

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA AMBALAJLANMASI VE SERVİSİNDE KULLANILABİLECEK
NIŞASTA BAZLI KÖPÜK TABAK ÜRETİMİ**

Süleyman POLAT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

2011

**GIDA AMBALAJLANMASI VE SERVİSİNDE KULLANILABİLECEK
NİŞASTA BAZLI KÖPÜK TABAK ÜRETİMİ**

Süleyman POLAT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

2011

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA AMBALAJLANMASI VE SERVİSİNDE KULLANILABİLECEK
NİŞASTA BAZLI KÖPÜK TABAK ÜRETİMİ

SÜLEYMAN POLAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez .../.../2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (.....) not takdir edilerek Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç.Dr. Mustafa Kemal USLU (Danışman)

Doç.Dr. Sibel TUNÇ

Yrd. Doç.Dr. Mustafa ERBAŞ

ÖZET

GIDA AMBALAJLANMASI VE SERVİSİNDE KULLANILABİLECEK NİŞASTA BAZLI KÖPÜK TABAK ÜRETİMİ

Süleyman POLAT

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa Kemal USLU

Haziran 2011, 96 Sayfa

Tez çalışması kapsamında, glioksal veya fosfor oksiklorit ile çapraz bağlanmış nişasta ve bir takım yardımcı malzemeler (mısır lifi, kaolen, balmumu) kullanılarak mekanik direnci ve suya karşı dayanımı yüksek köpük tabakların üretilmesi hedeflenmiştir. Doğal mısır nişastası iki farklı çapraz bağlayıcı ajan (glioksal, fosfor oksiklorit) ile farklı konsantrasyonlarda muamele edilerek çapraz bağlanmıştır. Yapılan ön denemeler sonucunda fosfor oksiklorit ile çapraz bağlanmış nişastadan köpük tabak üretilmeyeceği bulunmuştur.

Mısır nişastası değişik oranlarda glioksal (0.127, 0.381, 0.641, 1.270 g/kg nişasta) ile tepkimeye sokulmuş ve tepkime sonrasında serbest glioksal miktarı ölçülmüştür. Eklenen glioksal oranına bağlı olarak farklı miktarda glioksal'ın (sırasıyla 0.126, 0.269, 0.271, 0.468 g/kg) nişasta ile çapraz bağlandığı bulunmuştur. Glioksal ile çapraz bağlama oranı arttıkça nişastanın jelatinizasyon sıcaklığı düşmüş, tepe viskozite ve son viskozite değerleri artmıştır.

Doğal nişastadan üretilen tabakların hem görsel muayene sonucu hem de mikrograf görüntüleri incelendiğinde yüzeyinde çatlaklar olduğu ve bu çatlakların çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabaklarda kaybolduğu gözlemlenmiştir. 0.126 g/kg ve 0.269 g/kg glioksal ile çapraz bağlanan nişastalardan (G1 ve G2) üretilen tabakların yoğunlukları doğal nişastadan üretilen tabaklara göre % 61 oranında daha az olduğu bulunmuştur. Doğal nişastadan üretilen tabakların su emme miktarı %95.5±5.74 iken G1'den üretilen tabakların su emme miktarının %44.71±4.3'e düştüğü tespit edilmiştir. G1'den üretilen tabaklardan gıda benzeri maddeye (su) migrasyonla geçen glioksal miktarını tespit edilmiş ve tabaklardan bir saat içerisinde migrasyonla 0.175 mg/dm² glioksalın geçtiği bulunmuştur. Bu değer Birleşik Alman Risk Araştırma Enstitüsünün (BfR) belirlediği gıda ile temas eden kağıtlardan geçmesine izin verilen glioksal miktarından yaklaşık 10 kat daha az olduğu belirlenmiştir.

Yapılan tüm analizler sonucunda G1'den üretilen tabakların diğer tabaklardan üstün özelliklerde olduğu bulunmuştur. Bu tabakların özelliklerini daha da geliştirmek için değişik oranlarda mısır lifi, kaolen ve balmumu formülasyonlara eklenerek köpük tabaklar üretilmiştir.

Yapılan görsel incelemeler ve analizler sonucunda G1'in % 10'u kadar mısır lifi, kaolen veya balmumu ilavesinin tabakların su emme miktarını düşürdüğü, fiziksel özelliklerini geliştirdiği bulunmuştur.

Ayrıca çapraz bağlı mısır nişastasına (G1) % 10 mısır lifi, % 10 kaolen ve %10 balmumu ikili ve üçlü kombinasyonlar halinde eklenerek de köpük tabaklar üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir.

Kaolen + balmumu, lif + balmumu, ve lif + kaolen + balmumu kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların su emme miktarlarının sırasıyla %13, % 14 ve % 9 olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu tabakların tüm mekanik özelliklerinin sadece G1'den üretilen tabaklardan üstün olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda gıda ambalajı ve servisinde kullanabilecek en iyi tabakların çapraz bağlı nişastaya (G1) mısır lifi + balmumu, kaolen + balmumu veya kaolen + lif + balmumu kombinasyonları ilave edilerek üretilebileceği bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Nişasta, Glioksal, Çapraz Bağlama, Köpük Tabak

JÜRİ: Yrd. Doç.Dr. Mustafa Kemal USLU (Danışman)

Doç.Dr. Sibel TUNÇ

Yrd. Doç.Dr. Mustafa ERBAŞ

ABSTRACT

PRODUCTION OF FOAM TRAYS BASED ON STARCH FOR USING FOOD PACKAGING AND SERVICE

Süleyman POLAT

M.Sc. Thesis in Department of Food Engineering

Adviser: Assist. Prof. Mustafa Kemal USLU

June 2011, 96 Pages

The subject of the research is to produce foam trays having good mechanic strength and water resistant from starch by crosslink with glyoxal or phosphor oxychloride and adding some additives. Natural corn starch cross linked by using two different cross linking agents (glyoxal, phosphor oxichloride) in different concentrations. As a result of pre-researches, it was found that it cannot be produced foam trays by starch cross linked with phosphor oxchloride.

Corn starch was reacted with glyoxal at different ratios (0.127, 0.381, 0.641, 1.270 g/kg starch) and after reaction, unreacted glyoxal amount in the suspension was determined. Different amount of glyoxal (0.126, 0.269, 0.271, 0.468 g/kg, respectively) was cross-linked with starch depending on added amount of glyoxal. Gelatinization temperature of starch decreased while peak viscosity and end viscosity values of starch increased proportionally to the degree of cross-linkage.

Both the visual observation and micrograph view of the trays produced from natural starch show that native cornstarch trays had a surface with a lot of small holes and occasionally cracks. No cracks and holes were seen on the surface of trays made from cross-linked starches. It was found that the density of the trays produced from starch cross-linked with 0.126 g/kg and 0.269 g/kg glyoxal (G1 and G2) was 61% less than native starch trays. The water absorption capacity of the native starch trays was found as 95.5% however that of trays made from G1 decreased to 44.7%.

The amount of glyoxal migrated from trays (produced from G1) to food like material was determined. It was found that 0.175 mg/dm² glyoxal migrated from the trays in an hour. This value is nearly 10 times less than the glyoxal limit that can migrate from papers contacting with food was established by German Federal Institute for Risk Assessment (BfR).

The result of all the analysis showed that the trays produced from G1 had superior properties than the other trays.

Further developing of properties of the trays, trays were prepared by adding corn fiber, kaolin and beeswax at different amounts. The result of visual inspection and analysis, it was found that 10% corn fiber, kaolin or beeswax addition to the tray formulation decreased water absorption capacity and increased physical properties of the trays.

Also trays were produced by adding two or three combinations of corn fiber (%10), kaolin (10%) and beeswax (10%) and their properties were investigated.

It was found that the water absorption capacities of the trays produced by adding kaolin + beeswax, fiber + beeswax and fiber + kaolin + beeswax combinations were 13%, 14% and 9%, respectively. Furthermore, all the mechanical properties of these trays were superior to the trays produced from only G1.

As a result of this study, it was concluded that the best trays that can be used in food packaging and service could be produced by adding corn fiber + beeswax, kaolin + beeswax or kaolin+ fiber+ beeswax combination to the G1.

KEY WORDS: Starch, Glyoxal, Cross-linkage, Foam tray

COMMITTEE: Assist. Prof. Dr. Mustafa Kemal USLU (Adviser)

Assoc. Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Assist. Prof. Dr. Mustafa ERBAŞ

ÖNSÖZ

Son yıllarda, biyobozunur ambalaj malzemeleri üzerine yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. Tüketicilerin doğal ürünlere gösterdiği ilginin artması, hali hazırdaki plastik malzemelerden çeşitli kimyasal maddelerin göçünün gıdalarda kimyasal kirlenmeye yol açması, çevre kirliliğini azaltacak yeni ambalaj materyallerine olan talebin artması, plastik malzemelerin üretiminde kullanılan monomerlerin petrol kaynaklı olması ve her geçen gün petrol kaynaklarının azalması, biyobozunur ambalaj malzemeleri üzerinde yapılan bilimsel araştırmaları hızlandırmıştır.

Bu alanda yapılan çalışmalarda genellikle farklı biyolojik kaynaklardan ambalaj materyalleri üretilerek bunların özellikleri araştırılmıştır. Ancak bu ambalaj malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar varsa da bunların sayısı oldukça azdır. Özellikle çapraz bağlanmış nişastadan köpük tabak üretimi ve çapraz bağlamanın tabak özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

Araştırma sonuçlarının yapılacak benzeri çalışmalara ışık tutmasını ve teknolojiye aktarılarak ülkemiz sanayi ve ekonomisine katkılar sağlamasını dilerim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen ve bu konuda çalışma olanağı sağlayan danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa Kemal USLU'ya, tez çalışmam boyunca en güzel anılarımı paylaştığım sevgili dostlarım Arş. Gör. Cüneyt Dinçer ve Ahmet Aygün'e, ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm Akdeniz Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve lisansüstü öğrencilerine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu araştırmanın gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi ve TÜBİTAK yetkililerine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI	6
2.1. Nişastanın Modifikasyonu	6
2.2. Nişasta Esaslı Köpük Ürün Üretimi.....	11
3. MATERYAL ve METOT	16
3.1. Materyal	16
3.2. Metot	17
3.2.1. Nişasta örneklerinin çapraz bağlayıcı ajanlarla modifikasyonu.....	17
3.2.1.1. Fosfor oksiklorit ile çapraz bağlama.....	17
3.2.1.2. Glioksal ile çapraz bağlama.....	17
3.2.2. Nişasta örneklerinin viskozite değerinin belirlenmesi.....	18
3.2.3. Nişasta ile tepkimeye girmeyen serbest glioksal miktarının belirlenmesi.....	19
3.2.4. Köpük levha ve tabak üretimi.....	21
3.2.5. Migrasyon testi.....	22
3.2.6. Köpük tabak özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılan yardımcı malzemelerin hazırlanması.....	22
3.2.7. Yardımcı malzemeler ilave edilerek köpük tabak üretimi.....	23
3.2.8. Köpük tabakların görsel olarak değerlendirilmesi.....	25

3.2.9. Yoğunluk tespiti.....	25
3.2.10. Nem miktarı tayini.....	26
3.2.11. Taramalı elektron mikroskobu altında inceleme.....	26
3.2.12. Köpük tabakların renk değerlerinin ölçümü.....	27
3.2.13. X-ışını kırınım cihazı altında inceleme.....	27
3.2.14. Su emme miktarı tayini.....	28
3.2.15. Mekanik özelliklerinin ölçülmesi.....	28
3.2.15.1. Gerilme mukavemeti ve kopma anındaki yüzde uzama miktarının belirlenmesi.....	29
3.2.15.2. Bükülme gerilmesi, bükülme boyut değişimi ve elastik modülünün belirlenmesi.....	30
3.2.16. İstatistiksel yöntem.....	32
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	33
4.1. Köpük Tabak Üretimi ile İlgili Analiz ve Ön Deneme Bulguları	33
4.2. Fosfor oksiklorid ile çapraz bağlama.....	35
4.3. Glioksal ile çapraz bağlama.....	35
4.3.1. Nişasta ile tepkimeye giren glioksal miktarı.....	36
4.3.2. Nişasta jelinde viskozite ölçümü.....	38
4.3.3. Çapraz bağlamanın nişastanın morfolojisi üzerine etkisi.....	41
4.3.4. Çapraz bağlamanın nişastanın x-ışını kırınımı deseni üzerine etkisi.....	43
4.4. Glioksal ile Çapraz Bağlanmış Nişastadan Köpük Tabak Üretimi.....	45
4.4.1. Köpük tabakların genel özellikleri.....	45
4.4.2. Köpük tabakların renk değerleri.....	50
4.4.3. Köpük tabakların x-ışını kırınımı deseni.....	52
4.4.4. Köpük tabakların yüzde su emme miktarı.....	54
4.4.5. Glioksal oranının köpük tabakların mekanik özellikleri üzerine etkisi....	56
4.4.6. Migrasyon analizi.....	58
4.5. Çapraz Bağlı Nişasta ve Yardımcı Malzemeler Kullanarak Köpük Tabak Üretimi.....	60
4.5.1. Köpük tabakların genel özellikleri.....	60

4.5.2. Renk analizi sonuçları.....	63
4.5.3. Taramalı elektron mikroskobu analizleri.....	65
4.5.4. X-ışını kırınımı analizi.....	68
4.5.5. Tabakların su emme miktarı.....	69
4.5.6. Mekanik özellikler.....	72
4.6. G1 esaslı tabaklara ikili-üçlü kombinasyonlar halinde ilave edilen yardımcı malzemelerden köpük tabak üretimi.....	75
4.6.1. Tabakların genel özellikleri.....	75
4.6.2. Renk özellikleri.....	76
4.6.3. Yüzde su emme miktarı değerleri.....	77
4.6.4. Mekanik özellikleri.....	80
5. SONUÇ.....	82
6. KAYNAKLAR	88
7. EKLER	93
Ek 1: Doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastaya, nişasta sodyum oktenil suksinat ilave edilerek üretilen köpük tabakların fotoğrafları.....	93
Ek 2: Doğal nişastadan ve farklı miktarlarda glioksal ile çapraz bağlanmış nişastalardan üretilen köpük tabakların fotoğrafları.....	94
Ek 3: Çapraz bağlı nişastaya (G1) farklı oranlarda lif, kaolen ve balmumu ilave edilerek üretilen köpük tabakların fotoğrafları.....	95
Ek 4: Çapraz bağlı nişastaya (G1) %10 lif, %10 kaolen ve %10 balmumunun ikili veya üçlü kombinasyonları ilave edilerek üretilen köpük tabakların fotoğrafları.....	96

ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler:

ΔE Renk farkı

Kısaltmalar:

BfR	Birleşik Alman Risk Araştırma Enstitüsü
K	Doğal mısır nişastası
G1	0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlı mısır nişastası
G2	0.269 g/kg glioksal ile çapraz bağlı mısır nişastası
G3	0.271 g/kg glioksal ile çapraz bağlı mısır nişastası
G4	0.468 g/kg glioksal ile çapraz bağlı mısır nişastası
tK	Doğal mısır nişastasından üretilen tabak
tG1	0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlı mısır nişastasından üretilen tabak
tG2	0.269 g/kg glioksal ile çapraz bağlı mısır nişastasından üretilen tabak
tG3	0.271 g/kg glioksal ile çapraz bağlı mısır nişastasından üretilen tabak
tG4	0.468 g/kg glioksal ile çapraz bağlı mısır nişastasından üretilen tabak
L1	G1'in % 10'u kadar mısır lifi eklenerek üretilen tabak
L2	G1'in % 20'si kadar mısır lifi eklenerek üretilen tabak
K0.5	G1'in % 5'i kadar kaolen eklenerek üretilen tabak
K1	G1'in % 10'u kadar kaolen eklenerek üretilen tabak
K2	G1'in % 20'si kadar kaolen eklenerek üretilen tabak
Al ⁺³ K0.5	G1'in % 5'i kadar (Al ⁺³)kaolen eklenerek üretilen tabak
Al ⁺³ K1	G1'in % 10'u kadar (Al ⁺³)kaolen eklenerek üretilen tabak
B0.5	G1'in % 5'i kadar balmumu eklenerek üretilen tabak
B1	G1'in % 10'u kadar balmumu eklenerek üretilen tabak
B2	G1'in % 20'si kadar balmumu eklenerek üretilen tabak
KL	G1'in % 10'u kadar kaolen ve % 10'u kadar lif eklenerek üretilen tabak
LB	G1'in % 10'u kadar lif ve % 10'u kadar balmumu eklenerek üretilen tabak

KB	G1'in % 10'u kadar kaolen ve % 10'u kadar balmumu eklenerek üretilen tabak
KLB	G1'in % 10'u kadar kaolen, % 10'u kadar lif ve %10'u kadar balmumu eklenerek üretilen tabak
T	Köpük şeritlerin kalınlığı
GM	Köpük şeritlerin gerilme mukavemeti
UM	Köpük şeritlerin uzama miktarı
BG	Köpük şeritlerin bükülme gerilmesi
BBD	Köpük şeritlerin bükülme boyut değişimi
EM	Köpük şeritlerin elastik modülü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nişastada bulunan amiloz (a) ve amilopektin (b) polimerlerinin kimyasal yapısı.....	6
Şekil 2.2 Jelatinizasyon sırasında nişasta granüllerinin değişimi.....	8
Şekil 2.3. Nişastanın fosfor oksiklorit ile muamelesinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.4. Nişastanın glioksal ile çapraz bağlanması.....	10
Şekil 3.1. Glioksalın o-fenilendiamin ile türevlendirme reaksiyonunun şematik gösterimi.....	19
Şekil 3.2. Serbest glioksal miktarının belirlenmesinde örnek hazırlığının şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.3. Germe testinde kullanılan sistemin şematik gösterimi (a) ve fotoğrafı (b)	29
Şekil 3.4. Bükme testinde kullanılan, üç noktalı bükme düzeneğinin şematik gösterimi (a) ve fotoğrafı (b).....	31
Şekil 4.1. Farklı oranlarda seyreltilmiş glioksal standartlarının kromotogramları....	36
Şekil 4.2. Çapraz bağlama işlemi sonrasında süzülen filtratlardaki serbest glioksal kromotogramları.....	37
Şekil 4.3. Eklenen glioksal miktarına bağlı olarak reaksiyon verimliliğindeki değişim.....	38
Şekil 4.4. Nişasta örneklerine ait sıcaklık-viskozite değişimi grafiği.....	39
Şekil 4.5. Nişasta örneklerine ait süre-viskozite değişimi grafiği.....	40
Şekil 4.6. Doğal ve çapraz bağlı mısır nişastasası granüllerinin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.7. Nişasta örneklerinin X-ışını Kırınım Desenleri.....	43
Şekil 4.8. Doğal mısır nişastasası ve farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış mısır nişastasından üretilen tabak örneklerinin yüzey mikrografları (200x)	48
Şekil 4.9. Doğal mısır nişastasası ve farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış mısır nişastasası esaslı tabak örneklerinin yan kesit mikrografları (50x)....	49
Şekil 4.10. G3 ve G4 kodlu nişasta örneklerinden üretilen tabakların yüzey mikrografları (1000x).....	50

Şekil 4.11. Nişasta ile tepkimeye giren glioksal miktarına bağlı olarak L^* , b^* ve ΔE değerlerindeki değişimin matematiksel modellenmesi.....	51
Şekil 4.12. Doğal ve çapraz bağlı nişasta esaslı tabakların x-ışını kırınım desenleri	53
Şekil 4.13. Doğal nişasta ve farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan üretilen köpük tabakların su emme miktarı.....	55
Şekil 4.14. G1 esaslı tabak örneklerinin yüzey (200x) ve yan kesit mikrografları (50x).....	67
Şekil 4.15. Çapraz bağlı nişasta ve yardımcı malzemeler kullanarak üretilen tabakların X-ışını kırınım desenleri.....	68
Şekil 4.16. G1 ve bu nişastaya farklı oranlarda eklenen lif, kaolen, (Al^{+3}) kaolen ve balmumundan üretilen köpük tabakların su emme miktarı.....	71
Şekil 4.17. G1 nişasta esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların yüzde su emme miktarı değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	79
Şekil 4.18. LB, KB ve KLB kodlu tabakların su absorpsiyon hızlarının matematiksel modellenmesi.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Balmumunun bileşiminde bulunan maddelerin yüzde miktarları.....	15
Çizelge 3.1. Profilde kullanılan sıcaklık-süre değişimi.....	18
Çizelge 3.2. Nişasta ile tepkimeye girmeyen serbest glioksal miktarının belirlenmesinde kullanılan kromatografi koşulları.....	21
Çizelge 3.3. Tabak formulasyonlarında kullanılan kaolenin yüzde bileşimi.....	23
Çizelge 3.4. Çapraz bağlı nişasta ve yardımcı malzemeler kullanılarak üretilen köpük tabakların formülasyonları.....	24
Çizelge 4.1. Glioksal ile çapraz bağlanan nişastalarda nişasta ile tepkimeye giren glioksal miktarı.....	37
Çizelge 4.2. Doğal ve çapraz bağlı nişasta örneklerinin görünür viskozite değerleri	40
Çizelge 4.3. Nişasta Örneklerinin Kristallenme Değeri (%).....	44
Çizelge 4.4. Doğal nişasta ve farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan üretilen köpük tabakların genel özellikleri.....	45
Çizelge 4.5. Doğal nişastadan ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların yoğunluk değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	46
Çizelge 4.6. Doğal nişastadan ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların yoğunluk değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları	47
Çizelge 4.7. Doğal nişasta ve farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış nişastalardan üretilen köpük tabakların renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	51
Çizelge 4.8. Doğal nişasta ve farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış nişastalardan üretilen köpük tabakların renk değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	52
Çizelge 4.9. Doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların (%) Kristallenme Değeri.....	54
Çizelge 4.10. Doğal ve çapraz bağlı nişastadan üretilen tabakların yüzde su emme değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	54
Çizelge 4.11. Doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların GM ve UM değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	56
Çizelge 4.12. Doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların BG, BBD(%) ve EM değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	57

Çizelge 4.13. Doğal nişasta ve farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan üretilen köpük tabakların mekanik özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	58
Çizelge 4.14. G1 ve bu nişastaya farklı oranlarda eklenen lif, kaolen, (Al ⁺³) kaolen ve balmumundan üretilen köpük tabakların genel özellikleri.....	61
Çizelge 4.15. G1 ve farklı oranlarda yardımcı malzemeler kullanılarak üretilen köpük tabakların yoğunluk ve nem içeriği değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	62
Çizelge 4.16. G1 ve bu nişastaya farklı oranlarda eklenen lif, kaolen, (Al ⁺³) kaolen ve balmumundan üretilen köpük tabakların yoğunluk ve denge nem içeriği değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları....	63
Çizelge 4.17. G1 ve farklı oranlarda yardımcı malzemeler kullanılarak üretilen köpük tabakların renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	64
Çizelge 4.18. G1 ve bu nişastaya farklı oranlarda eklenen lif, kaolen, (Al ⁺³) kaolen ve balmumu ile üretilen köpük tabakların renk özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	64
Çizelge 4.19. Çapraz bağlı nişasta ve yardımcı malzemeler kullanarak üretilen tabakların Kristallenme Değeri.....	68
Çizelge 4.20. Doğal nişasta, G1 nişasta ve farklı tür ve oranlarda yardımcı malzeme kullanılarak üretilen tabakların yüzde su emme miktarı değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	70
Çizelge 4.21. Doğal nişasta, G1 nişasta ve farklı tür ve oranlarda yardımcı malzeme kullanılarak üretilen tabakların GM ve UM değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	72
Çizelge 4.22. Doğal nişasta, G1 nişasta ve farklı tür ve oranlarda yardımcı malzeme kullanılarak üretilen tabakların BG, BBD (%) ve EM değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	73
Çizelge 4.23. Doğal nişastadan, G1 den, G1 ve yardımcı malzemeler kullanılarak üretilen örneklerin mekanik özellik değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	73
Çizelge 4.24. G1 esaslı tabaklara, lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların genel özellikleri...	75
Çizelge 4.25. G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların yoğunluk ve nem içeriği değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	76

Çizelge 4.26.	G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların yoğunluk ve nem içeriği değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları	76
Çizelge 4.27.	G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların renk özelliklerine ait varyans analizi sonuçları.....	77
Çizelge 4.28.	G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların renk özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	78
Çizelge 4.29.	G1 nişasta esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların yüzde su emme miktarı değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	78
Çizelge 4.30.	G1 nişasta esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların GM ve UM değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	81
Çizelge 4.31.	G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların BG, BBD(%) ve EM değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	81
Çizelge 4.32.	G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların mekanik özellik değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	82

1. GİRİŞ

Gıda teknolojisindeki en önemli konulardan biriside gıdaların ambalajlanmasıdır. Doğru seçilen bir ambalaj, gıdayı dış tesirlerden, oksidatif ve mikrobiyal bozulmalardan ve fiziksel kalite kayıplarından koruyarak ürünün raf ömrünü uzatır. Ayrıca ambalaj gıdanın pazarlamasını ve tüketimini kolaylaştırır, albenisini artırır ve gıda hakkında gerekli bilgilerin etiketlenmesine yardımcı olur (Keleş 1996).

Kağıt ve kağıt kaplamalar, esnek, hafif, daha az ambalaj malzemesi atığı oluşturan materyallerdir. Korozyona dayanıklı olan cam ve diğer materyallere göre daha sağlam olan metaller ise değeri yüksek olan ürünler için kullanılmaktadır. Diğer bir materyal olan plastik polimerlerin ambalajlamada kullanımı son 20 yıl içerisinde çok hızlı bir şekilde artmış ve her geçen gün de artmaya devam etmektedir. Plastiklerin yaygın olarak kullanılmasındaki önemli nedenler diğer ambalaj materyallerine göre şeffaf, hafif, fiyatlarının ucuz olması, kopma ve gerilme direnci gibi mekanik özellikleri ile su buharı, oksijen ve diğer gazlara karşı bariyer ve ısı yalıtım özelliklerinin iyi olmasından kaynaklanmaktadır (Bohlmann, 2006).

Dünyada petrol esaslı plastik malzeme tüketiminin yılda 200 milyon tondan fazla olması ve her yıl bu tüketimin %5 oranında büyümesi plastik kullanımının hayatımızdaki önemini göstermektedir. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de plastik kullanımında hızlı bir artış vardır. Örneğin, kişi başına kullanılan plastik miktarı 1960 yılında 0,6 kg iken, 1987 yılında 9 kg, 1995 yılında 14 kg, 1999 yılında 30 kg ve 2005 yılında ise 44 kg kadar olmuştur. Bu tüketim gelişmiş ülkelerdeki 100 kg ile karşılaştırıldığında plastiklerin önemli bir potansiyele sahip olduğuna ve tüketimde artışın süreceğine işaret etmektedir. Ambalaj sektörü plastiklerin yoğun olarak kullanıldığı sektörlerin başında gelmektedir (Anonim 2005). Dünyada üretilen ambalaj maddelerinin % 70'i yiyecek ve içecek ambalajlarında kullanılmaktadır. Plastik tüketimindeki bu hızlı artış bir takım sorunları da beraberinde getirmektedir.

Ambalaj sektöründe kullanımı en yaygın olan plastiklerden olan; polietilen tereftalat (PET), polivinil klorür (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polistiren (PS) petrol türevi ürünlerdir. Ancak bu plastikler çevresel problemlere yol açarak insan sağlığı ve ekosistemde problemlere neden olmaktadır. Çevresel kirlilik, depolama alanlarının azalması, üretim prosesleri sırasında yüksek enerji kullanımı ve polimerlerin veya kullanılan katkı maddelerinin gıdaya migrasyonu ambalaj sektöründe karşılaşılan mevcut ciddi sorunlardır. Plastiklerin neden olduğu çevre kirliliği, geri toplanıp tekrar kullanılma veya yakma gibi önlemlerle giderilmesi mümkün olsada, geri toplanan plastik malzemelerin gıda maddeleriyle veya biyolojik maddelerle kontaminasyonu geri dönüşüm işlemlerini ekonomik ve teknik yönden zorlaştırmaktadır. Bu yüzden plastik atıkların tutulması için kullanılan atık alanlarının sayısı giderek artmaktadır (Kirwan ve Strawbridge, 2003). Plastiklerin yakılarak imha edilmesi, hava kirliliğine neden olmakta ve dolayısıyla küresel ısınma problemini artırmaktadır.

Plastiklerin doğada parçalanması, üretiminde kullanılan polimere ve kalınlığına bağlı olarak 20 ile 500 yıl arasında değişmektedir. Örneğin; polistiren köpük tabakların doğada parçalanabilmesi için yüzyıllar geçmesi gerekmekte ve parçalandığı zaman da ortaya çıkacak monomerler ve plastik ambalajın üretiminde kullanılan diğer katkı maddeleri canlılar üzerinde tehlikeli etkilere sahip olabilecektir (Shogren vd. 2002). Her ne kadar yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve polietilen tereftalat'ın geri dönüşümü ve gıda ambalajlaması dışında ki diğer uygulamalarda tekrar kullanılması mümkün olsa da, gıda ambalajlamasında çok önemli yeri bulunan düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polivinil klorür, polipropilen ve polistren gibi polimerlerden üretilen gıda ambalaj malzemelerinin tekrar kullanımı pek yaygın değildir (Ahvenainen 2003). Özellikle polistrenden üretilen, et ve et ürünlerinin, meyve ve sebzelerin paketlenmesinde yaygın olarak kullanılan köpük tabaklarla, değişik polimerlerden üretilen tek kullanımlık servis tabaklarının geri dönüşümü mümkün olmamakta, bu da ciddi çevre kirliliğine neden olmaktadır.

Yakın geçmişte, petrol bazlı plastik atıkların çevresel etkileri oldukça fazla araştırılmıştır. Petrol bazlı ürünlerin biyobozunma veya kompostlanma gibi özellikleri yoktur. Bu plastik atıklar hava ve yer altı sularını kirlilemelerinin yanında, küresel ısınma veya sera etkisi olarak da bilinen, insan ve hayvan sağlığına ciddi zararlar veren

etkilere de sahiptir. Bu nedenlerden dolayı plastiklerin kullanımlarına birtakım sınırlamalar getirilmektedir (Sorrentino vd. 2007). Artan çevre bilinci, ambalaj malzemelerinin hem kullanıcı dostu hem de çevre dostu özelliklerinin geliştirilmesinde itici güç niteliğindedir. Bu nedenle özellikle ambalaj endüstrisinde bu konu üzerindeki araştırma- geliştirme faaliyetlerine hız verilmiştir.

Biyobozunur polimerlerin üretilmesi ve özelliklerinin belirlenmesi sürekli güncellenen yeni bir konu olması nedeniyle, biyobozunma ve biyobozunur özellikteki maddeler için henüz net bir terminoloji oluşturulamamıştır. Literatürde biyobozunur polimerler, “biyobozunur plastik”, “biyoplastik” ve “kompostalanabilen plastik” gibi isimlerle de anılmaktadır.

Biyobozunur polimerlere ilişkin tanımlar ve biyobozunurluk testleri, çeşitli ulusal (TS EN 13432, EN 14995) ve uluslararası (ISO 17088) standartlarca belirlenmiştir. Bu standartlarda belirtildiği üzere biyobozunur polimerler, belli kompostlama koşullarında (sıcaklık, nem ve mikroorganizma türü) ve belli sürede (maksimum 180 gün), mikrobiyal aktivite sonucu tamamen karbondioksit kadar parçalanabilen polimerik materyaller olarak tanımlanmaktadır (EN 14995).

Yenilenebilen hammaddelerden yapılan biyoplastikler birçok uygulamada, daha önce kullanılan çoğunlukla petrol kaynaklı sentetik plastiklerin yerini alabilecek potansiyele sahiptir. Araştırmalar daha çok biyobozunur yeni ambalaj malzemelerinin geliştirilmesi, bunların geleneksel makinelere uyarlanması; hem de biyoplastik malzemelerin yeni kullanım biçimlerinin belirlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Biyobozunur, yani doğada ayrışabilen polimerlerden üretilen malzemelerle ilgili olarak, özellikle ambalaj endüstrisinde rekabet giderek artmaktadır. Sınırlı üretim miktarından kaynaklanan ekonomik dezavantajların giderilmesi, artan petrol fiyatları ve çevre bilincinin gelişmesiyle alınacak politik tedbirlerin biyoplastiklerin kullanımını ve üretimlerini artıracığı öngörülmektedir.

Kökenine ve üretim yöntemine göre biyoesaslı polimerler üç gruba ayrılmaktadır (Üçüncü 2007).

- Biyokütleden doğrudan doğruya ekstrakte edilen polimerler. Bunlara selüloz, nişasta, kitin, kolajen ve soya proteinleri gibi bitkisel ve hayvansal polimerler örnek olarak verilebilir.
- Biyokütle monomerlerinden klasik kimyasal sentez ile üretilen polimerler. Bunlara mısır nişastasının fermentasyonundan elde edilen laktik asidin polimerizasyonundan üretilen polilaktikasit (PLA) gibi polimerler örnek olarak verilebilir.
- Doğal veya genetik modifiye organizmalar tarafından doğrudan üretilen polimerler. Polihidroksialkonatlar örnek olarak verilebilir.

Kullanılabilecek doğal biyopolimerler arasında ise en yaygın kullanım alanı bulan polisakkaritlerdir (Gontard vd. 1994). Özellikle bir biyopolimer olan nişastanın, yenilebilir bir hammadde oluşu, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu, biyobozunur olma özelliği nişastayı ambalaj malzemesi üretimi için çekici kılmaktadır.

Yapılan araştırmalar sonucunda, nişasta süspansiyonuna uygulanan vakum filtrasyon, sıcak presleme ve ekstrüzyon gibi işlemler sonrasında elde edilen ürünlerin gıda ambalajı olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. Ancak doğal nişastadan elde edilen ambalajların endüstriyel boyutta uygulamalarında bazı problemler mevcuttur. Bunlar; hammaddenin işlenmesinde karşılaşılan zorluklar ve elde edilen ürünlerin mekanik ve suya karşı dayanım özelliklerinin yetersiz olmasıdır. Bu ve diğer olumsuz özellikler nedeniyle, nişasta gibi doğal polimerler tarihsel gelişim içinde yerlerini modifiye edilmiş doğal polimerlere, başka bir ifade ile yarı-sentetik polimerlere bırakmışlardır. Bu amaçla son yıllarda genetik modifiye (yüksek amiloz içerikli) veya kimyasal modifiye (metillenmiş veya çapraz bağlı) nişastalar kullanılabilmektedir. Bununla birlikte doğal nişasta bazı sentetik veya yarı-sentetik maddelerle harmanlanarak ambalaj malzemeleri üretilmeye çalışılmaktadır.

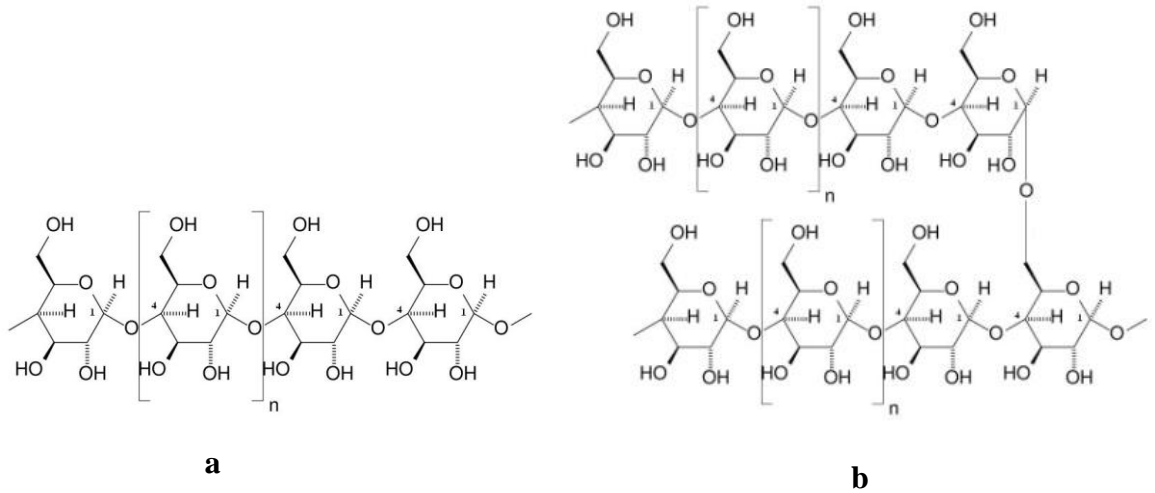
Bu tez çalışması kapsamında polistren köpük tabaklarının yerini alabilecek, biyobozunur, nişasta bazlı köpük tabak üretilerek çevre kirliliği sorununun önlenmesine katkı sağlamak hedeflenmiştir. Nişasta esaslı köpük tabakların yetersiz mekanik özelliklerini ve suya karşı dayanımlarını iyileştirmek amacıyla glioksal ile çapraz bağlanmış nişastalardan köpük tabaklar üretilmiştir. Ayrıca glioksal ile çapraz bağlı nişastadan üretilen köpük tabakların özelliklerini daha da geliştirmek için belli oranlarda mısır lifi, doğal bir kil olan kaolen ve balmumu tabak formulasyonlarına ilave edilerek biyobozunur özellikte köpük tabaklar üretilmiştir.

Yapılan çalışma sonunda doğada uzun süre parçalanmadan kalan, gıda ambalajlama ve servisinde kullanılan plastik köpük tabaklar ile rekabet edebilecek nişasta bazlı çevre dostu alternatif tabak üretim imkânları ortaya konmuş, üretilen biyobozunur tabakların mekanik özellikleri ve suya karşı dayanıklılıkları saptanmış, gıda ambalajlanmasında ve servisinde kullanım imkânları belirlenmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

2.1. Nişastanın Modifikasyonu

Nişasta α -D-glikoz birimlerinin glikozidik bir bağ ile birbirlerine bağlanmasıyla oluşan bir polisakkarit olup, bitkisel kaynaklarda 5 ila 30 mikron arasında değişen çaplarda yuvarlak granüller halinde bulunur. Nişastanın yapısında amiloz ve amilopektin olmak üzere iki tür polimer bulunmaktadır (Şekil 2.1). Amiloz genel olarak α -1,4 bağı ile bağlanmış α -D-glukoz birimlerinden oluşan lineer yapıda bir polimer olarak kabul edilir. Amilopektin de amiloz gibi α -1,4 glikozidik bağı ile bağlanmış α -D-glikoz birimleri ile α -1,6 glikozidik bağları ile dallanmış bir yapıdadır. Nişastanın içerdiği amiloz ve amilopektin oranı kaynağına göre değişebilmektedir. Mısır nişastası genel olarak % 25 amiloz ve % 75 amilopektin içermektedir. Mısırın genetik olarak modifikasyonu ile yüksek oranda amiloz (%55-70) içeren mısır nişastası üretilebilmektedir. Amiloz/amilopektin oranının nişastanın jelatinizasyon ve retrogradasyonunu etkilediği bilinmektedir (Sakharam 2004, Fenoma 1978).



Şekil 2.1. Nişastada bulunan amiloz (a) ve amilopektin (b) polimerlerinin kimyasal yapısı

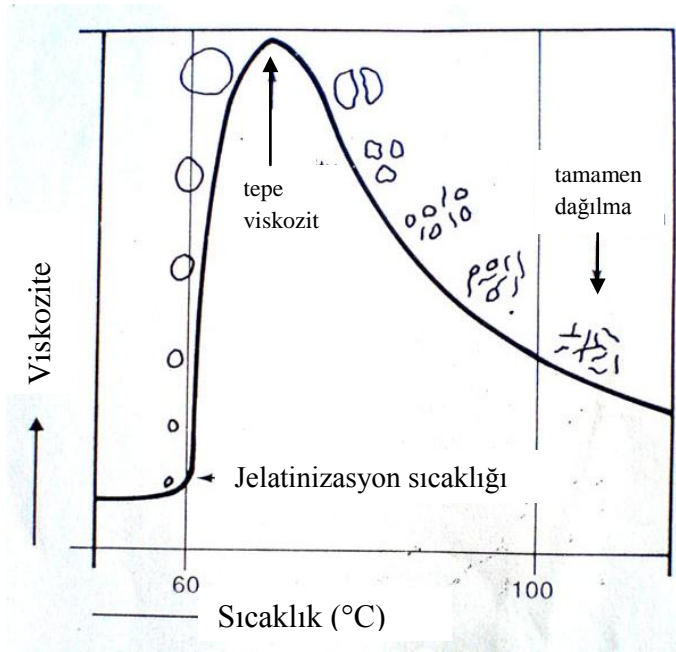
Nişasta granülü yarı kristal yapıda bir polimerdir. Nişasta granülleri mikroskopta polarize ışık altında incelendiklerinde, tipik malta haçı görüntüsü verirler. Bu özellik nişastanın çok düzenli bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu durum kristal yapı ile karıştırılmamalıdır. Çünkü çok düzenli bir yapıya sahip olup çift kırınım özelliği gösterdiği halde kristal yapıda olmayan maddelerde mevcuttur. Polarize ışık altında malta haçı görüntüsü verme özelliği kristallerin granülde yarıçap yönünde konumlandığını göstermektedir.

Kısmen (nişastada olduğu gibi) veya tamamen kristal yapıda olan maddeleri incelemek için güçlü bir araç olan X-ışını ile nişasta granülleri A, B ve C olmak üzere üç tip kırınım deseni verirler. Hububat nişastaları genellikle A tipi X-ışını kırınım deseni verirken, patates ve benzeri yumru nişastaları ve retrograde nişastalar B tipi X-ışını kırınım desenine sahiptir. Bezelye ve fasulye gibi baklagil nişastaları ise C tipi X-ışını kırınım deseni vermektedirler. Kristal amiloz ise V tipi desene sahiptir. Bu desen doğada bulunmamaktadır, ancak nişastanın jelatinizasyonu ve lipit ya da benzeri bileşenler ile muamele edilmesinden sonra oluşmaktadır (Fennema 1976, Saldamlı 1998).

Nişastanın granülünde bulunan amorf fazın amilozdan, kristal fazın ise amilopektinin kısa zincirlerinin oluşturduğu ikili sarmal yapıların meydana getirdiği düşünülmektedir (Singh vd. 2003). Nişasta granüllü yarı kristal yapısından dolayı soğuk suda çözünmez. Ancak granül su ile temas ettirildiğinde suyu absorbe eder ve geri dönüşümlü olarak orijinal büyüklüğünün birkaç katı kadar şişer. Hacim değişimi ve suyun yapıya absorpsiyonu geri dönüşümlüdür. Ancak nişasta granülleri su varlığında ısıtıldığında ise granüller geri dönüşümsüz olarak şişer ve granülün düzenli yapısı bozulur.

Granüllerinin bu şekilde düzenli halden düzensiz hale geçmesi 'jelatinizasyon', bu işlemin meydana geldiği sıcaklık ise jelatinizasyon sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır. Jelatinizasyon işlemi sırasında nişasta çift kırınım özelliğini kaybetmekte ve granül su alarak orijinal boyutunun çok üzerinde şişmektedir. Bunun sonucu olarak ortamın viskozitesi artmaktadır. Isıtmanın sürdürülmesiyle, nişasta granülleri çözünür ve çözünen nişasta çözeltiye geçer. Çözünür nişastanın (amiloz) ve nişasta parçalarının

suyu bağlamaları viskozitenin artmasına neden olmaktadır. Nişastanın jelatinize olmasından sonra granüler yapıdaki çözünme henüz tamamlanmamıştır. Nişasta çözüldükçe peltemsi bir yapı (çiriş) meydana gelmektedir (Hoseney, 1994; Kim vd. 1997; Saldamlı 1998). Nişastanın şişmesi ve çirişlenmesi en önemli özelliklerinden birisidir (Şekil 2.2) ve gıda sanayi için oldukça büyük önem arz etmektedir. Bu özellikler elde edilen gıdanın yapısını, viskozitesini, görünüşünü, tadını ve dayanıklılığını etkilemektedir.



Şekil 2.2. Nişasta granüllerinin jelatinizasyon sırasında değişimi (Swinkels 1985)

Nişasta granülleri büyük ölçüde karbonhidrat içerirler. Ancak granüllerin yapısını etkileyen iz miktarda başka bileşenler de bulunabilmektedir. Amiloz ve amilopektin arasındaki moleküller yağlar, (fosfolipitler ve serbest yağ asitlerini içeren) fosfat monoesterler, proteinler ve enzimlerdir. Bu bileşenler iz miktarda olmasına rağmen nişastanın fonksiyonel özellikleri üzerinde çok önemli etkilere sahiptirler (Jane, 2009).

Gıda sanayinde ve kâğıt sanayinde doğal ve modifiye nişastalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok değişik amaçlar için nişasta modifiye edilmekte ve modifikasyonlar sonucunda nişasta bir takım üstün özellikler kazanmaktadır. Nişasta fiziksel, kimyasal veya enzimatik yöntemler kullanılarak modifiye edilebilmektedir.

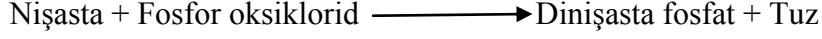
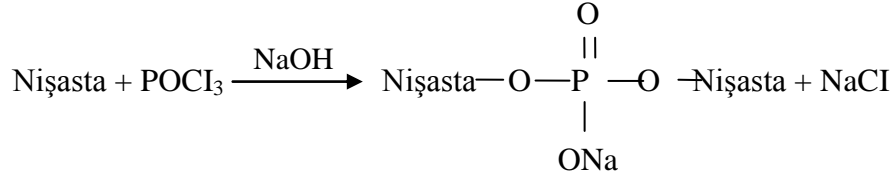
Sıcaklık, basınç ve bunların kombinasyonları başlıca fiziksel modifikasyon yöntemleridir (Saldamlı 1998).

Kimyasal modifikasyonlar 4 ana başlık altında toplanabilmektedir;

- Nişastanın çapraz bağlanması
- Nişastanın esterleşme veya eterleşme ajanlarıyla tepkimeye sokulması
- Nişastanın asitle inceltilmesi
- Nişastanın oksidasyonu

Çapraz bağlama en önemli kimyasal modifikasyonlardan birisidir. İki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip kimyasal maddelerin nişastanın bir veya daha fazla hidroksil grubu ile reaksiyona girmesi ile elde edilmekte, böylece bir molekülden diğerine çapraz kovalent bağlar oluşmaktadır. Çapraz bağlı nişastanın gıda olarak tüketilebilmesi için her 1000 ile 2000 arasında değişen sayıdaki D-glikozil arasında çapraz bağ oluşturulabilir. Çapraz bağlama oranı arttıkça nişasta taneciği kimyasal ve fiziksel etkilere daha dayanıklı hale gelmektedir. Aynı şartlarda pişen doğal nişasta ile çapraz bağlı nişasta karşılaştırıldığında çapraz bağlı nişasta daha az su absorbe etmektedir. Pişirme sırasında çapraz bağlı nişastanın göstereceği davranış çapraz bağın derecesine bağlıdır (Uluöz vd. 1974). Yüksek seviyede çapraz bağlama nişastanın jelatinizasyon sıcaklığını yükseltmektedir. Düşük seviyeli çapraz bağlama jelatinizasyon sıcaklığını etkilememekte, ancak çirilenme özelliklerini değiştirmektedir. Düşük çapraz bağlanma seviyesinde çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesi işlenmemiş normal nişastanın viskozitesinden yüksektir. Yüksek çapraz bağlanma seviyesinde, jelatinizasyon oranında, granüllerin şişmesinde azalma olur ve sonuç olarak yüksek oranda çapraz bağlama ile viskozitede azalma gözlenir.

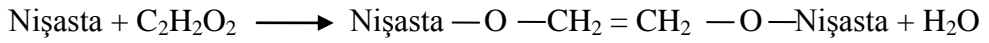
Gıda olarak tüketilen nişasta fosfor oksiklorit, sodyum trimetafosfat veya adipik – asetik asit kuru karışımı kullanılarak çapraz bağlanabilir. Şekil 2.3’de de nişastanın fosfor oksiklorit ile verdiği tepkime şematize edilmiştir.



Şekil 2.3. Nişastanın fosfor oksiklorit ile muamelesinin şematik gösterimi

Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) nişastada çapraz bağ oluşturması için % 0.1 fosfor oksiklorit, %1 sodyum trimetafosfat ya da % 0.12 oranında adipik – asetik asit kuru karışımı kullanılmasına izin vermiştir. İlk iki ajan nişastadaki glikoz molekülleri arasında fosfat diester bağı, üçüncü ajan ise adipik diester bağı oluşturmaktadır (BeMiller ve Roy Whistler 2009).

Kimyasal bir ara ürün olan glioksal (ethane-1,2-dione, C₂H₂O₂) nişastanın altıncı karbonundaki hidroksil grupları ile tepkimeye girerek nişasta zincirleri arasında çapraz bağ oluşturmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Nişastanın glioksal ile çapraz bağlanması

Glioksal ile çapraz bağlı nişasta endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Örneğin; kâğıt sanayinde kâğıt yüzeyleri glioksal çapraz bağlı nişasta ile kaplanarak kâğıdın su emilimi azaltılmakta, suya dayanıklı yapışkan üretiminde yine glioksal ile çapraz bağlı nişasta kullanılmaktadır (Anonim 2009). Gıda ile temas eden kâğıt ambalaj üretiminde glioksal kullanılmasına FDA ve BfR tarafından izin verilmiştir (Anonim 2008).

2.2. Nişasta Esaslı Köpük Materyal Üretimi

Biyobozunur ambalaj üretimi üzerinde en çok araştırma yapılan malzemelerden birisi nişastadır. Bunun nedeni ise nişastanın, doğal, ucuz ve bol olmasından kaynaklanmaktadır.

Nişastadan ve diğer yardımcı malzemelerle hazırlanan karışımının ekstruderde pişirilerek termostabil nişasta elde edilmesi ve bunlardan köpüksü yapıya sahip ürün üretimi üzerine yapılmış pek çok çalışma vardır (Nabar vd. 2004; Avella vd. 2005; Zhang vd. 2007; Ma vd. 2009). Ancak bu köpüksü ürünlerin mekanik özelliklerinin iyi olmasına rağmen, bu ürünlere şekil vermek dolayısı ile ambalaj malzemesi olarak kullanmak oldukça zordur. Son zamanlarda nişastadan köpük tabak üretimi üzerine yapılan çalışmalarda, nişasta ve diğer yardımcı malzemeler kullanılarak hazırlanan süspansiyon bir kalıp içerisinde pişirilmekte ve polistren tabakların yerini alabilecek tek kullanımlık köpüksü yapıya sahip ürünler elde edilmektedir. Kalıp kullanılarak üretilen köpük ürünler, gofret yapımında kullanılan benzeri bir pişirme yöntemiyle üretilmektedir (Tiffenbacher vd. 1994). Köpük pişirme olarak da bilinen bu yöntem iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama nişastanın jelatinizasyonunu ve suyun buharlaşmasını; ikinci aşama ise köpük yapının kurutulmasını içerir. Bu yöntemde, pişirme sırasında oluşan su buharı, ürünün köpüksü bir yapı kazanmasını sağlamaktadır (Tiefenbacher vd. 1994, Andersen ve Hodson 1998a,b). Köpük yapı ince duvarlı odacıklar ile bunları saran bir dış yüzeyden meydana gelmektedir (Shogren vd.1998).

Üretilen nişasta bazlı köpük tabakların ısıya karşı izolasyon özellikleri polistiren köpük tabaklarınkine yakındır. Bu nedenle yakın bir gelecekte polistiren tabakların yerini alabilecek gibi görünmektedir (Glenn vd. 2001). Ancak nişasta bazlı köpük tabaklarla ilgili bir takım sorunlar henüz aşılamamıştır. Bunlardan birisi değişik nisbi nemli ortamlarda bu ürünlerin çok farklı davranmasıdır. Yüksek nisbi nemli ortamlarda bekletildiğinde, pişirilmiş nişasta bazlı köpük ürünler mukavemeti düşük, esnekliği yüksek bir hale gelirken, düşük nisbi nemli ortamlarda, kırılğan hale gelmektedir (Shogren vd. 1998). Ayrıca bu ürünler suyun içerisine daldırıldığında kısa bir süre içerisinde şeklini kaybetmekte ve oldukça fazla su emmektedir.

Bu nedenle nişastadan üretilen köpük tabakların özelliklerini geliştirmek amacıyla, değişik kaynaklardan elde edilen nişastalar, genetik olarak (yüksek amiloz içerikli) veya kimyasal olarak modifiye edilmiş nişastalar (asitle inceltilmiş nişasta, nişasta esterleri vb.) köpük tabak üretiminde denemiş ya da bir takım yardımcı malzemeler nişasta bazlı köpük tabakların üretimi sırasında eklenerek köpük tabaklar üretilmiştir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda harmanlama amacıyla polivinil alkol (Shogren vd. 1998; Cinelli vd. 2005), kalsiyum karbonat, beyazlatılmış yumuşak odun lifi (Glenn vd. 2001), mısır lifleri (Cinelli vd. 2005), poli (L-laktik asit), gliserol, üre, amonyum klorit (Preechawong vd. 2008), kauçuk (Shey vd. 2005), ay çekirdeği proteinleri (Salgado vd. 2007), parafin, soya yağı, polietilen glikol sitrat, silikon yağı, stearik asit, sitrik asit, bütan tetrakarboksilik asit, glioksal reçinesi ve şellak (Shogren vd. 2002) nişasta bazlı köpük tabak formülasyonlarına belli oranlarda katılmıştır. Bu çalışmalarda başta mekanik özellikler olmak üzere nişasta esaslı tabakların bazı özellikleri kısıtlı olarak geliştirilebilmiştir.

Shogren ve ark.(2002) modifiye nişasta, polivinil alkol (PVOH), yumuşak odun lifleri ve monostearil sitrat kullanarak tek kullanımlık hamburger kaplarının yerine geçebilecek köpük ürünler üretmeye çalışmışlar, lif ilavesinin ürünlerin mukavemetini artırdığını ve monostearil sitrat eklendiğinde ise ürünlerin suya karşı gösterdiği direncin arttığını bulmuşlardır. Ayrıca kimyasal modifiye nişastadan üretilen köpük ürünlerin, doğal nişastadan üretilenlere göre daha kısa pişme zamanına, daha hafif ağırlığa ve daha yüksek uzama oranına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Düşük nemde, genetik modifiye nişasta ve polivinil alkolden (PVOH) üretilen köpük ürünlerin doğal nişasta ve PVOH ile üretilenlere göre çok daha yüksek uzama oranına sahip olduğunu, yumuşak odun lifi ilavesinin nişasta bazlı köpük ürünlerin dayanıklılığını düşük ve yüksek nemlilikte arttırdığını bulmuşlardır. Ürün formülasyonlarına mono stearil sitrat ilavesi, test edilen bileşiklerin arasında suya karşı en iyi dayanım özelliklerini göstermiştir. Çalışma sonucunda patates amilopektini, PVOH, kavak lifi ve mono stearil sitrattan yapılmış olan pişmiş köpüklerin sıcak hamburger servisinde kullanılabilecek yeterli esneklik ve suya karşı dayanıklılığa sahip olduğu belirtilmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada nişasta bazlı köpük ürünlere, yumuşak odun lifi ilavesi ürünün bükülebilirlik özelliklerini geliştirirken, yoğunluğu düşürmüş, buna karşın CaCO_3 ilavesi bükülebilirlik özelliğini azaltırken, daha yoğun ve sert köpük tabak oluşumuna neden olmuştur (Glenn vd. 2001). Nişastanın süspansiyon içerisindeki miktarı ve amiloz içeriği artırıldığında daha yoğun ve dayanıklı köpük ürünler üretilirken, yüksek amilopektin içerikli nişasta kullanıldığında ise ürünlerin dayanıklılığının ve yoğunluğunun düştüğü bulunmuştur. (Shogren vd.1998; Lawton vd. 1999).

Yapılan bir başka çalışmada tapyoka nişastası, ayçekirdeği proteinleri ve selüloz lifler ile pişirilerek köpük tabaklar elde edilmiş, tabak kalınlıklarının 1.55 ile 1.76 mm ve yoğunluklarının 0.46 ile 0.59 g/cm^3 arasında değiştiği, selülozik lif miktarı %10'dan, %20'ye çıkarıldığında mekanik özelliklerinin geliştiği ancak su tutma miktarının %15 arttığı kayıt edilmiştir. Nişastaya %20 lif ve %10 protein izolesi katılarak üretilen tabakların mukavemetinin maksimum (6.57 MPa) olduğu ve su emme miktarının diğerlerinden %38 daha az olduğu belirtilmiştir (Salgado vd. 2008).

Buğday, patates ve mısır nişastası ile doğal kauçuk kullanılarak köpük ürünler üretilmiş, nişasta kaynağının bükülgenlik özelliklerini etkilediği, doğal kauçuk (temel olarak *cis*-1,4-polyisoprene'den oluşan) ilavesinin köpük ürünlerin bükülgenlik özelliğini artırdığı, ve doğal kauçuk ilave edilerek üretilen ürünlerin yüksek nispi nemden daha az etkilendiği kaydedilmiştir (Shey vd. 2006).

Kaolinin hammaddesini oluşturan en önemli mineral kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) olup alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Kaolin terimi altında çeşitli modellerle oluşmuş kaolin türleri ve kaolinitik killer yer almaktadır. Doğal bir kil olan kaolen temel olarak SiO_2 (50-78%) ve Al_2O_3 (15-38%)' den oluşmaktadır. Kaolen; kristalleşme derecesi, parlaklığı, beyazlığı, örtücülüğü, film dayanımı ve tane şekli özellikleri açısından seramik ve kâğıt sanayilerinin en önemli hammaddesidir. Kâğıt sanayinde kaolen hem dolgu maddesi olarak hem de kâğıt kaplaması üretiminde kullanılmaktadır. Kaplama üretiminde daha iyi film oluşturma özelliğinden dolayı

yüksek Al₂O₃ (32-38%) içerikli kaolen tercih edilmektedir. Kaolen kullanmadan kaliteli bir kâğıt üretmek mümkün değildir (Erkan ve Malayoğlu 2001).

Carvalho vd. (2001) mısır nişastası, gliserol ve farklı miktardaki kaoleni (nişastanın %0, 10, 20, 30, 40, 50, 60'ı kadar) ekstruder ile karıştırıp pişirerek film elde etmişler ve filmlerin mekanik özelliklerini, su emme miktarını ve yüzey yapısını incelemişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında yapılan incelemede kaolenin termoplastik nişasta içerisinde homojen olarak dağıldığı ve iyi bir yapışma özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan mekanik testler sonucunda kaolen miktarı arttıkça filmlerin gerilme mukavemeti artmış, buna karşın kopma anındaki uzama miktarı düşmüştür. Filmlerin su absorpsiyon miktarı %20 kaolin ilave edilince önemli ölçüde azalmış ve daha fazla kaolen ilavesi su absorpsiyon miktarında önemli bir azalışa neden olmamıştır.

Balmumunun bileşiminde değişik oranlarda, hidrokarbonlar, monoesterler, diesterler, triesterler, hidroksi mono esterler, hidroksi poliesterler, asit esterler ve asit poliesterler, serbest asitler, serbest alkoller ve safsızlıklar bulunmaktadır. Bu maddelerin bileşimdeki oranları Çizelge 2.1'de verilmiştir. Balmumunun ergime sıcaklığı 62–65°C olup, yoğunluğu 15 °C'de 0.95 - 0.97 g/cm³'dür. Bu nedenle eritildiğinde su üzerinde toplanır (Anonim 2011).

Çizelge 2.1. Balmununun bileşiminde bulunan maddelerin yüzde oranları

Balmunun bileşimde yer alan maddeler	Yüzde
Hidrokarbonlar	% 14
Monoesterler	% 35
Diesterler	% 14
Triesterler	% 3
Hidroksimono esterler	% 4
Hidroksipoliesterler	% 8
Asitesterler	% 1
Asitpoliesterler	% 2
Serbest asitler	% 12
Serbest alkoller	% 1
Safsızlıklar	% 6

Nişasta bazlı köpük ürünlerin mekanik özelliklerini, suya karşı dayanım özelliklerini geliştirmek üzere farklı kaynaklardan elde edilen nişastalar ve bir takım katkı maddeleri ilave edilerek yapılan çalışmalar yukarıda verilmiştir. Literatür taramaları sonucunda bu çalışmada kullanılan glioksal ve fosfor oksiklorit ile çapraz bağlanmış mısır nişastasından köpük tabak üretimi üzerine yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca çapraz bağlayıcı ile muamele edilmiş nişastalardan üretilen köpük tabakların özelliklerini geliştirmek için mısır lifi, kaolen ve balmumu ilavesi bu tez çalışmasının bir başka özgün yanıdır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

Köpük tabak üretiminde kullanılan mısır nişastası Cargill Tarım ve Gıda San Tic. A.Ş. (İstanbul, Türkiye)'den, guar gam Incom A.Ş. (Mersin, Türkiye)'den, kaolen Kalemaden Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A. Ş. (Çanakkale, Türkiye)'den, balmumu ve formülasyonlarda selülozik lif olarak kullanılan mısır kabukları yerel üreticilerden temin edilmiştir.

Nişastanın modifiye edilmesinde kullanılan çapraz bağlayıcı ajanlardan % 40' lık gliksal çözeltisi BASF Türk Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti. (Kocaeli, Türkiye)'den temin edilmiş, fosfor oksiklorit ise Merck (Darmstadt, Almanya)'den satın alınmıştır.

Migrasyon analizinde kullanılan o-phenilenediamine ve asetonyril Merck (Darmstadt, Almanya)'den, asetat tamponu Sigma (St Louis, MO, ABD)'dan, katı faz ekstraksiyon kolonu Macherey-Nagel GmbH & Co. KG (Düren, Almanya)'den satın alınmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Nişasta örneklerinin çapraz bağlayıcı ajanlarla modifikasyonu

3.2.1.1. Fosfor oksiklorit ile çapraz bağlama

Fosfor oksiklorit ile muamele için beher içerisine 160 g (kuru bazda) nişasta tartılmış, üzerine 240 mL saf su eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. Süspansiyona 3 g sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklenmiş ve manyetik karıştırıcı üzerinde süspansiyonun pH değeri 1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak 11.5'e ayarlanmıştır. Süspansiyona 95.6 µl, 477.9 µl, 956 µl ve 2.86 ml fosfor oksiklorit (0.01, 0.05, 0.1, 0.3 g/kg) mikropipetle eklenmiş ve reaksiyonun tamamlanması için oda sıcaklığında bir saat bekletilmiştir. Daha sonra süspansiyonun pH değeri 1 M HCl ile 5.5'e ayarlanmış ve beher manyetik karıştırıcı üzerinden indirilerek nişastanın sedimantasyonu için yeterince bekletilmiştir. Beher içerisindeki sıvı kısım dökülmüş ve kalan nişasta saf su ile üç kez yıkanmıştır. Nişasta sabit ağırlığa gelinceye kadar 40°C sıcaklıkta kurutulmuştur (Kaur vd. 2006). Kurutulan örnekler 250 µm'lik elekten geçecek şekilde çekiçli değirmende (MF 10.2, IKA Labortechnik, Staufen, Almanya) öğütülmüştür.

3.2.1.2. Gliksal ile çapraz bağlama

Gliksal ile muamele için beher içerisine 250 g (kuru bazda) nişasta tartılmış ve üzerine 375 mL saf su eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. Süspansiyona, %40'luk gliksal ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) çözeltisinden 6.25, 18.75, 31.25 ve 62.50 ml eklenmiş (0.127, 0.381, 0.641, 1.270 g/kg) ve süspansiyon oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak bekletilmiştir. Daha sonra süspansiyon kaba filtre kâğıdıyla süzülerek çapraz bağlanmış nişasta ayrılmış, reaksiyona girmeden kalan gliksalı ayırmak için nişasta 300ml saf suyla üç kez yıkanıp filtre kâğıdı ile süzülmüştür. Nişasta sabit ağırlığa gelinceye kadar 50°C sıcaklıkta kurutma dolabında kurutulmuştur. Kurutulan örnekler 250 µm'lik elekten geçecek şekilde çekiçli değirmende öğütülmüştür.

3.2.2. Nişasta örneklerinin viskozite değerinin belirlenmesi

Bu çalışmada farklı miktarlarda glioksal ve fosfor oksiklorit ile çapraz bağlanmış mısır nişastalarının ve doğal mısır nişastasının reolojik özellikleri viskozimetre (Brookfield DV-II Pro LV), küçük örnek adaptörü, SC4-27 nolu uç, su ceket, sıcaklık ölçüm problu numune kabı ve Brookfield TC112-P sirkülasyonlu su banyosundan oluşan nişasta viskozitesi ölçüm seti kullanılmıştır (Brookfield Engineering Laboratories Inc., ABD). Ölçümlerin bilgisayara kaydedilmesi için RHEOCALC® application (Brookfield Engineering Laboratories Inc., ABD) yazılımından yararlanılmıştır. Nişastalardan hazırlanan % 7'lik süspansiyonlardan 13 ml cihazın numune kabına konmuş, SC4-27 uç kullanılarak 100 rpm'de ölçümler yapılmıştır. Viskozite ölçümleri Çizelge 3.1'de verilen sıcaklık-süre profili kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

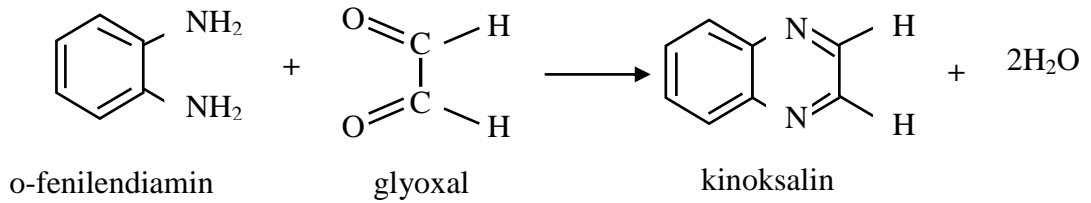
Çizelge 3.1. Profilde kullanılan sıcaklık-süre değişimi

Süre Saat:Dakika:Saniye	Kriter	Değer
00:01:00	Sıcaklık	65 °C
00:16:00	Sıcaklık	65–95 °C
00:02:00	Sıcaklık	95 °C
00:02:00	Sıcaklık	95–50 °C
00:02:00	Sıcaklık	50–25 °C

3.2.3. Nişasta ile tepkimeye girmeyen serbest glioksal miktarının belirlenmesi

Nişasta ile tepkimeye girmeyen serbest glioksal miktarının tespitinde Barros vd. (1999) tarafından belirtilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Çapraz bağlama reaksiyonunun tamamlanması için oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcı üzerinde bekletilen süspansiyondan kaba filtre kâğıdı yardımıyla çapraz bağlanmış nişasta ayrılmış geriye kalan süzüntüden 100 µl örnek alınmıştır.

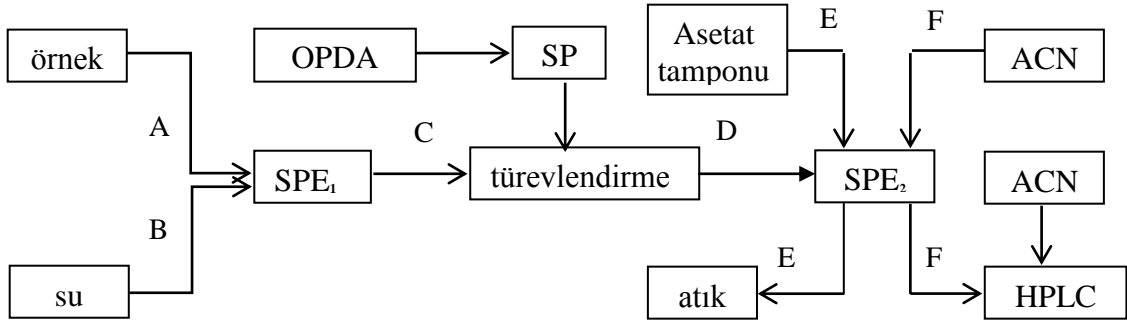
100 µl'lik örnek 25 ml'lik ölçü balonuna aktarılmış ve saf su ile hacmi 10 ml'ye tamamlanmıştır. Buradan alınan 1 ml'lik örnek, 6 ml metanol ardından 6 ml saf su geçirilerek şartlandırılmış katı faz ekstraksiyon kolonundan (270 mg, Chromafix C18) geçirilmiş ve kolon 10 ml saf su ile yıkanmıştır. Düşük polaritedeki bileşenler kolonda tutulurken polar yapıdaki glioksal kolondan geçmiştir. Başka bir katı faz ekstraksiyon kolonundan geçirilen % 0.5 fenilendiamin çözeltisinden 5 ml alınarak örnek üzerine eklenmiş ve reaksiyonun tamamlanması için 30 dakika beklenmiştir. Türevlendirme reaksiyonu Şekil 3.1'de şematize edilmiştir.



Şekil 3.1. Glioksalın o-fenilendiamin ile türevlendirme reaksiyonunun şematik gösterimi

Daha sonra türevlendirilmiş örnek hacmi asetat tamponu (pH = 4,5) kullanılarak 25 ml'ye tamamlanmıştır. Bu 25 ml hacmindeki reaktant tekrar katı faz ekstraksiyon kolonundan geçirilmiş ve tepkime sonrası oluşan düşük polaritedeki kinoksinlerin kartuşta toplanması sağlanmıştır. Kolondan 2 ml daha asetat tamponu geçirilerek türevlendirme ajanı olan o-fenilendiaminin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonrada kolondan 1ml asetonitril geçirilerek kolon içinde tutulmuş bileşikler bir deney tüpüne

alınmıştır. Elde edilen örnekler, asetonitril ile 200 kat seyreltilip 0.45 µm membran filtreden geçirildikten sonra HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Örnek hazırlığı Şekil 3.2’de şematize edilmiştir.



Şekil 3.2. Serbest gliksal miktarının belirlenmesinde örnek hazırlığının şematik gösterimi

Analizde Shimadzu marka CBM-20A arayüz, 5 kanallı gaz giderme ünitesi, LC-20 AD pompa sistemi, SIL-20A otomatik örnekleyici, SPD-M20A PDA (photodiode array) belirleyici (Shimadzu, Kyoto, Japonya) ve Varian Mistral kolon fırından (varian, CA, ABD) oluşan HPLC sistemi kullanılmıştır. Nişasta ile tepkimeye girmeyen serbest gliksal miktarının belirlenmesinde kullanılan kromatografi koşulları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Nişasta ile tepkimeye girmeyen serbest glioksal miktarının belirlenmesinde kullanılan kromatografi koşulları

Analitik Kolon	: Nucleodur 100-5 C18 ec (250x4.6 mm)
Koruyucu Kolon	: Nucleodur 100-5 C-18 ec (8x4 mm) (Macherey-Nagel, Düren, Germany)
Koruyucu kolon	: Analitik kolona uyumlu C18 dolgu maddeli
Hareketli faz	: ACN İzokratik elüsyon
Elüsyon	: Dereceli elüsyon
Analiz süresi	: 15 dk (ön denemelerle belirlendi)
Çıkış Süresi	: 5.1 dk
Hareketli faz akış hızı	: 0.80 mL/dk
Enjeksiyon Hacmi	: 20 µL
Dedektör dalga boyu	: 315 nm
Kolon fırını sıcaklığı	: 30°C
Dedektör hücre sıcaklığı	: 30°C
Otomatik örnekleyici sıcaklığı	: 10°C

3.2.4. Köpük levha ve tabak üretimi

Bir behere doğal nişasta veya çapraz bağlanmış nişastalar tartılıp üzerine uygun miktarlarda su ilave edilerek köpük tabak üretimi için %25, %30, %35 ve %40'lık nişasta süspansiyonları hazırlanmıştır. Süspansiyonlarda nişastanın çökmesini önlemek için kullanılan nişasta miktarının %0.5'i kadar guar gam eklenerek karıştırıcıda yüksek devirde 5 dakika homojenize edilmiştir. Sonra termostatlı pankek ve waffel makinesinin (Neumaerker, Almanya) teflon kaplı waffel kalıbı (75x165x35 mm) kullanılarak köpük tabaklar üretilmiş, aynı makinenin pankek kalıbı kullanılarak da köpük levhalar üretilmiştir.

Pişirme süre ve sıcaklığını belirlemek için ön denemeler yapılmıştır. Pişirme işlemi köpük tabak ağırlığı süspansiyonda kullanılan nişasta ağırlığına denk oluncaya kadar sürdürölmüştür.

Pişirme işlemi sırasında özellikle glioksal ile çapraz bağlanmış nişastalarda oluşan yüksek basınçtan dolayı kalıp i hacminin değişmemesi için, kalıbı alttan ve üstten sıkıştıran özel bir düzenek kullanılmıştır.

3.2.5. Migrasyon testi

Üretilen köpük tabaklardan diğer analizler sonucunda en iyi özelliklere sahip olduğu belirlenen 0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan üretilen tabaklarda migrasyon analizi yapılmıştır. Migrasyon analizinde gıda benzeri ürün olarak saf su kullanılmıştır (Türk Gıda Kodeksi 2005/34). Bu amaçla üretilen tabak saf su içerisine daldırılmış ve 1 saat beklendikten sonra sudan 1 ml örnek alınmıştır. Alınan örnekler Bölüm 3.2.3'de nişasta ile tepkimeye girmeyen serbest glioksal miktarının belirlenmesi tayininde olduğu gibi hazırlanmış ve aynı kromatografi koşulları altında analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Köpük tabak özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılan yardımcı malzemelerin hazırlanması

Köpük ürünlere selülozik lif olarak eklenen mısır kabukları 90 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Daha sonra makasla kesilip boyutları küültölen kabuklar, kahve makinesi ile öğütölmüştür. Öğütme işleminden sonra, liflerden renk maddelerinin kısmi olarak uzaklaştırılabilmesi için, lifler su içerisinde 10 dakika kaynatılmıştır. Sonra lifler temiz bir behere aktarılıp üzerine kaynar saf su ilave edildikten sonra homojenizatörde (Ultraturax T-25, IKA Labortechnik, Staufen, Almanya) 18000 rpm'de 5 dakika homojenize edilmiştir. Lifler kurutulduktan sonra kahve makinesiyle 350µm elekten geçecek şekilde tekrar öğütölmüştür.

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan kaolen, granüler halde temin edilmiş ve kaolenin bileşimi Çizelge 3.2’de verilmiştir. Granüler haldeki kaolen 90 °C’de kurutulduktan sonra diskli değirmen yardımı ile 45µm gözenek çapındaki elekten geçecek şekilde öğütülerek hazırlanmıştır.

Çizelge 3.3. Tabak formulasyonlarında kullanılan kaolenin bileşimi (%)

A.Z	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄
16.45	42.16	39.35	0.16	1.10	0.24	0.01	0.07	0.13	0.42

Alimünyum klorür (AlCl₃) ile muamele için beher içerisine 500 g (kuru bazda) öğütülmüş kaolen tartılmış ve üzerine 1000 mL saf su eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. Süspansiyona kaolenin %1’i kadar alimünyum klorür (AlCl₃) eklenmiş ve reaksiyonun tamamlanması için manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak oda sıcaklığında 20 dakika bekletilmiştir. Daha sonra AlCl₃ ile modifiye edilmiş kaolen süspansiyonu süzülüp kurutularak hazırlanmıştır.

Balmumu üzerinde kaba filtre kâğıdı bulunan süzme düzeneğine yerleştirilip 80° C çalışan etüvde eriyip süzülünceye kadar bekletilmiştir. Bu sayede balmumu içerisinde bulunan safsızlıklar ayrılmış arındırılmıştır.

3.2.7. Yardımcı malzemeler ilave edilerek köpük tabak üretimi

% 35’lik su-nişasta süspansiyonu hazırlanmış ve nişastanın % 0.5’i kadar guar gam eklenmiştir. Daha sonra Çizelge 3.4’te isim ve miktarları verilen yardımcı malzemeler süspansiyonlara ilave edilmiştir.

Çizelge 3.4. Çapraz bağlı nişasta ve yardımcı malzemeler kullanılarak üretilen köpük tabakların formülasyonları

Örnek	Selülozik Lif *	Kaolen*	Bal mumu *	(Al ³⁺)Kaolen*
%35'LIK NIŞASTA SÜSPANSİYONU	%10	-	-	-
	%20	-	-	-
	-	%5	-	-
	-	%10	-	-
	-	%20	-	-
	-	-	-	%5
	-	-	-	%10
	-	-	-	%20
	-	-	%5	-
	-	-	%10	-
	-	-	%20	-
	%10	%10	-	-
	%10	-	%10	-
	-	%10	%10	-
%10	%10	%10	-	

*Yüzde miktarları, formülasyona giren nişastanın kuru ağırlığına göre dir.

Yalnızca kaolen veya mısır lifi ilave edilerek üretilen tabaklarda yardımcı malzemeler süspansiyona doğrudan ilave edilmiştir. Lif ve kaolenin birlikte kullanıldığı durumlarda, homojen bir karışım için süspansiyona önce kaolen daha sonra lif eklenmiştir. Yardımcı malzemeler süspansiyona eklendikten sonra karışım homojenizatörde (Ultraturax T-25, IKA Labortechnik, Staufen, Almanya) 21000 rpm hızda 10 dakika homojenize edilmiştir.

Tabak formülasyonlarına balmumu ilave etmek için balmumu önce eritilmiş, üzerine 80 °C sıcaklıkta saf su ve guar gam eklendikten sonra, homojenizatörde 10000 rpm'de, sıcaklık 68 °C oluncaya kadar homojenize edilmiş ve üzerine çapraz bağlı mısır nişastası eklenerek 21000 rpm de 5 dakika daha homojenize edilmiştir.

Yardımcı malzemelerin ikili veya üçlü kombinasyonlarının kullanımında öncelikle balmumu eritilip, nişasta süspansiyonuyla karıştırılmış daha sonra diğer malzemelerin (kaolen, lif) ilavesi yapılarak köpük ürünler pişirilmiştir.

3.2.8. Köpük tabakların görsel olarak değerlendirilmesi

Üretilen köpük ürünlerin rengi, parlaklık ve matlığı, yüzeyinin pürüzlülüğü, esneklik ve kırılabilirliği görsel olarak incelenmiştir.

3.2.9. Yoğunluk tespiti

Köpük tabakların yoğunluğu, AACCC'nin Standart Metotlarından kolza tohumu ile yer değiştirme metodu (AACCC 2011) modifiye edilerek hesaplanmıştır. Yoğunluk değerlerinin hesaplanmasında bir litrelik hektolitreye kullanılarak en az üç tekrardan hesaplamalar yapılmıştır. Hektolitreye aleti, doldurma borusu, ölçü silindiri, doldurma borusu ve ölçü silindirini birbirinden ayıran bir bıçak ve bıçak üzerine konulan madeni ağırlıktan oluşmaktadır.

Kolza tohumlarının yoğunluğunu belirlemek için belli miktarda kolza tohumu hektolitrenin doldurma kabına yerleştirilmiş ve bıçak çekilerek kolza tohumları ölçü silindirine düşürülmüştür. Daha sonra bıçak yerine tekrar yerleştirilmiş ve ölçü silindiri üzerinde kalan kolza tohumları ayrılmıştır. Ölçü silindiri içinde kalan bir litre hacimdeki kolza tohumlarının ağırlığı tartılarak yoğunluğu tespit edilmiştir.

Tabak yoğunluklarının ölçülmesinde ise tabakların farklı bölgelerinden üç adet parça kesilmiş ve ağırlıkları tartılmıştır. Parçalar hektolitrenin boşaltma kabına düzgün bir şekilde yerleştirilmiş ve üzerine kolza tohumları doldurulmuştur. Daha sonra bıçak çekilerek doldurma borusundaki kolza tohumları ve parçalar ölçü silindirine düşürülmüştür. Kolza tohumları ve tabak parçalarının oluşan hafif hava boşluğunun yardımıyla silindirin içine iyice yerleşmeleri sağlanmıştır. Ölçü silindirinin dolumundan sonra bıçak tekrar yerine takılmış, bıçak üzerinde kalan kolza tohumlarının ağırlıkları tartılmış ve yoğunluk değerine bölünerek hacimleri hesaplanmıştır. Ölçü silindiri üzerinde kalan kolza tohumlarının tabak parçaları eklenmeden önceki ve eklendikten

sonraki hacim değerleri arasındaki fark ağırlığı bilinen köpük tabak parçalarının hacmini vermiş böylelikle yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

3.2.10. Nem miktarı tayini

Nem miktarı tayini ASTM D644-94, 1994 standart metoduna göre yapılmıştır. Bunun için petri kapları, 105 °C’de 4 saat kurutulup, desikatöre alınmıştır. Hassas terazide daraları alınıp, içerisine üretilen köpük tabaklardan yaklaşık 6 gr ağırlığında parçalar kesilerek konmuş ve tartılmıştır. Daha sonra etüvde 105 °C’de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Son örnek ağırlığı ile başlangıç örnek ağırlığı arasındaki fark, başlangıç örnek ağırlığına bölünüp yüzle çarpılarak örneklerin yüzde nem içeriği hesaplanmıştır.

3.2.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında inceleme

Nişasta örneklerinden üretilen tabaklardan alınan 0,2 cm²’lik parçalar kesilip üzeri kaplama cihazında (Polaron SC7620, Quorem Technologies, UK) 150 A° kalınlığında altın-paladyum alaşımı ile kaplanmıştır. Daha sonra örneklerin yüzeyleri ve yan kesitleri taramalı elektron mikroskobu (ZEISS Leo 1430 SEM, Oberkochen, Germany) yardımıyla görüntülenmiştir.

Çapraz bağlama ile yapılan modifikasyonun nişasta granülleri üzerinde değişikliğe neden olup olmadığını gözlemek için nişasta örnekleri de tabaklara benzer şekilde altın-paladyum alaşımı ile kaplanmış ve SEM altında incelenmiştir.

3.2.12. Köpük tabakların renk değerlerinin ölçümü

Köpük tabakların renk değeri renk ölçüm cihazı (Minolta CR 400, Osaka, Japonya) ve CIA-Lab renk skalası kullanılarak yapılmıştır. CIA-Lab renk skalası üç boyutlu renk ölçümünü esas alır ve buna göre $L^*=0$ ile 100 arası siyahlık ve beyazlık, $a^* = -80$ ile +100 arası yeşillik ve kırmızılık, $b^* = -80$ ile +70 arası mavilik ve sarılık boyutunu veya yerini gösterir. Ölçümlerden önce cihaz $Y=88.2$, $x= .3176$ ve $b= .3348$ değerlerine sahip beyaz kalibrasyon plakası ile kalibre edilmiştir.

Köpük tabak örneklerinin toplam renk farkı (ΔE) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Kim vd. 2002) .

$$\Delta E=[(L^*_{\text{standart}}- L^*_{\text{örnek}})^2 + (a^*_{\text{standart}} - a^*_{\text{örnek}})^2 + (b^*_{\text{standart}}- b^*_{\text{örnek}})^2]^{0.5}$$

Formüldeki “ L^*_{standart} , a^*_{standart} ve b^*_{standart} ” simgeleri doğal nişasta veya 0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan (G1) üretilen köpük tabakların ortalama L^* , a^* , b^* değerlerini ve “ $L^*_{\text{örnek}}$, $a^*_{\text{örnek}}$ ve $b^*_{\text{örnek}}$ ” simgeleri ise çapraz bağlanmış nişasta süspansiyonlarından veya G1’e yardımcı malzemeler ilave edilerek üretilen köpük tabakların L^* , a^* , b^* değerlerini göstermektedir.

3.2.13. X-ışını kırınım cihazı altında inceleme

Nişasta örneklerinin ve üretilen köpük tabakların X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffractometer-XRD) analizleri Köksel vd. (1993) tarafından belirtilen yöntem modifiye edilerek İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Biriminde yapılmıştır. Üretilen köpük tabaklar öğütülüp toz haline getirildikten sonra Phillips X'Pert PRO Diffractometer cihazı ile kırınım desenleri incelenmiştir. Örnekler bir monokromotör yardımıyla Cu tüpten 40 kV voltaj ve 40 mA akım altında ışınlanmıştır.

Desenlerin tespiti 5-35 ° kırınım açısı aralığında, tarama hızı 2°/dakika olacak şekilde analiz gerçekleştirilmiştir. Cihazın yazılımı aracılığıyla analiz sonuçlarından aşağıdaki formül kullanılarak örneklerin yüzde kristal değeri hesaplatılmıştır.

$$X_C = (\text{Toplam Alan} - \text{Amorf Bölge alanı}) / \text{Toplam Alan}$$

3.2.14. Yüzde su emme miktarı tayini

Tabakların yüzde su emme miktarı değerini belirlemek için koşullandırılmış (25°C 'de, %50±3 nispi nemde) tabaklar, tartıldıktan sonra 25 °C de 1000 ml saf su içerisine 1 dakika batırılmıştır. Daha sonra tabaklar sudan çıkarılmış ve üzerindeki fazla su kâğıt havlu yardımıyla alınıp, 9 dakika oda koşullarında bekletildikten sonra tekrar tartılmıştır. Son örnek ağırlıkları ile başlangıç örnek ağırlığı arasındaki fark tabak başlangıç ağırlığına bölünüp yüzle çarpılarak tabakların yüzde su emme miktarı hesaplanmıştır.

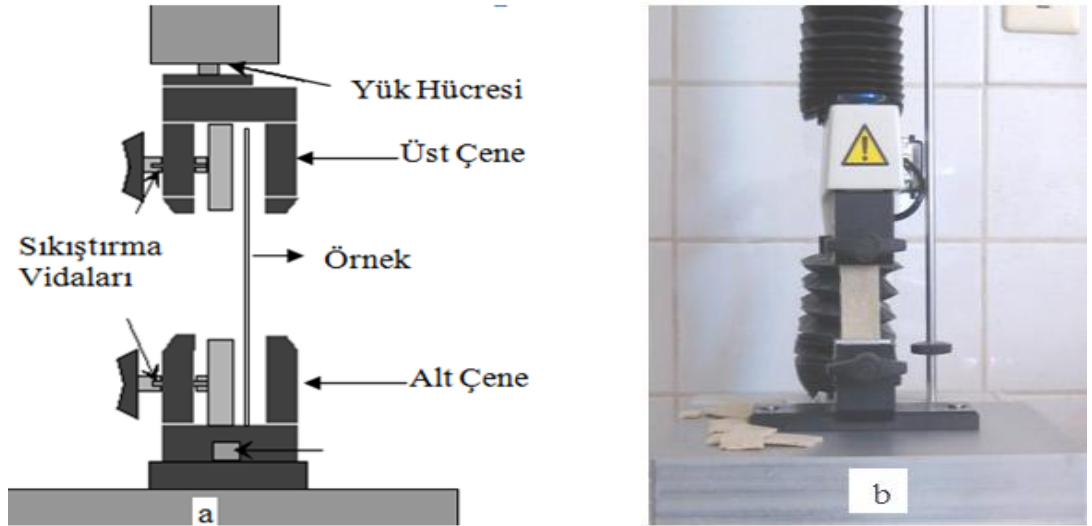
3.2.15. Mekanik özelliklerinin ölçülmesi

Köpük tabakların mekanik özelliklerini ölçebilmek için tabaklarla aynı formülasyonlara sahip köpük levhalar üretilmiştir. Levha üretmek için teflon kaplı pankek kalıbı (220 mm çapında) kullanılmıştır. Üretilen köpük levhalardan germe ve bükme testinde kullanılmak üzere örnekler kesilerek hazırlanmış ve 25°C 'de, %50±3 nispi nemde çalışan iklimlendirme dolabında (ID 400 Nüve, Ankara, Türkiye) 5 gün bekletilip koşullandırılmıştır.

Hazırlanan köpük örneklerin kalınlıkları 6 farklı noktadan mikrometre (Fowler, Boston, ABD) kullanılarak ölçülmüş ve ölçümlerin ortalaması alınarak köpük levhaların ortalama kalınlığı bulunmuştur.

3.2.15.1. Gerilme mukavemeti ve kopma anındaki uzama miktarının belirlenmesi

100x25 mm boyutlarındaki köpük levha örneklerinin gerilme mukavemeti ve kopma anındaki yüzde uzama miktarı, ASTM standart metot D 882-91 (1995)'e göre tekstür analiz cihazı (TA-XT plus, Stable Micro Systems, Surrey, İngiltere) kullanılarak yapılmıştır. Örneklerde germe testi yapılmış ve bu amaçla örnek biri sabit plakaya diğeri hareketli yük hücreğine bağlı iki çene arasında sıkıştırılmış (Şekil 3.3), iki çene arasındaki başlangıç mesafesi 50 mm'ye ve test hızı 1 mm/saniyeye ayarlanarak test gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Germe testinde kullanılan sistemin şematik gösterimi (a) ve fotoğrafı (b)

Test, cihaz tarafından 5 g kuvvet algılanınca başlamış ve test sırasında 50 kg'lık yük hücresi kullanılmıştır. Test sonuçları Texture Exponent 32 (Stable Micro Systems, Surrey, İngiltere) yazılımı tarafından “kuvvet-örnek uzama miktarı grafiğine” dönüştürülmüş ve algılanan maksimum kuvvet (N) ve örnek kopuncaya kadar gerçekleşen uzama miktarı (mm) yazılıma hesaplatılmıştır.

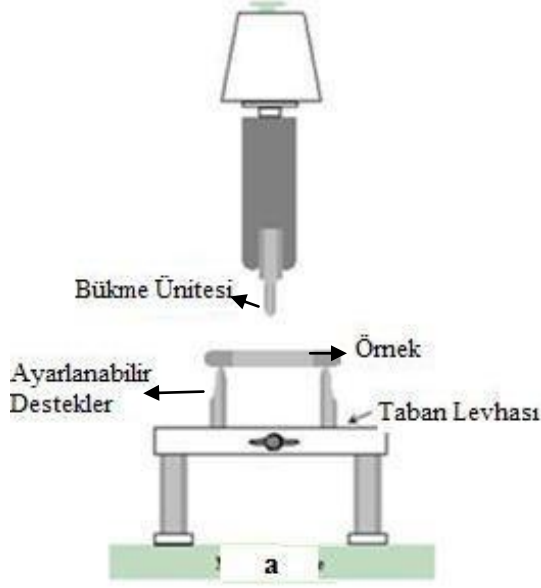
Aşağıda verilen bağıntı kullanılarak gerilme mukavemeti (GM) ve kopma anındaki yüzde uzama oranı (UM) bulunmuştur (Cho vd 2002).

$$GM (Pa) = \frac{\text{Algılanan Maksimum Kuvvet (N)}}{\text{Başlangıç Film Kesit Alanı (m^2)}}$$

$$UM = \frac{\text{Uzama Miktarı}}{\text{Başlangıç Uzunluğu}} \times 100$$

3.2.15.2. Bükülme gerilmesi, bükülme boyut değişimi ve elastik modülünün belirlenmesi

Köpük levha örneklerinin (100x25 mm) bükülme gerilmesi, bükülme boyut değişimi ve elastik modülünün belirlenmesi, TS 985 EN ISO 178 : 2003 + A1 2005 standart metotuna göre tekstür analiz cihazı (TA-XT plus, Stable Micro Systems, Surrey, İngiltere) kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla köpük örneklerin bükülgenlik özelliklerinin belirlenmesi için tekstür analiz cihazına bağlanan üç noktalı bükme düzeneği (HDP/3PB) kullanılarak bükme testi yapılmıştır. Deney numunesi simetrik olarak aralarında 30 mm mesafe bulunan iki mesnetin üzerine yerleştirilmiş ve tam ortasına (Şekil 3.4) yük uygulama ucu ile deney numunesi kırılıncaya kadar kuvvet uygulanmıştır. Bu işlem sırasında deney numunesi kırılıncaya kadar uygulanan kuvvet ve kırılıncaya kadarki örneğin bükülme miktarı Texture Exponent 32 yazılımı kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 3.4. Bükme testinde kullanılan, üç noktalı bükme düzeneğinin şematik gösterimi (a) ve fotoğrafı (b)

Bükülme parametreleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2} \quad (2)$$

$$E_f = \frac{\sigma_f}{\varepsilon_f} = \frac{FL^3}{4h^3bs} \quad (3)$$

Eşitlikte;

σ_f = Bükülme-gerilme parametresi,

ε_f = Bükülme boyut değişimi parametresi, yüzde ve boyutsuz bir oran olarak,

E_f = Elastik modülü,

F = Uygulanan kuvvet, Newton,

L = Mesnetler arasındaki mesafe, mm,

b = Numune genişliği, mm,

h = Numune kalınlığı, mm

s = Bükölme, mm.

3.2.16. İstatistiksel yöntem

Araştırma 2 tekerrürlü yapılmış olup, analizler paralelli olarak gerçekleştirilmiştir. Deneme tesadüf parselleri deneme desenine göre kurulmuş, elde edilen sonuçlar varyans analizine tabi tutulmuş ve farklı bulunan sonuçlar Duncan oklu Karşılaştırma Testi ile karşılaştırılmıştır (Düzgüneş ve ark. 1987).

Varyans analizi ve Duncan oklu Karşılaştırma Testi SAS Institute (Cary, NC, ABD) tarafından hazırlanan “The SAS system for Windows V7” isimli istatistiksel yazılım kullanılarak yapılmış ve sonuçlar çizelgeler üzerinde tartışılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu araştırma kapsamında mısır nişastası çapraz bağlayıcılar ile modifiye edilmiş ve modifiye nişastalardan köpük tabaklar üretilerek, doğal mısır nişastasından üretilen köpük tabak ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca en iyi özelliklere sahip 0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlanmış tabak formülasyonlarına değişik miktarlarda mısır lifi, kaolen ve balmumu eklenerek tabakların özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu bölümde araştırmada elde edilen bulgular sunulacak ve tartışılacaktır. Öncelikle doğal mısır nişastasından ön denemelerde üretilen köpük ürünlerin görsel özelliklerine değinilecektir. Daha sonra uygun çapraz bağlayıcı ajanının ve uygun miktarın belirlenmesi için yapılan çalışma aktarılacaktır. Son olarak da 0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlanmış nişasta ve yardımcı malzemeler (lif, kaolen, balmumu) kullanılarak üretilen tabakların görsel ve fiziksel özellikleri sunulacaktır.

4.1. Köpük Tabak Üretimine ait Ön Deneme Bulguları

Yapılan ön denemelerde doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastadan köpük tabak ve levha üretimi için % 25, % 30, % 35 ve % 40'lık su-nişasta süspansiyonları denenerek en uygun oran bulunmaya çalışılmıştır. Ön denemeler stabil köpük yapı oluşumunda temel bileşenin nişasta olduğunu göstermiştir.

Denemeler sırasında kullanılan % 25, % 30, % 35 ve % 40'lık doğal nişasta ve çapraz bağlı nişasta süspansiyonlarından üretilen tabaklarda yapılan görsel incelemeler sonucunda nişasta oranı % 25 ve % 30 olan süspansiyonlardan üretilen tabakların homojen bir yapı göstermediği, tabak üzerinde birçok deliklerin olduğu gözlenmiştir. Köpük tabak üretiminde % 35-40'lık nişasta süspansiyonu kullanımının uygun olduğu tespit edilmiştir.

Köpük tabak üretiminde çeşitli sıcaklık ve süre değerleri denenmiş en uygun pişirme sıcaklığın 190 °C olduğu sonucuna varılmıştır. Süre değerleri ise kullanılan nişasta oranı ve nişastanın çapraz bağlı olup olmamasına göre değişmiştir. % 40'lık

normal nişasta süspansiyonun 14 dakikada, % 35'lik doğal nişasta süspansiyonu ise 11 dakikada pişmiştir. Aynı şartlarda çapraz bağlı nişastalardan hazırlanan köpük tabakların pişme süresinin çapraz bağlama oranı arttıkça kısaldığı tespit edilmiştir.

Levha üretiminde de tabak üretiminde kullanılan sıcaklık ve süre koşulları uygulanmıştır. Farklı süre ve sıcaklık koşullarının etkisi levhalarda daha net görüldüğü için aşağıda belirtilen koşullarda da köpük levhalar üretilmeye çalışılmıştır.

Denemeler sırasında üç farklı pişirme sıcaklık ve süre kombinasyonu uygulanmıştır. İlk yöntemde 80 °C sıcaklığa getirilmiş kalıba 150 g nişasta süspansiyonu konularak 5 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiş daha sonra kalıp sıcaklığı 160 °C' ye ayarlanıp 10-12 dakika pişirilmiştir. İkinci yöntemde 130 °C sıcaklığa ayarlanmış kalıba 150 g nişasta süspansiyonu konularak 5 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiş daha sonra kalıp sıcaklığı 160 °C' ye ayarlanıp 7-8 dakika daha pişirilmiştir. Üçüncü pişirme yönteminde ise kalıplar 180 °C' ye ısıtıldıktan sonra döküm yapıp 8-12 dakika pişirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Düşük sıcaklıkta pişirilen ilk iki yöntemde istenilen köpük yapı tam olarak oluşmamıştır. Birinci yöntemde köpük yapı hemen hemen hiç oluşmazken, levhanın bir yüzeyinde su geçirimsiz, parlak beyaz bir tabaka oluşmuştur.

Tez çalışması kapsamında yer alan hidrofobik nişasta olarak da bilinen nişasta sodyum oktenil suksinattan köpük tabak üretilmeye çalışılmış ancak sadece bu nişasta kullanılarak düzgün ve homojen yapıda tabak üretmenin mümkün olmadığı görülmüştür. Nişasta sodyum oktenil suksinat yapısında hem hidrofilik (-OH), hem de hidrofobik (-C₁₂H₁₈O₄Na) gurupları bir arada içerir. Nişasta sodyum oktenil suksinatın gıdalara maksimum %3 oranında katılması FDA tarafından onaylanmış ve sosis, puding, bebek mamaları gibi gıda ürünlerinde 30 yılı aşkın süredir kullanılmaktadır (Song vd. 2006). Doğal nişastadan üretilen tabaklara hidrofobik özellik kazandırmak amacıyla, % 5, % 10, % 20 oranında nişasta sodyum oktenil suksinat ve sırasıyla % 30, % 25 ve % 15 normal nişasta içeren % 35'lik nişasta süspansiyonları hazırlanmış ve bu süspansiyonlardan homojen yapıya sahip düzgün tabaklar üretilebileceği gözlenmiştir

(Ek 1). Ancak tabakların suya karşı dayanımları üzerinde nişasta sodyum oktenil suksinat beklenen etkiyi göstermediği için deneme deseninden çıkarılmıştır. Benzer oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış nişasta ve nişasta sodyum oktenil suksinat kullanılarak da % 35'lik nişasta süspansiyonları hazırlanmış ve bu süspansiyonlardan köpük tabaklar üretilmiştir (Ek 1). Glioksal ile çapraz bağlı nişasta ve nişasta sodyum oktenil suksinatın birlikte kullanımı yalnızca çapraz bağlı nişasta kullanılarak üretilen tabaklara göre yoğunluk değerini düşürmüştür, ancak tabakların su emme miktarını arttırmıştır.

4.2. Fosfor oksiklorid ile çapraz bağlama

Nişastanın % 0.1 ve % 0.5'i kadar fosfor oksiklorid (POCl_3) kullanılarak çapraz bağlanan nişastalardan üretilen köpük tabaklarda, köpük yapının yeterince oluşmadığı gözlenmiş ve bu nedenle ürünlerin yoğunluklarının oldukça yüksek olduğu ve çok kırılabilir oldukları gözlenmiştir. Nişastanın % 1 ve % 3 oranında POCl_3 kullanılarak çapraz bağlanan nişastaların jelleşme özelliklerini önemli ölçüde kaybettiği gözlenmiş, bu nedenle yüksek oranda POCl_3 ile çapraz bağlanan nişastadan köpük tabak üretilmemiştir. Bu nişastaların jelleşme özelliklerindeki azalışı viskozite ölçümleri de göstermiştir. Normal nişastanın maksimum viskozite değeri 968 mPa.s olarak ölçülmüşken, % 1 ve % 3 oranında POCl_3 kullanılarak çapraz bağlanan nişastaların viskozite değerleri cihaz tarafından algılanamayacak kadar küçük olduğu için ölçülememiştir. Sonuç olarak POCl_3 ile çapraz bağlanan nişastalardan düzgün ve homojen yapıda tabak üretilmemiştir.

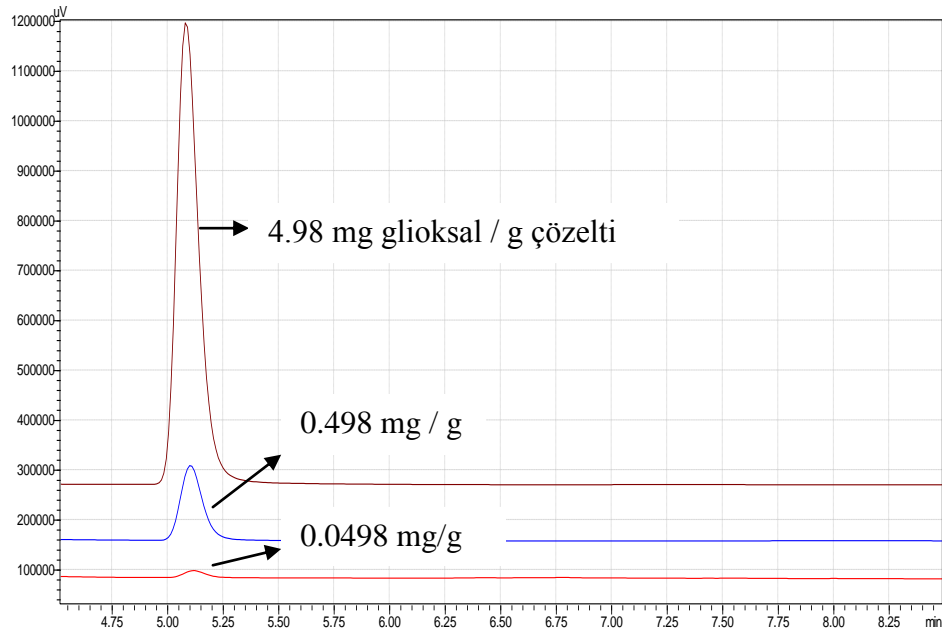
4.3. Glioksal ile çapraz bağlama

Yapılan ön denemelerde glioksal ile çapraz bağlı nişastalardan, normal nişastadan üretilen tabaklara göre daha homojen yapıda ve pürüzsüz yüzeyli ürünlerin elde edilebileceği bulunmuş ayrıca bu tabakların daha iyi bir köpüksü yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmada dört farklı glioksal oranı ile mısır nişastasını çapraz bağlanmış, çapraz bağlamanın nişasta jel viskozitesi ve nişasta granülleri üzerine etkisi

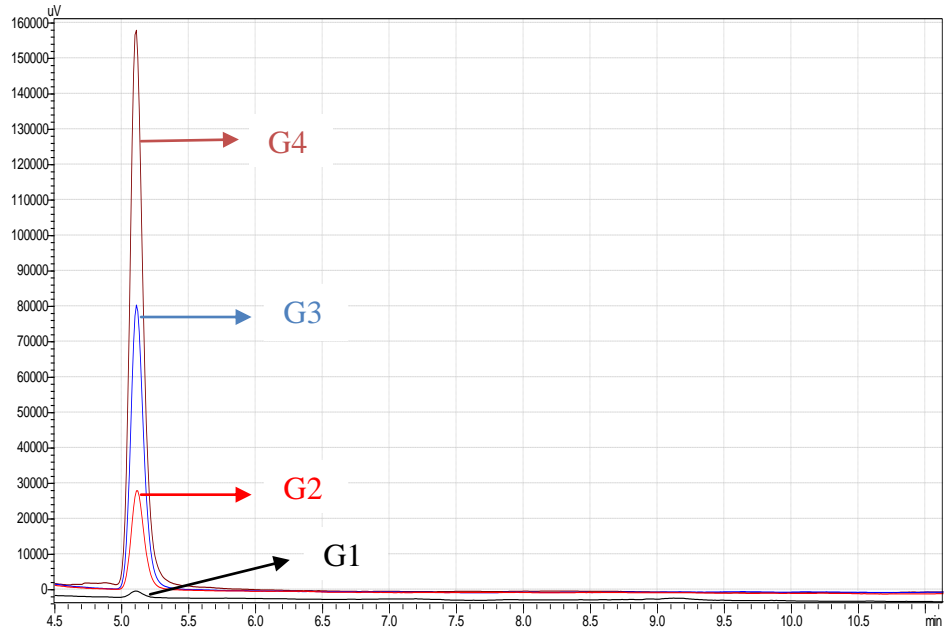
incelenmiştir. Ayrıca bu nişastalardan tabak üretilip, özellikleri belirlenerek optimum glioksal oranı tespit edilmiştir.

4.3.1. Nişasta ile tepkimeye giren glioksal miktarının belirlenmesi

Çapraz bağlama için 24 saat bekletilen glioksal eklenmiş nişasta süspansiyonlarından alınan örneklerde glioksal miktarı C18 kolon bağlanmış HPLC-DAD detektör sistemi kullanılarak belirlenmiş ve glioksal standartlarına ait kromotogramlar Şekil 4.1’de örneklere ait kromotogramlar ise Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı oranlarda seyreltilmiş glioksal standartlarının kromotogramları



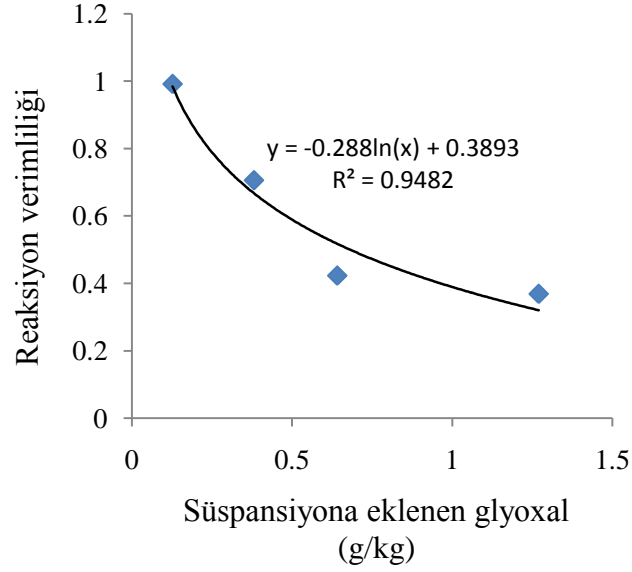
Şekil 4.2. Çapraz bağlama işlemi sonrasında süzüntüden alınan örneklerdeki gliksal kalıntısına ait kromotogramlar

Çapraz bağlamada kullanılan gliksal miktarı, çapraz bağlama sonrası süspansiyonda kalan serbest gliksal miktarı ve nişasta ile tepkimeye giren gliksal miktarları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Gliksal ile çapraz bağlanan nişastalarda, serbest kalan ve nişasta ile tepkimeye giren gliksal miktarları (g/kg nişasta)

Örnek	Kullanılan gliksal miktarı	Tepkime sonrası serbest kalan gliksal miktarı	Tepkimeye giren gliksal miktarı
G1	0.127	0.001	0.126
G2	0.381	0.112	0.269
G3	0.641	0.370	0.271
G4	1.270	0.802	0.468

G1 örneğinde çapraz bağlama için süspansiyona eklenen glioksalın %99.2 reaksiyona girerken, G2 örneğinde %70.6, G3 örneğinde %42.2'si G4 de ise %36.8'i nişastaya çapraz bağlanmıştır. Eklenen glioksal miktarı arttıkça reaksiyon verimliliğinin logaritmik olarak azaldığı görülmektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Eklenen glioksal miktarına bağlı olarak reaksiyon verimliliğindeki değişim

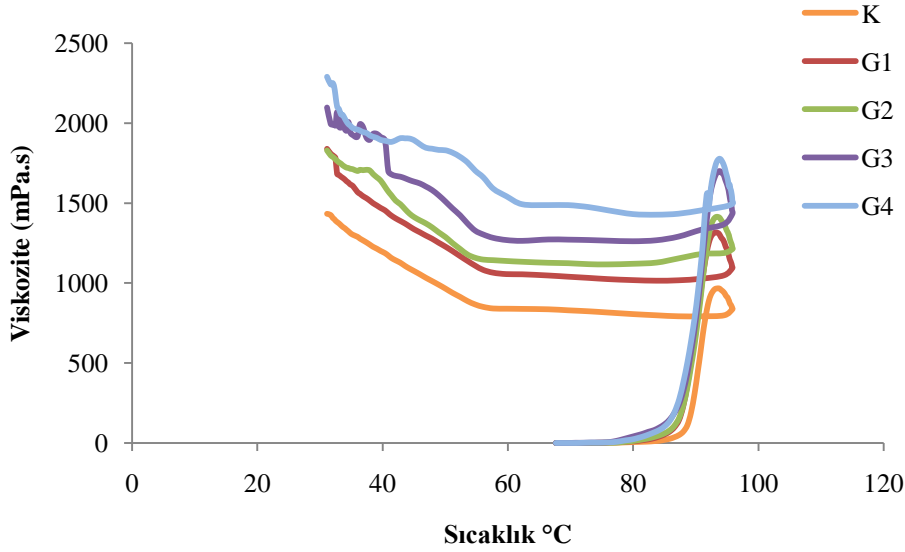
4.3.2. Nişasta jelinin viskozitesi

Nişasta granülleri suda çözünmezler, ancak nişasta-su sistemi ısıtıldığında su, granülün yapısına girer ve granüller şişer. Suyun yapıya girip çıkması düşük sıcaklıklarda geri dönüşümlüdür. Ancak belli bir sıcaklık değerinden sonra yapıda geri dönüşümsüz değişiklikler gerçekleşmeye başlar. Bu değişiklikler sonucunda nişasta granülünün düzenli yapısı bozulur. Bu işlem çirleşme, bu işlemin gerçekleştiği sıcaklık ise çirleşme sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır.

Çapraz bağlama gibi modifikasyonların nişasta jelinin viskozite değerlerini değiştirdiği bilinmektedir. Çapraz bağlamanın etkisini daha net görebilmek için normal

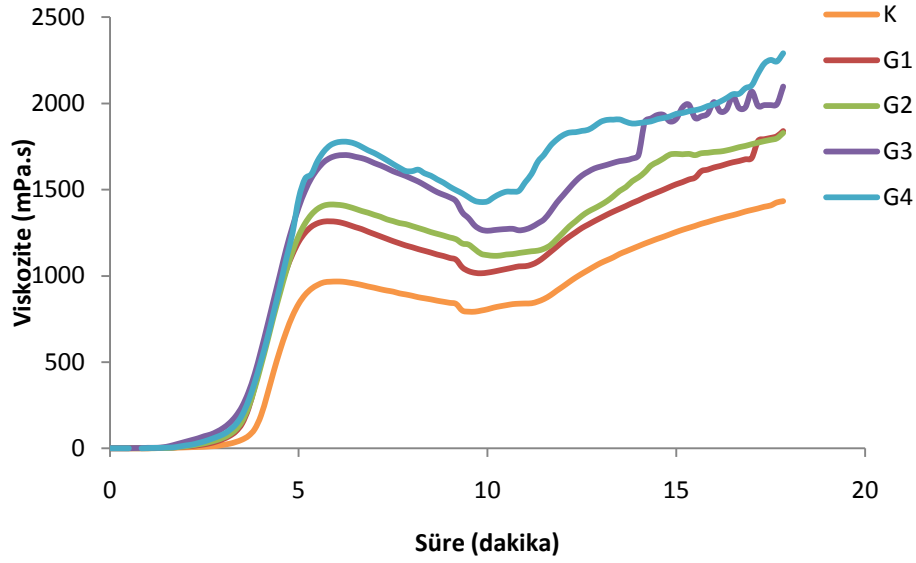
ve glioksal ile çapraz bağlı nişasta jelinin sıcaklığa bağlı viskozite değerleri ölçülmüş ve bu ölçüm sonuçları Şekil 4.4 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Literatürde nişastanın sulu bir sistemde sıcaklık değişimiyle viskozitesinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Nişasta - su sistemi ısıtıldığında nişasta su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturur, sistemin viskozitesi artar ve maksimum viskozite değerine ulaşılır. Bu değere tepe (peak) 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. Giderek jelin viskozitesi yükselir. Soğutma süresi sonunda ulaşılan viskozite değerine son viskozite denilmektedir (Saldamlı, 1998).



Şekil 4.4. Nişasta örneklerine ait sıcaklık-viskozite değişimi grafiği

K: Doğal mısır nişastası; G1: 0.126 g glioksal/kg nişasta ile çapraz bağlı mısır nişastası; G2: 0.269 g/kg çapraz bağlı nişasta; G3: 0.271 g/kg çapraz bağlı nişasta; G4: 0.468 g/kg çapraz bağlı nişasta



Şekil 4.5. Nişasta örneklerine ait süre-viskozite değişim grafiği

Çapraz bağlama oranı arttıkça nişastanın jelatinizasyon sıcaklığının düştüğü Şekil 4.4'de görülmektedir. Aynı zamanda çapraz bağlama oranına bağlı olarak nişastanın tepe viskozitesi ve son viskozite değerleri arttığı Şekil 4.5 ve Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Doğal ve çapraz bağlı nişasta örneklerinin görünür viskozite değerleri (mPa.s) ve jelatinizasyon sıcaklıkları (°C)

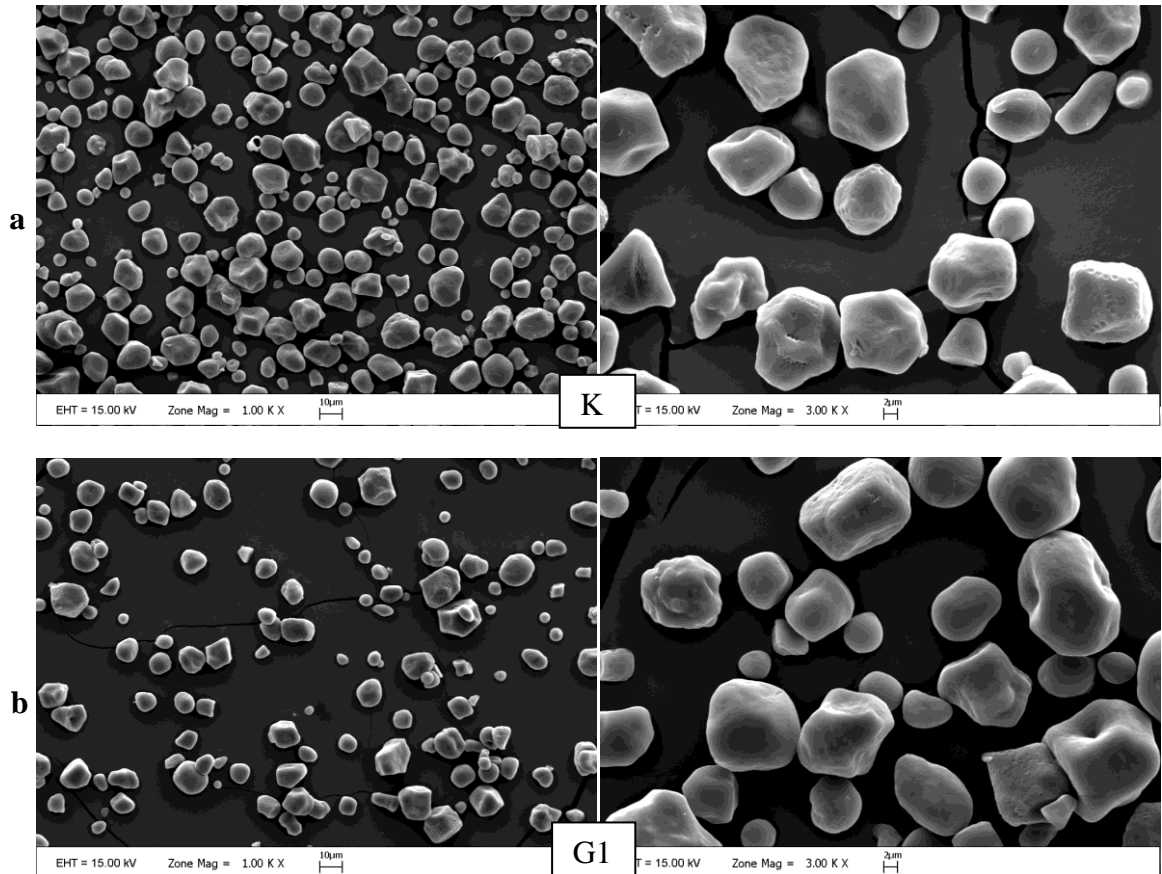
Örnek	Tepe Viskozitesi	Son Viskozite	Jelatinizasyon Başlangıç Sıcaklığı
K	968	1374	76
G1	1316	1764	75
G2	1414	1764	75
G3	1700	2088	74
G4	1777	2230	73

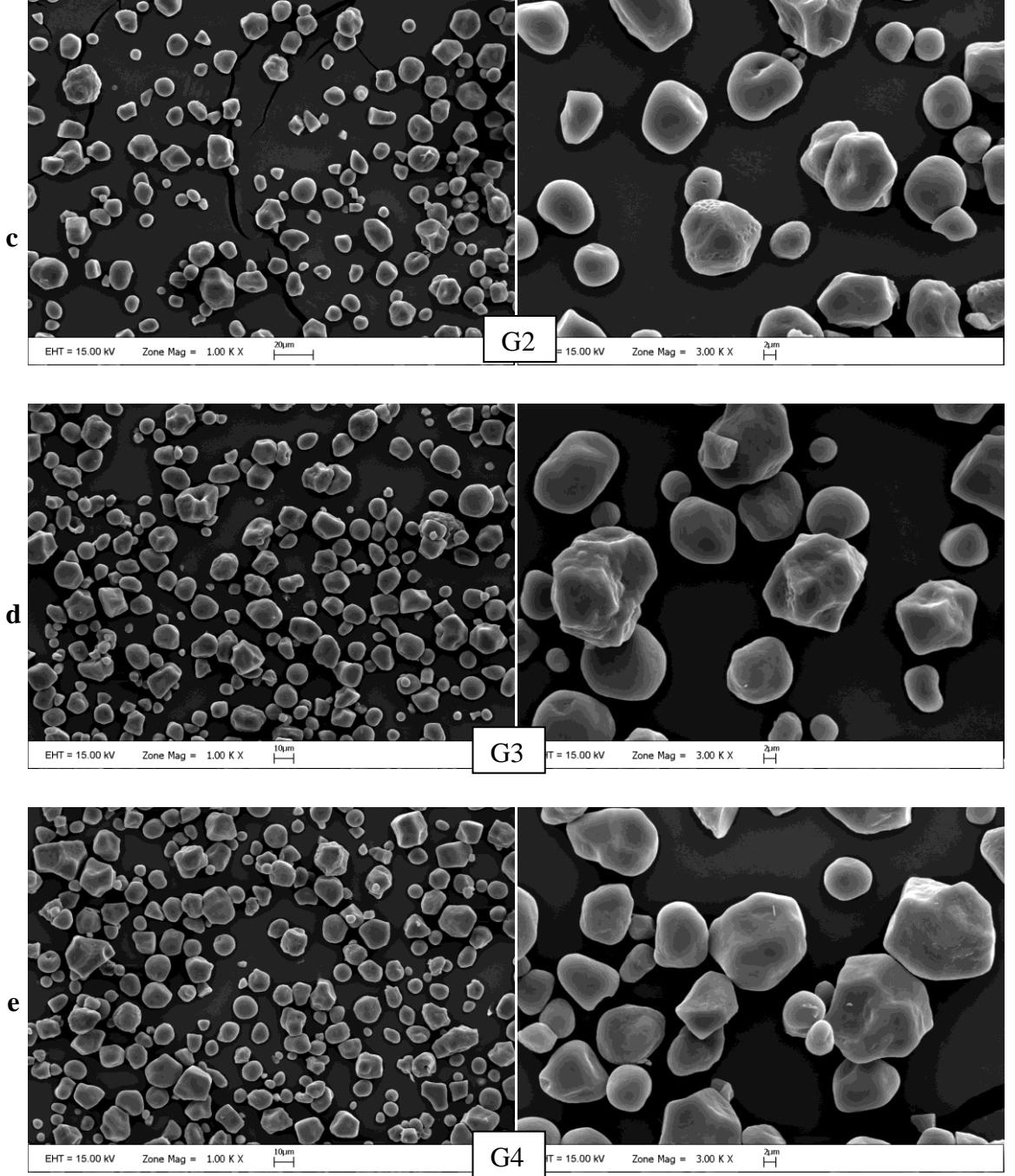
Gliksalın nişastanın çapraz bağlanmasında kullanılabileceği literatürlerde belirtilmiş ancak gliksal kullanılarak çapraz bağlanmış nişasta üretimine dair bir çalışmaya literatür taramalarında rastlanmamıştır. Kaur vd. (2006) tarafından yapılan bir

çalışmada $POCl_3$ ile çapraz bağlanan nişastaların tepe viskozite değerlerinin arttığı ancak epichlorohydrin ile çapraz bağlı nişastaların tepe viskozite değerlerinin azaldığı belirtilmiştir.

4.3.3. Çapraz bağlamanın nişasta morfolojisi üzerine etkisi

Taramalı elektron mikroskobu altında yapılan incelemelerde, doğal nişasta granülleri ile karşılaştırıldığında glioksal ile muamelenin nişasta granülleri üzerinde bazı değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir. Doğal nişasta granülleri kenar kısımlarında hafif pürüzlü bir yüzey sergilemiştir. Bu granüller üzerinde gözenek ve birçok çukurcuk gözlenmiştir. Glioksal ile muamelenin nişasta granülü üzerindeki pürüzlü yapıyı ve yüzey üzerindeki gözenek sayısını azalttığı, Şekil 4.6'da verilen mikrograflarda görülmektedir. Ancak farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlamanın nişasta granüllerinin yapısında çok net bir değişime yol açmadığı mikrograf görüntülerinden anlaşılmaktadır.

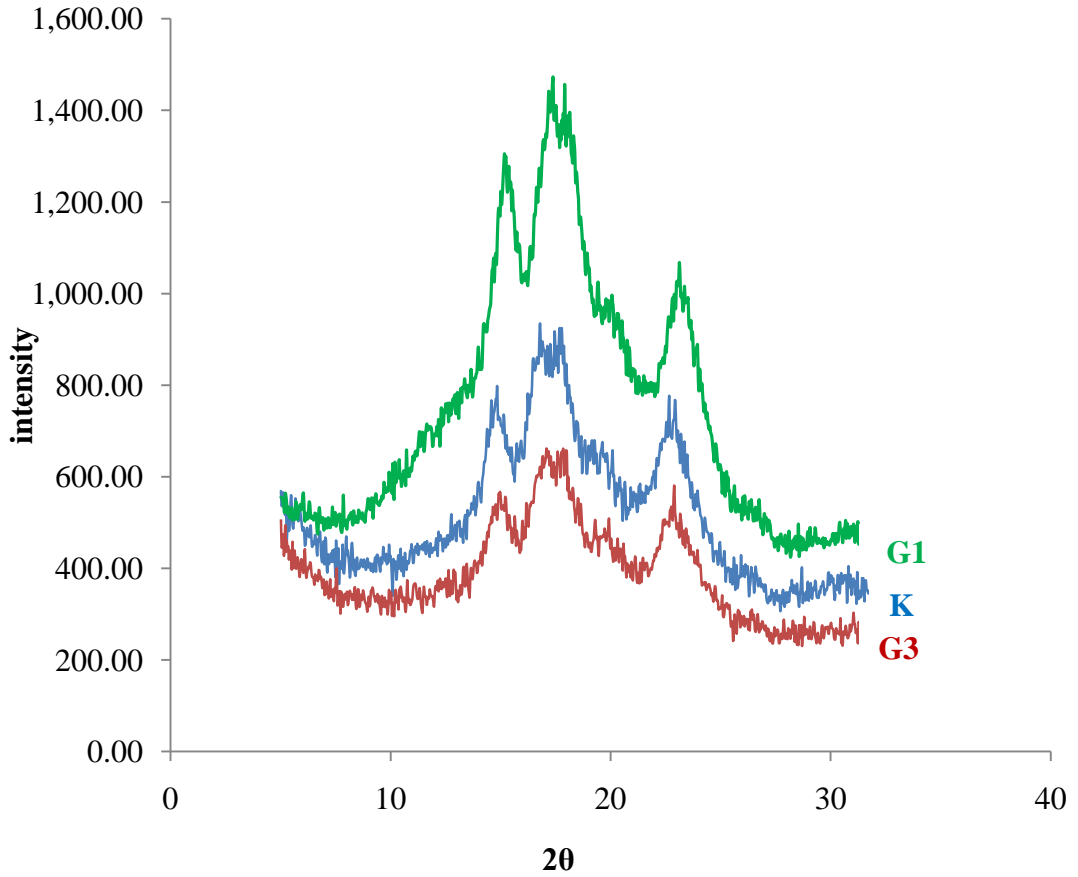




Şekil 4.6. Doğal ve çapraz bağlı mısır nişastası granüllerinin SEM görüntüleri a-) Doğal mısır nişastası; b-) 0.126 g gliksal/kg nişasta ile çapraz bağlı mısır nişastası c-) 0.269 g/kg çapraz bağlı nişasta d-) 0.271 g/kg çapraz bağlı nişasta e-) 0.468 g/kg çapraz bağlı nişasta (görüntüler sırası ile 1000 ve 3000 kez büyütülerek çekilmiştir).

4.3.4. Çapraz bağlamanın nişastanın X-ışını kırınımı deseni üzerine etkisi

Polimerler katı halde iken, genellikle yüzde yüz kristal yapı yerine amorf ve kristal karışımı bir yapı gösterirler. Bir polimerin yapısındaki kristal veya amorf bölgelerin varlığı, bunların büyüklüğü ve yapı içindeki dağılımı X-ışını kırınım özelliğine bakılarak belirlenebilir. Gliksal ile çapraz bağlamanın nişastanın moleküler yapısında değişikliğe neden olup olmadığını belirlemek için, doğal ve gliksal ile çapraz bağlanmış nişastaların X-ışını kırınımı desenleri incelenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Nişasta örneklerinin X-ışını Kırınım Desenleri

Doğal mısır nişastası, G1 ve G3'ün X-ışını kırınımı desenlerinde dört ayrı pik elde edilmiştir (Şekil 4.7). Nişasta örneklerinde pikler 2θ açısı, 10° - 25° arasında değiştirildiğinde elde edilmiştir. Doğal mısır nişastası 2θ açısı 14.84, 16.79, 19.16 ve

22.66 eşit olduğunda 4 ayrı keskin pik vermiştir. Bu değerler literatürde nişasta için verilen değerlerle uyumludur ve A-tipi kristal yapı olarak sınıflandırılmaktadır. Glioksal ile çapraz bağlama, doğal nişastanın A-tipi kristal yapısını değiştirmemiş ancak piklerin elde edildiği 2θ açısı azda olsa değişmiştir. 0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlanmış nişasta 2θ açısı 15.10, 17.18, 19.23 ve 22.99'a eşit olduğunda, 0.271 g/kg glioksal ile çapraz bağlanmış nişasta ise 2θ açısı 14.91, 16.92, 19.89 ve 22.89'a eşit olduğunda keskin pikler vermişlerdir.

X-ışını kırınımı desenlerinden yararlanılarak nişasta örneklerinin kristallenme derecesi hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Kristallenme derecesi, kırınım deseninde ki kristal ve amorf bölgelere ait alanların ölçülüp kristal bölge alanının toplam alana bölünmesiyle bulunur (Köksel vd. 1993). Doğal ve çapraz bağlı nişastaların kristallenme derecesinde önemli bir fark olmadığı Çizelge 4.3'te görülmektedir. Bu sonuç, glioksal ile yapılan modifikasyonun, kristal ve amorf bölgelere sahip nişasta granüllerinin moleküler yapısında önemli bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.3. Nişasta örneklerinin kristallenme derecesi

Örnekler	Kristallenme derecesi (%)
K	14,44
G1	14,85
G3	14,58

4.4. Glioksal ile Çapraz Bağlanmış Nişastadan Köpük Tabak Üretimi

4.4.1. Köpük tabakların genel özellikleri

Çapraz bağlama oranına göre tabak oluşturmak için gerekli olan %35'lik nişasta süspansiyonu miktarı, pişirme süresi ve görsel değerlendirme sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. 0.126, 0.269, 0.271 g/kg oranında çapraz bağlama bütün bir tabak oluşturmak için gerekli olan süspansiyon miktarını azaltırken 0.468 g/kg oranında glioksal ile çapraz bağlama gerekli olan süspansiyon miktarını değiştirmemiştir. Çapraz bağlı nişastalardan aynı şartlarda hazırlanan köpük tabakların pişme süresinin çapraz bağlama oranı arttıkça kısaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4. Doğal nişasta ve farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan üretilen köpük tabakların genel özellikleri

Örnekler	Süspansiyon Miktarı (gr)	Pişme Süresi (dak.)	Görünüş
tK	137	11	Yüzeyde çatlaklar ve boşluklar var.
tG1	120	10	Pürüzsüz yüzey, homojen yapı.
tG2	120	9	Pürüzsüz yüzey.
tG3	128	8	Yüzeyde beyazlıkların oluşumu.
tG4	137	8	Yüzeyde beyazlıkların oluşumu.

tK: Doğal mısır nişastasından üretilen; tG1: 0.126 g glioksal/kg nişasta ile çapraz bağlanmış mısır nişastasından; tG2: 0.269 g/kg glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan; tG3: 0.271 g/kg; tG4: 0.468 g/kg glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan üretilen tabaklardır.

Tabakların genel görünüşleri incelendiğinde, Ek 2' de verilen fotoğraflarından da görüleceği gibi doğal nişastadan bütün bir tabak oluşturmak mümkün olmadığı, yüzeyinde pek çok çatlak ve gözenekler olduğu bulunmuştur. Örneklerin yüzey mikrografları incelendiğinde de doğal nişastadan üretilen tabakların yüzeyinde ki çatlaklar görülmektedir (Şekil 4.8). G1 ve G2'den üretilen tabakların hem görsel muayene sonucu hem de mikrograf görüntülerinden çatlakların kaybolduğu gözlenmektedir. G2'den üretilen tabakların yüzeyinde çok az, G3 ve G4'den üretilen tabak yüzeylerinde ise oldukça fazla beyaz bölgelerin olduğu gözlenmiştir. Bu bölgelerin SEM altında 200 kez büyütülerek çekilen mikrograflarında süngerimsi bir

yapıya sahip oldukları görülmektedir. Bu bölgelerin 1000 kez büyütülerek alınan mikrograflarında ise jelleşmemiş nişasta granülleri görülmektedir (Şekil 4.10). Bu mikrograflardan çapraz bağlamanın belli bir oranı (2.6 g glioksal/100 g nişasta) geçmesi durumunda nişastanın jelleşmesini kısmen önlediği dolayısıyla köpük tabak üretimi sırasında bir miktar nişastanın jelleşmeyerek yapıda kaldığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.5'teki varyans analizi sonuçları; köpük tabak üretiminde çapraz bağlı nişasta kullanımının tabakların yoğunluk değeri üzerinde ($p<0.01$) önemli etkisinin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. Doğal ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların yoğunluk değerlerine ait varyans analiz Sonuçları

Varyasyon Kaynakları	Yoğunluk			Denge Nem Miktarı		
	S.D.	K.O.	F	S.D.	K.O.	F
Çapraz bağlama	4	0.021	12.20**	4	0.47	0.44
Hata	12	0.0017		7	0.45	

** $P<0.01$ seviyesinde farklılığı göstermektedir

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre, G1 ve G2 den üretilen tabak yoğunluklarının % 61 oranında doğal nişastadan üretilen tabaklardan az olduğu bulunmuştur. Glioksal ile çapraz bağlamanın köpük yapı oluşumunu teşvik ettiği söylenebilir. G3 ve G4'den üretilen tabak yoğunluklarının G1 ve G2'den fazla olması ise yapıda jelleşmeden kalan nişasta granüllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Doğal ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların yoğunluk değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (\pm standart sapma)

Örnek	Yoğunluk (gcm^{-3})	Denge Nem İçeriği (%)
tK	0.44 ± 0.042^a	10.20 ± 0.42
tG1	0.27 ± 0.032^c	10.31 ± 0.35
tG2	0.27 ± 0.025^c	10.50 ± 0.62
tG3	0.33 ± 0.038^{bc}	10.31 ± 1.08
tG4	0.36 ± 0.049^b	10.16 ± 1.50

Farklı harfler ortalamaların birbirinden farklı ($p < 0.05$) olduğunu göstermektedir.

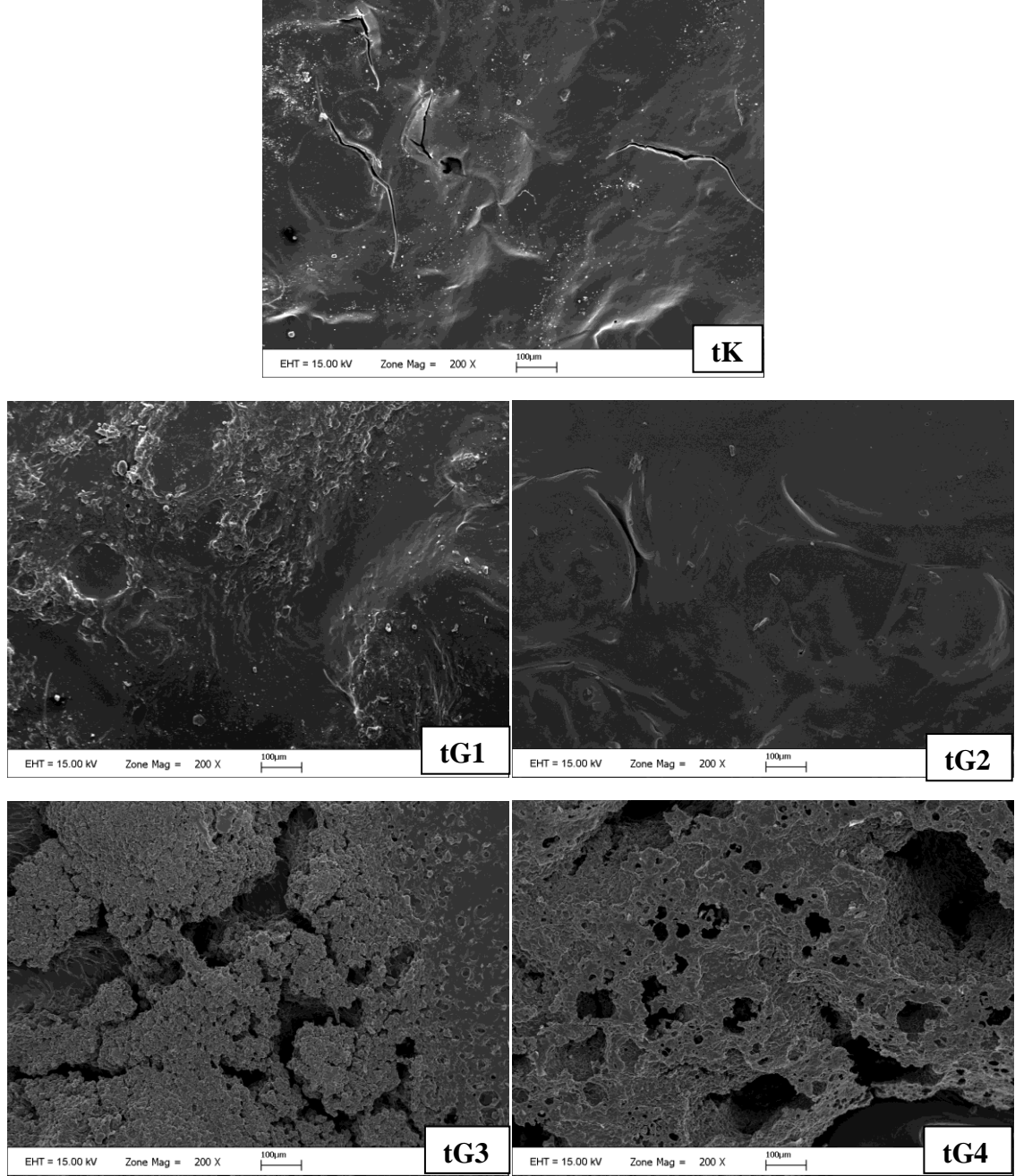
Çizelge 4.4 ve 4.6 incelendiğinde çapraz bağlı nişastalardan tabak oluşturmak için gerekli olan süspansiyon miktarı arttıkça tabakların yoğunluk değerinin de arttığı görülmektedir.

Gliksal ile çapraz bağlama sonucunda örneklerin yoğunluğunun azaldığı, kesit yüzey mikrograf görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Mikrograflar incelendiğinde gliksal ile çapraz bağlı nişastadan üretilen örneklerde, doğal nişastadan üretilen örneklere göre çok daha fazla sayıda gözenek oluştuğu, gözenek duvarlarının incelendiği ve özellikle de G1 den üretilen tabakların gözeneklerinin daha homojen boyutta olduğu görülmektedir (Şekil 4.9).

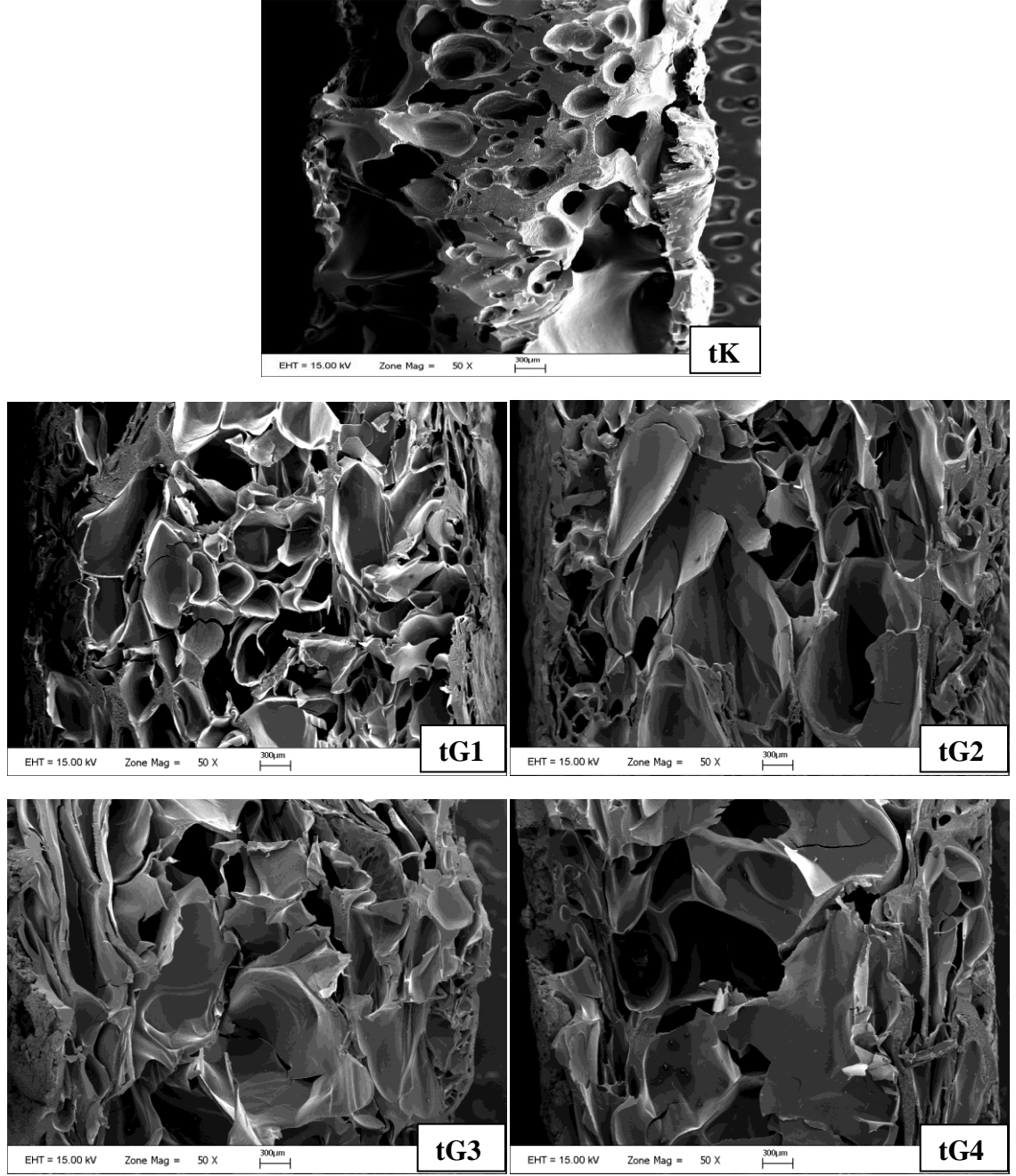
Çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabaklarda daha fazla miktarda gözenek oluşumu modifiye nişastanın pişirme işlemi sırasında daha hızlı jelatinize olması ve gözenekli yapı oluşumunu sağlayan su moleküllerinin daha hızlı buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Köpük tabakların genel özellikleri üzerinde yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Shogren vd (2002)'nin bulguları ile paralellik göstermektedir. Nitekim doğal mısır nişastası ve hidrosietil mısır nişasından köpük tabaklar üretmişler, modifiye nişasta (hidrosietil nişasta) kullanıldığında tam bir tabak oluşturmak için gerekli olan süspansiyon miktarının ve pişme süresinin azaldığını, ayrıca doğal nişastadan üretilen tabakların yüzeyinde oluşan çatlakların, modifiye nişastadan üretilen tabaklarda

görülmediğini bildirilmiştir. Bunun da modifiye nişastanın jelatinizasyon özelliklerinden kaynaklandığı kaydedilmiştir.

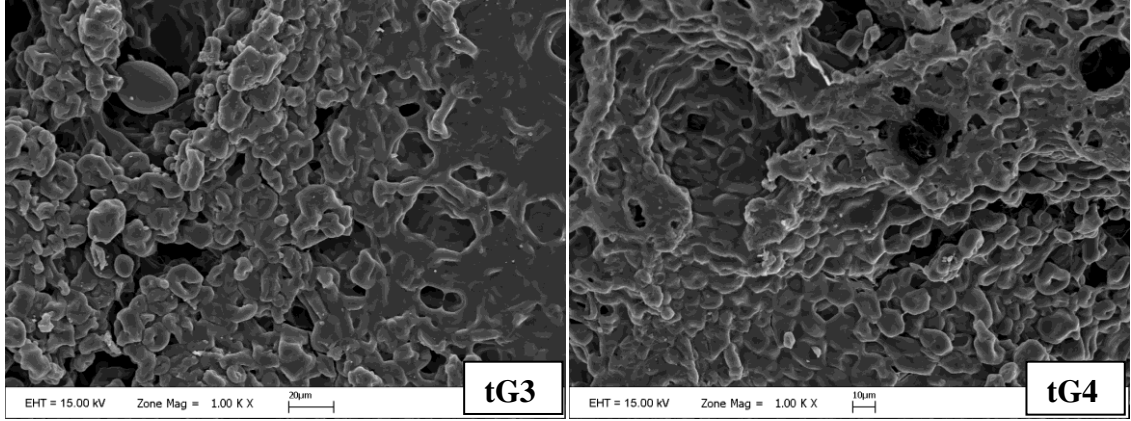


Şekil 4.8. Doğal mısır nişastası ve farklı oranlarda gliksal ile çapraz bağlanmış mısır nişastasından üretilen tabak örneklerinin yüzey (200x) mikrografları



Şekil 4.9. Doğal mısır nişastası ve farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış mısır nişastası esaslı tabak örneklerinin yan kesit mikrografları (50x)

Sonuç olarak; tabakların yüzey ve içyapısının nişastanın çapraz bağlanmasından önemli ölçüde etkilendiği belirlenmiştir. Ambalaj materyalinin gıda ile çevresi arasındaki ısı alışverişini minimum düzeye çekmesi genellikle arzu edilir. Bu bakımdan köpüksü yapının artması ısı transfer katsayısını düşüreceği gibi tabakları da hafifletireceği için önemlidir.



Şekil 4.10. G3 ve G4 kodlu nişasta örneklerinden üretilen tabakların yüzey mikrografları (1000x)

4.4.2. Köpük tabakların renk değerleri

Köpük tabakların Ek 2’de verilen fotoğraflarında görüleceği gibi renklerinin birbirinden oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. Tabakların CIE-Lab renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.7’de ve önemli bulunan varyasyon kaynak ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ise Çizelge 4.8’de verilmiştir. Varyans analiz sonuçları gliksal ile çapraz bağlamanın tabakların L*, a*, b* ve ΔE değerleri üzerine önemli etkisi ($p < 0.01$) olduğunu göstermektedir. Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları incelendiğinde çapraz bağlı nişastadan üretilen tabakların L*, a*, b* değerlerinin doğal nişastadan üretilen tabağın L*, a*, b* değerine göre daha yüksek ($p < 0.05$) olduğu görülmektedir. Çapraz bağlamanın köpük tabakların kırmızılık (+a) ve sarılık (+b) değerlerini önemli ölçüde ($p < 0.05$) arttırdığı söylenebilir.

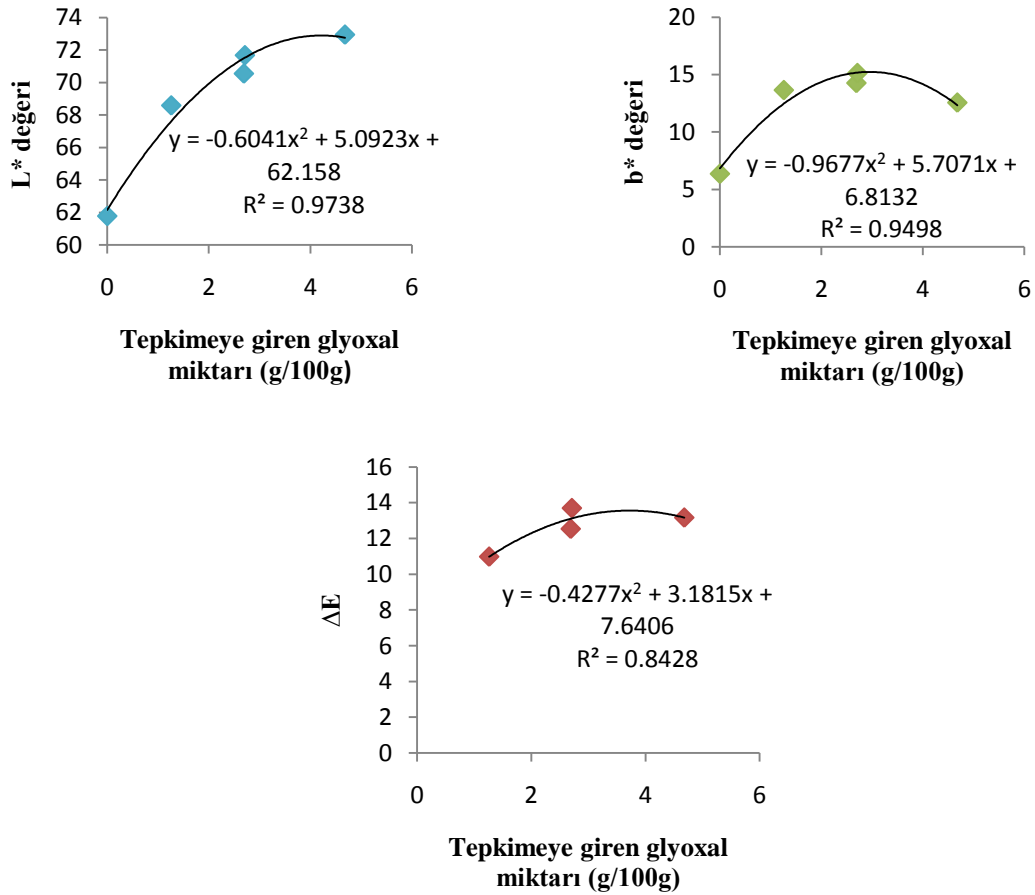
Çapraz bağlı nişastadan üretilen tabakların renk değerleri kendi içerisinde değerlendirildiğinde L* değerleri arasında önemli bir fark olmadığı, tG1 hariç diğerlerinin a* değerleri arasında fark görülmezken tG2 ve tG3’ün b* değerlerinin tG1 ve tG4 den daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.7. Doğal nişasta ve farklı oranlarda gliksal ile çapraz bağlanmış nişastalardan üretilen köpük tabakların renk değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	L*			a*		b*		ΔE	
	S.D	K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F
Çapraz bağlama	4	116.03	8.44**	24.68	37.29**	73.50	68.52**	196.43	49.80**
Hata	20	13.75		0.16		1.07		3.94	

** P<0.01 seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Nişasta ile tepkimeye giren gliksal miktarına bağlı olarak tabakların L*, b* ve ΔE değerlerindeki değişim matematiksel olarak modellenmiş ve L* ($r^2=0,973$), b* ($r^2 = 0.949$) ve ΔE ($r^2= 0.843$) değerlerinin polinomik olarak arttığı bulunmuştur (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Nişasta ile tepkimeye giren gliksal miktarına bağlı olarak L*, b* ve ΔE değerlerindeki değişimin matematiksel modellenmesi

Çizelge 4.8. Doğal nişasta ve farklı oranlarda glioksal ile çapraz bağlanmış nişastalardan üretilen köpük tabakların renk değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (\pm standart sapma)

Örnekler	L^*	a^*	b^*	ΔE
tK	61.78 \pm 4.67 ^b	-1.68 \pm 0.14 ^c	6.36 \pm 0.82 ^d	0.00 ^c
tG1	68.59 \pm 5.38 ^a	-0.17 \pm 0.75 ^b	13.64 \pm 1.15 ^{cb}	10.97 \pm 2.88 ^b
tG2	70.55 \pm 4.15 ^a	0.42 \pm 0.49 ^a	14.26 \pm 1.31 ^{ab}	12.53 \pm 1.78 ^{ab}
tG3	71.68 \pm 3.75 ^a	0.93 \pm 0.28 ^a	15.13 \pm 0.54 ^a	13.69 \pm 2.73 ^a
tG4	72.95 \pm 4.20 ^a	0.47 \pm 0.40 ^a	12.55 \pm 1.02 ^c	13.16 \pm 3.51 ^{ab}

^{a-d} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

Sonuçlara göre çapraz bağlama işleminin tabakların rengini koyulaştırmış, sarılık ve kırmızılık değerini arttırmıştır. Ancak çapraz bağlamada kullanılan glioksal oranının renk değerleri üzerine çok büyük bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Renk değerlerindeki bu değişim çapraz bağlama ajanının mısır nişastasını içerisinde bulunan safsızlıklar (lipitler, protein, karoten...) üzerindeki etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Koyulaşmanın, nişastanın çapraz bağlanması ile karamelizasyona uygunluğunun artmış olmasından da kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

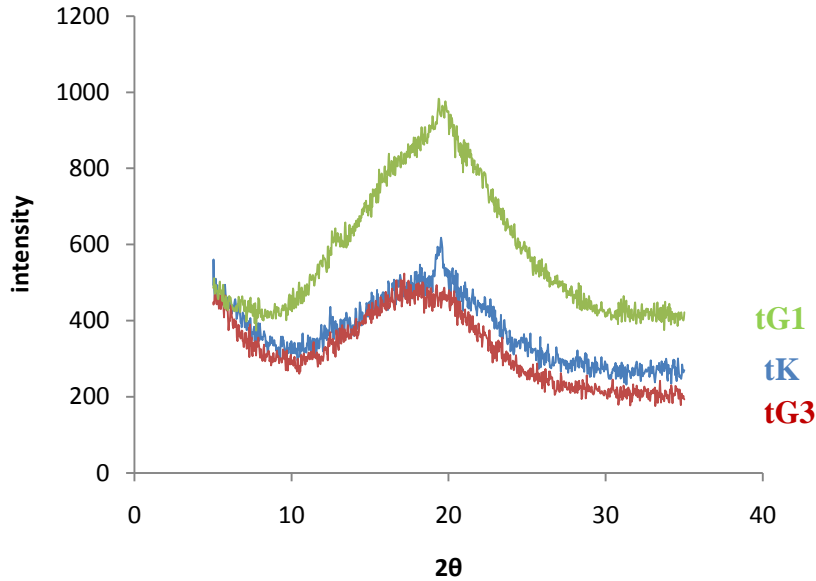
4.4.3. Köpük tabakların X-ışını kırınımı deseni

Nişasta molekülleri yeterince su varlığında ısıtıldıkları zaman jelatinizasyon meydana gelmekte ve jelatinizasyon işlemi sırasında granül çift-kırma özelliğini kaybetmekte, kristal düzen kaybolmaktadır. Nişasta jelleri katı gibi davranan bir sıvı sistemdir ve termodinamik olarak kararsızdırlar. Jel içinde tutuklanmış halde bulunan su yapıdan dışarı sızmaz ve saf suyun özelliklerini gösterir. Bu nedenle jellerde bulunan nişasta molekülleri bekletme sırasında, birbirleriyle ilişki kurma eğilimindedirler ve düzenli bir yapı oluşturacak şekilde tekrar düzenlenirler. Bunun sonucunda jellerin reolojik özelliklerinde, kristallenmelerinde ve su tutma miktarlarında değişimler meydana gelmektedir. Bu olayların tamamına “retrogradasyon” denmektedir. Retrogradasyon en geniş anlamıyla tekrar kristallenme olayı olduğu için X-ışını kırınımı desenlerindeki değişimlerden izlenebilmektedir. Hububat nişastalarında jelatinizasyon sırasında A tipi kristal desen kaybolmakta ve jellerin bekletilmesi sonucu B tipi kristal

desen gelişmektedir (Hoseney, 1994; Kim vd. 1997; Saldamlı 1998; Karim et al., 2000; Eliasson and Tatham, 2001).

Köpük tabakların üretimi sırasında granüler nişastada bulunan kristalin yapı değişmiştir. Tabakların pişirilmesi sırasında öncelikle nişasta granülleri jelatinize olmuş, daha sonra kurutma işlemi sırasında ise nişasta molekülleri tekrar düzenlenmeye çalışılmışlardır. Bu nedenle tabakların x-ışını kırınımı deseninde belirlenen kristalin yapı kısmende olsa retrogradasyon sonucu oluşan B tipi kristal yapıyı işaret etmektedir.

Doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabaklara ait x-ışını kırınımı desenleri incelendiğinde $2\theta = 19-20$ civarında küçük kristallerden oluşan yapılanmayı gösteren tek ve geniş bir pik ve moleküler düzeyde düzensizliği gösteren amorf bölgelerin var olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Doğal ve çapraz bağlı nişasta esaslı tabakların x-ışını kırınım desenleri

Granüler nişasta örneklerine benzer şekilde, X-ışını kırınımı desenlerinden yararlanılarak doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların kristallenme dereceleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.9). Tabakları pişirme sonucunda

nişasta granüllerinin yapısında bulunan kristal bölge oranının azalıp amorf bölge oranının arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9. Doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların (%) kristallenme değeri

Örnek	Kristallenme değeri (%)
tK	10.78
tG1	10.14
tG3	11.94

Nişasta bazlı tabaklarda kristallenme derecesindeki azalmanın, nişastanın jelatinizasyonu sonucu yapıda kristal düzenin bozulmasından ve kurutma işlemi sırasında her ne kadar tekrar kristallenme olsa da başlangıçtaki granüler nişasta formunun oluşmamasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca jelatinizasyonun sonra kurutmanın yüksek sıcaklıkta hızlı bir şekilde gerçekleşmesi de tabakların yüzde kristallenme değerinin düşük olmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Çünkü jelatinizasyondan sonra nişasta zincirleri arasındaki etkileşimin gerçekleşmesi için uzun süre beklenmemektedir.

4.4.4. Köpük tabakların yüzde su emme miktarı

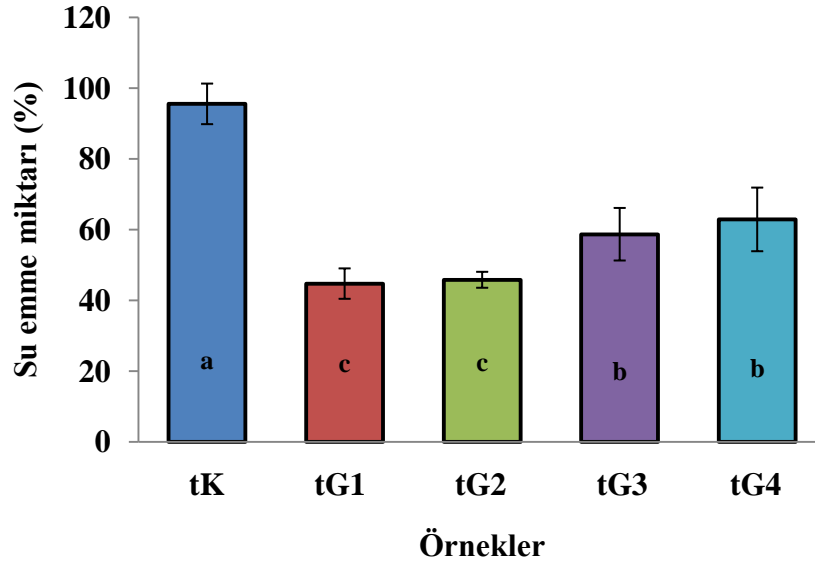
Optimum gliksal miktarının ve çapraz bağlamanın etkinliğinin belirlenmesi için tabakların yüzde su emme miktarları belirlenmiştir. Çizelge 4.10'daki varyans analizi sonuçları köpük tabak üretiminde çapraz bağlı nişasta kullanımının, tabakların yüzde su emme miktarını üzerindeki etkisinin istatistikî olarak önemli ($p < 0.01$) olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.10. Doğal ve çapraz bağlı nişastadan üretilen tabakların yüzde su emme değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Çapraz bağlama	4	1694.82	48.05**
Hata	12	35.27	

** $P < 0.01$ seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Doğal nişastadan üretilen tabakların su emme miktarı 95.5 ± 5.74 iken G1'den üretilen tabakların yüzde su emme miktarının 44.71 ± 4.3 'e düştüğü tespit edilmiştir. Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre (Şekil 4.13) G1 ve G2 den üretilen köpük tabakların su emme miktarlarının G3 ve G4'den üretilen tabaklara göre önemli ölçüde ($p < 0.05$) az olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. Doğal nişasta ve farklı oranlarda gliksal ile çapraz bağlanmış nişastadan üretilen köpük tabakların yüzde su emme miktarı değeri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları. Farklı harfler ortalamaların birbirinden farklı ($P < 0.05$) olduğunu göstermektedir.

Ayrıca doğal nişastadan, G3 ve G4'den üretilen tabaklar, analizler sırasında bütünlüğünü koruyamamış ve parçalara ayrılmıştır. tG1 ve tG2 ise analizler sırasında bütünlüğünü korumuştur.

Doğal nişastadan üretilen tabakların pürüzlü yüzey yapısı ve yüzeyde yer yer çatlakların bulunması nedeniyle tabakların yüzde su emme miktarları yüksek bulunmuştur. 1.26g/100g ve 2.69g/100g oranında gliksal ile yapılan çapraz bağlama tabakların yüzeyindeki pürüzlülüğü azaltmış ayrıca tabak yüzeyindeki çatlakları ortadan

kaldırarak tabakların suya karşı dayanımını arttırmıştır. Yüksek oranda çapraz bağlı nişastalardan (G3, G4) üretilen tabakların yüzde su emme miktarındaki artış, tabak yüzeyinde jelatinize olmadan kalan nişasta granüllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4.5. Glioksal oranının köpük tabakların mekanik özellikleri üzerine etkisi

Köpük ürünlere ait kalınlık (T), gerilme mukavemeti (GM), kopma anındaki yüzde uzama miktarı (UM), bükülme gerilmesi (BG), yüzde bükülme boyut değişimi (%BBD) ve elastik modülü (EM) Bölüm 3.2.15'te belirtildiği şekilde ölçülmüş ve bu değerlere uygulanan varyans analiz sonuçları Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de gösterilmiştir. varyans analizi sonuçları çapraz bağlamanın köpük tabakların % eğilme boyut değişimi üzerinde $p<0.05$ düzeyinde, diğer tüm mekanik özellikleri üzerinde ise $p<0.01$ düzeyinde önemli etkisinin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.11. Doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların GM ve % UM değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D	GM		% UM	
		K.O	F	K.O	F
Çapraz bağlama	4	74.45	4.21**	1.95	6.36 **
Hata	52	17.67		0.31	

** $P<0.01$ seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.12. Doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların BG, BBD(%) ve EM değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D	BG (Mpa)		BBD (%)		EM	
		K.O	F	K.O	F	K.O	F
Çapraz bağlama	4	34.52	23.04*	7.20	2.82*	5.36	16.58*
Hata	52	1.49		2.55		0.32	

* P<0.05 seviyesinde farklılığı, ** P<0.01 seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Köpük tabak örneklerinin mekanik özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.13'te verilmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen mekanik analiz sonuçlarını yüzey mikrografları ile ilişkilendirmek mümkündür. Yüzey yapısı düzgün ve homojen bütünlüğe sahip köpük ürünlerin mekanik özelliklerinin de iyi olması beklenmektedir. Beklenildiği gibi doğal nişastadan elde edilen yoğun yapılı ürünün, çapraz bağlı nişastadan üretilen ürünlere göre kalınlığı daha az bulunmuştur. Ancak doğal nişasta kullanılarak üretilen örneklerin gerilme mukavemeti, bükülme mukavemeti ve elastik modülü çapraz bağlı nişastalardan üretilen örneklerle göre istatistiksel olarak önemli ($p<0.05$) ölçüde daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum doğal nişastadan üretilen örneklerin daha az gözenek yapısına sahip olması ve gözenek duvarlarının kalın olmasından kaynaklanmaktadır. Gerilme ve bükülme mukavemeti, köpük ürünlerin kopmadan ve kırılmadan taşıyabileceği yük miktarını göstermektedir. Ancak doğal nişastadan üretilen örneklerin gerilme ve bükülme mukavemeti değerlerinin çapraz bağlı nişastadan üretilenlere göre daha fazla olması doğal nişastadan üretilen tabakların daha dayanıklı olduğu anlamına gelmemektedir. Çünkü doğal nişastadan üretilen tabaklarda ve levhalarda pek çok çatlaklıklar oluşmuş fakat bu testler için örnekler hazırlanırken çatlak kısımlardan örnek alınmamıştır. Dolayısıyla doğal nişastadan üretilen örneklerin gerilme ve bükülme mukavemeti daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.13. Doğal ve çapraz bağlanmış nişastalardan üretilen köpük tabakların mekanik özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Örnek	T (mm)	GM (Mpa)	UM (%)	BG (Mpa)	BBD (%)	EM
tK	1.82 ± 0.39 ^b	14.29 ± 3.09 ^a	0.87 ± 0.28 ^c	7.21 ± 2.09 ^a	3.57 ± 1.32 ^b	2.28 ± 0.97 ^a
tG1	3.38 ± 0.24 ^a	9.52 ± 3.81 ^b	1.51 ± 0.58 ^{ab}	3.20 ± 0.63 ^c	4.79 ± 1.76 ^{ab}	0.76 ± 0.32 ^b
tG2	3.51 ± 0.52 ^a	9.46 ± 4.12 ^b	1.84 ± 0.79 ^a	3.74 ± 0.66 ^c	5.36 ± 1.91 ^a	0.78 ± 0.27 ^b
tG3	3.53 ± 0.37 ^a	9.60 ± 2.21 ^b	1.29 ± 0.44 ^{bc}	4.04 ± 1.47 ^{bc}	3.87 ± 1.38 ^b	1.14 ± 0.49 ^b
tG4	3.39 ± 0.14 ^a	9.31 ± 2.55 ^b	1.10 ± 0.43 ^{bc}	4.76 ± 1.29 ^b	4.30 ± 1.27 ^{ab}	1.18 ± 0.41 ^b

^{a-c} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$).

Çapraz bağlı nişastalardan üretilen örneklerin (tG1, tG2, tG3, tG4) kalınlıkları, gerilme mukavemeti ve elastik modülleri arasında istatistikî açıdan önemli ($p > 0.05$) bir fark yoktur. Örneklerin gerilme mukavemetinin 9.50 Mpa civarında olduğu bulunmuştur. Bu değerler örneklerin yeterince sağlam bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Çapraz bağlı nişastalardan üretilen örneklerin (özellikle tG1 ve tG2'nin) yüzde uzama miktarı ve yüzde bükülme boyut değişiminin kontrol örneklere göre önemli ölçüde ($p < 0.05$) yüksek olduğu bulunmuştur. Yüzde uzama miktarı fazla, elastik modülü düşük olan ürünler daha elastik bir yapıya sahip demektir. Bu noktadan hareketle çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabakların (özellikle G1 ve G2), doğal nişastadan üretilen tabaklara göre daha esnek bir yapıya sahip olduğunu söylemek mümkündür.

4.4.6. Migrasyon analizi

Gıda içerisine migrasyonla geçen bileşen miktarları polimer içerisindeki dikkate değer bileşenlerin konsantrasyonuna ve bunların çözünübilirliğinin yanı sıra sıcaklık, mekanik etkiler ve temas süresine bağlıdır. Gıdaların karmaşık yapısından dolayı ambalaj malzemesinden gıdaya doğrudan migrasyonun ölçümü oldukça zordur. Ambalaj malzemelerinden gerçekleşen migrasyon gıda benzerleri olarak adlandırılan

etanol, su, asetik asit ve zeytinyağı kullanılarak yapılabilmektedir (Plee vd.1985). Bileşenin plastik malzemeden ekstrakte olabirliği plastiğin gıda veya gıda benzerleri ile sıcaklığı, süresi ve statik/dinamik modu bilinen koşullarda tespit edilerek, test sonunda migrasyon oranı hesaplanabilir (Rutkowska vd. 1998)

Migrasyon analizlerinin yapılmasının temel nedeni ambalaj malzemesinden gıdaya geçebilen ve insan sağlığını tehdit edebilecek moleküllerin tespit edilmesidir. Bu tez çalışması kapsamında tabak üretiminde kullanılacak, doğal mısır nişastası ve nişastanın fosfor oksiklorid ile çapraz bağlanması sonucu oluşan di-nişasta fosfat (E1413) gıda katkı maddesi olarak da kullanıldığı için bunlardan üretilecek tabaklardan insan sağlığını tehdit edecek herhangi bir migrasyon söz konusu olmayacaktır. Ancak glioksal her ne kadar bira, şarap, yoğurt gibi fermente ürünlerde 1ppm (Barros vd.1999) kadar bulunsada, üretilen tabaklardan daha yüksek konsantrasyonlarda gıdaya olası glioksal migrasyonu insan sağlığına zarar verici ve/veya tahriş edici etki gösterebilir.

Çapraz bağlı nişasta (G1) kullanılarak üretilen tabaklardan gerçekleşen glioksal migrasyonunun miktarını belirlemek için Bölüm 3.2.5'te belirtildiği gibi analiz yapılmıştır.

Bir saat su içerisinde kalan tabak (tG1) zamanla yapısına su alarak süngerimsi bir yapıya dönüşmüştür. HPLC de yapılan analiz sonucunda konsantrasyonu bilinen standart glioksal çözeltilerinin verdiği pik alanları ile örneğin verdiği pik alanı oranlanarak hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda tG1 örneğinden bir saat içerisinde gıda benzeri ürüne (suya) migrasyonla geçen glioksal miktarı 0.175 mg glioksal/dm² olarak bulunmuştur.

Birleşik Alman Risk Araştırma Enstitüsü tarafından gıda ile temas eden kağıtların inceltmesinde ve suya karşı dayanımının artırılmasında kullanılan glioksal son üründen ekstrakte edilen glioksal miktarının maksimum 1.5 mg glioksal/dm² olması istenmiştir. Tabaklardan gerçekleşebilecek migrasyon bu değerden çok daha düşüktür.

4.5. Çapraz Bağlı Nişasta ve Yardımcı Malzemeler Kullanarak Köpük Tabak retimi

4.5.1. Köpük tabakların genel zellikleri

Bölüm 4.4'te yapılan analizler sonucunda 0.126 g/kg nişasta oranında çapraz bağlanmış mısır nişastasından (G1) retilen köpük tabakların fiziksel özelliklerinin doğal nişastadan üretilen tabaklara göre önemli oranda iyi olduğu belirlenmiştir. G1'den üretilen köpük tabaklara farklı oranlarda lif, kaolen, (Al⁺³)kaolen ve balmumu Bölüm 3.2.7'de belirtildiği şekilde ilave edilmiş ve üretilen köpük tabakların özellikleri incelenmiştir. Çizelge 4.14'te köpük tabaklara ait pişme süresi, tam bir köpük tabak üretmek için gerekli olan süspansiyon miktarı ve genel görünüş özellikleri verilmiştir.

Formulasyonlara % 10 ve % 20 oranında eklenen mısır lifi, tG1'e göre bütün bir tabak oluşturmak için gerekli olan süspansiyon miktarını ve pişme süresini arttırmıştır. Pişme sresindeki artışın gerekli olan süspansiyon miktarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira gerekli olan süspansiyon miktarının artmasına bağlı olarak pişirme sırasında yapıdan uzaklaşması gereken su miktarı da artmıştır. Bu tez çalışmasında lif eklenerek üretilen tabakların pişme süresi ve tabak oluşturmak için gerekli olan süspansiyon miktarındaki artış sonuçları Lawton vd. (2003) tarafından bulunan sonuçlar ile benzerlik göstermiştir. Söz konusu çalışmada mısır nişastası ve kavak lifi kullanarak köpük tabaklar üretilmeye çalışılmış ve lif ilavesiyle tabak oluşturmak için gerekli olan süspansiyon miktarının ve pişme süresinin arttığı kaydedilmiştir.

Nişasta bazında % 5 ve % 10 oranında kaolen ilavesi bütün bir tabak oluşturmak için gerekli olan süspansiyon miktarını değiştirmezken, % 20 oranında kaolen ilavesi tabak oluşturmak için gerekli olan süspansiyon miktarını arttırmıştır.

Kaolen eklenen örneklerin pişme süresi tG1'e göre, eklenen kaolen miktarına bağlı olarak azalmıştır. Köpük tabakların pişirilmesi sırasında oluşan nişasta jelinde, kaolen moleküllerinin nişasta ağı içerisine girmesi, nişasta ağı tarafından daha az su molekülü tutulmasını dolayısıyla tabakların daha hızlı kurumasını yani son nem içeriğinin daha hızlı istenilen seviyeye düşmesini sağladığı düşünülmektedir.

% 5 ve % 10 oranında (Al^{+3}) kaolen ilavesi tabak oluşturmak için gerekli olan süspansiyon miktarını değiştirmezken pişme süresini azaltmıştır. % 20 oranında (Al^{+3}) kaolen eklenerek de köpük tabak üretilmeye çalışılmış ancak başarılı olunamamıştır.

Balmumu ilavesi köpük tabak üretimi için gerekli süspansiyon miktarını çok az arttırırken, pişme süresini azaltmıştır. Pişme süresindeki azalma balmumu içeren formülasyonların daha yüksek sıcaklıkta (68 °C) hazırlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.14. G1 ve bu nişastaya farklı oranlarda eklenen lif, kaolen, (Al^{+3}) kaolen ve balmumundan üretilen köpük tabakların genel özellikleri

Örnek	Süspansiyon Miktarı (gr)	Pişme Süresi (s)	Görünüş
tK	137	680	Yüzeyde çatlama ve deliklerin oluşumu.
tG1	120	590	Pürüzsüz yüzey.
L1	141.8	610	Yüzey yapısı düzgün ve dayanıklı bir tabak.
L2	146.6	660	Pürüzsüz ve yoğun yapılı.
K0.5	120	600	Pürüzsüz ve düzgün yüzeyli.
K1	124.2	540	Pürüzsüz ve düzgün yüzeyli.
K2	141.8	480	Yoğun ve sert yapılı.
Al^{+3} K0.5	124.2	540	Hafif ve düzgün yüzeyli.
Al^{+3} K1	124.2	480	Hafif ve düzgün yüzeyli.
B0.5	124.2	550	Pürüzsüz yüzey.
B1	141.8	500	Pürüzsüz yüzey.
B2	141.8	480	Zayıf ancak düzgün yapılı.

Çizelge 4.15'teki varyans analizi sonuçları; tabak üretiminde kullanılan yardımcı malzeme türünün ve miktarının üretilen köpük tabakların yoğunluk ve nem içeriği değerleri üzerinde ($p<0.01$) etkisi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.15. G1 ve farklı oranlarda yardımcı malzemeler kullanılarak üretilen köpük tabakların yoğunluk ve nem içeriği değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	Yoğunluk			Nem İçeriği		
	S.D	K.O	F	S.D	K.O	F
Yardımcı malzemelerin kullanımı	11	0.013	28.05**	11	1.08	8.56**
Hata	28	0.0004		13	0.13	

** $P<0.01$ seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre (Çizelge 4.16) yardımcı malzemelerden %20 lif ve %20 kaolen ilavesi çapraz bağlı nişastadan üretilen tabakların yoğunluğunu önemi ölçüde ($p<0.05$) arttırırken, %10 (Al^{+3}) kaolen ilavesi tabakların yoğunluğunu önemli derecede azaltmıştır. Bu katkı malzemelerinin diğer seviyeleri ve balmumu ilavesi çapraz bağlı nişastadan üretilen tabakların yoğunluğu üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. % 5 (Al^{+3}) Kaolen haricindeki tüm katkı maddelerinin tüm seviyelerinin ilavesi köpük tabakların denge nem içeriğini tK ve tG1'e göre önemli ölçüde ($p<0.005$) azaltmıştır.

Bu tez çalışmasında çapraz bağlı nişastaya (G1) ilave edilen lif oranının %10'dan %20' ye çıkarılması durumunda tabakların yoğunluk değerinin önemli ölçüde artığı tespit edilmiştir. Ayrıca %10 lif ilavesi azda olsa tG1'e göre tabak yoğunluğunu azaltmıştır. Elde edilen sonuçlar Cinelli vd. (2006) tarafından bulunan sonuçlarla örtüşmektedir.

Çizelge 4.16. G1 ve bu nişastaya farklı oranlarda eklenen lif, kaolen, (Al⁺³) kaolen ve balmumundan üretilen köpük tabakların yoğunluk ve denge nem içeriği değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (\pm standart sapma)

Örnek	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Denge Nem İçeriği (%)
tK	0.44 \pm 0.04 ^a	10.20 \pm 0.42 ^{ab}
tG1	0.27 \pm 0.03 ^c	10.31 \pm 0.35 ^{ab}
L1	0.26 \pm 0.01 ^{cd}	8.65 \pm 0.28 ^{fg}
L2	0.32 \pm 0.03 ^b	9.65 \pm 0.24 ^{bcd}
K0.5	0.25 \pm 0.02 ^{cd}	9.80 \pm 0.24 ^{bcd}
K1	0.26 \pm 0.01 ^{cd}	9.38 \pm 0.18 ^{def}
K2	0.32 \pm 0.03 ^b	9.32 \pm 0.23 ^{def}
Al ⁺³ K0.5	0.24 \pm 0.003 ^{cd}	10.60 \pm 0.39 ^a
Al ⁺³ K1	0.22 \pm 0.01 ^d	8.15 \pm 0.06 ^g
B0.5	0.26 \pm 0.01 ^{cd}	9.40 \pm 0.25 ^{cdef}
B1	0.25 \pm 0.02 ^{cd}	9.47 \pm 0.83 ^{cde}
B2	0.26 \pm 0.02 ^{cd}	8.81 \pm 0.45 ^{efg}

Farklı harfler ortalamaların birbirinden farklı (P<0.05) olduğunu göstermektedir

4.5.2. Renk analizi sonuçları

Doğal nişastadan, G1' den ve G1'e farklı oranlarda lif, kaolen, aliminyum kaolen veya balmumu eklenerek üretilen köpük tabakların CIE-Lab değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.17'de ve Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları çizelge 4.18'de verilmiştir. Varyans analiz sonuçları, kullanılan yardımcı malzemelerin tabakların L*, a*, b* ve ΔE renk değeri üzerinde p<0.01 seviyesinde önemli etkisi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.17. G1 ve farklı oranlarda yardımcı malzemeler kullanılarak üretilen köpük tabakların renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	L*			a*		b*		ΔE		
	S.D	K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F	S.D	K.O.	F
Yardımcı malzemelerin kullanımı	11	68.85	4.95**	5.34	28.05**	64.48	30.29**	10	34.80	4.43**
Hata	31	13.90		0.19		2.12		26	7.86	

** P<0.01 seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları hem çapraz bağlı nişasta (G1) kullanımının, hem de yardımcı malzeme ilavesinin köpük tabakların “L*” ve pozitif “b*” değerini önemli ölçüde (p<0.05) arttırdığını göstermektedir (Çizelge 4.18). Bu sonuçlara göre, köpük tabak üretiminde kullanılan nişasta tipinin ve formülasyonlara eklenen yardımcı malzeme tipi ve miktarının tabakların L* ve +b* renk değeri üzerindeki etkisi EK 3’ de verilen fotoğraflarda da açıkça görülmektedir.

Her ne kadar tabakların a değerleri istatistiksel açıdan önemli ölçüde farklı bulunmuşsa da değerler -1.68, +2.97 arasında değiştiği görülmektedir. “a*” değerindeki bu değişimin gözle algılanması mümkün değildir.

Çizelge 4.18. G1 ve bu nişastaya farklı oranlarda eklenen lif, kaolen, (Al⁺³) kaolen ve balmumu ile üretilen köpük tabakların renk özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Örnek	L*	a*	b*	ΔE
tK	61.78 ± 4.67 ^d	-1.68 ± 0.14 ^f	6.36 ± 0.82 ^e	-
tG1	68.59 ± 5.38 ^{bc}	-0.17 ± 0.75 ^{e^d}	13.64 ± 1.15 ^d	0.00 ^c
L1	63.95 ± 10.30 ^{cd}	2.97 ± 0.41 ^a	22.20 ± 1.69 ^a	12.75 ± 4.68 ^a
L2	69.02 ± 3.25 ^{bc}	2.56 ± 0.76 ^a	22.59 ± 0.37 ^a	9.75 ± 0.59 ^{ab}
K0.5	71.69 ± 6.19 ^{ab}	0.91 ± 0.49 ^{bc}	17.70 ± 2.21 ^b	7.22 ± 2.48 ^b
K1	73.57 ± 6.27 ^{ab}	0.51 ± 1.07 ^{bcd}	15.92 ± 3.22 ^{bcd}	7.55 ± 4.36 ^b
K2	70.27 ± 4.17 ^{ab}	1.18 ± 0.93 ^b	18.04 ± 2.60 ^b	6.19 ± 2.80 ^b
AIK0.5	75.83 ± 4.65 ^a	0.34 ± 0.41 ^{cde}	17.20 ± 0.38 ^b	8.34 ± 3.94 ^{ab}
AIK1	74.98 ± 7.57 ^{ab}	0.37 ± 0.71 ^{cde}	16.57 ± 1.34 ^{bc}	8.77 ± 4.33 ^{ab}
B0.5	71.39 ± 4.76 ^{ab}	-0.27 ± 0.75 ^e	14.68 ± 1.29 ^{cd}	4.95 ± 1.23 ^b
B1	68.78 ± 9.27 ^{bc}	0.44 ± 0.79 ^{cde}	18.26 ± 1.32 ^b	8.80 ± 2.14 ^{ab}
B2	71.22 ± 3.39 ^{ab}	-0.01 ± 0.76 ^{ed}	17.66 ± 1.89 ^b	5.75 ± 0.82 ^b

^{a-c} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

4.5.3. Taramalı elektron mikroskobu analizleri

Yapılan görsel incelemeler ve analizler sonucunda % 10 oranında yardımcı malzeme içeren tabakların daha üstün özelliklere sahip olduğu bulunmuş ve dolayısıyla yalnız bu tabakların mikrograf görüntüleri alınmış ve X-ışını kırınım desenleri belirlenmiştir.

Köpük tabak örneklerinin taramalı elektron mikroskobuyla elde edilen yüzey ve yan kesit mikrografları Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Taramalı elektron mikroskopu görüntüleri köpük tabakların yüzey pürüzlülüğü ve tabak içi köpük yapının homojenliği hakkında bilgi vermektedir. Yüzey mikrografları incelendiğinde en homojen yüzeye sahip örnek grubunun L1 kodlu tabakların olduğunu söylemek mümkündür (Şekil 4.14). Başka bir deyişle %10 lif ilavesi çapraz bağlı nişastadan üretilen tabakların daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olmasını sağlamıştır.

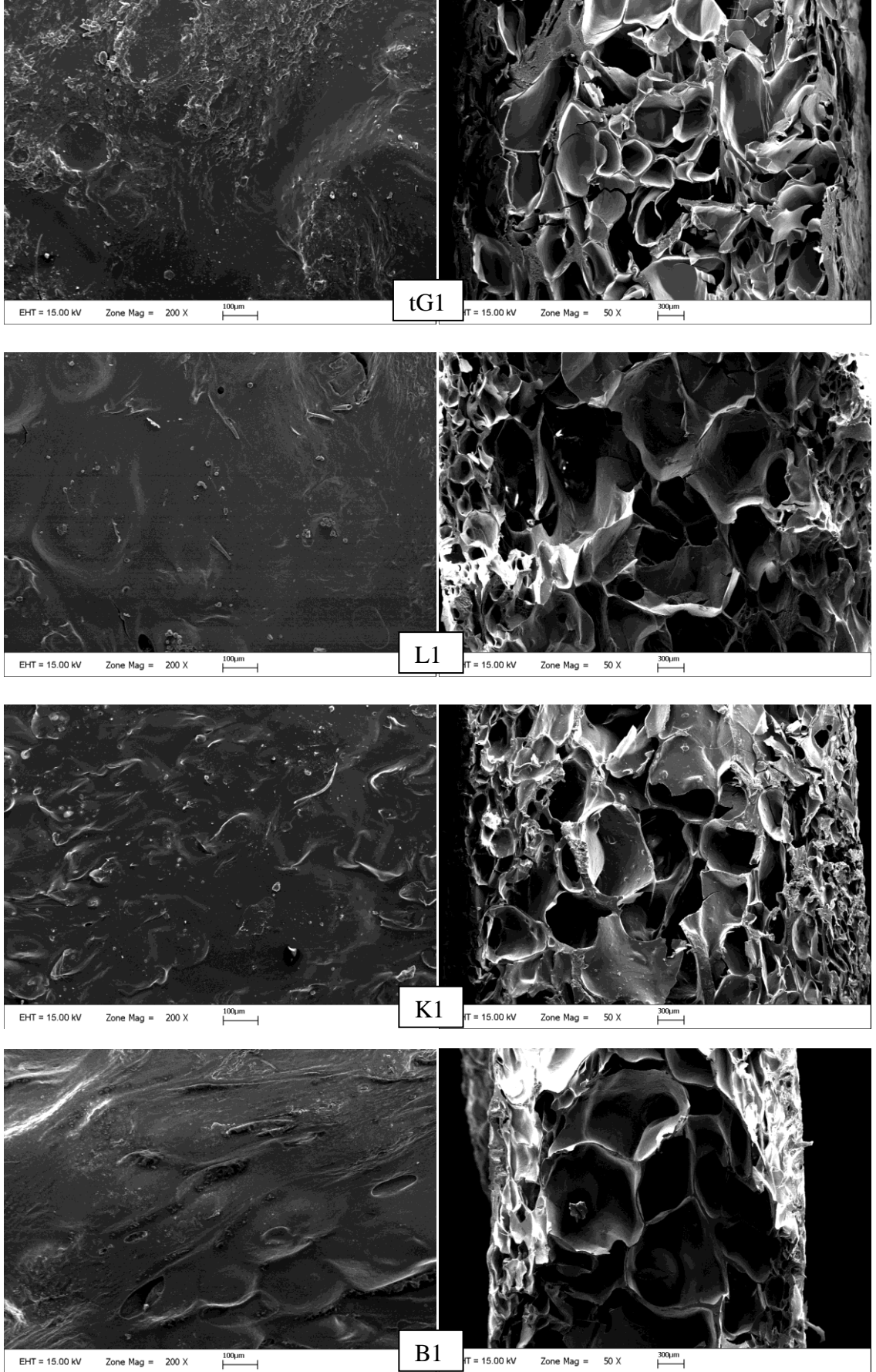
Genel olarak yan kesit mikrograf görüntüleri incelendiğinde merkezde daha büyük odacıkların olduğu ve kenarlara doğru bu odacıkların küçüldüğü gözlenmektedir. Pişirme işlemi sırasında kalıp içerisine dökülen tabak formülasyonları önceden ısıtılmış olan kalıbın yüzeyiyle temas edince, kalıp yüzeyine temas edebilen su molekülleri aniden buharlaşmakta ve hızlıca kuruyarak köpük ürünlerin yüzeyine yakın bölgelerinde küçük odacıkların oluşmasına neden olmaktadır. Ancak iç kısımlarda kalan su molekülleri daha yavaş buharlaşarak ortamdan uzaklaşmakta ve bu bölgelerde büyük odacıkların oluşmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada tespit edilen gözenek yapısı, Shogren vd. (1998) tarafından yapılan çalışmada üretilen ürünlerin gözenek yapılarına benzerlik göstermektedir.

Merkezdeki odacıklar incelendiğinde tG1 ve K1 çok sayıda ve daha küçük boyutta odacıklara (300-600 µm çapında) sahipken L1'de odacık sayısının daha az olduğu ve odacık çapının büyüdüğü (600-750 µm), B1'in ise en az odacık sayısına ve en büyük odacık çapına (750-900 µm) sahip olduğu görülmektedir. Söz konusu bu tabak örneklerinin yoğunlukları tG1; 0.27, L1; 0.26, K1; 0.26 ve B1'in 0.25 çıkması, L1, K1 ve özellikle B1 örneklerinin odacık duvarlarının tG1 göre daha ince olduğunu göstermektedir.

Cinelli vd. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada patates nişastası kullanılarak üretilen köpük tabak formülasyonlarına selülozik lif ilave edilmiş, lif içeren örneklerin yan kesitlerinde, yalnızca patates nişastasından üretilen örneklere göre farklılıklar olduğu kaydedilmiştir. Nitekim yalnızca patates nişastasından üretilen örneklerin kesit yüzeylerinin kenar kısımları yoğun yapılı, orta kısımlarında büyük odacıkların olduğunu ve formülasyona eklenen life bağlı olarak kenar kısımlarda da küçük odacıkların oluştuğunu bildirmişlerdir. Kullanılan lif miktarındaki artışa bağlı olarak tabak yoğunluğunun arttığı, odacık büyüklüğünün azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca lif ilave edilen tabakların dış yüzeyinin, sıkıştırılmış ve lifle bağlanmış yapıda olmasının tabakların suya karşı dayanımını azda olsa arttırdığını bildirmişlerdir.

Formülasyonlara eklenen balmumu yüzey pürüzlülüğünü bir miktar arttırmış olmakla birlikte, yapısal bütünlük bozulmamıştır. Özellikle kaolen ve lif ilavesi yapısal bütünlüğü arttırmıştır. Yapısal bütünlük aynı zamanda bileşenlerin birbiri ile uyumlarının bir göstergesidir.

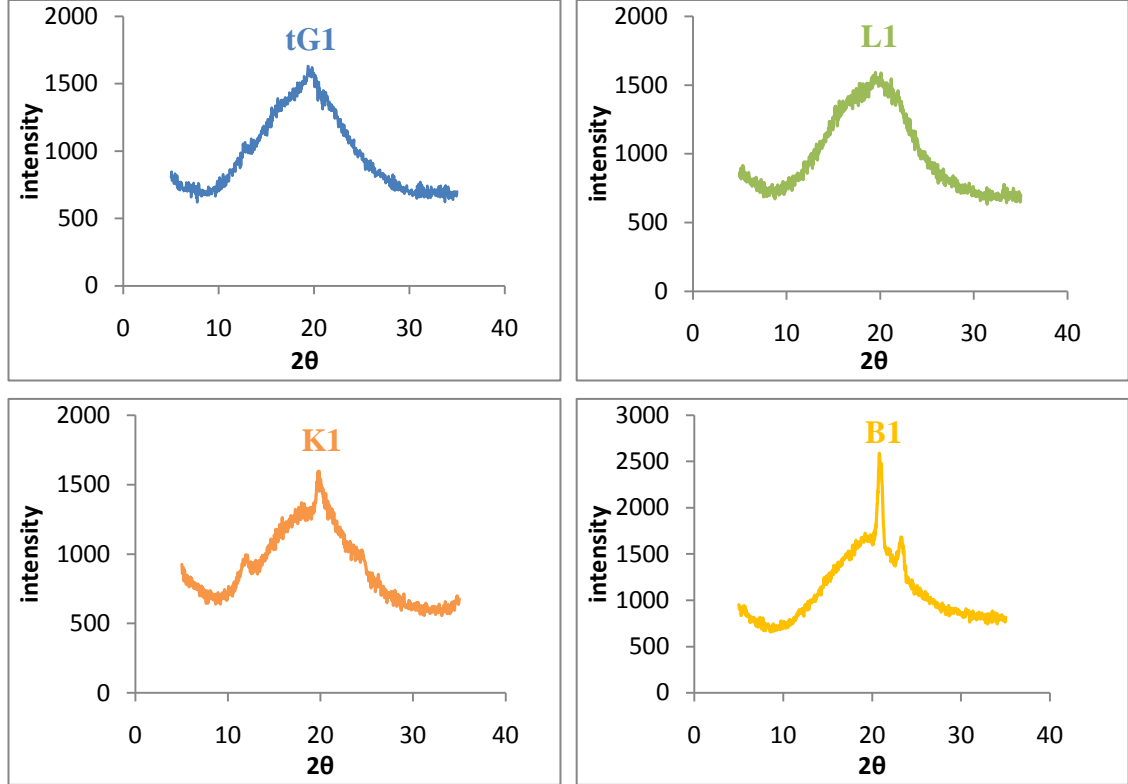
Sonuç olarak; mikrograf görüntülerinden yüzey pürüzlülüğünün ve köpüksü yapının kullanılan yardımcı malzeme türünden önemli ölçüde etkilendiği, lif ilavesi yüzey pürüzlülüğünü azaltırken balmumu ilavesi yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Lif ilavesi ve özellikle balmumu ilavesi tabak içerisindeki odacıkların çapını arttırmış, odacık duvarlarının ise incelmeye neden olmuştur. Balmumu ilave edilen tabakların yüzey pürüzlülüğünün artması balmumunun yüksek molekül ağırlığı, düşük yoğunluk ve polarite gibi yapısal özellikleri sebebiyle, nişasta zincirleri arasına kolay girememesi ve balmumunun bir kısmının tabak yüzeyinde birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Pürüzsüz ve çatlaklık içermeyen bir yüzeye sahip tabakların mekanik özelliklerinin ve suya karşı dayanımlarının da iyi olması beklenmektedir.



Şekil 4.14. G1 esaslı tabak örneklerinin yüzey (200x) ve yan kesit mikrografları (50x)

4.5.4. X-ışını kırınımı analizi

Çapraz bağlı nişastaya %10 oranında yardımcı malzemeler ilave edilerek üretilen tabakların X-ışını kırınımı desenleri Şekil 4.15 ve bunlara ait yüzde kristallenme değerleri ve analiz sonuçları ise Çizelge 4.19’da verilmiştir



Şekil 4.15. Çapraz bağlı nişasta ve yardımcı malzemeler kullanarak üretilen tabakların X-ışını kırınımı desenleri

Çizelge 4.19. Çapraz bağlı nişasta ve yardımcı malzemeler kullanarak üretilen tabakların (%) Kristallenme Değeri

Örnek	Kristallenme değeri (%)	Pik sayısı ve tipi	2θ (°)
tG1	10.14	2: 1 yayvan, 1 küçük pik	19.26; 12.56
L1	10.53	1: 1 yayvan pik	19.29
K1	11.50	4: 3 küçük pik, 1 yayvan pik	11.54; 17.64; 23.85; 19.69
B1	11.41	3: 1 yayvan, 2 farklı	18.77; 20.78; 23.16

Köpük tabak örneklerinden tG1'in X-ışını kırınımı deseninde küçük kristalit yapılara bağlı olarak yayvan bir pikin ve moleküler düzeyde düzensizliği gösteren bölgelerin var olduğu bölüm 4.4.3'de saptanmıştır.

Şekil 4.15 incelendiğinde yardımcı malzemeler kullanılarak üretilen köpük tabaklarda, yardımcı malzeme türünün kristallenmeyi etkilediği ve yardımcı malzemelerin eklenmesiyle kristal yapılanmanın arttığı, başka bir ifadeyle yardımcı malzemelerin köpük tabakların yapısını pekiştirdiği belirlenmiştir.

4.5.5. Tabakların yüzde su emme miktarı

Biyobozunur köpük tabakların ticari olarak kullanımını kısıtlayan en önemli nedenlerden birisi suya karşı dayanımlarının düşük olmasıdır. Köpük tabakların yüzde su emme miktarlarının değerlendirilmesinde dikkate alınması gereken faktörler polimerin yapısı, suyun polimer ile etkileşimi ve formulasyona eklenen yardımcı malzemelerin etkisidir.

Bölüm 4.4.4'te G1'den üretilen köpük tabakaların yüzde su emme miktarı, doğal nişastadan üretilenlere oranla önemli ölçüde düşük olduğu belirtilmiştir. G1'den üretilen tabakların yüzde su emme miktarı değerini azaltmak için tabak formülasyonlarına farklı tür ve oranlarda yardımcı malzemeler eklenerek üretilen köpük tabaklara ait yüzde su emme miktarı varyans analizi sonuçları Çizelge 4.20'de verilmiş bunlara ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ise Şekil 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.20.'deki varyans analizi sonuçları incelendiğinde; G1esaslı tabaklarda kullanılan yardımcı malzeme türü ve miktarının, tabakların yüzde su emme miktarı üzerinde önemli etkisinin ($p<0.01$) olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.20. Doğal nişasta, G1 nişasta ve farklı tür ve miktarlarda yardımcı malzeme kullanılarak üretilen tabakların yüzde su emme miktarı değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Yardımcı malzemelerin kullanımı	11	1565.58	57.61**
Hata	22	27.17	

** P<0.01 seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Şekil 4.16 incelendiğinde K0.5 dışında bütün tabakların su emme miktarının tG1'e göre önemli ölçüde ($p<0.05$) az olduğu anlaşılmaktadır. Tabakların yüzde su emme miktarı değerini en fazla %10 ve %20 oranında balmumu ilavesinin azalttığı görülmektedir.

Tabaklar su ile temas ettirildiğinde nişastanın hidroksil grupları su ile hidrojen bağları oluşturmakta, yapı azda olsa şişmekte, buna bağlı olarak zincirler arası uzaklık ve dolayısıyla serbest hacim artmaktadır. Bu da suyun tabak içerisine geçişine ve tabağın yüzde su emme miktarının artmasına neden olmaktadır.

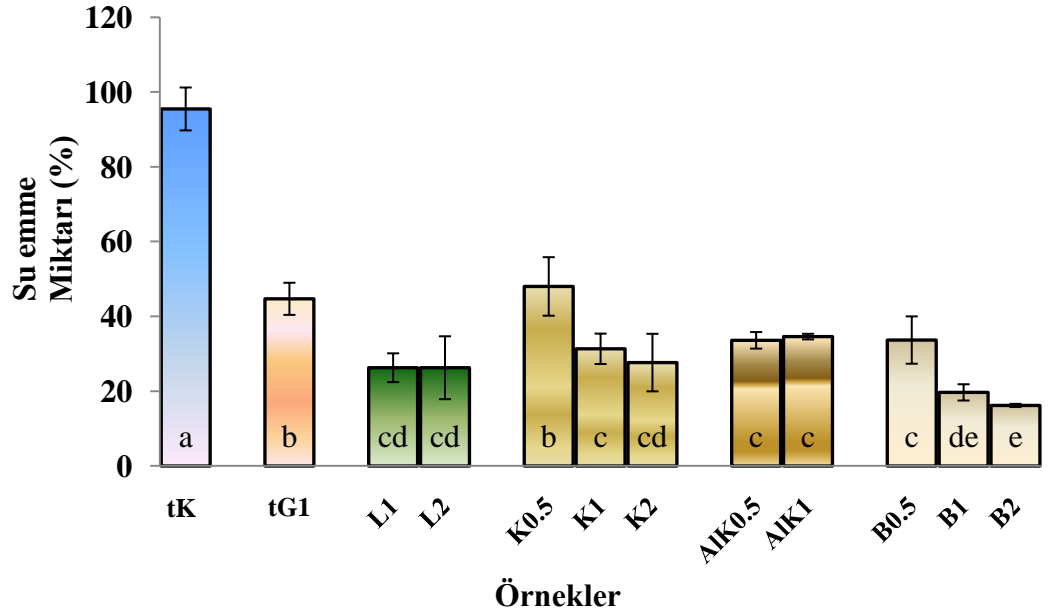
Pürüzlü yüzey ve yüzeyde bulunan çatlakların da nişastanın su ile temas yüzeyini arttırmakta, dolayısıyla pürüzlü ve çatlak yüzeyli tabakların yüzde su emme miktarının yüksek olması beklenmektedir. Bu noktada tabakların yüzde su emme miktarını, yüzey mikrograflarından elde edilen sonuçlarla ilişkilendirmek mümkün olmaktadır. Yüzey mikrograflarında L1 ve K1 kodlu örneklerde pürüzsüz yüzey oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.10). Pürüzsüz yüzey oluşumuyla kendini gösteren yapısal bütünlükteki homojenlik tabakların su ile olan temas yüzeyinin azalmasını sağlamakta ve tabakların yüzde su emme miktarını azaltmaktadır.

Ayrıca SEM analizinde elde edilen mikrograflar mısır lifindeki selüloz zincirleri ve çapraz bağlı nişasta arasındaki polimer-polimer etkileşiminin iyi düzeyde olduğunu göstermektedir.

Her ne kadar (Al^{+3}) kaolen eklenmesiyle tabakların yüzde su emme miktarı azalsa da yüzde su emme miktarı analizleri sırasında bu tabakların yapışkan bir özellik kazandığı gözlenmiştir. Bu bakımdan formülasyonlarında (Al^{+3}) kaolen eklenerek üretilen tabakların kullanımı sırasında su ile teması halinde problem çıkartacağı düşünülmektedir. Bu nedenle köpük tabak üretiminde kullanımının uygun olmadığı bulunmuştur.

G1 esaslı tabakların yüzde su emme miktarı yardımcı malzemelerin konsantrasyonu bakımından incelendiğinde, formülasyonda yer alan kaolen ve balmumu oranındaki artış tabakların yüzde su emme miktarının azalmasını sağlarken, lif miktarındaki artışın su emme miktarını değiştirmedığı tespit edilmiştir.

Köpük tabak formülasyonlarına nişasta miktarının %20'si kadar balmumu ilavesi, tabakların yüzde su emme miktarını yaklaşık %63.8 oranında azalttığı bulunmuştur (Şekil 4.16). Balmumu eklenerek üretilen köpük tabakların yüzde su emme miktarındaki azalma, balmumunun tabak yüzeyinde hidrofobik bir dış yüzey oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.16. Doğal nişasta, G1 kodlu nişasta ve bu nişastaya farklı oranlarda lif, kaolen, (Al^{+3}) kaolen ve balmumu eklenerek üretilen köpük tabakların yüzde su emme miktarları

Analizler sonucunda özellikle çapraz bağlı nişasta (G1) ve yardımcı malzemelerin kombinasyonlarından üretilen tabaklar yapısal bütünlüklerini korumuş tabak hacminde herhangi bir değişiklik olmamıştır.

Sonuç olarak G1 ve yardımcı malzemeler arasındaki kuvvetli etkileşim köpük tabakların yüzey yapısını geliştirmiş ve suyun köpük tabakların iç yüzeyine temasını zorlaştırmıştır. Böylelikle suyun temas ettiği yüzey alanı azalmış ve tabakların yüzde su emme miktarının düşmesine neden olmuştur.

4.5.6. Mekanik özellikler

Bölüm 4.4.5'te gliksal ile çapraz bağlama işleminin mısır nişastasından üretilen köpük tabakların yüzde eğilme boyut değişimi üzerinde $p<0.05$ seviyesinde, diğer tüm mekanik özellikleri üzerinde ise $p<0.01$ seviyesinde önemli etkisinin olduğu belirtilmiştir. Farklı tür ve oranlarda yardımcı malzemeler eklenerek üretilen köpük ürünlere ait kalınlık (T), gerilme mukavemeti (GM), yüzde uzama miktarı (UM), bükülme mukavemeti (BM), yüzde bükülme boyut değişimi (BBD) ve elastik modülü (EM) saptanmış ve bu değerlere uygulanan varyans analiz sonuçları Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22'de gösterilmiştir. Varyans analizi sonuçları kullanılan yardımcı malzeme türü ve miktarının köpük tabakların tüm mekanik özellikleri üzerinde önemli ($p<0.01$) etkisinin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.21. Doğal nişasta, G1 nişasta ve farklı tür ve miktarlarda yardımcı malzeme kullanılarak üretilen tabakların GM ve UM değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	GM			% UM		
	S.D	K.O	F	S.D	K.O	F
Yardımcı malzemelerin kullanımı	7	94.62	9.42**	7	1.89	12.05**
Hata	63	10.04		63	0.16	

** $P<0.01$ seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.22. Doğal nişasta, G1 nişasta ve farklı tür ve oranlarda yardımcı malzeme kullanılarak üretilen tabakların BG, BBD (%) ve EM değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	BG (Mpa)			BBD (%)			EM		
	S.D	K.O	F	S.D	K.O	F	S.D	K.O	F
Yardımcı malzemelerin kullanımı	7	46.00	20.81**	7	6.55	3.77**	7	3.71	14.81**
Hata	78	2.21		77	1.74		79	0.25	

** P<0.01 seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Köpük tabak örneklerinin mekanik özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.23'te verilmiştir. % 10 ve % 20 mısır lifi içeren (L1 ve L2) tabakların gerilme mukavemeti tG1'in gerilme mukavemetine göre daha yüksek bulunmuş ancak aralarında istatistiksel olarak fark bulunamamıştır. % 10 lif ilavesi tabakların yüzde uzama miktarı, bükülme mukavemeti ve yüzde bükülme boyut değişimini etkilemezken, %20 lif ilavesi tabakların yüzde uzama miktarını azaltmış, bükülme mukavemetini arttırmış, yüzde bükülme boyut değişimini ise etkilememiştir.

Çizelge 4.23. Doğal nişastadan, G1 den, G1 ve yardımcı malzemeler kullanılarak üretilen örneklerin mekanik özellik değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (\pm standart sapma)

Ö	T (mm)	GM (Mpa)	(%) UM	BM (Mpa)	(%) BBD	EM
tK	1.82 \pm 0.39f	14.29 \pm 3.09a	0.87 \pm 0.28d	7.21 \pm 2.10a	3.57 \pm 1.32bc	2.28 \pm 0.97a
tG1	3.38 \pm 0.24de	9.52 \pm 3.81b	1.50 \pm 0.58b	3.20 \pm 0.63bc	4.79 \pm 1.76a	0.76 \pm 0.33d
L1	3.59 \pm 0.54cde	9.83 \pm 5.48b	1.18 \pm 0.43bcd	4.14 \pm 1.14b	3.82 \pm 1.26abc	1.26 \pm 0.49c
L2	3.24 \pm 0.36e	11.16 \pm 4.21b	1.07 \pm 0.36cd	6.89 \pm 3.09a	4.03 \pm 0.92ab	1.77 \pm 0.67b
K1	4.47 \pm 0.28a	6.06 \pm 1.46c	1.18 \pm 0.24bcd	2.55 \pm 1.31c	2.71 \pm 1.10cd	0.94 \pm 0.20cd
K2	3.73 \pm 0.39bcd	6.32 \pm 1.77c	0.86 \pm 0.26d	2.75 \pm 0.85c	2.28 \pm 0.82d	1.26 \pm 0.42c
B1	4.03 \pm 0.41b	6.27 \pm 0.74c	1.37 \pm 0.39bc	2.52 \pm 0.88c	3.56 \pm 1.87bc	0.72 \pm 0.18d
B2	3.92 \pm 0.43bc	6.27 \pm 1.56c	2.07 \pm 0.52a	3.20 \pm 0.63bc	3.35 \pm 1.13bcd	1.12 \pm 0.30cd

Farklı harfler ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi'ne göre (p<0.05) farklı olduğunu göstermektedir

Gerilme mukavemeti ve yoğunluk arasında yakın bir ilişki vardır. Yoğunluk değeri fazla olan tabaklar yüksek dayanım göstermektedirler. Shogren vd. (2002) yüksek amiloz içerikli nişastadan üretilen yüksek yoğunluklu tabakların yüksek gerilme mukavemeti ve sertliğe sahip olduğunu belirlemiştir.

Kavak lifi kullanılarak üretilen tabaklarda kullanılan lif miktarı %15 oranına kadar artırıldığında tabakların gerilme mukavemetinin arttığı, ileriki seviyelerde lif kullanımının tabakların dayanımını değiştirmedeği ancak %30 lif içeriğinden sonra dayanımın azaldığı rapor edilmiştir. Buda lifin %15 seviyesine kadar tabak formulasyonları içerisinde homojen dağılırken ileri seviyelerde nişasta matriksi içerisinde homojen bir dağılımın gerçekleşmemesinden kaynaklandığı bildirilmiştir.(Lawton vd. 2003)

Kaolen ve balmumu ilave edilerek üretilen tabakların gerilme mukavemeti ve yüzde bükülme boyut değişimi tG1'in gerilme mukavemetine göre önemli ölçüde ($p<0.05$) düşük bulunmuştur. % 10 kaolen ve % 10 balmumu ilavesi tabakların yüzde uzama miktarını değiştirmezken, %20 kaolen ilavesi önemli düzeyde ($p<0.05$) azaltmış, %20 balmumu ilavesi önemli ölçüde ($p<0.05$) arttırmıştır. Tabakların bükülme gerilmesi kaolen ve balmumu ilavesinden etkilenmemiştir.

Örneklerin elastik modülleri incelendiğinde, %10 kaolen eklenerek ve %10 balmumu eklenerek üretilen tabakların elastik modülü değerleri tG1'e benzemektedir. Ancak %20 oranında kaolen, % 20 oranında balmumu ve lif kullanımının tabakların elastik modülünü önemli ($p<0.05$) ölçüde arttırdığı belirlenmiştir.

Tabaklar arasında pürüzsüz yüzeye sahip tabakların gerilme direncinin daha yüksek, başka bir ifadeyle daha sağlam olması; homojen dağılımlı köpüksü yan kesite sahip tabakların ise uzama değerlerinin başka bir ifadeyle esnekliklerinin daha yüksek olması beklenmektedir.

4.6. G1 esaslı tabaklara ikili-üçlü kombinasyonlar halinde ilave edilen yardımcı malzemelerden köpük tabak üretimi

4.6.1. Tabakların genel özellikleri

G1'den üretilen tabak formülasyonlarına %10 mısır lifi, %10 kaolen ve %10 balmumu ikili ve üçlü kombinasyonlar halinde ilave edilerek köpük tabaklar üretilmiş ve genel özellikleri incelenmiştir (Çizelge 4.24). İkili kombinasyonlar kullanılarak bütün bir tabak eldesi için gerekli olan süspansiyon miktarı artmasına rağmen, üretilen tabakların pişme süresinin hem tG1 hem de tek tek lif, kaolen ve balmumu eklenerek üretilen tabaklara göre azaldığı tespit edilmiştir. Ancak üçlü kombinasyon kullanılarak üretilen tabağın pişme süresinin tG1'in pişme süresine eşit olduğu bulunmuştur. Görsel incelemeler sonucunda lif + balmumu (LB) ve kaolen + balmumu (KB) eklenerek pürüzsüz yüzeye sahip, düzgün yapılı tabaklar elde edilebileceği, kaolen + lif + balmumu (KLB) ilave edilerek de pürüzlü yüzeye sahip olmasına rağmen düzgün yapılı oldukça sağlam tabaklar üretilebileceği bulunmuştur (Ek 4).

Çizelge 4.24. G1 esaslı tabaklara, lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların genel özellikleri

Örnek	Süspansiyon Miktar (g)	Pişme Süresi (d)	Görünüş
tG1	120	10	Pürüzsüz yüzey.
KL	146,6	8	Tam bir yapı oluşturmuyor, yüzeyde çatlaklar mevcut.
LB	146,6	7.40	Pürüzsüz yüzey ve düzgün yapılı bir tabak.
KB	146,6	7	Pürüzsüz yüzey ve düzgün yapılı bir tabak.
KLB	151,4	10	Yüzey yapısı pürüzlü olmasına rağmen dayanıklı ve düzgün yapılı.

tG1: 0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan, KL: G1 kodlu nişastaya kaolen + lif ilave edilerek üretilen, LB: G1 kodlu nişastaya lif + balmumu ilave edilerek, KB: G1 kodlu nişastaya kaolen + balmumu ilave edilerek, KLB: G1 kodlu nişastaya kaolen + lif + balmumu ilave edilerek üretilen köpük tabak.

Çizelge 4.25'teki varyans analizi sonuçları incelendiğinde; G1 süspansiyonuna ikili veya üçlü kombinasyonlar halinde eklenen yardımcı malzemelerin, üretilen köpük tabakların yoğunluk ve yüzde nem içeriği değerleri üzerinde $p<0.01$ seviyesinde önemli etkisi olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.25. G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların yoğunluk ve nem içeriği değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	Yoğunluk			Denge Nem İçeriği (%)		
	S.D	K.O	F	S.D	K.O	F
Yardımcı malzeme kombinasyonları	4	0.003	11.63**	4	15.57	15.57**
Hata	7	0.002		7	0.11	

** $P<0.01$ seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre (Çizelge 4.26) KLB ve KB tabaklarının yoğunluk değerleri tG1'e ($p<0.01$) ve diğer çapraz bağlı nişasta esaslı tabaklara göre istatistikî açıdan önemli ölçüde ($p<0.05$) yüksektir. KL ve tG1'in yoğunluk değerleri arasında istatistikî açıdan fark olmadığı ve LB kodlu tabağın en düşük yoğunluk değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.26. G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların yoğunluk ve nem içeriği değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (\pm standart sapma)

Örnek	Yoğunluk (g cm^{-3})	Denge Nem İçeriği (%)
tG1	0.27 ± 0.03^b	10.31 ± 0.35^b
KL	0.28 ± 0.01^b	9.77 ± 0.70^{bc}
LB	0.25 ± 0.01^c	9.43 ± 0.32^c
KB	0.31 ± 0.01^a	11.37 ± 0.10^a
KLB	0.31 ± 0.01^a	9.64 ± 0.15^{bc}

Değişik harfler ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi'ne göre ($P<0.05$) farklı olduğunu göstermektedir.

4.6.2. Renk özellikleri

G1 nişasta esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen köpük tabakların CIE-Lab değerlerine ait varyans analizi sonuçları ise Çizelge 4.27’de ve Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.28’de verilmiştir. Varyans analiz sonuçları, kullanılan yardımcı malzeme kombinasyonlarının tabakların “L*” değeri üzerinde $p<0.05$ seviyesinde, a^* , b^* ve ΔE değerleri üzerinde $p<0.01$ seviyesinde önemli etkisi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.27. G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların renk özelliklerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	L*			a*		b*		ΔE	
	S.D	K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F
Yardımcı malzeme kombinasyonları	4	17.56	2.95*	13.72	43.40**	120.97	73.32**	149.03	97.63**
Hata	20	5.96		0.32		1.65		1.53	

* $P<0.05$ seviyesinde farklılığı, ** $P<0.01$ seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları yardımcı malzeme kombinasyonlarının kullanımının köpük tabakların “L*” değerini tG1’e göre değiştirmedini a^* ve b^* değerini önemli ölçüde ($p<0.05$) arttırdığını göstermektedir (Çizelge 4.28). Ayrıca LB ve KLB kodlu tabakların a^* değerleri ile LB ve KB kodlu örneklerin b^* değerleri arasında istatistiksel olarak fark olmadığı tespit edilmiştir. G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların fotoğrafları Ek 4’te verilmiştir. Kullanılan yardımcı malzeme kombinasyonlarının tabakların renk özellikleri üzerindeki etkisi bu fotoğraflardan da görülmektedir.

Lif içeren kombinasyonlar eklenerek üretilen tabakların a^* ve b^* değerlerindeki artış üzerinde, özellikle lif ilavesinin etkili olduğu görülmektedir. Nitekim %10 lif ilave

edilerek üretilen tabağın a^* (2.97) ve b^* (22.20) değerleri, lif içeren kombinasyonlar eklenerek üretilen tabakların a^* ve b^* değerlerine oldukça yakındır.

Çizelge 4.28. G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların renk özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Örnek	L^*	a^*	b^*	ΔE
tG1	68.59 ± 5.38^{ab}	-0.17 ± 0.75^d	13.64 ± 1.15^c	0.00^d
KL	65.98 ± 4.65^b	3.67 ± 0.72^a	24.84 ± 2.01^a	12.87 ± 1.90^a
LB	69.30 ± 3.48^a	2.47 ± 0.15^b	21.78 ± 0.66^b	9.15 ± 0.76^c
KB	70.60 ± 3.06^{ab}	0.94 ± 0.09^c	21.20 ± 0.77^b	8.34 ± 1.11^c
KLB	67.95 ± 2.01^{abc}	2.60 ± 0.52^b	24.36 ± 1.48^a	11.28 ± 1.19^b

^{a-d} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

4.6.3. Yüzde su emme miktarı

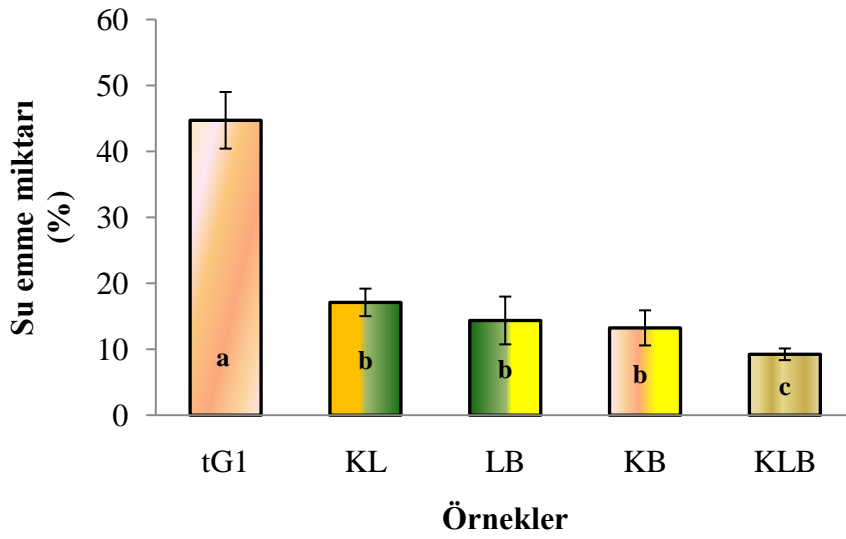
G1 nişasta esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların yüzde su emme miktarı değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.29’da ve bu değer ortalamalarına uygulanan Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Şekil 4.17’de verilmiştir. Varyans analiz sonuçları, G1 kodlu nişastaya yardımcı malzeme kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların yüzde su emme miktarı üzerinde kombinasyon ilavesinin önemli etkisi ($p < 0.01$) olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.29. G1 nişasta esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların yüzde su emme miktarına ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Yardımcı malzeme kombinasyonları	4	807.50	115.77**
Hata	11	6.97	

** $P < 0.01$ seviyesinde farklılığı göstermektedir

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre kombinasyon ilave edilerek üretilen bütün tabakların yüzde su emme miktarının tG1'den önemli ölçüde ($p<0.05$) düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 karşılaştırıldığında yardımcı malzemelerin kombinasyon halinde tabak formülasyonlarına eklenmesinin tek tek eklenmesine göre tabakların yüzde su emme miktarını düşürmekte daha başarılı olduğu görülmektedir.

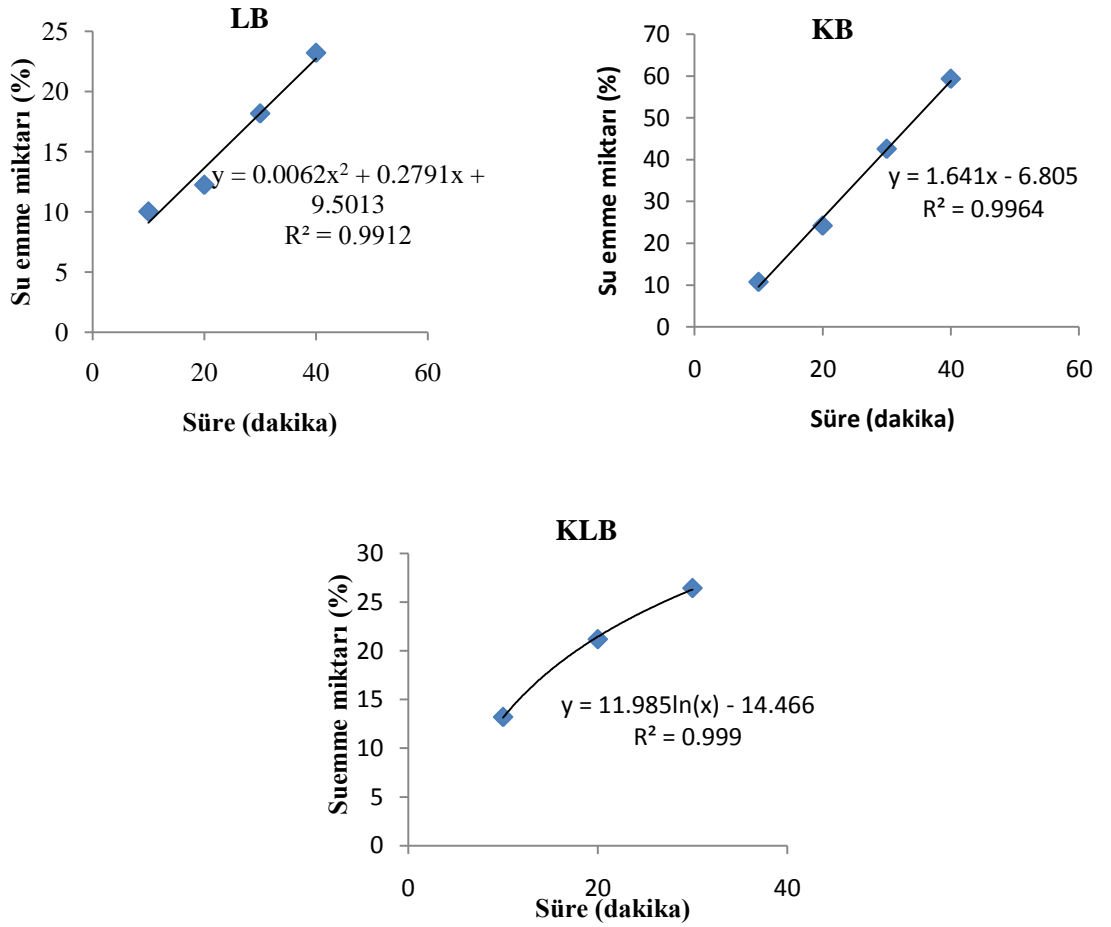


Şekil 4.17. G1 nişasta esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların yüzde su emme miktarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Lif + balmumu ve kaolen + balmumu kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların su emme miktarları yaklaşık % 14 civarında bulunmuş ve bu tabakların su emme miktarının kaolen + lif kombinasyonu eklenerek üretilen tabağın su emme miktarından (%17) daha az olduğu görülmüştür. Kaolen + lif ilave edilerek üretilen tabakların yüzeyinde diğer tabaklara göre birçok çatlak oluşmuştur (Ek 4). Kaolen + lif + balmumu ilave edilerek üretilen tabakların su emme miktarı diğer bütün tabaklardan önemli ölçüde ($p<0.05$) az olduğu bulunmuştur. Bu tabağın su emme miktarı 9.23 ± 0.88 olarak ölçülmüş ve bu değer tK ve tG1'in yüzde su emme miktarı (tK; 95.506 ± 5.73 , tG1; 44.7 ± 4.29) ile karşılaştırıldığında üçlü kombinasyon ilavesinin, tabakların suya karşı dayanıklılığını önemli ölçüde artırdığı anlaşılmaktadır.

Analizler sonucunda çapraz bağlı nişastaya (G1) yardımcı malzeme kombinasyonları ilave edilerek üretilen tabaklar (özellikle LB-KLB) yapısal bütünlüklerini korumuş tabak hacminde herhangi bir değişiklik olmamıştır.

Deneme planında olmamasına rağmen LB, KB ve KLB kodlu tabağın su absorpsiyon hızları ölçülmüş ve sonuçlar matematiksel olarak modellenmiştir (Şekil 4.18). LB ve KB kodlu tabakların su absorpsiyon hızları doğrusal olarak artarken, KLB kodlu tabağın su absorpsiyon hızının logaritmik olarak arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. LB, KB ve KLB kodlu tabakların su absorpsiyon hızlarının matematiksel modellenmesi

4.6.4. Mekanik özellikler

G1 kodlu nişastaya lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen köpük ürünlere ait kalınlık (T), gerilme mukavemeti (GM), yüzde uzama miktarı (UM), bükülme mukavemeti (BM), yüzde bükülme boyut değişimi (BBD) ve elastik modülü (EM) değerleri saptanmıştır. Bu değerlere uygulanan varyans analiz sonuçları Çizelge 4.30 ve Çizelge 4.31’de ve değer ortalamalara uygulanan Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ise Çizelge 4.32’de verilmiştir. Varyans analiz sonuçları kullanılan yardımcı malzeme kombinasyonlarının köpük tabakların BBD değeri dışında tüm mekanik özellikleri üzerinde önemli ($p<0.01$) etkisinin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.30. G1 nişasta esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların GM ve UM değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	GM			% UM	
	S.D	K.O	F	K.O	F
Yardımcı malzeme kombinasyonları	4	101.91	5.61**	1.90	4.26**
Hata	48	18.18		0.44	

** $P<0.01$ seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.31. G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların BG, BBD(%) ve EM değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D	BG (Mpa)		BBD (%)		EM	
		K.O	F	K.O	F	K.O	F
Yardımcı malzeme kombinasyonları	4	13.66	6.22**	2.69	1.22	0.91	5.51**
Hata	48	2.20		2.30		0.16	

** $P<0.01$ seviyesinde farklılığı göstermektedir.

Köpük tabak üretiminde lif + kaolen ilavesi köpük tabakların bükülme mukavemeti üzerinde önemli bir etkisi olmuş ancak diğer mekanik özelliklerini etkilememiştir. Glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan üretilen tabaklara balmumu tek başına ilave edildiğinde tabakların tüm mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkisi olmuştur

(Çizelge 4.22). Ancak lif + balmumu, kaolen + balmumu, kaolen + lif + balmumu kombinasyonu şeklinde balmumu katıldığında tabakların gerilme mukavemetini, kopma anındaki yüzde uzama miktarını ve bükülme mukavemetini önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.31). Köpük tabakların kopmaya karşı direncin bir göstergesi olan gerilme mukavemetinin, darbelere karşı direncin bir göstergesi olan bükülme mukavemetinin ve elastikiyetin bir göstergesi olan yüzde uzama miktarının aynı anda artması, kullanılan kombinasyonların tabakların mekanik özelliklerini geliştirdiğini net bir şekilde göstermektedir.

Çizelge 4.32. G1 esaslı tabaklara lif, kaolen ve balmumunun ikili-üçlü kombinasyonları eklenerek üretilen tabakların mekanik özellik değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Ö	T (mm)	GM (Mpa)	(%) UM	BM (Mpa)	% BBD	EM
tG1	3.38 ± 0.24 ^b	9.52 ± 3.81 ^b	1.50 ± 0.58 ^b	3.20 ± 0.63 ^c	4.79 ± 1.76 ^a	0.76 ± 0.33 ^b
LK	3.61 ± 0.45 ^{ab}	10.28 ± 4.13 ^b	1.86 ± 0.76 ^{ab}	4.53 ± 1.55 ^b	5.31 ± 1.48 ^a	0.90 ± 0.36 ^b
LB	3.78 ± 0.31 ^a	12.60 ± 3.56 ^{ab}	2.18 ± 0.68 ^a	4.27 ± 1.75 ^{bc}	4.60 ± 2.17 ^a	1.07 ± 0.61 ^b
KB	3.46 ± 0.48 ^b	15.34 ± 6.23 ^a	2.42 ± 0.67 ^a	5.96 ± 1.96 ^a	4.27 ± 1.17 ^a	1.42 ± 0.34 ^a
KLB	3.87 ± 0.22 ^a	16.67 ± 6.45 ^a	2.35 ± 0.83 ^a	4.49 ± 1.24 ^b	5.30 ± 0.97 ^a	0.87 ± 0.27 ^b

Elastik modülü, malzemenin belli bir kuvvet altında elastik olarak şekil değiştirmesinin ölçüsüdür. Bir başka deyişle elastik modülü düşük olan malzeme o derece elastiktir. KB'nin elastik modülün diğer tabaklardan önemli ölçüde yüksek olması bu tabağın diğer tabaklara göre daha plastik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle mekanik özellikler açısından en iyi tabakları lif + balmumu kaolen + lif+ balmumu eklenerek üretilbileceği söylenebilir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, mısır nişastası bazlı tek kullanımlık servis tabakları ile özellikle tavuk, meyve ve sebze ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılan polistiren köpük tabakların yerini alabilecek, biyobozunur köpük tabak üretim imkanları araştırılmış ve bunların fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiştir.

Çapraz Bağlama

Öncelikle mısır nişastası iki farklı çapraz bağlayıcı ajan (glyxol, fosfor oksiklorit) ile farklı konsantrasyonlarda muamele edilerek çapraz bağlanmıştır. Yapılan ön denemeler sonucunda fosfor oksiklorit ile çapraz bağlanmış nişastadan köpük tabak üretiminin mümkün olmadığı belirlenmiştir. Glioksal ile çapraz bağlı nişastalardan ise doğal nişastadan üretilen tabaklara göre daha homojen yapıda ve daha pürüzsüz yüzeye sahip ürünler elde edilmiştir. Ayrıca glioksal ile çapraz bağlama işleminin tabak üretimi sırasında köpük yapı oluşumunu teşvik ettiği tespit edilmiştir.

Mısır nişastası farklı oranlarda glioksal (0.127, 0.381, 0.641, 1.270 g/kg nişasta) ile tepkimeye sokulmuş ve eklenen glioksal oranına bağlı olarak farklı miktarda glioksal'ın (sırasıyla 0.126, 0.269, 0.271, 0.468 g/kg) nişasta ile çapraz bağlandığı ve eklenen glioksal miktarı arttıkça çapraz bağlama reaksiyon verimliliğinin logaritmik olarak azaldığı belirlenmiştir.

Nişastada çapraz bağlanma oranı arttıkça nişastanın jelatinizasyon sıcaklığı düşmüş, tepe viskozite ve son viskozite değerleri ise artmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında yapılan incelemelerde, glioksal ile muamelenin nişasta granüllerinin pürüzlü yapısını ve granül yüzeyindeki gözenek sayısını azalttığı gözlenmiştir. Ancak farklı oranlarda glioksal kullanılarak hazırlanan nişasta örneklerinin granül yapısında net bir fark gözlenmemiştir.

Doğal ve glioksal ile çapraz bağlanmış mısır nişastaların X-ışını kırınımı desenleri incelenmiş, doğal nişasta 2θ açısı 14.84, 16.79, 19.16 ve 22.66 eşit olduğunda 4 ayrı keskin pik (A-tipi kristal yapı) vermiştir. Glioksal ile çapraz bağlama doğal nişastanın

A-tipi kristal yapısını değiştirmemiş ancak piklerin elde edildiği 2θ açısını dūřürmüřtür. Ayrıca nişasta örneklerinin kristallenme derecesi hesaplanmış, glioksal ile yapılan modifikasyonun nişasta granüllerinin kristal ve amorf bölgelerinde önemli ölçüde bir değişiklik meydana getirmediği belirlenmiştir.

Köpük tabak üretimi

Doğal nişastadan üretilen tabakların yüzeyinde çatlaklar olduğu ve bu çatlakların çapraz bağlı nişastalardan üretilen tabaklarda kaybolduğu gözlenmiştir.

0.126, 0.269 g/kg oranında glioksal ile çapraz bağlama işlemi tabak içerisindeki köpüksü yapı oluşumunu teşvik etmiş buna bağlı olarakta tabak oluşturmak için gerekli olan süspansiyon miktarı % 12.5 oranında ve tabak yoğunlukları ise % 61 oranında azalmıştır. Ambalaj materyalinin gıda ile çevresi arasındaki ısı aliř verişini minimum düzeye indirmesi genellikle arzu edilir. Köpüksü yapının artması tabak yoğunluklarını dūřürerek daha hafif tabakların üretilmesine ve ısı transfer katsayısının dūřürülmesine imkan sağladığı için önemlidir.

Nişastadan üretilen köpük tabakların yüzde su emme miktarını azaltmakta 0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlama işlemi oldukça başarılı olmuş ve bu nişastadan üretilen tabakların yüzde su emme miktarları, doğal nişastadan üretilen tabaklarınkinden %53.2 oranında daha az olduğu hesap edilmiştir.

G1'den üretilen tabaklardan gıda benzeri maddeye (su) migrasyonla geçen glioksal miktarı tespit edilmiş ve tabaklardan bir saat içerisinde migrasyonla 0.175 mg/dm² glioksalun geçtiği hesap edilmiştir. Bu değerin, Birleşik Alman Risk Araştırma Enstitüsünün (BfR) belirlediği gıda ile temas eden kağıtlardan geçmesine izin verilen glioksal miktarından yaklaşık 10 kat daha az olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak; köpük tabakların yüzey ve iç yapısının 0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlı nişastadan üretilerek önemli ölçüde geliştirilebileceği belirlenmiştir. Bu tabakların özelliklerini daha da geliştirmek için değişik oranlarda mısır lifi (%10-20), kaolen (%5-10-20) ve balmumu (%5-10-20) formülasyonlara eklenerek köpük tabaklar üretilmiştir.

Mısır Lifi ilavesi

Çapraz bağlı nişastaya (G1), % 10 mısır lifi ilave edilerek üretilen tabakların yoğunluğunu değiştirmezken, % 20 oranında lif eklemek tabak yoğunluğunu arttırmış, her iki seviyede lif ilavesi ise tabakların yüzde nem içeriğini azaltmıştır. Mısır lifi ilavesi tabakların yüzde su emme miktarını %41.2 oranında dūřürmüř ve mekanik özelliklerini azda olsa geliştirmiştir.

Kaolen ilavesi

Çapraz bağlı nişastaya (G1), %5 kaolen ilavesi tabakların pişirme süresi ve yüzde su emme miktarı üzerinde herhangi bir etki göstermezken, %10 ve %20 oranında kaolen ilave edildiğinde tabakların pişirme süreleri kısalımış ve tabakların yüzde su emme miktarlarını yaklaşık % 35 oranında azaltmıştır. Kaolen ilavesi tabakların mekanik özelliklerini ise olumsuz yönde etkilemiştir.

(Al⁺³) Kaolen ilavesi

Çapraz bağlı nişastaya (G1), (Al⁺³) kaolen ilavesi tabakların yoğunluğunu ve pişirme süresini önemli ölçüde azaltmasına rağmen, su ile temas ettiğinde tabak yüzeyinin yapışkansız bir hal alması nedeniyle köpük tabak üretiminde kullanımının uygun olmadığı belirlenmiştir.

Balmumu ilavesi

Çapraz bağlı nişastaya (G1), artan oranlarda balmumu ilavesi tabakların pişirme süresini, yoğunluğunu, yüzde nem içeriğini azaltmıştır. %5, 10 ve 20 oranlarında balmumu ilavesi tabakların yüzde su emme miktarını sırasıyla %24.8, 55.9 ve 63.8 oranlarında azaltmıştır. Ancak balmumu ilavesi tabakların mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir.

Yapılan görsel incelemeler ve analizler sonucunda %10 oranında yardımcı malzeme içeren tabakların daha üstün özelliklere sahip olduğu belirlenmiş ve bu tabaklar taramalı elektron mikroskobu altında incelendiğinde (SEM) lif ilavesinin yüzey pürüzlülüğünü azalttığı, balmumu ilavesinin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı gözlenmiştir. Lif ilavesi ve özellikle de balmumu ilavesi tabak içerisindeki odacıkların büyüklüğünü arttırmış ve odacık duvarlarının ise incelmeye neden olmuştur.

Köpük tabakların özelliklerini daha da geliştirmek amacıyla G1'den üretilen tabak formulasyonlarına %10 mısır lifi, %10 kaolen ve %10 balmumu ikili ve üçlü kombinasyonlar halinde ilave edilmiştir.

Lif + Kaolen kombinasyonu

Çapraz bağlı nişastaya (G1), lif + kaolen ilavesi köpük tabakların pişirme süresini azaltırken, yoğunluk değeri ve nem içeriğini etkilememiştir. Bu tabakların yüzeyinde birçok çatlak olmasına rağmen, kaolen + lif ilavesi tabakların yüzde su emme miktarını % 61 oranında azaltmış, bükülme mukavemetini arttırmıştır.

Lif + Balmumu kombinasyonu

Çapraz bağlı nişastaya (G1), lif + balmumu ilavesi tabakların yoğunluğunu, pişirme süresini ve nem miktarını azaltmış, balmumu + lif ilavesi tabakların yüzde su emme miktarını % 67.8 oranında azaltmış ve görsel özelliklerini geliştirmiştir. Ayrıca lif + balmumu ilavesi tabakların mekanik özelliklerini iyileştirmiştir.

Kaolen + Balmumu kombinasyonu

Çapraz bağlı nişastaya (G1), kaolen + balmumu ilavesi tabakların pişirme süresini önemli miktarda azaltırken, yoğunluk ve nem miktarını önemli ölçüde arttırmıştır. Kaolen + balmumu ilavesi tabakların gerilme mukavemetini, yüzde uzama miktarını ve

bükülme mukavemetini geliştirmiştir. Ayrıca tabakların yüzde su emme miktarını % 70.3 oranında azaltmış ve görsel özelliklerini iyileştirmiştir.

Kaolen + Lif + Balmumu kombinasyonu

Çapraz bağlı nişastaya (G1), kaolen + lif + balmumu ilavesi tabakların pişirme süresini değiştirmezken, yoğunluk değerini yaklaşık %15 oranında arttırmıştır. Kaolen +lif + balmumu ilavesi tabakların su emme miktarını oldukça etkili bir şekilde (% 79.3 oranında) azaltmış, mekanik ve görsel özelliklerini geliştirmiştir.

Glioksal ile çapraz bağlanmış nişastadan üretilen tabaklara balmumu tek başına ilave edildiğinde tabakların tüm mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkisi olduğu ancak lif + balmumu, kaolen + balmumu, kaolen + lif + balmumu kombinasyonu şeklinde balmumu katıldığında tabakların gerilme mukavemetini, kopma anındaki yüzde uzama miktarını ve bükülme mukavemetini önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir.

Yapılan tüm analizler sonucunda en iyi tabakların 0.126 g/kg glioksal ile çapraz bağlı nişastadan hazırlanan süspansiyona lif + balmumu, kaolen + balmumu veya kaolen + lif + balmumu eklenerek üretilebileceği bulunmuştur. Ayrıca bu tabakların üretim maliyetlerinin sırasıyla 0.11, 0.12 ve 0.14 TL olduğu hesap edilmiştir.

Biyobozunur nişasta bazlı film çalışmalarında, filmlere nano partikül ilave edilerek daha yüksek mukavemette, iyileştirilmiş ısıl dayanımlı, düşük gaz geçirgenliğine sahip, düşük yoğunluklu, suya karşı dayanımı yüksek biyobozunur materyaller elde edilmesinin mümkün olduğu bildirilmektedir. Tez çalışmasında kullanılan mısır lifi ve kaolen mikron boyutlarda formülasyonlara ilave edilmiştir. Bu malzemelerin nano boyutta kullanılması durumunda köpük tabakların suya karşı dayanımlarının ve mekanik özelliklerinin daha da gelişeceği düşünölmektedir. Ancak bu konuda uygulamalı araştırmaların yapılmasına gerek vardır.

6. KAYNAKLAR

- AACC 2001. Guidelines for Measurement of Volume by Rapeseed Displacement Method 10-05:1-4.
- AHVENAINEN, R. 2003. Novel Food Packaging Technique. CRC press, Boca Raton, 590 ss.
- ANDERSEN, P.J., HODSON, S.K. 1998a. Methods for manufacturing articles having a starch-bound cellular matrix. U.S. Patent No.5, 709, 827.
- ANDERSEN, P.J., HODSON, S.K. 1998b. Method for manufacturing articles having inorganically filled, starch-bound cellular matrix. U.S. Patent No. 5, 783, 126.
- ANONİM 2005. Türkiye'de Plastik Endüstrisine Bakış http://www.tspmakine.com/TR_Education.aspx
- ANONİM 2009. Glyoxal as a starch crosslinker. <http://www.intermediates.basf.com/en/intermed/products/glyoxal/innovation/crosslinker-for-starch.htm>.
- ANONİM 2011. <http://en.wikipedia.org/wiki/Beeswax>
- ANONİM 2008. Glyoxal, The Sustainable Solution for Your Business. https://www.basf.de/en/intermed/news/publications/assets-download.htm?getasset=file1&name=BASF_Glyoxal_brochure.pdf&docid=42760.
- ASTM 1995. Standard test method for water vapor transmission of materials. Annual books of ASTM Standards, designation:D96-95. ASTM, Philadelphia, pp. 785-792.
- ASTM D644-94. (1994). Standard Test Methods for Moisture Content of Paper and Paperboard by Oven Drying. In Annual Book of ASTM Standards; ASTM (pp. 1–2). Philadelphia, PA.
- AVELLA, M., VLIÉGER, D. J., ERRICO, M. E., FISCHER, S., VACCA, P., VOLPE, M. G. 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, 93 : 467–474.
- BARROS, A., RODRÍGUES, J. A., ALMEIDA P. J., OLÍVA-TELES, M. T. 1999. Determination of glyoxal, methylglyoxal, and diacetyl in selected beer and wine, by hplc with uv spectrophotometric detection, after derivatization with o-phenylenediamine. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 22 (13) : 2061–2069.
- BEMILLER, J. VE WHISTLER, R. 2009. Starch Chemistry and Technology. Academic Press, Burlington. 879 ss.
- BOHLMANN, G. (2006). Biodegradable Polymers. Sri Consulting, Retrieved Sep 16, 2008, <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/580.0280/>

- CARVALHO A.J.F., CURVELO A.A.S., AGNELLI J.A.M. 2001. A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers*, 45 : 189-194.
- CHO, S.Y. and RHEE, C. 2002. Sorption Characteristics of Soy Protein Films and Their Relation to Mechanical Properties. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 35 : 151-157.
- CINELLI, P., CHIELLINI, E., LAWTON, J.W., IMAM, S.H. 2005, Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) : 1147-1155.
- CYRAS, V.P., MANFREDI, L.B, TON-THAT, M., VAZQUEZ, A. 2008. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 73 : 55–63.
- DÜZGÜNEŞ, O., KESİCİ, T., KAVUNCU, O., GÜRBÜZ, F. 1987. Araştırma ve Deneme Metotları (İstatistik II). Ankara, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:1021, 381 sayfa.
- EN 13432:2000, Packaging - Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging, European Committee for Standardization.
- EN 14995:2006, Plastics - Evaluation of compostability - Test scheme and specifications, European Committee for Standardization.
- ERKAN, Z.E., MALAYOĞLU, U. 2001. Kağıt-Karton Sanayiinde Kullanılan Endüstriyel Hammaddeler ve Özellikleri. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye.
- FENNEMA, O.R., Ed. (1976). Food Chemistry New York: Marcel Dekker, Inc., 792 ss.
- FLOYD, W.C., THOMPSON, N., DRAGNER, L.R. 1998 Paper making process utilizing a reactive cationic starch composition. US Patent No: 6303000.
- GLENN, G.M., ORTS, W.J., NOBES, G.A.R. 2001. Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process. *Ind. Crops Prod.*, 14 : 201–212.
- GONTARD, N. AND GUILBERT, S., 1994, Biopackaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. Food Packaging and Preservation. Mathlouthi, M., (eds.) Blackie Academic and Profesional, UK, pp. 159-182.
- HOSENEY, R.C., 1994, Principles of cereal science and technology, AACC Inc., ISBN 0-913250-79-1, St Poul, Minnesota, 378p.
- JANE, J. (2009) ‘‘Structural Features of Starch Granules II’’, *Starch: Chemistry and Technology* (6) : 193-236s.

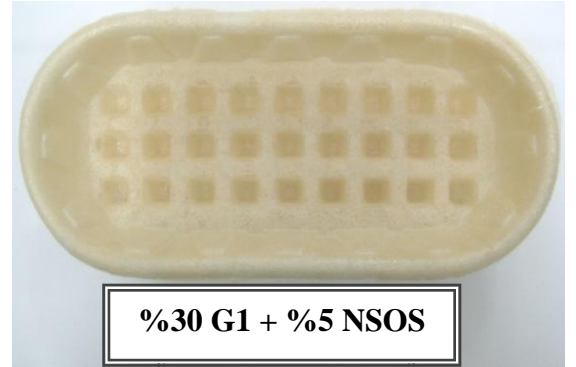
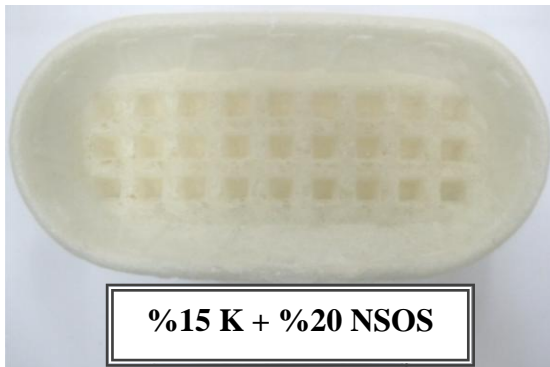
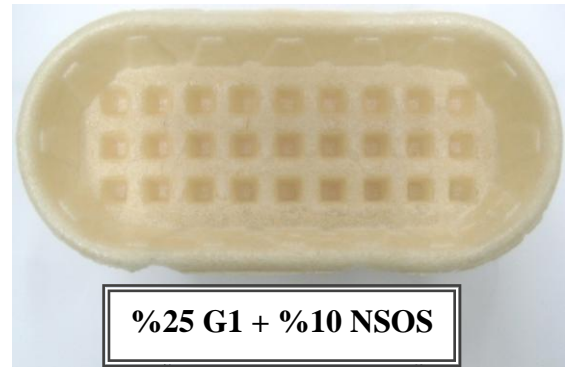
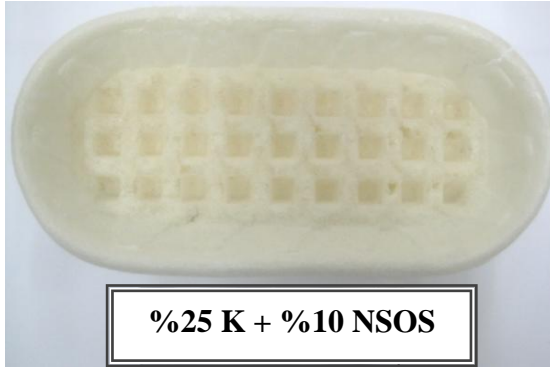
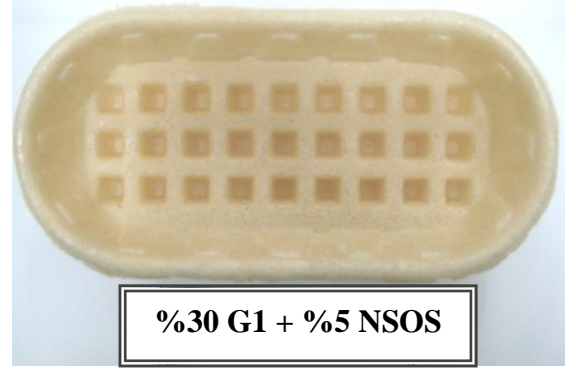
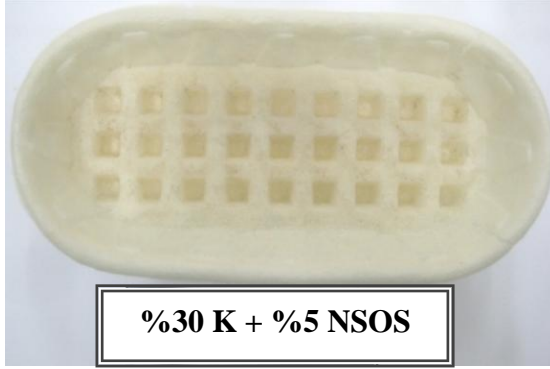
- KAUR, L., SINGH, J., SINGH, N. 2006. Effect of cross linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. *Journal of the Science and Food Agriculture*, 86 : 1945–1954.
- KELEŞ, F. 1996. Gıda Ambalajlama İlkeleri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi, No: 189, Erzurum, 146ss.
- KHONDKAR, D., TESTER, R.F., KARKALAS, J. 2009. Effect of cross-linking on the resistance to enzymatic hydrolysis of waxy maize starch and low-methoxy pectin. *Food Hydrocolloids*, 23 : 387-393.
- KİM, J.O., KİM W.S. ve SHIN, M.S., 1997, A comparative study on retrogradation of rice starch gels by DSC, X-ray and α -amylase methods, *Starch/Stärke*, 49, 2, 71-75.
- KİRWAN, M. J., & STRAWBRIDGE, J. W. (2003). Plastics in food packaging. *Food Packaging Technology*, 174-240.
- KÖKSEL H., ŞAHBAZ F., ÖZBOY Ö. 1993. The influence of wheat drying temperatures on the birefringence and X-ray diffraction patterns of wet harvested wheat starch. *Cereal Chem.*, 70 (4) : 481-483.
- LACORURSE, N.L., ALTIERI, P.A. (1989). Biodegradable packaging material and the method of preparation thereof. US Patent No. 4,863,655.
- LAWTON, J.W., SHOGREN, R.L., TIEFENBACHER, K.F., 1999. Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams. *Cereal Chem.*, 76 : 682–687.
- MAA, X., CHANG, P.R., YU, J., STUMBORG, M. 2009. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 75 : 1–8.
- NABAR, U.Y., DRAYBUCK, D., NARAYAN, R. 2004. Physicomechanical and Hydrophobic Properties of Starch Foams Extruded with Different Biodegradable Polymers. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) DOI 10.1002/app.22127.
- PLEE, D., BORG, F., GATINEAU, L., & FRİPIAT, J. (1985). High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance Study of pillared clays. *Journal of American Chemical Society*, 107 : 2362–2369.
- PREECHAWONG, D., PEESAN, M., SUPAPHOL, P., RUJIRAVANİT, R. 2004, Preparation and characterization of starch/poly (L-lactic acid) hybrid foams. *Carbohydrate Polymers*, 59 : 329-337.
- RUTKOWSKA, M., DERESZEWSKA, A., vd. (1998). Biodegradation of polycaprolactone in plant treatment active sludge. *Macromolecular Symposia*, 130 : 199–204

- SAKHARAM, K.P., 2004, Resistant starches as low-carb ingredients — Current applications and issues, *Cereal Foods World*, 49 : 292-294.
- SALDAMLI İ. 1998. Gıda Kimyası. Ankara, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 520 sayfa.
- SALGADO, P.R., SCHMIDT, V.C., MOLINA, S.E, MAURI, A.N., LAURINDO, J.B. 2008. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. *Journal of Food Engineering*, 85 : (3) : 435-443.
- SHEY, J., IMAM, S.H., GLENN, G.M., ORTS, W.J. 2006. Properties of baked starch foam with natural rubber latex. *Industrial Crops and Products*, 24 : 34–40.
- SHOGREN, R.L., LAWTON, J.W., DOANE, W.M., TIEFENBACHER, K.F. 1998. Structure and morphology of baked starch foams. *Polymer*, 39 : 6649–6655.
- SHOGREN, R.L., LAWTON, J.W., TIEFENBACHER, K.F. 2002. Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties. *Industrial Crops and Products*, 16 : 69–79.
- SONG, X., HE, G., RUAN, H., CHEN, Q. 2006. Preparation and Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Early Indica Rice Starch. *Starch/Stärke*, 58 : 109–117.
- SORRENTINO, A., GORRASÌ, G., & VITTORIA, V. 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18 : 84-95.
- SWINKELS, J.J.M. 1985. Industrial Starch Chemistry Properties, Modifications and Applications of Starches, AVEBE b.a. International Marketing and Sales: 9607 PN Foxhol, Holland.
- TIEFENBACHER, K., HAAS, F., HAAS, J. 1994. Process of producing rotable thin-walled shaped bodies made of starch. U.S. Patent No.5, 376, 320.
- TS 985 EN ISO 178: 2003 + A1 2005 Plastikler-Eğilme özelliklerinin tayini.
- Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği “Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testi İçin Temel Kurallar Tebliği”. Tebliğ No 2005/34.
- ULUÖZ, M., GÖNÜL, M. ve GÖZLÜ, S. (1974) Nişasta Özellikleri, Jelatinizasyonu, Modifikasyonu ve Gıda Endüstrisinde Kullanılması, Ege Üniversitesi Matbaası, Bornova, 40s.
- ÜÇÜNCÜ, M. 2000. Gıdaların Ambalajlanması. Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 689ss.

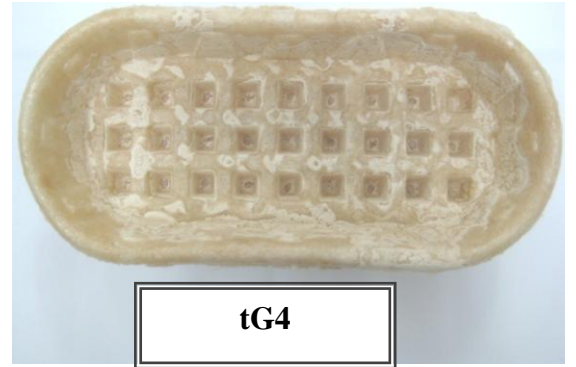
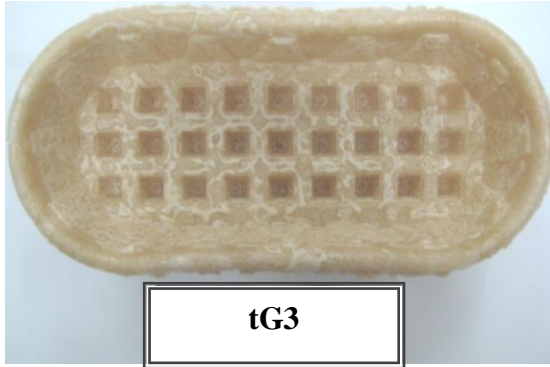
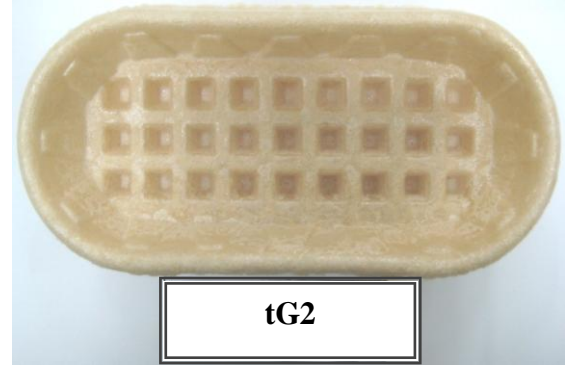
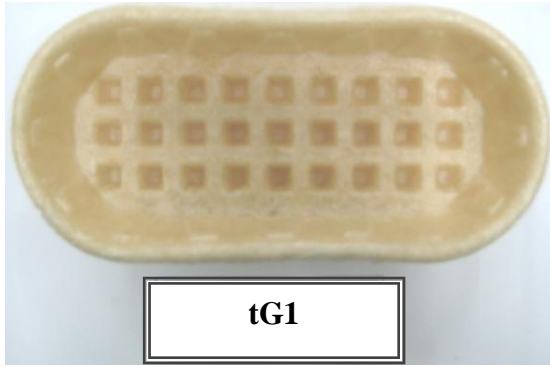
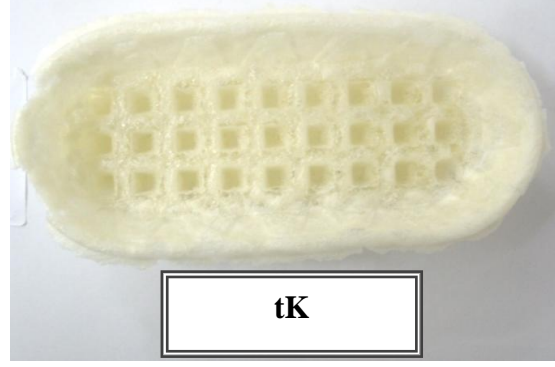
ZHANG, Q.X., YU, Z.Z., XIE, X.L., NAITO, K., KAGAWA, Y. 2007. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer*, 48 : 7193-7200

7. EKLER

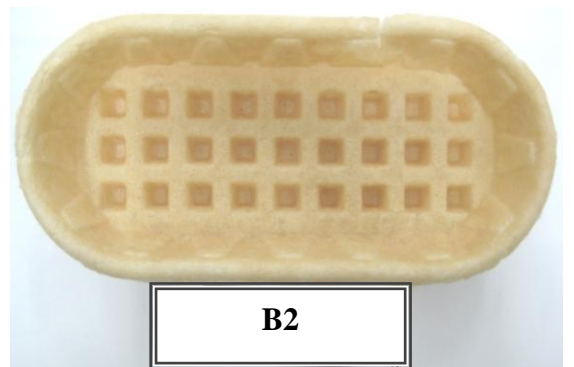
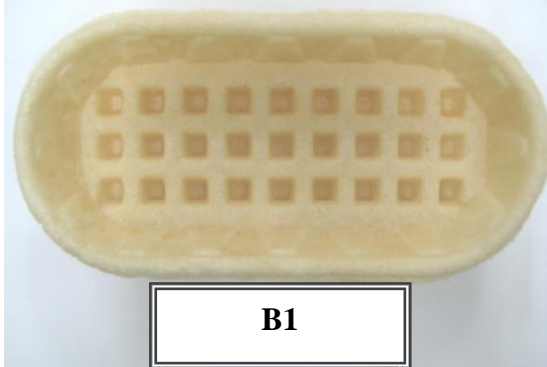
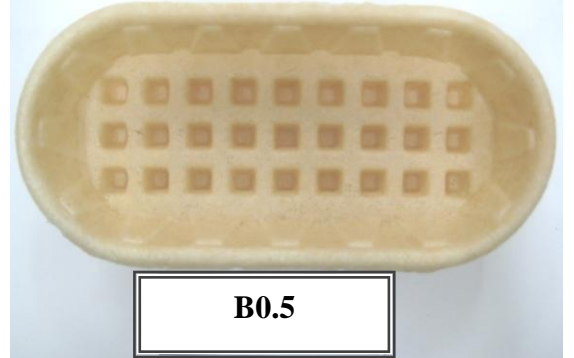
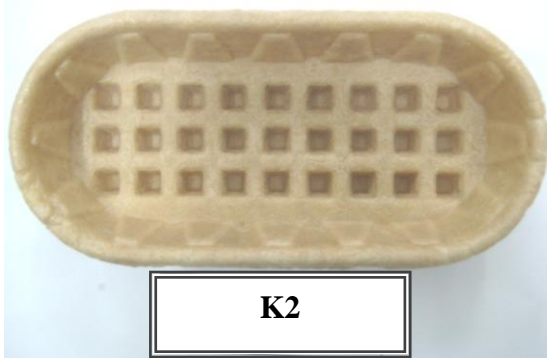
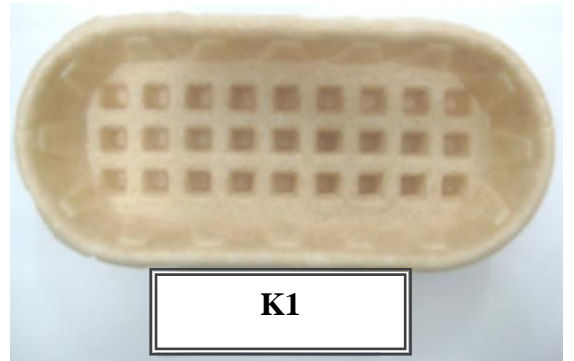
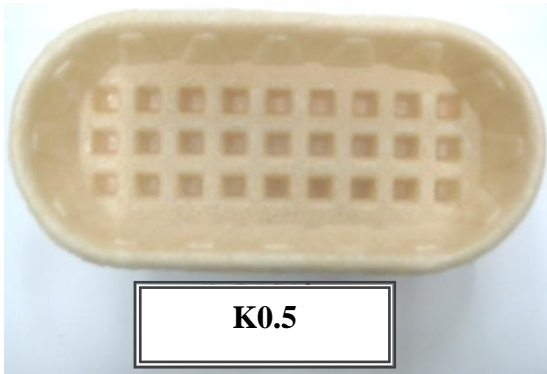
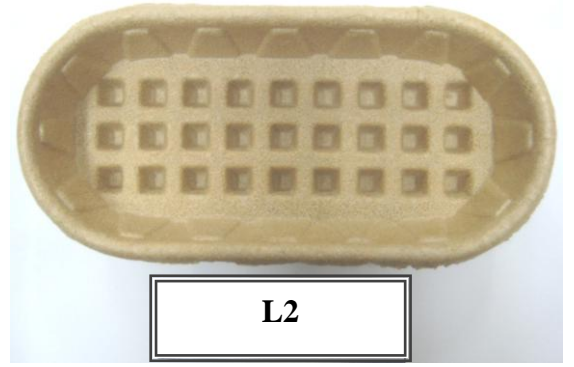
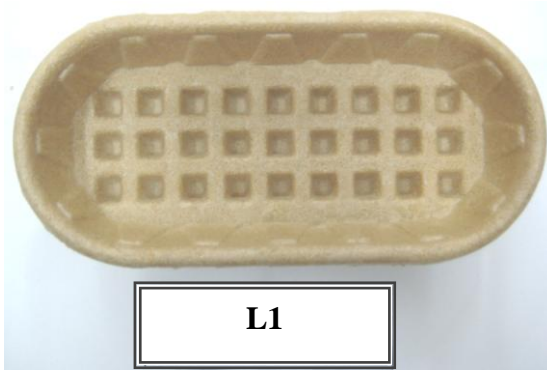
Ek-1. Doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastaya, nişasta sodyum oktenil suksinat ilave edilerek üretilen köpük tabakların fotoğrafları



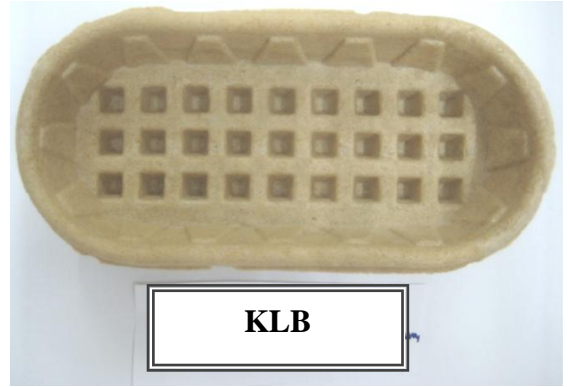
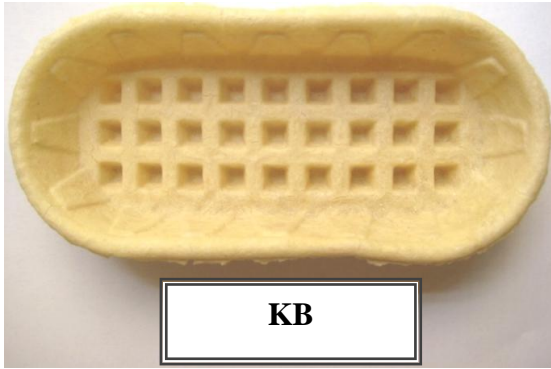
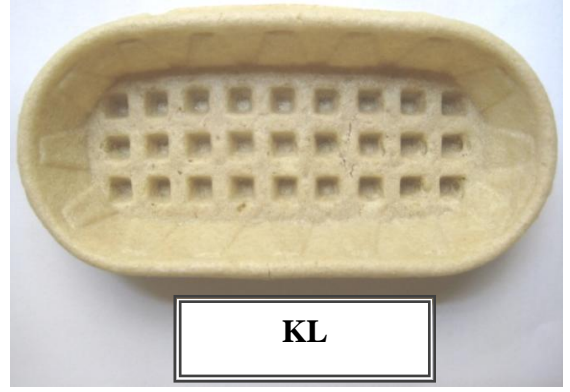
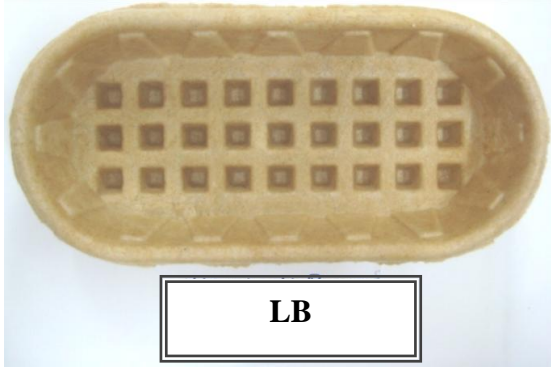
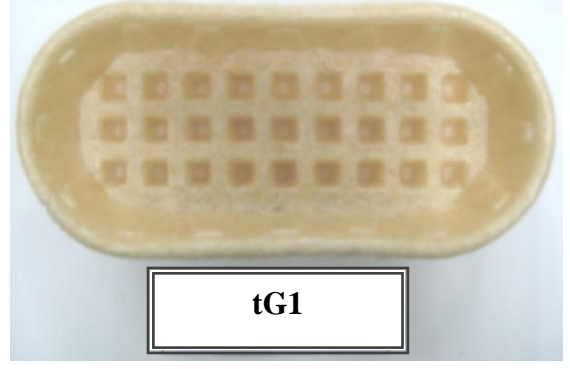
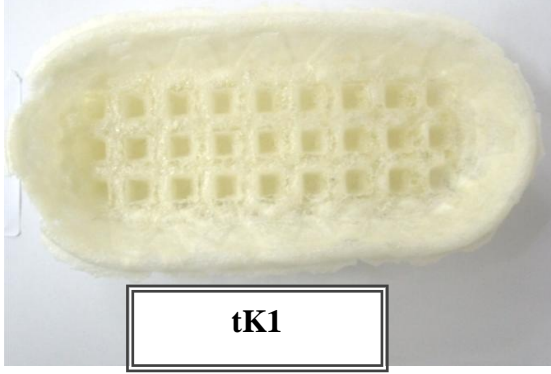
Ek-2. Doğal nişastadan ve farklı oranlarda gliksal ile çapraz bağlanmış nişastalardan üretilen köpük tabakların fotoğrafları



Ek-3. Çapraz bağlı nişastaya (G1) farklı oranlarda lif, kaolen ve balmumu ilave edilerek üretilen köpük tabakların fotoğrafları



Ek-4. Çapraz bağı nişastaya (G1) %10 lif, %10 kaolen ve %10 balmumunun ikili veya üçlü kombinasyonları ilave edilerek üretilen köpük tabakların fotoğrafları



ÖZGEÇMİŞ

Süleyman POLAT 1988'de Antalya'nın Kaş ilçesinde doğdu. Lise eğitimini Demre Anadolu Lisesinde ve lisans öğrenimini Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünde tamamladı. Yüksek lisans öğrenimine Akdeniz Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim dalı Gıda Mühendisliği Bölümünde devam etmektedir.