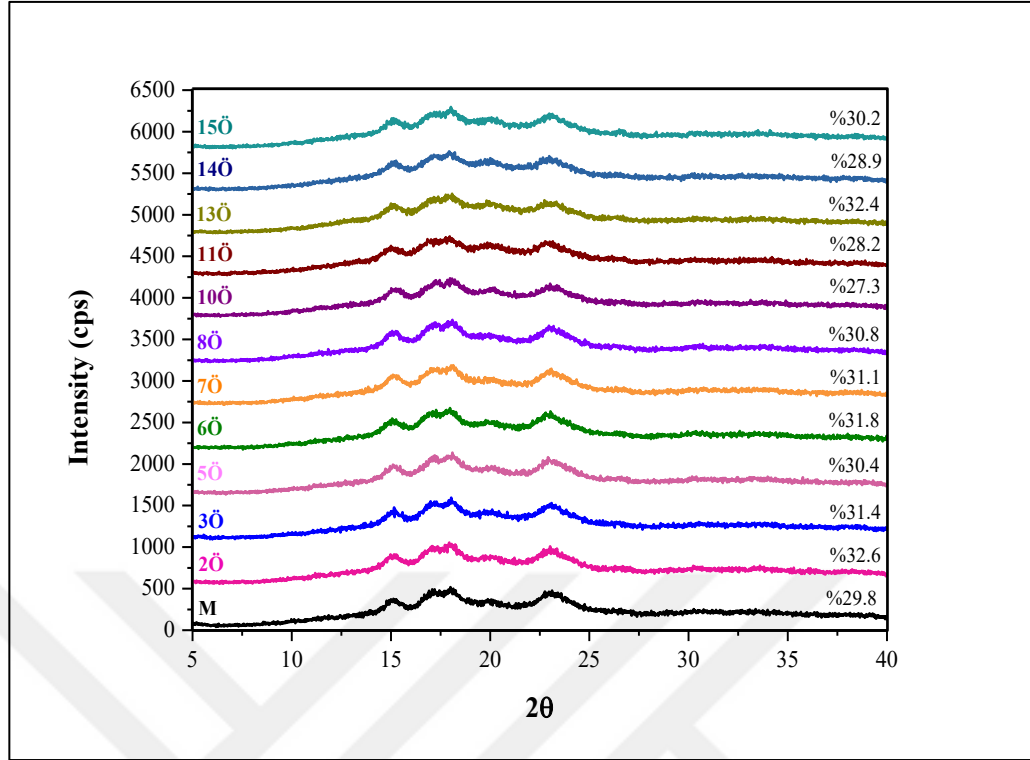
Gliserol ve TBC eklenerek modifiye edilen karışım nişastaların toplam kristalinite değerlerinin gliserol ve TBC eklenmeden modifiye edilen nişastaların ve doğal nişastanın toplam kristalinite değerlerine oranla daha düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.9 ve 3.10). Bu farklılığın, gliserolün nişasta ile kuvvetli hidrojen bağı yaparak nişasta-gliserol etkileşimini arttırıp, nişasta-nişasta etkileşimini azaltmasından ve nişastanın daha düzenli bir yapı oluşturmasını engellemesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Nişastanın özellikle amorf fazının daha az düzenli yapıya sahip olması nedeniyle plastikleştiricilerle etkileşime girdiği ve kuvvetli bağlar meydana getirdiği bilinmektedir (Zhang ve diğ., 2017; Thakur ve diğ., 2019).

Tablo 3.4. Modifiye nişastalara ait 2θ (°) ve $[d \text{ (Å)}]$ değerleri

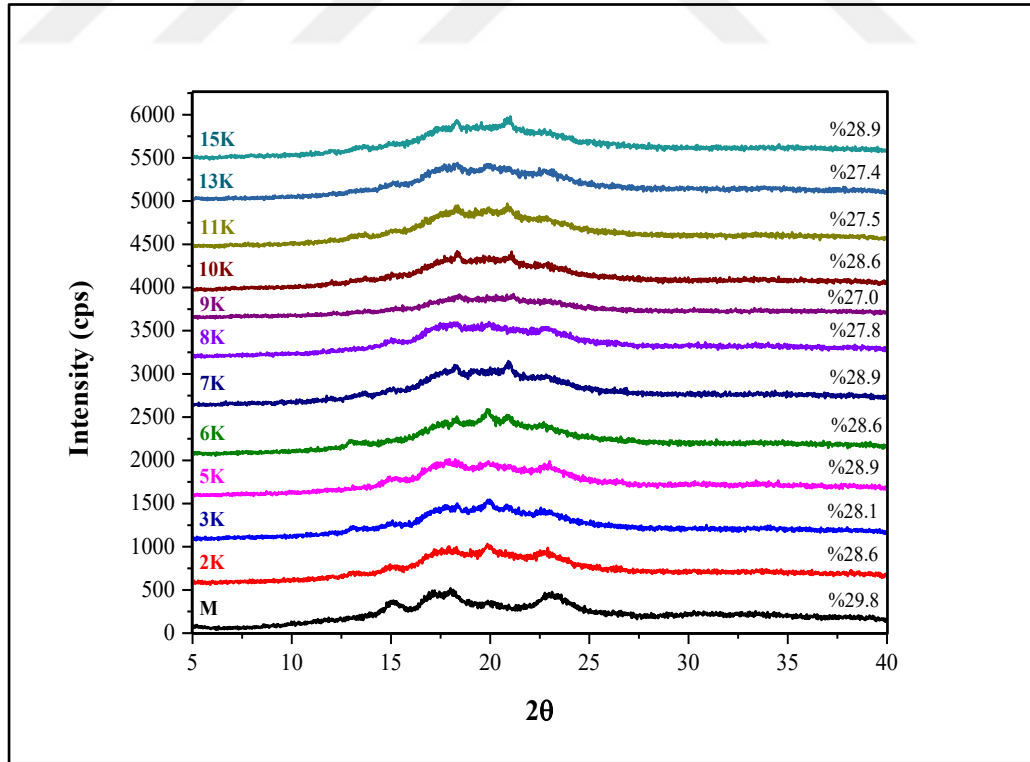
Örnek	Nem içeriği (%)	Isıtma Koşulları		Uygulama Süresi (dk)	2θ (°) $[d \text{ (Å)}]$
IR (%)	MW (%)				
M	9	-	-	-	15,18; 16,92; 17,99; 19,9; 22,95 5,83; 5,24; 4,93; 4,48; 3,87
2Ö	15		30	15	15,12; 16,96; 17,95; 18,80; 20,10; 22,94; 26,46 5,85; 5,22; 4,94; 4,71; 4,42; 3,87; 3,37
2K	15		30	15	13,03; 15,03; 17,31; 18,22; 19,85; 21,10; 22,59 6,79; 5,89; 5,12; 4,86; 4,47; 4,20; 3,93
3Ö	15		50	15	15,10; 17,08; 18,01; 19,55; 22,96; 26,54 5,86; 5,19; 4,92; 4,54; 3,87; 3,36
3K	15	20	50	15	13,06; 14,84; 17,17; 17,76; 18,10; 18,33; 19,91; 20,82; 22,91 6,77; 5,97; 5,16; 4,99; 4,90; 4,84; 4,46; 4,26; 3,88
5Ö	15	30		15	15,22; 17,02; 18,03; 20,08; 22,93; 26,52 5,82; 5,21; 4,92; 3,88; 3,36
5K	15	30		15	15,11; 17,25; 18,36; 19,88; 21,0; 22,71; 23,80 5,86; 5,14; 4,83; 4,46; 4,23; 3,91; 3,73
6Ö	15	50		15	15,05; 16,83; 17,91; 19,49; 22,90 5,88; 5,26; 4,95; 4,55; 3,88
6K	15	50		15	12,94; 15,01; 17,55; 18,26; 19,84; 20,90; 22,64 6,84; 5,90; 5,05; 4,85; 4,47; 4,25; 3,92
7Ö	15	20	20	15	15,18; 17,56; 18,22; 20,09; 22,97 5,83; 5,05; 4,86; 4,42; 3,87
7K	15	20	20	15	13,59; 15,03; 17,45; 18,27; 19,40; 20,99; 22,60; 25,50 6,51; 5,89; 5,08; 4,85; 4,58; 4,23; 3,93; 3,49

Tablo 3.4 (Devam) Modifiye nişastalara ait 2θ (°) ve $[d \text{ (Å)}]$ değerleri

Örnek	Nem içeriği (%)	Isıtma Koşulları IR (%)	MW (%)	Uygulama Süresi (dk)	2θ (°) $[d \text{ (Å)}]$
8Ö	15	30	30	7,5	15,12; 17,28; 17,88; 19,82; 22,92; 26,38 5,85; 5,13; 4,96; 4,48; 3,88; 3,38
8K	15	30	30	7,5	15,02; 17,30; 18,37; 20,03; 22,80 5,89; 5,12; 4,83; 4,43; 3,90
9K	25		20	30	15,19; 16,89; 18,39; 20,20; 21,13; 22,98 5,83; 5,24; 4,82; 4,39; 4,20; 3,87
10Ö	25		30	15	15,21; 17,27; 18,06; 19,94; 22,88; 24,20 5,82; 5,13; 4,91; 4,45; 3,88; 3,68
10K	25		30	15	13,67; 15,08; 17,65; 18,37; 19,7; 21,11; 22,84 6,47; 5,87; 5,02; 4,83; 4,49; 4,21; 3,89
11Ö	25		50	15	15,04; 16,94; 17,82; 19,89; 22,79; 26,56 5,89; 5,23; 4,97; 4,46; 3,90; 3,35
11K	25		50	15	12,03; 13,02; 13,53; 15,16; 18,23; 19,78; 20,92; 21,20; 22,70 7,35; 6,79; 6,54; 5,84; 4,86; 4,48; 4,24; 4,20; 3,91
13Ö	25	30		15	12,85; 15,14; 17,04; 17,97; 19,85; 22,93; 26,37 6,88; 5,85; 5,20; 4,93; 4,47; 3,88; 3,38
13K	25	30		15	15,02; 17,46; 18,35; 20,03; 22,75 5,89; 5,08; 4,83; 4,43; 3,91
14Ö	25	20	20	15	15,22; 17,19; 17,95; 20,03; 22,95 5,82; 5,15; 4,94; 4,43; 3,87
14K	15	20	20	15	15,09; 17,62; 18,07; 20,14; 22,92; 26,58 5,87; 5,03; 4,91; 4,41; 3,88; 3,35
15K	15	30	30	7,5	13,70; 15,0; 17,55; 18,32; 20,96; 22,99 6,46; 5,90; 5,05; 4,84; 4,24; 3,87



Şekil 3.9. M (Doğal nişasta) ile gliserol ve TBC içermeyen nişastaların X-ışını kırınım desenleri



Şekil 3.10. M (Doğal nişasta) ile gliserol ve TBC içeren karışım nişastaların X-ışını kırınım desenleri

Modifiye nişastaların % kristalinite değerleri dikkate alındığında, tavlama nemine, ısıtma teknolojisi ve koşullarına bağlı bir trend bulunamamıştır (Şekil 3.9 ve 3.10).

3.1.5. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların mikroviskoanalizör özellikleri

Mikroviskoanalizör analizinden elde edilen nişastalara ait viskozite değerleri, Tablo 3.5 ve 3.6’ da verilmiştir. Nişastalara ait eğriler Şekil

Doğal nişasta ile modifiye nişastaların viskozite değerleri karşılaştırıldığında, modifikasyon işleminin nişastaların viskozite değerlerinde değişime neden olduğu görülmektedir (Tablo 3.5, 3.6). Nişastaların viskozitelerindeki bu değişim, gliserol ve TBC içeren karışım nişastaların viskozite değerlerinde daha belirgin şekilde görülmektedir (Tablo 3.6). Modifiye nişastaların viskozite değerleri dikkate alındığında, tavlama nemine ve ısıtma teknolojisine bağlı bir trend bulunamamıştır.

Mikrodalga ve kızılötesi ısıtma gücü arttıkça nişastaların viskozite değerleri düşmüştür (Tablo 3.5 ve 3.6). İsmailoğlu ve Basman (2015) yaptıkları çalışmada, % 30 nem içeren nişasta örneklerinde kızılötesi ısıtma gücü arttıkça nişastaların viskozitelerinin (maksimum viskozite ve karıştırma ile viskozite azalması) azaldığını bildirmişlerdir.

Gliserol ve TBC içermeyen modifiye nişastaların viskozite değerleri ile gliserol ve TBC içeren karışım modifiye nişastaların viskozite değerleri karşılaştırıldığında, karışım modifiye nişastaların viskozite değerleri çok daha düşük bulunmuştur. Bu farklılığın mısır nişastası ile gliserol arasındaki etkileşimden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Gliserolün nişasta zincirleri arasına girerek nişasta-nişasta etkileşimini azaltıp, gliserol-nişasta etkileşimini artırarak nişasta zincirleri arasındaki hidrojen bağlarını zayıflatmış ve viskozite değerlerinin azalmasına neden olmuştur (Chen ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2018). Karıştırma ile viskozite azalması (breakdown viscosity) ve katılaşma viskozitesi değerlerinin düşük oluşu, daha iyi termal stabilite ve daha düşük retrogradasyon eğilimi ile ilişkilendirilmektedir (Zhang ve diğ., 2018).

Tablo 3.5. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile gliserol ve TBC eklenmeden modifiye edilmiş nişastaların RVA profili değerleri

ÖRNEK	Nem içeriği (%)	Isıtma Koşulları		Uygulama Süresi (dk)	PEAK VIS.	TROUGH VIS.	BD VIS.	FINAL VIS.	SB VIS.	PEAK TIME	PASTING TEMP.
		IR (%)	MW (%)		(cP)	(cP)	(cP)	(cP)	(cP)	(dk)	(°C)
M	9	-	-	-	7043	3931	3112	6512	2581	4,93	76,70
1Ö			20	30	7151	4003	3148	6614	2611	4,93	75,05
2Ö			30	15	6355	2691	3664	4999	2308	4,33	75,90
3Ö			50	15	4505	1626	2879	3094	1468	4,53	73,50
4Ö	15	20		30	6951	3904	3047	6500	2596	5,00	75,80
5Ö		30		15	7079	3600	3479	6516	2916	4,47	75,10
6Ö		50		15	2416	456	1960	969	513	4,20	70,95
7Ö		20	20	15	7039	3401	3638	6101	2700	4,80	75,10
8Ö		30	30	7,5	5302	1448	3854	3114	1666	4,00	72,65
9Ö			20	30	6681	4066	2615	7214	3148	4,93	77,45
10Ö			30	15	6733	5124	1609	8795	3671	5,47	78,25
11Ö	25		50	15	1377	578	799	1003	425	4,53	75,85
12Ö		20		30	7628	4746	2882	7850	3104	4,67	75,85
13Ö		30		15	7480	4771	2709	8161	3390	4,93	76,50
14Ö		20	20	15	5645	2332	3313	4553	2221	4,33	75,90
15Ö		30	30	7,5	6694	4323	2371	7556	3233	5,13	78,30

VIS: viskozite (Viscosity), Peak VIS.: Maksimum viskozite (peak viscosity), Trough VIS : incelme sonrası viskozite (trough viscosity), BD VIS.: karıştırma ile viskozite azalması (breakdown viscosity), Final VIS.: Son Viskozite (final viscosity), SB VIS.: katılma viskozitesi (setback viscosity), PASTING TEMP: çirilenme sıcaklığı (pasting temperature)

Tablo 3.6. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile gliserol ve TBC eklenerek modifiye edilmiş nişastaların RVA profili değerleri

ÖRNEK	Nem içeriği (%)	Isıtma Koşulları		Uygulama Süresi (dk)	PEAK VIS.	TROUGH VIS.	BD VIS.	FINAL VIS.	SB VIS.	PEAK TIME	PASTING TEMP.
		IR (%)	MW (%)		(cP)	(cP)	(cP)	(cP)	(cP)	(dk)	(°C)
M	9	-	-	-	7043	3931	3112	6512	2581	4,93	76.70
1K	15	20	20	30	2830	1605	1225	2952	1347	4,67	76.70
2K			30	15	954	838	116	1197	359	4,40	75.10
3K			50	15	172	133	39	228	95	3,93	66.10
4K			20	30	2265	1546	719	2758	1212	4,73	75.05
5K				15	1499	1411	88	2001	590	5,80	75.90
6K	25	50		15	51	38	13	59	21	3,67	71.00
7K		20	20	15	1052	570	482	833	263	4,20	74.20
8K		30	30	7,5	1675	1625	50	2399	774	5,80	77.45
9K		20	20	30	1822	1637	185	2847	1210	7,00	77.50
10K			30	15	1628	1532	96	2527	995	7,00	75.75
11K			50	15	169	160	9	294	134	6,87	71.70
12K	25	20	20	30	2213	2058	155	3428	1370	7,00	77.45
13K		30		15	1989	1939	50	3069	1130	6,93	76.70
14K		20		15	2145	1936	209	3432	1496	7,00	77.55
15K		30	30	7,5	2145	2042	103	3499	1457	7,00	76.70

VIS: viskozite (Viscosity), Peak VIS.: Maksimum viskozite (peak viscosity), Trough VIS : incelme sonrası viskozite (trough viscosity), BD VIS.: karıştırma ile viskozite azalması (breakdown viscosity), Final VIS.: Son Viskozite (final viscosity), SB VIS.: katılma viskozitesi (setback viscosity), PASTING TEMP: çirilenme sıcaklığı (pasting temperture)

Gliserol ve TBC içeren nişastaların karıştırma ile viskozite azalması ile katılaşma viskozitesi değerleri, doğal nişastanın viskozite değerlerinden oldukça düşük bulunmuştur. Gliserolün nişasta ile yaptığı hidrojen bağları, nişasta-nişasta etkileşimini azaltarak nişasta kristalizasyonunu engellemiştir (Zhang ve diğ., 2018). Elde edilen bu sonuçlar, çift kırınım (birefringence) ve X-ışını kırınım sonuçları ile uyumludur (Şekil 3.3-3.8 ve Şekil 3.9-3.10).

Nişasta retrogradasyonunun istenmediği ve yüksek termal dayanımın istendiği gıda ve polimer işleme uygulamalarında, doğal nişasta yerine gliserol ve TBC içeren karışım modifiye nişastaların kullanımı tercih edilebilir.

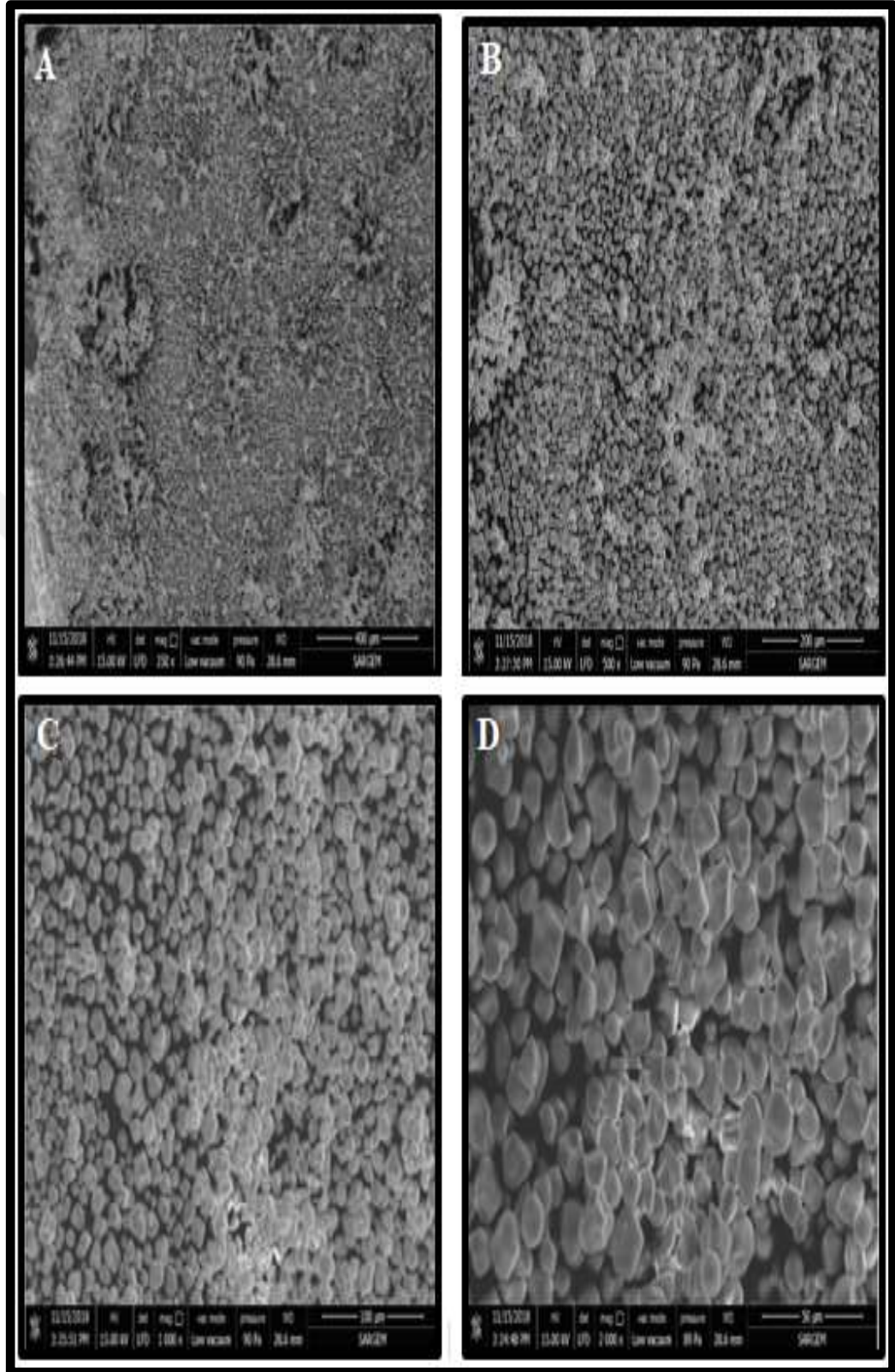
3.1.6. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların SEM görüntüleri

Doğal nişasta ile modifiye nişasta örneklerine ait SEM görüntüleri, Şekil 3.11-3.19' da verilmiştir. Doğal mısır nişastası granülleri, oval görünümündedir (Şekil 3.11).

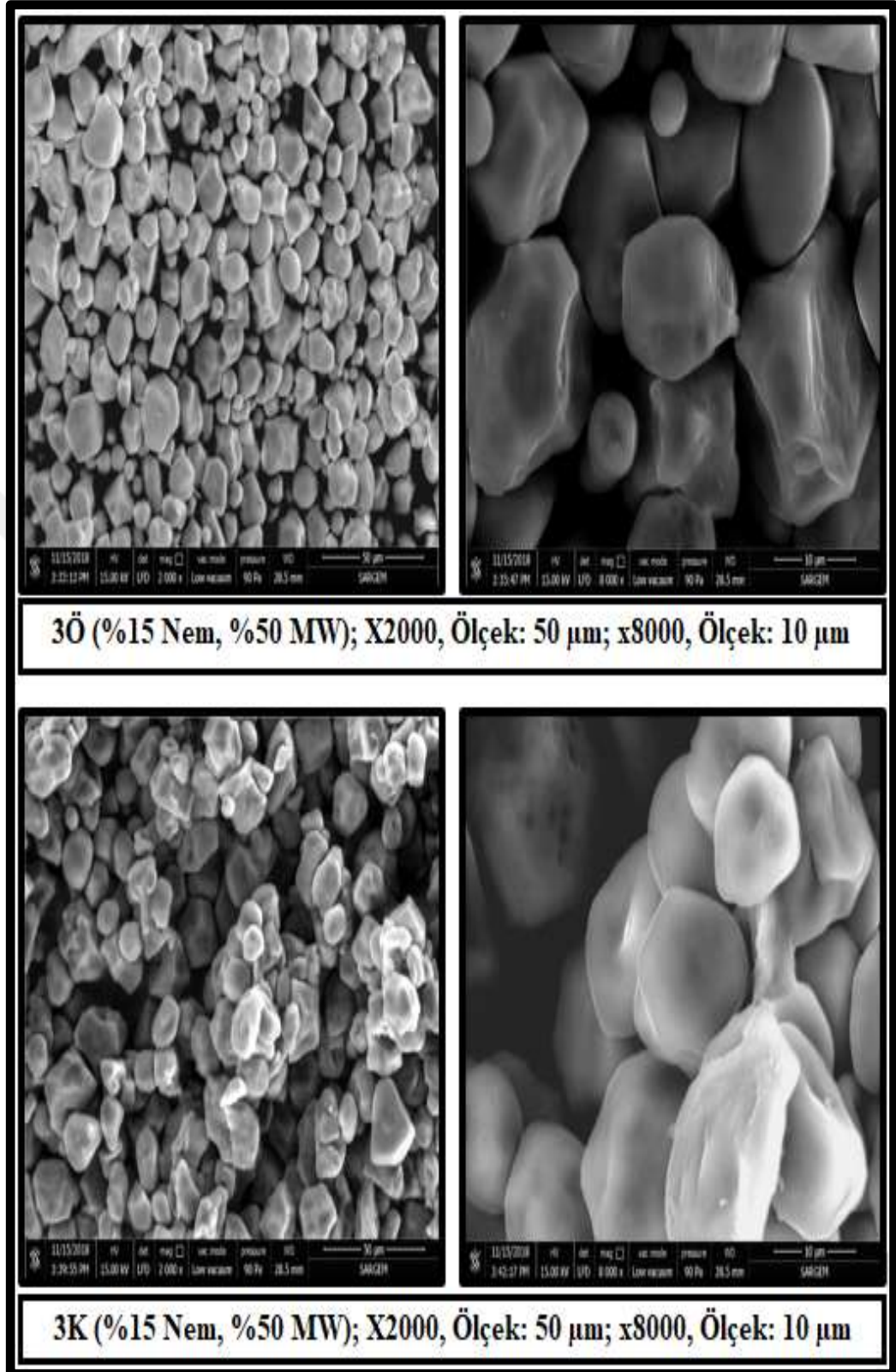
Modifiye nişasta örneklerinin (3Ö, 3K, 6Ö, 6K, 7Ö, 7K, 8Ö, 8K, 11Ö, 11K, 13Ö, 13K, 14Ö, 14K, 15Ö, 15K) SEM görüntüleri incelendiğinde, nişastanın granül yapısında belirgin değişimler gözlenmiştir.

Modifikasyon işlemi, doğal nişastanın granül yapısını tahrip etmiş, girinti çıkıntılar ve gözenekler meydana getirmiş, oval görünümünü bozmuştur (Şekil 3.12-3.19).

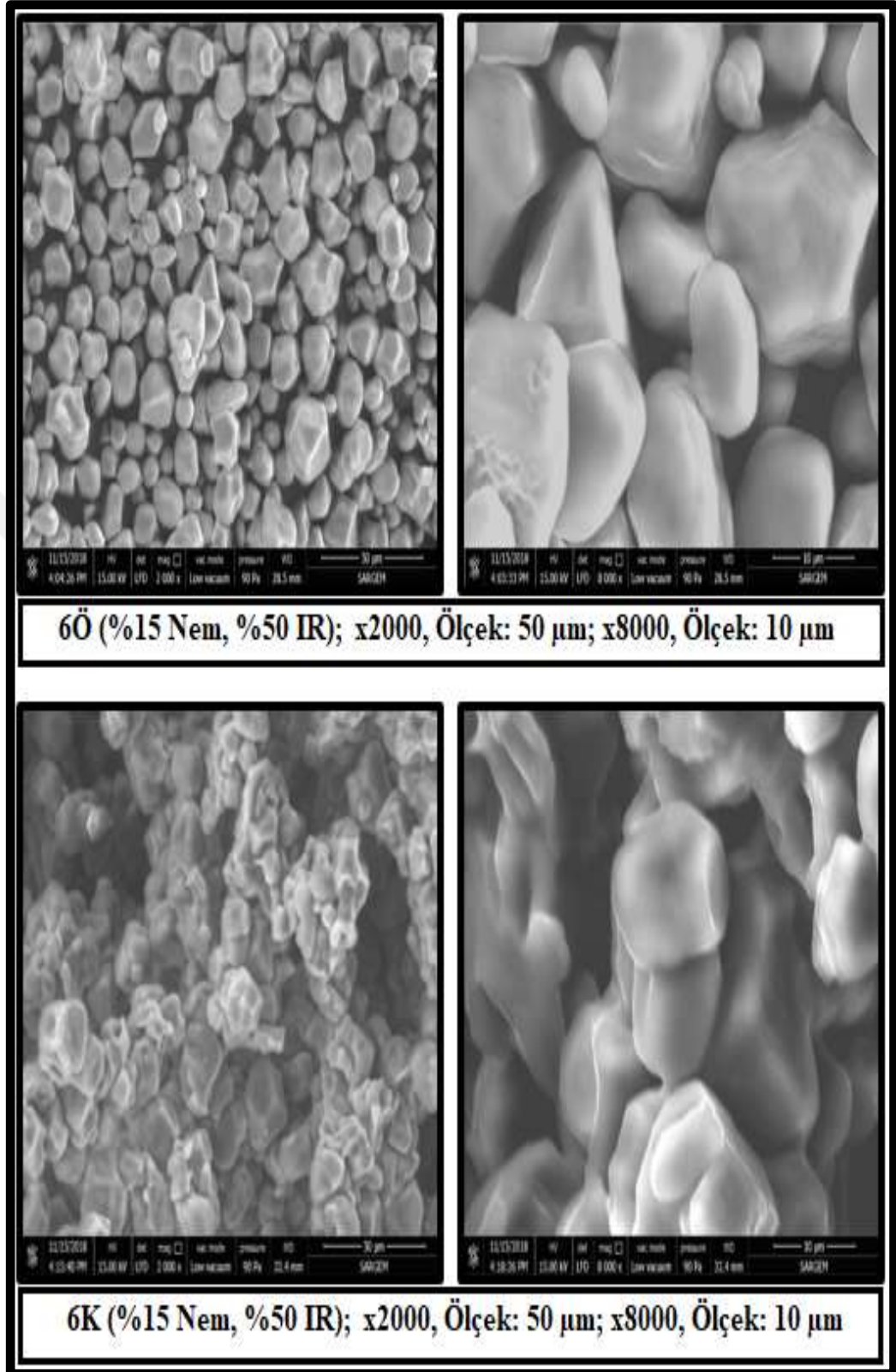
Yüksek güçte mikrodalga ve kızılötesi ısıtma uygulaması, nişastanın yapısında belirgin değişimlere neden olmuştur (Şekil 3.12, 3.13, 3.16). Mikrodalga ısıtmanın nişasta granülü üzerinde meydana getirdiği bu değişim literatürde, ısıtma sırasında nişasta zincirleri arasındaki H bağlarının deforme olması ve bunun sonucunda nişasta granülünün zayıflamasıyla ve daha aşınmış granül yüzeyinin oluşmasıyla ilişkilendirilmektedir (Nadiah ve diğ., 2015).



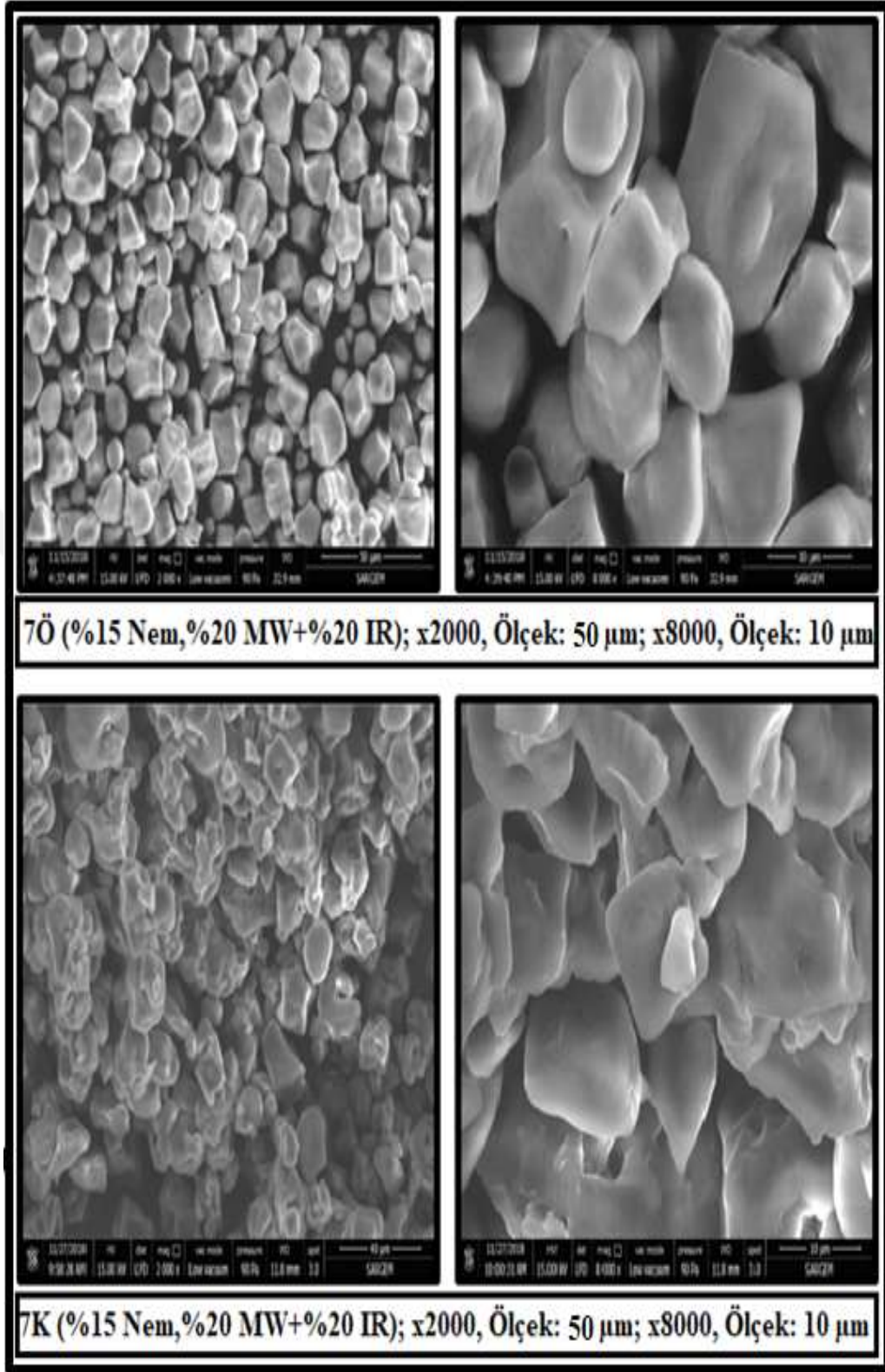
Şekil 3.11. M (Doğal nişasta) örneğine ait SEM görüntüleri (A: x250, Ölçek: 400 µm; B: x500, Ölçek: 200 µm; C: x1000, Ölçek: 100 µm; D: x2000, Ölçek: 50 µm)



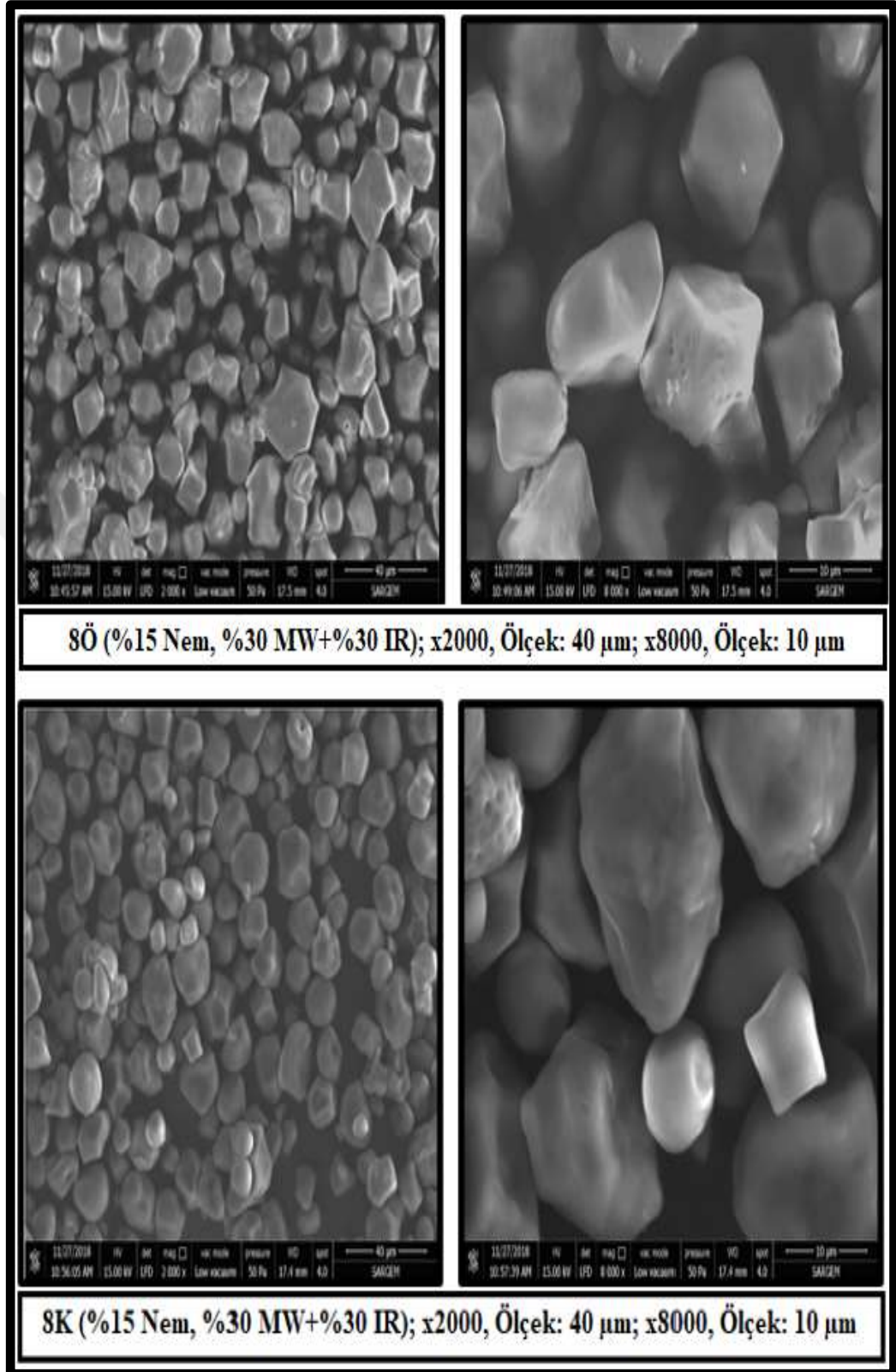
Şekil 3.12. % 50 MW ısıtma uygulanan, % 15 nemli 3Ö ve 3K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 50 μ m, x8000, Ölçek: 10 μ m)



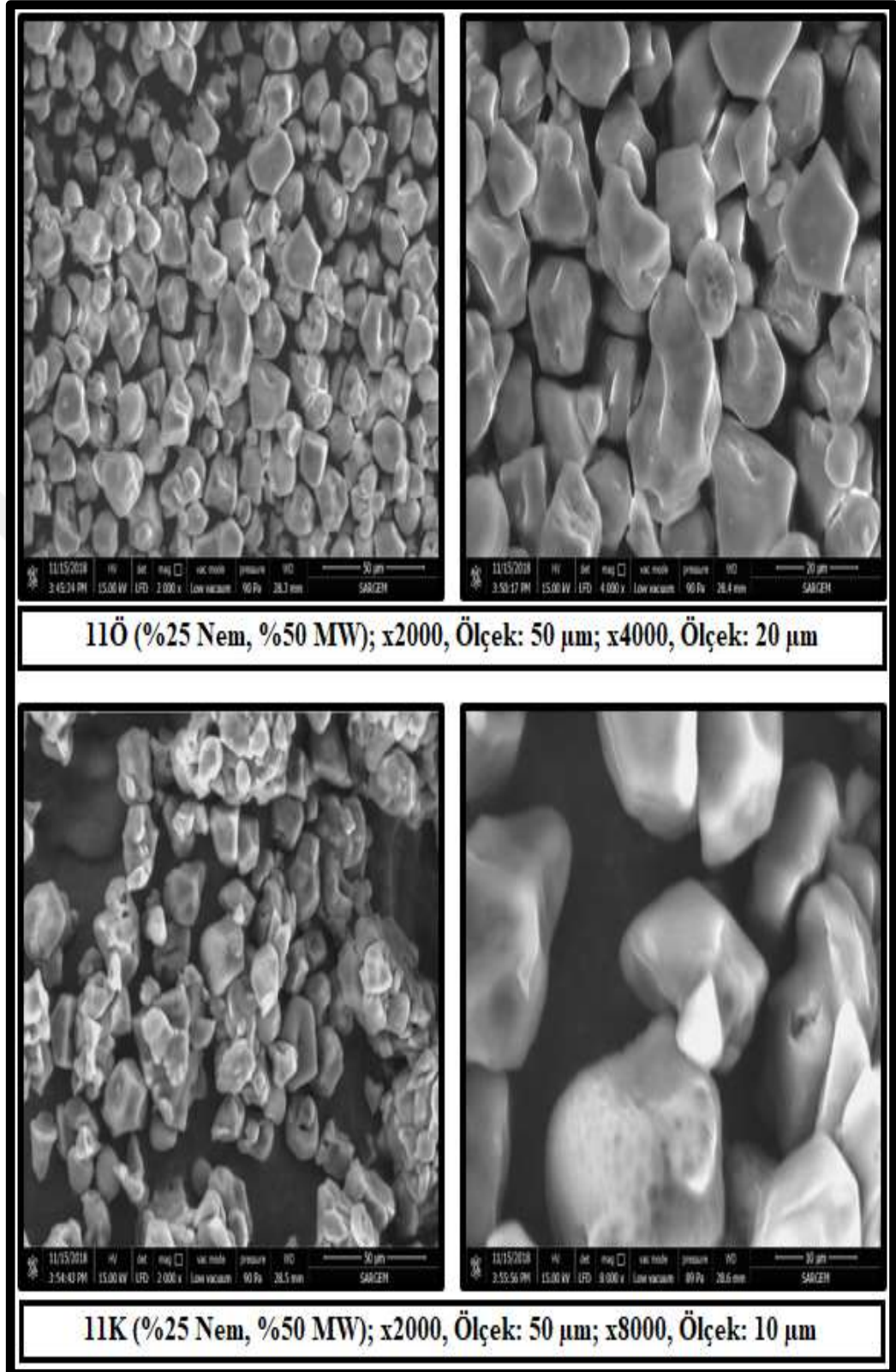
Şekil 3.13. % 50 IR ısıtma uygulanan, % 15 nemli 6Ö ve 6K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 50 µm, x8000, Ölçek: 10 µm)



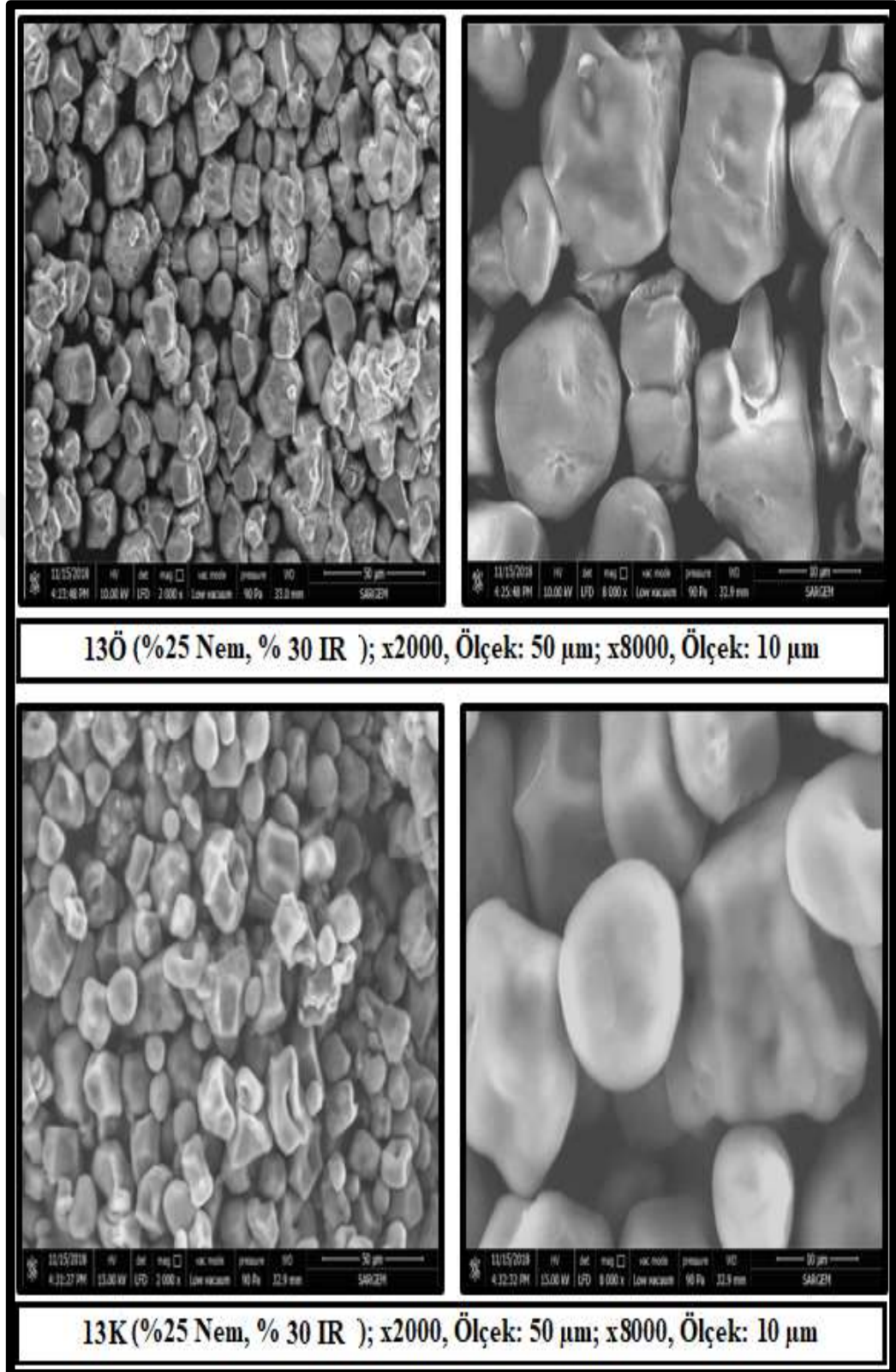
Şekil 3.14. % 20 MW + % 20 IR kombinasyon ısıtma uygulanan, % 15 nemli 7Ö ve 7K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 50 μ m, x8000, Ölçek: 10 μ m)



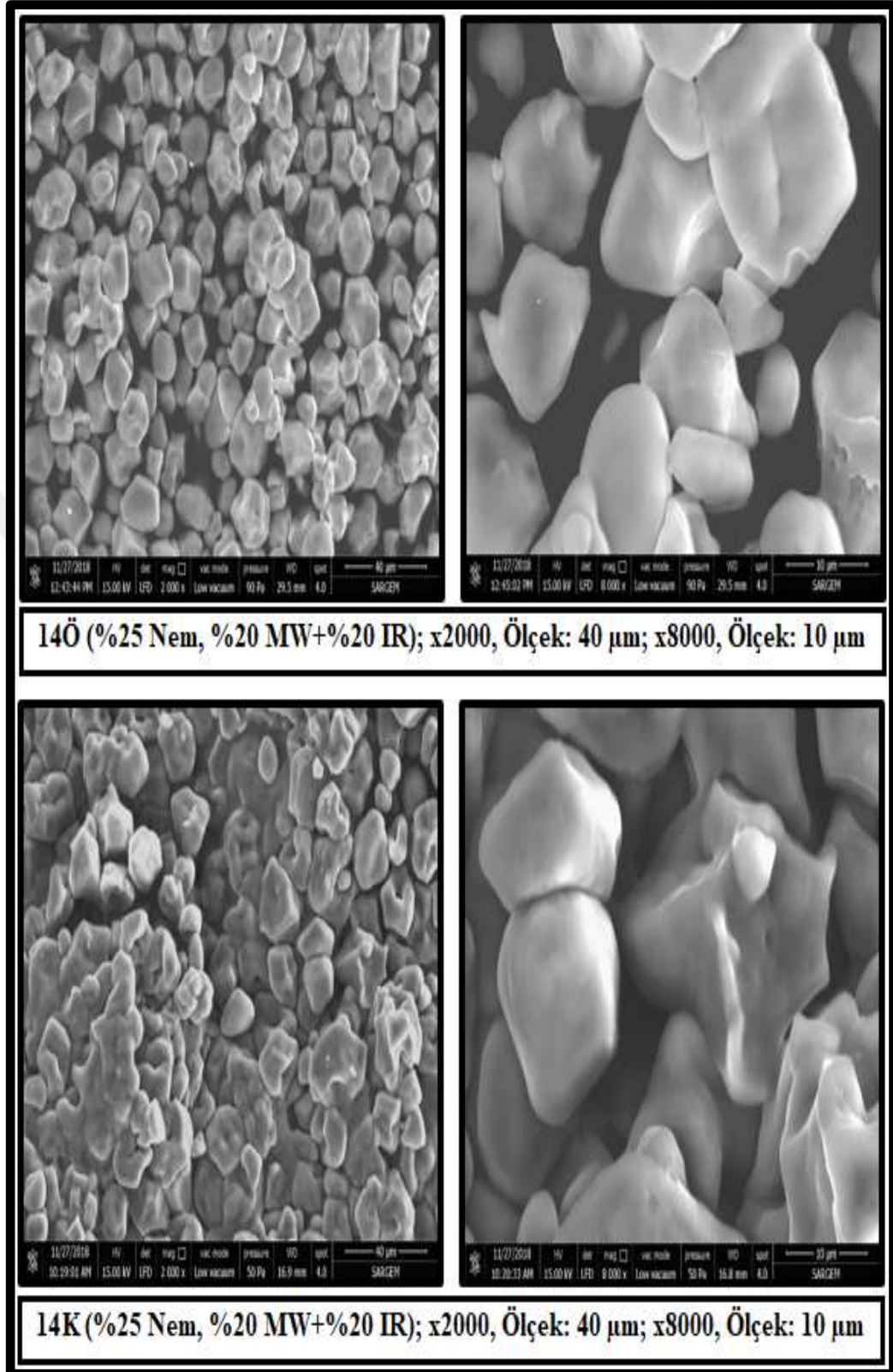
Şekil 3.15. % 30 MW + % 30 IR ısıtma uygulanan, % 15 nemli 8Ö ve 8K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 40 μ m, x8000, Ölçek: 10 μ m)



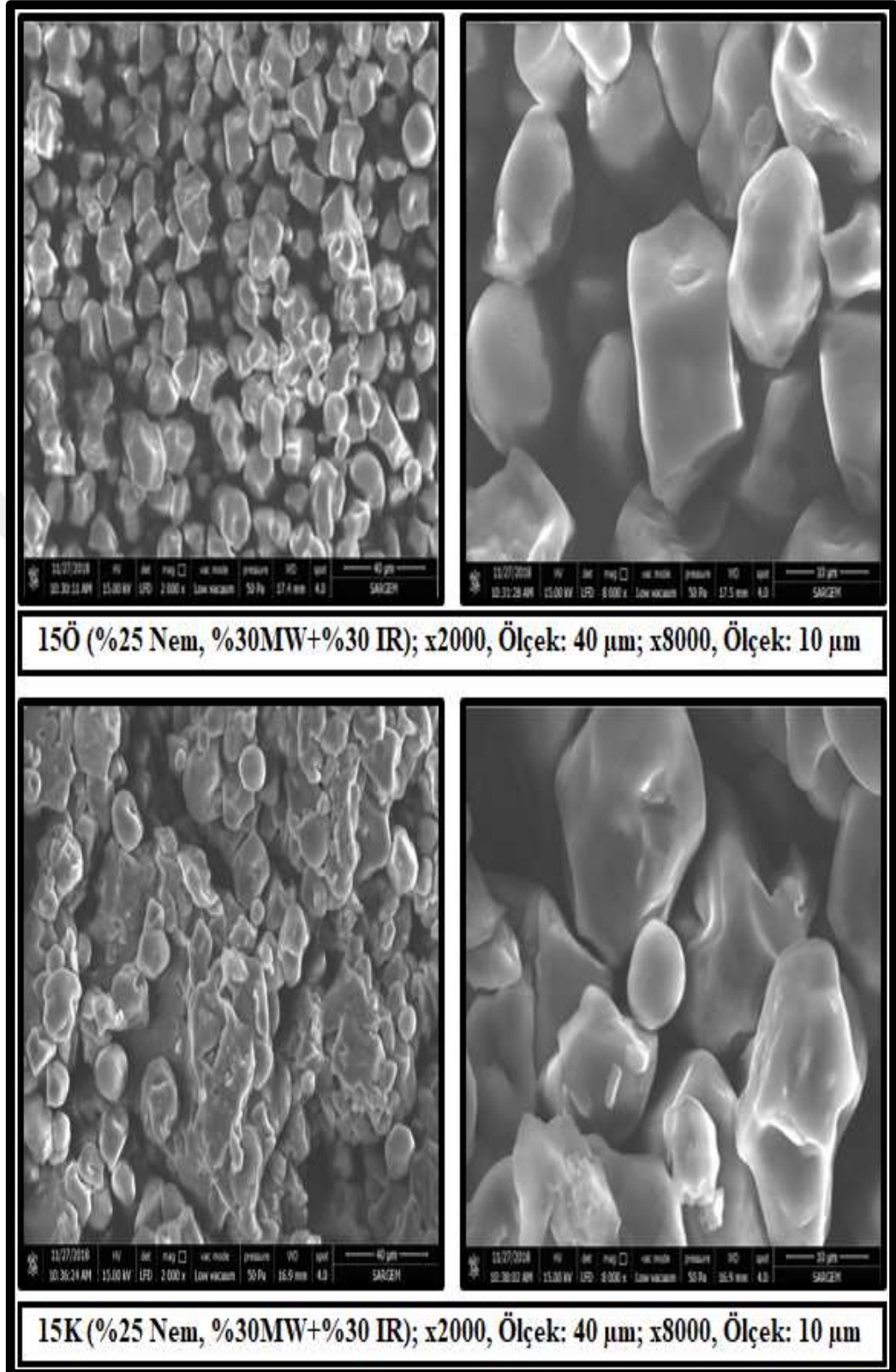
Şekil 3.16. % 50 MW ısıtma uygulanan, % 25 nemli 11Ö ve 11K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 50 μ m, x8000, Ölçek: 10 μ m)



Şekil 3.17. % 30 IR ısıtma uygulanan, % 25 nemli 13Ö ve 13K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 50 µm, x8000, Ölçek: 10 µm)



Şekil 3.18. % 20 MW + % 20 IR kombinasyon ısıtma uygulanan, % 25 nemli 14Ö ve 14K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 40 μ m, x8000, Ölçek: 10 μ m)



Şekil 3.19. % 30 MW + % 30 IR kombinasyon ısıtma uygulanan, % 25 nemli 15Ö ve 15K örneklerine ait SEM görüntüleri (x2000, Ölçek: 40 µm, x8000, Ölçek: 10 µm)

Gliserol ve TBC içeren karışım modifiye nişastaların SEM görüntüleri incelendiğinde, nişasta granülleri ile gliserol ve TBC arasındaki etkileşim açıkça görülmektedir. Nişasta, gliserol ve TBC arasındaki etkileşim, nişasta granüllerinin oval şekillerini büyük oranda kaybetmesine, tek tek granül yapısı yerine sürekli bir yapının oluşmasına neden olmuştur (Şekil 3.16-3.19).

3.1.7. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların DSC termogramları

Modifiye nişastalara ait DSC termogramları, Şekil 3.20 - 3.25 ile Tablo 3.7 ve 3.8’ de verilmiştir. DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) analizi kapsamında T_o , T_p , T_f , jelatinizasyon entalpisi (ΔH_j) ve jelatinizasyon sıcaklık aralığı ($T_f - T_o$) değerleri elde edilmiştir.

Doğal nişasta ile modifiye nişastaların DSC termogramları karşılaştırıldığında, modifikasyon işleminin nişastaların DSC termogramlarında değişime neden olduğu görülmektedir (Tablo 3.7, 3.8). Nişastaların DSC termogramlarındaki bu değişim, gliserol ve TBC içeren karışım nişastaların DSC termogramlarında daha belirgin şekilde görülmektedir (Tablo 3.8). Modifiye nişastaların DSC termogramları dikkate alındığında tavlama nemine, ısıtma teknolojisi ve koşullarına bağlı bir trend bulunamamıştır.

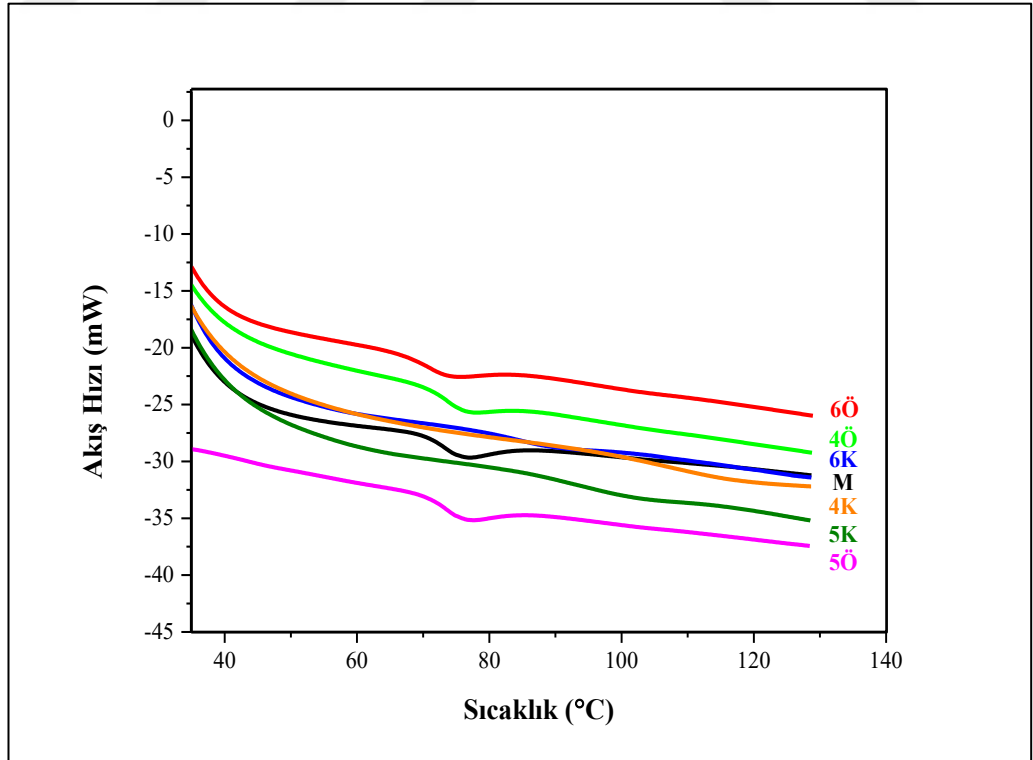
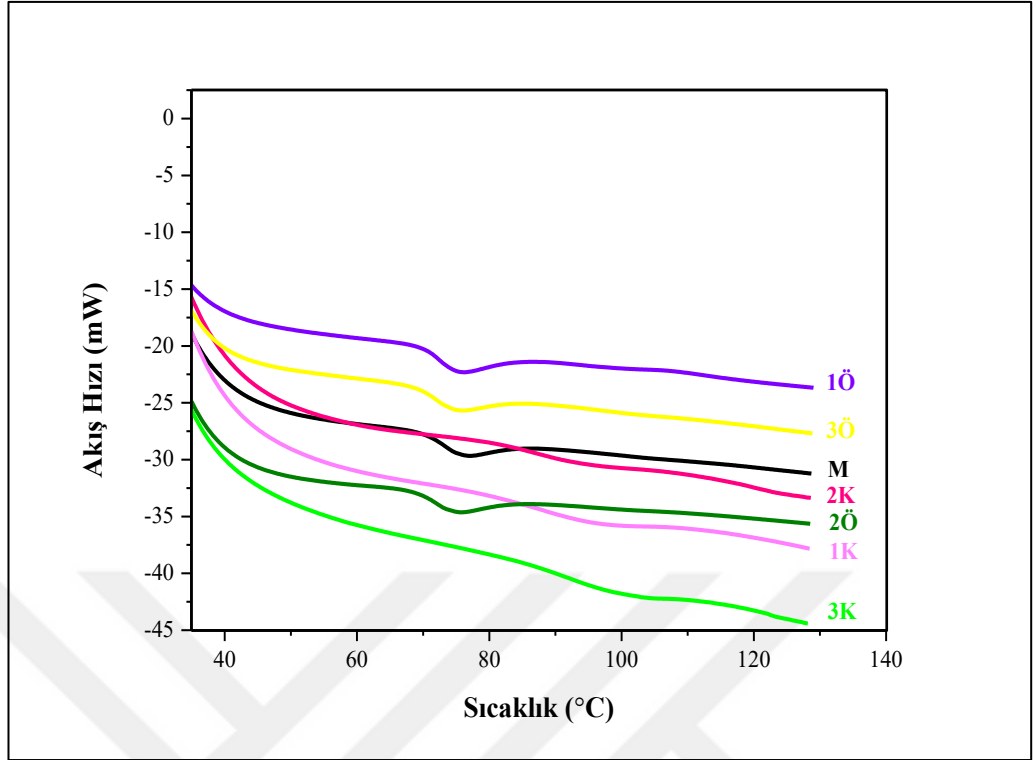
Gliserol ve TBC içeren karışım modifiye nişastaların T_o , T_p , T_f değerleri, doğal nişastanın T_o , T_p , T_f değerlerinden yüksek, jelatinizasyon entalpisi değerleri ise doğal nişastanın jelatinizasyon entalpisi değerinden düşük bulunmuştur (Tablo 3.8). Jelatinizasyon entalpisi değerinin düşüklüğü, literatürde nişastanın çift-sarmal düzenli yapısının kaybolmasıyla ve kristalin ve amorf bölgelerin stabilitesinde düşüş meydana gelmesiyle ilişkilendirilmektedir (Li ve diğ., 2019). Gliserol ve TBC içeren karışım modifiye nişastalarda, gliserol ve nişasta arasındaki etkileşim, nişastanın çift-sarmal yapısını bozup daha az kararlı bir forma dönüştürmüş, kristalin ve amorf bölgelerin stabilitesini düşürmüştür. Gliserol ve TBC içeren karışım modifiye nişastalar için elde edilen DSC termogram sonuçları ile bu nişastaların çift kırınım, X-ışını kırınımı ve mikroviskoanalizör sonuçları birbiri ile uyumlu bulunmuştur.

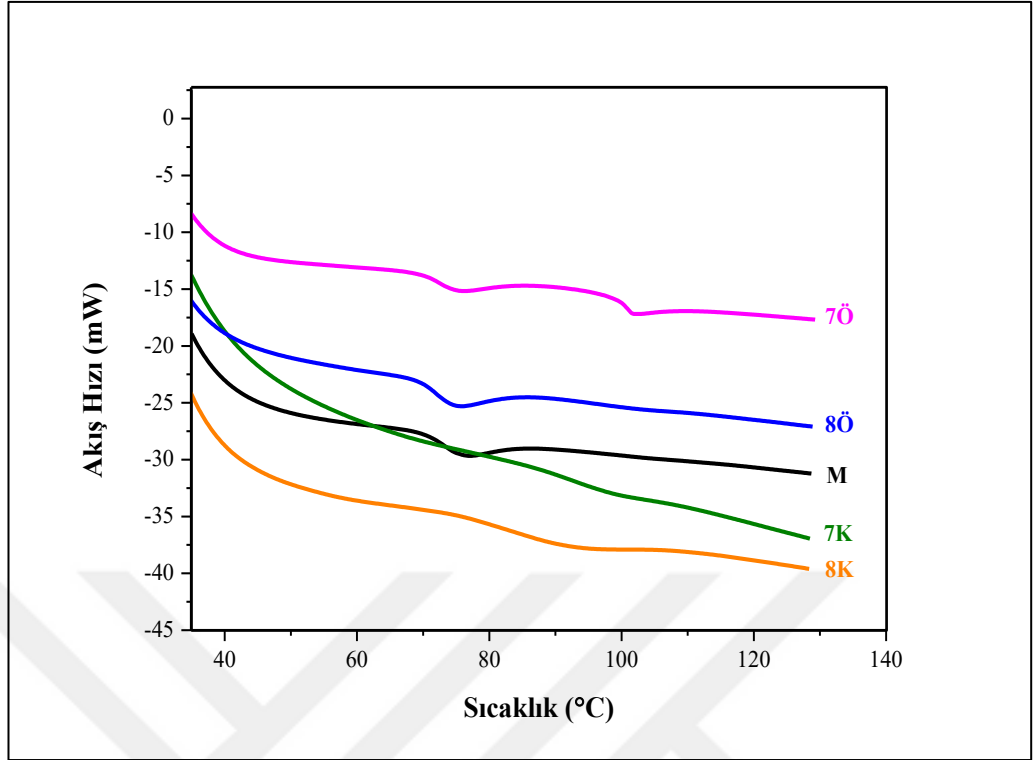
Tablo 3.7. Gliserol ve TBC içermeyen modifiye nişastaların DSC termogramları (T_0 : Jelatinizasyon Endoterminin Başlangıç Sıcaklığı, T_p : Jelatinizasyon Endoterminin Pik Sıcaklığı, T_f : Jelatinizasyon Endoterminin Sonlanma Sıcaklığı, ΔH_j : Jelatinizasyon Entalpisi)

ÖRNEK	Nem içeriği (%)	Isıtma	Koşulları	Uygulama	Jelatinizasyon					
		IR (%)	MW (%)	Süresi (dk)	T _o (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	T _f -T _o	ΔH _j (J/g)	
M	9	-	-	-	70,78	76,51	84,41	13,63	1,41	
1Ö	15	20	20	30	70,44	75,59	83,73	13,29	2,11	
2Ö			30	15	70,54	75,18	81,18	10,64	0,77	
3Ö			50	15	69,67	75,15	82,2	12,53	1,34	
4Ö			30	30	71,42	76,64	83,35	11,93	1,06	
5Ö			30	15	71,51	76,65	84,42	12,91	1,27	
6Ö			50	15	68,17	74,09	82,38	14,21	1,44	
7Ö			20	20	15	70,29	75,5	82,55	12,26	1,29
8Ö			30	30	7,5	69,88	74,99	81,99	12,11	1,67
9Ö	25	20	20	30	71,44	78,11	85,57	14,13	1,54	
10Ö			30	15	72,25	80,26	87,96	15,71	1,27	
11Ö			50	15	71,67	79,97	86,67	15	0,49	
12Ö			30	30	69,85	76,49	85,06	15,21	1,16	
13Ö			30	15	71,75	79,99	87,04	15,29	1,08	
14Ö			20	20	15	71,93	78,47	84,2	12,27	0,78
15Ö			30	30	7,5	72,32	78,68	85,24	12,92	1,24

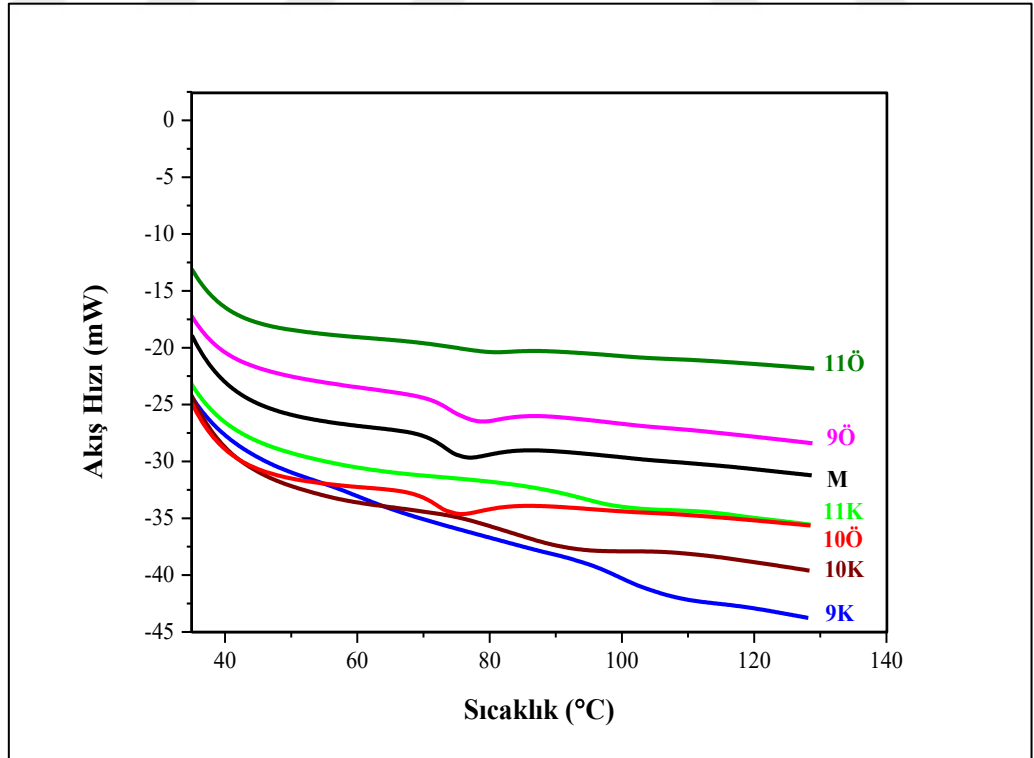
Tablo 3.8. Gliserol ve TBC içermeyen modifiye nişastaların DSC termogramları (T_0 : Jelatinizasyon Endoterminin Başlangıç Sıcaklığı, T_p : Jelatinizasyon Endoterminin Pik Sıcaklığı, T_f : Jelatinizasyon Endoterminin Sonlanma Sıcaklığı, ΔH_j : Jelatinizasyon Entalpisi)

ÖRNEK	Nem içeriği (%)	Isıtma IR (%)	Koşulları MW (%)	Uygulama Süresi (dk)	Jelatinizasyon				
					T_0 (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_f-T_0	ΔH_j (J/g)
M	9	-	-	-	70,78	76,51	84,41	13,63	1,41
1K	15	20	20	30	83,32	96,03	108,79	25,47	1,05
2K			30	15	81,00	93,57	105,80	24,80	0,80
3K			50	15	86,97	98,30	109,40	22,43	0,93
4K			20	30	104,55	114,93	122,84	18,29	0,31
5K				15	87,34	101,26	112,39	25,05	0,85
6K	25	50	20	15	81,46	89,31	97,21	15,75	0,38
7K		20		15	90,69	98,78	107,49	16,80	0,46
8K		30		7,5	79,65	91,49	102,54	22,89	1,01
9K		20	20	30	95,47	107,07	118,55	23,08	1,14
10K			30	15	88,98	99,66	109,09	20,11	0,66
11K			50	15	88,25	99,08	109,02	20,77	0,56
12K		20	20	30	101,98	110,39	121,64	19,66	0,90
13K	25	30		15	82,14	93,60	104,36	22,22	1,32
14K		20		15	86,61	95,24	103,37	16,76	0,86
15K		30		7,5	94,68	104,31	110,32	15,64	0,27

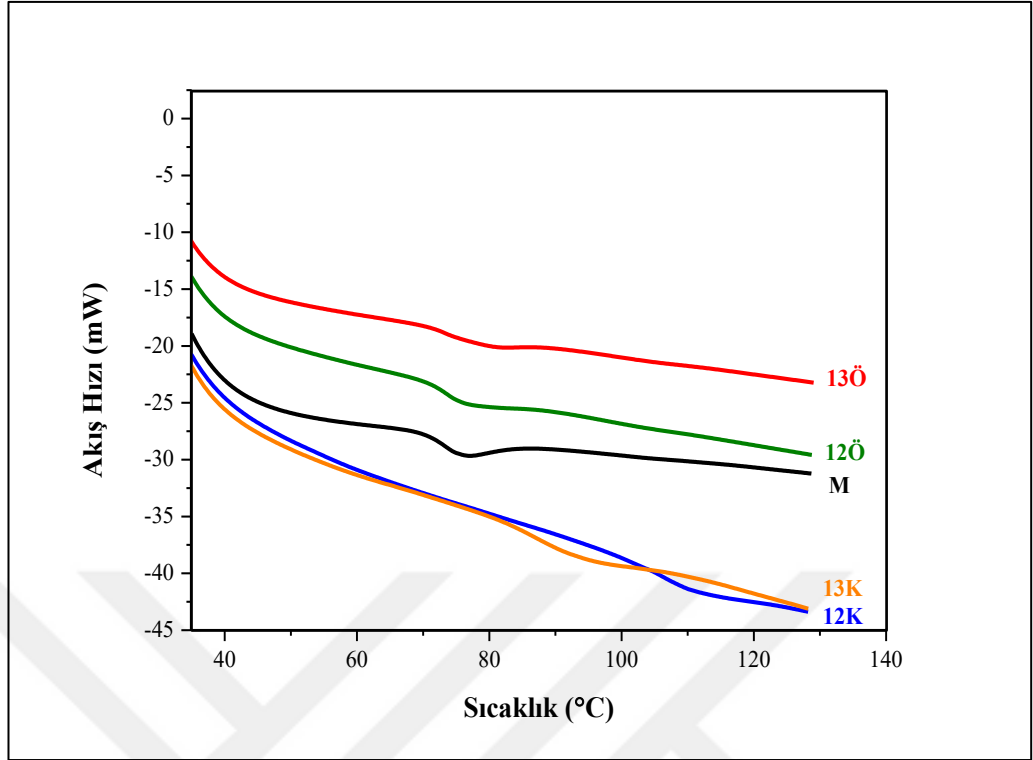




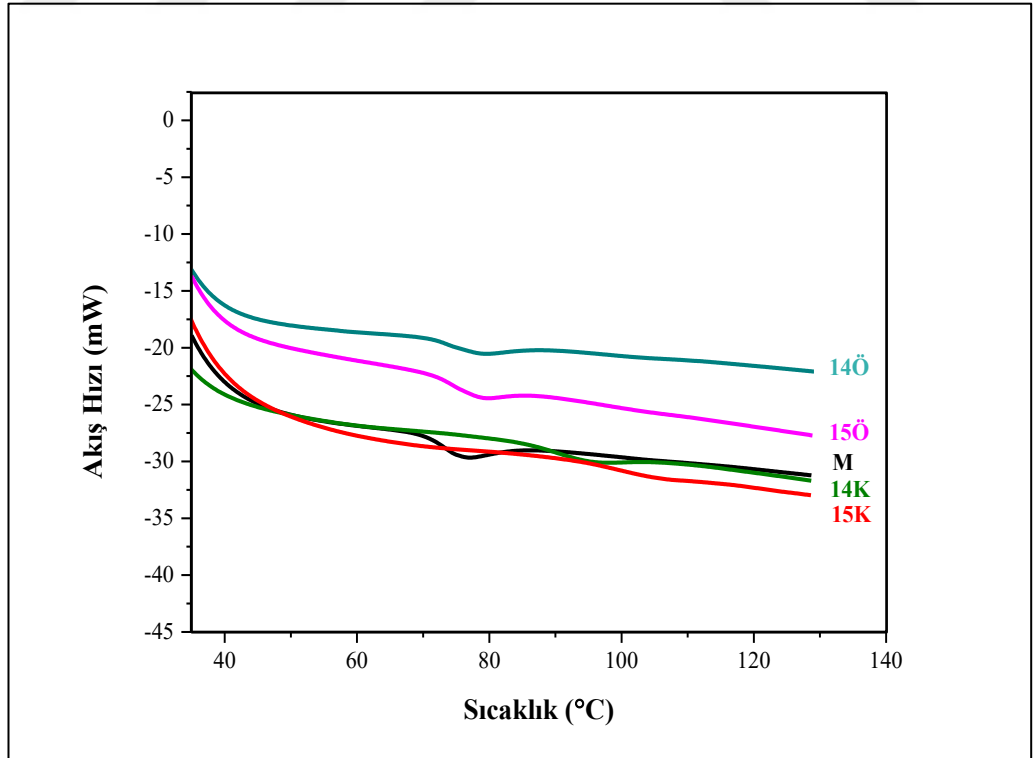
Şekil 3.22. M (Doğal nişasta), % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (7Ö, 8Ö) ve eklenerek (7K, 8K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait DSC termogramları



Şekil 3.23. M (Doğal nişasta), % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (9Ö, 10Ö, 11Ö) ve eklenerek (9K, 10K, 11K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait DSC termogramları



Şekil 3.24. M (Doğal nişasta), % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (12Ö, 13Ö) ve eklenerek (12K, 13K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait DSC termogramları



Şekil 3.25. M (Doğal nişasta), % 25 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (14Ö, 15Ö) ve eklenerek (14K, 15K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait X-ışını kırınım desenleri ve % kristalinite oranları

Gliserol ve TBC ilavesi, nişastaların jelatinizasyon sıcaklıklarını yükseltmiş, yani nişasta jelatinizasyonunu geciktirmiştir. Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmaktadır (Chen ve diğ., 2017). Chen ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmada, gliserol miktarı arttıkça nişastaların jelatinizasyon sıcaklıklarının arttığını ve gliserolün nişasta jelatinizasyonunu geciktirdiğini bildirmişlerdir.

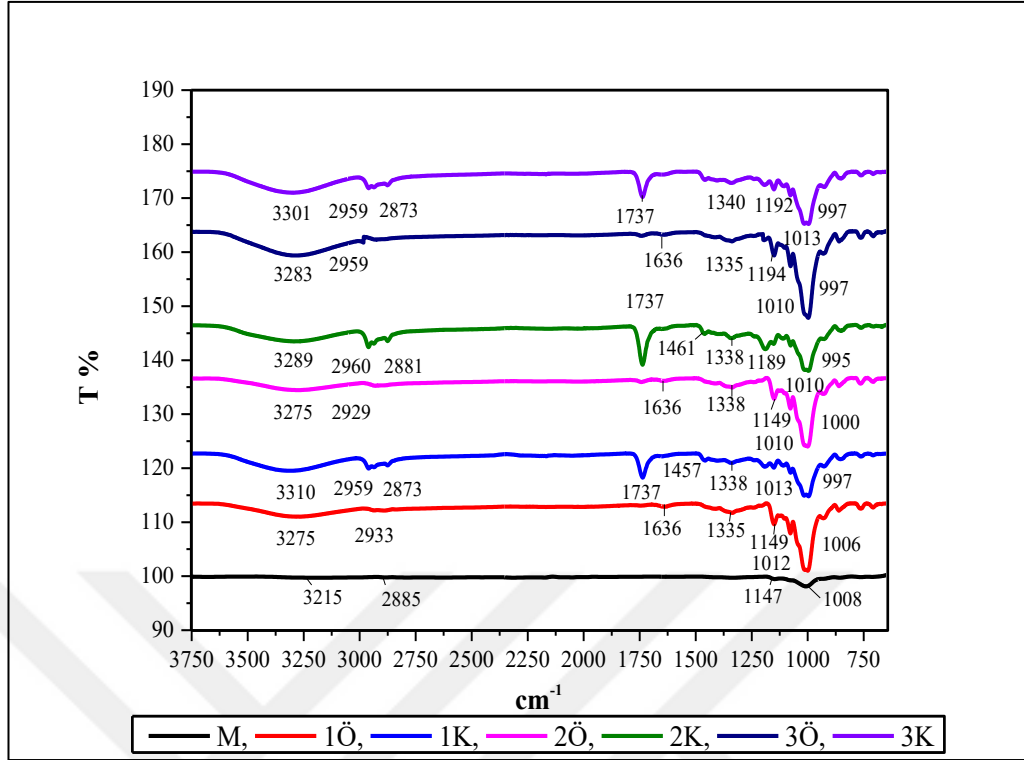
3.1.8. Farklı ısıtma teknolojileri-nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastaların FTIR spektrumları

Nişastalara ait FTIR spektrumları, Şekil 3.26-3.31’ te verilmiştir. Spektrumlarda yer alan belirgin piklerin karşılık geldiği bantlar dikkate alındığında, 3600-3200 cm⁻¹ bandında oluşan piklerin O-H (hidroksil) gerilme titreşimi, 3000-2900 cm⁻¹ bandında oluşan piklerin C-H gerilme titreşimi, 1750-1735 cm⁻¹ bandında oluşan piklerin ester karbonil grupları (C=O gerilme titreşimi) sonucu oluştuğu, ~1000 cm⁻¹ bandındaki piklerin ise nişasta molekülleri arasında oluşan sayısız hidrojen bağı kaynaklı titreşimleri temsil ettiği bilinmektedir (Van Soest ve diğ., 1995).

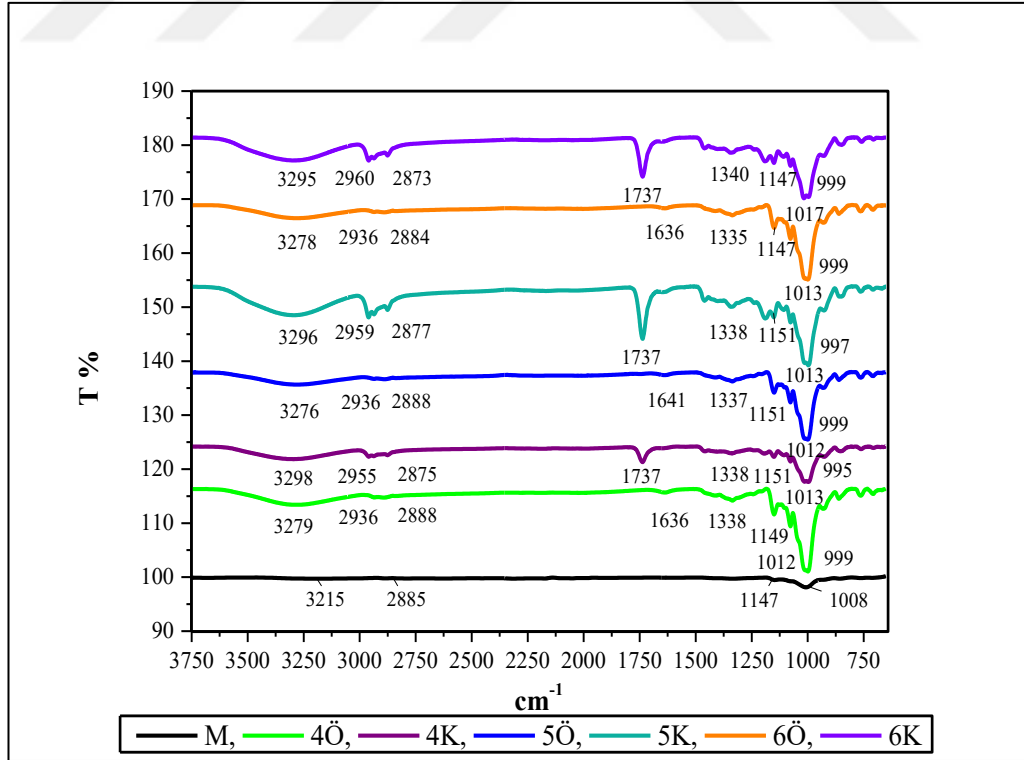
Gliserol ve TBC içeren ve içermeyen modifiye nişastaların FTIR spektrumları birbirinden farklılık göstermektedir.

Gliserol ve TBC içeren karışım nişastalarda 3600-3200 cm⁻¹ bandında yer alan piklerin tepe yoğunluğunun, gliserol ve TBC içermeyen nişastalarda aynı bantta yer alan pikin tepe yoğunluğundan fazla olduğu görülmektedir (Şekil 3.26-3.31). 3600-3200 cm⁻¹ bandında oluşan pikler, analiz edilen örnekte yer alan O-H grupları ile ilişkilendirilmektedir. Gliserol ve TBC içeren karışım nişastalarda görülen bu farklılık, gliserolün sahip olduğu O-H gruplarından ve nişasta-gliserol arasındaki etkileşim sonucu moleküller arası hidrojen bağlarının artmasından kaynaklanmaktadır (Adamu ve diğ., 2017).

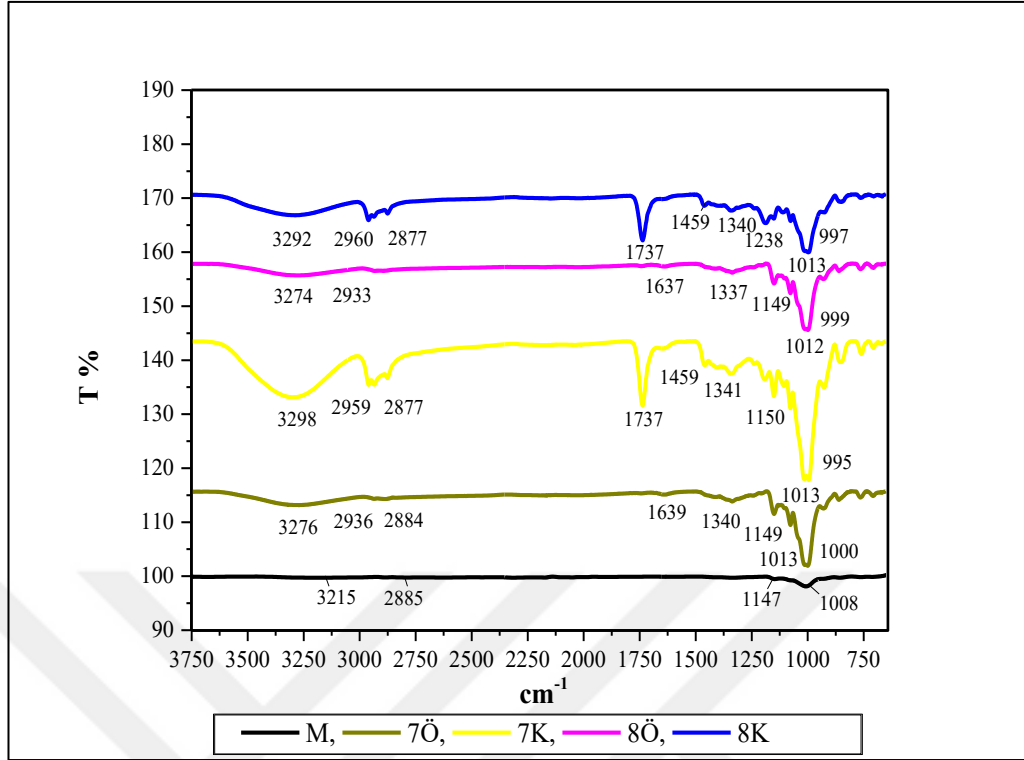
3000-2900 cm⁻¹ bandında oluşan pikler dikkate alındığında, gliserol ve TBC içeren karışım nişastaların bu bantta yer alan piklerinin tepe yoğunluğu, gliserol ve TBC içermeyen nişastaların bu bantta yer alan piklerinin tepe yoğunluğundan daha yüksek bulunmuştur (Şekil 3.26-3.31).



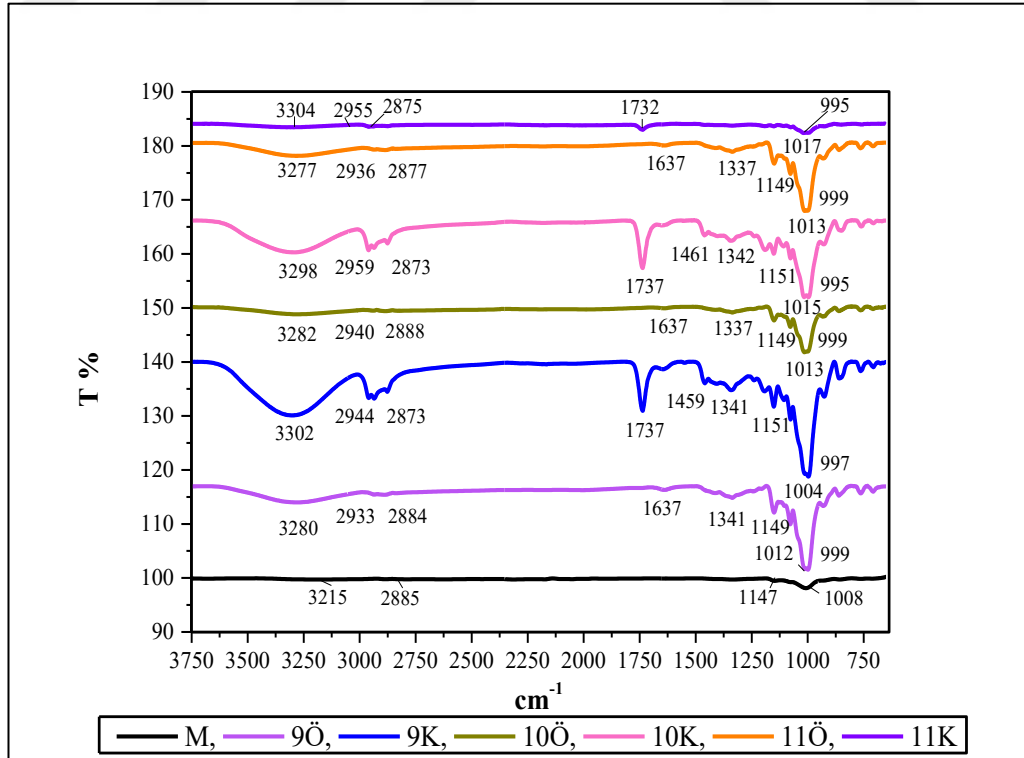
Şekil 3.26. % 15 neme tavllanmış gliserol ve TBC eklenmeden (1Ö, 2Ö, 3Ö) ve eklenerek (1K, 2K, 3K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu



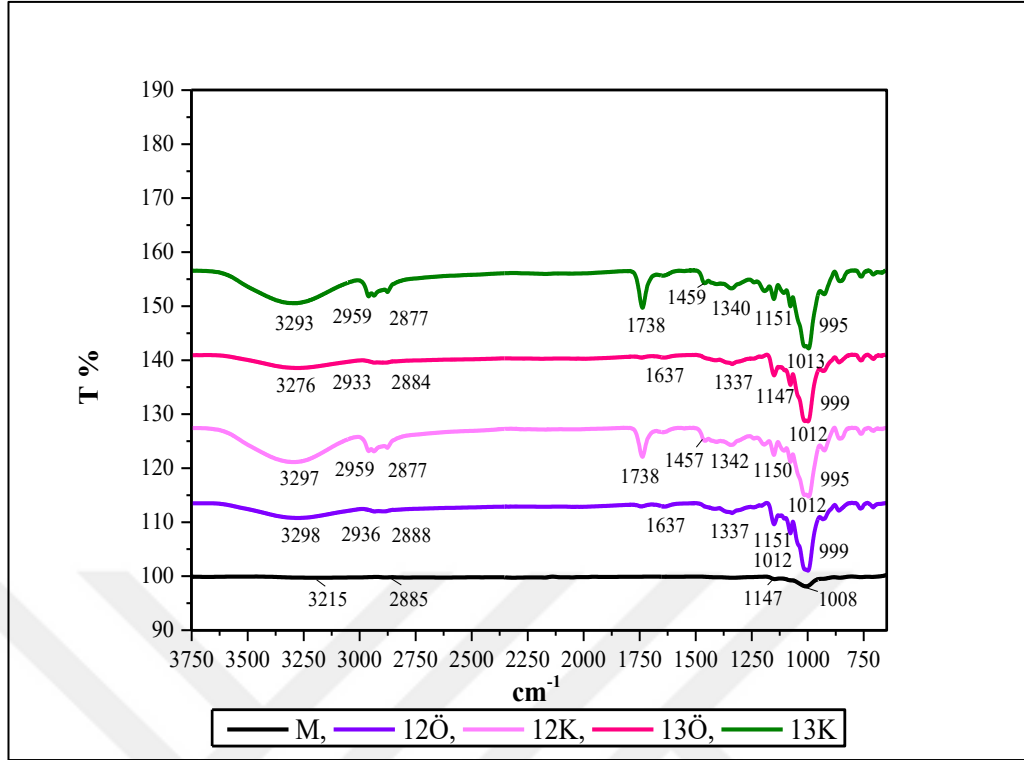
Şekil 3.27. M (Doğal nişasta) % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (4Ö, 5Ö, 6Ö) ve eklenerek (4K, 5K, 6K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu



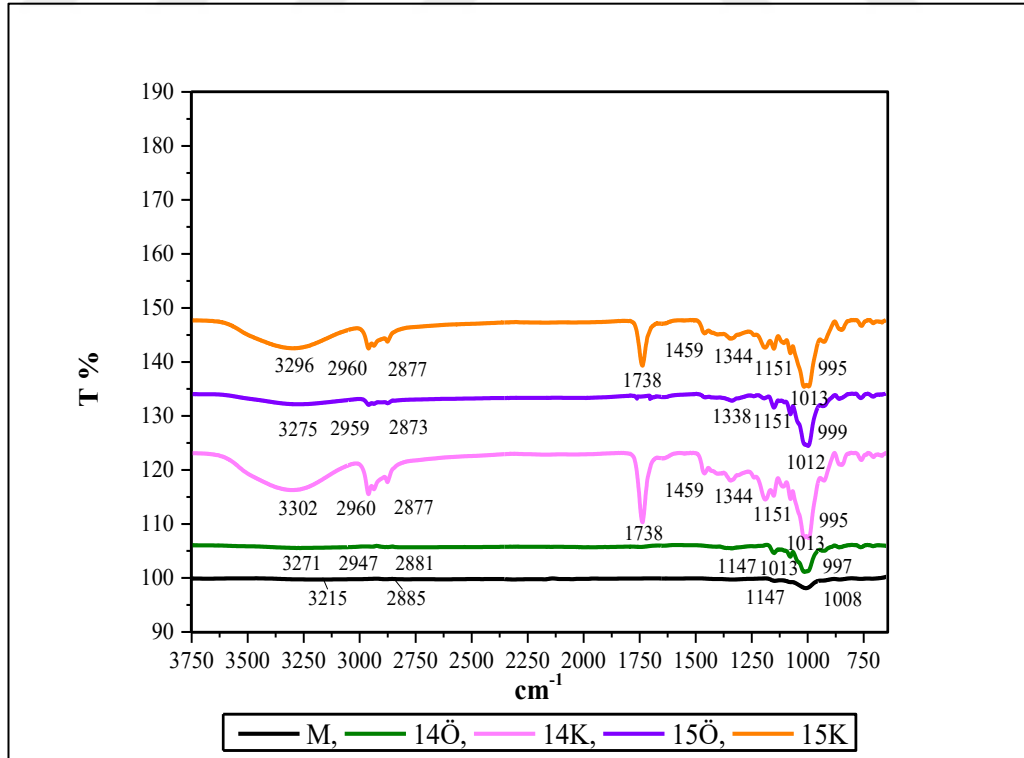
Şekil 3.28. M (Doğal nişasta) % 15 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (7Ö, 8Ö) ve eklenerek (7K, 8K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu



Şekil 3.29. M (Doğal nişasta), % 25 neme tavllanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (9Ö, 10Ö, 11Ö) ve eklenerek (9K, 10K, 11K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu



Şekil 3.30. M (Doğal nişasta), % 25 neme tavlanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (12Ö, 13Ö) ve eklenerek (12K, 13K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu



Şekil 3.31. M (Doğal nişasta), % 25 neme tavlanmış, gliserol ve TBC eklenmeden (14Ö, 15Ö) ve eklenerek (14K, 15K) modifiye edilen nişasta örneklerine ait FTIR spektrumu

3000-2900 cm^{-1} bandında oluşan pikler, analiz edilen örnekte yer alan C-H gerilme titreşimi ile ilişkilendirildiğinden, gliserol ve TBC içeren karışım nişastalarda görülen bu farklılığın gliserol ve TBC' den kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

1750-1735 cm^{-1} bandında oluşan pikler dikkate alındığında, gliserol ve TBC içeren karışım nişastaların bu bantta yer alan piklerinin tepe yoğunluğu, gliserol ve TBC içermeyen nişastaların bu bantta yer alan piklerinin tepe yoğunluğundan daha yüksek bulunmuştur (Şekil 3.26-3.31). 1750-1735 cm^{-1} bandında oluşan pikler, analiz edilen örnekte yer alan ester karbonil grupları ile ilişkilendirildiğinden, gliserol ve TBC içeren karışım nişastalarda görülen bu farklılığın TBC' den kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

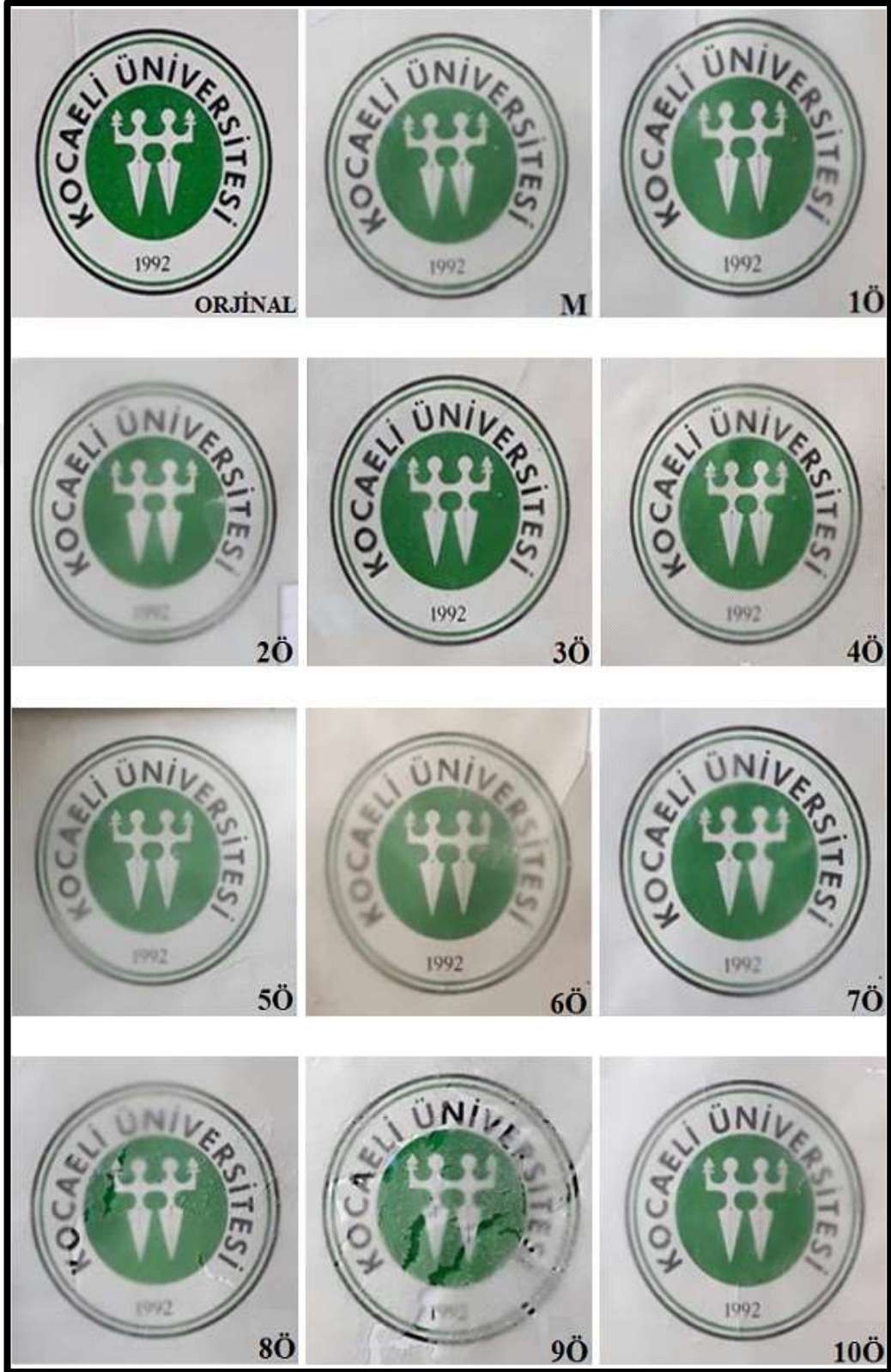
3.2. Yenilebilir Film Analizleri

3.2.1. Farklı ısıtma teknolojileri - nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin kalınlık ve renk değerler

Tez çalışmasının ikinci kısmında, çalışmanın birinci kısmında elde edilen modifiye nişastalardan yenilebilir filmler üretilmiştir. Yenilebilir filmler, elde edildikleri nişastaların kodlarıyla aynı örnek koduyla ifade edilmiştir. Gliserol ve TBC içeren karışım modifiye nişastalardan doğrudan yenilebilir filmler (1K, 2K, 3K, 4K, 5K, 6K, 7K, 8K, 9K, 10K, 11K, 12K, 13K, 14K, 15K) üretilmiştir. Gliserol ve TBC içermeyen modifiye nişastalara ise ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş ve sonrasında ekstrüde edilerek 1Ö, 2Ö, 3Ö, 4Ö, 5Ö, 6Ö, 7Ö, 8Ö, 9Ö, 10Ö, 11Ö, 12Ö, 13Ö, 14Ö, 15Ö kodlu yenilebilir filmler elde edilmiştir.

Şekil 3.32 ve Şekil 3.33' de modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin fotoğrafları yer almaktadır.

Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastaların bazılarında başarılı bir şekilde yenilebilir filmler (1Ö, 2Ö, 3Ö, 4Ö, 5Ö, 7Ö, 10Ö, 11Ö ve 13Ö kodlu yenilebilir filmler) elde edildiği halde geriye kalan diğer modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin bütünlüğünü koruyamadığı ve yenilebilir filmlerde üretim sonrasında çatlaklar oluştuğu (6Ö, 8Ö, 9Ö, 12Ö, 14Ö ve 15Ö kodlu yenilebilir filmler) görülmüştür. 3Ö, 10Ö, 11Ö ve 13Ö kodlu yenilebilir filmler oldukça saydam şekilde elde edilebilmişlerdir. (Şekil 3.32)



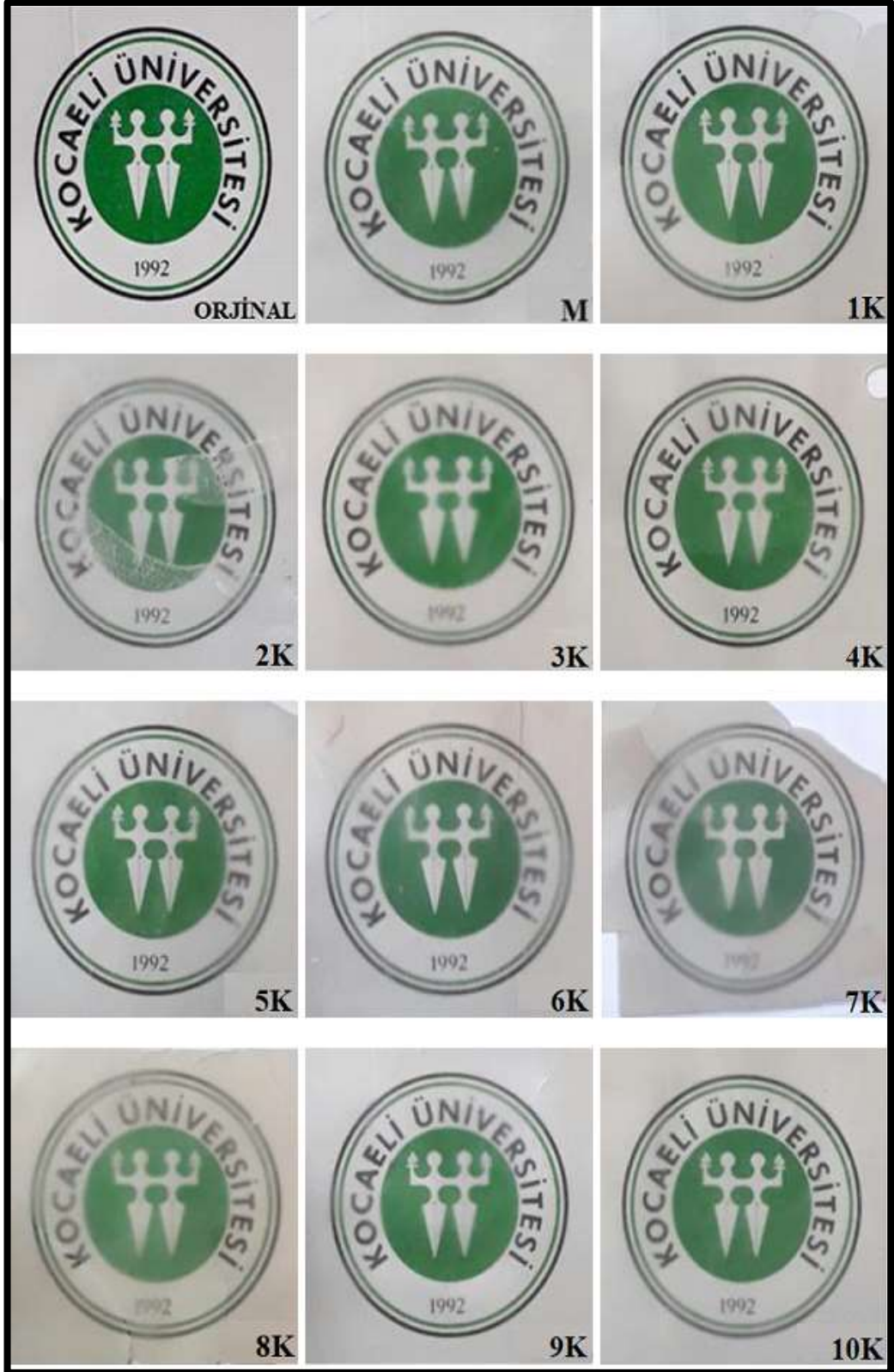
Şekil 3.32. Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir film örnekleri



Şekil 3.32 (Devam) Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir film örnekleri

Modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilerek modifiye edilmiş karışım nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerden sadece 7K kodlu örnekte film bütünlüğü korunamamış ve 15K kodlu film örneğinde çatlak oluşumu gözlenmiştir, diğer yenilebilir filmler başarılı bir şekilde üretilebilmiştir. 9K ve 10K kodlu yenilebilir filmler oldukça saydam şekilde elde edilebilmişlerdir (Şekil 3.33).

Bu sonuçlara göre modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilerek modifiye edilmiş nişastalardan daha iyi özellikte film elde edilebildiği söylenebilir. Gliserol ve TBC' nin modifikasyon işlemi öncesi nişastaya ilave edilmesi, plastikleştiricilerin nişasta zincirleri ile etkileşime girerek yeni hidrojen bağları oluşturmaya sebep olmuş, serbest hacmi ve zincir mobilitesini arttırmış, nişastanın kırılabilirliğini azaltmış ve ekstrüzyon işlemi sonrasında daha az çatlak içeren filmler elde edilmesine neden olmuştur.



Şekil 3.33. Modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş karışım modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir film örnekleri



Şekil 3.33 (Devam) Modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş karışım modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir film örnekleri

Ekstrüzyon işlemi öncesinde plastikleştiricilerin ilavesi, filmlerde çatlak oluşumunu engelleyememiştir. Nişastaya gliserol ve TBC ilave edilmeden IR, MW ve IR-MW ısıtma ile modifiye edilmesinin, nişasta-nişasta etkileşimini teşvik ederek (daha kuvvetli zincir-zincir etkileşimi sağlayarak) ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilavesinin nişastanın plastikleştirilmesinde yani nişasta-nişasta etkileşimini bozarak gliserol-nişasta etkileşimini sağlamada yeterince etkin olamamasına neden olduğu sonucuna varılmıştır

Tablo 3.9’ da ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş yenilebilir film örneklerine ait kalınlık ve renk değerleri, Tablo 3.10’ da ise modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş karışım modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlere ait kalınlık ve renk değerleri verilmiştir.

Tablo 3.9. Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin kalınlık ve renk değerleri

ÖRNEK	Kalınlık (mm)	L*	a*	b*
M	0,22 ± 0,00	86,71 ± 0,43	1,0 ± 0,06	1,39 ± 0,36
1Ö	0,21 ± 0,02	85,26 ± 0,53	1,39 ± 0,03	0,12 ± 0,28
2Ö	0,22 ± 0,03	90,12 ± 0,22	1,78 ± 0,00	1,47 ± 0,10
3Ö	0,17 ± 0,01	87,17 ± 0,78	1,62 ± 0,08	0,67 ± 0,70
4Ö	0,15 ± 0,02	89,32 ± 0,22	1,01 ± 0,02	2,97 ± 0,17
5Ö	0,18 ± 0,02	90,60 ± 0,51	0,80 ± 0,11	1,82 ± 0,20
6Ö	0,26 ± 0,02	87,88 ± 0,25	0,92 ± 0,02	3,98 ± 0,23
7Ö	0,21 ± 0,03	89,62 ± 0,17	1,09 ± 0,02	2,05 ± 0,10
8Ö	0,23 ± 0,02	89,37 ± 0,13	1,77 ± 0,03	1,34 ± 0,20
9Ö	0,12 ± 0,01	88,31 ± 0,09	0,81 ± 0,03	3,90 ± 0,35
10Ö	0,22 ± 0,01	89,32 ± 0,26	0,80 ± 0,05	1,01 ± 0,23
11Ö	0,11 ± 0,00	87,42 ± 1,02	0,82 ± 0,08	6,09 ± 0,94
12Ö	0,18 ± 0,02	88,49 ± 0,72	0,93 ± 0,06	4,08 ± 0,74
13Ö	0,14 ± 0,01	84,42 ± 0,80	1,67 ± 0,02	3,22 ± 0,44
14Ö	0,20 ± 0,02	85,89 ± 0,68	1,59 ± 0,05	3,03 ± 0,45
15Ö	0,36 ± 0,01	88,02 ± 0,43	1,64 ± 0,03	2,31 ± 0,24

Tez çalışması kapsamında elde edilen yenilebilir filmlerin kalınlıkları, 0,11-0,36 mm arasında değişkenlik göstermektedir (Tablo 3.9, 3.10). Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilen modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin L*, a* ve b* değerleri için tavlama nemine, ısıtma teknolojisi ve koşullarına bağlı bir trend bulunamamıştır (Tablo 3.9).

Modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilerek modifiye edilen karışım nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin b* değerleri, doğal nişastadan ve diğer modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin b* değerlerinden belirgin şekilde yüksek bulunmuştur (Tablo 3.10).

Tablo 3.10. Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin kalınlık ve renk değerleri

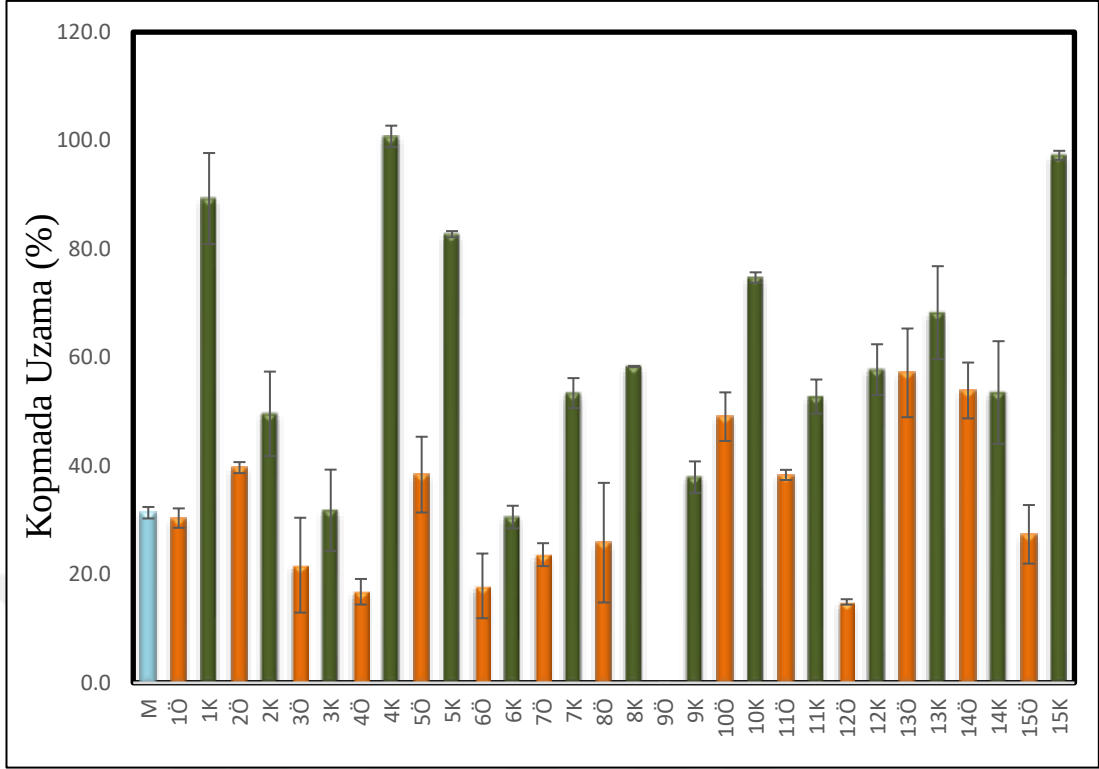
ÖRNEK	Kalınlık (mm)	L*	a*	b*
M	0,22 ± 0,00	86,71 ± 0,43	1,00 ± 0,06	1,39 ± 0,36
1K	0,26 ± 0,01	86,86 ± 1,13	1,49 ± 0,01	5,04 ± 0,77
2K	0,27 ± 0,01	86,56 ± 0,03	1,57 ± 0,02	4,40 ± 0,09
3K	0,24 ± 0,02	86,28 ± 0,31	0,93 ± 0,01	6,63 ± 0,27
4K	0,19 ± 0,01	86,58 ± 0,69	1,64 ± 0,06	3,26 ± 0,62
5K	0,27 ± 0,07	89,06 ± 0,24	1,75 ± 0,05	2,64 ± 0,24
6K	0,17 ± 0,01	83,98 ± 0,06	1,34 ± 0,04	11,02 ± 0,36
7K	0,28 ± 0,03	79,11 ± 1,81	1,55 ± 0,03	7,79 ± 0,70
8K	0,27 ± 0,00	85,89 ± 0,27	1,45 ± 0,00	6,91 ± 0,14
9K	0,23 ± 0,02	85,82 ± 0,27	0,68 ± 0,03	6,91 ± 0,26
10K	0,22 ± 0,01	87,88 ± 0,65	1,60 ± 0,08	4,10 ± 0,31
11K	0,18 ± 0,02	85,26 ± 0,20	0,81 ± 0,01	7,47 ± 0,41
12K	0,23 ± 0,01	85,82 ± 0,17	0,79 ± 0,05	5,57 ± 0,17
13K	0,26 ± 0,02	80,46 ± 1,54	1,64 ± 0,01	5,13 ± 0,78
14K	0,23 ± 0,02	85,96 ± 0,61	0,95 ± 0,01	7,82 ± 0,65
15K	0,18 ± 0,01	86,57 ± 0,56	0,41 ± 0,01	4,76 ± 0,10

Modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin L*, a* ve b* değerleri için tavlama nemine, ısıtma teknolojisi ve koşullarına bağlı bir trend bulunamamıştır. (Tablo 3.10).

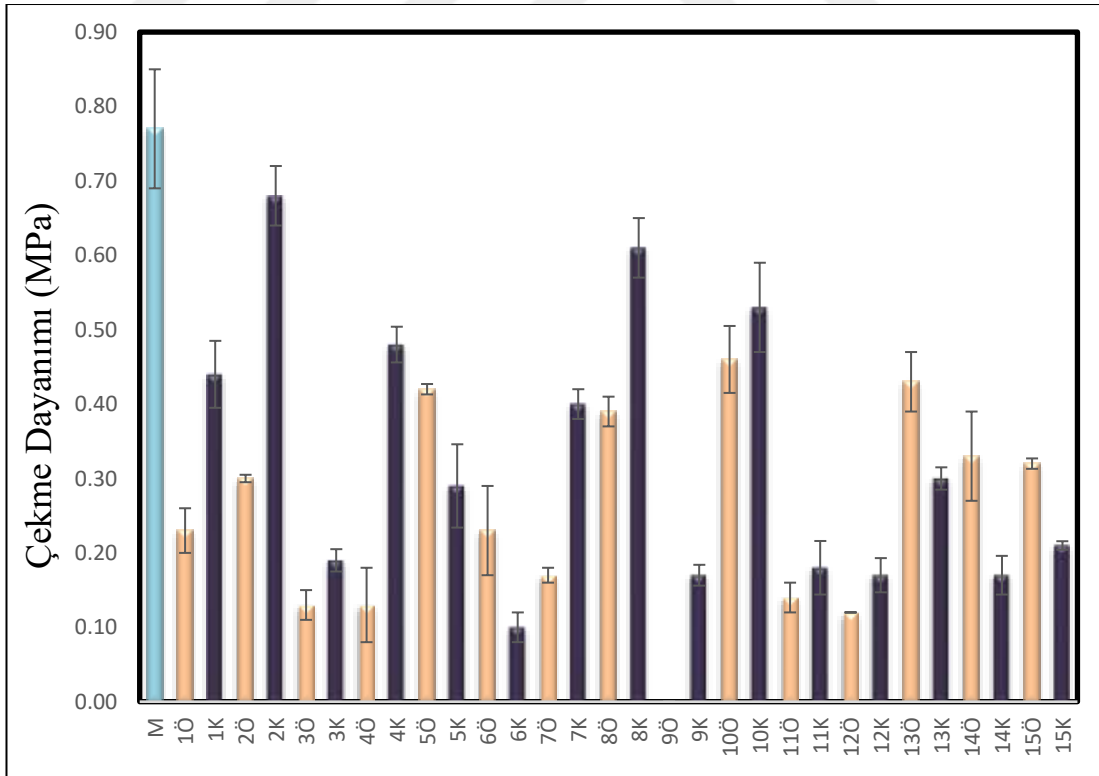
3.2.2. Farklı ısıtma teknolojileri - nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin mekanik özellikleri

Modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin mekanik test sonuçları, Şekil 3.34' de verilmiştir.

Modifikasyon işlemi öncesinde ve ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilerek modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin kopmada uzama değerleri karşılaştırıldığında, modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilerek modifiye edilmiş karışım nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin kopmada uzama değerlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur (Şekil 3.34).



Şekil 3.34. Yenilebilir film örneklerine ait kopmada uzama (%) değerleri



Şekil 3.35. Tüm yenilebilir film örneklerine ait çekme dayanımı (MPa) değerleri

Gliserol ve TBC' nin modifikasyon işlemi öncesi nişastaya ilave edilmesi, plastikleştiricilerin nişasta zincirleri ile etkileşime girerek yeni hidrojen bağları oluşturmaya sebep olmuş, serbest hacmi ve zincir mobilitesini arttırmış, nişastanın kırılabilirliğini azaltmış, elastikiyetin ve uzamasını arttırmıştır. 9Ö kodlu yenilebilir film örneğinin birçok yerinde çatlaklar bulunması (Şekil 3.32) nedeniyle bu örneğe mekanik test yapılamamıştır.

Diğer yandan nişastaya gliserol ve TBC ilave edilmeden IR, MW ve IR-MW ısıtma ile modifiye edilmesinin, nişasta-nişasta etkileşimini teşvik ederek (daha kuvvetli zincir-zincir etkileşimi sağlayarak) ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilavesinin nişastanın plastikleştirilmesinde yani nişasta-nişasta etkileşimini bozarak gliserol-nişasta etkileşimini sağlamada yeterince etkin olamamasına ve yenilebilir filmlerin daha az esnek olmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Modifikasyon işlemi, yenilebilir filmlerin çekme dayanımı değerlerini düşürmüştür (Şekil 3.35). Plastikleştirici ilavesinin nişastadan yapılan filmlerin çekme dayanımı değerlerini azalttığına yönelik bulgular literatürde de mevcuttur. Bu durum literatürde, plastikleştiricilerin nişasta ile etkileşime girerek yani nişasta-nişasta etkileşimini azaltarak gliserol-nişasta etkileşimini arttırarak nişasta zincirleri arasındaki kuvvetli hidrojen bağlarını zayıflatmasıyla ilişkilendirilmektedir (Zhang ve diğ., 2017; Thakur ve diğ., 2019).

3.2.3. Farklı ısıtma teknolojileri - nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin su temas açısı değerleri

Modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin su temas açısı değerleri Tablo 3.11, 3.12 ve Şekil 3.36' ta verilmiştir.

Karışım nişastalardan elde edilen yenilebilir filmler, diğer nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerden daha hidrofobiktirler. Gliserol ve TBC' nin nişasta modifikasyonu öncesinde ilave edilmesi, hidrofobik karaktere sahip bir sitrat ester olan TBC' nin nişasta ile etkileşime girmesi için yeterince zamana ve uygun koşullara sahip olmasını sağlamış ve yenilebilir filmlerin hidrofiliğini azaltmıştır. Literatürde benzer şekilde hidrofobik ester grupları ile nişasta arasındaki etkileşim sonucu filmlerin hidrofobikleştiği bildirilmektedir (Wu ve diğ., 2019).

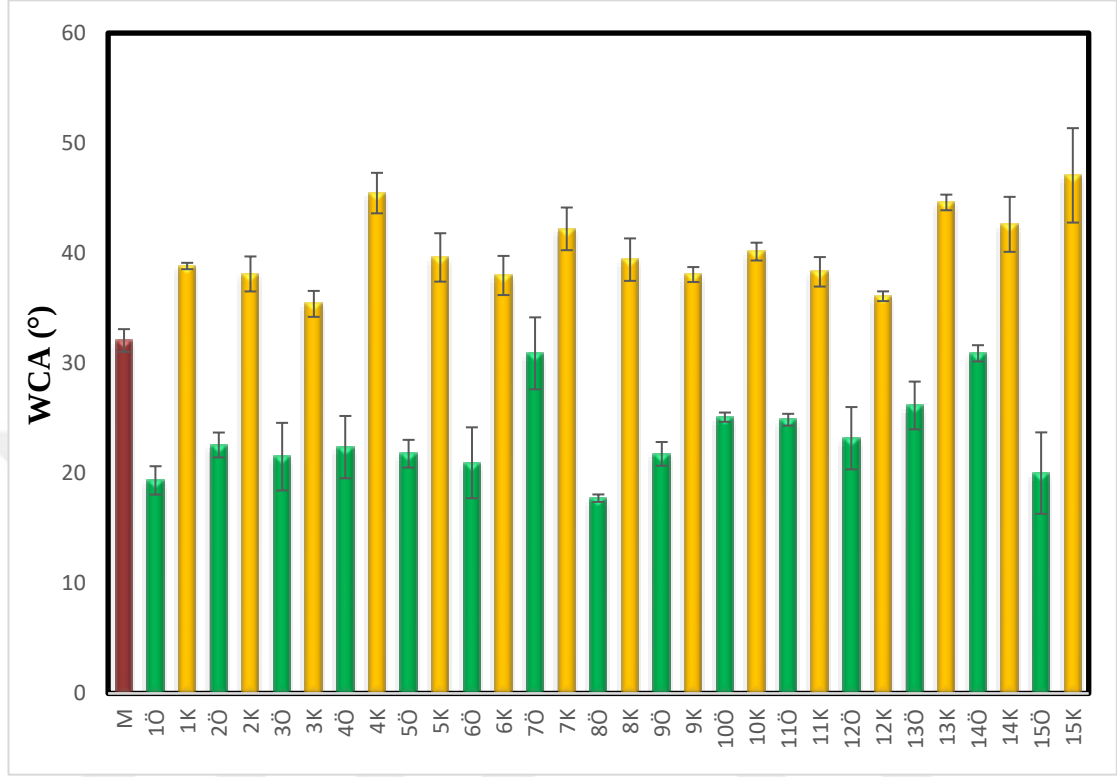
Tablo 3.11. Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin WCA (°) değerleri

ÖRNEK	WCA (°)
M	32,07 ± 0,59
1Ö	19,35 ± 0,74
2Ö	22,57 ± 0,65
3Ö	21,51 ± 1,77
4Ö	22,38 ± 2,00
5Ö	21,78 ± 0,63
6Ö	20,96 ± 1,86
7Ö	30,90 ± 2,31
8Ö	17,74 ± 0,19
9Ö	21,77 ± 0,77
10Ö	25,10 ± 0,30
11Ö	24,87 ± 0,31
12Ö	23,19 ± 2,00
13Ö	26,17 ± 1,54
14Ö	30,90 ± 0,52
15Ö	20,02 ± 1,85

Tablo 3.12. Modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş karışım nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin WCA (°) değerleri

ÖRNEK	WCA (°)
M	32,07 ± 0,59
1K	38,84 ± 0,20
2K	38,11 ± 0,92
3K	35,39 ± 0,68
4K	45,46 ± 1,30
5K	39,61 ± 1,27
6K	37,97 ± 1,03
7K	42,21 ± 1,37
8K	39,41 ± 1,11
9K	38,06 ± 0,39
10K	40,15 ± 0,40
11K	38,31 ± 0,77
12K	36,09 ± 0,26
13K	44,61 ± 0,50
14K	42,62 ± 1,77
15K	47,07 ± 3,04

Doğal ve modifiye nişastalardan elde edilen bütün yenilebilir filmler, hidrofilik karakterdedir ($\theta > 90^\circ$).

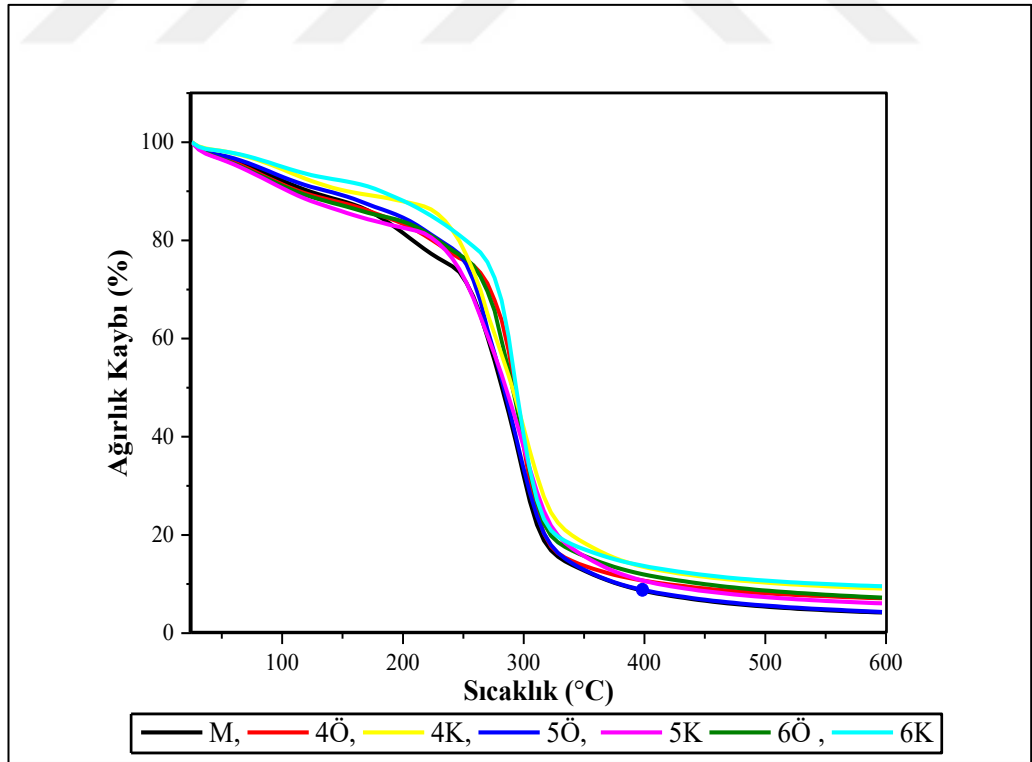
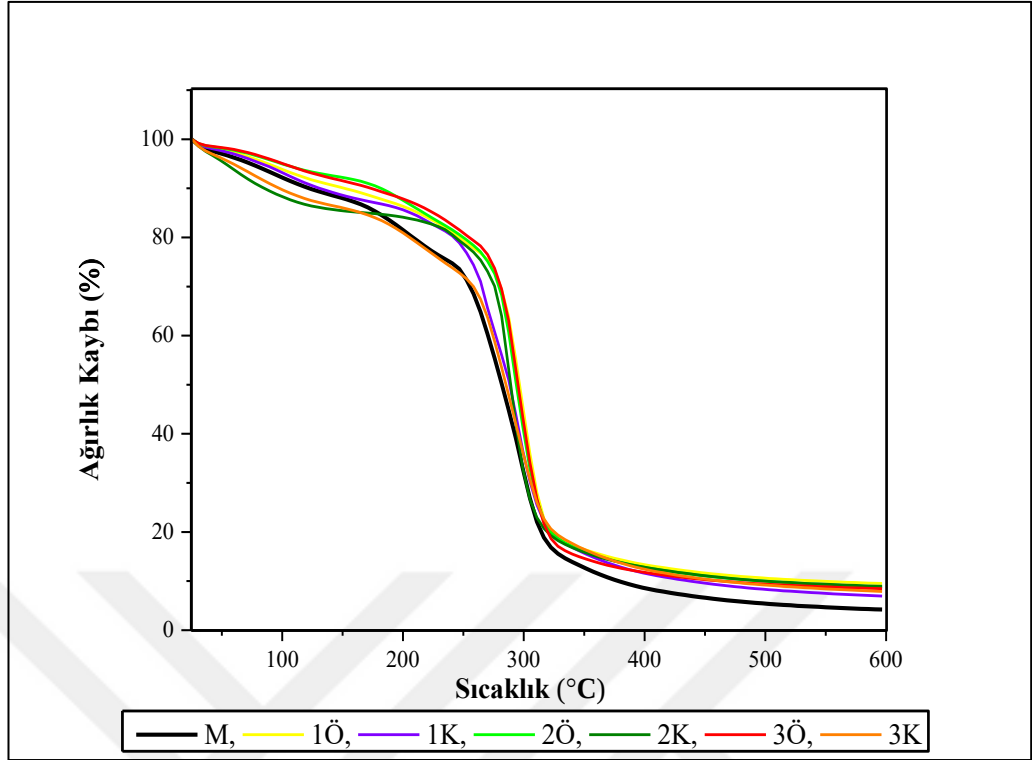


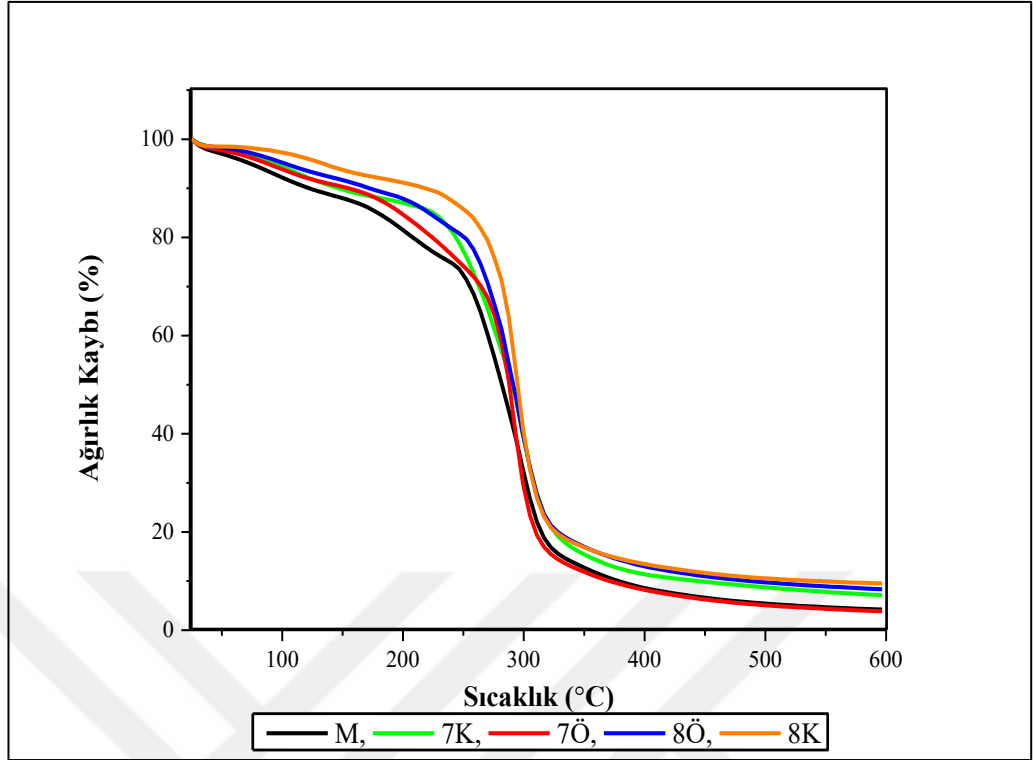
Şekil 3.36. Tüm yenilebilir film örneklerine ait su temas açısı değerleri

3.2.4. Farklı ısıtma teknolojileri - nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin TGA termogramları

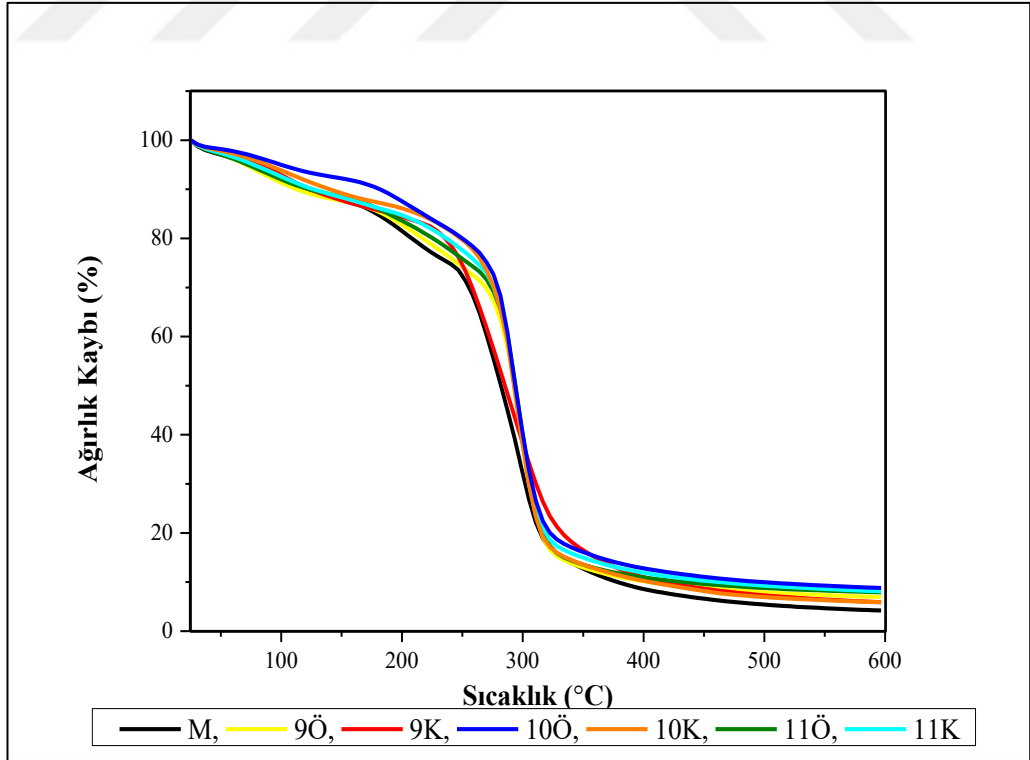
Modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlere ait TGA termogramları, Şekil 3.37- 3.42' de verilmiştir.

Modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin TGA sonuçları incelendiğinde, ilki 100-150 °C, ikincisi 180-280 °C ve üçüncüsü 280-350 °C arasında olmak üzere ağırlık kaybının gözlemlendiği 3 basamaklı bir ısıl bozunma görülmüştür. İlk basamaktaki bozunma, film örneklerinden uzaklaşan su ve uçucu bileşikler ile ilişkilendirilirken, ikinci basamaktaki bozunma, gliserol ve TBC dekompozisyonu ile üçüncü basamaktaki bozunma ise nişasta degradasyonu ile ilişkilendirilmektedir (Gonzalez-Seligra ve diğ., 2017; Wu ve diğ., 2019).

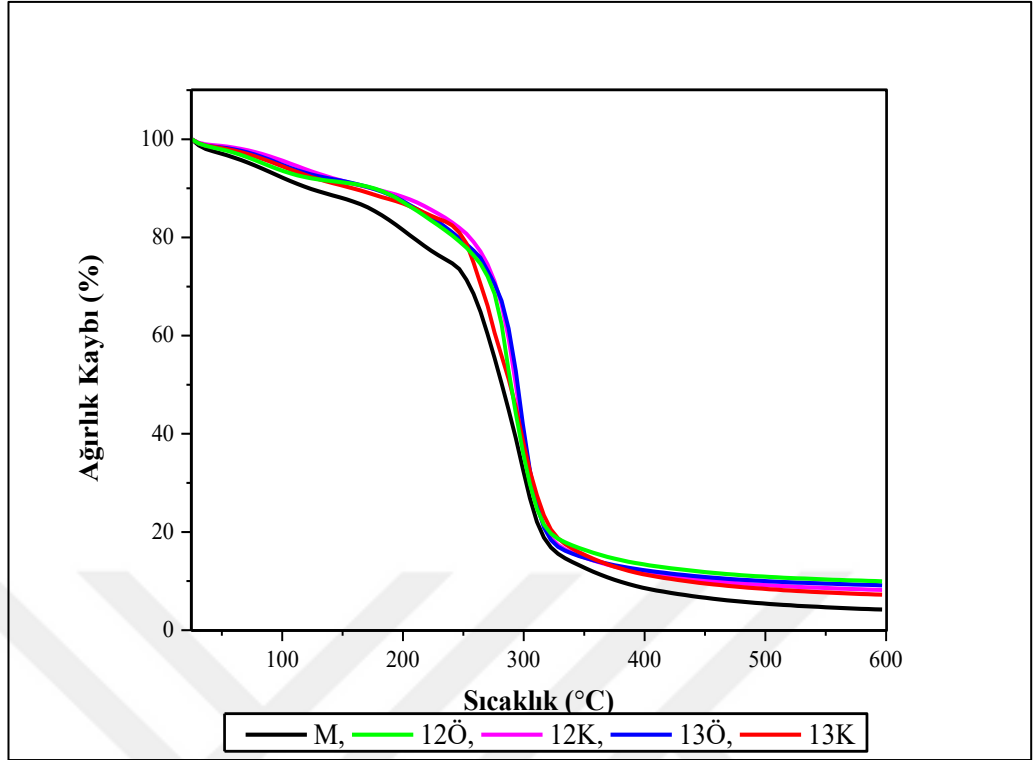




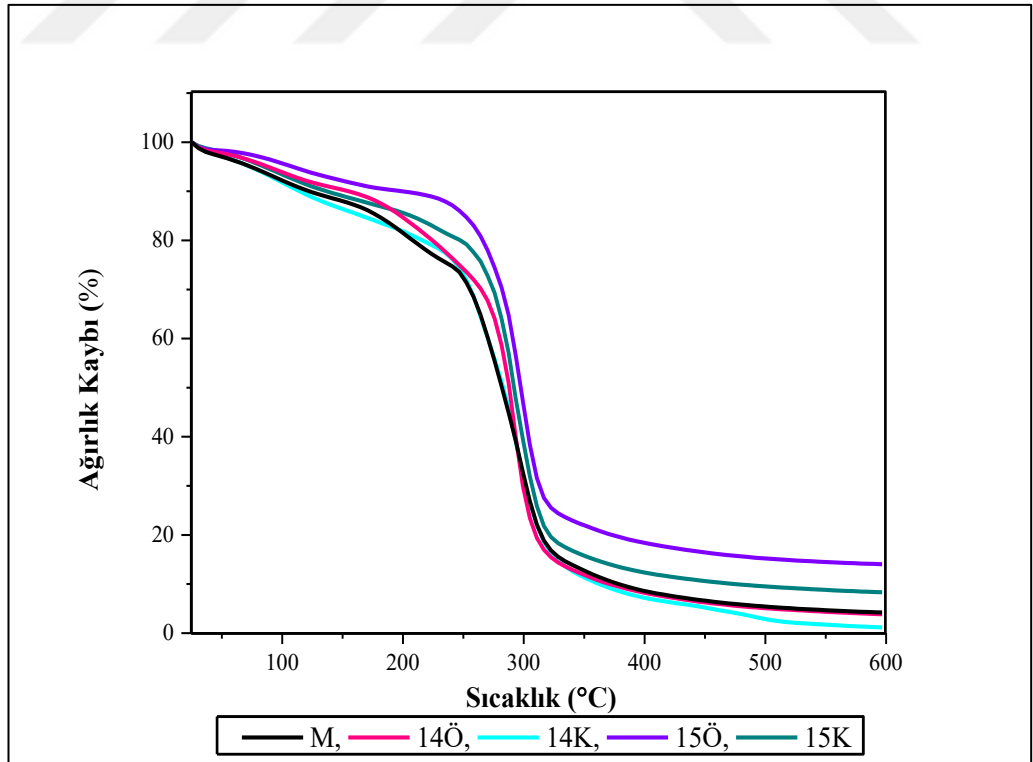
Şekil 3.39. M, 7Ö, 8Ö ile 7K, 8K kodlu yenilebilir film örneklerine ait TGA termogramları



Şekil 3.40. M, 9Ö, 10Ö, 11Ö ile 9K, 10K, 11K kodlu yenilebilir film örneklerine ait TGA termogramları



Şekil 3.41. M, 12Ö, 13Ö ile 12K, 13K kodlu yenilebilir film örneklerine ait TGA termogramları



Şekil 3.42. M, 14Ö, 15Ö ile 14K, 15K kodlu yenilebilir film örneklerine ait TGA termogramları

Modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin termal T_{10} (% 10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklığı), T_{max} (maksimum kütle kaybındaki bozunma sıcaklığı) ve T_{90} (% 90 kütle kaybındaki bozunma sıcaklığı) değerleri Tablo 3.13 ve 3.14’ de verilmiştir.

Tablo 3.13. Ekstrüzyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin T_{10} , T_{max} ve T_{90} değerleri

ÖRNEK	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	KÜL MİKTARI (%)
M	118,33	299,17	375,00	4,21
1Ö	147,50	299,17	544,17	9,52
2Ö	176,67	293,33	497,50	8,78
3Ö	170,83	293,33	462,50	8,45
4Ö	112,50	293,33	415,83	7,11
5Ö	135,83	293,33	375,00	4,23
6Ö	106,67	299,17	445,00	7,23
7Ö	142,32	293,33	529,37	7,61
8Ö	170,83	293,33	485,83	8,33
9Ö	112,50	299,17	404,17	6,92
10Ö	183,22	293,33	509,80	8,87
11Ö	118,33	299,17	433,33	7,92
12Ö	170,73	287,50	585,00	9,96
13Ö	170,83	299,17	497,50	9,16
14Ö	153,33	293,33	369,17	3,86
15Ö	194,17	299,17	*	14,04

T_{10} : Yüzde 10 kütle kaybındaki sıcaklık (°C), T_{90} : Yüzde 90 kütle kaybındaki sıcaklık (°C), T_{max} : Maksimum kütle kaybındaki sıcaklık (°C), * : Örneğin %90 kütle kaybındaki bozunma sıcaklığı 600°C’nin üzerinde olduğundan ve analiz 600°C’ye kadar yapıldığından T_{90} değeri bu örnek için ölçülemedi.

Doğal nişasta ile modifiye nişastalardan üretilen yenilebilir filmlerin TGA sonuçları karşılaştırıldığında, analiz sonucunda elde edilen T_{90} değerleri ile kül miktarlarına göre modifikasyon işleminin, nişastadan elde edilen yenilebilir filmlerin (14K kodlu film örneği hariç) termal dayanımını arttırdığı görülmüştür.

Tablo 3.14. Modifikasyon işlemi öncesinde gliserol ve TBC ilave edilmiş karışım nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin T_{10} , T_{max} ve T_{90} değerleri

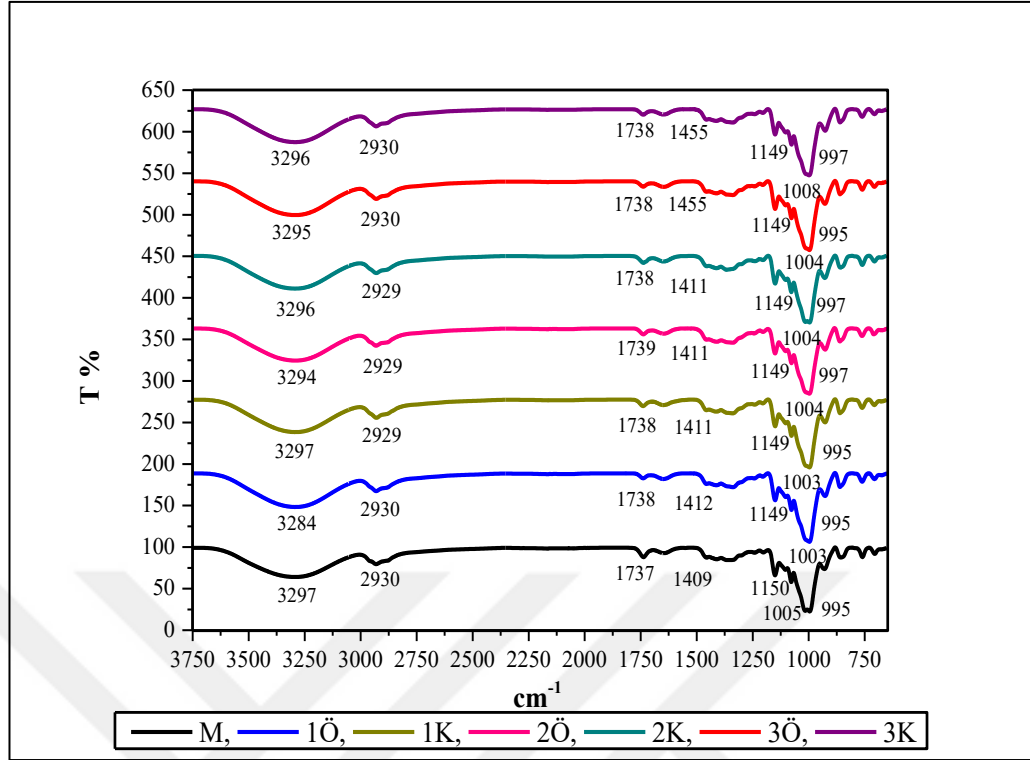
ÖRNEK	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	KÜL MİKTARI (%)
M	118,33	299,17	375,00	4,21
1K	130,00	293,33	433,33	6,95
2K	83,33	287,50	497,50	8,93
3K	95,00	299,33	462,50	7,89
4K	153,33	305,00	515,00	9,08
5K	100,83	299,17	410,00	6,07
6K	176,67	293,33	550,00	9,55
7K	141,67	299,17	439,17	7,13
8K	217,50	293,33	544,17	9,52
9K	118,33	287,50	415,83	5,88
10K	135,83	293,33	404,17	5,88
11K	124,17	293,33	462,50	8,12
12K	153,33	293,33	433,33	7,23
13K	170,83	299,17	450,83	8,20
14K	112,50	293,33	357,50	1,18
15K	135,83	293,33	474,17	8,32

T_{10} : Yüzde 10 kütle kaybındaki sıcaklık (°C), T_{90} : Yüzde 90 kütle kaybındaki sıcaklık (°C), T_{max} : Maksimum kütle kaybındaki sıcaklık (°C)

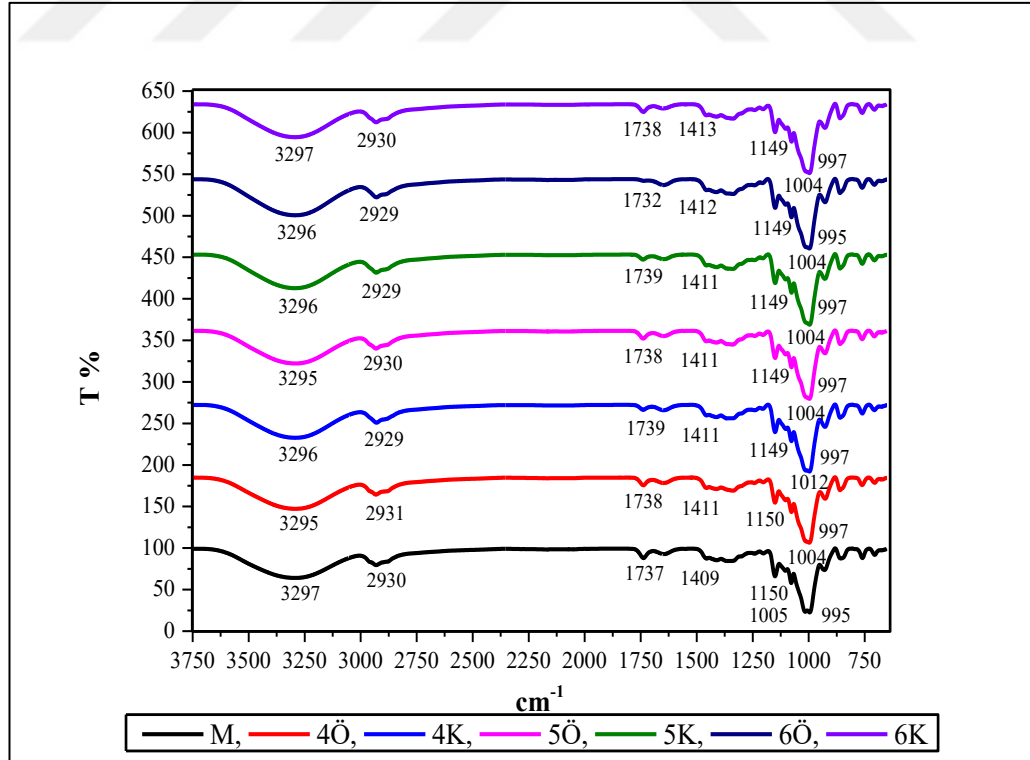
3.2.5. Farklı ısıtma teknolojileri - nem uygulaması ile modifiye edilmiş nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin FTIR spektrumları

Modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlere ait FTIR spektrumları Şekil 3.43- 3.48' de verilmiştir.

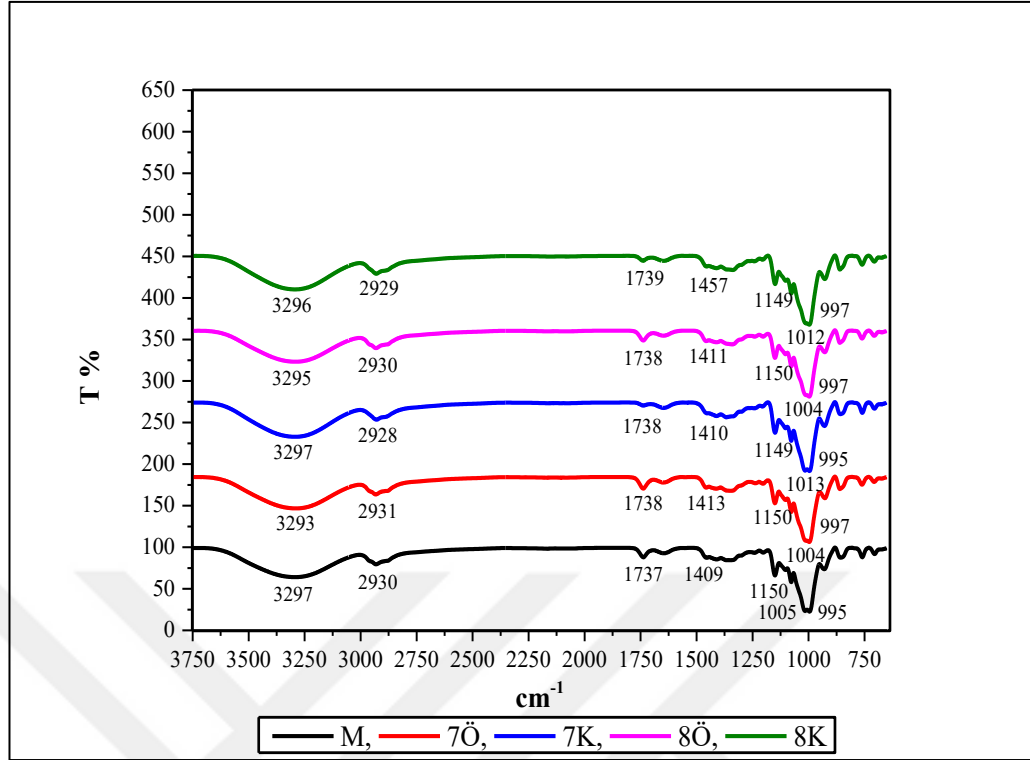
Spektrumlarda yer alan belirgin piklerin karşılık geldiği bantlar dikkate alındığında, 3600-3000 cm^{-1} bandında oluşan piklerin O-H (hidroksil) gerilme titreşimi, 3000-2900 cm^{-1} bandında oluşan piklerin C-H gerilme titreşimi, 1750-1735 cm^{-1} bandında oluşan piklerin C=O (ester karbonil grupları) gerilme titreşimi sonucu oluştuğu, ~1000 cm^{-1} bandındaki piklerin ise nişasta molekülleri arasında oluşan sayısız hidrojen bağı kaynaklı titreşimleri temsil ettiği bilinmektedir (Van Soest ve diğ., 1995). Modifiye nişastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin FTIR spektrumlarında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir (Şekil 3.43-3.48).



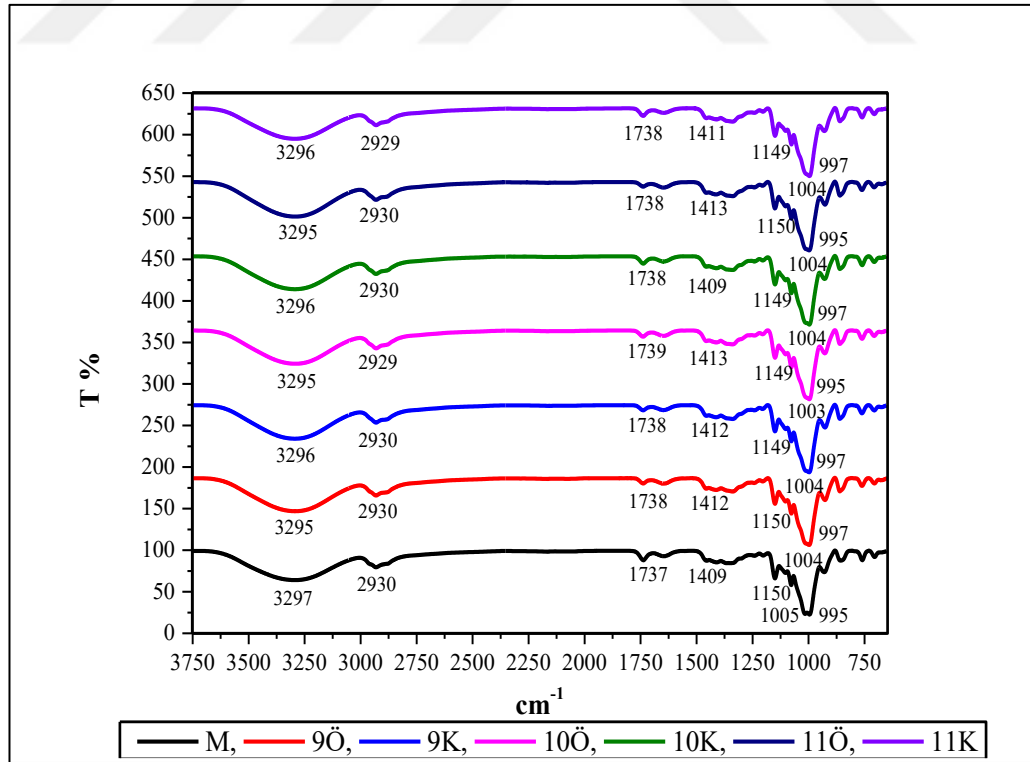
Şekil 3.43. M, 1Ö, 2Ö, 3Ö ile 1K, 2K, 3K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları



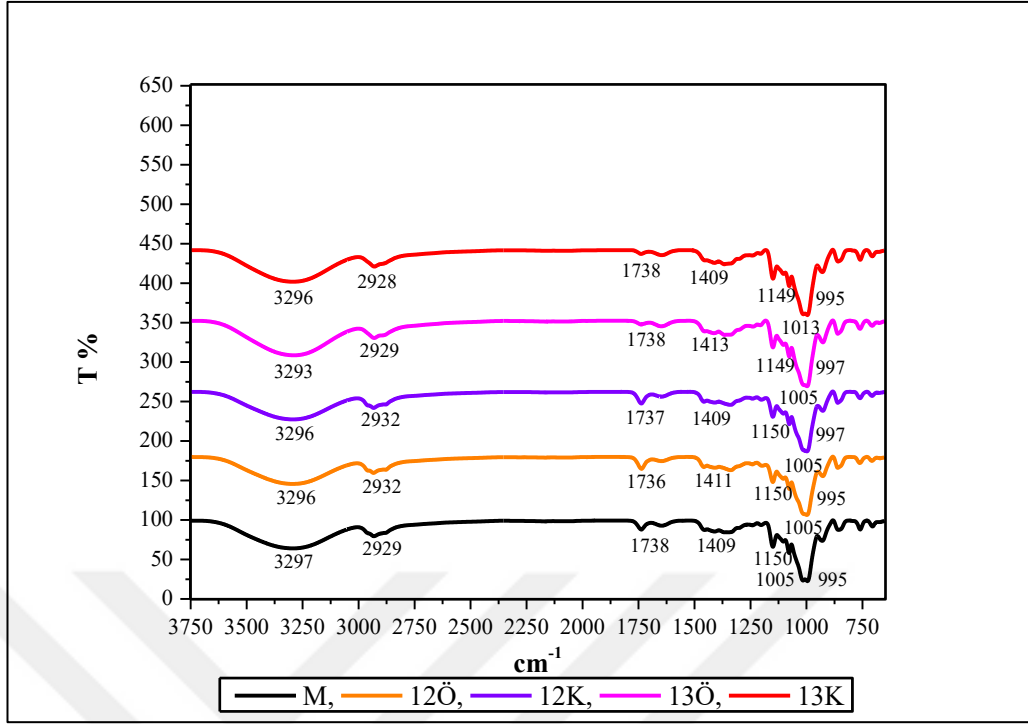
Şekil 3.44. M, 4Ö, 5Ö, 6Ö ile 4K, 5K, 6K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları



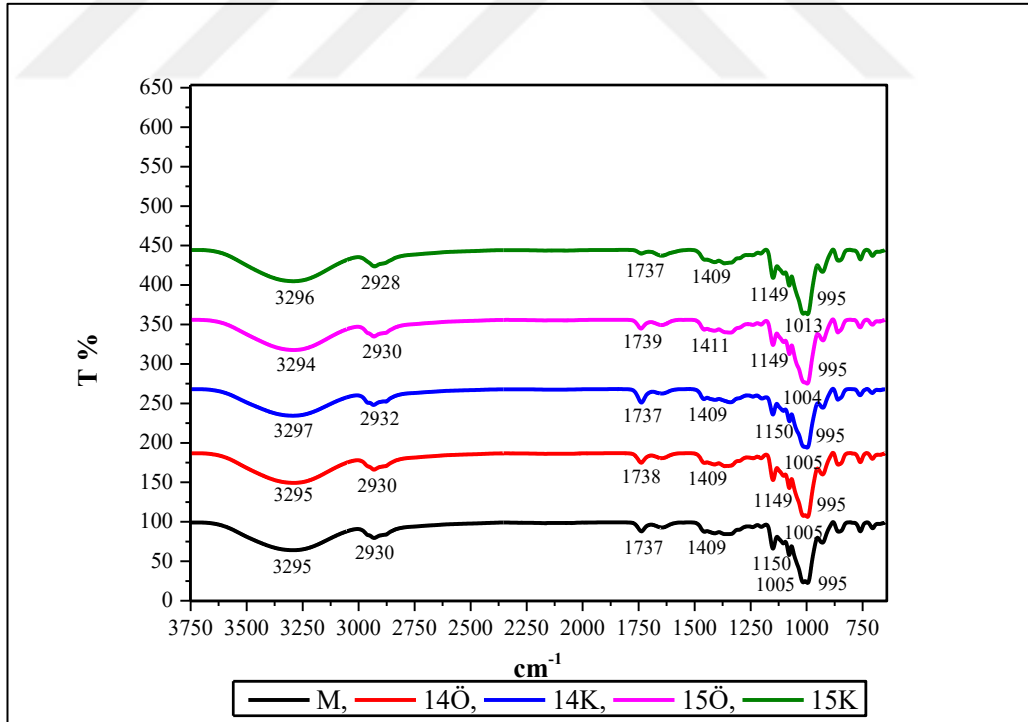
Şekil 3.45. M, 7Ö, 8Ö ile 7K, 8K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları



Şekil 3.46. M, 9Ö, 10Ö, 11Ö ile 9K, 10K, 11K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları



Şekil 3.47. M, 12Ö, 13Ö ile 12K, 13K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları



Şekil 3.48. M, 14Ö, 15Ö ile 14K, 15K kodlu yenilebilir film örneklerine ait FTIR spektrumları

Gliserol ve TBC' nin formülasyona ilave edilme şekli, FTIR spektrumlarında bir değişime neden olmamıştır (Şekil 3.43-3.48).

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Niştastaların fiziksel, optik, morfolojik, termal özellikleri ile X-ışını kırınım desenleri modifikasyon işlemi ile belirgin bir şekilde değişmiştir.

Modifikasyon öncesinde mısır niştastasına gliserol ve TBC eklenmesinin, numune renklerinde koyulaşmaya neden olduğu, jelatinizasyon sıcaklıklarını arttırdığı ve jelatinizasyon entalpileri, viskoziteleri ile kristalinitelerini ise azalttığı görülmüştür.

Niştasta retrogradasyonunun istenmediği ve yüksek termal dayanımın istendiği gıda ve polimer işleme uygulamalarında, doğal niştasta yerine gliserol ve TBC içeren karışım modifiye niştastaların kullanımı tercih edilebilir.

Kızılötesi, mikrodalga ve kızılötesi-mikrodalga kombinasyon ısıtma teknolojileri-nem uygulamasıyla elde edilen modifiye niştastalardan üretilen yenilebilir filmlerin uzama değerleri ve su temas açısı değerleri ile termal dayanımlarının doğal niştastalardan elde edilen yenilebilir filmlerin uzama ve temas açısı değerleri ile termal dayanımlarından daha yüksek, çekme dayanımlarından ise daha düşük olduğu görülmüştür.

Kızılötesi, mikrodalga ve kızılötesi-mikrodalga kombinasyon ısıtma teknolojileri-nem uygulamasıyla elde edilen modifiye niştastaların, doğal niştastanın sahip olduğu özellikler nedeniyle daha az esnek, kırılğan ve hidrofilik karakterde film üretimine neden olma gibi dezavantajlarını azaltma potansiyeli bulunmaktadır.

Yenilebilir filmler, tarımsal biyopolimerlerden elde edildiği için biyobozunur özellik göstermekte, bu nedenle de günümüz gıda ambalajlama endüstrisi için gelecek vaatmektedir.

Bu çalışma ile literatürde ilk kez kızılötesi ve mikrodalga ısıtma teknolojileri birlikte kullanılarak niştasta modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen modifiye niştastalardan yenilebilir film üretilmiştir.

Bundan sonra yapılacak çalışmalar için öneriler aşağıda sıralanmıştır:

- Kızılötesi-mikrodalga kombinasyon ısıtma-nem uygulaması kullanılarak farklı çeşit nişastalar da modifiye edilip, elde edilen modifiye nişastaların özellikleri belirlenebilir.
- Kızılötesi-mikrodalga ısıtma teknolojisi, ultrases gibi farklı teknolojilerle birlikte nişasta modifikasyonunda kullanılabilir.
- Bu tez çalışması kapsamında elde edilen yenilebilir filmlerin gıda uygulamalarında kullanım olanakları araştırılabilir.



KAYNAKLAR

Abdorreza M. N., Cheng L. H., Karim A. A., Effects of Plasticizers on Thermal Properties and Heat Sealability of Sago Starch Films, *Food Hydrocolloids*, 2011, **25**(1), 56-60.

Adamu A. D., Jikan S. S., Talip B. H. A., Badarulzaman N. A., Yahaya S., Effect of Glycerol on the Properties of Tapioca Starch Film, *Materials Science Forum*, 2017, 888, 239-243.

Adebowale K. O., Lawal O. S., Microstructure, Physicochemical Properties and Retrogradation Behaviour of Mucuna Bean (*Mucuna Pruriens*) Starch on Heat Moisture Treatment, *Food Hydrocolloids*, 2003, **17**(3), 265-272.

Adebowale K. O., Afolabi T. A., Olu-Owolabi B. I., Hydrothermal Treatments of Finger Millet (*Eleusine Coracana*) Starch, *Food Hydrocolloids*, 2005, **19**(6), 974-983.

Altan A., Maskan M., Microwave Assisted Drying of Short-cut (Ditalini) Macaroni: Drying Characteristics and Effect of Drying Processes on Starch Properties, *Food Research International*, 2005, **38**(7), 787-796.

Anderson A. K., Guraya H. S., Effects of Microwave Heat-Moisture Treatment on Properties of Waxy and Non-Waxy Rice Starches, *Food Chemistry*, 2006, **97**(2), 318-323.

Appendinia, P., Hotchkiss, J.H., Review of antimicrobial food packaging, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2002, **3**(2), 113-126.

Arvanitoyannis I. S., Kassaveti A., Starch-Cellulose Blends, Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources, Newyork: Wiley Thomas, D. J., & Atwell, W. A. (1997), *Starches*, St. Paul: Eagan Press Handbook Series, 17-53, 2009.

Ashogbon A. O., Akintayo E. T., Recent Trend in the Physical and Chemical Modification of Starches from Different Botanical Sources: A Review, *Starch/Stärke*, 2014, **66**(1-2), 41-57.

Baldwin E. A., Edible Coatings for Fresh Fruits and Vegetables: Past, Present and Future, In: Edible Coatings and Films to Improve Food Quality, Editor: Krochta J. M., Baldwin E. A., Nisperos-Carriedo M. O., *Techomic Publishing Company Inc.*, Lancaster, 25-64, 1994.

Baldwin E. A., Nisperos-Carriedo M. O., Baker R. A., Use of Edible Coatings to Preserve Quality of Lightly and Slightly Processed Products, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1995, **35**(6), 509-524

Beckles D. M., Thitisaksakul M., Use of Biotechnology to Engineer Starch in Cereals, *Encyclopedia of Biotechnology in Agriculture and Food*, 1-8, 2010.

Beckles D. M., Thitisaksakul M., How Environmental Stress Affects Starch Composition and Functionality in Cereal Endosperm, *Starch/Stärke*, 2014, 66, 1–2, 58–71.

BeMiller J. N., Starch Modification: Challenges and Prospects, *Starch/Stärke*, 1997, 49, 127-131.

BeMiller J. N., Physical Modification of Starch, *Starch in Food*, 2018, 5, 223-253.

Bergo P. V. A., Carvalho R. A., Sobral P. J. A., dos Santos R. M. C., da Silva, F. B. R., Prison J. M.,(2008), Physical properties of Edible Films Based on Cassava Starch as Affected by the Plasticizer Concentration, *Packaging Technology and Science*, 2008, **21**(2), 85-89.

Bertuzzi M. A., Armada M., Gottifredi J. C., Physicochemical Characterization of Starch Based Films, *Journal of Food Engineering*, 2007a, **82**(1), 17-25.

Bertuzzi M. A., Castro Vidaurre, E. F., Armada M., Gottifredi J. C., Water Vapor Permeability of Edible Starch Based Films, *Journal of Food Engineering*, 2007b, **80**(3), 972-978.

Bourtoom T., Review Article: Edible Films and Coatings: Characteristics and Properties, *International Food Research Journal*, 2008, **15**(3), 237-248.

Bourtoom T., Chinnan M. S., Preparation and Properties of Rice Starch-Chitosan Blend Biodegradable Film, *LWT-Food Science and Technology*, 2008, **41**(9), 1633-1641.

Buffler C. R., *Microwave Cooking and Processing: Engineering Fundamentals for the Food Scientist*, Avi Book, New York, 1993.

Burros B. C., Young L. A., Carroad P. A., Kinetics of Corn Meal Gelatinization at High Temperature and Low Moisture, *Journal of Food Science*, 1987, **52**(5), 1372-1376.

Burton R. A., Jenner H., Carrangis L., Fahy B., Fincher G. B., Hylton C., Starch Granule Initiation and Growth are Altered in Barley Mutants that Lack Isoamylase Activity, *Plant Journal*, 2002, **31**(1), 97-112.

Blennow A., Hansen, M., Schulz A., Jørgensen J., Donald A. M., Sanderson J., The Molecular Deposition of Transgenically Modified Starch in the Starch Granule as Imaged by Functional Microscopy, *Journal of Structural Biology*, 2003, **143**, 229-241.

Braşoveanu M., Monica R., Nemtanu M. R., Behaviour of starch exposed to microwave radiation treatment, *Starch/Stärke*, 2013, **00**, 1-12.

Breitenbach J., Melt Extrusion: from Process to Drug Delivery Technology, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2002, **54**(2), 107–117.

Brody A., Packaging by the Numbers. *Food Tech*, 2008, 62(2):89–91. Brown H, Williams J. 2003, Packaged product quality and shelf life. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ, editors. *Food packaging technology*. Oxford, U.K.: Blackwell Publishing Ltd. p 65-94.

Brouns F., Kettlitz B., Arrigoni E., Resistant Starch and the Butyrate Revolution, *Trends in Food Science & Technology*, 2002, **13**(8), 251-261.

Brown W. H., Poon T., *Introduction to Organic Chemistry* (3rd ed.). New York: Wiley, 2005.

Cameron R. E., Donald A. M., A Small-Angle X-Ray Scattering Study of the Annealing and Gelatinization of Starch, *Polymer*, 1992, **33**(12), 2628-2635.

Campos C. A., Gerschenson L. N., Flores S. K., Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity, *Food and Bioprocess Technology*, 2011, **4**(6), 849-875.

Carvalho A. J. F., Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In M. N. Belgacem & A. Gandini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (pp. 321–342), Amsterdam: Elsevier, 2008.

Cizova A., Sroková I., Sasinková V., Maloviková A., Ebringerová A., Carboxymethyl Starch Octenylsuccinate: Microwave and Ultrasound Assisted Synthesis and Properties. *Starch/Stärke*, 2008, **60**(8), 389-97.

Contreras-Medellín R., Labuza T. P., Prediction of Moisture Protection Requirements for Foods, *Cereal Food World*, 1981, **26**(7), 335.

Cunha A. M., Fakirov S., *Structure Development During Polymer Processing*, Birinci baskı, Kluwer Academic Publishers, U.S.A., 2000.

Chaharmahali M., Mirbagheri J., Tajvidi M., Najafi S. K., Mirbagheri Y., Mechanical and Physical Properties of Wood-Plastic Composite Panels, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2008, **29**(2), 310-319.

Chakraborty S., Sahoo B., Teraoka I., Miller L. M., Gross R. A., Enzymecatalyzed Regioselective Modification of Starch Nanoparticles, *Macromolecules*, 2005, **38**(1), 61-68.

Cheetham N. W., Tao L., Variation in Crystalline Type with Amylose Content in Maize Starch Granules: an X-Ray Powder Diffraction Study, *Carbohydrate Polymers*, 1998, **36**(4), 277-284.

Chen X., Guo L., Du X., Chen P., Ji Y., Hao H., Xu X., Investigation of Glycerol Concentration on Corn Starch Morphologies and Gelatinization Behaviours During Heat Treatment, *Carbohydrate Polymers*, 2017, 176, 56-64.

Chen J., Liu C., Chen Y., Chen Y., Chang P. R., Structural Characterization and Properties of Starch/Konjac Glucomannan Blend Films, *Carbohydrate Polymers*, 2008, **74**(4), 946-952.

Chiotelli E., Le Meste M., Effect of Triglycerides on Gelatinisation and Rheological Properties of Concentrated Potato Starch Preparations, *Food Hydrocolloids*, 2003, **17**(5), 629-639.

Chiu C. W., Schiermeyer E., Thomas D. J., Shah M. B., Thermally Inhibited Starches and Flours and Process for Their Production, U.S. Patent 5,725,676, 1998.

Chung H. J., Liu Q., Hoover R., The Impact of Single and Dual Hydrothermal Modifications on the Molecular Structure and Physicochemical Properties of Normal Corn Starch, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2009a, **44**(2), 203-210.

Chung H. J., Liu Q., Hoover R., Impact of Annealing and Heat-Moisture Treatment on Rapidly Digestible, Slowly Digestible and Resistant Starch Levels in Native and Gelatinized Corn, Pea and Lentil Starches, *Carbohydrate Polymers*, 2009b, **75**(3), 436-447.

Chung Y. L., Ansari S., Estevez L., Hayrapetyan S., Giannelis E. P., Lai H. M., Preparation and Properties of Biodegradable Starch-Clay Nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 2010, **79**(2), 391-396.

Cuq B., Gontard N., Guilbert S., Proteins as Agricultural Polymers for Packaging Production, *Cereal Chemistry*, 1997, **75**(1), 1-9.

Cuq B., Gontard N., Cuq J. L., and Guilbert, S., Selected Functional Properties of Fish Myofibrillar Protein-Based Films As Affected by Hydrophilic Plasticizers, *Journal Agricultural Food Chem.*, 1997, **45**(3), 622-626.

Daglioglu O., Tasan M., Tuncel B., Effects of Microwave and Conventional Baking on the Oxidative Stability and Fatty Acid Composition of Puff Pastry, *J AmbOil Chem Soc*, 2000, **77**, 543-545.

Datta A.K., Fundamentals of Heat and Moisture Transport for Microwaveable Food Product and Process Development. In: *Handbook of Microwave Technology for Food Applications*, Edited by Datta A. K. and Anantheswaran R. C., Dekker M, New York., 2001.

Datta A. K., Almeida M., *Properties Relevant to Infrared Heating of Foods: In Engineering Properties of Foods*, 3rd edition, Edited by Rao M. A., Rizvi S. S. H., Datta A. K., Raton B., Florida, 209-235, 2005.

Datta A. K., Ni H., Infrared and Hot Air-Assisted Microwave Heating of Foods for Control of Surface Moisture, *Journal of Food Engineering*, 2002, **51**, 355-364.

Davis J. P., Supatcharee N., Khandelwal R. L., Chibbar R. N., Synthesis of Novel Starches in Planta: Opportunities and Challenges, *Starch/Stärke*, 2011, **55**, 107-120.

Debeaufort F., Martin-Polo M., Voilley A., Polarity, Homogeneity and Structure Affect Water Vapor Permeability of Model Edible Films, *J Food Sci*, 1993, **58**, 426-434.

Debeaufort F., Quezada-Gallo J.A., Voilley A., Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1998, **38**(4), 299-313.

Decareau R.V., Microwave Foods: New Product Development, *Connecticut: Food Nutrition Press Inc.*, 117, 1992.

Decareau R. V., Peterson R., *Microwave Processing and Engineering*, Chichester: Ellis Horwood, 18-21, 1986.

Deka D., Sit N., Dual Modification of Taro Starch by Microwave and Other Heat Moisture Treatments, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, **92**, 416-422.

De Moraes J. O., Laurindo J. B., Properties of Starch-Cellulose Fiber Films Produced by Tape Casting Coupled With Infrared Radiation, *Drying Technology*, **36**(7), 830-840.

Ding C., Khir R., Pan Z., Wood D. F., Venkitasamy C., Tu Kang., El-Mashad H., Berrios J., Influence of Infrared Drying on Storage Characteristics of Brown Rice, *Food Chemistry*, 2018, 264, 149-156.

Dinges J. R., Colleoni C., James M. G., Myers A. M., Mutational Analysis of the Pullulanase-Type Debranching Enzyme of Maize Indicates Multiple Functions in Starch Metabolism, *The Plant Cell*, 2003, **15**(3), 666-680.

Dhall R. K., Advances in Edible Coatings for Fresh Fruits and Vegetables: A Review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **53**(5), 435-450.

Dursun S., Erkan N., Yenilebilir Protein Filmler ve Su ürünlerinde Kullanımı, *Journal of Fisheries Sciences.com*, 2009, **3**(4), 352-373.

Eerlingen R. C., Jacobs H., Block K., Delcour J. A., Effects of Hydrothermal Treatments on the Rheological Properties of Potato Starch, *Carbohydrate Research*, 1997, **297**, 347-356.

Ellis R. P., Cochrane M. P., Dale M. F. B., Duffus C. M., Lynn A., Morrison I. M., Prentice R. D. M., Swanston J. S., Tiller S. A., Starch Production and Industrial Use, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1998, **77**(3), 289-311.

Engelder D. S., Buffler C. R., Measuring Dielectric Properties of Food Products at Microwave Frequencies, *Microwave World*, 1991, **12**, 2-11.

Euverink G. J. W., Binnema D. J., Use of Modified Starch as an Agent for Forming a Thermoreversible Gel, European Patent WO 98/15347, 1998.

Fabra M.J., Talens P., Chiralt A., Tensile Properties and Water Vapor Permeability of Sodium Caseinate Films Containing Oleic Acid–Beeswax Mixtures, *Journal of Food Engineering*, 2008, **85**(3), 393-400.

Fu Z., Wang L., Li D., Adhikari B., Effects of Partial Gelatinization on Structure and Thermal Properties of Corn Starch After Spray Drying, *Carbohydrate Polymers*, 2012, **88**(4), 1319-1325.

French D., Organization of Starch Granules. In: Starch: Chemistry and Technology (R. L. Whistler, J. N. BeMiller and E. F. Paschall, eds), Academic Press, New York, 183-247, 1984.

Gallant O. J, Bouchet B., Buleon A., Pérez S., Physical Characteristics of Starch Granules and Susceptibility to Enzymatic Degradation, *Eur. J. Clin. Nutr.* 46(Suppl. 2):S3-516, 1992.

Gani A., Bashir M., Wani S. M., Masoodi F. A., Modification of Bean Starch by γ - Irradiation: Effect on Functional and Morphological Properties, *LWT: Food Science Technol*, 2012, 49, 162-9.

García M. A., Martino M. N., Zaritzky, N. E., Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-Based Films and Coatings, *Journal of Food Science*, 2000a, **65**(6), 941-947.

Gennadios A., Hanna M. A., Kurth L. B., Application of Edible Coatings on Meats, Poultry and Seafoods: A Review, *Lebensm. Wiss. Technol*, 1997, **30**(4), 337-350.

Han J. H., Seo G. H., Park I. M., Kim G. N., Lee D. S., Physical and Mechanical Properties of Pea Starch Edible Films Containing Beeswax Emulsions, *Journal of Food Science*, 2006, **71**(6), E290-E296.

Gennadios A., Weller C. L., Edible Films and Coatings From Wheat and Corn Proteins, *Food Technology*, 1990, **44**(10) 63-69.

Gennadios A., Weller, C. L., Edible Films and Coatings From Soymilk and Soy protein, *Cereal Foods World*, 1991, **36**(1), 44,46-47.

Giese J., Advances in Microwave Food Processing, *Food Technology*, 1992, **46**(9), 118-123.

Goffreda F., Griff A., Livinghouse T., Walsh T., Scuralli J., Tool and Manufacturing Engineers Handbook: Plastic Part Manufacturing, 5th ed., *Society of Manufacturing Engineers*, New York, 1998.

Gontard N., Guilbert S., Cuq J. L., Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties Using Response Surface Methodology, *Journal of Food Science*, 1992, **57**(1), 190-195.

Gontard N., Guilbert S., Biopackaging Technology and Properties of Edible and/or Biodegradable Material of Agricultural Origin In: Food Packaging and Preservation, Mathlouthi M., Ed., Blackie Academic and Professional, London, 159, 1994.

Gontard N., Thibault R., Cuq B., Guilbert S., Influence of Relative Humidity and film Composition on Oxygen and Carbondioxide Permeabilities of Edible films, *Journal Agriculture Food Chemistry*, 1996, **44**, 1064-1069.

Gonzalez-Seligra P., Guz L., Ochoa-Yepes O., Goyanes S., Influence of Extrusion Process Conditions on Starch Film Morphology, *Food Science and Technology*, 2017, **84**, 520-528.

Guerrero P., Retegi A., Gabilondo N., de la Caba K., Mechanical and Thermal Properties of Soy Protein Film Processed by Casting and Compression, *Journal of Food Engineering*, 2010, **100**, 145-151.

Guilbert S., Biquet B., Technology and Application of Edible Protective Films, In: Food Packaging and Preservation, Mathlouthi, M., Ed., *Elsevier Applied Science Publishers*, London, U. K., 371, 1986.

Guilbert S., Cuq B., Gontard N., Recent Innovations in Edible and/or Biodegradable Packaging Materials, *Food Add. Contam*, 1997, **14**(6-7), 741-751.

Gunaratne A., Hoover R., Effect of Heat-Moisture Treatment on the Structure and Physicochemical Properties of Tuber and Root Starches, *Carbohydrate Polymers*, 2002, **49**, 425-437.

Gümüşderelioğlu M., Kaynak G., Mikrodalgalar ve Uygulamaları, *Bilim Teknik*, Temmuz 2012.

Han J. H., Seo G. H., Park I. M., Kim G. N., Lee D. S., Physical and Mechanical Properties of Pea Starch Edible Films Containing Beeswax Emulsions, *Journal of Food Science*, 2006, **71**(6), 290-296.

Han J. H., Krochta J. M., Wetting Properties and Sodium Water Vapor Permeability of Whey Protein Coated Paper, *Trans ASAE*, 1999, **42**, 1375-1382.

Han Z., Zeng X., Zhang B., Yu S., Effect of Pulsed Electric Fields (PEF) Treatment on the Properties of Corn Starch, *Journal of Food Engineering*, 2009, **93**, 318-323.

Hardenberg R. E., Wax and Related Coatings for Horticultural Products-a Bibliography, *Agric Res Bull*, 1967, **965**, 1-123.

Hernández O., Emaldi U., Tovar J., In Vitro Digestibility of Edible Films from Various Starch Sources, *Carbohydrate Polymers*, 2008, **71**, 648-655.

Holler F. J., Skoog D. A., Crouch S. R., Editörler; Kılıç E., Yılmaz H., Enstrümantal Analiz İlkeleri, 2013, *Bilim Yayınları*, **6. Baskı**, İstanbul Türkiye.

Hoover R., Vasanthan T., Effect of Heat-Moisture Treatment on the Structure and Physicochemical Properties of Cereal, Legume, and Tuber Starches, *Carbohydrate Research*, 1994, **252**, 33-53.

Hoover R., Composition, Molecular Structure, and Physicochemical Properties of Tuber and Root Starches: a Review, *Carbohydrate Polymers*, 2001, **45**, 253-267.

Horndok R., Noomhorm A., Hydrothermal Treatments of Rice Starch for Improvement of Rice Noodle Quality, *LWT- Food Science and Technology*, 2007, **40**, 1723-1731.

Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., Differential Scanning Calorimetry, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2003.

Hu A, Jiao S, Zheng J, Li L, Fan Y, Lin C, Zhihua Z., Ultrasonic Frequency Effect on Corn and its Cavitation, *LWT- Food Science and Technology*, 2015, **60**(1), 941-7.

Huang Z. Q., Lu J. P., Li X. H., Tong Z. F., Effect of Mechanical Activation on Physico-Chemical Properties and Structure of Cassava Starch, *Carbohydrate Polymers*, 2007, **68**, 128-135.

Hurtado M. L., Estevez A. M., Canovas G., Physical Characterization of A Potato Starch Edible Coating Used in Walnut Storage, In: Proc.4. Int.Conf. On Postharvest. Editors: R. Ben-Arie and S. Philosoph-Hadas, Acta Hort., 2001, 553, 627-629.

Indrianti N., Pranoto Y., Abbas A., Preparartion and Characterization of Edible Films Made from Modified Sweet Potato Starch Through Heat Moisture Treatment, *Indonesian Journal of Chemistry*, 2018, **18**(4), 679-687.

Ismailoglu S. O., Basman A., Effects of Infrared Heat-Moisture Treatment on the Physicochemical Properties of Corn Starch. *Starch*, 2015, **67**, 528-539.

Ismailoglu S. O., Basman A., Physicochemical Properties of Infrared Heat- Moisture Treated Wheat Starch, *Starch*, 2016, **68**, 67-75.

Işık H., Dağhan Ş., Gökmen S., Gıda Endüstrisinde Kullanılan Yenilebilir Kaplamalar Üzerine Bir Araştırma, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2013, **8**(1), 26-35.

Jacobs H., Delcour J. A., Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the Granular Structure: A Review, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, **46**, 8, 2895-2905.

Jambrak R. A, Mason J. T, Lelas V., Krestic G., Ultrasonic Effect on Physicochemical and Functional Properties of α -Lactalbumin, *LWT: Food ScienceTechnology*, 2010, **43**(2), 254–62.

Jenkins P. J., Cameron R. E.,Donald A. M., A Universal Feature in the Structure of Starch Granules from Different Botanical Sources, *Starch/Stärke*, 1993, **45**(12), 417-420.

Jiménez A., Fabra M. J., Talens P., Chiralt A., Effect of Recrystallization on Tensile, Optical and Water Vapour Barrier Properties of Corn Starch Films Containing Fatty Acids, *Food Hydrocolloids*, 2012, **26**(1), 302-310.

Jiranuntakul W., Puttanlek C., Rungsardthong V., Pancha-Arnon S., Uttapap D., Microstructural and Physicochemical Properties of Heat-Moisture Treated Waxy and Normal Starches. *Journal of Food Engineering*, 2011, **104**(2), 246-258.

Jiranuntakul W., Puttanlek C., Rungsardthong V., Pucha-Amon S., Uttapap D., Amilopektin Structure of Heat-Moisture Treated Starches, *Starch/Stärke*, 2012, **00**, 1-11

Jyothi A. N., Rajasekharan K. N., Moorthy S. N., Sreekumar J, Microwave Assisted Synthesis and Characterization of Succinate Derivatives of Cassava (Manihot Esculenta Crantz) Starch, *Starch/Stärke*, **57**, 556-563.

Karim A. A., Norziah M. H., Seow C. C., Methods for the Study of Starch Retrogradation, *Food Chemistry*, 2000, **71**, 9-36.

Kaur B., Ariffin F. Bhat R., Karim A. A., Progress in Starch Modification in the Last Decade, *Food Hydrocolloid*, 2012, **26**(2), 398-404.

Krishnamurthy K., Khurana H. K., Soojin J., Irudayaraj J., Demirci A., Infrared Heating in Food Processing: An Overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2008, **7**(1), 2-13.

Kaper T., Talik B., Ettema T. J., Bos H., van der Maarel M. J. E. C., Dijkhuizen L., Amylomaltase of *Pyrobaculum Aerophilum* IM2 Produces Thermoreversible Starch Gels, *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, **71**, 5098-5106.

Kaper T., van der Maarel M. J. E. C., Euverink G. J. W., Dijkhuizen L., Exploring and Exploiting Starch-Modifying Amylomaltases from Thermophiles, *Biochemical Society Transactions*, 2003, **32**, 279-282.

Kaplan H. J., Washing and Color Adding, In Fresh Citrus Fruits Edited by W. F. Wardowski, S., Nagy and W Grierson, AVI Publishing Co, Westport, CT, 379, 1986.

Keles F., Gıda Ambalajlama İlkeleri, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları, No:189, Erzurum, 2002.

Keskin M., Setlek P., Demir S., Use of Color Measurement Systems in Food Science and Agriculture, *International Advanced Researches & Engineering Congress*, 2017.

Kester J. J., Fennema O. R., Edible Films and Coatings: A Review, *Food Technology*, 1986, **40**(12), 47-5.

Kiery L. J., Olson N. E., *Food Microbiology*, 2000, **17**, 277-291.

Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit) Temelli Nanokompozitlerinin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.

Koyuncu M. A., Savran H. E., Yenilebilir Kaplamalar, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2002, **6**(3), 73-83.

Köksel H., *Karbonhidratlar, Gıda Kimyası*, Saldamlı, G. (ed), Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 2005.

Kulp K., Lorenz K., Heat-Moisture Treatment of Starches. I. Physicochemical Properties, *Cereal Chem*, 1981, **58**(1), 46-48.

Klein B., Pinto V. Z., Vanier N. L., Zavareze E. da R., Colussi R., Evangelho J. A. do, Gutkoski L. C., Dias, A. R. G., Effect of Single and Dual Heat–Moisture Treatments on Properties of Rice, Cassava, and Pinhao Starches, *Carbohydrate Polymers*, 2013, **98**(2), 1578–1584.

Kramer M. E., Structure and Function of Starch-Based Edible Films and Coatings, M.E. Embuscado and K.C. Huber (eds.), *Edible Films and Coatings for Food Applications*, 2009, **4**, 113-134.

Krishnamurthy K., Khurana H. K., Soojin J., Irudayaraj J., Demirci A., Infrared Heating in Food Processing: An Overview, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2008, **7**(1), 2-13.

Krochta J. M., Proteins as Raw Materials for Films and Coatings: Definitions, Current Status, and Opportunities. In: Gennadios, A. (Ed.), *Protein-Based Films and Coatings*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2002, 1-41.

Krochta J. M., De Mulder-Johnston C., Edible and Biodegradable Polymers Films: Challenges and Opportunities, *Food Technology*, 1997, **51**(2), 61-74.

Krishnamurthy K., Khurana S. J., Irudayaraj J., Demirci A., Infrared Heating in Food Processing: An Overview, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2008, **7**, 2-13.

Labrecque L. V., Kumar R. A., Davé V., Gross R. A., McCarthy S. P., Citrate Esters as Plasticizer for Poly(lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **66**, 1507-1513.

Lawal O. S., Studies on the Hydrothermal Modifications of New Cocoyam (*Xanthosoma Sagittifolium*) Starch, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2005, **37**(5), 268-277.

Lerdthanangkul S., Krochta J. M., Edible Coating Effects on Postharvest Quality of green Bell Peppers, *Journal of Food Science*, 1996, **61**(1), 176-179.

Lewandowicz G., Fornal J., Walkowski A., Effect of Microwave Radiation on Physico-Chemical Properties and Structure of Potato and Tapioca Starches, *Carbohydrate Polymers*, 1998, **34**(4), 213-220.

Lewandowicz G., Jankowski T., Fornal J., Effect of Microwave Radiation on Physico-Chemical Properties and Structure of Cereal Starches, *Carbohydrate Polymers*, 2000, **42**, 193-199.

Lewicka K., Siemion P., Kurcok P., Chemical Modifications of Starch: Microwave Effect, *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1-10.

Li J. M., Zhang, L. M., Characteristics of Novel Starch-Based Hydrogels Prepared by UV Photopolymerization of Acryloylated Starch and a Zwitterionic Monomer, 2007, *Starch/Stärke*, **59**, 418-422.

Lim S., Choi J., Park H., Antioxidant Activities of Fucoïdan Degraded by Gamma Irradiation and Acidic Hydrolysis, *Radiat Phys Chem*, 2015, **109**, 23-6.

Lim S.T., Han J. A., Lim H. S., BeMiller J. N., Modification of Starch by Dry Heating with Ionic Gums, *Cereal Chemistry*, 2002, **79**, 601-606.

Lin Q., Zhou X., Dai G., Effect of Hydrothermal Environment on Moisture Absorption and Mechanical Properties of Wood Flour-Filled Polypropylene Composites, *J Appl Polym Sci*, 2002, **85**, 2824-2832

Liu H., Xie F., Yu L., Chen L., Li L., Thermal Processing of Starch-Based Polymers, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**(12), 1348-1368.

Liu Z., Edible Films and Coatings from Starch, In J. H. Han (Ed.), *Innovations in Food Packaging* (pp. 318–332). London: Elsevier Academic Press, 2005.

López O. V., García M. A., Zaritzky N. E., Film Forming Capacity of Chemically Modified Corn Starches, *Carbohydrate Polymers*, 2008, **73**(4), 573-581.

Lorbeth R., Ritte G., Willmitzer L., Kossmann J., Inhibition of Starch Granule-Bound Protein Leads to Modified Starch and Repression of Cold Sweetening, *Nature Biotechnology*, 1998, **16**, 473-477.

Lourdin D., Dell Valle G., Colonna P., Influence of Amylose Content on Starch Films and Foams, *Carbohydrate Polymers*, 1995, **27**, 261-270.

Luo Z., He X., Fu X., Luo F., Gao Q., Effect of Microwave Radiation on the Physicochemical Properties of Normal Maize, Waxy Maize and Amylomaize V Starches, *Starch/Stärke*, 2006, **58**, 468-474.

Maache-Rezzoug Z., Maugard T., Zarguili I., Bezzine E., El Marzouki M. N., Effect of Instantaneous Controlled Pressure Drop (DIC) on Physicochemical Properties of Wheat, Waxy and Standard Maize Starches, *Journal of Cereal Science*, 2009, **49**, 346-353.

Majzoobi M., Pesaran Y., Mesbahi G., Golmakani M. T., Farahnaky A., Physical Properties of Biodegradable Films from Heat-Moisture Treated Rice Flour and Rice Starch, *Starch*, 2015, **67**(11-12), 1053-1060.

Mehyar G. F., Han J. H., Physical and Mechanical Properties of High Amylose Rice and Pea Starch Films as Affected by Relative Humidity and Plasticizer, *Journal of Food Science*, 2004, **69**(9), E449-454.

Motasemi F., Ani F. N., A Review on Microwave-Assisted Production of Biodiesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**(7), 4719-4733.

Müller C. M. O., Laurindo J. B., Yamashita F., Effect of Cellulose Fibers on the Crystallinity and Mechanical Properties of Starch-Based Films at Different Relative Humidity Values, *Carbohydrate Polymers*, 2009, **77**, 293–299.

Müller C. M. O., Laurindo J. B., Yamashita, Effect of Nanoclay Incorporation Method on Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of Starch-Based Films, *Industrial Crops and Products*, 2011, **33**, 605–610.

McHugh T. H., Krochta J. M., Sorbitol vs Glycerol Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation, *J Agric Food Chem*, 1994a, **42**, 841-845.

Nadiah N. I., Uthumporn U., Syahariza Z. A., Effect of Microwave Heating on Potato and Tapioca Starches in Water Suspension, *International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology*, 2015, **5**(4), 264-271.

Nakazawa Y., Wang Y. J. Effect of Annealing on Starch Palmitic Acid Interaction, *Carbohydrate Polymers*, 2004, **57**, 327-335.

Nam S., Scanlon M. G., Han J. H., Izydorczyk M. S., Antimicrobial Packaging Materials Produced by Extrusion of Pea Starch and Lysozyme, *J. Food. Sci.*, 2007, **72** (9), E477-E484.

Nawaz H., Shad M. A., Saleem S., Khan M. U. A., Nishan U., Rasheed T., Bilal M., Iqbal H. M. N., Characteristics of Starch Isolated from Microwave Heat Treated Lotus (*Nelumbo Nucifera*) Seed Flour, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, **113**, 219-226.

Nayak S. K., Biodegradable PBAT/ Starch Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2010, **49**, 1406-1418.

Nowak D., Lewicki P. P., Infrared Drying of Apple Slices, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2004, **5**(3), 353-360.

Omebro J., Nylandert T., Eliasson A. C., *J. Cereal Sci.*, 2000, **31**, 195-221.

Ölçer H., Akın B., Nişasta: Biyosentezi, Granül Yapısı ve Genetik Modifikasyonlar, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2008, **16**, 1-12.

Paes S. S., Yakimets I., Mitchell J. R., Influence of Gelatinization Process on Functional Properties of Cassava Starch Films, *Food Hydrocolloids*, 2008, **22**, 788-797.

Pagella C., Spigno G., De Faveri D. M., *Characterization of Starch Based Edible Coatings, Food and Bioproducts Processing*, 2002, **80**(3), 193-198.

Palav T., Seetharaman K., Impact of Microwave Heating on the Physico-Chemical Properties of a Starch–Water Model System, *Carbohydrate Polymers*, 2007, **67**(4), 596–604.

Paris M., Bizot H., Emery J., Buzark J. Y., Bulkon A., Crystallinity and Structuring Role of Water in Native and Recrystallized Starches by ^{13}C CP-MAS NMR spectroscopy, *Carbohydr. Poly.*, 1999, **39**, 327-339.

Pavlati A. E., Orts W., Embuscado M. E., Huber K. C. (Eds.), Edible Films and Coatings: Why, What and How?, Edible Films and Coatings for Food Applications, 2009, 1-24.

Peressini D., Bravin B., Lapasin R., Rizzotti C., Sensidoni A., Starch–methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions, *Journal of Food Engineering*, 2003, **59**, 25-32.

Pérez Gago M. B., Krochta J. M., Formation and Properties of Whey Protein Films and Coatings, In: Gennadios A. (Ed.), Protein-Based Films and Coatings, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002, 159-180.

Pérez S., Bertoft E., The Molecular Structures of Starch Components and Their Contribution to the Architecture of Starch Granules: A Comprehensive Review, *Starch/Stärke*, 2010, **62**, 389-420.

Peyron A., L'enrobage et les Produits Filmogènes: Un Nouveau Mode de'emballage, *Viandes Prod. Cares.*, 1991, **12**(2), 41-46.

Pu-kahuta C., Shobsngob S., Varavinit S., Effect of Osmotic Pressure on Starch: New Method of Physical Modification of Starch, *Starch/Stärke*, 2007, **58**, 78-90.

Rajan A., Prasad V. S., Abraham T. E., Enzymatic Esterification of Starch Using Recovered Coconut Oil, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2006, **39**, 265-272.

Rajan A., Sudha J. D., Abraham T. E., Enzymatic Modification of Cassava Starch by Fungal Lipase, *Industrial Corps and Products*, 2008, **27**(1), 50-59.

Rajk'o R., Szab'o G., Vidal-Valverde C., Kov'acs E., Designed Experiments for Reducing Antinutritive Agents in Soybean by Microwave Energy, *J Agric Food Chem*, 1997, **45**, 3565-3569.

Ranjan R., Irudayaraj J., Jun S., Simulation of Infrared Drying Process, *Drying Technology*, 2002, **20**, 363-379.

Rastogi N. K., Recent Trends and Developments in Infrared Heating in Food Processing, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2012, **52**(9), 737-760.

Ratnayake W. S., Jackson D. S., Gelatinisation and Solubility of Corn Starch During Heating in Excess Water: New Insights, *Journal Agriculture Food Chemistry*, 2006, **54**(10), 3712-3716.

Ratnayake W. S., Jackson, D. S., A New Insight Into the Gelatinization Process of Native Starches, *Carbohydrate Polymers*, 2007, **67**, 511-529.

Rauwendaal C., Polymer Extrusion, 4th ed., Hanser Gardner Publications, Munchen, 2011.

Reddy N., Yang Y., Citric Acid Cross-Linking of Starch Films, *Food Chemistry*, 2010, **118**(3), 702-711.

Reimer L., Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1998.

Ritte G., Lloyd J. R., Eckermann N., Rottmann A., Kossmann J., Steup M., The Starch Related R1 Protein is an Alpha-Glucan, Water Dikinase, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, **99**, 7166-7171.

Robertson G., Food Packaging Principles and Practices. 2nd ed. Boca Raton, Fla.: Taylor & Francis, 545, 2006.

Rodríguez M., Osés J., Ziani K., Maté J. I., Combined Effect of Plasticizers and Surfactants on the Physical Properties of Starch Based Edible Films, *Food Research International*, 2006, **39**(8), 840-846.

Román L., Martínez M. M., Rosel C. M., Gómez M., Effect of Microwave Treatment on Physicochemical Properties of Maize Flour, *Food Bioprocess Technol*, 2015, **8**, 1330-1335.

Romero-Bastida C. A., Bello-Pérez L. A., García M. A., Martino M. N., Solorza-Feria J., Zaritzky N. E., Physicochemical and Microstructural Characterization of Films Prepared by Thermal and Cold Gelatinization from Non-Conventional Sources of Starches, *Carbohydrate Polymers*, 2015, **60**, 235-244.

Ronda F., Roos Y. H., Gelatinization and Freeze Concentration Effects on Recrystallization in Corn and Potato Starch Gels, *Carbohydrate Research*, 2008, **343**(5), 903-911.

Rhim J. W., Ng P. K. W., Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2007, **47**(4), 411-433.

Sair L., Heat-Moisture Treatment of Starch, *Cereal Chemistry*, 1967, **44**, 8-26.

Sair L., Fetzner W. R., Water Sorption by Starches, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1944, **36**, 205-208.

Sakai N., Hanzawa T., Applications and Advances in Far-Infrared Heating in Japan, *Trends Food Sci. Technology*, 1994, **5**, 357-362.

Santacruz S., Rivadeneira C., Castro M., Edible Films Based on Starch and Chitosan, Effect of Starch Source and Concentration, Plasticizer, Surfactant's Hydrophobic Tail and Mechanical Treatment, *Food Hydrocolloids*, 2015, **49**, 89-94.

Sanyang M. L., Ilyas R. A., Sapuan S. M., Jumaidin R., Sugar Palm Starch-Based Composites for Packaging Applications, *Bionanocomposites for Packaging Applications*, 2017, 125-147.

Singh G. D., Bawa A. S., Riar C. S., Saxena D. C. Influence of Heat–Moisture Treatment and Acid Modifications on Physicochemical, Rheological, Thermal and Morphological Characteristics of Indian Water Chestnut (*Trapa Natans*) Starch and its Application in Biodegradable Films, *Starch/Stärke*, 2009, **61**(9), 503-513.

Singh J., Kaur L., McCarthy O. J., Factors Influencing the Physico-Chemical, Morphological, Thermal and Rheological Properties of Some Chemically Modified Starches for Food Applications-A Review, *Food Hydrocolloids*, 2007, **21**(1), 1-22.

Shah U., Gani A., Ashwar B. A., Shah A., Wani I. A., Masoodi F. A., Effect of Infrared and Microwave Radiations on Properties of Indian Horse Chestnut Starch, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, **84**, 166-173.

Shah U., Naqash F., Gani A., Masoodi F. A., Art and Science Behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2016, **15**(3), 568-580.

Shang M., Chen H., Wang Y., Li Q., Effect of Single and Dual Heat–Moisture Treatments on the Gelatinization Properties and Crystalline Structure of Normal Corn Starch, *Starch/Stärke*, 2016, **68**, 1-7.

Shi M., Gao Q., Liu Y., Corn, Potato and Wrinkled Pea Starches with Heat-Moisture Treatment: Structure and Digestibility, *Cereal Chemistry*, 2018, **95**, 603-614.

Shi R., Zhang Z., Liu Q., Han Y., Zhang L., Chen D., Tian W., Characterization of Citric acid/Glycerol Co-Plasticized Thermoplastic Starch Prepared by Melt Blending, *Carbohydrate Polymers*, 2007, **69**, 748-755.

Shit S. C., Shah P. M., Edible Polymers: Challenges and Opportunities, *Journal of Polymers*, 2014, 1-13.

Srichuwong S., Sunarti T. C., Mishima T., Isono N., Hisamatsu M., Starches from Different Botanical Sources 1: Contribution of Amylopectin Fine Structure to Thermal Properties and Enzyme Digestibility, *Carbohydrate Polymers*, 2005, **60**(4), 529-538.

Steeneken P. A. M., Woortman A. J. J., Superheated Starch: a Novel Approach Towards Spreadable Particle Gels, *Food Hydrocolloids*, 2009, **23**, 394-405.

Stevenson D. G., Biswas A., Inglett G. E., Thermal and Pasting Properties of Microwaved Corn Starch, *Starch-Stärke*, 2005, **57**(8), 347-353.

Solomons G., Fryhle C., *Organik Kimya*, 7. Baskı, Literatür Yayınları, Türkiye, 2002.

Sumnu G., Turabi E., Oztop M., Drying of Carrots in Microwave and Halogen Lamp–Microwave Combination Oven, *LWT, Food Sci Technol*, 2005, **38**, 549-553.

Taylor M., Atri B.S., Minhas S., Bisht P., *Developments in Microwave Chemistry*, Evalueserve, United Kingdom, 2005.

Takaya T., Sano C., Nishinari K., Thermal Studies on Gelatinization and Retrogradation of Heat-Moisture Treated Starch, *Carbohydrate Polymers*, 2000, **41**, 97-100.

Tang X., Alavi S., Recent Advances in Starch, Polyvinyl Alcohol-Based Polymer Blends, Nanocomposites and Their Biodegradability, *Carbohydrate Polymer*, 2011, **85**, 7-16.

Thakur R., Pristijono P., Scarlett C. J., Bowyer M., Singh S. P., Vuong Q. V., Starch-Based Films: Major Factors Affecting Their Properties, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, **132**, 1079-1089.

Tharanathan R. N., Biodegradable Films and Composite Coatings: Past, Present and Future, *Trends in Food Science & Technology*, 2003, **14**, 71-78

Tharanathan R. N., Starch-Value Addition by Modification, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2005, **45**, 371-384.

Thumrongchote D., Effect of Microwave on Pasting Properties of Heat-Moisture Treated Tapioca Flour And Corn Flour, *Journal of Applied Sciences Research; Special Issue*, 2013, **9**(12), 6015-6020.

Tuncel Yılmaz N., Tuncel, N. B., Kızılötesi Teknolojisi ve Gıda İşlemede Kullanımı, *Akademik Gıda*, 2016, **14**(2), 196-203.

URL-1: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tributyl_citrate#section=Top, (Ziyaret tarihi: 19 Aralık 2018).

URL-2: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/glycerol#section=2D-Structure>, (Ziyaret tarihi: 19 Aralık 2018).

URL-3: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/glycerol#section=3D-Conformer>, (Ziyaret tarihi: 19 Aralık 2018).

URL-4: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/s4126?lang=en®ion=TR> (Ziyaret tarihi: 19 Aralık 2018).

URL-5: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24836924#section=Top>, (Ziyaret tarihi: 19 Aralık 2018).

URL-6: https://www.nikoninstruments.com/en_EU/Products/Upright-Microscopes/Research/Eclipse-LV100-POL/Brochure, (Ziyaret tarihi: 23 Aralık 2018).

Van Soest J. J. G. V., Tournois H., Wit D. D., Vliegenthart J. F. G., Short-Range Structure in (partially) Crystalline Potato Starch Determined with Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform IR Spectroscopy, *Carbohydrate Research*, 1995, **279**, 201-214.

Varatharajan V., Hoover R., Liu Q., Seetharaman K., The Impact of Heat-Moisture Treatment on the Molecular Structure and Physicochemical Properties of Normal and Waxy Potato Starches, *Carbohydrate Polymers*, 2010, **81**, 466-475.

Watcharatewinkul Y., Puttanlek C., Rungsardthong V., Uttapap D., Pasting Properties of a Heat-Moisture Treated Canna Starch in Relation to its Structural Characteristics, *Carbohydrate Polymers*, 2009, **75**, 505-511.

Waterschoot J., Gomand S. V., Fierens E., Delcour, J. A. Production, Structure, Physicochemical and Functional Properties of Maize, Cassava, Wheat, Potato and Rice Starches, *Starch/Stärke*, 2015a, **67**(1-2), 14-29.

Wu H., Lei Y., Lu J., Zhu R., Xiao D., Jiao C., Xia R., Zhang Z., Shen G., Liu Y., Li S., Li M., Effect of Citric Acid Induced Crosslinking on the Structure and Properties of Potato Starch/Chitosan Composite Films, *Food Hydrocolloids*, 2019, **97**, 105208.

Wurzburg O. B., Forty Years of Industrial Starch Research, *Cereal Foods World*, 1986, **31**(12) 897-903.

Wu D., Shu Q., Wang Z., Xia Y., Effect of Gamma Irradiation on Starch Viscosity and Physicochemical Properties of Different Rice, *Radiat Phys Chem*, 2002, **65**, 79-86.

Xing G.-X., Zhang S.-F., Ju B.-Z., Yang J.-Z., Microwave-Assisted Synthesis of Starch Maleate by Dry Method, *Starch/Stärke*, 2006, **58**, 464-467.

Yuan Y., Lee T. R., Contact Angle and Wetting Properties, Editors: Bracco G., Holts B., *Surface Science Techniques*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2013, 1-34.

Zarguili I., Maache-Rezzoug Z., Loisel C., Doublier J.-L., Influence of DIL Hydrothermal Process Conditions on the Gelatinization Properties of Standard Maize Starch, *Journal of Food Engineering*, 2006, **77**, 454-461.

Zavareze E. R., Dias A. R. G., Impact of Heat-Moisture Treatment and Annealing in Starches: A review, *Carbohydrate Polymers*, 2011, **83**, 317-328.

Zavareze E. R., Pinto V. Z., Klein B., El Halal S. L. M., Elias M. C., Prentice-Hernandez C., Dias A. R. G., Development of Oxidized and Heat-Moisture Treated Potato Starch Film, *Food Chemistry*, 2012, **132**(1), 344-350.

Zavareze E. R., Storck C. R., Castro L. A. S., Schirmer M. A., Dias A.R. G., Effect of Heat-Moisture Treatment on Rice Starch of Varying Amylose Content, *Food Chemistry*, 2010, **121**, 358-365.

Zhai M., Zhao L., Yoshii F., Kume T., Study on Antibacterial Starch/Chitosan Blend Film Formed Under the Action of Irradiation, *Carbohydrate Polymers*, 2004, **57**, 83-88.

Zhang J., Wang Z. W., Shi X. M., Effect of Microwave Heat/Moisture Treatment on Physicochemical Properties of Canna Edulis Ker Starch, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2009, **89**(4), 653-664.

Zhang K., Cheng X. P., Cheng F., Lin Y., Zhou M., Zhu P. X., Poly(Citrate Glyceride): a Hyperbranched Polyether for Starch Plasticization, *Polymer International*, 2017, **67**, 399-404.

Zhong F., Li Y., Ibanz A. M., Oh M. H., McKenzie K. S., Shoemaker C., The Effect of Rice Variety and Starch Isolation Method on the Pasting and Rheological Properties of Rice Starch Pastes, *Food Hydrocolloids*, 2019, **23**, 406-414.

Zhou M., Robards K., Glennie-Holmes M., Helliwell S., Structure and Pasting Properties of Oat Starch, *Cereal Chemistry Journal*, 1998, **75**(3), 273-281.

Zhou Z., Robards K., Helliwell S., Blanchard C., Effect of the Addition of Fatty Acids on Rice Starch Properties, *Food Research International*, 2007, **40**, 209-214.

Z. M. Ali, Lazan H., Guava I., *Postharvest Physiology and Storage of Tropical and Subtropical Fruits*, Editor: S. K. Mitra, CAB International, London; UK, 145-166, 1997.

Zuckerman H., Miltz J., Prediction of Dough Browning in the Microwave Oven from Temperatures at Susceptor/Product Interface, *Food Science and Technology*, 1997, **30**, 519-524.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Çengelköy E., Özkoç S.Ö., Kızılötesi-Mikrodalga Kombinasyon Isıtma Kullanılarak Modifiye Edilmiş Nişastalardan Elde Edilen Yenilebilir Filmlerin Karakterizasyonu, Kocaeli Bilimsel Araştırma Proje Birimi, Tez Projesi, 2017/098, Araştırmacı, 2017-2018.

Çengelköy E., Özkoç, S.Ö., Fiziksel Yöntemlerle Modifiye Edilmiş Nişastalardan Elde Edilen Yenilebilir Filmlerin Özellikleri, *10. Gıda Mühendisliği Kongresi*, Antalya, Türkiye, 09-11 Kasım 2017.



ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul-Üsküdar ilçesinde doğdu. Orta öğretimini Zeynep Kamil İ.Ö.O'nda, lise öğretimini Kazım İşmen Lisesi'nde tamamladı. 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde üniversite eğitime başladı. Lisans eğitimini 2015 yılında tamamladı. Mezun olduktan sonra 2015 yılında PROTON KİMYA AR-GE A.Ş.'de kimyager olarak ilk işine başladı. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitime başladı. 2016-2017 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde, TÜBİTAK proje asistanı olarak görev aldı. Haziran 2018 yılından bu yana SKC KARBON SANAYİ TİC. A.Ş.'de AR-GE uzmanı olarak çalışmaktadır.