T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI YÖNTEMLERLE DOĞAL NİŞASTANIN MODİFİKASYON YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ

Aslıhan YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Şubat, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI YÖNTEMLERLE DOĞAL NİŞASTANIN MODİFİKASYON YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ

Aslıhan YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 08.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI, Üye
Nişantaşı Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Farklı Yöntemlerle Doğal Nişastanın Modifikasyon Yöntemlerinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Aslıhan YILMAZ

İmza

Aileme

ve

biricik nişanlıma,

TEŞEKKÜR

“Doğal Nişastanın Farklı Yöntemlerle Modifikasyonu” isimli yüksek lisans tez çalışma konumun belirlenmesi, planlanması ve yürütülmesinde her an ilgi ve desteğini esirgemeyen, değerli görüş, tecrübe, bilgisi ve katkılarıyla beni yönlendiren, yolumu aydınlatan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Nurcan TUGRUL’ a,

Hayatımın her anında yanımda olan, her zaman bana güvenlerini hissettiren canım aileme,

Hayatımın en anlamlı varlığı nişanlım Yunus Akpınar’a,

Yüksek lisans sürecinde beni destekleyen tüm arkadaşlarıma,

Nişasta numune tedarikinde ve fabrika müdürü olduğu nişasta tesislerindeki tecrübelerini paylaşarak yardımcı olan Kimya Mühendisi Ömer Faruk Balcı’ya,

Desteğini ve yardımını esirgemeyen arkadaşım Arife Kazanç’a ve Setenay Sevimli’ ye

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aslıhan YILMAZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMALİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xiii

ÖZET xiv

ABSTRACT xviii

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti ... 1
1.1.1 Nişasta ... 1
1.1.2 Nişastanın Sulu Ortamdaki Özellikleri ... 4
1.1.3 Nişasta Üretimi ... 7
1.1.4 Nişasta Modifikasyonu ... 7
1.2 Tezin Amacı ... 22
1.3 Hipotez ... 23

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 25

2.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması ... 25
2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar ... 25
2.2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ... 25
2.2.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar ... 25
2.3 Nem Analizi Tayini ... 30
2.4 Doğal Mısır Nişastası Modifikasyonu ... 31
2.4.1 Ultrasonik- Mikrodalga İşlemleri İle Modifiye Nişasta Üretimi ... 31
2.4.2 Mikrodalga- Ultrasonik İşlemler İle Modifiye Nişasta Üretimi ... 34
2.5 Şişme Analizi ... 36
2.6 Örneklerin Karakterizasyonu ... 36
2.6.1 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) Spektrometresi ... 36
2.6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ... 37

3 DENEYSEL SONUÇLAR 38

3.1 Modifikasyon İşlemi Uygulanan Nişasta Örneklerinin SEM Analiz Sonuçları ... 38
3.2 Nişasta Numunelerinin FT-IR Spektrumu ve Sonuçları ... 47
3.2.1 Ultrason- Mikrodalga Modifikasyonu ile Elde Edilen Nişasta Numunelerinin FT-IR Sonuçları ... 47

3.2.2 Mikrodalga- Ultrason Modifikasyonu ile Elde Edilen Nişasta Numunelerinin FTIR Sonuçları..... 52

4 SONUÇ VE ÖNERİLER 56

KAYNAKÇA 58

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 67

SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
N	Normalite

KISALTMA LİSTESİ

ANN	Tavlama İşlemi
DE	Esterleşme Derecesi (Degree of Esterification)
dk	Dakika
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
g	Gram
HMT	Isı Nem İşlemi
HPP	Yüksek Basınçlı işlem
Kg	Kilogram
m/m	Kütle/ Kütle
kHz	Kilohertz
MHz	Megahertz
ml	Mililitre
mm	Milimetre
min	Minimum

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1 Doğal mısır nişastası 1
Şekil 1. 2 a) Nişasta granüllerinin SEM cihazı b) ışık mikroskopu ile görüntüsü 2
Şekil 1. 3 Amiloz Yapısı 3
Şekil 1. 4 Amilopektin Yapısı 3
Şekil 1. 5 Polarize ışık altında gözlenen nişasta granüllerinde Malta haçı görünümü 5
Şekil 1. 6 Tipik bir RVA grafiği 6
Şekil 1. 7 Nişasta Modifikasyon Türleri 8
Şekil 1. 8 Elektromanyetik Spektrum 13
Şekil 2. 1 Nişasta modifikasyonunda kullanılan doğal mısır nişastasının işlem öncesi ve nem analizi tayini sonrası görünümü…….....25
Şekil 2. 2 Etüv 26
Şekil 2. 3 Terazi..... 26
Şekil 2. 4 Manyetik karıştırıcı 27
Şekil 2. 5 Ultrasonik cihaz 27
Şekil 2. 6 Mikrodalga fırın 28
Şekil 2. 7 Santrifüj cihazı..... 28
Şekil 2. 8 Vakum pompası 29
Şekil 2. 9 pH metre cihazı..... 29
Şekil 2. 10 FT-IR cihazı..... 30
Şekil 2. 11 SEM cihazı 30
Şekil 2. 12 Ultrason işlemi öncesinde pH'ı ayarlanıp karıştırılan nişasta çözeltileri 31
Şekil 2. 13 Ultrason işlemi sonrasında elde edilen nişasta çözeltisi..... 31
Şekil 2. 14 Mikrodalga işlemi (600W t=3 dk) sonrası elde edilen nişasta numunesi.....32
Şekil 2. 15 Ultrason işlemi sonrası 600 W t=1 dk mikrodalga modifikasyonu sonrası jelleşme görünümü 32
Şekil 2. 16 Soğuk su banyosunda ultrasonik modifikasyon uygulaması 33
Şekil 2. 17 Ultrasonik modifikasyon sonrası nişasta çökeltisinin vakumlu filtre ile çözücüden ayrılması (UAM) 33
Şekil 2. 18 UAM ile modifiye edilen nişastanın a) yaş hali b) kuru hali 34

Şekil 2. 19 Karıştırma işleminden sonra nişasta çözeltisi görünümü 34

Şekil 2. 20 Mikrodalga modifikasyonu öncesi numuneleri kurutma işlemi..... 35

Şekil 3. 1 Doğal nişastanın SEM görüntüleri.....38

Şekil 3. 2 30 dk US ve 90W mikrodalga gücünde t=3 dk ile modifiye edilmiş nişastanın SEM görüntüleri..... 39

Şekil 3. 3 40 dk US ve 600W mikrodalga gücünde t=1 dk ile modifiye edilmiş nişastanın SEM görüntüleri..... 39

Şekil 3. 4 360W mikrodalga gücünde t=3 dk ve 20 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri.. 40

Şekil 3. 5 360W mikrodalga gücünde t=2 dk ve 20 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri 40

Şekil 3. 6 600W mikrodalga gücünde t=1 dk ve 30 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri .....…41

Şekil 3. 7 40 dk US ve 90W mikrodalga gücünde t=3 dk modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri 41

Şekil 3. 8 180W mikrodalga gücünde t=3 dk ve40 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri 42

Şekil 3. 9 40 dk US ve 180W mikrodalga gücünde t=3 dk modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri 43

Şekil 3. 10 30 dk US ve 360W mikrodalga gücünde t=3 dk modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri 43

Şekil 3. 11 30 dk US ve 360W mikrodalga gücünde t=1 dk modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri 44

Şekil 3. 12 30 dk US ve 360W mikrodalga gücünde t=2 dk modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri 44

Şekil 3. 13 180W mikrodalga gücünde t=1 dk ve 20 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri 45

Şekil 3. 14 90 W mikrodalga gücünde t=3 dk ve 20 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri 45

Şekil 3. 15 600W mikrodalga gücünde t=1 dk ve 20 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri 46

Şekil 3.16 Doğal Nişastanın FT-IRSpektrumu……..……47

Şekil 3. 17 40 dk US- 180W t=3 dk FT-IR Spektrumu 48

Şekil 3. 18 40 dk US- 90 W t=2 dk FT-IR Spektrumu 49

Şekil 3. 19 30 dk US- 90W t=3 dk FT-IR Spektrumu 49

Şekil 3. 20 30 dk US- 360W t=1 dk FT-IR Spektrumu 50

Şekil 3. 21 30 dk US- 360W t=1 dk FT-IR Spektrumu 50

Şekil 3. 22 30 dk US- 360W t=2 dk FT-IR Spektrumu 51

Şekil 3. 23 40 dk US- 600W t=1 dk FT-IR Spektrumu 51
Şekil 3. 24 600W t=1 dk- 30 dk US FT-IR Spektrumu 52
Şekil 3. 25 600W t=1 dk- 20 dk US FT-IR Spektrumu 52
Şekil 3. 26 360W t=3 dk- 20 dk US FT-IR Spektrumu 53
Şekil 3. 27 360W t=2 dk- 20 dk US FT-IR Spektrumu 53
Şekil 3. 28 90 W t=3 dk- 20 dk US FT-IR Spektrumu 54
Şekil 3. 29 180W t=1 dk- 20 dk US FT-IR Spektrumu 54
Şekil 3. 30 180W t=3 dk- 40 dk US FT-IR pektrumu 55

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1 Ultrason- Mikrodalga Modifikasyon Uygulanan Numuneler..... 35
Tablo 2. 2 Mikrodalga- Ultrason Modifikasyon Uygulanan Numuneler..... 36

ÖZET

Farklı Yöntemlerle Doğal Nişastanın Modifikasyon Yöntemlerinin İncelenmesi

Aslıhan YILMAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Günümüzde artan nüfus ile birlikte her geçen gün tüketim şekli ve tüketici talepleri değişmektedir. Tüketicilerin internet üzerinden yaptıkları alışverişin artması, paketlemelerde kullanılan kağıt üretim miktarını önemli ölçüde etkilerken, kağıt ve gıda prosesinde kullanılan ham maddelerden nişasta tüketimini de arttırmıştır.

Doğal nişasta mısır, patates ve pirinç gibi birçok tarımsal kaynaktan elde edilebilen ve kolay bulunabilen bir biyopolimerdir. Düşük maliyetli, biyolojik olarak parçalanabilir, yeşil kimyasal olması (kirlilik içermeyen), proseslerde yüksek verimlilik ve yenilenebilirlik özelliklerine sahip olması nişastanın pek çok endüstri dalında kullanılmasını sağlamaktadır. Tekstil, gıda, kozmetik, ilaç ve kağıt endüstrileri nişastanın kullanıldığı sektörlerden bazılarıdır. Bu olumlu özelliklerin yanında, nişastanın proses sırasında soğuk suda düşük çözünürlük, yüksek viskozite ve retrogradasyon eğilimi gibi bazı kullanımını sınırlayan özellikleri vardır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için modifikasyon en iyi çözümdür. Nişasta fiziksel, kimyasal ve enzimatik yöntemlerle modifiye edilebilmektedir. Nişasta fabrikalarında, katyonik modifiye nişastalar üretilirken

birçok kimyasal reaktif kullanılmakta ve bu proses sırasında yüksek miktarda enerji tüketilmektedir. Geleneksel modifikasyon yöntemleri sıkça kullanılmakla birlikte, dezavantajları nedeniyle yenilikçi yöntemlerin araştırılması ihtiyacı doğmuştur. Ultrason ve mikrodalga destekli modifikasyon yöntemleri bu yöntemlerden bazılarıdır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde nişastanın fizikokimyasal özelliklerini geliştirmesi, verimli ve çevre dostu yöntemler olmaları sebebiyle ultrason ve mikrodalga destekli modifikasyon yöntemlerinin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir.

Bu çalışmada; endüstride uygulanan asıl modifikasyon işlemi öncesi ön modifikasyon olarak adlandırılabilen ultrason ve mikrodalga yöntemleri kullanılarak doğal mısır nişastası modifiye edilmiştir. Ultrason destekli modifikasyon sabit sıcaklık ve farklı modifikasyon sürelerinde, mikrodalga destekli modifikasyon ise farklı güç ve modifikasyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Belirlenen parametrelerde modifiye nişasta üretimi yapıldıktan sonra kullanılacak hammaddeler ve iki modifikasyon yöntemi için optimum koşullar belirlenmiştir. Doğal nişastanın yapısında modifikasyon sonucunda değişim oluşturarak işlem süresini kısaltmak, enerji ve kimyasal ajan kullanımını azaltmak amaçlanmıştır. Nişastaya ultrason ve mikrodalga işlemi farklı sıralarda (US-MW, MW-US), farklı güç (90, 180, 360) ve sürelerde (US 20, 30, 40 dk- MW 1,2,3 dk) sabit sıcaklık, pH ve konsantrasyonda uygulanmıştır. Elde edilen numunelerin SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak ultrason ve mikrodalga destekli modifikasyon yöntemlerinin doğal mısır nişastası modifikasyonu için ideal yöntemler olduğu görülmüş, ultrasonik modifikasyonda süre artışının modifikasyon verimliliğini arttırdığı belirlenmiştir. Nişasta granüllerinde en fazla değişim 360W mikrodalga gücü ve 30-40dk ultrasonik modifikasyon koşullarında gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nişasta, modifikasyon, fiziksel, ultrasonik, mikrodalga.

ABSTRACT

Examining The Modification Methods Of Natural Starch With Different Methods

Aslıhan YILMAZ

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nurcan TUGRUL

Today, with the increase in population, consumption type and consumer demands are changing day by day. The increase in online shopping by consumers significantly affects the amount of paper used in packaging, and the consumption of starch as raw materials used in paper and food processing has also increased.

Natural starch is abundant biopolymer can be found easily and extracted from many agricultural sources like corn, potato and rice. Starch can be used in many industries due to the, low cost, biodegradability, to be green chemical (polution free), high efficiency in processes and renewability attributes. Textile, food, cosmetics, pharmaceutical and paper industries are some of the sectors which starch is being used. Besides these positive features, starch has some features that limit its use during process like low solubility in cold water, high viscosity and high retrogradation tendency. To eliminate these disadvantages, modification is the best solution. Starch is being modified with physical, chemical, enzymatic methods.

In starch mills, in order to produce cationic modified starches many chemical reagents are being used and energy consumed. Although traditional modification methods are frequently used, due to their disadvantages, it has led to the need to research innovative methods. Ultrasound and microwave-assisted modification methods are some of these methods. According to the studies in the literature, ultrasound and microwave-assisted modification are widely used because starch improves its physicochemical properties and is efficient and environmentally friendly. The aim of this study is, applying to corn starch environmental friendly pre-modification methods like ultrasonic (US) and microwave (MW) modification. The ultrasound-assisted modification was carried out at constant temperature and different durations, while the microwave-assisted modification was performed at different powers and modification times. The optimum conditions for the raw materials using and the two modification methods were determined after the modified starch was produced in the specified parameters. It was aimed to shorten the modification process time by creating a change as a result of modification in the structure of natural starch and to reduce the use of energy and chemical agents.Various conditions (different sequence of methods (US-MW, MW-US), different treatment power (90, 180, 360) and time (US 20, 30, 40 min- MW 1,2,3 min), constant temperature, pH and concentartion were applied. SEM and FTIR analyzes of the obtained modified starches were carried out.

As a result, it has been seen that ultrasound and microwave assisted modification are ideal methods for natural corn starch modification. It has been determined that increasing the time for ultrasonic modification increases the modification efficiency. The greatest change in starch granules was observed under 360W microwave power and 30-40 min ultrasonic conditions.

Keywords: Starch, modification, physical, ultrasonic, microwave.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Nişasta

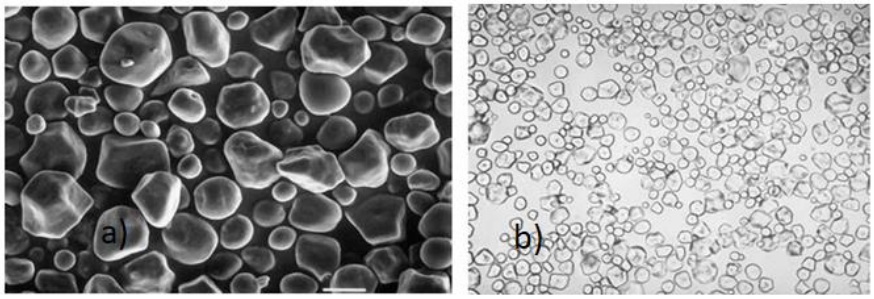
Doğada bol miktarda bulunan bitki kökenli bir polimer olan nişasta, çok yönlü endüstriyel uygulamalarda kullanılan önemli bir hammaddedir. Çok sayıda glikoz birimlerinden oluşan, gıda ve gıda dışı kullanımda önemli yere sahip olan ayrıca ana depolama malzemesi olarak işlev gören doğal polimerik bir karbonhidrat molekülüdür. Nişasta, aynı zamanda fizikokimyasal özellikleri nedeniyle endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılan ve biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir [1, 2].



Şekil 1. 1 Doğal mısır nişastası [3]

Yarı kristal granüller halinde tohumlar, meyveler, yumru kökler ve kökler gibi birçok farklı bitki organında bulunmakta ayrıca bir enerji rezervi olarak da işlev görmektedir [4,5]. Pek çok bitki tarafından biyosentezlenen nişasta, insanoğlunun bildiği en bol yenilenebilir kaynaklardan biridir [6]. Bitkilerde glikoz, nişasta şeklinde depolanmaktadır. Nişasta birçok alanda yaygın kullanılır; doğada bol miktarda bulunur, ucuz, biyolojik olarak parçalanabilir, kirlilik içermez ve yenilenebilirdir [7]. Nişasta granülleri bir bitkinin yumrularında, tahıllarında, köklerinde ve saplarında, özellikle arpa, buğday, yulaf, mısır, sago, yeşil bezelye, manyok, şeker hurması ve patateste bulunur [8,9]. Nişasta; pirinç, ekmek, diğer unlu mamuller, makarna ve patates gibi yiyeceklerin bir

bileşenidir. İnsan beslenmesinde temel bir enerji kaynağı olmasının yanı sıra, birçok işlenmiş gıdanın dokusunu değiştirmek için kullanılan bir hammaddedir [10].

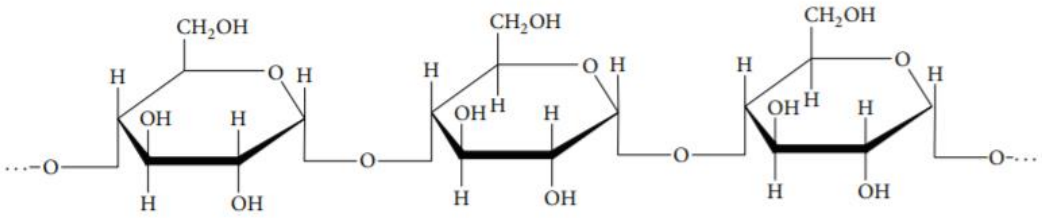


Şekil 1. 2 a) Nişasta granüllerinin SEM cihazı b) ışık mikroskopu görüntüsü [11]

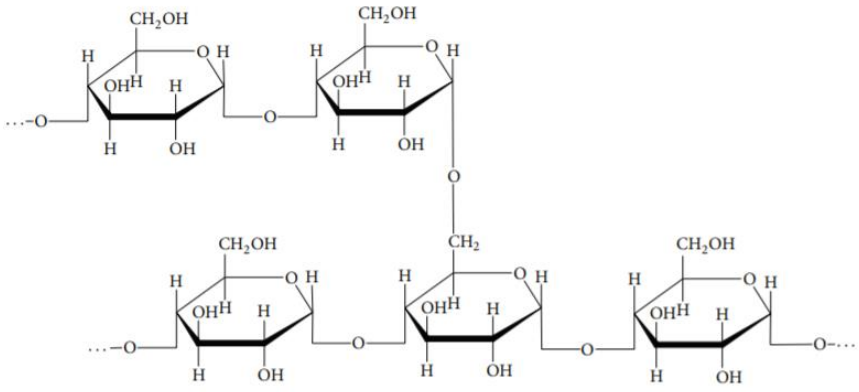
Nişasta, insanlar tarafından tüketilen karbonhidratların başlıca kaynağıdır ve günlük gerekli kalorinin yaklaşık %66'sını sağlar. Sadece gıdasal bir karbonhidrat olmayıp, aynı zamanda farmasötikler, yapıştırıcı ve tekstil ürünleri gibi ev ürünlerinin üretiminde de kullanılır [10]. Ayrıca yapı malzemelerinde ve temizlik kağıdı, karton, kraft kağıdı üretiminde kullanılmaktadır [12,13]. Nişasta, dünyanın en büyük ikinci biyokütle kaynağıdır ve biyolojik olarak parçalanabilen diğer polimerlerle karıştırıldığında çok çeşitli malzemeler üretmek için çevre dostu bir yaklaşım sağlar. Nişasta elde edildiği kaynağa bağlı olarak şekil, boyut, yapı ve kimyasal bileşim bakımından farklılık göstermektedir [14]. Nişasta granülleri küre, poligon, elipsoit, trombosit ve düzensiz tubuler gibi tüm şekil ve boyutlarda oluşurlar. Granüller, botanik kökenlerine bağlı olarak, 0.1 ila 200 mm çapları arasındadır. Patates nişastası granüllerinin genişliği azaldıkça şekilleri ovalden daireye değişmektedir. Patates, yüksek oranda nişasta içeren ve genellikle gıda endüstrisi, malzeme endüstrisi, yapıştırıcı ve kağıt endüstrisinde kullanılan yumrulu bir bitkidir. Patates nişastası granülleri tipik olarak merceksi olarak temsil edilir ve boyutları 5 ile 100 mm arasında değişebilmektedir [15]. Koyulaştırıcı, kaplama, jelleştirici, yapıştırıcı ajan olarak ve ilaç salınımı için kullanılabilirler.

Amiloz ve amilopektin, nişasta granülünü oluşturan iki ana polisakkarittir. Amiloz, α -1,4 bağları ile bağlanmış D-glikoz birimlerinden oluşan lineer bir polimerdir [16]. Dallanmış yapıda olan amilopektin ise amiloza ek olarak α-(1…6)- glikosidik bağlarla bağlandığı nişastayı oluşturan polisakkarittir [17,18].

Amiloz retrogradasyon, güçlü film ve sert jeller oluşturma eğilimindedir. Amilopektin ise daha stabildir ve suda dağıldığında zayıf filmler ve yumuşak jeller üretir. Doğal nişastaların kristallinitesi granül içindeki kısa amilopektin zincirleri tarafından belirlenir. Nişasta polisakkaritleri, merkezi hilumdan granül yüzeyine yayılan granülün içindeki eş merkezli halkalar halinde düzenlenmiştir. Gıda endüstrisinde nişasta, sentetik polimerik plastiklerin çevreye verdikleri zararlar nedeniyle, çeşitli işlem ve modifikasyonlar uygulanarak kullanılmaya başlanmıştır [19].



Şekil 1. 3 Amiloz yapısı [8]



Şekil 1. 4 Amilopektin yapısı [8]

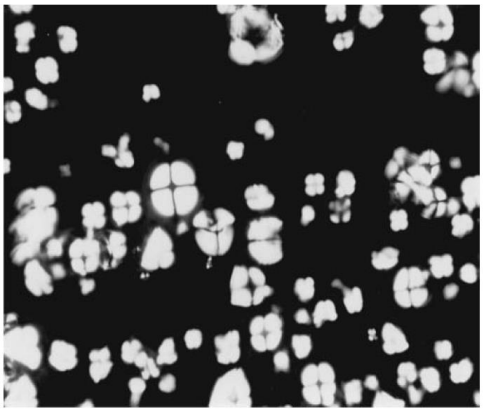
Nişasta, boyutu, şekli, morfolojisi, bileşimi ve moleküler yapısı bitkisel kaynaklı olan, doğal olarak granüller halinde bir yapıya sahiptir. Granül şekilleri küresel, oval, köşeli düzenli veya oldukça düzensiz olabilir. Nişasta granüllerini oluşturan

iki ana tip amiloz ve amilopektin polisakkaritler atomik kütle, genişleme seviyesi ve kimyasal özellikler bakımından farklılık gösterir. Amiloz ve amilopektin dışında nişasta protein, lipit, su ve çok az miktarda fosfor, magnezyum ve kalsiyum bileşikleri içerebilmektedir. Lipit, protein ve fosfolipitler gibi küçük bileşenler nişastanın yüzeyinde bulunur veya polisakkarit zincirleriyle bağlanır. Amilopektin, suda çözünmeyen yarı kristal granüllerden oluşur [19]. Amiloz hidrofobik bir sarmal olarak mevcut olup serbest yağ asitleri, gliseritlerin yağ asidi bileşenleri, bazı alkoller ve iyot ile bir kompleks oluşturur. Amilopektin, nişastaların çoğunda amilozdan daha fazladır ve zincirleri, ortalama polimerizasyon derecesi (DP) yaklaşık 15 olan küçük zincirler ve DP'nin 45'ten büyük olduğu büyük zincirler olarak sınıflandırılır. Nişasta, doğası gereği hidrofiliktir [20]. Doğal haliyle nişasta, çeşitli uygulamalarda kullanımlarını sınırlayan dezavantajlara sahiptir. Doğal nişastanın düşük çözünürlük ve yüksek hidrofiliklik, dehidrasyon kolaylığı, asitte kararsız olması gibi olumsuz özelliklerinin bertaraf edilmesi için çeşitli modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bu dezavantajlar çoğunlukla reaksiyona girmeyen yapıları, düşük çözünürlükleri, retrogradasyon eğilimleri ve işlem sırasında yüksek sıcaklıklara dayanamamalarından kaynaklanmaktadır [21]. Bu olumsuzlukları minimize edip büyük pazar taleplerini karşılamak için kimyasalların ve enzimlerin yanı sıra fiziksel süreçler de dahil olmak üzere çeşitli yollarla nişasta modifiye edilir [2].

1.1.2 Nişastanın Sulu Ortamdaki Özellikleri

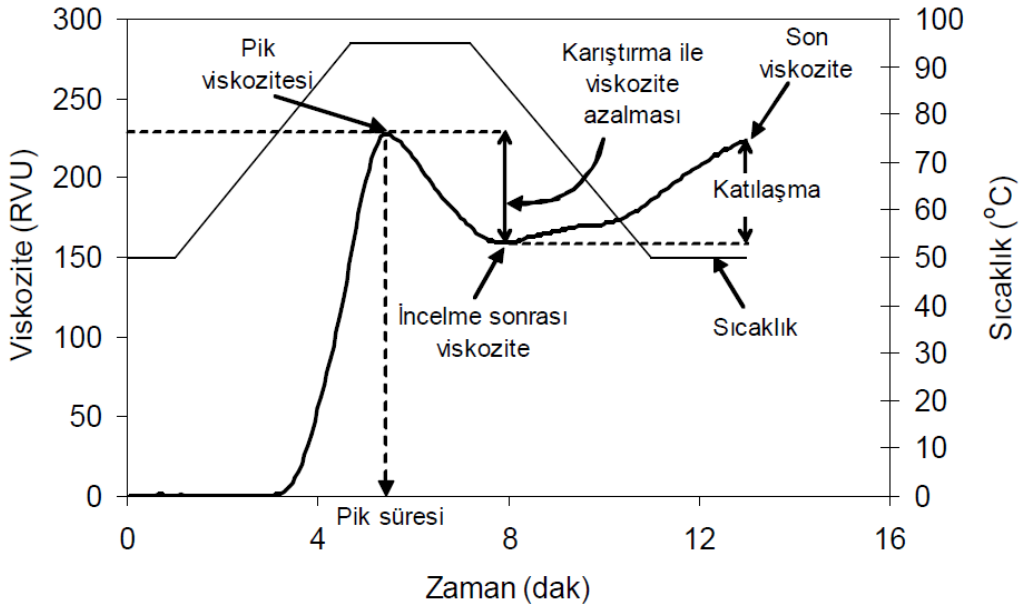
Nişasta çok düzenli bir yapıya sahiptir. Mikroskopla incelendiğinde malta haçı yapısını göstermektedir [22]. Nişasta granülleri suda çözünmezken, sulu karışımlarında su, granülün yapısına girer ve granüller şişer. Suyun yapıya girip çıkması düşük sıcaklıklarda geri dönüşümlüdür. Ancak belli bir sıcaklık değerinden sonra yapıda geri dönüşümlü olmayan değişiklikler gerçekleşmeye başlamaktadır. Bu değişiklikler sonucunda nişasta granülünün düzenli yapısı bozulur ve granül çift kırınım özelliğini kaybeder. Bu işlem jelatinizasyon, bu işlemin gerçekleştiği sıcaklık ise jelatinizasyon sıcaklığı olarak

adlandırılmaktadır. Jelatinleşme, nişastanın en önemli fonksiyonel özelliklerinden biridir.



Şekil 1. 5 Polarize ışık altında gözlenen nişasta granüllerinde Malta haçı görünümü [23]

Isıtmanın sürdürülmesiyle nişasta granülleri kısmen çözünür ve çözünen nişasta çözeltiye geçer. Çözünür nişastanın ve nişasta granülünün kalan parçalarının suyu bağlamaları viskozitenin artmasına neden olmaktadır. Nişastanın çözünmesi ile oluşan yüksek viskoziteli sıvı soğutulduğunda bir jel oluşur. Bu jel bekletildiğinde nişasta zincirleri arasında yeni hidrojen bağları oluşmaktadır. Puding gibi fazla su içeren sistemlerde nişasta zincirlerinin etkileşimi sonucunda yapıdan su sızmaya başlar. Bu olaya sineresis denir. Bekletme periyodunun arttırılmasıyla nişasta zincirleri arasındaki etkileşim daha da artar ve nişasta zincirleri hidrojen bağları ile kuvvetlenerek ikili sarmal yapı şeklinde yeniden dizilmeye başlar. Bu olaya retrogradasyon denir [24]. Nişastanın sulu bir sistemde sıcaklık değişimiyle viskozitesinde meydana gelen değişimler amilograf ve mikro-visko analizör (RVA) gibi cihazlarla incelenmektedir. Bu visko analizörlerde nişasta-su sistemi incelenirken sıcaklık artışıyla nişasta granülleri su alarak şişer, sistemin viskozitesi artar ve maksimum viskozite değerine ulaşılır. Bu değere "Pik Viskozitesi" denir. Zamanla aynı yönde karıştırmanın etkisi ile viskozite değeri düşmeye başlar ve giderek minimum değere ulaşır. Soğutma ile nişasta molekülleri arasında yeni hidrojen bağları meydana gelir. Sistemin viskozitesi yükselir ve giderek jel oluşur. Soğutma süresi sonunda ulaşılan viskozite değerine "Son Viskozite" denilmektedir [22]. Tipik bir RVA grafiği ve değerlendirmede kullanılan kriterler Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1. 6 Tipik bir RVA grafiği [25]

Nişasta granüllerinin sulu bir bulamacı, ilk jelatinleşme sıcaklığı olarak bilinen sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığında, ani değişiklikler meydana gelir. Nişasta granülleri fazla suda ısıtıldıkça, amorf bölgelerdeki hidrojen bağları bozulduğu ve su (nişasta granülleri için bir plastikleştirici olan) emildiği için tersinir şişmenin neden olduğu miktardan fazla şişerler. Sıcaklık artmaya devam ettikçe, amorf bölgelerde daha fazla hidrasyon ve daha fazla şişme meydana gelir ve hidratlanmış kristalitler erir. Hem amorf hem de kristal yapıların bozulması, düzen kaybına ve çift kırılma gibi granül özelliklerinin kaybolmasına neden olur. Geri dönüşü olmayan granül şişmesi ve amilozun süzülmesi jelatinleştirme sırasında meydana gelir. Amilozun bir miktar süzülmesi, kristalize olmayan bölgelerdeki konumu ve granüllerden yayılabilen daha küçük bir doğrusal polimer molekülü olması nedeniyle jelatinleşme sıcaklığının [Tgel] yaklaşık 20 ºC altındaki sıcaklıklarda başlar. Her bir granül, belirli ve keskin bir sıcaklıkta (erime sıcaklığı) jelatinleşir, ancak bir granül popülasyonu için, farklı granüllerin farklı jelatinleşme sıcaklıklarına sahip olması nedeniyle belirli bir sıcaklık aralığında jelatinleşme meydana gelir. İlk jelatinleşmenin sıcaklığı ve jelatinleşmenin meydana geldiği aralık, nişasta tipine ve ölçüm yöntemine göre değişir [25].

1.1.3 Nişasta Üretimi

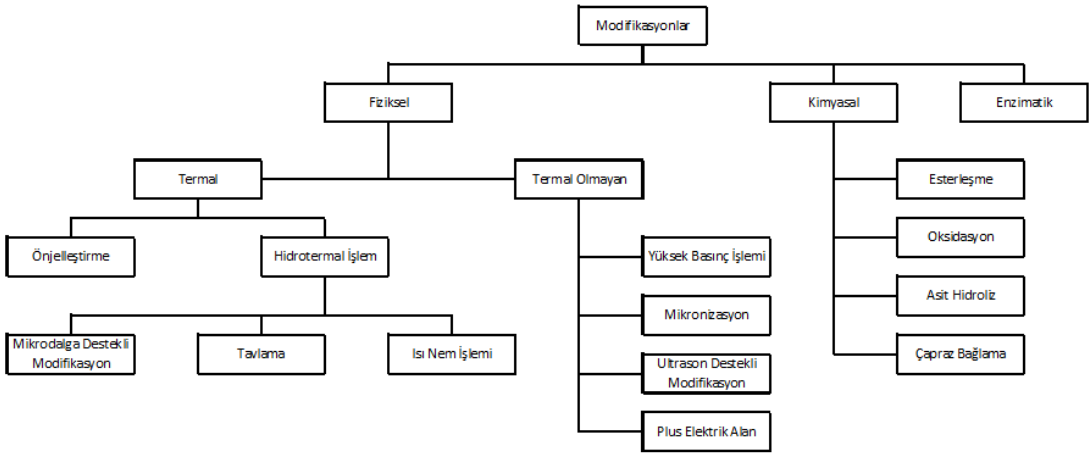
Bitkilerde nişasta bir fotosentez ürünüdür. Endüstriyel olarak nişasta üretimi ise bitkilerden nişasta elde prosesidir. Temel olarak; bitkinin protein, selüloz, yağ ve çözünebilir madde gibi bileşenlerinin ayrıştırılması ve nişastanın elde edilmesini içerir. Prosesin, ilk basamağı fiziksel olarak ayırma, kırma, eleme ve santrifüj gibi işlemleri içerir. İkinci basamakta ise saf nişasta eldesi gerçekleştirilir. Doğal nişastanın zayıf çözünürlük, yüksek viskozite, yüksek hidrofillik gibi olumsuz özelliklerinde iyileştirme sağlamak amacıyla bazı modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Genel olarak modifikasyon çeşitleri fiziksel, kimyasal ve enzimatik olarak sınıflandırılmaktadır [26,27].

1.1.4 Nişasta Modifikasyonu

Nişasta, ülkemizde mısırdan ve patatesten dünyada ise bezelye, muz, tapyoka ve buğdaydan öğütülerek doğal olarak elde edilmekte, gıda, ilaç, kağıt, tekstil gibi birçok sanayide kullanılmaktadır. Nişastanın proseslerde gözlemlenen olumsuz fiziksel ve kimyasal özelliklerini minimize etmek ve/veya iyileştirmek için bazı işlemlere gereksinim duyulmaktadır. Bu işlemler modifikasyon olarak adlandırılmaktadır. Modifikasyon, doğal nişastanın tipik özelliklerini fiziksel, kimyasal veya enzimatik yollarla değiştirme ve iyileştirme işlemidir [28,82].

Uygulanacak olan modifikasyon yöntemi, elde edilecek nişastanın kullanılacağı prosese göre değişim göstermektedir. Özellikle gıda endüstrisinde kimyasal madde kullanımı uygun olmadığından, fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Nişasta modifiye edilerek doğal nişastanın proseslerde gözlemlenen olumsuz fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilirken, fonksiyonel özellikleri geliştirilmektedir. İşlem görmemiş doğal nişasta soğuk suda şekil alamazken, amiloz polisakkariti ise retrogradasyon eğilimi göstermektedir [29]. Endüstride nişastanın sulu çözeltilerinde çözünürlüğünü arttırmak, proseslerde en önemli özelliği olan lapa viskozitesini ve amilozun retrogradasyona eğilimini minimize etmek amacıyla çeşitli modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Özellikle kağıt sanayiinde önemli oranlarda nişasta kullanıldığında üretilen katyonik nişastanın yapışkanlık, bağlama, toparlama, emülsiyon stabilizasyonu, beyazlık, jelleşme,

nem tutma, kıvam sağlayıcılık gibi özellikleri proses verimliliğinde ve son ürün kalitesinde oldukça etkilidir [30,31].



Şekil 1. 7 Nişasta modifikasyon türleri [32]

1.1.4.1 Nişastanın Fiziksel Modifikasyonu

Nişasta, gıda ham maddesi olarak kullanılabildiğinden uygulanacak olan modifikasyon işlemleri büyük önem taşımaktadır. Fiziksel modifikasyon kimyasal içermeyen işlemlere denilmektedir ve gıda endüstrisinde en önemli ve en etkili modifikasyon yöntemidir. Fiziksel modifikasyon yöntemlerinin basit, uygun maliyetli, çevre dostu ve güvenli yöntemler olması aynı zamanda insan tüketimi için zararlı kimyasallar veya biyolojik ajanlara ihtiyaç duyulmaması gibi olumlu özellikleri yeni fiziksel modifikasyon yöntemleri geliştirilmesine neden olmuştur. Fiziksel yöntemler temel olarak termal ve termal olmayan yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır. Termal yöntemler; ön jelatinleştirme (PGS), hidrotermal işlem (tavlama (ANN) ve ısı nem işlemi (HMT) dir. Termal olmayan yöntemler ise; yüksek basınçlı işlem (HPP), mikronizasyon, ultrasonikasyon ve pulse elektrik alan (PEF) olarak sınıflandırılmaktadır [32].

Bu yöntemlerden, ön jelatinleştirilmiş nişasta (PGS), gıda endüstrisinde geniş uygulama alanı bulmuştur. Doğal nişastaları endüstriyel uygulamalara uygun hale getirmek, ısı toleransı, doku, yapışma ve çözünürlük gibi istenen özellikleri kazandırmak için nişastalar çeşitli şekillerde modifiye edilir. Nişasta polimerini

değiştirmek için günümüzde birçok farklı yöntem mevcuttur [33]. Nişastaların sınıflandırılmasında, moleküler bütünlüğün modifikasyon işleminden sonra korunmuş ya da yok edilmiş olması önemlidir. Fiziksel modifikasyon yöntemlerinden olan ısı-nem işlemi (HMT) ve tavlama (ANN), nişasta bütünlüğünün korunduğu hidrotermal prosesler olarak kabul edilen süreçlerdir, ancak tambur ve sprey kurutmada meydana gelen ön jelatinleştirme işlemlerinde ise moleküler bütünlük ve granüler düzen tamamen kaybolmaktadır. Granüllerin önceden pişirilerek soğuk suda şişebilen nişasta elde edilmesi işlemi prejelatinizasyon, bu yolla elde edilen nişastalar ise prejelatinize nişasta olarak adlandırılır. Son birkaç yıldır nişasta modifikasyonu için yeni fiziksel yöntemler geliştirilmekte ve kullanılmaktadır [32].

- Ultrasonik Modifikasyon

Ultrason, insan kulağının işitme eşiğinin üzerinde olan, sinüzoidal dalgalarla yayılan hava, sıvı veya katı ortamını hareket ettirme kabiliyetine sahip yüksek frekanslı ultrason dalgaları (15-20 kHz'in üzerinde frekansa sahip ses dalgaları) dır [34,35]. Ultrason destekli modifikasyon, ultrason dalgalarının oluşturduğu kavitasyon kabarcıkları ile değerli bileşenlerin kaynaktan özütlenmesini sağlayan bir yöntemdir ve "yeşil kimya" teknolojisi olarak bilinmektedir. Ultrason, kütle transfer oranını artırarak istenen biyoaktif bileşenlerin minimum bozunmaya uğrayarak geri kazanımını sağlar [36]. Kavitasyon kabarcıklarının bitki materyalinin yüzeyine yakın bölgelerde çökmesiyle basınç ve sıcaklıkta artış gözlenir. Bu durum bitki hücre duvarında bozulmalara sebep olur ve bileşenler çözücüye geçer [37]. Geleneksel yöntemlere kıyasla daha kısa süre, daha az enerji tüketimi, daha az çözücü kullanımı gerektiren basit, termal olmayan, verimli ve ucuz bir tekniktir [38]. Ultrason işlemi ile solvent tüketimi düşürülür, modifikasyon daha kısa sürede gerçekleştirilir ve kolayca tekrar edilebilir, ürün daha yüksek saflıkta elde edilir ve geleneksel yöntemlere göre daha az enerji tüketilir [39].

Ultrason destekli modifikasyon, ultrasonik banyo veya prob sisteminden oluşur. Ultrasonik banyo, ultrasonik transdüser içeren bir tanktır, sabit frekansta çalışır ve sıcaklık kontrol sistemi içerir. Prob sistemi ultrasonik banyodan daha

verimlidir ancak ultrasonik banyo kullanım kolaylığı ve ucuz olması sebebiyle daha çok tercih edilmektedir. Kullanılan frekanslar 20-100 kHz arasındadır. Frekans yükseldiğinde kavitasyon kabarcığı sayısı artar ancak fiziksel etki yerine düşük çaplı kimyasal etki yaratır. Ayrıca yapılan çalışmalar ultrason gücünün artırılmasının malzemenin parçalanması için gereken kesme kuvvetinin daha büyük olmasına sebep olduğunu göstermiştir [40]. Ultrason destekli modifikasyon yönteminde ekstraksiyon gücü, katı-sıvı oranı, ekstraksiyon süresi ve sıcaklık gibi parametreler üzerinde araştırmalar yapılmıştır [41]. Mısır nişastasının ultrasonla muamelesi, amorf fazın tersine çevrilebilir hidrasyonundan önce nişasta granüllerindeki kristal bölgeyi bozar, bu da granüler yapının tahrip olmasına yol açar. Ultrason çok daha az enerji harcar ve işlenen ortam, gıda ürünlerinde kullanılan nişastaları modifiye etmek için kullanılan geleneksel prosedürlerden daha düşük bir sıcaklık artışına sahiptir. Şişme gücündeki artış, sırasıyla mısır nişastası granüllerinin su emme kapasitesi ve çözünürlüğü ile ilişkilidir.

Gıda sanayisinde ultrason tekniği kimyasal salınım ve kirliliğe neden olmaması nedeniyle çevre dostu olarak kabul edilmektedir. Ultrason, nişasta gibi polimerlerin ekstrasyonu, pişirilmesi, depolimerizasyonu gibi uygulanan geleneksel işlemlere bir alternatiftir. Nişastanın çözünürlüğünü arttıran, retrogradasyon, yapıştırma viskozitesi, jelatinleşme ve şişme faktörlerini etkileyen yeşil bir teknolojidir. Ultrasonik modifikasyon ile enerji ve kimyasal reaktif kullanım oranı azaltılmaktadır. İşlem süresinin kısa olmasının yanında, ürünlerde kalite artışı, patojen azalması ve verimlikte artış gözlemlenmektedir [42]. Ultrason işlemi termal olmayan bir fiziksel modifikasyon türüdür, çözelti için süspanse edilmiş doğal nişasta granüllerine veya jelatinleştirilmiş nişasta üzerine uygulanabilir [32].

Ultrasonikasyon işleminin verimliliği modifikasyon süresine, yoğunluğa, frekans, sıcaklık, nişastanın içerdiği su oranına ve nişasta türüne bağlıdır. Yüksek kontrollü, düşük frekanslı ultrasonik modifikasyon, nişasta parçacıklarını hidrolize etme yeteneğine de sahiptir. Ultrasonik modifikasyon, şekil ve büyüklükler değişmeden kaldığı için nişasta granüllerinin amorf yapısını bozar,

ancak granül yüzeyinde çatlaklar ve boşluklar ürettiği için şişme gücü, çözünürlük ve yapıştırma özelliklerinde artış sağlamaktadır. Yapılan SEM analizlerinde ultrasonikasyon işleminin genel nişasta granül bütünlüğünü parçalama üzerinde çok az etkiye sahip olduğu, ancak nişasta granüllerinin fiziksel geometrisinde yüzey ve mikro yapısal değişikliklere neden olduğu gözlemlenmiştir [32].

- Hidrotermal Modifikasyon

Hidrotermal modifikasyon yaygın olarak kullanılan, nişastanın granüler molekül bütünlüğünü bozmadan uygulanan fiziksel bir modifikasyondur ve nişasta polimerleri amorf bölgeden yarı kristalli bölgeye geçerken gerçekleşir. Hidrotermal modifikasyonda sıcaklık ve nişastanın nem içeriği önem taşımaktadır. Hidrotermal modifikasyon kendi içinde ısı nem modifikasyonu ve tavlama işlemi olmak üzere ikiye ayrılır. Hidrotermal modifikasyon, granüllerin jelatinleşme sıcaklığı altında gerçekleştiğinde molekül bütünlüğünde bozulma olmaz. Modifikasyon sırasında nişastaların fiziko-kimyasal özelliklerinde anında tespit edilebilir değişiklikler görülmektedir. Her iki süreç de nişastaların yapısında ve özelliklerinde değişiklikler meydana getirir [43].

- Isı Nem Modifikasyonu (HMT)

Geleneksel olarak nişastanın ısı-nem uygulamaları konvansiyonel fırınlar ya da otoklavlama, kaynatma, basınçlı pişirme, fırınlama, yavaş pişirme, kızartma, buharda pişirme gibi metotlar ile yapılır [44]. Isı nem işlemi nişasta granüllerinin belirli bir süre (15dk-16 saat) ve belirli sıcaklıkta (80-140 ºC) camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, fakat jelatinleşme sıcaklığının altında uygulanan, uygulama sırasında molekül bütünlüğünün ve nişasta granüler yapısının değişmediği ısı işlemine denilmektedir [7]. Hidrotermal işlemler (ANN ve HMT), nişasta granüllerinin bütünlüğünü kaybetmeden nişastaları modifiye etmek için en yaygın kullanılan tekniklerdir. Hidrotermal işlem, granüler yapıyı koruyan ve modifikasyon sırasında nişastayı hareketli lastiksi durumda tutan nişasta granüllerinin jelatinleşme sıcaklığının altında gerçekleşir [45]. Isı nem işlemi sıcak hava fırınlarında uygulanmaktadır. Sıcak hava fırınlarında geleneksel ısı-nem işlemi yöntemi ile çeşitli kaynaklardan elde edilen nişastaların

özellikleri üzerindeki HMT'nin etkileri konusunda birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [46].

- Tavlama İşlemi (ANN)

Yüksek nem içeren nişastanın kurutularak, nem tutma yeteneğinin arttırılması tavlama olarak adlandırılan bir fiziksel modifikasyon yöntemidir. Tavlama işlemi moleküler zincirlerin tekrardan düzenlenmesi için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu modifikasyon işlemi uygulanan maddenin kristalliğini arttırıp, yapısal gevşemeyi de sağlamaktadır. Nemin, sıcaklığın ve ısınma süresinin nişasta özelliklerini etkilediği fiziksel bir modifikasyondur [47]. Tavlama işlemi kristaliniteyi arttırır, mekanik özellikleri ve ısı stabilitesini iyileştirirken yapısal gevşemeyi zayıflatır. Tavlama, su veya gliserol benzeri çözücüler varlığında camsı geçiş sıcaklığına (Tg) yaklaşılarak nişasta moleküllerinin hareketliliğini artırmak ve jelatinleşme sürecinin başlamasını önlemek için yapılır [45].

- Mikrodalga Modifikasyonu

İyi bir enerji kaynağı olan mikrodalga işlemi 3000 MHz ile 30 GHz aralığında, nişastanın özelliklerini geliştirmek amacıyla uygulanan fiziksel bir modifikasyon yöntemidir. Isıya dönüştürülmüş enerji maddeye hızlı bir şekilde aktarılır ve bu işlem konveksiyonel ısı transferine oranla işlem süresinde önemli bir azalmaya neden olmaktadır. Mikrodalga ışınımı, nişastaya etki edebilen ve onun fonksiyonlarını değiştirebilen fiziksel yöntemlerden biridir [48].

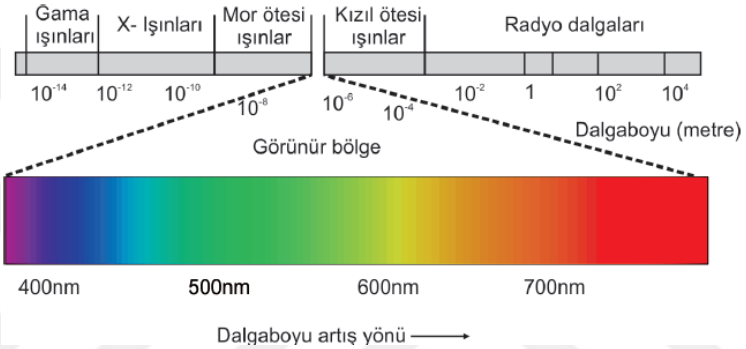
Mikrodalga enerjisi materyallerin içine nüfuz edebilen iyonlaştırıcı olmayan bir radyasyondur [49]. İyonlaştırıcı olmayan ışınlara sahip olması nedeniyle bileşiğin kimyasal yapısında değişikliklere neden olmaz. Üretilen mikrodalgaların oluşturduğu elektromanyetik radyasyon moleküler harekete dönüşür ve ısı olarak yayılır. Böylelikle ısınan numune içindeki su buharlarının hücre duvarlarında oluşturduğu basınç sebebiyle hedef bileşen çözücüde çözülür [50,51].

Mikrodalgalar 300-3000000 MHz frekanslı elektromanyetik dalgalardır. Mikrodalga destekli modifikasyon (MAM), mikrodalga enerjisi kullanarak iyon iletimi ve dönme yoluyla ısının molekül üzerine etki etmesine dayanır [52].

Mikrodalga destekli modifikasyon, düşük enerji ihtiyacı, kolay kontrol edilebilirliği, kısa işlem süresi, daha az solvent ihtiyacı, düşük maliyet, yüksek verim ve temiz bir yöntem olması sebebiyle geleneksel yöntemlere alternatif olarak geliştirilmiş yenilikçi bir ekstraksiyon yöntemidir [53,54].

Son zamanlarda mikrodalganın ev ve endüstriyel alanlarda sık kullanılması ve yaygınlaşması nedeniyle mikrodalga işleminin nişastanın fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkisi konusunda yapılan çalışmalar artmıştır [55].

Mikrodalga işlemi, hacimsel ısıtmanın hızlı bir şekilde gerçekleştirildiği çevre dostu bir uygulamadır.



Şekil 1. 8 Elektromanyetik spektrum [56]

Mikrodalga modifikasyonu sırasında gözlemlenen sıcaklık artışı, uygulanan mikrodalga gücü ve nişastanın içerdiği nem oranına bağlıdır. Nişasta numunelerinde zamanla değişen sıcaklık artışı doğrusal değildir. Mikrodalga işlemi uygulanacak maddenin içerdiği su miktarının; ısıtma işlemi üzerinde önemli etkisi vardır. Yapılan çalışmalarda düşük nemli nişasta numunelerinin yüksek nem içeren nişastalara oranla farklı bir dönüşüm geçirdiği tespit edilmiştir. Düşük nem (yaklaşık %1-5) oranına sahip nişastalarda, sıcaklıkta hızlı bir artış gözlemlenirken, daha yüksek nem (%7-15) içeren nişastalarda mikrodalga işlemi sırasında sıcaklık artışı daha az belirgin bir seyir göstermektedir. Yüksek nem içeriğine sahip numunelerde daha yavaş sıcaklık artışı, suyun yüksek özgül ısı kapasitesine sahip olmasından kaynaklanmaktadır [48].

Mikrodalga işlemi, uygulanan nişastanın jelatinleşme mekanizmasını değiştirir ve nişastanın reolojik özelliklerini etkiler. Jelatinleşme nişastanın en önemli

fonksiyonel özelliklerinden biridir ve kullanıldığı sanayilerde prosesin verimliliğini önemli oranda değiştiren bir parametredir.

Genel olarak mikrodalga modifikasyonu, nişasta makro moleküllerinin yapısal değişikliklerinin etkisi altında meydana gelen jelleşme sıcaklığının artmasına ve proses entalpisinin azalmasına yol açar [57].

- Soğuk Plazma

Nişasta modifikasyonunda kullanılan fiziksel yöntemlerden bir diğeri soğuk plazma yöntemidir. Maddenin dördüncü hali olarak bilinen plazma, bir gaza enerji (elektrik, manyetik, termal, mikrodalga veya radyofrekans) uygulandığında üretilir. Plazma yüksek sıcaklık plazma ve düşük sıcaklık plazma olarak ikiye ayrılır [18]. Soğuk plazma yöntemin kimyasal içermemesi, yeşil teknolojilerden biri olmasını sağlamaktadır [58]. Soğuk plazmada, plazma (iyonize gaz) birkaç işlemle (radyo frekansı [RF], mikrodalga, doğru akım [DC] ve pulse DC) üretilebilir ve işlem seçimi kullanım amacına bağlı olarak değişmektedir. Plazma kimyası, plazma ünitesine beslenen gazların türüne ve bileşimine, neme, uygulanan güce ve işlem süresine bağlıdır [59]. Soğuk plazma, nişastanın yüzey enerjisinde artış, fonksiyonel grupların dahil edilmesi, çapraz bağlanma, polimerizasyon ve hidrofilik yapısındaki değişiklikler dahil olmak üzere çeşitli yollarla modifiye edilmesini sağlayan yöntemlerden biridir [18].

1.1.4.2 Nişastanın Kimyasal Modifikasyonu

Kimyasal modifikasyon genellikle eterleştirme, esterleştirme, çapraz bağlama, oksidasyon, katyonikleştirme, ozonloma gibi yollarla gerçekleştirilir [60,61]. Kimyasal modifikasyon işlemi tek başına uygulanabildiği gibi, spesifik fonksiyonel özelliklere sahip modifiye nişasta üretmek için mikrodalga, ısıtma, soğutma ve ekstrüzyon gibi fiziksel modifikasyonlarla da birleştirilebilir. İki farklı modifikasyon türünün art arda uygulandığı işlemler dual modifikasyon olarak adlandırılmaktadır. Fiziksel modifikasyon yöntemlerinin kimyasal modifikasyon yöntemleri ile birleştirilmesinin amacı, kullanılan kimyasal oranını ve enerji tüketimini azaltırken, üretim kapasitesini arttırmaktır. Nişastanın modifikasyona yatkınlığı, malzemenin biyolojik olarak parçalanabilir olması, makroskopik

granüler yapısı ve bazı fonksiyonel grupların varlığı ile belirlenir. Hidroksil grubunun konumuna ve bağ tipine bağlı olarak, kimyasal modifikasyon söz konusu olduğunda nişasta farklı özellikler gösterir. Altıncı karbona bağlı hidroksil grubu birincil alkol iken, ikinci ve üçüncü karbonlarına bağlı olanlar ise ikincil alkollerdir. Nişasta, glikoz halka kısmı -CHOH-CHOH- C_2 ve C_3 karbon atomları yerine bulunduğunda bir trioldür ve glikozidik bağlar mevcut olduğunda bu bir hemiasetaldir. C_6'daki hidroksil grubu birincil alkoldür, C_2 ve C_3 karbonlarında ikincil alkollerdir. Nişastanın tane büyüklüğü reaktivitesini etkiler. Son zamanlarda, nişastanın fiziksel modifikasyonlarına (mikrodalga, yüksek ve düşük sıcaklık işlemi gibi) büyük ilgi olmasına rağmen, endüstriyel ölçekte, kimyasal modifikasyonlar hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında üç temel reaksiyon vardır: oksidasyon, esterleşme ve eterifikasyon reaksiyonlarıdır [29,58].

- Esterleşme

Esterleşme, hidroksil grubu içeren nişastanın hidrofobik ester gruplarına dönüştürülme işlemidir. Nişasta, esterleştirme yoluyla hidrofobikliğini geliştirmek için modifiye edilir. Esterleştirme işlemi ile modifiye edilen nişasta hidrofobikleştirilmesi sonucu termoplastik karakteri geliştirilir. Nişasta esterlerinin sayısız sentezine, nişastanın, glikoz birimi başına ester gruplarına dönüştürülebilen iki veya üç hidroksil grubuna sahip olması neden olur. Esterleşme organik ve inorganik asitlerin ve bunların asit anhidritler, oksiklorürler ve klorürler gibi türevlerinin etkisi altında gerçekleşir [62].

- Oksidasyon

Oksidasyon önemli kimyasal modifikasyon yöntemlerinden biridir. Oksidasyon işlemi, glikoz birimlerinin içerdiği birincil ve ikincil hidroksil gruplarının, aldehit veya karboksil gruplarına dönüştürülmesidir. Oksidasyonun verimliliği kullanılan oksidan türüne, nişastanın bitkisel kaynağına ve proses koşullarına bağlıdır. Oksidayon reaksiyonu, moleküller arası bağın gevşemesine ve/veya polimer zincirlerinin kısmi depolimerizasyonuna neden olmaktadır [63]. Oksidasyon modifikasyonu uygulanan nişastanın suda çözünürlüğü artarken, viskozitesi ve retrogradasyona eğilimi doğal nişastaya kıyasla azalmaktadır. Nişastanın

oksidasyonu, geçiş metal iyonları gibi katalizörlerin varlığında hava veya oksijen, hidrojen peroksit gibi inorganik peroksitler, NaClO, $NaClO_4$ gibi organik peroksitler, HNO_3, N_2O_4 gibi azot bileşikleri gibi oksitleyici ajan, CrO_3 gibi metal bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Nişasta oksidasyonu için hidrojen peroksit, sodium hipoklorit ve sodium periodat en önemli kimyasal ajanlardandır [64].

Okside edilmiş nişastalar gıda sanayisinde katkı maddesi olarak, spesifik fiziokimyasal özellikleri sebebiyle ise tekstil ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır [21].

- Asit Hidrolizi

Asit hidrolizi, dirençli nişasta oluşumunun bir mekanizması olarak retrogradasyonu destekleyen amiloz gibi kısa doğrusal zincirlerin miktarını arttırmak amacıyla nişastalara uygulanan bir modifikasyondur. Bu işlem sırasında, hidrolize nişastanın çift sarmal içeriği olan amorf bölgeler hidrolize edilir. Hidroliz sırasında, hidroksonyum iyonu glikosidik bağdaki oksijene etki eder ve daha sonra bağlantıyı hidrolize eder.

Asit hidrolizi sırasında nişasta jelatinleşme sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda mineral asitlere, H_2SO_4, HCl, HNO_3 ve H_3PO_4'e maruz kalır. Asit modifikasyonları, nişastanın granüler morfolojisini bozmadan yapısal ve fonksiyonel özelliklerini önemli ölçüde değiştirir [65].

Nişasta molekülleri, diğer polisakkarit molekülleri gibi, yüksek sıcaklıktaki asitlerle depolimerize edilir, sıcaklık arttıkça reaksiyon hızlanır. Hidroliz ürünleri, dönüştürülmüş ürünler veya dönüşüm ürünleri olarak bilinir. En az dönüştürülmüş nişasta ürünleri asitle modifiye edilmiş nişastalardır. Asitle modifiye edilmiş nişasta ürünleri üretmek için, hidroklorik asit iyi karıştırılmış nişasta üzerine püskürtülür veya karıştırılan nemli nişasta, hidrojen klorür gazı ile muamele edilir. Karışım, istenen hidroliz derecesi elde edilene kadar ısıtılır veya modifikasyondan sonra pH düşürülür. Bulamaç, istenen hidroliz derecesi elde edilene kadar modifikasyon sıcaklığında tutulur. Asit daha sonra nötralize

edilir ve ürün filtrasyon veya santrifüj ile geri kazanılır, yıkanır ve kurutulur. İncelme süreci olarak bilinen bu işlem asit ile hidrolizdir [23,65].

- Çapraz Bağlama

Çapraz bağlama, nişasta zincirleri arasındaki nişasta içi ve arası hidrojen bağının daha güçlü, daha kalıcı, kovalent bağlarla değiştirilmesini içermektedir. Nişastanın yapısı, ürünün dokusunu ve işleme sırasında kopmaya karşı direncini iyileştirmek için çapraz bağlama uygulamasıyla güçlendirilir. Çapraz bağlı nişastalar düşük pH, kopma ve yüksek sıcaklıklara daha dayanıklıdır ve yüksek su tutma kapasitesi gösterir. Çapraz bağlama aynı zamanda nişastanın bulamaç berraklığını ve soğuk depolamaya karşı stabilitesini de azaltır. Çapraz bağlanma, nişasta granülünün kopmasını, viskozite kaybını ve pişirme sırasında lifli bir bulamacın oluşumunu azalttığı için, çapraz bağlı nişastalar, özellikle yüksek ve stabil bir viskozitenin gerekli olduğu yerlerde gıdalarda kıvam arttırıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Çapraz bağlanma, nişasta, farklı nişasta polisakkarit molekülleri üzerindeki hidroksil gruplarıyla reaksiyona giren ve böylece molekülleri granüller halinde birleştiren (çapraz bağlayan) iki işlevli bir reaktif ile reaksiyona girdiğinde meydana gelir. Çapraz bağlama genelde, nişasta fosfat diesteri üreterek gerçekleştirilir. Fosfat ester çapraz bağlanması, alkali bir bulamaçtaki nişasta granülleri fosforil klorür ($POCl_3$) ve sodyum trimetafosfat veya sodyum trimetafosfat ve sodyum tripolifosfat karışımı ile reaksiyona girdiğinde meydana gelir [23,66].

1.1.4.3 Nişastanın Enzimatik Modifikasyonu

Enzimatik modifikasyon, hidrolize edici enzimlerin kullanıldığı modifikasyon türüdür [67]. Nişasta granülünün amorf kısmı asit hidrolizi ile bozunur, α-amilaz hem kristalin hem de amorf bölgeleri çözündürebilmekte olan bir enzim türüdür. Enzimatik modifikasyon popüler olması, yüksek seçicilik ve ılımlı reaksiyon koşullarına sahip olmasına rağmen yüksek maliyetli bir modifikasyon çeşitidir. Enzimler büyük moleküllerin yıkımı ve oluşturulmasında aktif olarak görev alırlar. Substratlar enzimlerle reaksiyon veren maddelerdir. Enzimlerin ortamda aktive olması ve çalışması için sıcaklık, zaman, pH, konsantrasyon gibi

faktörler önemlidir. Bu faktörler oluşturulduğunda enzim aktifleşir. Enzimler denatüre edildiklerinde veya parçalandıklarında çalışmazlar. Enzimatik modifikasyon, gıda, kağıt, tekstil gibi endüstrilerde geniş uygulamalar bulan viskoziteyi, çözünürlüğü ve jelleşme özelliklerini değiştirerek doğal nişasta modifikasyonunu sağlar [32,41].

Çeşitli hammaddelerden elde edilen nişastaların farklı yöntemlerle modifiye edilmesine ilişkin literatürde yapılan bazı çalışmalar şu şekildedir:

Aijun Hu vd.'nin, 2015 yılında yaptıkları çalışmada; mısır nişastası ve kavitasyonu üzerinde ultrasonik güç etkisi incelenmiştir. Modifikasyon işleminde ultrasonik güç, zaman ve sıcaklık sabit tutulup, farklı ultrasonik frekanslar (20 ve 25 kHz) uygulanarak mısır nişastası bulamacının yapısı, özellikleri ve kavitasyonu incelenmiştir. Nişastanın viskozitesini ve mikroyapısını incelemiştir. Deneysel sonuçlar pik viskozitesinin ultrason işlemi uygulanmamış nişastaya göre %17-18 olarak azaldığını göstermiştir. Fiziksel modifikasyon olan ultrasonik işlemin, nişastanın termal stabilitesini, retrogradasyonunu, jel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği ve nişasta granüllerinin yüzeyinde tahribata sebep olduğu gözlenmiştir [68].

Dhritiman Deka vd., 2016 yılında yaptıkları çalışmada; taro nişastasına ikili modifikasyon işlemi (mikrodalga- ısı nem işlemi) uygulamıştır. Mikrodalga işlemi HMT_1, otoklav HMT_2, sıcak hava fırını HMT_3, mikrodalga- otoklav ikili modifikasyonu HMT_4, mikrodalga-sıcak hava fırını ikili modifikasyonu ise HMT_5 olarak adlandırılıp incelenmiştir. HMT_3 yöntemi ile modifiye edilmiş nişasta hariç diğerlerinin amiloz içeriği artmıştır. İkili modifikasyona uğratılan nişastalar (HMT_4 ve HMT_5) nişasta granüllerinin fiziksel bütünlüğünde değişim gözlemlenmiştir. Modifiye edilmiş nişastaların çözünürlük ve şişme özelliklerinde artış gözlenmiştir. HMT_1 ve HMT_5 yöntemleri ile modifiye edilen nişastaların pik viskozitelerinin daha yüksek olduğu, diğer yöntemlerle modifiye edilmiş nişastaların pik viskozitelerinin ise doğal nişastadan daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca modifiye edilmiş nişastaların donma-çözünme stabilitelerinin de doğal nişastanınkinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir [69].

Monika Sujka 2017 yılında yaptığı çalışmada; çözücü olarak su ve etanol içinde süspansiyon haline getirilmiş pirinç, mısır, buğday ve patates nişastası granülleri 20kHz frekansında 170 W güçte 30 dakika boyunca işlem görmüştür. Nişastanın gözenekliliği; özgül yüzey alanı (SBET), ortalama gözenek büyüklüğü ve gözenek büyüklüğü dağılımı bakımından düşük sıcaklıkta azot adsorpsiyon yöntemi ile incelenmiştir. SBET ile yapılan ölçümde hem su hem de etanolde modifiye edilmiş patates nişastasının yüzey alanında önemli oranda artış gözlemlenmiştir. Ultrasonik işlem, mezo gözeneklerin çapını 2nm ile 50 nm arasında değiştirmiştir. Fiziksel modifikasyon işlemi olan ultrasonik modifikasyon sonrasında gözenekli yapının arttığı belirlenmiştir [70].

Gryzkin vd., 2014 yılında yaptıkları çalışmada; fiziksel modifikasyon çeşitlerinden ısı-nem modifikasyonunu doğal patates nişastasına uygulamışlardır. Doğal patates nişastası ile hazırlanan sulu süspansiyonlar sürekli karıştırma altında 59 °C den beşer derece arttırarak 94 °C'ye kadar ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen çözeltiler daha sonra soğutulup, dondurulmuş, buzları çözülmüş ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Viskozite doğal nişastaya oranla %50 artış göstermiştir. Üretilen jellerin mukavemeti, bir salınımlı-dönme reometresi kullanılarak belirlenmiştir. Ön ısıtma işlemi uygulanarak üretilen jellerin mukavemetinin doğal nişastaya oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. SEM analizi sonrası ise doğal nişastaya göre gözeneklerde artış gözlemlenmiştir [71].

Nanci Castanha vd., 2017 yılında yaptıkları çalışmada; patates nişastasını ozon teknolojisi ile modifiye etmiştir. Ozon iyi bir oksitleyici maddedir, hızlıca oksijene ayrıştırılabilir ve kalıntı bırakmaz. Farklı ozonlama sürelerinin patates nişastasının yapısı ve özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ozonlama süresinin artmasıyla birlikte, ozon ile işlenmiş patates nişastasının moleküler düzeyinde modifiye edildiğini gösteren karbonil, karboksil ve şeker içeriklerinde bir artış ve pH, görünür amiloz içeriği ve moleküler boyutunda bir azalma gözlenmiştir. Ozonlama yöntemi ile modifikasyon nişastanın özelliklerini doğrudan etkilemiştir. Çalışma sonucunda ozonun nişasta modifikasyonunda etkili bir oksitleyici ajan olduğu kanıtlanmıştır [72].

Chen vd., 2019 yılında yapmış oldukları çalışmada; patates nişastası sakız ilavesi yapılarak ısıtma ve dondurma işlemleri ile fiziksel modifikasyona uğratılmıştır. Sakızlı ve sakızsız patates nişastalar hafif ısıtma ve soğutma işlemine tabii tutulmuştur. Nişastanın jelleşmesinin hızlandığı gözlemlenmiştir [73].

Marzena vd., 2019 yılında yapmış oldukları çalışmada mumsu mısır ve tapyoka nişastalarının hidrotermal modifikasyonundan sonra gerçekleşen fizikokimyasal ve yapısal değişiklikleri incelemiştir. İnhibisyon derecesinde artışla birlikte tapyoka nişastasında yüzey alanı artış gösterirken mumsu mısır nişastasında azalma gerçekleşmiştir. İnhibisyon sürecinin, doğal nişastaların aksine nişasta jellerinin retrogradasyonunu yavaşlattığı gözlemlenmiştir [74].

Chong vd., 2013 yılında yaptıkları çalışmada; ultrason ile modifikasyonun, hipoklorit ile oksitlenmiş mısır nişastasının oksidasyon derecesi üzerindeki etkisini incelemiştir. Oksitlenmiş mısır nişastası, farklı sodyum hipoklorit oranları ve işlem sürelerinde (15 ve 30 dakika) ultrasonik işlemle ve ultrasonik işlem uygulanmadan hazırlanmıştır. Oksitlenmiş mısır nişastasının karbonil ve karboksil içerikleri ile şişme gücünün genellikle aktif klor seviyesinde, işlem süresinde ve ultrason varlığında aşamalı bir şekilde yükseldiği bulunmuştur. Çözünürlük ise azalmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), aktif klor konsantrasyonu ve işlem süresindeki artışla birlikte ağırlıklı ortalama molekül ağırlığının azaldığını, polidispersite indeksinin arttığını ortaya koymuşlardır [75].

Shabana vd., 2019 yılında yapmış oldukları çalışmada; öncelikle asit ile hidrolize edilmiş daha sonra ultrasonik modifikasyona tabi tutulmuş, patates nişastası nanoparçacıklarına antioksidan yüklemesi gerçekleştirmiştir. Doğal nişasta düşük kayma gerilimi, zayıf termal özellikler ve daha az sindirim direnci ve retrogradasyona sahiptir. Bu nedenle, fiziksel, kimyasal, enzimatik ve/veya genetik yöntemler ile modifiye edilmelidir. Ultrason ve asit hidrolizi kullanılarak yapılan fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar zaman açısından verimli ve etkili işlemlerdir. Partiküllerin kristal yapısı XRD analizi yapılarak değerlendirilmiştir. TEM analizi ile nişasta nanoparçacıklarının küresel morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir [65].

Izabela vd., 2019 yılında yaptıkları çalışmada; mikrodalga ile modifiye edilmiş ve mineral katkı maddeleri ile zenginleştirilmiş patates nişastasının özelliklerini incelemişlerdir. Patates nişastası 440W ve 800W mikrodalga gücünde işleme tabii tutulmuş ve daha sonra potasyum, magnezyum, bakır veya demir iyonları ile zenginleştirilmiştir. Mikrodalga işleminin ve minerallerle doyurmanın incelenen örneklerin reolojisini ve termal özelliklerini etkilediği belirlenmiştir [76].

Xiuting vd., 2018 yılında yapmış oldukları çalışmada; kızgın buhar kullanarak patates nişastasının modifikasyonunu gerçekleştirmiştir. Patates nişastası, yapısal ve fizikokimyasal özelliklerini değiştirmek için farklı sıcaklıklarda (100-160 °C) kızgın buhar ile modifikasyon işlemine tabii tutulmuştur. Kızgın buhar ile gerçekleştirilen modifikasyon işleminde, patates nişastasının şişme gücü, çözünürlüğü, saydamlığı, pik viskozitesi ile doğrusal olarak ayrıca yapıştırma sıcaklığı, nihai viskozite önemli ölçüde artmıştır [77].

Felipe vd., 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada; eritme ve ultrasonik modifikasyon işlemi uygulanan yüksek amilozlu mısır nişastasının, işlem sonrası fiziksel özellikleri incelenmiştir. Nişasta eriyik hale getirilmek amacıyla yaklaşık 8 dakika 100° C'de ve 40 rpm'de karıştırılmış, gliserol ve farklı oranlarda polimer ve plastikleştirici ilave edilmiştir. Gliserol ekstraksiyonu sonrasında 30 dakika ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen nişasta numunelerinin NMR spektrometresi, XRD analizi ve viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar elde edilen modifiye nişastaların kristallik özellikleri üzerinde hem gliserolün hem de suyun önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Eritme ve ultrasonik işlemi uygulanan nişastaların NMR spektrumları benzerlik göstermektedir. Yüksek gliserol içeren nişastaya uygulanan ultrason işlemi sonrasında, viskozitede önemli bir azalma gözlemlenmiştir [78].

Danli Wang ve arkadaşlarının 2017 yılında yapmış oldukları çalışmada; glikoamilaz enzimi ile katalize edilen nişastanın ultrason destekli modifikasyonu gerçekleştirilip elde edilen nişastanın özellikleri ve bozunma kinetiği araştırılmıştır. Farklı reaksiyon parametrelerinde (ultrasonik yoğunluk, sıcaklık, reaksiyon süresi) nişasta hidrolizinin derecesi analiz edilmiştir. Hidroliz derecesi

reaksiyon süresi ile artarken, 10 dakikada 7.20 W/mL ultrasonik yoğunluk altında maksimum değere ulaşmıştır. Ultrason işleminin glukoamilazın termal inaktivasyonunu hızlandırdığı belirlenmiştir. Termodinamik sonuçlara göre, ultrason destekli enzimoliz reaksiyonlarının, ultrasonsuz enzimoliz reaksiyonlarından daha az enerji gerektirdiği ve nişastanın çözünürlüğünde önemli derecede artış sağlandığı gözlemlenmiştir [79].

1.2 Tezin Amacı

Doğal bir ürün olan mısırdan, ülkemizde ve birçok ülkede ekstraksiyon yöntemi ile nişasta, protein gibi bileşenler elde edilmektedir. Nişasta kolay bulunabilirliği, düşük maliyeti ve fizikokimyasal özellikleri nedeniyle birçok endüstride kullanılmakta, yapıştırma özelliği, son ürüne kattığı dayanım, kuru mukavemet, baskı boyama yapılabilirliğini arttırma, raf ömrünü uzatma gibi özellikleri nedeniyle her geçen gün kullanım alanı artmaktadır.

Başta gıda olmak üzere ilaç, tekstil, kağıt, kozmetik vb. sektörlerde yaygın olarak kullanıma sahiptir. Özellikle gıda endüstrisinde jelleştirici, kıvamlaştırıcı ve stabilize edici özelliklerinden dolayı gıda yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanının genişliğinden dolayı nişasta kıymetli bir polimer malzeme olarak görülmektedir. Temizlik kağıdı ve karton üretiminde kağıda mukavemet, baskılanabilirlik verilmesi amacıyla çok fazla nişasta tüketilmektedir.

Birçok alanda nişastaya ihtiyaç duyulması gibi olumlu özelliklerinin yanında düşük çözünürlük, yüksek viskozite, termal dekompozisyon, düşük gerilim, termal rezistans ve retrogradasyona eğilimli olması gibi olumsuz özellikleri de bulunmaktadır. Bu olumsuz özelliklerini bertaraf etmek amacıyla nişasta modifikasyonu alanında çalışmalar yapılıp, yenilikçi metodlar geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur. Nişastanın kullanılacak olduğu alana göre çeşitli modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Yapılan modifikasyon işlemleri uzun proses süreleri, yüksek enerji ve kimyasal ajan tüketimi gerektirmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalarda mikrodalga ve ultrason destekli nişasta modifikasyon yöntemlerinin çevre dostu, temiz, güvenilir, verimli ve basit

teknikler olduğu görülmüştür. Bu yenilikçi fiziksel modifikasyon yöntemleri ile kimyasal kullanımı azalırken, nişastanın özellikleri geliştirilmekte, proseste enerji tüketimi ve maliyetler azaltılıp verimlilik arttırılmaktadır.

Bu çalışmada ülkemizde kolay bulunabilen ve birçok endüstriyel alanda önemli role sahip olan mısır nişastası, çevreye zarar vermeyen fiziksel yöntemlerle optimum koşullar altında ön modifikasyon işlemine tabi tutulmuş olup daha sonra asıl modifikasyon işleminde kullanılan enerji, işlem süresi ve kimyasal ajan miktarını azaltmak amaçlanmaktadır. Böylece modifiye edilmiş olan nişastanın iyileştirilmiş özellikleri sayesinde daha yüksek verimle daha fazla miktarda üretilebilecektir.

1.3 Hipotez

Gıda endüstrisi başta olmak üzere ilaç, kozmetik, tekstil, kağıt endüstrileri gibi geniş kullanım alanına sahip bir katkı maddesi olan nişastanın ekonomik ve çevreci yöntemlerle modifiye edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Türkiye bulunduğu coğrafya sebebiyle tarıma elverişli topraklara sahiptir. Bu amaçla ülkemizde mısır yetiştirilmekte ve ekstraksiyon ile doğal nişasta elde edilmektedir.

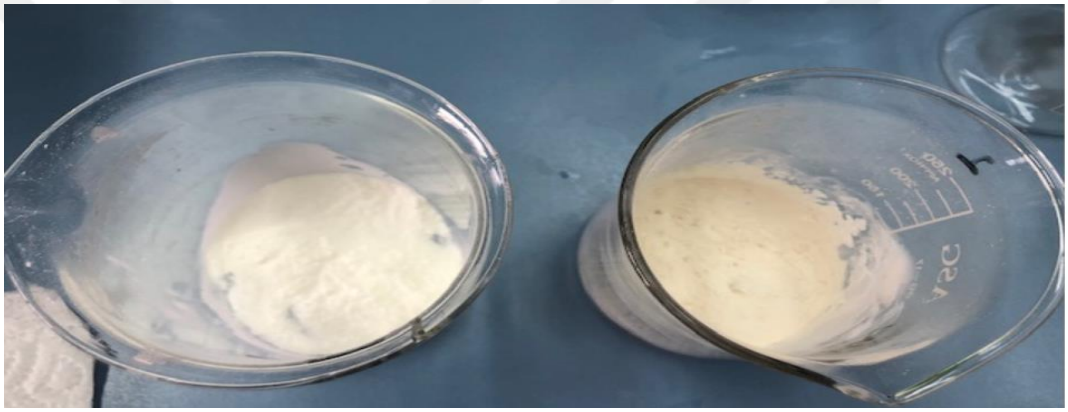
Bu çalışmada, mısır nişastası çevre dostu ön modifikasyon yöntemleri olan ultrasonik (US) ve mikrodalga (MW) modifikasyonu ile çeşitli koşullar (farklı uygulama sırası (US-MW, MW-US), muamele süresi ve gücü) altında uygulanıp, granül morfolojisindeki değişiklikleri SEM ve FTIR analizi ile tespit edilmiştir. Ayrıca nişasta fabrikalarında modifikasyon işlemi sırasında kullanılan enerji ile kimyasal reaktif miktarlarının ve uzun işlem sürelerinin azaltılması amacıyla farklı denemeler yapılmıştır. Yapılan çalışma kapsamında uygulanan fiziksel modifikasyon yöntemleri sonrasında farklı ultrasonik güç, mikrodalga gücü ve zaman parametreleri kullanılarak nişastanın morfolojik yapısında, doğal nişastaya kıyasla farklılıklar oluşturulmuştur. Bu oluşan farklılıklar; nişastanın asıl modifikasyonunda tüketilen enerji ve kimyasal oranını azaltacak ve üretim kapasitesini arttıracaktır.

Her iki modifikayon yönteminin mısır nişastasının modifikasyonu için çevre dostu ve verimli yöntemler olduğu görülmüştür.

2
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışmada ülkemizde kolay bulunabilen ve maliyeti oldukça düşük olan mısır nişastası kullanılmıştır. Modifikasyon çeşitlerinden çevre dostu olan fiziksel yöntemler uygulanmış olup nişasta Pendik Nişasta tesisinden yaklaşık %11-12 nem oranında tedarik edilmiştir.



Şekil 2. 1 Nişasta modifikasyonunda kullanılan doğal mısır nişastasının işlem öncesi ve nem analizi tayini sonrası görünümü

2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

2.2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada modifiye nişasta üretimi için kullanılan doğal nişasta Pendik Nişasta fabrikasından, nişastanın modifikasyonunda kullanılacak olan NaOH ve H_2SO_4 ise MERCK firmasından temin edilmiştir.

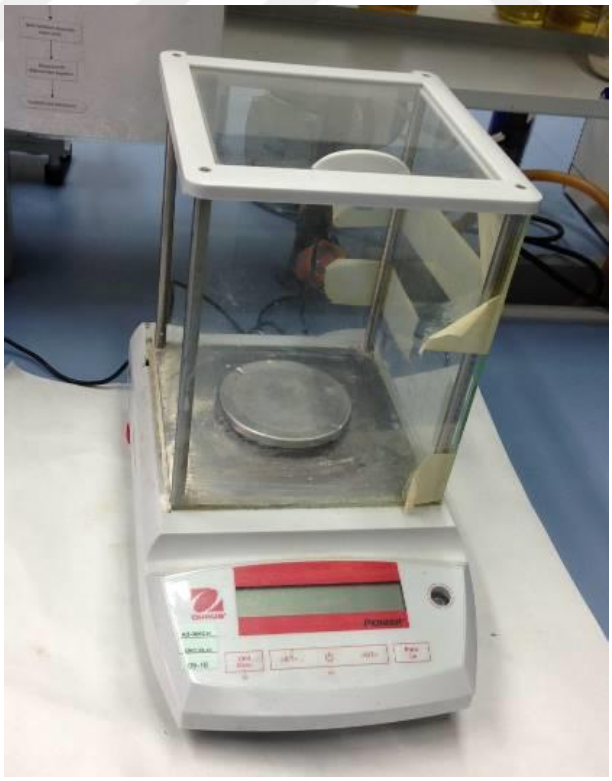
2.2.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Modifiye edilmiş nişastanın nemini gidermek amacıyla kurutulması ve deneylerin sonunda üretilen nişastaların analiz öncesi kurutulması için MMM Grup Ecocell marka etüv (Şekil 2.2) kullanılmıştır.



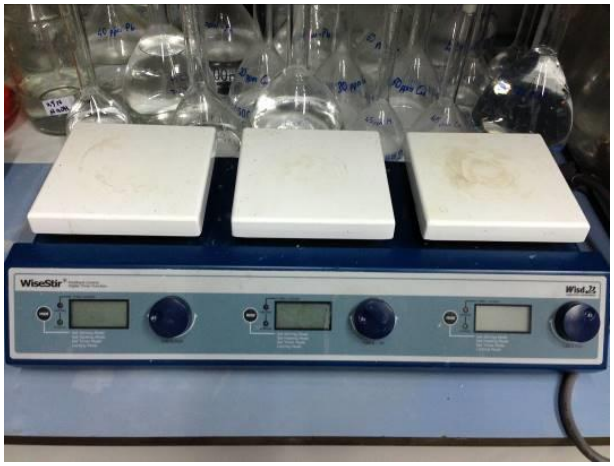
Şekil 2. 2 Etüv

Tüm tartımlar OHAUS AB-0066-K marka terazi (Şekil 2.3) ile alınmıştır.



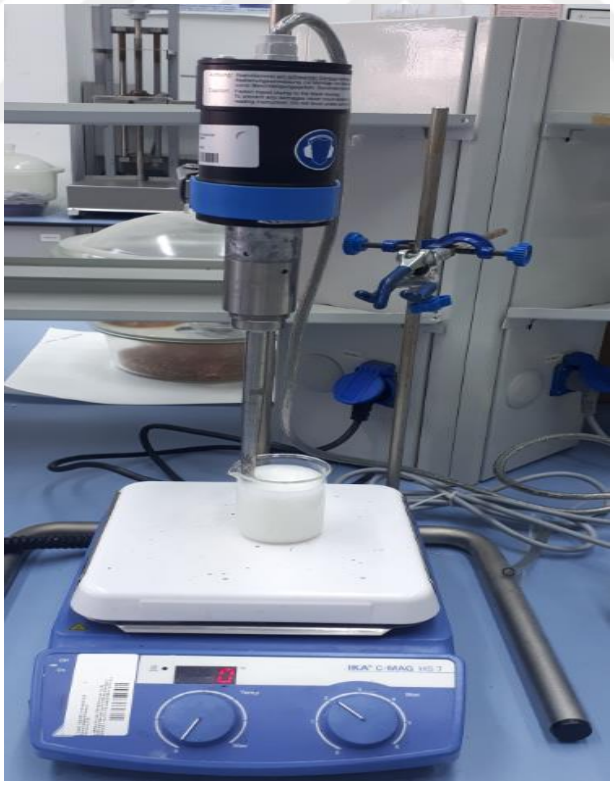
Şekil 2. 3 Terazi

Deneyler esnasında karıştırma işlemleri WiseStir SMHS-3 marka manyetik karıştırıcı (Şekil 2.4) ile yapılmıştır.



Şekil 2. 4 Manyetik karıştırıcı

Ultrason destekli modifikasyon BANDELIN marka ultrasonik cihaz (Şekil 2.5), mikrodalga destekli modifikasyon ise BOSCH HMT72G420 marka ev tipi mikrodalga fırında (Şekil 2.6) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. 5 Ultrasonik cihaz



Şekil 2. 6 Mikrodalga fırın

Ultrasonik modifikasyon sonrası çözelti SCILOGEX DM0412 marka santrifüj cihazında (Şekil 2.7) santrifüj edilmiştir.



Şekil 2. 7 Santrifüj cihazı

Vakumlu filtrasyon işlemlerinde vakum pompası (Şekil 2.8) kullanılmıştır.



Şekil 2. 8 Vakum pompası

Nişasta solüsyonlarının pH'ı HANNA marka pH metre (Şekil 2.9) ile ölçülmüştür



Şekil 2. 9 pH metre cihazı

Örneklerin karakterizasyon analizleri SHIMADZU IRPrestige-21 marka FT-IR (Şekil 2.10) ve Zeiss EVO LS10 marka SEM (Şekil 2.11) cihazları kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2. 10 FT-IR cihazı



Şekil 2. 11 SEM cihazı

2.3 Nem Analizi Tayini

Öncelikle mısır nişastasının TS 1135 EN ISO 712 standardına göre % nem miktarları tayin edilmiştir.

Daha önce sabit tartıma getirilmiş numune kaplarının tartımı alınmış (m), numune kaplarına 10'ar gram nişasta tartılıp kaydedilmiştir (M1). 105 °C sıcaklıkta 3 saat etüvde bekletilip desikatöre alınmıştır. Soğuyan numune kapları tekrar tartılarak (M2) yüzde kuru maddesi hesaplanmıştır. Aşağıda belirtilen formül ile nem yüzdeleri (2.1) şeklinde hesaplanmıştır.

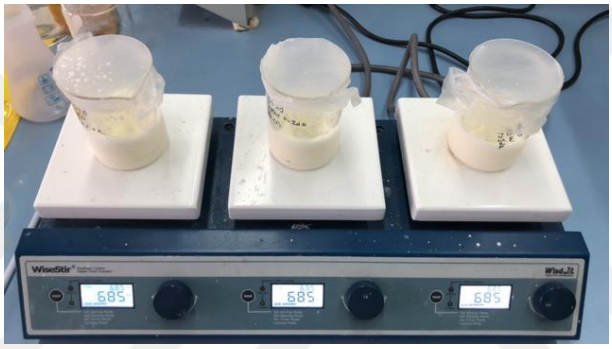
$$\% \text{ Nem} = (M1 - M2) \text{ x } 100 / M1 - m \qquad (2.1)$$

2.4 Doğal Mısır Nişastası Modifikasyonu

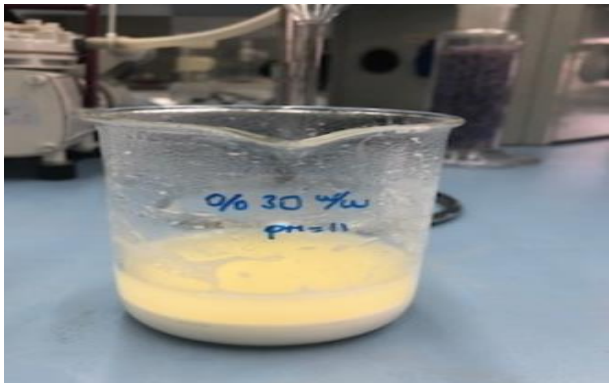
%11-12 nem içeriğine sahip nişasta granülleri sırasıyla ultrasonik modifikasyon sonrasında ise mikrodalga modifikasyonu uygulanacak şekilde hazırlanmıştır.

2.4.1 Nişastanın Ultrasonik- Mikrodalga Kombinasyonu ile Modifikasyonu

Ultrasonik işlem prob ile çözelti haline getirilecek numuneye uygulandığından doğal mısır nişastası saf su ile sürekli magnetik karıştırıcıda karıştırılarak kütlece %30 luk nişasta çözeltisi hazırlanmıştır. 30 dk 685 rpm' de karıştırılan numune daha önceden hazırlanan 1N NaOH ile pH 7' ye ayarlanmıştır.



Şekil 2. 12 Ultrason işlemi öncesinde pH'ı ayarlanıp karıştırılan nişasta çözeltileri



Şekil 2. 13 Ultrason işlemi sonrasında elde edilen nişasta çözeltisi

İlk etapta, kütlece %30'luk nişasta çözeltileri 20 dk, 30 dk ve 40 dk (%100 güç) ultrasonik prob ile fiziksel modifikayona uğratılmıştır. Ultrasonik yöntemde ses dalgaları ile nişasta modifikasyonu sırasında numune sıcaklığı sürekli artış göstermiştir. Buz kompresi ve soğuk su banyosu ile bu artış 35 ºC de sabit

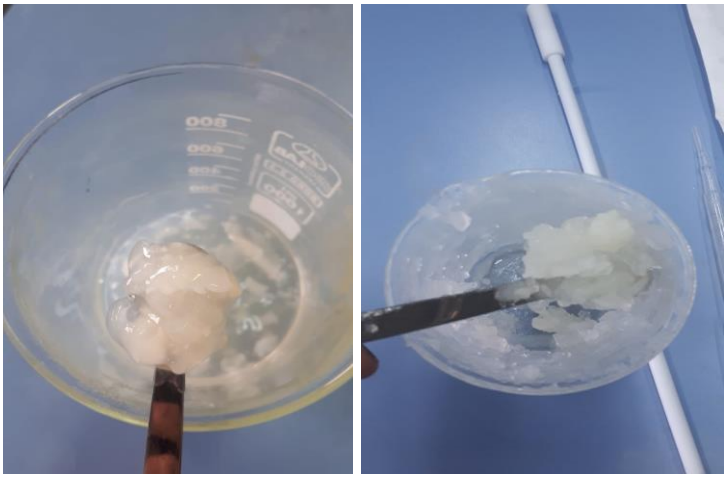
tutulmuştur. Ultrasonik modifikasyon sonrası elde edilen çözelti %98 lik 1 M H_2SO_4 çözeltisi ile magnetik karıştıcıda sürekli karıştırılarak pH=11' e ayarlanmıştır. pH değeri sabitlenen çözelti saflaştırma işlemi ile sudan uzaklaştırıldıktan sonra 24 saat 45 ºC etüvde kurutulmuştur.

Kurutma sonrası etüvden çıkarılan nişasta numuneleri mikrodalga modifikasyonu öncesi öğütülmüştür. Öğütüldükten sonra petri kaplarının içine yerleştirilip farklı güç ve sürelerde (90W t=1,2,3 dk 180 W t=1,2,3 dk 360W t=1,2,3 dk 600W t=1,2,3 dk) mikrodalga modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. 14 Mikrodalga işlemi (600W t=3 dk) sonrası elde edilen nişasta numunesi

600W mikrodalga gücü uygulanan nişasta numuneleri 1 dakikadan uzun işlem sürelerinde yandığından modifikasyon işlemi başarı ile gerçekleştirilememiştir.



Şekil 2. 15 Ultrason işlemi sonrası 600 W t=1 dk mikrodalga modifikasyonu sonrası jelleşme görünümü

Önce ultrasonik modifikasyon daha sonra mikrodalga modifikasyonuna tabi tutulan nişasta numuneleri ultrasonik modifikasyon sonrası toz granül haline getirilmeden çözelti şeklinde mikrodalga işlemi uygulandığında jelleşmiştir.



Şekil 2. 16 Soğuk su banyosunda ultrasonik modifikasyon uygulaması



Şekil 2. 17 Ultrasonik modifikasyon sonrası nişasta çökeltisinin vakumlu filtre ile çözücüden ayrılması (UAM)



a b

Şekil 2. 18 UAM ile modifiye edilen nişastanın a) yaş hali b) kuru hali

Aynı işlemler önce mikrodalga modifikasyonu daha sonra ultrasonik modifikasyon uygulanarak tekrarlanmıştır.

2.4.2 Nişastanın Mikrodalga- Ultrason Kombinasyonuyla Modifikasyonu

%11-12 nem içeriğine sahip nişasta granülleri sırasıyla mikrodalga, sonrasında ultrason modifikasyonu uygulanacak şekilde hazırlanmıştır. Mikrodalga modifikasyonu granül haldeki doğal mısır nişasta numunelerine farklı güç (90, 180, 360, 600 W) ve farklı zaman aralıklarında (t=1,2,3 dk) uygulanmıştır. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan nişasta numuneleri ultrasonik prob ile çözelti haline getirilecek numuneye uygulanacağından doğal mısır nişastası saf su ile kütlece %30 olarak hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcı ile 30 dk sürekli karıştırılan çözeltinin pH'ı daha önceden hazırlanan 1N NaOH ile 7 ye ayarlanmıştır.



Şekil 2. 19 Karıştırma işleminden sonra nişasta çözeltisi görünümü

Kütlece %30 luk nişasta çözeltileri 20 dk, 30 dk ve 40 dk (%100 güç) ultrasonik yöntem ile modifikasyon işlemine uğratılmıştır. Ultrasonik modifikasyon yönteminde sıcaklık soğuk su banyosu aracılığı ile 35ºC de sabit tutulmuştur. Ultrasonik modifikasyon sonrası elde edilen çözelti %98 lik 1 M H_2SO_4 çözeltisi ile manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak pH'ı 7 ye ayarlamıştır. pH değeri sabitlenen çözelti saflaştırma işlemi ile sudan uzaklaştırıldıktan sonra 24 saat 45 ºC' de etüvde kurutulmuştur. Kuruyan numuneler etüvden çıkarıldıktan sonra öğütülmüş ve nemsiz, güneş ışığı olmayan ortamda bekletilmiştir.



Şekil 2. 20 Mikrodalga modifikasyonu öncesi numuneleri kurutma işlemi

Ultrasonik- mikrodalga, mikrodalga- ultrasonik modifikasyon kombinasyonları uygulanan numuneler Tablo 2.1'de gösterildiği gibi numaralandırılmıştır.

Tablo 2. 1 Ultrason- Mikrodalga Modifikasyon Uygulanan Numuneler

Numune Sayısı	Ultrasonik Modifikasyon	Mikrodalga Modifikasyonu
NM 1	30 dk US	90W t=3 dk
NM 2	40 dk US	600W t=1 dk
NM 3	40 dk US	90W t=3 dk
NM 4	40 dk US	180W t=3 dk
NM 5	30 dk US	360W t=1 dk
NM 6	30 dk US	360W t=3 dk
NM 7	30 dk US	360W t=2 dk

Tablo 2. 2 Mikrodalga- Ultrason Modifikasyon Uygulanan Numuneler

Numune Sayısı	Mikrodalga Modifikasyonu	Ultrason Modifikasyon
NM 8	360 W t=3 dk	20 dk US
NM 9	360 W t=2 dk	20 dk US
NM 10	600 W t=1 dk	30 dk US
NM 11	180 W t=3 dk	40 dk US
NM 12	180 W t=1 dk	20 dk US
NM 13	90 W t=3 dk	20 dk US
NM 14	600 W t=1 dk	20 dk US

2.5 Şişme Analizi

Şişme gücü tayinleri için, doğal veya modifiye nişastalar (0.1 g), 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 25°C'de 8 mL damıtılmış su içerisinde süspanse edilmiştir. Her süspansiyon 2500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiş; boşaltılan süspansiyon tartılmış ve süpernatan, sabit ağırlığa ulaşana kadar 105 °C'de etüvde kurutulmuştur. Ölçümler en az üç kez tekrarlanmış, örneklerin şişme gücü belirlenmiş ve (%) olarak ifade edilmiştir.

2.6 Örneklerin Karakterizasyonu

Yapılan modifikasyon işlemleri sonucunda elde edilen nişasta numuneleri FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

2.6.1 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) Spektrometresi

FT-IR spektrometresi ile maddenin yapısını oluşturan atomların yapısında bulunan bağların titreşimiyle oluşan frekans değerlerine karşılık gelen absorpsiyon pikleri tespit edilir. Böylece maddenin kendine has parmak izi bölgesine ulaşılmış olur. Organik ve inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde FT-IR spektrometresi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [80].

Ultrasonik-mikrodalga ve mikrodalga-ultrasonik modifikasyon kombine yöntemleriyle üretilen modifiye nişasta numunelerinin karakterizasyonu FT-IR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

FT-IR analizleri SHIMADZU CORPORATİON IR Prestige21 marka FT-IR cihazı ile 4000–400 cm^{-1} frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, incelenecek malzeme yüzeyine belirlenen enerjilerdeki elektronlar gönderilerek örnek yüzeyinde tarama işlemi gerçekleştirmesi esasına dayanır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu örnek yüzeyi ile gönderilen elektron demetinin etkileşimi sonucu ortaya çıkan sinyallerin toplanıp incelenmesi ile gerçekleştirilir [81]. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında Zeiss EVO LS10 marka cihaz kullanılmıştır.

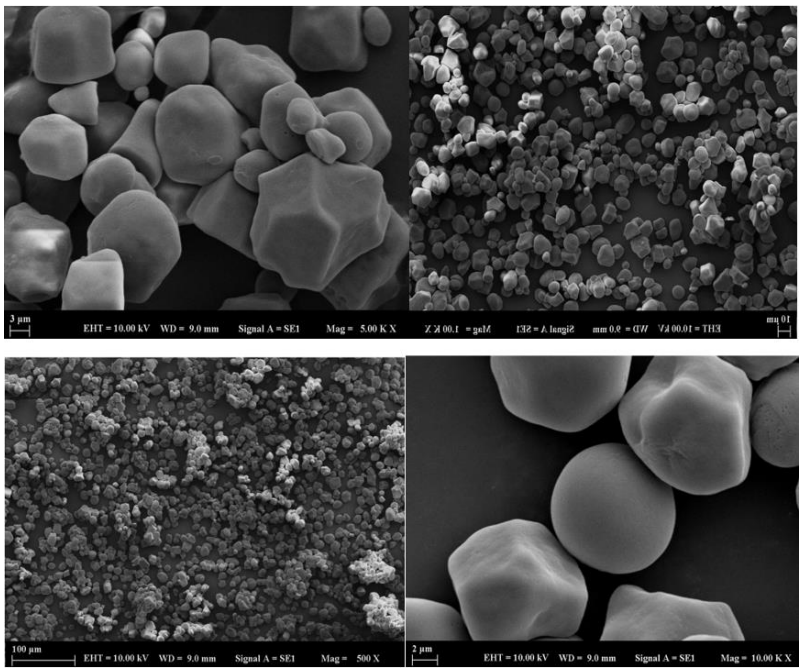
SEM analizi için hazırlanan mısır nişastası numunelerinin granül morfolojisi, 7.0 kV yüksek voltajda çalıştırılan SEM cihazı ile incelenmiş ve granüllerin SEM görüntüleri alınmıştır.

3
DENEYSEL SONUÇLAR

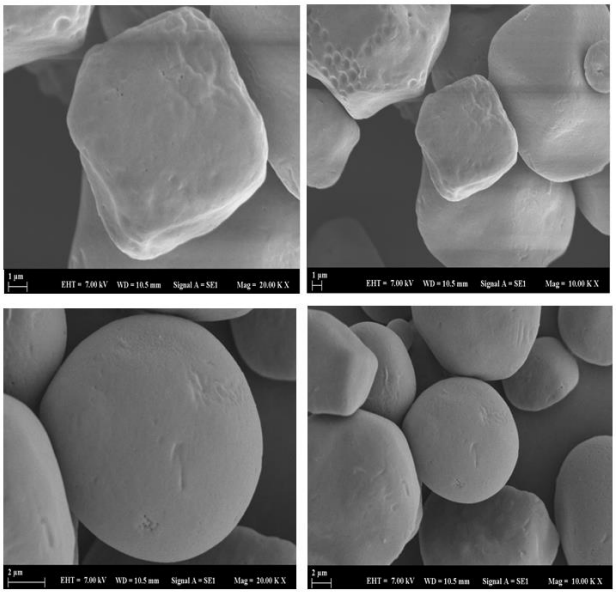
Deneysel çalışmalar doğal mısır nişastasına fiziksel modifikasyon işlemlerinden mikrodalga ve ultrasonik destekli modifikasyonun kombine şekilde uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda farklı sırayla uygulanan modifikasyon işlemlerinin nişasta taneciklerinin morfolojisi ve yapısı üzerindeki etkisi karşılaştırılmıştır.

3.1. Modifikasyon İşlemi Uygulanan Nişasta Örneklerinin SEM Analizi Sonuçları

Yapılan deneyler sonucunda, modifikasyon işlemi uygulanan mısır nişastası örneklerinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile 10000x büyütme oranında incelenmiştir. Doğal nişasta granülleri yuvarlak veya eliptiktir. Yüzeyi pürüzsüz, çatlak, çukur ve oyuntu içermemektedir. Granül morfolojisi oldukça düzgün ve hasarsızdır.



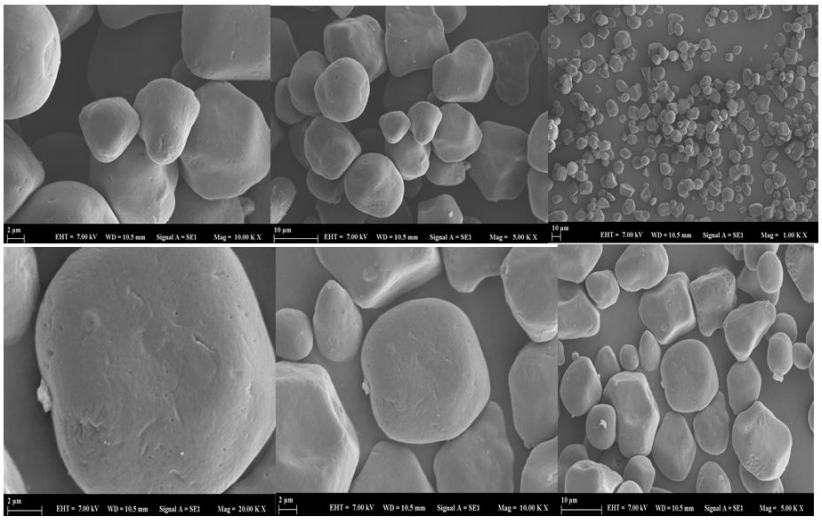
Şekil 3. 1 Doğal nişastanın SEM görüntüleri



Şekil 3. 2 30 dk US ve 90W mikrodalga gücünde t=3 dk ile modifiye edilmiş nişastanın SEM görüntüleri

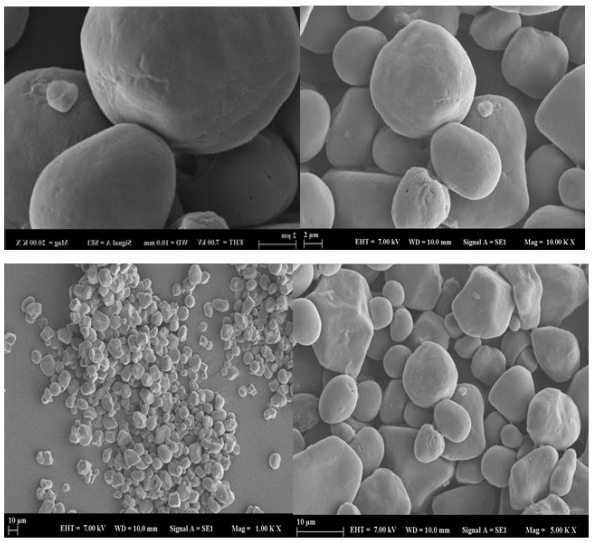
1 numaralı numune ultrasonik modifikasyon işlemi için kütlece %30'luk çözelti haline getirilip 30 dk modifikasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra pH'ı ayarlanan numune toz haline getirilip 3 dk 90W mikrodalga gücü ile modifiye edilmiştir.

Numunenin SEM görüntüleri incelendiğinde eliptik ve düzgün yüzeye sahip doğal nişasta granüllerinde, çukurlaşma, yüzey ve yapıda hasarlar oluştuğu, eliptik yapı bozulurken bazı granüllerin kare şeklinde bir form aldığı, ayrıca yüzeyde belirgin dairesel tahribat belirlenmiştir.



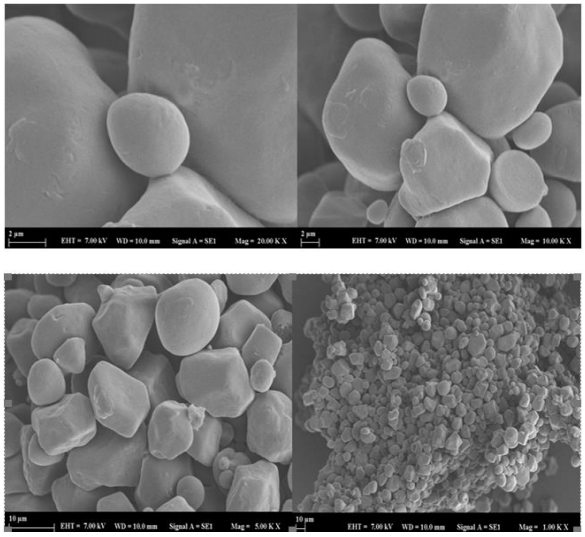
Şekil 3. 3 40 dk US ve 600W mikrodalga gücünde t=1 dk ile modifiye edilmiş nişastanın SEM görüntüleri

2 numaralı numuneye 40 dk ultrasonik modifikasyon uygulanmış daha sonra da 600W mikrodalga gücü ile 1 dk süresince modifiye edilmiştir. Uygulanan modifikasyon dizisi sonrasında, artan ultrasonik modifikasyon süresi ve mikrodalga şiddeti ile nişasta granüllerinde parçalanma dikkat çekmiştir. Morfolojik olarak ise dairesel yapı bozulup piramit benzeri yapılar oluşmuştur.



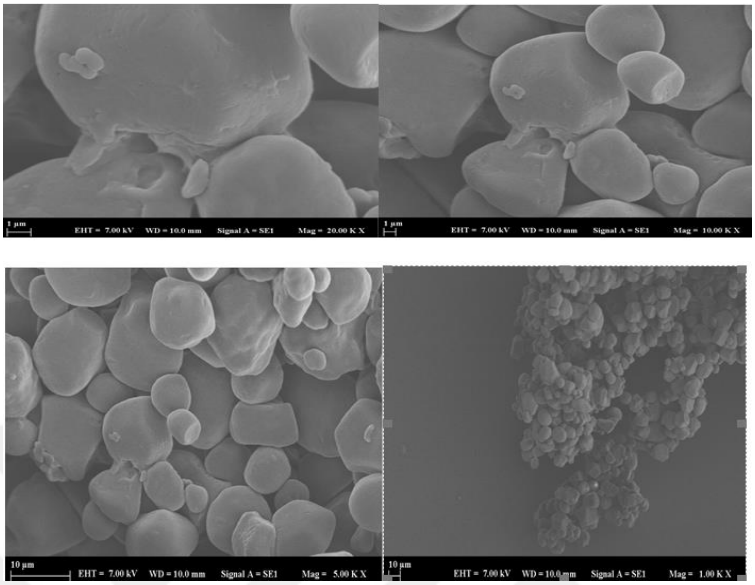
Şekil 3. 4 360W mikrodalga gücünde t=3 dk ve 20 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

360 W mikrodalga gücünde t=3 dk mikrodalga modifikasyonunun ardından 20 dk ultrason modifikasyon uygulanması sonucunda granüllerin yüzeyinde çatlaklar görülmüştür.



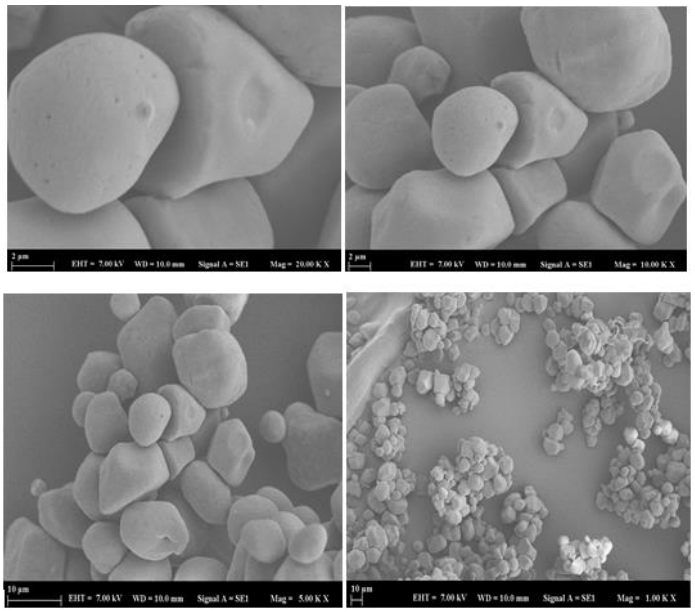
Şekil 3. 5 360W mikrodalga gücünde t=2 dk ve 20 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

360W mikrodalga gücünde t=2 dk mikrodalga modifikasyonu ardından 20 dk ultrasonik modifikasyon sonrasında çok belirgin parçalanmalar gözlenmemiştir. Yüzeyde aşınma ve şekil bozuklukları meydana gelmiştir.



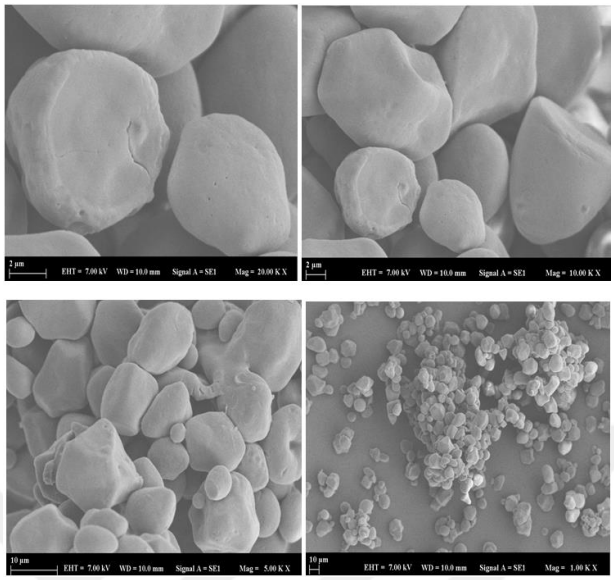
Şekil 3. 6 600W mikrodalga gücünde t=1 dk ve 30 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

600 W mikrodalga gücünde t=1 dk mikrodalga modifikasyonu ve 30 dk ultrasonik modifikasyonu sonrasında yüksek güç nedeniyle nişasta granüllerinin kenarlarında parçalanma ve yüzeyde morfolojik değişimler belirlenmiştir.



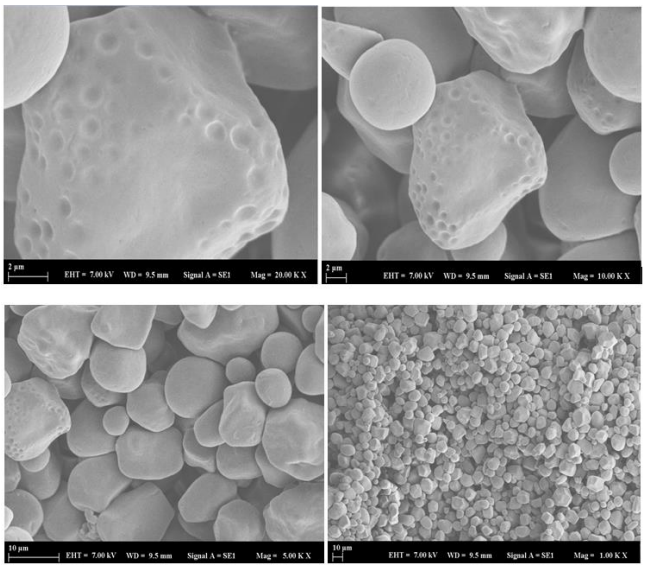
Şekil 3. 7 40 dk US ve 90W mikrodalga gücünde t=3 dk modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

40 dk ultrasonik modifikasyon ve ardından 90 W 3 dk boyunca mikrodalga modifikasyonu sonrasında nişasta yüzeyinde deformasyon, delik ve çatlaklar gözlemlenmiştir.



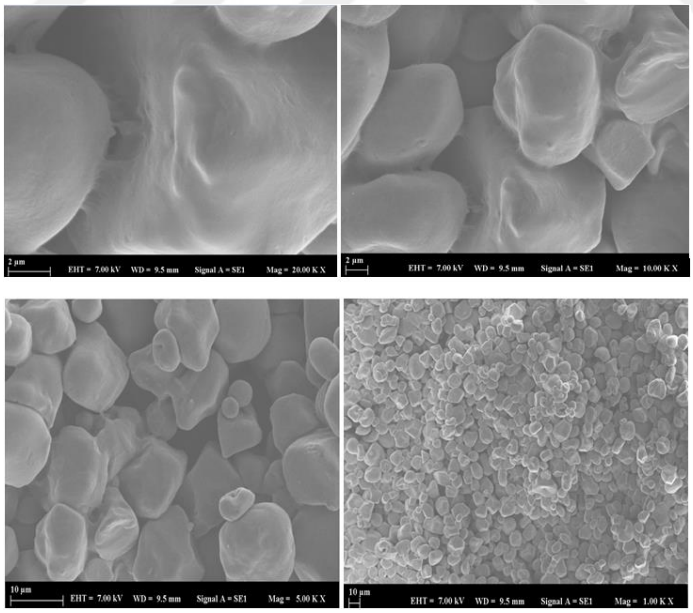
Şekil 3. 8 180W mikrodalga gücünde t=3 dk ve 40 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

Öncelikle toz halde bulunan doğal mısır nişastası, 3 dk mikrodalga modifikasyonu; sonrasında ise solüsyon haline getirilen nişasta-su karışımı 40 dk ultrasonik modifikasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Yapılan modifikasyon işlemi sonucunda morfolojik şekil değişimi ve yapıda büyük farklılıklar gözlenmiştir. Eliptik yapı bozulmuş, yüzeyde çatlaklar oluşmuştur.



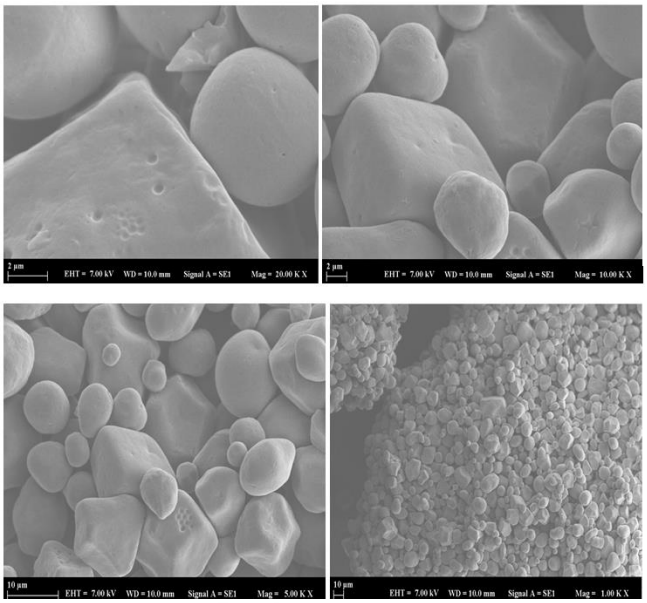
Şekil 3. 9 40 dk US ve 180W mikrodalga gücünde t=3 dk modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

40 dk ultrasonik modifikasyon ve 180W t=3 dk mikrodalga modifikasyonu uygulanmış nişasta granülleri üzerinde bölgesel delik ve boşluklar oluşmuştur. Eliptik yapının bozulduğu nişasta yüzeyinde çatlaklar ve parçalanmalar meydana gelmiştir.



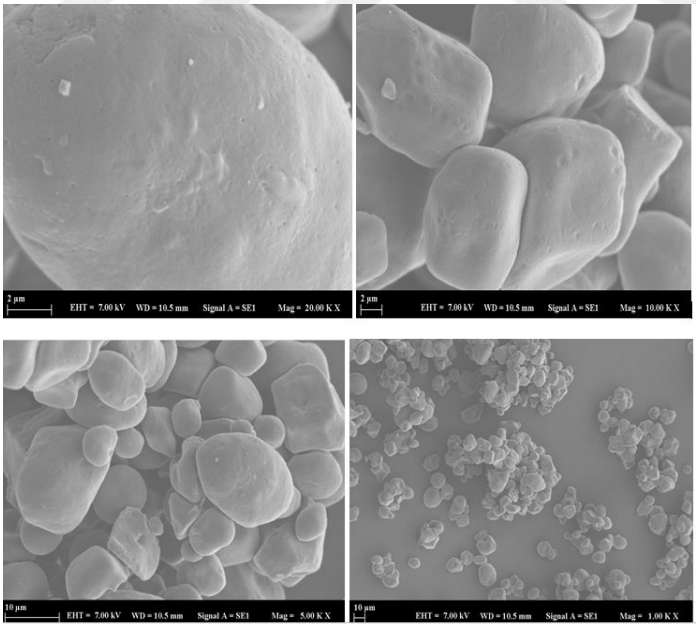
Şekil 3. 10 30 dk US ve 360W mikrodalga gücünde t=3 dk modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

30 dk ultrasonik modifikasyon ve 1 dk 360 W mikrodalga modifikasyonu uygulanan nişastanın granül yapısının bölgesel olarak bozulduğu belirlenmiştir.



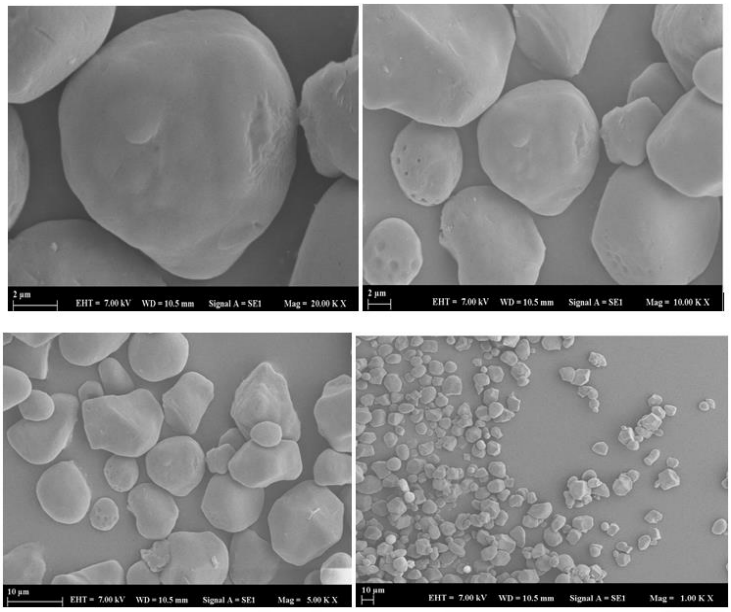
Şekil 3. 11 30 dk US ve 360W mikrodalga gücünde t=2 dk modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

30 dk ultrasonik modifikasyon ve 2 dk 360 W mikrodalga modifikasyon işlemi sonucunda bazı granüllerin morfolojisinde değişim, yer yer boşluk ve delik oluşumu gözlemlenmiştir.



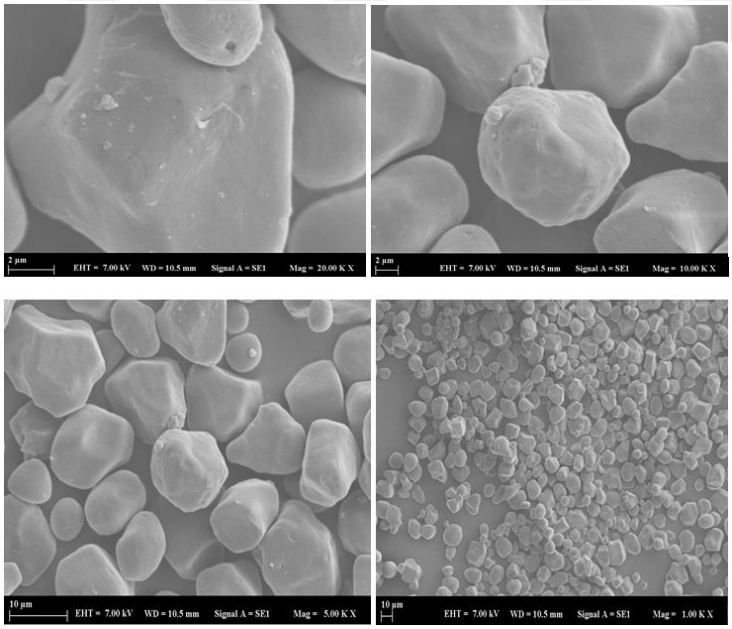
Şekil 3. 12 30 dk US ve 360W mikrodalga gücünde t=2 dk modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

30 dk ultrasonik modifikasyon ve 2 dk 360 W mikrodalga modifikasyon işlemi sonucunda bazı bölgelerde hasar ve parçalanma ve delik oluşumu gözlemlenmiştir.



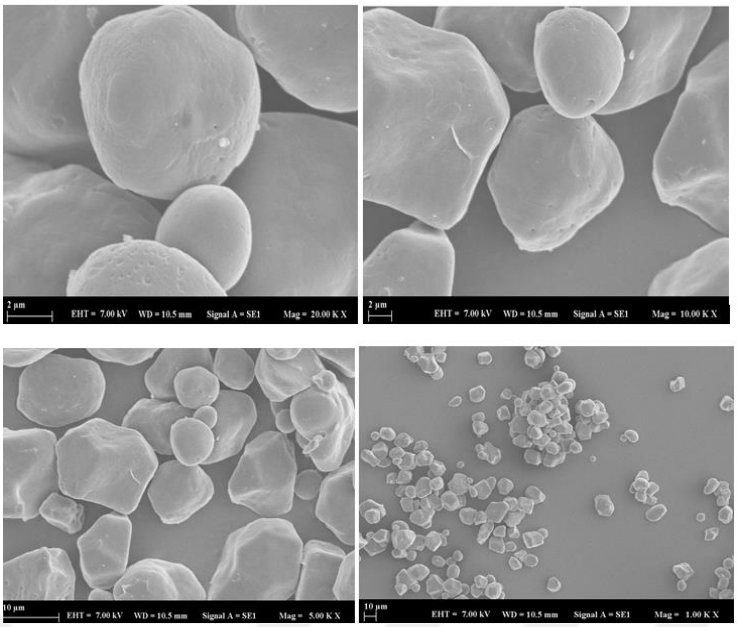
Şekil 3. 13 180W mikrodalga gücünde t=1 dk ve 20 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

180 W mikrodalga gücünde 1 dk modifikasyon ve 20 dk ultrasonik modifikasyon işlemi sonucunda nişasta granülleri yüzeyinde şekil değişimi ve bozulma gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 14 90 W mikrodalga gücünde t=3 dk ve 20 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

90 W mikrodalga gücünde 3 dk modifikasyon ve 20 dk ultrasonik modifikasyon işlemi sonucunda nişasta granülleri yüzeyinde kısmen değişim gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 15 600W mikrodalga gücünde t=1 dk ve 20 dk US modifikasyon işlemi sonucunda üretilen modifiye nişastanın SEM görüntüleri

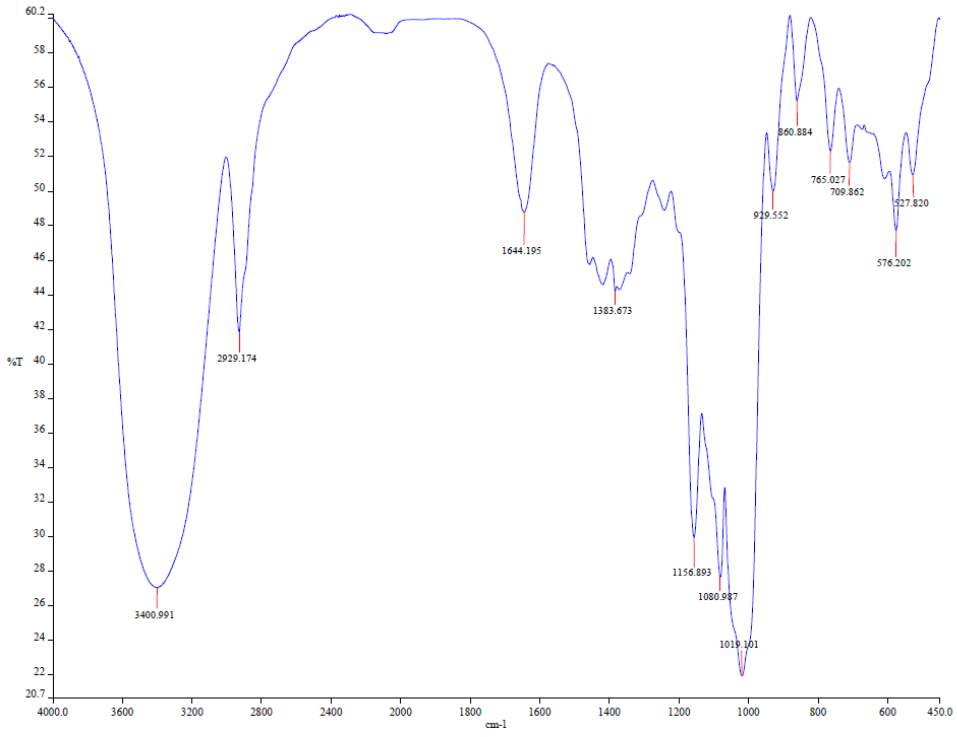
600 W mikrodalga gücünde 1 dk modifikasyon ve ardından 20 dk ultrasonik modifikasyon işlemi sonucunda nişasta granülleri yüzeyinde delik oluşumu görünümü ve bölgesel parçalanmalar gözlemlenmiştir.

Ultrasonik modifikasyon, numunenin fonksiyonel özelliklerini değiştirmede etkili bir yöntemdir. Uzun süre uygulanan yüksek ultrason gücü sonrasında nişastanın iç ve dış kısmında bozulmalar oluşmaktadır. Nişasta numunelerinin uygulanan modifikasyon sonrasında pürüzlülüğü artmış olup şekil ve büyüklüklerinde önemli değişim meydana gelmiştir. Ultrason gücü ne kadar yüksekse, kabarcık çarpışmasından kaynaklanan daha güçlü kesme kuvvetleri, mısır nişastası çözeltisinin OH radikal içeriğini arttırmıştır. Yapılan çalışmalarda modifiye nişasta moleküllerinin jelleşme sıcaklığında doğal nişastaya kıyasla artış belirlenmiştir. Yüksek güç ile uzun süreli uygulanan modifikasyon sürecinde daha sık ve hızlı kabarcık oluşmaktadır. Uzun süreli ultrasonik modifikasyon sonrasında nişasta yüzeyinde bazı çentikler, çöküntüler ve oyuklar oluşmuştur. Dış granül katmanlarının bozulması, ultrason dalgalarından yakalanan enerjiye ve kabarcık oluşumu ile çökme arasındaki dönüşümlere de bağlanabilir. Ayrıca granüler enine kesitin kenarlarına yakın merkezi boşlukların büyüdüğü belirlenmiştir. Ultrason işlemi şiddetine göre granüllerde gözenek ve kanallar

tespit edimiştir. Ultrason işleminde ultrason gücü ve yoğunluğu arttıkça nişasta granüllerinin şişme gücünü ve çözünürlüğünü arttırmaktadır.

Suda süspanse edilen granüllerin ultrasonik modifikasyonu, incelenen tüm nişastalar için spesifik yüzey alanında önemli bir değişikliğe neden olmuştur. Patates, buğday, mısır ve pirinç nişastalarının suda ultrasonik olarak işlenmesi depolimerizasyona ve yağ ve su emilimi, berraklığı ve viskozitesi, çözünürlük, şişme gücü ve granül morfolojisi gibi fonksiyonel özelliklerinde değişikliklere neden olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir. Ultrasonik işlemle modifiye edilmiş nişastalar, doğal nişastalara kıyasla daha yüksek yağ ve su emme yetenekleri, daha düşük viskozite, daha yüksek çözünürlük ve şişme gücü ile karakterize edilmiştir.

3.2 Nişasta Numunelerinin FT-IR Spektrumu ve Sonuçları

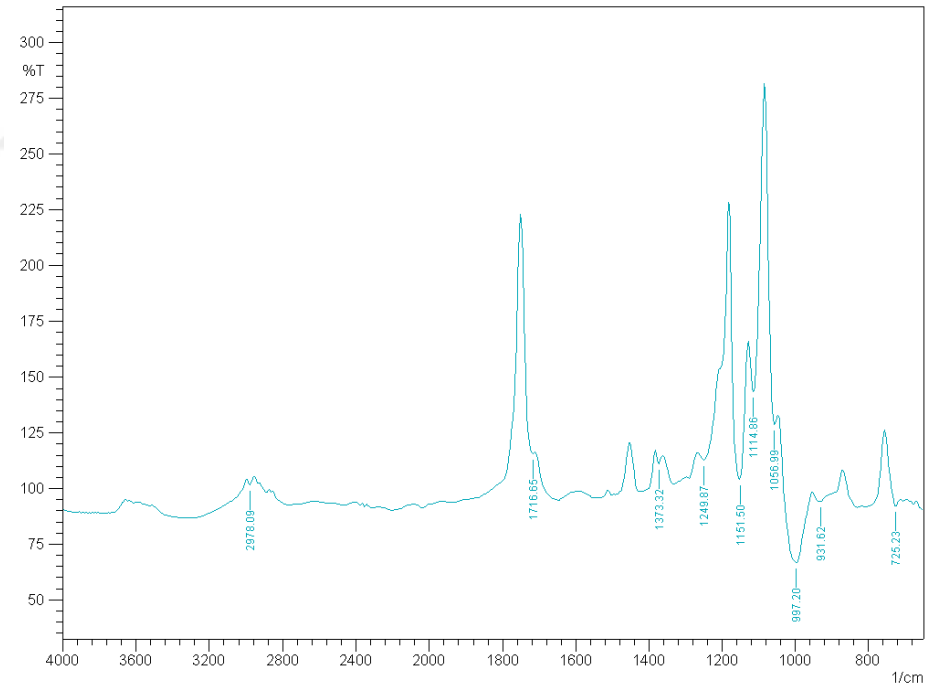


Şekil 3. 16 Doğal Nişastanın FT-IR Spektrumu

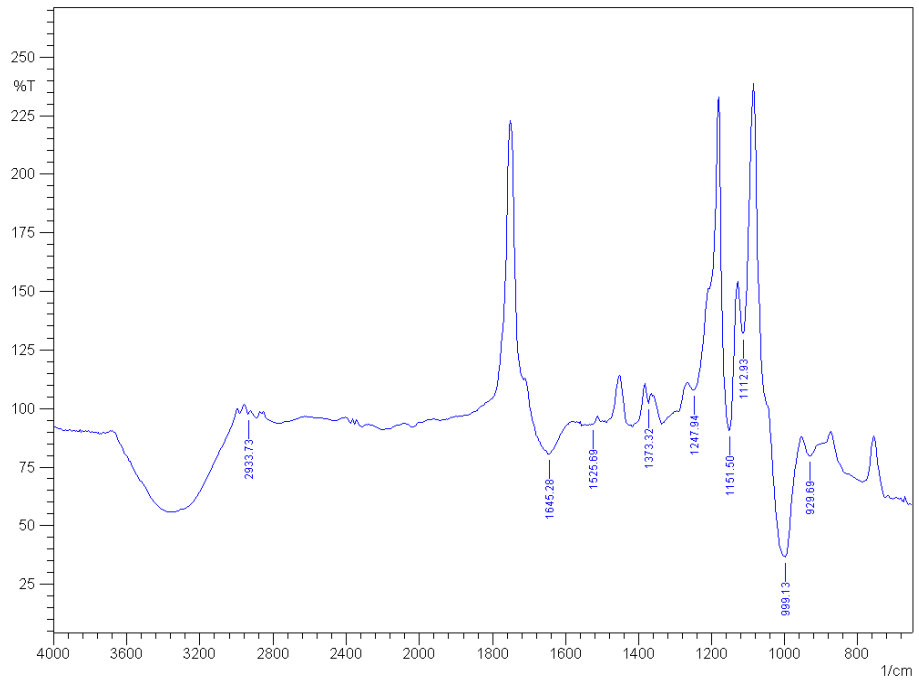
3.2.1. Ultrason- Mikrodalga Modifikasyonu ile Elde Edilen Nişasta Numunelerinin FTIR Sonuçları

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen modifiye nişastaların karakterizasyonu FT-IR cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

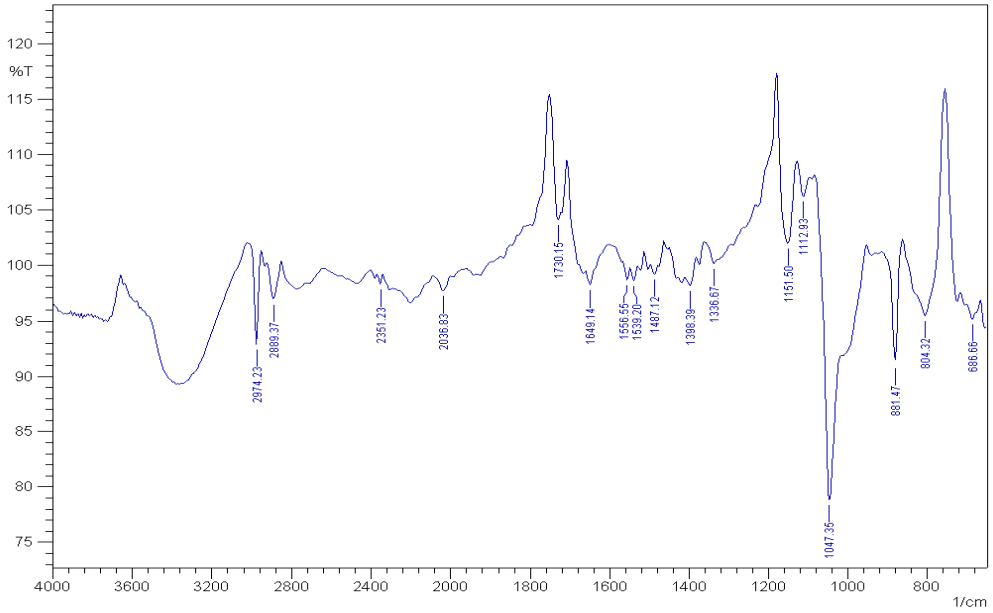
FT-IR spektrumları, nişasta örneklerinin yapısında bulunan fonksiyonel gruplara ait pikleri göstermektedir. 2887-2980 cm^{-1} civarında görülen pikler $-CH_2$ gerilmelerine aittir. 2095 cm^{-1} civarında görülmesi beklenen C-H ve C-C gerilme pikleri modifikasyon sonrası kaybolmuştur. 1645- 1716 cm^{-1} civarındaki adsorpsiyon bantları H-OH bağlarını temsil etmektedir. 995, 1047, 1151 cm^{-1} bant aralığında görülen pikler C-O-H ve C-O-C grupları içerisindeki C-O bağlarını ifade etmektedir. Yaklaşık 760 cm^{-1} 'deki pik C-O-C gruplarının titreşimine aittir. 941 cm^{-1} piki amiloz, 1022 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon bantları sırasıyla nişastanın kristalin ve amorf bölgelerindeki karakteristik bantlardır. Doğal nişastalarda görülen tipik absorpsiyon bantların bir kısmı modifiye nişastalarda da görülmektedir. Modifikasyon sonucunda doğal nişastanın karakteristik bantlarından C-O, C-O-C, -OH -CH bazı numulerde kaybolmuşken, doğal nişastanın morfolojisinde gerçekleşen değişiklik sonucunda FT-IR spektrometresinde farklı pikler de görülmektedir.



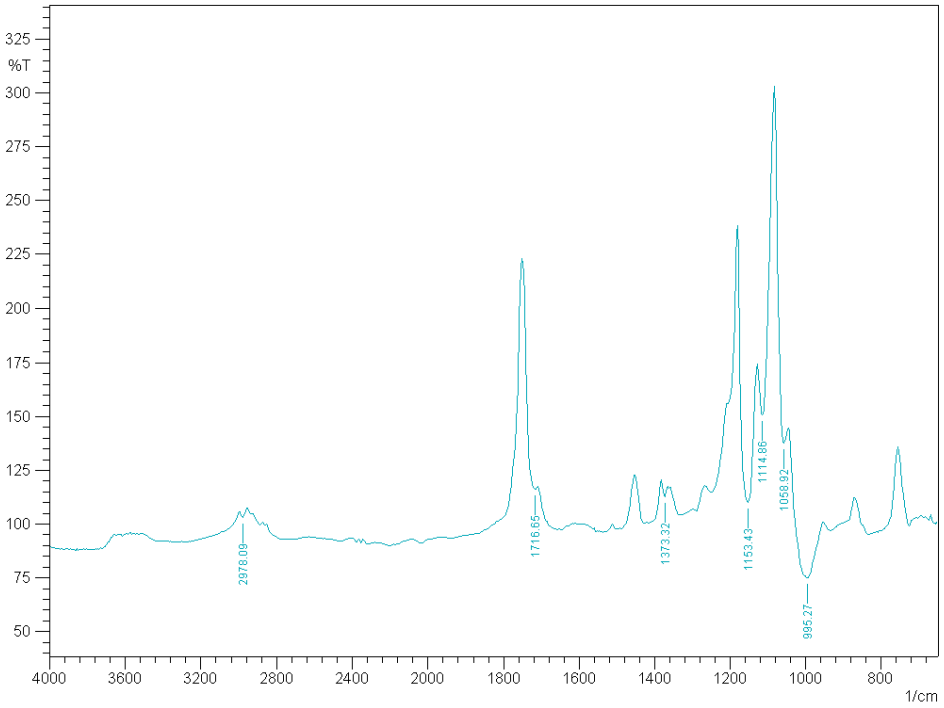
Şekil 3. 17 40 dk US- 180W t=3 dk FT-IR Spektrumu



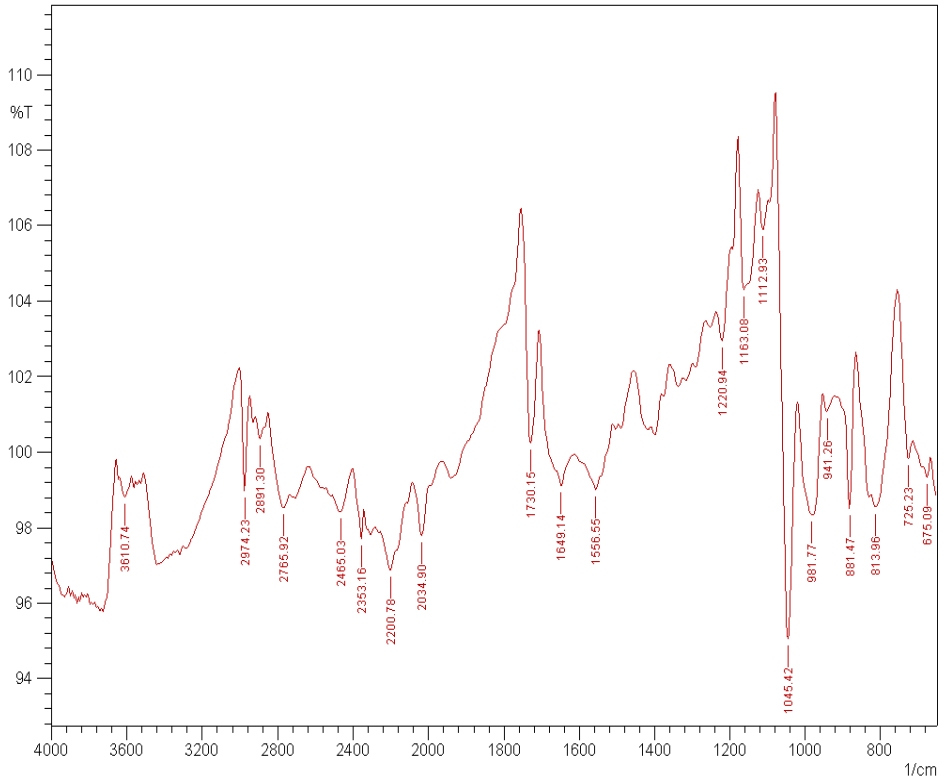
Şekil 3. 18 40 dk US- 90 W t=2 dk FT-IR Spektrumu



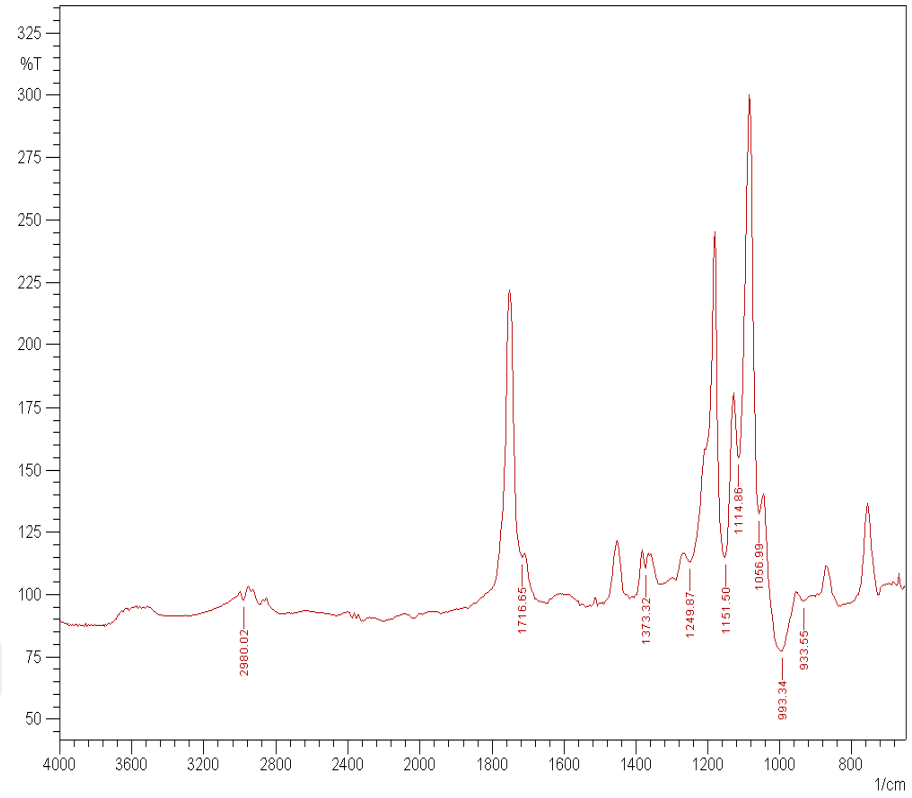
Şekil 3. 19 30 dk US- 90W t=3 dk FT-IR Spektrumu



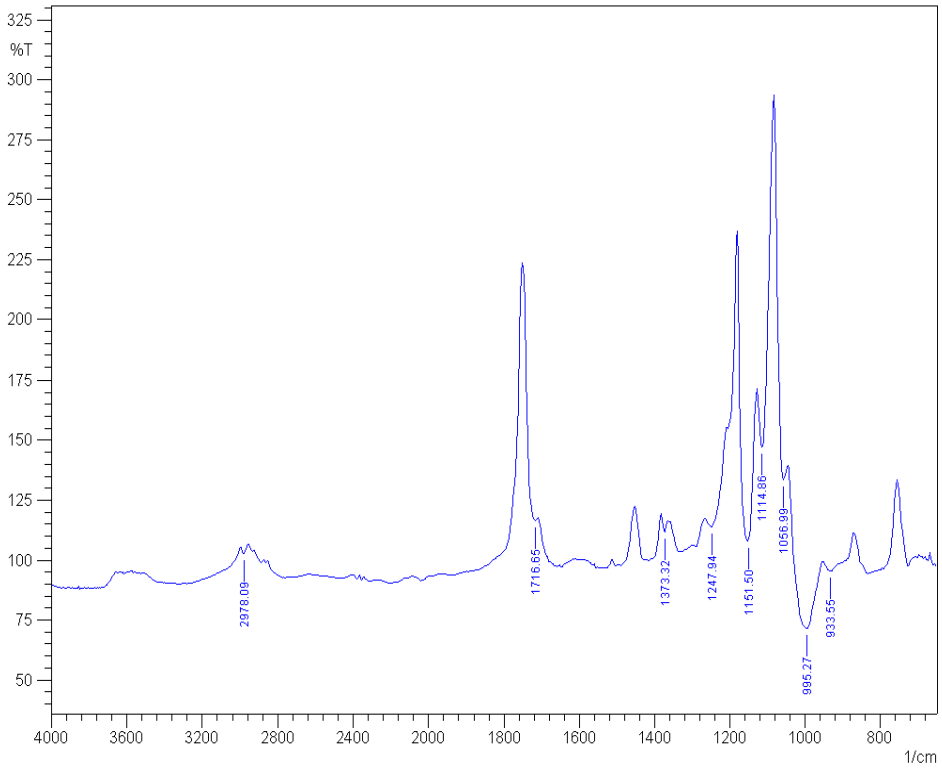
Şekil 3. 20 30 dk US- 360W t=1 dk FT-IR Spektrumu



Şekil 3. 21 30 dk US- 360W t=1 dk FT-IR Spektrumu

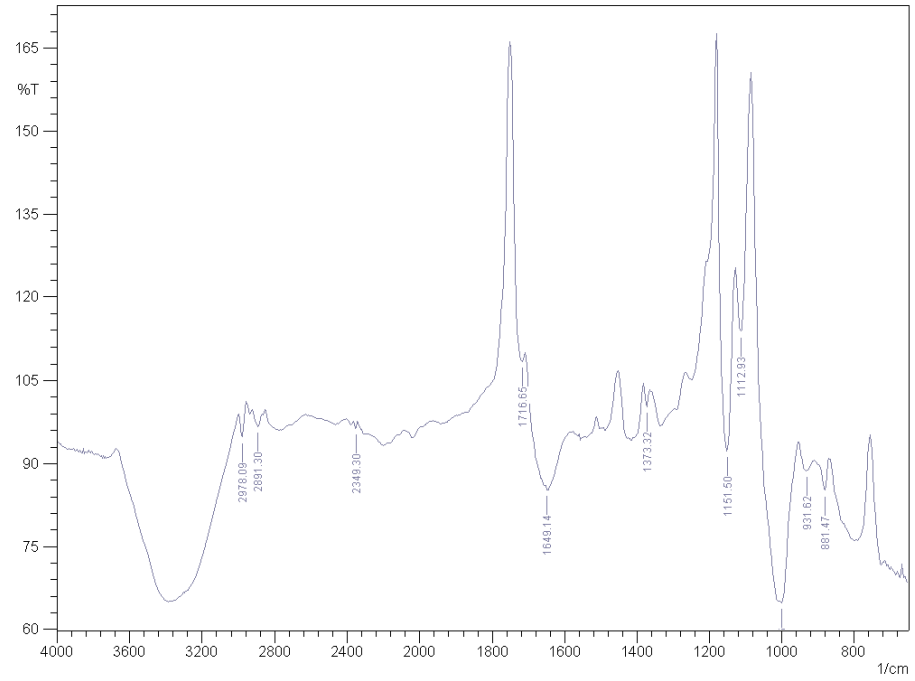


Şekil 3. 22 30 dk US- 360W t=2 dk FT-IR Spektrumu

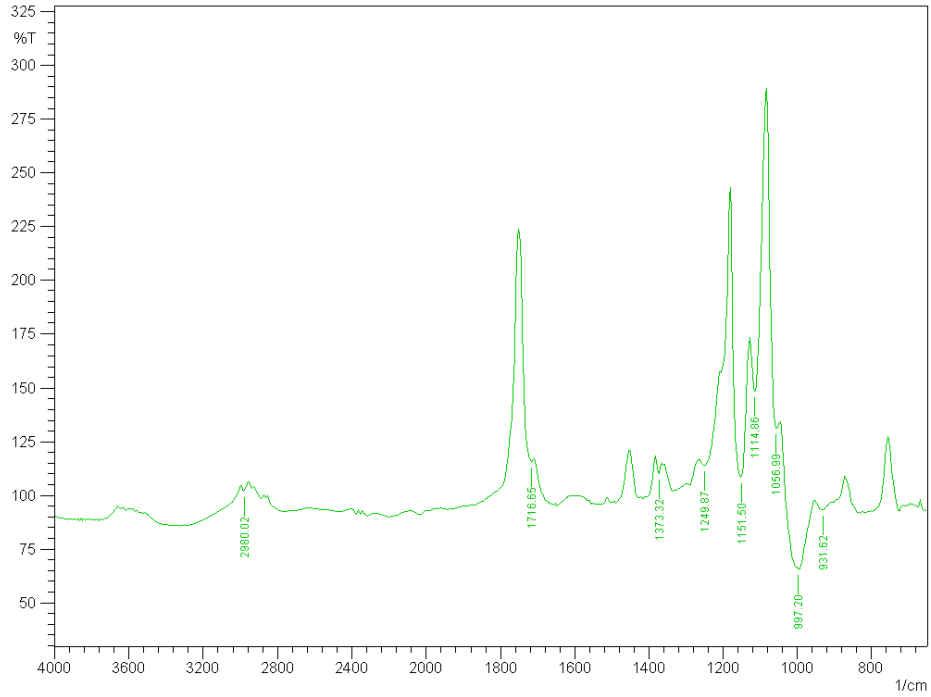


Şekil 3. 23 40 dk US- 600W t=1 dk FT-IR Spektrumu

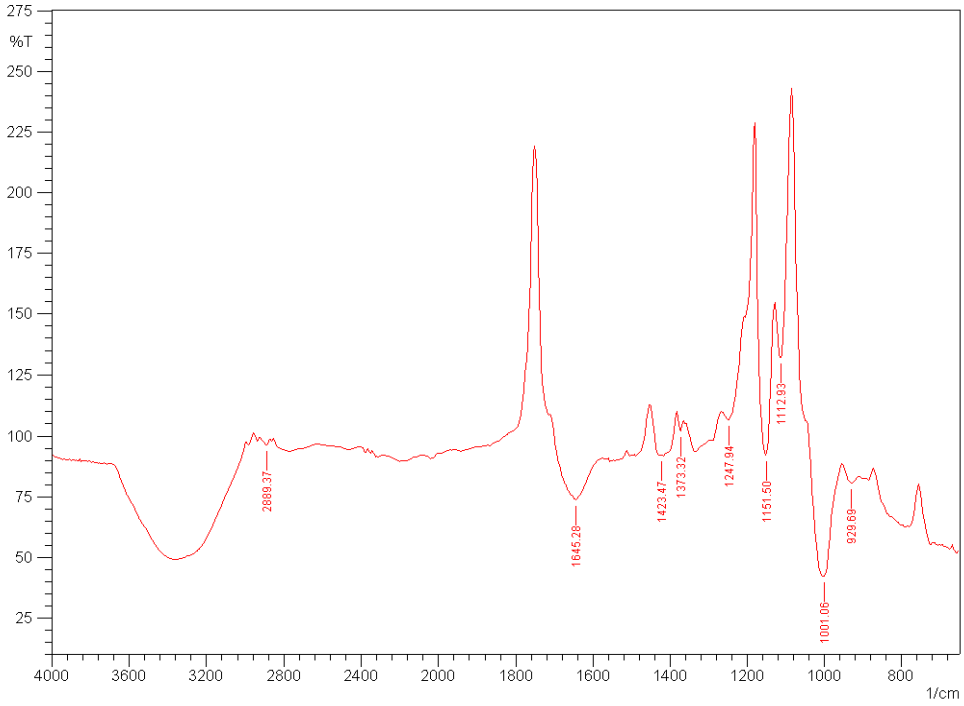
3.2.2. Mikrodalga- Ultrason Modifikasyonu ile Elde Edilen Nişasta Numunelerinin FTIR Sonuçları



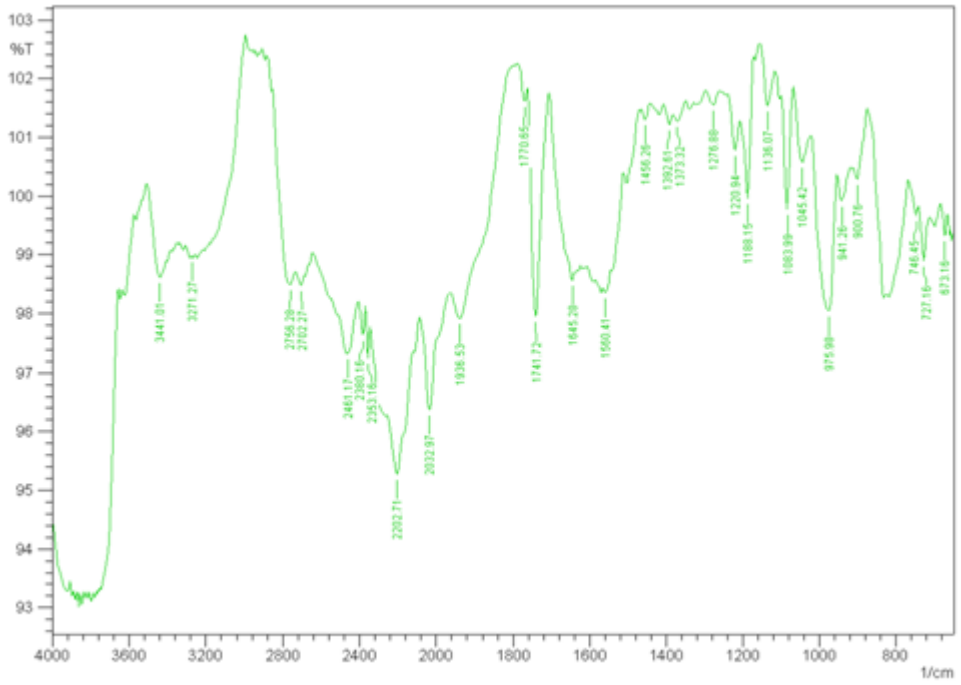
Şekil 3. 24 600W t=1 dk- 30 dk US FT-IR Spektrumu



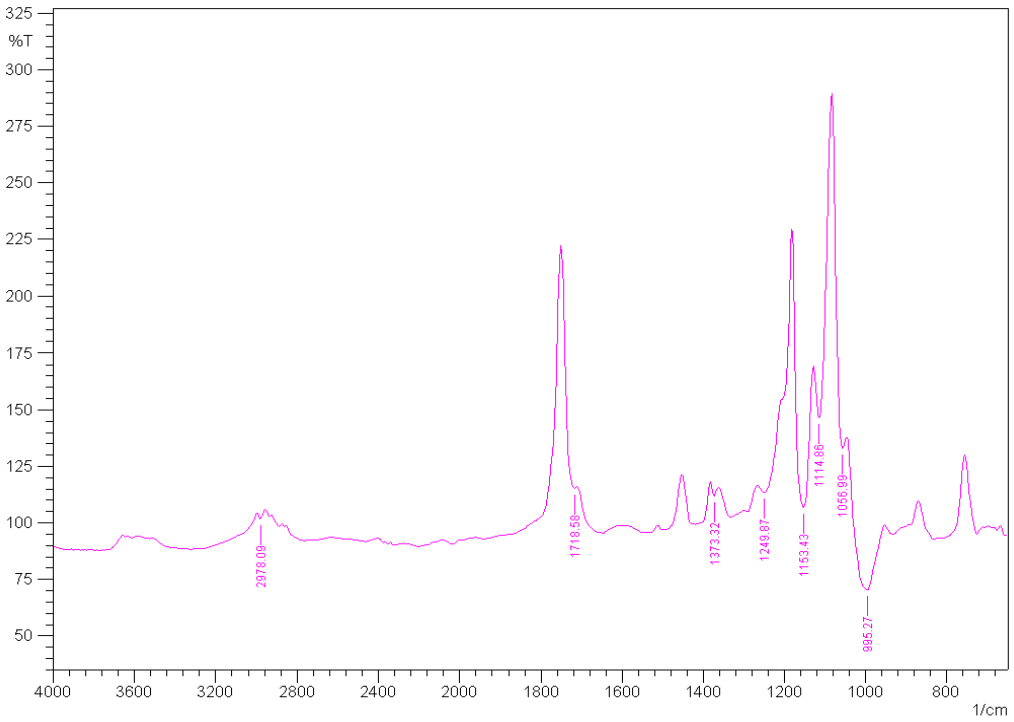
Şekil 3. 25 600W t=1 dk- 20 dk US FT-IR Spektrumu



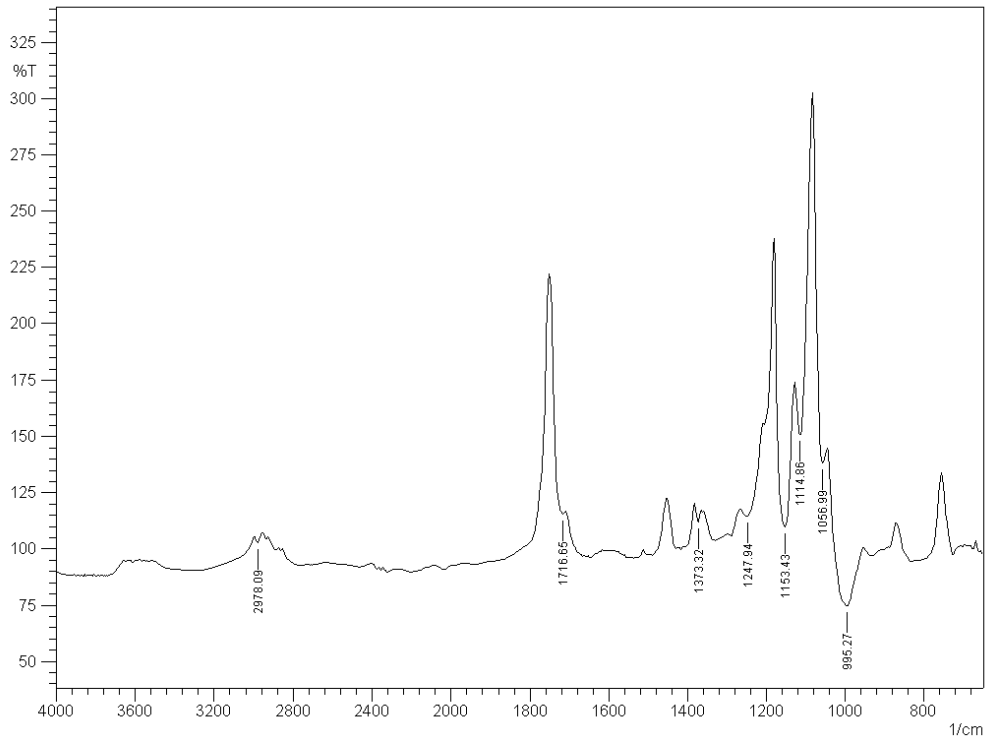
Şekil 3. 26 360W t=3 dk- 20 dk US FT-IR Spektrumu



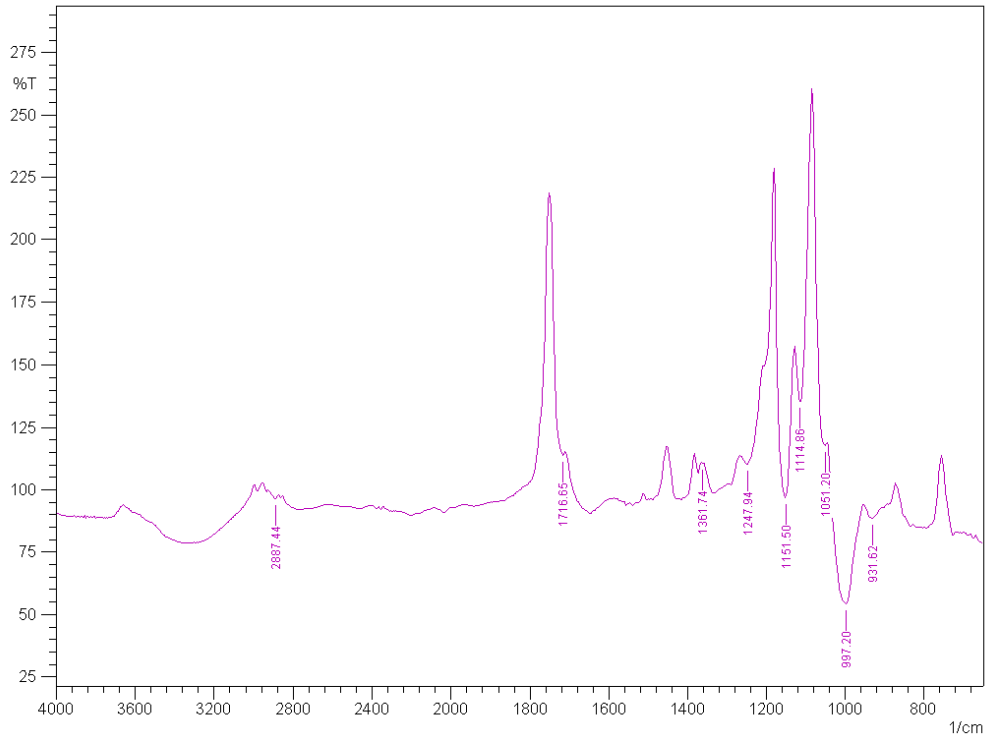
Şekil 3. 27 360W t=2 dk- 20 dk US FT-IR Spektrumu



Şekil 3. 28 90 W t=3 dk- 20 dk US FT-IR Spektrumu



Şekil 3. 29 180W t=1 dk- 20 dk US FT-IR Spektrumu



Şekil 3. 30 180W t=3 dk- 40 dk US FT-IR Spektrumu

4
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde bol miktarda üretilen mısır nişastasının üretim prosesleri sırasında ortaya çıkan olumsuz fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek, nişasta modifikasyonu sırasında tüketilen enerji miktarını ve kimyasal ajan oranını azaltmak, nişasta kullanımını arttırmayı sağlayacak modifikasyon işlemi öncesi ön modifikasyon işlemlerini gerçekleştirmektir. Bu çalışmada nişasta, çevre dostu fiziksel (mikrodalga ve ultrasonik) yöntemleri kombine bir şekilde kullanılmasıyla modifiye edilmiştir. Ultrason destekli modifikasyon yönteminde sıcaklık ve sürenin, mikrodalga destekli modifikasyon yönteminde ise mikrodalga gücü ve süre parametrelerinin nişastanın morfolojik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Öncelikle kütlece %30'luk pH=11 olarak hazırlanan nişasta çözeltilerine ultrason destekli modifikasyon uygulanmıştır. Deneyler 35 °C sabit sıcaklıkta; 20, 30 ve 40 dakika sürelerinde yapılmıştır.

Ardından, ultrasonik işlem görüp kurutulan nişasta numunelerine 90 W, 180 W, 360 W ve 600 W mikrodalga gücü ile; 1, 2 ve 3 dakika süresince mikrodalga destekli modifikasyon uygulanmıştır.

Modifiye nişasta üretimi için mikrodalga ve ultrasonik modifikasyon yöntemleri kombine olarak farklı sıralarda art arda uygulanmıştır. Her iki modifikasyon yöntemi ile yapılan çalışmalarda 600 W mikrodalga gücünde 1 dk sonrasında nişastanın yandığı gözlenmiştir. Diğer koşullarda (90, 180, 360, 600 W) üretilen numunelerin karakterizasyonu SEM ve FTIR cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Ultrasonik modifikasyon nişasta granüllerine, yüksek basınç gradyanlarına ve çevrelerindeki sıvı katmanların yüksek bölgesel hızlarına neden olan kavitasyon kabarcıklarının çökmesiyle mekanik olarak zarar vermektedir. Ultrasonik modifikasyon sonucunda oluşan bozulma, granül içerisine su girişini ve tutulmasını kolaylaştırmaktadır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ultrasonik

ve mikrodalga modifikasyonun nişasta granüllerinin yapısı ve boyutu üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermiştir. Mikrodalga modifikasyonu ise ayrıca yüzeyde çatlaklar oluşturmuştur. Yüksek ultrason gücü ve süresinde nişastanın hem iç hem de dış yüzeyinde bozulmalar oluşur. Nişastanın mikrodalga destekli modifikasyon işlemi sırasında kristal yapısındaki değişiklikler, sıcaklık artışına bağlı hasardan veya su kaybına bağlı olarak kristal yapının yeniden düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. Mikrodalga modifikasyonu yapıdaki suyu azalttığından kristal yapıda değişkliğe sebep olmuştur.

Ultrasonik modifikasyon işleminin neden olduğu değişikliklerin kapsamı; kullanılan farklı ultrason gücüne, süresine ve ortaya çıkan kavitasyon etkisine bağlıdır. Sonuç olarak, mısır nişastasının ultrasonik ve mikrodalga yöntemi ile modifikasyonu, uygun maliyetleri nedeniyle geniş bir endüstriyel uygulama alanı olan, çevre dostu fiziksel modifikasyon yöntemleridir.

Bu çalışma ile ultrason ve mikrodalga destekli modifikasyon yöntemlerinin ucuz, kısa süreli, çevre dostu, verimli ve kolay uygulanabilir olmaları nedeniyle doğal nişastanın modifikasyonunun da kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

Bu çalışmanın devamı olarak farklı koşullarda farklı nişasta kaynakları ile çalışılarak ham maddenin yapısal değişimleri ve fiziksel-kimyasal özellikleri incelenebilir. Ayrıca art arda ultrason-mikrodalga ve mikrodalga-ultrason destekli kombine modifikasyon yöntemleri uygulanarak farklı kaynaklardan modifiye nişasta üretimi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKÇA

[1] U. Shah, A. Gani, B. Ashwar, A. Shah, I. Wani, ‘’ Effect of infrared and microwave radiations on properties of Indian Horse Chesnut starch”, International Biological Macromolecules, vol. 84, pp. 166-173, 2016.

[2] B. Kaur, F. Ariffin, R. Bhat, A.A. Karim, “Progress in starch modification in the last decade,” Food Hydrocolloids, vol. 26, pp. 398–404, 2012.

[3] Ak Nişasta, Doğal Mısır Nişastası, https://www.aknisasta.com.tr/tr-TR/product/5/dogal-misir-nisastasi.html, 31 Ocak 2021.

[4] A. Nand, R. Charan, D. Rohindra, J. Khurma, ‘’Isolation and properties of starch from some local cultivars of cassava taro in Fiji”, The South Pacific Journal of Natural Science, vol. 26, pp. 45-48, 2008.

[5] J. Yu, P. Chang, X. Ma, “The preparation and properties of dialdehyde starch and thermoplastic dialdehyde starch,” Carbohydrate Polymers, vol. 79, pp. 296–300, 2010.

[6] A. Nafchi, M. Moradpour, M. Saeidi, A. Alias, ‘’ Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects”, Starch, vol. 65, pp. 61-72, 2015.

[7] Y. Li, A. Hu, J. Zheng, X. Wang, ‘’ Comparative studies on structure and physiochemical changes of millet starch under microwave and ultrasound at the same power”, International Journal of Biological Macromolecules, vol.141, pp. 76-84, 2019.

[8] Y. Zuo, P. Hebraud, Y., Hemar, M. Ashokkumar, ‘’Quantification of high-power ultrasound induced damage on potato starch granules using light microscopy”, Ultrasonics Sonochemistry, vol. 19, pp. 421-426, 2012.

[9] J. Sahari, S. M. Sapuan, E. S. Zainudin, M. A. Maleque, ‘’ Biodegradability and mechanical behaviour of sugar palm starch based biopolymer”, American Journal of Applied Sciences, vol. 11, pp.1836-1840, 2014.

[10] A. Miano, A. Ibarz, P. Augusto, ‘’ Ultrasound technology enhances the hydration of corn kernels without affecting their starch properties”, Journal of Foof Engineering, vol. 197, pp. 34-43, 2017.

[11] Q. Yang, X. Lu, Y. Chen, Z. Luo, Z. Xiao, ‘’ Fine structure, crystaline and physicochemical properties of waxy corn starch treated by ultrasound irradiation ‘’, Ultrasonics- Sonochemistry, vol. 51, pp. 350-358, 2019.

[12] S. Riyajan, ‘’ Robust and Biodegradable Polymer of Cassava Starch and Modified Natural Rubber”, Carbohydrate Polymers, vol. 134, pp. 267-277, 2015.

[13] H. Petersen, S. Radosta, W. Vorwerg, B. Kießler, ‘’ Cationic starch adsorption onto cellulosic pulp in the presence of other cationic synthetic additives”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 433, pp. 1-8, 2013.

[14] A. Smith,”The biosynthesis of the starch granule” Biomacromolecules, vol. 2, pp. 335–341, 2001.

[15]J. Bai, X. Xie, X. Li, Y. Zhang, ‘’Synthesis of octenylsuccinic-anhydride-modified cassava starch in supercritical carbon dioxide”, Starch, vol 69, pp. 1700018, 2017.

[16] P. Lemos, L. Barbosa, I. Ramos, R. Coelho, J. Druzian, ‘’Characterization of amylose and amylopectin fractions seperated from potato, banana, corn and cassava starches”, International Journal of Biological Macromolecules, vol.132, pp. 32-42, 2019.

[17] V. Vamadevan, E. Bertoft, ‘’Structure-function relationships of starch components”, Starch, vol. 67, pp. 55–68, 2015.

[18] A. Okyere, E. Bertoft, G. Annor, ‘’Modification of cereal and tuber waxy starches with ratio frequency cold plasma and its effects on waxy starch properties”, Carbohydrate Polymers, vol. 223, pp. 115075, 2019.

[19] B. Bergel, S. Osorio, L. Luz, R. Santana, ‘’ Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch”, Carbohydrate Polymers, vol. 200, pp. 106-114, 2018.

[20] P. Zhang, R. Whistler, J. BeMiller, B. Hakamer, ‘’ Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review”, Carbohydrate Polymers, vol. 59, pp. 443-458, 2005.

[21] F. Zhang, Y. Zhang, K. Thakur, J. Zhang, Z. Wei, ‘’ Structural and physicochemical characteristics of lycoris starch treated with different physical methods”, vol. 275, pp. 8-14, 2019.

[22] H. Köksel, Karbonhidratlar. Gıda Kimyası. Saldamlı, İ. (Ed.), Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 2005.

[23] A. Bertolini, Starches, Characterization, Properties and Applications (CRC Press, USA), 2009.

[24] S. G. Haralampu, ‘’Resistant starch–A review of the physical properties and biological impact of RS3”, Carbohydrate Polymers, vol. 41, pp. 285–292, 2000.

[25] K. Kahraman, Farklı nişasta kaynaklarından çapraz bağlı nişasta üretimi ve karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği, Doktora Tezi, 2011.

[26] Y. Zhang, S. Zhang, X. Wang, R. Chen, Y. Wang, “Effect of carbonyl content on the properties of thermoplastic oxidized starch,” Carbohydrate Polymers, vol. 78, pp. 157–161, 2009.

[27] P. Murphy, “Starch,” in Handbook of Hydrocolloids, 41–65, CRC Press, 2000.

[28] Q. Sun, Y. Xu, L. Xiong, ‘’ Effect of microwave- assisted dry heating with xanthan on normal and waxy corn starches”, International Journal of Biological Macromolecules, vol. 68, pp. 86-91, 2014.

[29] V. Vamadevan, E. Bertoft, ‘’ Impact of different structural types of amylopectin on retrogradation”, Food Hydrocolloids, vol. 80, pp.88-96, 2018.

[30] J.N. BeMiller, ‘’Physical modification starch”, In Starch in Food, vol.2, pp. 223-253, 2018.

[31] M. Singh, A. Adedeji, ‘’ Characterization of hydrothermal and acid modified proso millet starch”, LWT- Food Science and Technology, vol. 79, pp. 21-26, 2017.

[32] S. Punia, ‘’ Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic- A review”, International Journal of Biological Macromolecules, vol. 144, pp. 578-585, 2020.

[33] T. Karapantsios, ‘’Conductive drying kinetics of pregelatinized starch thin films”, Journal Food Engineering, vol. 76, pp. 477–489, 2006.

[34] M. Sujka, J. Jamroz, ‘’Ultrasound- treated starch:SEM and TEM imaging and functional behaviour”, vol. 31, pp. 413-419, 2013.

[35] S.U. Kadam, B.K. Tiwari, C. Alvarez, C.P. O’Donnell “Ultrasound Applications fort he Extraction, Identification and Delivery of Food Proteins and Bioactive Peptides”, Trends in Food Science & Technology, vol. 46, pp. 60-67, 2015.

[36] K. Ponmurugan, N.A. Al-Dhabi, J.P. Maran, K. Karthikeyan, I.G. Moothy, N. Sivarajasekar, J.J.B. Manoj, “Ultrasound Assisted Pectic Polysaccharide Extraction and its Characterization from Waste Heads of Helianthus Annus”, Carbohydrate Polymers, vol. 173, pp. 707-713, 2017.

[37] S.Q. Liew, G.C. Ngoh, R. Yusoff, W.H. Teoh, “Sequential Ultrasound-Microwave Assisted Acid Extraction (UMAE) of Pectin from Pomelo Peels”, International Journal of Biological Macromolecules, vol. 93, pp. 426-435, 2016.

[38] Y., Yang, Z., Wang, D. Hu, K. Xiao, J. Wu, “Efficient Extraction of Pectin from Sisal Waste by Combined Enzymatic and Ultrasonic Process”, Food Hydrocolloids, vol. 79, pp. 189-196, 2018.

[39] C. Colodel, C. Petkowicz, “Acid Extraction and Physicochemical Characterization of Pectin from Cubiu (Solanum Sessiliflorum D.) Fruit Peel”, Food Hydrocolloids, vol. 86, pp. 193-200, 2019.

[40] N. Bayar, T. Bouallegue, M. Achour, M. Kriaa, A. Bougatef, R. Kammoun, “Ultrasonic Extraction of Pectin from Opuntia Ficus Indica Cladodes After Mucilage Removal: Optimization of Experimental Conditions and Evaluation of Chemical and Functional Properties”, Food Chemistry, vol. 235, pp. 275-282, 2017.

[41] C. Chen, L. You, A.M. Abbasi, X. Fu, R.H. Liu, “Optimization for Ultrasound Extraction of Polysaccharides from Mulberry Fruits with Antioxidant and Hyperglycemic Activity in vitro”, Carbohydrate Polymers, vol. 130, pp. 122-132, 2015.

[42] F. Chemat, Z. Huma, M. Khan, ”Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction”, Ultrasonics Sonochemistry, vol. 18, pp. 813-835, 2011.

[43] A. Ashogbon, E. Akintayo, ”Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources”, Starch/Starke vol. 66, pp. 41-57, 2014.

[44] R. Sagum, J. Arcot, ” Effect of domestic processing methods on the starch, non-starch polysaccharides and in vitro starch and protein digestibility of three varieties of rice with varying levels of amylose”, Food Chemistry, vol. 1, pp. 107-111, 2000.

[45] Z. Ud Din, H. Xiong, Z. Wang, P. Fei, I. Ullah, A.B. Javaid, Y. Wang, W. Jin, L. Chen, ”Effects of sucrose fatty acid esters on the stability and bonding performance of high amylose starchbased wood adhesive”, International Journal of Biological Macromolecules., vol. 104, pp. 846–853, 2017.

[46] I. Jayakody, R. Hoover, ”Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical sources: A review”, Carbohydrate Polymer, vol. 74, pp. 691–703, 2008.

[47] M. Piecyk, B. Druzynska, A. Oltarzewska, R. Wolosiak, E. Worobiej, E. Ostrowska- Ligeza, ”Effect of hydrotermal modifications on properties and digestibility of grass pea starch”, Interntional Journal of Biological Macromolecules, vol. 118, pp. 2113-2120, 2018.

[48] M. Brasoveanu, M. Nemtanu, “Behaviour of starch exposed to microwave radiation treatment,” Starch-Starke, vol. 66, pp. 3–14, 2014.

[49] G. Lewandowicz, T. Jankowski, J. Fornal, ‘’ Effect of microwave radiation on physico-chemical properties and structure of cereal starches”, Carbohydrate Polymers, vol. 42, pp. 193-199, 2000.

[50] R. Ciriminna, D. Carnaroglio, R. Delisi, S. Arvati, A. Tamburino, M. Pagliaro, “Industrial Feasibility of Natural Products Extraction with Microwave Technology”, Chemistry Select, vol. 3, pp. 549-555, 2016.

[51] H. Wang, J. Ding, N. Ren, “Recent Advances in Microwave-Assisted Extraction of Trace Organic Pollutants from Food and Environmental Samples”, Trends in Analytical Chemistry, vol. 75 pp. 197-208, 2016.

[52] S.E. Büyüktuncel, “Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I”, Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, vol. 32(2), pp. 209-242, 2012.

[53] A.K. Agarwal, P. Goyal, P. Desai, ve G.K. Singh, “Isolation of Pectin from Emblica Officinalis & Linum Unitatissimum Using Microwave Assisted Extraction Technique and Compare with Conventional Extraction Method”, International Journal of Pharma Research & Review, vol. 4(2), pp. 16-20, 2015.

[54] N. Tongkham, B. Juntasalay, P. Lasunon, N. Sengkhamparn, “Dragon Fruit Peel Pectin: Microwave-Assisted Extraction and Fuzzy Assessment”, Agriculture and Natural Resources, vol. 51, pp. 262-267, 2017.

[55] A. Szepes, M. Hasznos-Nezdei, J. Kovacs, Z. Funke, J. Ulrich, P. Szabo-Revesz, “Microwave processing of natural biopolymers studies on the properties of different starches”, International Journal of Pharmaceutics, vol. 302, pp. 166– 171, 2005.

[56] https://www.ceyrekmuhendis.com/elektromanyetik-spektrum, 6 Şubat 2021.

[57] G. Lewandowicz, J. Fornal, A., Walkowski, “Effect ofmicrowave radiation on physico-chemical properties and structure of potato and tapioca starches,” Carbohydrate Polymers, vol. 34, pp. 213–220, 1997.

[58] S. Banura, R. Thirumdas, A. Kaur, R. Deshmukh, U.S. Annapure, ‘’ Modification of starch using low pressure radio frequency air plasma”, LWT, vol. 89, pp. 719-724, 2018.

[59] N. Misra, S. Pankaj, A. Segat, K. Ishikawa, ‘’ Cold plasma interactions with enzymes in foods and model systems”, Trends in Food Science & Technology, vol. 55, pp. 39-47,2016.

[60] Y. Monroy, S. Rivero, M. Garcia, ‘’Microstructural and techno-functional properties of cassava starch modified by ultrasound”, Ultrasonics – Sonochemistry, vol. 42, pp. 795-804, 2018.

[61] N. Castanha, D. Santos, R. Cunha, P. Augusto, ‘’ Properties and possible applications of ozone- moified potato starch”, Food Research International, vol. 116, pp. 1192-1201, 2019.

[62] M. Lukasiewicz, S. Kowalski, “Low power microwave assisted enzymatic esterification of starch”, Starch-Starke, vol. 64, pp. 188–197, 2012.

[63] K. Sangseethong, N. Termvejsayanon, K. Sriroth, ‘’ Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide- oxidized cassava starches”, Carbohydrate Polymers, vol. 2010, pp. 446-453, 2010.

[64] P. Tomasik, C. Schilling, ‘’Chemical Modification of Starch,” Advances in Carbonhydrate Chemistry and Biochemistry”, vol. 59, pp. 175-403, 2004.

[65] S. Shabana, R. Prasansha, I. Kalinina, I. Potoroko, U. Bagale, S. H. Shirish, ‘’ Ultrasound assisted acid hydrolyzed structure modification and loading of antioxidants on potato starch nanoparticles”, Ultrasonics – Sonochemistry, vol. 51, pp. 444-450, 2019.

[66] J. Liu, B. Wang, L. Lin, J. Zhang, W. Liu, J. Xie, Y. Ding, ‘’Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch”, Food Hydrocolloids, vol, 36, pp. 45-52, 2014.

[67] Z. Li, W. Liu, Z. Gu, C. Li, Y. Hong, L. Cheng, ‘’ The effect of starch concentration on the gelatinization and liquefaction of corn starch”, Food Hydrocolloids, vol. 48, pp. 189-196, 2015.

[68] A. Hu, S. Jiao, J. Zheng, L. Li, Y. Fan, L. Chen, Z. Zhang, ‘’ Ultrasonic frequency effect on corn starch and its cavitation”, LWT- Food Science and Technology, vol. 60, pp. 941-947, 2015.

[69] D. Deka, N. Sit, ‘’ Dual modification of taro starch by microwave and other heat moisture treatments”, International Journal of Biological Macromolecules, vol. 92, pp. 416-422, 2016.

[70] M. Sujka, ‘’Ultrasonic modification of starch- Impact on granules porosity”, Ultrasonics Sonochemistry, vol. 37, pp. 424-429, 2017.

[71] A. Gryzkin, T. Zieba, M. Kapelko, A. Buczek, ‘’Effect of thermal modifications of potato starch on its selected properties”, Food Hydrocolloids, vol. 40, pp. 122-127, 2014.

[72] N. Castanha, M. Junior, P. Augusto, ‘’Potato starch modification using the ozone technology”, Food Hydrocolloids, vol. 66, pp. 343-356, 2017.

[73] C. Zhang, S. Lim, H. Chung, ‘’ Physical modification of potato starch using mild heating and freezing with minor addition of gums”, Food Hydrocolloids, vol. 94, pp. 294-303, 2019.

[74] M. Włodarczyk-Stasiak, A. Mazurek, J. Jamroz, S. Pikus, ‘’ Physicochemical properties and structure of hydrothermally modified starches”, Food Hydrocolloids, vol. 95, pp. 88-97, 2019.

[75] W. T. Chong, U. Uthumporn, A. A. Karim, L.H. Cheng, " The influence of ultrasound on the degree of oxidation of hypochlorite-oxidized corn starch", LWT- Food Science and Technology, vol. 62, pp. 182-190, 2013.

[76] I. Przetaczek-Rożnowska, T. Fortune, M. Wodniak, M. Labanowska, P. Pajak, K. Królikowska, " Properties of potato starch treated with microwave radiation and enriched with mineral additives", International Journal of Biological Macromolecules, vol. 124, pp. 229-234, 2019.

[77] X. Hu, B. Guo, C. Liu, X. Yan, J. Chen, S. Luo, Y. Liu, H. Wang, R. Yang, Y. Zhong, J. Wu, " Modification of potato starch by using superheated steam", Carbohydrate Polymers, vol. 198, pp. 375-384, 2018.

[78] F. Lima, C. Andrade, "Effect of melt- processing and ultrasonic treatment on physical properties of high- amylose maize starch", Ultrasonic Sonochemistry, vol. 17, pp. 637-641, 2010.

[79] D. Wang, X. Ma, L. Yan, T. Chantapakul, W. Wang, T. Ding, X. Ye, D., Liu, "Ultrasound assisted enzymatic hydrolysis of starch catalyzed by glucoamylase: Investigation on starch properties and degradation kinetics", Carbohydrate Polymers, vol.175, pp. 47-54, 2017.

[80] T. Büyüksırıt, H. Kuleşan, "Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı", GIDA, vol. 39(4), pp. 235-241, 2014.

[81] TAEK, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Nasıl Çalışır? Ne İşe Yarar?, http://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/948-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html, 29 Ocak 2019.

[82] L. Jayakody, R. Hoover, "Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins – a review", Carbohydrate Polymers, vol. 74, pp. 691–703, 2008.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. **Yılmaz, A., Tuğrul**, **N.,** "Modification of Natural Corn Starch Using Different Methods", Journal of Current Research on Engineering, Science and Technology, vol. 6, pp. 37-44, 2020.