

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KESİKLİ SİSTEMDE VE SÜREKLİ SİSTEMDE
FOSFORLA ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ NIŞASTANIN
REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
KARŞILAŞTIRILMASI**

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

GEBZE
2007

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KESİKLİ SİSTEMDE VE SÜREKLİ SİSTEMDE
FOSFORLA ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ NIŞASTANIN
REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
KARŞILAŞTIRILMASI**

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

**TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU**

**GEBZE
2007**

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Kesikli Sistemde Ve Sürekli Sistemde Fosforla Çapraz Bağlanmış Nişastanın Reolojik Özelliklerinin Karşılaştırılması

YAZAR ADI : Meltem KARA

Bu çalışmada sürekli sistemde (ekstruder ile) ve kesikli sistemde nişastanın NaOH ve sodyum trimetafosfat ile çapraz bağlanması sağlanmış ve fosfor içeriği belirlenmiştir. %50 lik nişasta çözeltisinin pH 10 ayarlanıp sodyum trimetafosfat ilave edilmiştir. %10 nem kalana kadar 40 °C sıcaklıkta kurutulmuştur ve 130 °C sıcaklığa ısıtılmıştır reaksiyonun tamamlanması için 2 saat bu sıcaklıkta tutulmuştur. Aynı prosedür kontrol nişasta için NaOH ve sodyum trimetafosfat ilave edilmeden hazırlanmıştır.

Değişik kesme hızlarında ısıtılmış nişastanın, kesikli sistemde ve sürekli sistemde geliştirilmiş nişasta çözeltisinin reolojik özellikleri koaksiyel silindirik viskozimetre kullanılarak ölçülmüştür. STMP ile reaksiyona girmiş nişastadaki fosfor miktarı kontrol nişastasındaki fosfor içeriğinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesi kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Kesikli sistemde ve sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastaların her ikisi de shear thinning özellik göstermiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE : Comparison of Rheological Properties of Starch Cross-Linked in Batch and Continuous System

AUTHOR NAME : Meltem KARA

In this study, starch was extruded with sodium hydroxide and sodium trimetaphosphate in order to cross-link it in an extruder and batch system and phosphorus content of samples have determined the pH of a 50% starch solution was adjusted to pH 10 and sodium trimetaphosphate was added. Starch dispersion was dried to 10% moisture in 40 °C and impregnated with sodium trimetaphosphate with cross-linking agent, heated to 130°C and held at this temperature for two hours to complete reaction. Control starch was prepared by same procedure described above except sodium trimetaphosphate and NaOH was not added to starch dispersion.

The rheological properties of starch suspensions were measured at varying shear rates using a coaxial cylinder viscometer. Phosphorus content of starch that reacted with STMP was found higher the phosphorus content of control starch that shows phosphorus incorporated in to starch. Apparent viscosity of starch extruded at the extruder was found low then apparent viscosity of starch crosslinked in the batch sytem. Both starch cross-linked in the extruder and batch system showed shear thinning.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmama başladığımdan beri karşılaştığım zorluklarda manevi desteklerini eksik etmeyen , proje çalışmamın belirlenmesinden yürütülmesi ve sonuçlandırılmasına kadar geçen süre içinde fikirleriyle bana yol gösteren Yrd. Doç. Dr. Mahmut ŞEKER' e, danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU' na ve jürimde yer alan Yrd. Doç. Dr. Ercan ERTÜRK 'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında, beni destekleyen Araştırma Görevlisi Öznur Kayhan'a, çalışma arkadaşlarıma ve bütün araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Öğrenim hayatıma başladığım günden bu yana büyük fedakarlıklar göstererek maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve her zaman yanımda olan annem Özay KARA, kardeşlerim Tolgahan ve Oğuz Kağan'a ve tezimi hazırlamamda büyük desteği olan Serdar YAVUZ 'a sevgilerimi ve şükranlarımı sunuyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
GRAFİKLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Hipotez	3
1.2. Amaç	5
2. NİŞASTA GELİŞTİRİLMESİ VE ÇEŞİTLERİ	6
2.1. Oksidasyon İle Geliştirilmiş Nişasta (Hipoklorit İle)	7
2.2. Asit İle Geliştirilmiş Nişasta	8
2.3. Dekstrinizasyon İle Geliştirilmiş Nişasta	9
2.4. Nişasta Esterleri	10
2.5. Hidroksi Alkil Nişastaları	11
2.6. Nişasta Fosfat Monoesterleri	11
3. ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ NİŞASTA	12
3.1. Çapraz Bağlanmış Nişastanın Tarihsel Gelişimi	12
3.2. Çapraz Bağlanmış Nişastanın Fiziksel Özellikleri	13
3.3. Nişastanın Jelatinizasyonu Boyunca Davranış Özellikleri	14
3. 4. Çapraz Bağlanmış Nişastanın Kullanım Alanları	15
4. VİSKOZİTENİN ÖLÇÜLMESİ	16
4.1. Hızlı Viskozite Analiz Cihazı (RVA-Rapid Viscoanalyser)	16
4.2. Rotasyonel Viskozimetreler	17
4.2.1. Silindirik Viskozimetre	17
4.2.2. Koni Biçimindeki Viskozimetre	18
4.2.3. Plaka Biçimindeki Viskozimetre	18
5. Materyal ve Metot	19
5.1. Materyal	19
5.2. Metot	

5.2.1. Örneklerin Analize Hazırlanması	20
5.2.2. Analizler	20
5.2.2.1. Nişasta Çözeltilerinin Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Hesaplanması	
5.2.2.2. Çapraz Bağlanmış Nişastadaki Fosfor İçeriğinin Belirlenmesi	21
6. SONUÇ	
6.1. Çapraz Bağlamanın Üründeki Fosfor Miktarına Etkisi	23
6.2. Değişik Sıcaklıkta Model Sabitleri: K ve n	23
6.3. Kesikli Sistemde Çapraz Bağlanmış Nişastanın ve Isıtılmış Nişastanın Viskozitelerinin Karşılaştırılması	25
6.4. Sürekli ve Kesikli Sistemde Çapraz Bağlanmış Nişastalarda Farklı Sıcaklıklarda Kesme Hızının Anlık Viskozite Üzerine Etkisi	26
6.5. Kesikli Sistemde Çapraz Bağlanmış Nişasta Üzerine Sıcaklığın Etkisi	30
6.5.1. Kesme Hızı ile Anlık Viskozite Bağlantısı	30
6.5.2. Kesme Hızı Kesme Stresi Bağlantısı	32
6.6. Sürekli Sistemde Çapraz Bağlanmış Nişasta Üzerine Sıcaklığın Etkisi	33
6.6.1. Kesme Hızı Anlık Viskozite Bağlantısı	33
6.6.2. Kesme Hızı ile Kesme Stresi Bağlantısı	34
6.7. Isıtılmış Nişasta Üzerine Sıcaklığın Etkisi	35
6.7.1. Kesme Hızı Anlık Viskozite Bağlantısı	35
6.7.2. Kesme Hızı Kesme Stresi Bağlantısı	36
7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	40

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo

6.1. Farklı yöntemlerle yapılmış olan geliştirilmiş nişasta ve işlenmemiş nişastadaki fosfor miktarları	23
6.2. Sürekli ve kesikli sistemde fosforla çapraz bağlanmış nişasta ve ısıtılmış nişastanın 90, 60, 30 °C de K ve n model sabit değerleri	24
6.3. 90 °C sıcaklıkta kesikli sistemde geliştirilmiş nişasta ve ısıtılmış nişastanın kesme hızı ve anlık viskozite değerleri	25
6.4. 60 °C sıcaklıkta kesikli sistemde geliştirilmiş nişasta ve ısıtılmış nişastanın kesme hızı ve anlık viskozite değerleri	25
6.5. 30 °C sıcaklıkta kesikli sistemde geliştirilmiş nişasta ve ısıtılmış nişastanın kesme hızı ve anlık viskozite değerleri	26

GRAFİKLER DİZİNİ

<u>Grafik</u>	<u>Sayfa</u>
6.1. 90 °C sıcaklıkta kesikli ve sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastada kesme hızının anlık viskozite üzerine etkisi	27
6.2. 60 °C sıcaklıkta kesikli ve sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastada kesme hızının anlık viskozite üzerine etkisi	28
6.3. 30 °C sıcaklıkta kesikli ve sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastada kesme hızının anlık viskozite üzerine etkisi	29
6.4. Kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta kesme hızı anlık viskozite ilişkisi	30
6.5. Kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta kesme hızı kesme stresi ilişkisi	33
6.6. Sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta kesme hızı anlık viskozite ilişkisi	34
6.7. Sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta kesme hızı kesme stresi ilişkisi	35
6.8. Isıtılmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta kesme hızı kesme stres ilişkisi	36

1.GİRİŞ

Besin maddeleri protein, karbonhidrat ve yağlardan oluşur. Karbonhidratlar ise monosakkarit, disakkarit ve polisakkaritler olarak gruplandırılır. Nişasta; karbonhidratların polisakkarit grubuna girmektedir. Tamamen glikoz monosakkaritlerinden oluşmuştur. Bitkilerde depo edilme şeklidir ve bitki kaynaklı çoğu besinde nişasta bulunmaktadır.

Amiloz ve amilopektin olarak adlandırılan iki şekli mevcuttur. Amiloz glukoz moleküllerinin $\alpha(1 \rightarrow 4)$ glikozit bağlarıyla oluşturdukları dallanmamış bir moleküldür. Molekül ağırlıkları birkaç binden 500.000 'e kadar değişir. Amiloz suda gerçek manada çözünemediği halde, hidratlaşmış miseller oluşturur. Amilopektin ise son derece dallanmış haldedir. Dallar ortalama 24 - 30 adet glukoz uzunluğundadır. Bu uzunluk bitki türlerine göre farklılıklar göstermektedir. Zincir omurgası $\alpha(1 \rightarrow 4)$ glikozit bağlarıyla oluşurken, dallanmalar $\alpha(1 \rightarrow 6)$ glikozit bağlarıyla olmaktadır. Amilopektin de koloidal veya miselli çözeltiler meydana getirir. Molekül ağırlıkları bir milyona kadar çıkabilir. Glikozit bağı, bir monosakkarit ile diğer monosakkarit arasındaki $-OH$ grupları arasında su çıkışı ile oluşur.

Nişasta mısır, patates, tapioca, buğday gibi besinlerin içinde veya izole edilmiş formda kullanılır. Nişasta direkt kullanıldığı gibi geliştirilerek de kullanılır. Çeşitli şekillerde geliştirilebilir ve geliştirilme çeşitlerinden biride çapraz bağlanma ile olur. Koyulaştırıcı, kıvam artırıcı ve jelleşme özelliğinden dolayı besin ürünlerine belirli miktarda katılır. Sulu nişasta süspansiyonunda karakteristik jelatinizasyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda; suyu emmek ve şişmek gibi özellikleri bulunmaktadır.

Yüksek derecede çapraz bağ yapmış nişastada nişastanın şişme ve viskozitesi azalırken, düşük dereceli çapraz bağlanmada nişasta çözeltisinin viskozitesi artar (Karta, 1984 ve Kasemsuvan, 1994). Çözeltinin kesmeye, ısıya ve aside karşı direnci artar.

Kesikli sistemde sodyum trimetafosfat (STMP) ile nişastanın çapraz bağlanması bulunmuştur (Kunlak ve ark., 1972, Lim ve Seib, 1973). Nişasta çözeltisine STMP eklenmesiyle ve sonra kurutulup, yüksek sıcaklıkta bir saat tutulmasıyla çapraz bağlanma gerçekleşir. Bu çapraz bağlanmış nişasta sürekli sistemde de yapılabilir. Sürekli sistemde ekstrüzyon yöntemi ile STMP kullanılarak da gerçekleştirilir. Sürekli sistemin kesikli sisteme göre avantajları reaksiyon süresinin çok kısa olması ve kurutma prosesine ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu avantajlar sürekli sistemde nişastanın fosforlanması daha etkili kılmıştır. İlk olarak nişastaya fosfor bağlayarak sürekli sistemde ekstrüzyon ile çalışılmıştır (Salay ve Ciacco, 1990). Daha sonra buna benzer çalışmalar Chang ve Cheng tarafından 1992 de ve Kim ve arkadaşları tarafından ise 1999 yılında gerçekleştirilmiştir.

1.1. Hipotez

Nişasta ve nişasta türevlerinin endüstriyel anlamda bir çok uygulama alanı bulunmaktadır. Fosfor ile çapraz bağlanmış nişastanın da özellikle besin endüstrisinde kullanım alanları fazladır. Dondurulmuş yiyeceklerle, sos olarak kullanılan ketçap, mayonez gibi besinlerde ve çorba, salep, puding gibi kutulanmış besinlere katılırlar. orbadaki normal nişastanın viskozitesi çorbanın ısınması sırasında artar ve nişasta çözeltisinde ısı transfer hızı azalır (Dail ve Steffe, 1990). Bu nedenle düşük viskozite; nişasta çözeltisinde ısı transferini artırmak için arzu edilir ve bu nişastanın çapraz bağlanması ile sağlanır.

Kesikli sistem ve sürekli sistemde çapraz bağlanan nişastanın reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan kimyasal maddenin miktarı ve ortamın pH ını yükseltmek için kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) miktarı ve NaOH in konsantrasyonu nişastaya çapraz bağ ile bağlanan fosforun bağlanma seviyesinin yüksek veya düşük olmasını etkilemektedir.

Sıcaklık ve kesme hızı ile reolojik model, nişasta performansını belirleme, sterilizasyon boyunca kutulanmış nişasta çözeltisinde ki ısıtma olgusunu anlama, ısı transferinin simülasyonunda kullanılır.

Nişastanın reolojisinin bilinmesi nişasta ürünlerinden yararlanırken, ürünün kalite kontrolünde ve proses ekipmanlarının dizaynında ve kontrolünde gerekli ve onemlidir. Çoğu nişasta jelleri; sıcaklık, kesme hızı ve zamana bağlı olarak non-Newtonian akış davranışı göstermektedir.

Başlangıçta nişasta partikülleri katıdır ve yeterince yüksek konsantrasyonda dilatant davranış gösterir. Nişasta partikülleri şişip aynı zamanda yumuşarken kesme alanında deforme olmaya başlar. Non-Newtonian elliğinin yanı sıra polimer moleküllerinin eriyik halde veya çözelti halinde davrandığına benzer bir davranış yani shear thinning özellik sergilerler. Akışkanların reolojik özelliklerini belirlemede reolojik özelliklerine göre sınıflandırmak kolaylık sağlamıştır. Nişasta süspansiyonu ise bu

sınıflandırmada kısaca özetlemek gerekirse non-Newtonian grubunun power law sınıfının shear thinning özelliğini göstermektedir. Kesme hızı arttıkça nişasta viskozitesinde azalma olmaktadır.

Çapraz bağlanmış nişasta geliştirilmesinde iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Kesikli sistem ve sürekli sistemde (ekstrüzyon yöntemi) ile elde edilen nişastanın aynı reaksiyon şartlarına uygun bir şekilde yapılmasına rağmen reaksiyon ortamının farklılığından reolojik özellikleri arasında farklılıklar gözlenebilir.

Sürekli sistemde nişasta ekstruder de parçalanacağından bu nişastanın viskozitesi düşebilir. Sürekli sistemde çapraz bağlı nişastanın viskozitesinin kesikli sistemde üretilen çapraz bağlanmış nişastaya göre viskozitesinin daha düşük olması tahmin edilmektedir.

Amaç

Bu çalışmanın ana amacı kesikli sistemde fosfor ile çapraz bağlanan nişastalar elde etmektir ve elde edilen bu geliştirilmiş nişastanın reolojik özelliklerinin sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın reolojik özellikleri ile karşılaştırılmasıdır. Bu çalışmanın diğer amaçları şöyle sıralanmaktadır.

1. Geliştirilmiş nişastanın ne şekilde fosfor bağlandığını belirlemek amaçlı işlenmemiş ve sadece sıcaklık etkisini elimine etmek amaçlı ısıtılmış olan işlenmemiş nişasta ile viskozitelerini karşılaştırmak,
2. Kimyasal analiz sonucu fosfor bağlama miktarının tayin etmek,
3. Reolojik özelliklerinin sıcaklık ve kesme hızı ile değişimini belirlemektir.

2. NİŞASTANIN GELİŞTİRİLMESİ VE ÇEŞİTLERİ

Endüstriyel uygulama alanlarının gelişmesi ile işlenmemiş nişastanın geliştirilerek fonksiyonları artırılmıştır. Nişasta moleküllerinin tümünün veya bir kısmının fiziksel ve kimyasal olarak değiştirilmesi ile geliştirilme gerçekleşir. Nişastanın türevleri ve geliştirilmiş hali ekonomik olarak yapılabiliğe sahip olmasından dolayı öncelikle ticari olarak daha sonra bilimsel ve akademik olarak bu konuya ilgiyi artırmıştır. Bu ticari ilgi; yeni olması, üretim metodunun düşük maliyete sahip olması, talebin artması ve tahmin edilemeyen yeni uygulama alanlarının oluşması nedeniyle oluşmuştur.

Nişasta türevleri; nişasta molekülündeki D-glikopiranosilin kimyasal yapısının değişimi ile geliştirilmiştir. En yaygın geliştirme çeşitleri genellikle oksidasyon, esterifikasyon ve eterifikasyondur. Diğer modifikasyon çeşitleri hidroliz ve dekstirinizasyon dur.

Geliştirilmiş nişastanın jelatinizasyonu ve diğer karakteristik özellikleri ısıtma ile değiştirilebilmektedir. Nişasta geliştirilmesi ile kalınlaştırma, jelleştirme, bağlayıcı ve film oluşturma özelliği kazandırılır.

Düşük dereceli türevlerinde genellikle %35-45 katı nişastanın sulu süspansiyonları pH 7-12 arasında NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gibi ortamı bazik yapıcı tuzlar kullanılarak üretilir. Reaksiyon sıcaklığı 60°C civarındadır. Şartlar, granül haldeki nişastanın jelleşmesini engellemek için yeni granül haldeki nişasta türevlerini filtre edip , santrifüj kullanılarak kurutacak şekilde ayarlanır. Reaksiyona girmeyen kimyasalları ve tuzları uzaklaştırmak amaçlı yıkanır. Kuvvetli bazik ortamda nişastanın şişmesini engellemek amaçlı %10-30 konsantrasyonda NaCl ve Na_2SO_4 kullanılır.

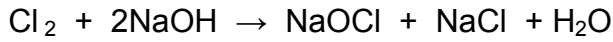
2.1. Oksidasyon İle Geliştirilmiş Nişasta

Nişastanın oksitlenmesi için bir çok kimyasal madde kullanılabilir. En yaygın olarak hipoklorit kullanılır. Hipoklorit oksidasyonu 1800' lü yılların başında yapılmaya başlanmıştır. Periyodat, dikromat, permanganat, persülfat, klorit ve hidrojen peroksit gibi diğer oksitleyici kimyasallar ile çalışmalar yapılmıştır.

Nişastanın oksitlenmesi ile elde edilen düşük viskozite, yüksek katı süspansiyonu, viskozitenin artması ve sulu karışımın jelleşmesine direnç gösterme gibi etkileri vardır.

Nişastanın hipoklorit ile oksitleme reaksiyonunda; hipoklorit konsantrasyonu ve ekleme miktarı, pH, sıcaklık, zaman ve nişastanın konsantrasyonu ayarlanmalıdır.

Mısır nişastası ile yapılmış olan oksidasyon reaksiyonunun yapılışında mısır nişasta süspansiyonuna pH 8-10 arasına gelene kadar %3'lük NaOH çözeltisi eklenir ve hızlı bir şekilde homojen hale gelene kadar karıştırılır ve ısıtılır. Ekzotermik oksidasyon reaksiyonun sıcaklığı kontrol edilir. Oksidasyonun yeterli ölçüde olduğunu kontrol için viskozite ölçülür ve pH 5-7 arasına getirilerek reaksiyon durdurulur.



%80-85 hipoklorit ile oksitlenmiş nişasta kağıt endüstrisinde kullanılır. Bağlayıcı ve yapıştırıcı özelliğinden dolayı kağıt kaplamada kullanılır. Yazıcılarda kullanılan mürekkeplerin yapımında kullanılır. Tekstilde; resim ve yazı baskısı yapılırken yapıştırıcı olarak kullanılır.

2.2. Asit İle Geliştirilmiş Nişasta

Nişasta moleküllerinin bir kısmı veya tümünün fiziksel ve kimyasal olarak değiştirilmesi ile modifikasyon gerçekleşir. Böylece zayıflayan granüllerin şişme kapasitesinin ve molekül boyutunun azalmasına neden olur.

Asit ile geliştirmede genelde molekülde bölünme olur. α -D (1→4) glikozit bağında ve α -D (1→6) glikozit bağında bölünmeler ve kopmalar görülür.

Asit ile geliştirilmiş nişastada jelatinizasyon sıcaklığının altına kadar yani 40-60 °C kadar ısıtılmış % 36- 40 arasında nişasta içeren süspansiyona mineral asit istenilen viskoziteye ve dereceye gelene kadar ilave edilir. Daha sonra asit nötralize edilir ve filtre edilir. Filtre edilen nişasta yıkanır ve kurutulur. Mineral asit olarak hidroklorik asit, sülfürik asit kullanılır. İstenilen özellikte olması için nişasta konsantrasyonu, sıcaklık, reaksiyon süresi önemlidir.

Asidin geliştirilmesi boyunca, glikozit bağları hidrolize uğrar ve zincir uzunlukları kısalır. Geliştirilmemiş nişastaya göre daha düşük viskoziteye sahiptir. Jelleşme sıcaklığı 7 °C kadar daha yüksektir. Yani jelatinizasyon sıcaklığı işlenmemiş nişastanın jelatinizasyonuna göre daha yüksektir. Ve nişasta daha az su emer. Bu nedenle hızlı kurur ve daha hızlı yapışma sağlanır. Nişastanın film oluşturma özelliğinden yararlanarak uygulama alanları kazandırılmıştır.

2.3. Dekstrinizasyon İle Geliştirilmiş Nişasta

Dekstrin (pirokonversiyon yöntemi) ile çeşitli yollardan ürüne dönüştürme mevcuttur. Dekstrin; enzimatik olarak üretilmiş ürünlerin parçalanmasında ve sulu ortamda asit ile nişasta granüllerinin hidrolizinde kullanılır.

Pirokonversiyon ile nişastanın üretimi üç önemli kategoriye ayrılır. İngiliz yapışkanı, beyaz dekstrin ve sarı dekstrindir. Genel olarak bunların arasındaki fark nişastaların ısıtma gücü, oluşan ürünlerin özellikleri, ısıtma süresidir. Beyaz dekstrin düşük pH ve düşük sıcaklığa bağlı olarak renk oluşumu olmaksızın dönüşüm gerçekleşir. İngiliz yapıştırıcısı ise tam tersine yüksek pH ve yüksek sıcaklıkta fazla miktarda dönüşüm sağlar.

Pirodekstrin ürünlerinde dört önemli basamak vardır. Bunlar asit ile muamele etme, ön kurutma, dönüşüm için ısıtma ve soğutmadır.

Dekstrinizasyon prosesi boyunca nişastada kimyasal değişimler olmaktadır. Bunların anlaşılması oldukça zor ve karışıktır. Üç önemli reaksiyon içermektedir. Bunların ilki hidrolizdir. Asit kullanarak α -D(1→4) ve α -D(1→6) glikozit bağlarının parçalanması ve dekstrinizasyon ilk safha boyunca meydana gelir. Nişasta molekülünün ağırlığında sürekli olarak azalma olur. Glikozit bağlarının hidrolizi ile nişasta süspansiyonun viskozitesi azalır. İkinci reaksiyon ise trans glikoksidasyonu dur. Hidroliz reaksiyonunu takip eden bu reaksiyonda dallanmış yapı üretimi için serbest hidroksil gruplarının tekrar birleşmesi takip eder. Üçüncü reaksiyon ise tekrar polimerleşme reaksiyonudur. Glikoz yüksek sıcaklıkta polimerleştirilir.

2. 4. Nişasta Esterleri

Nişasta esterleri; düşük maliyet, hidrofobik, katyonik veya anyonik karaktere sahip olması nedeniyle ticari olarak tercih edilen nişastalar arasındadır. Bu esterler asetat esterleri, karboksilik asitlerin esterleri ve alkenilsüksinik asit esterlerdir.

Amiloz moleküllerinin birleşmesiyle nişasta süspansiyonun viskozitesinde artma eğilimi gözlenmektedir. Nişasta asetatlarında asetik asit, asetik anhidrit, vinil asetat, N-asetilimidazol, etilkarbonik asit anhidrit, asetil guanidin, asetil fosfat kullanılır.

Asetik asit nişasta üzerinde çok az etkilidir. %25-100 arasındaki asetik asidin 100 °C de 5-13 saatlik reaksiyonu ile ancak %3-6 lık asetil grup eklenmektedir.

Nişasta esterlerinin kullanım alanları çeşitlidir. Besin endüstrisinde kalınlaştırıcı olarak kullanılır. Asetilizasyon reaksiyonu ile oluşan nişasta türevi tek olarak da kullanıldığı gibi çapraz bağlama ile de kombinasyonu halinde kullanılabilir. Kutulanmış, donmuş, pişirilmiş ve kurutulmuş yiyeceklerde özellikle kullanılmaktadır.

Tekstil ve kağıt endüstrisinde de kullanılan nişasta esterleri; hızlı yayılma, sabit viskoziteye sahip olma ve pıhtılaşmama gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Yüzey gerilimi, esnekliği ve iplik üzerine yapışma özelliği ile tekstil alanında kullanılır. Poli(vinil alkol) ün yüksek film gerilimi, esnekliği, aşınmaya karşı direnci ve iyi yapışma özelliği nedeniyle nişasta esterleri ile karıştırılarak kullanılmaktadır.

Nişasta esterlerinin kağıt endüstrisindeki kullanım amacı; homojen geçirgenlik, yüzey gerilimi, aşınmaya dayanıklılık, basılabilme özelliği, çözünemeye karşı direnç özelliklerinden kaynaklanır.

2. 5. Hidroksi Alkil Nişastaları

Hidroksi metil, hidroksi propil gibi hidroksi alkilerle hazırlanır. Alkalik oksitlerin %40-45 lik sulu nişasta süspansiyonu ile kuvvetli bazik şartlar altında 50 °C sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile oluşur.

Düşük dereceli hidroksi etil ve hidroksi propil nişastaları düşük dereceli nişasta asetatları gibi davranır. Düşük seviyedeki geliştirilmiş nişastanın etkileri daha fazladır. Granüllerin şişme oranı ve ısıtma ile yayılması artar, yayılma ile yapışma artarken viskozite azalır. Hidroksi alkilasyon ile nişastada düşük sıcaklıkta kararlılık, çözünübilirlik, berraklık ve film esnekliği gelişmiştir. Reaksiyona maruz kalma derecesi artırıldığında jelatinizasyon sıcaklığı düşer.

Düşük seviyede hazırlanmış hidroksi etil nişastaları kağıt endüstrisinde özellikle yüzeyi yapıştırma ve kaplamada kullanılır. Kağıda mürekkebin tutulması ve emilmesinde yardımcı olur. Sentetik polimerler ile kombine edilip renkli kağıt kaplamada kullanılırlar. Kaplayıcı olarak renklere viskozitenin sabit olması ve bağlayıcı özelliğinden yararlanarak kullanılırlar.

Hidroksi propil nişastaları besin uygulamalarında kullanılmaktadır. Düşük sıcaklık altında su tutucu ve kalınlaştırıcı özelliği bulunmaktadır. Bu nişastalar genellikle çapraz bağlanmış olarak düşük pH, yüksek sıcaklık, kesme ile oluşabilecek bozunmalara karşı dirençli ve istenilen yumuşaklık derecesinde olması nedeniyle kullanılırlar.

2. 6. Nişasta Fosfat Monoesterleri

Nişasta fosfat monoesterleri; sodyum hidrojenfosfat ile % 10 nem içeren nişasta arasında pH 5-6,5 de 120 - 160 °C de gerçekleştirilmektedir. Sonra reaksiyona girmeyen tuzları uzaklaştırmak amacıyla yıkanır, filtre edilir ve 45 °C sıcaklıkta kurutularak kek halini alır.

Sodyum fosfat monoesterleri ve orto fosfatlar (özellikle mono hidrojen mono esterleri ve dihidrojen fosfatlar) ile nişastanın muamelesi sonucu ile de oluşur.

Sodyum tripolifosfat ve diğer organik fosfat türevleri kullanılmaktadır. Viskozite fosfat tuzlarının miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı, pH ile kontrol edilmelidir.

Mısır nişasta monofosfatlarına yüksek viskozite, yapışma gibi özellikler kazandırılır. Fosfat tuzlarının miktarı, reaksiyon sıcaklığı, zamanı, pH kontrol edilerek viskozite ayarlanır.

Nişasta fosfatları kağıt endüstrisinde dolgu malzemesi olarak kullanılır. Düşük viskoziteli üre-fosfat nişastaları kağıt kaplamada özellikle beyaz saten pigmentle kombine edilerek kullanılır. Nişasta monofosfat ile poli(vinil alkol) veya poliakrilat karışımı kullanılarak tekstil alanında kullanılan polyester-yapay ipek, polyester-pamuk ipliği yapımında kullanılır. Ayrıca fosforlanmış nişastalar tekstil baskılarında kalınlaştırıcı ve homojen dağılım sağlamak için kullanılır. Monofosfat ile işlenmemiş nişasta, boraks, sodyum hidroksit ve su karışımı ile yapışkan elde edilir.

3. ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ NİŞASTA

3.1. Çapraz Bağlanmış Nişastanın Tarihsel Gelişimi

Nişasta tanecikleri arasında ilk çapraz bağlanma çalışması Bryant tarafından yapılmıştır. Sıcak viskoz haldeki nişasta süspansiyonunun viskozitesindeki artış taneciklerin dayanıklılığının artmasını ortaya çıkarmıştır. Az miktarda hipoklorit ile mısır nişastasının muamelesi sonucu sıcak nişasta süspansiyonun viskozitesinin arttığını belirlemiş ve 1933 yılında patenti alınmıştır. Nişastanın klor gazı ile muamelesi sonucu viskozitesindeki artış belirlenmiştir (Kerr, 1938). Çift fonksiyonlu kimyasal bileşik ile nişastanın çapraz bağlanması gerçekleştirilmiştir ve geliştirilmiş nişastanın

viskozitesindeki artışı görmüştür. Bu nedenle ticari olarak kullanım alanı sağlamıştır (Maxwell, 1939). Çapraz bağlanmış nişasta besin alanında ticari olarak kullanılmıştır. Tapioka bitkisini kullanarak düşük seviyeli hipoklorit ile çapraz bağlama sağlanmıştır (Fuller, 1943). Daha sonra sayısız birçok patent ortaya çıkmıştır. Çapraz bağlanmış nişastanın kar amaçlı üretimi için yaygın olarak çeşitli yöntem kullanılmıştır.

3. 2. Çapraz Bağlanmış Nişastanın Fiziksel Özellikleri

Düşük dereceli çapraz bağlanmış nişastanın direkt olarak belirlenmesi oldukça zor olduğu için, çapraz bağlanmış nişastanın karakterizasyonu viskozite, şişme gücü, kesme direnci gibi fiziksel özelliklerinin ölçümüne bağlıdır. Bu ölçümlerin yapılması için mısır endüstrileri viskozimetresi, Brabender viskozimetresi veya Brabender Visko- Amilo- Graf kullanılır.

Isıtılan nişasta süspansiyonu sonucu oluşan jelin viskozitesi ilk olarak şişme gücüne, hidratlanmış nişasta granüllerine bağlıdır. Özellikle patates, tapioka ve mısır nişastasının şişmiş ve hidratlanmış granülleri oldukça kırılabilir ve devamlı ısıtma ile parçalanma eğilimindedirler. Çapraz bağ yapısı kimyasal bileşikler ile nişasta molekülleri arasında kovalent bağ bulunduğundan çapraz bağlı nişasta granülleri düşük pH, yüksek sıcaklık, kesme ile oluşacak parçalanmalara karşı daha dayanıklıdır.

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 uzun süreli ısıtma ile viskozitede azalma gözlenir. Bu özellikler fosforoksiklorid ile epiklorohidrin, sodyum trimetafosfat ile muamele edilmiş nişastalarda görülmüştür.

Çapraz bağlanmış nişastalar viskozite özelliğinden dolayı ticari amaçla kullanılır. Oksidasyon, fosforilasyon, hidroksi alkilasyon ve esterifikasyon gibi çeşitli reaksiyonları birleştirerek de kullanılmaktadır.

4.3. Nişastanın Jelatinizasyonu Boyunca Davranış Özellikleri

Nişastanın davranış biçimi çapraz bağlanma miktarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Nişasta granüllerindeki çapraz bağlanmada; hidrojen bağları kimyasal bağlarla bağlanmış köprülerle birleştirilir. İşlenmemiş nişasta ise sulu süspansiyonu halinde ısıtıldığında; hidrojen bağları zayıflar ve şişen granüllerin viskozitesi artar. Isıtma devam ederken granülleri bir arada tutan hidrojen bağları kırılır.

Çapraz bağlanmış sulu nişasta süspansiyonunun jelatinizasyonu boyunca, amorf bölgelerdeki moleküler arası hidrojen bağlarının bazılarının kırılması amacıyla enerji uygulandığında, nişasta granüllerinin kristal yapısı kaybolur ve kendi orijinal büyüklüklerinden çok daha fazla şişer. Kritik sıcaklığa ulaşıldıktan sonra su molekülleri hidrojen bağlarını kırar ve granüllerin içine girer. Aynı zamanda nişasta polisakkaritleri amiloz tercihli olarak çözülebilir (Ellis ve ark., 1989). 100 °C sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda normal amiloz içeren nişasta jelatinleşmiş granüllerin mekanik kesme yokluğunda bütün olarak bulunurlar. Amiloz içeren çözeltide şişmiş granülleri içeren jelatinleşmiş nişasta vardır. Bunlar nişasta süspansiyonun reolojik özelliklerine katkıda bulunacaktır. Nişasta süspansiyonun viskozitesindeki artışı partiküllerin doldurduğu hacmin fraksiyonu ile ilgilidir.

Eğer çapraz bağlanma seviyesi kısmen yüksekse; granüllerin şişmesini çapraz bağlar engelleyebilir. Bu nedenle viskozitede azalma gözlenir. Çapraz bağlanma seviyesi çok yüksekse (100 veya daha az anhidroglikoz ünitesinde bir çapraz bağlanma varsa) çapraz bağlar sayesinde granüllerdeki şişme tamamıyla engellenir. Her 1300 anhidro grubunda bir çapraz bağlanma ve her 440 anhidro grubunda bir çapraz bağlama ile mısır nişastası

geliştirilmiş ve işlenmemiş sulu mısır nişastası süspansiyonu 95 °C sıcaklığa kadar ısıtıp uzun süre aynı sıcaklıkta bekletildiğinde viskoziteleri karşılaştırılmıştır (Furia, 1972). Düşük seviyeli çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinin işlenmemiş nişastanın viskozitesinden daha yüksek olduğu ve çok yüksek seviyede çapraz bağlanma yapılmış nişastanın daha düşük viskoziteye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Nişastaların granüllerinin suda ısıtılması ile yüksek hidratlaşma olmaktadır ve viskozitede artma olur. Fakat nişastalar mekanik güce duyarlı olduğu için mekanik güç ile viskozitesinde keskin bir düşüş olmaktadır. Aynı şekilde nişasta aside karşıda duyarlıdır ve granüllerin kopması ve viskozitenin düşmesinde hızlanma görülür. Bu nedenle çapraz bağlanmış nişasta asidik şartlarda ısıtıldığında kimyasal bağlar bulunduğundan kolaylıkla kopmalar çok fazla gözlenmez. Granüllerin arasında kopma ve viskozitedeki azalmayı engeller veya azaltır. Düşük seviyede aynı miktarda çapraz bağ ile bağlanmış mısır nişastasını nötral (pH 5) ve asidik (pH 3) şartlar altında 92 °C de ısıtıldığında nötral ortamdaki kırılmaların daha az olduğunu ısıtma süresi artırıldığında ancak, kırılmaların en aza indiği ve viskozitesinde artış gözlemlendiği diğer taraftan asidik ortamdaki bozulma ve kırılmaların arttığı gözlemlenmiştir (Furia, 1972).

3. 4. Çapraz Bağlanmış Nişastanın Kullanım Alanları

Çapraz bağlanmış nişastalar, yüksek viskozite, dayanıklılık gerektiğinde kullanılırlar. Çapraz bağlanma sadece kimyasal geliştirmeyle olurken, diğer çeşit türevler ve geliştirmeler ile birleştirilebilirler. Yüksek derecede çapraz bağ içeren nişasta sert şartlara özellikle yüksek sıcaklıktaki yüzeylere temas ve artan kesmeye karşı dirençlidir.

Besin endüstrisinde kullanılan nişastalar genelde mısır, tapioca ve patatestir. Uygun jelatinizasyon ve viskozite sağlamak için hidroksipropil eter, asetat, fosfat ile çapraz bağlama yapılır. Çapraz bağlanmış nişasta salata malzemeleri olan salça, sos, ketçap, mayonez, soslarda kalınlaştırıcı, kıvam

artırıcı olarak kullanılır. Kutulanmış veya paketlenmiş yiyeceklerde, düşük jelatinizasyon veya şişme oranı ile çapraz bağlanmış nişastalar düşük viskozite, yüksek ısı transferi ve sıcaklık artışını sağlamak amacıyla kullanılır. Ayrıca kutulanmış sulu çorbalar, et suyu, sos, salça, bebek mamaları, krema, dolgu malzemesi, pudingler, pasta hamuru karışımında, dondurulmuş besinlerde kullanılır.

Çapraz bağlanmış nişasta terlemeyi önleyici etkisi nedeniyle de kullanılır. Karboksi metil veya hidroksi alkil grupları içeren çapraz bağlanmış nişasta eterleri absorbent etkisi göstermesi nedeniyle kişisel sağlık ve temizlik ürünü olarak kullanılır.

Çapraz bağlanmış nişastalar, tekstil baskılarında kullanılırlar. Çok bazik şartlar altında yüksek viskozite sağlaması amaçlı kullanılırlar. Diğer uygulama alanları yazıcı mürekkeplerinde, kömür bağlayıcı olarak mangal kömüründe, cam yününde kullanılırlar.

4. VİSKOZİTENİN ÖLÇÜLMESİ

Çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinin tayin edilmesinde iki farklı yöntem kullanılır. Bu yöntemlerin kullanım amaçları aynı olmasına rağmen kullanılan birimler ve kullanıldıkları yerler farklıdır.

4.1. Hızlı Viskozite Analiz Cihazı

(RVA-Rapid Viscoanalyser)

Bu cihazlar temel reolojik özellikleri belirlemek için kullanılmazlar. Kalite kontrol ve data uyumunu belirlemek için kullanılırlar. Endüstriyel amaçlı kullanımları yaygındır. Bazı gıdaların çok kompleks yapıda ve homojen olmama durumlarında reolojik özelliklerini belirlemede kullanılırlar.

Ekstruder kullanılarak üretilen ürünlerin viskozitelerinin ölçümünde önceleri Brabender viskoamilograf kullanılmaktaydı. Bu amilografların dezavantajları 1,5-2,5 saat gibi uzun analitik zamana ihtiyaç duyulması ve düşük hassasiyete sahip olmasıdır.

Isıtma prosesinde mekanik ve termal girdilerin fonksiyonu olarak nişastadaki değişikliklerin on-line ölçümlerinde hızlı analiz ve yüksek hassasiyete ihtiyaç vardır. RVA 1987 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde yapılmıştır (Ross, A.S., Walker, C.E., Booth, R.I., Orth, R.A. ve Wrigley, C.W.). RVA, zaman ve sıcaklığa bağlı viskozite eğrileri verir. RVA yüksek hassasiyete, güvenilir, kesin ve tekrarlanabilir olma özelliği gibi bir çok avantajları bulunmaktadır.

4.2. Rotasyonel Viskozimetreler

Bilimsel nitelik taşımaktadır ve kabın içinde dönen mil bulunmaktadır. Bu milin şekline göre çeşitli sınıflara ayrılmaktadır.

Numunenin sabit ve değişken kesme hızına göre ve kesme stres datasının alınmasına ile reolojik özellikler belirlenebilir. Tork ölçümü ile bulunur. En önemli avantajı zamana bağlı reolojik özelliklerin belirlenebiliyor olmasıdır. Milin şekline göre üç sınıfa ayrılır.

4.2.1. Silindirik Viskozimetre

Silindir şeklinde ortasında dönen mili vardır. Kabın içinde dönen bu mil numunenin etkisi nedeniyle belirli bir tork etkisi oluşur. Bu tork ile hesaplama yapılır. Orta kesme hızında data alınmasını sağlar. Çok yüksek ve çok düşük kesme hızında kullanılmaz ve akış laminardır, uç etkiler ihmal edilir ve duvarda kaymanın olmadığı kabul edilir. Akışkan sıkıştırılmaz ve sıvıdır. Sabit sıcaklıkta ölçüm yapılır.

Kabın çapı ve silindirin çapı önemlidir. Bu viskozite ile ölçüm yapılırken; modeli, milin büyüklüğü, çapı, dönme hızı, kabın büyüklüğü ve boyutu, numunenin sıcaklığı bilinmelidir.

Bizim çalışmamızda kullanılan viskozimetre silindirik viskozimetredir. Kesme hızı, kesme stresi ve anlık viskoziteyi bulmak için hesaplamalar yapılmaktadır. Kesme hızını bulmak için milin hızı önemlidir. Kesme stresi hesaplayabilmek için ise numunenin konulduğu ve ölçüldüğü kabın yarı çapının bilinmesi gerekmektedir.

4.2.2. Koni Biçimindeki Viskozimetre

Kullanılan mil silindirik veya düz değil açısall koni şeklindedir. Orta kesme hızlarında (0,1-50 kesme hızı) kullanılır. Büyük partikül içeren numunelerde kullanılmaz. Mil belirli açısall hızla döndüğünde tork ölçülür. Düşük kesme hızında daha hassastır. Kesme hızı açısı küçük olduğunda aralık boyunca sabittir.

Avantajı hesaplamalar daha kolaydır. Dezavantajı büyük kesme hızında ve büyük partiküllü numunelerde kullanılmazlar.

4.2.3. Plaka Biçimindeki Viskozimetre

İçindeki mil, kaba paralel konumdadır. Plaka şeklindeki milin kaba olan yüksekliği önemlidir.

5. Materyal ve Metot

5.1. Materyal

Kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişasta hazırlamak için; nişasta olarak Industrial Agricultural Products Center (Licoln, NE, U.S.A.) dan alınmış %25 amiloz içeren mısır nişastası kullanılmıştır. Diğer kimyasal maddeler sodyum trimetafosfat, sodyum hidroksit (NaOH), etanol kullanılmıştır.

Fosfor içeriğinin tespiti için çinko asetat, nitrik asit, amonyum vanadat, amonyum molibdat kullanılmıştır. Bu kimyasal maddelerin aşağıdaki oranlardaki solüsyonları distile su kullanılarak hazırlanmıştır.

0,2 M sodyum hidroksit, % 60 v/v etanol, %10 w/v çinko asetat, %29 w/v nitrik asit, % 0,25 w/v amonyum vanadat, % 5 w/v amonyum molibdat hazırlanmıştır.

5.2. Metot

5.2.1. Örneklerin Analize Hazırlanması

Çapraz bağlanmış nişasta sentezinde % 50 lik nişasta çözeltisinin hazırlanmasında pH 10 olması için 400 gr suya 84 ml 0.2 M sodyum hidroksit ilave edilmiştir. 400 gr mısır nişastası ve 10 gr sodyum trimetafosfat ilave edilip yavaş yavaş karıştırılmıştır. Çelik tepsiye konulup 40 °C sıcaklıkta % 10 dan daha az nem kalana kadar vakumlu etüvde kurutulmuştur. 130 °C sıcaklıkta reaksiyonun tamamlanması amacıyla 2 saat etüvde tutulmuştur.

Kurutulmuş ve 130 °C sıcaklıkta reaksiyonu tamamlanmış olan nişasta dövülerek toz haline getirilip % 60 etanol çözeltisi ile yıkanarak reaksiyona girmeyen fosfor ve oluşabilecek yan ürünlerden arındırılmıştır. Yıkanan numune 105 °C sıcaklıkta içerisinde %2 den daha az nem kalana kadar kurutulmuştur. Kurutulan numune dövülerek tekrar toz hale getirilmiş ve 60 meshlik elekten geçirilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediğinin

kontrolü amacı ile sodyum trimetafosfat ilave edilmeden aynı prosedür tekrarlanmıştır. Reolojik özelliklerinin belirlenmesi için hazır hale getirilmiştir.

Sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişasta ise kesikli sistemde sentezlenen nişastadaki gibi pH 10 da olan nişasta, NaOH ve 10 gr sodyum trimetafosfat karışımının ekstrüzyon yöntemi ile sentezlenmesi ile hazırlanmıştır.

5.2.2. Analizler

5.2.2.1. Nişasta Çözeltilerinin Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Hesaplanması

Sürekli sistemde ve kesikli sistemde hazırlanmış olan nişastalar ve onların kontrol nişastalarının % 8 w/v nişasta çözeltisi hazırlanmıştır. 300 °C sıcaklığa 700 rpm hıza ayarlanmış ısıtıcıda 90 °C sıcaklığa ulaşana kadar ısıtılmıştır. Bu arada su banyosuna viskozite ölçümü sırasında çözeltinin sıcaklığının aynı kalması için özel bir düzenek hazırlanmıştır. Su banyosunda istenilen sıcaklığa getirilmiş su; ölçümün yapılacağı kabın ceketinden su sirkülasyonu ile numunenin sıcaklığının sabit kalmasını sağlamıştır. Isıtıcıdan alınan çözelti viskozite ölçümünün yapılacağı kaba alınarak 10 dakika bekletilmiştir. Bekleme sırasında buharlaşmayı önlemek amacıyla alüminyum folyo ile üzeri kapatılmıştır. Değişik spindle ile çeşitli hızlarda % tork değerleri ölçülmüştür. Ölçümler sırasında 30 sn beklenilmiştir. Su banyosunun sıcaklığı sırasıyla 60 °C ve 30 °C ayarlanıp çözeltinin bu sıcaklıklara düşmesi sağlanıp her sıcaklıktaki % tork değerleri aynı şekilde bulunmuştur.

Viskozitenin ölçüldüğü çözeltinin bulunduğu kap olarak kullanılan sıcak su sirkülasyonu olan ceketin çapı 4,8 cm dir. Koaksiyel silindirik viskozimetre (Brookfield viskozimetre, Model series IV, 673,7 dyne-cm tork) kullanılmıştır. Elde edilen yüzde tok değerlerinden gerçek tork değerleri hesaplanır.

$$M = [(\text{okunan tork}) * \text{tam ölçekli tork}] / 100$$

M = tork (dyne*cm) dur.

Açısal hız (ω) spindle hızından hesaplanmıştır.

$$\omega = 2\pi N / 60$$

N = spindle dönme hızı (rpm) dir.

Kesme stres (τ) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\tau = M / 2\pi R_b L$$

Formülde M = tork, R_b = spinle yarıçapı ve L= spindle etki uzunluğudur.

Sabit K değeri (C) ise açısal hız ve kesme stres bağıntısı ile ilgili eşitlikten (Mohsenin, pp. 169) belirlenmiştir.

$$\omega = (n / 2) (\tau / C)^{1/n} [1 - (R_b / R_c)^{2/n}]$$

Kesme hızı ($rd\omega/dr$) , kesme hızı ve kesme stres eşitliğinden hesaplanmıştır.

$$\tau = C ((rd\omega / dr)^n$$

R_c = kap yarıçapıdır.

Kesme stressin kesme hızı ile anlık viskozite hesaplanmıştır.

5.2.2.2.Çapraz Bağlanmış Nişastadaki Fosfor İçeriğinin Belirlenmesi

% 60 lik etanol çözeltisi ile yıkanmış ve kurutulmuş olan numunelerde reaksiyon sonucu bağlanmış olan fosfor miktarı belirlenmiştir (Smith ve Cruso, 1964). 20 gr nişastaya oda sıcaklığında 200 ml etanol çözeltisi ilave edilerek 15 dakika karıştırılmıştır. Filtre edilip, 200 ml etanol çözeltisi ile yıkanmıştır. Bu işlem ikinci defa tekrarlanmış ve 50 °C de örnek kurutulmuştur. 10 gr örnek alınarak % 10 luk çinko asetat çözeltisi ilave edilmiştir. Su banyosunda tamamı kuruyana kadar buharlaştırılır. Kül

fırınında 550 °C de 30 dakika tutulmuştur. Soğuduktan sonra 10 ml % 29 nitrik asit çözeltisi ile yıkanmıştır ve filtre edilmiştir. Her örneğe 10 ml % 29 nitrik asit, 10 ml % 0,25 amonyum vanadat, 10 ml % 5 amonyum molibdat çözeltisi eklenip karıştırılmıştır. 10 dakika bekletilip DU-64 spektrometre (Beckman Instrument Inc., CA) ile 460 nm de absorbansı ölçülmüştür. Fosfor konsantrasyonu; standart fosfor çözeltilerinin absorbansı belirlenip kalibrasyon eğrisi çizilmiş olan grafikten belirlenir.

6. SONUÇ

6.1. Çapraz Bağlamanın Üründeki Fosfor Miktarına Etkisi

Sürekli sistem ve kesikli sistemde STMP ile reaksiyona giren nişastalardaki bağlanan fosfor konsantrasyonu ile; ısıtılmış fakat STMP ile işlem görmemiş nişastanın konsantrasyonları belirlenmiştir.

Tablo 6.1. Farklı yöntemlerle yapılmış olan geliştirilmiş nişasta ve işlenmemiş nişastadaki fosfor miktarları

Fosfor Miktarları	mg / kg
Kesikli Sistemde Çapraz Bağlanmış Nişasta	2931
Sürekli Sistemde Çapraz Bağlanmış Nişasta	72,64
Isıtılmış Kontrol Nişastası	54

Isıtılmış fakat STMP ile işlem görmemiş nişastanın fosfor miktarının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir ($p < 0,005$). Kontrol nişastası NaOH ve STMP ile reaksiyona girmediğinden ekstrüzyon ile sürekli sistemde sentezlenen nişasta ve kesikli sistemde sentezlenen nişastanın fosfor içeriğinden daha az fosfor içermektedir. Tablo 6.1. gösteriyor ki NaOH ve STMP ile nişasta her iki sistemde de reaksiyona girmiştir ve fosfor ile reaksiyon gerçekleşmiştir. Reaksiyonun iki yöntemle de gerçekleşmiş olduğu belirlenmiştir.

6.2. Değişik Sıcaklıkta Model Sabitleri: K ve n

Sürekli sistem ve kesikli sistemde STMP ile çapraz bağlanmış nişasta ile ısıtılmış nişastanın 90, 60 ve 30 °C sıcaklıkta K ve n sabitleri hesaplanmış ve Tablo 6.2. de verilmiştir.

Sıcaklık	Model Sabitleri	Isıtılmış	Kesikli Sistemde	Sürekli Sistemde
90 °C	n	0,38	0,91	0,81
	K	110,77	10,06	0,31
60 °C	n	0,11	0,45	0,68
	K	392,23	43,2	1,10
30 °C	n	0,46	0,35	0,57
	K	807,19	90,42	1,60

Tablo 6.2. Sürekli ve kesikli sistemde fosforla çapraz bağlanmış nişasta ve ısıtılmış nişastanın 90, 60, 30 °C de K ve n model sabit değerleri

Fosforla bağlanmış nişastanın akış davranışındaki sabit (n) işlenmemiş nişastaninkinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Çapraz bağlanmış nişastanın akış davranış indeksinin işlenmemiş nişastaya göre artmaktadır (Colas, 1986). Kesikli sistemde fosforla bağlanmış nişastanın akış davranış indeksi sürekli sistemde fosforla bağlanmış nişastadakinden daha düşüktür ($p<0,005$). Kesikli sistemde fosforla bağlanmış nişastanın K değeri çapraz bağlanmamış nişastanın K değerinden daha düşüktür ($p<0,005$). Nişasta çapraz bağlandığında nişastanın K değeri düşer. Yoğunluk indeksi nişastanın şişme gücü ve çözünübilirliği ile ilgilidir. Çapraz bağlanma seviyesi artınca şişme gücü azaldığı için yoğunluk indeksi azalır (Colas, 1986). Taramalı elektron mikroskobu kullanarak işlenmemiş nişasta ile çok az fosforla bağlanmış nişasta homojen şekilde parçalarına ayrılıp dağılırken yüksek seviyede çapraz bağlanmış nişasta kısmen ayrılır (Colas, 1986). Sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın K değeri kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın K değerinden daha düşük bulunmuştur.

6.3. Kesikli Sistemde Çapraz Bağlanmış Nişastanın ve Isıtılmış Nişastanın Viskozitelerinin Karşılaştırılması

Aynı sıcaklıkta kesikli sistemde elde edilen STMP ile çapraz bağlanmış nişasta ile ısıtılmış nişastanın kesme hızı ve anlık viskozitelerinin karşılaştırılması 90, 60, 30 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

Tablo 6.3. 90 °C sıcaklıkta kesikli sistemde geliştirilmiş nişasta ve ısıtılmış nişastanın kesme hızı ve anlık viskozite değerleri

Kesikli Sistemde Geliştirilmiş Nişasta		Isıtılmış Nişasta	
Kesme Hızı	Anlık viskozite	Kesme Hızı	Anlık Viskozite
11,56	8,22	10,94	25,6
13,87	7,2	16,42	20,57
23,12	4	27,37	14,72

Tablo 6.4. 60 °C sıcaklıkta kesikli sistemde geliştirilmiş nişasta ve ısıtılmış nişastanın kesme hızı ve anlık viskozite değerleri

Kesikli Sistemde Geliştirilmiş Nişasta		Isıtılmış Nişasta	
Kesme Hızı	Anlık Viskozite	Kesme Hızı	Anlık Viskozite
9,32	12,21	10,43	79,31
13,99	10,55	12,51	71,31
23,32	7,51	20,85	56,99

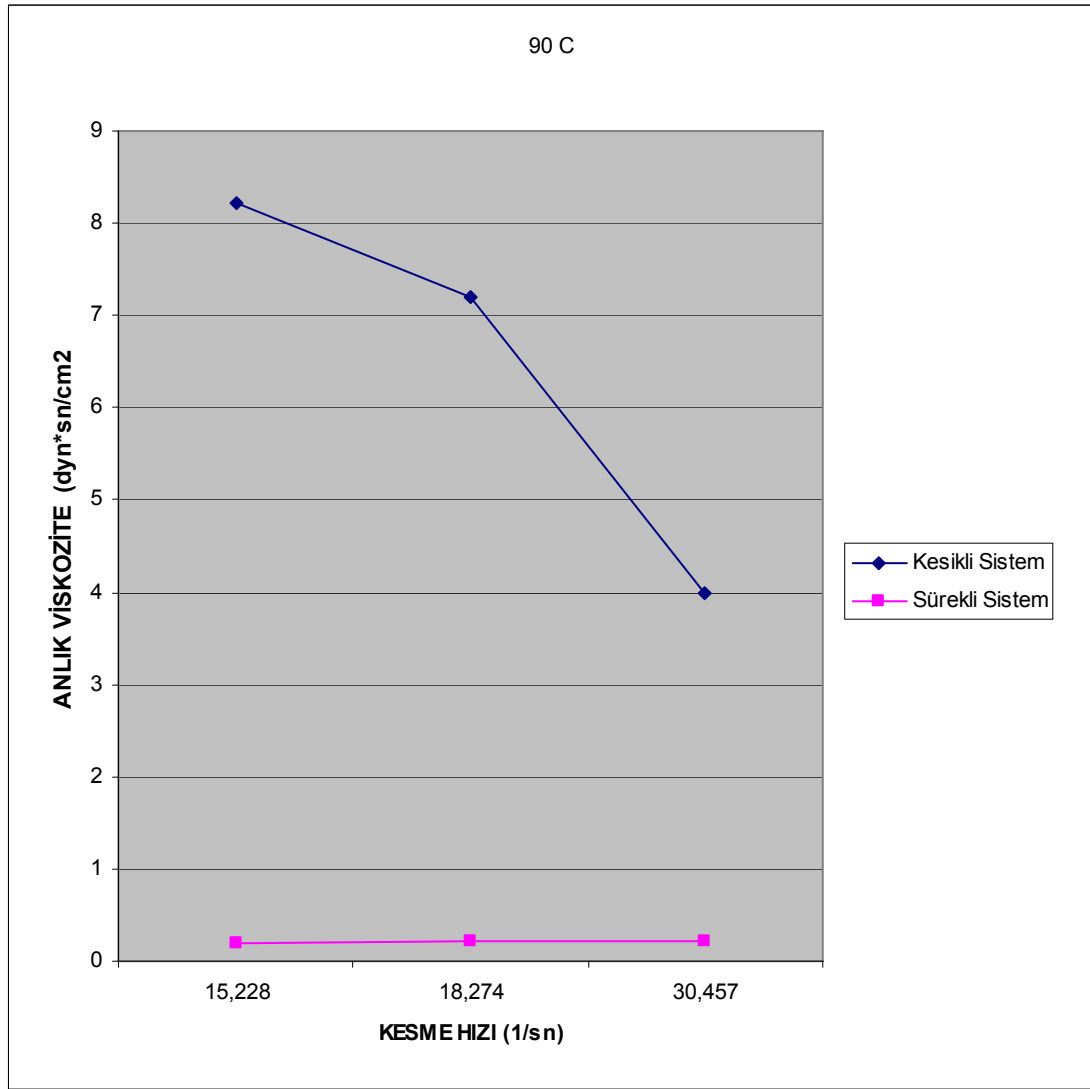
Tablo 6.5. 30 °C sıcaklıkta kesikli sistemde geliştirilmiş nişasta ve ısıtılmış nişastanın kesme hızı ve anlık viskozite değerleri

Kesikli Sistemde Geliştirilmiş Nişasta		Isıtılmış Nişasta	
Kesme Hızı	Anlık viskozite	Kesme hızı	Anlık Viskozite
2,98	44,49	1,13	659,41
3,577	42,33	1,80	616,47
5,96	27,36	2,25	515,34

Fosforlanmış nişastanın işlenmemiş sadece ısıtılmış nişastaya göre viskozitesinin yaklaşık olarak aynı kesme hızlarında daha düşük olduğu Tablo 6.3., Tablo 6.4. ve Tablo 6.5. de görülmektedir. 90, 60, ve 30 °C sıcaklıkta yaklaşık olarak aynı kesme hızında anlık viskozitelerinin ölçümleri sonucu ısıtılmış nişastanın viskozitesinin çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinden düşük olduğu görülmektedir ($p<0,005$). İkinci derece çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinin düştüğü ve kesme direncinin artmakta olduğu bulunmuştur (Kasemsuvan ve Jane, 1994). Çapraz bağlanmış nişastanın şişme gücü ve viskozitesi işlenmemiş nişastanın viskozitesine göre daha düşük olduğu için kesikli sistem ve ekstrüzyon ile nişastaya katılan fosfor nişastayı çapraz bağlamıştır.

6.4. Sürekli ve Kesikli Sistemde Çapraz Bağlanmış Nişastalarda Farklı Sıcaklıklarda Kesme Hızının Anlık Viskozite Üzerine Etkisi

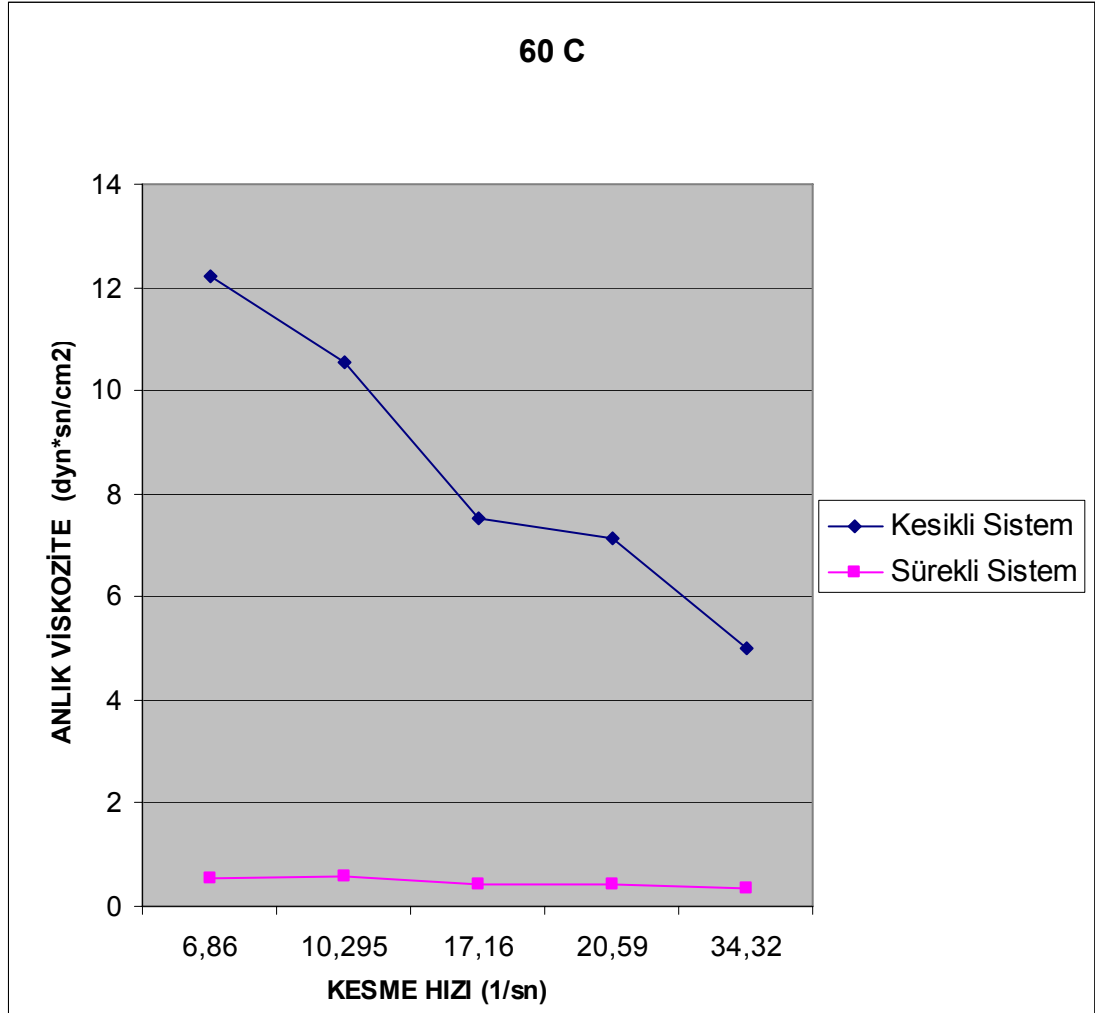
Sürekli sistemde ekstrüzyon metodu ile sentezlenen çapraz bağlanmış nişasta ile kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın reolojik özelliklerinin karşılaştırılmıştır. 90, 60, 30 °C sıcaklıklarda farklı spindle hızlarında yüzde tork değerleri ölçülmüştür. Anlık viskozite ve kesme hızı hesaplanmıştır.



Grafik 6.1. 90 °C sıcaklıkta kesikli ve sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastada kesme hızının anlık viskozite üzerine etkisi

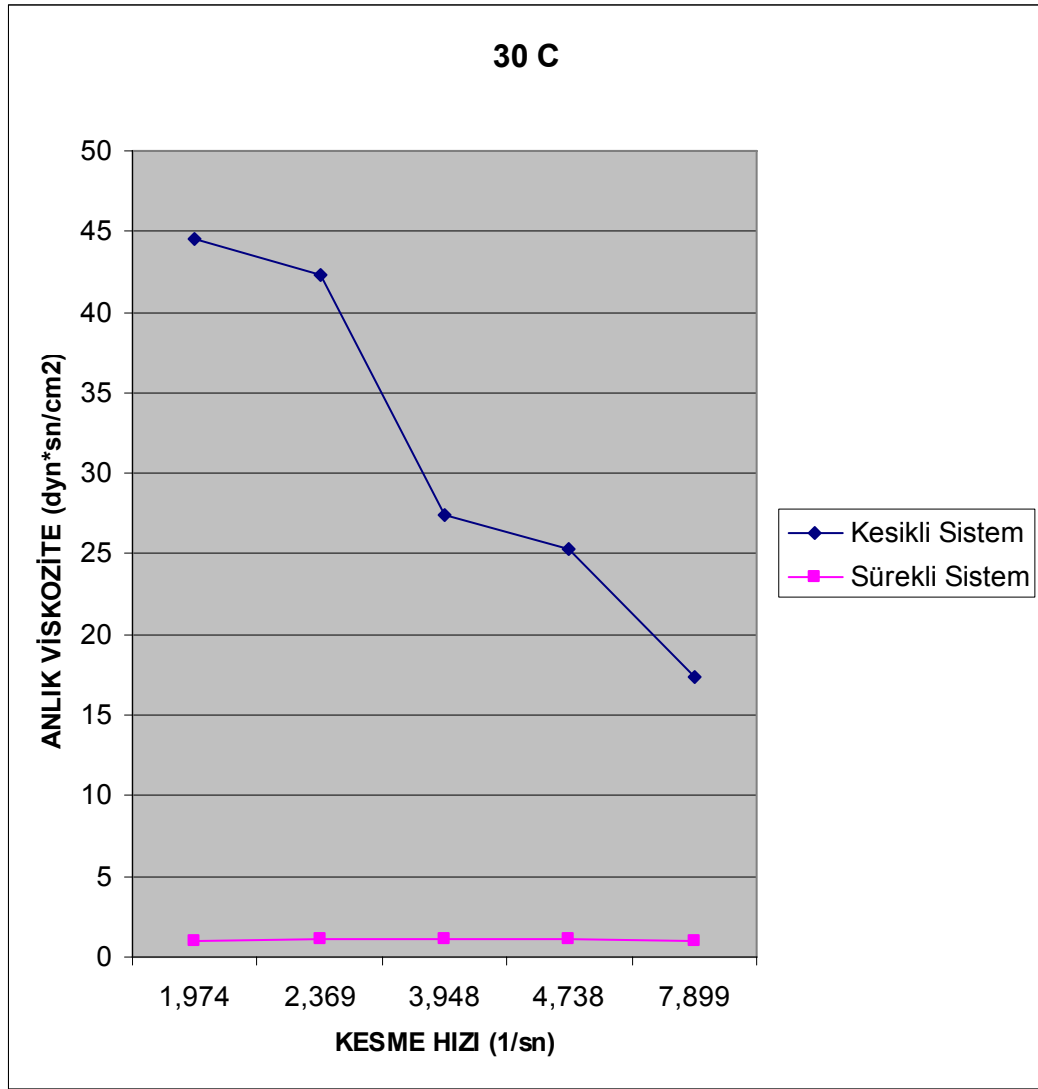
90 °C sıcaklıkta yapılan ölçümlerde kesikli sistemde sentezlenen çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinin sürekli sistemde sentezlenen nişastaya göre daha yüksek olduğu görülmüştür ($p < 0,005$). Kesikli sistemde yapılan ölçümlerde görüldüğü gibi kesme hızının artışı ile anlık viskozitenin azaldığı görülmüştür. Bu grafik gösteriyor ki nişasta çözeltisi pseudoplastik veya shear thinnig davranış göstermektedir. Artan kesme hızı ile nişastanın shear thinning davranışı göstermesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır. Artan kesme hızı ile uzun zincirli moleküllerde kırılmalar olmakta ve akış için moleküler arası direnç ve çözünmüş molekülün partikül büyüklüğü azalmaktadır. Yüksek kesme hızlarında nişasta misellerinde molekül içi ve moleküler arası direnç ve çözünmüş molekülün partikül büyüklüğü

azalmaktadır. Yüksek kesme hızlarında nişasta misellerinde molekül içi ve moleküler arası bağ sisteminin kırılması ile viskozite düşer (Evans ve Haisman, 1979).



Grafik 6.2. 60 °C sıcaklıkta kesikli ve sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastada kesme hızının anlık viskozite üzerine etkisi

60 °C sıcaklıkta yapılan ölçümlerde de kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinin sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastaya göre daha yüksek olduğu görülmüştür ($p < 0,005$).



Grafik 6.3. 30 °C sıcaklıkta kesikli ve sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastada kesme hızının anlık viskozite üzerine etkisi

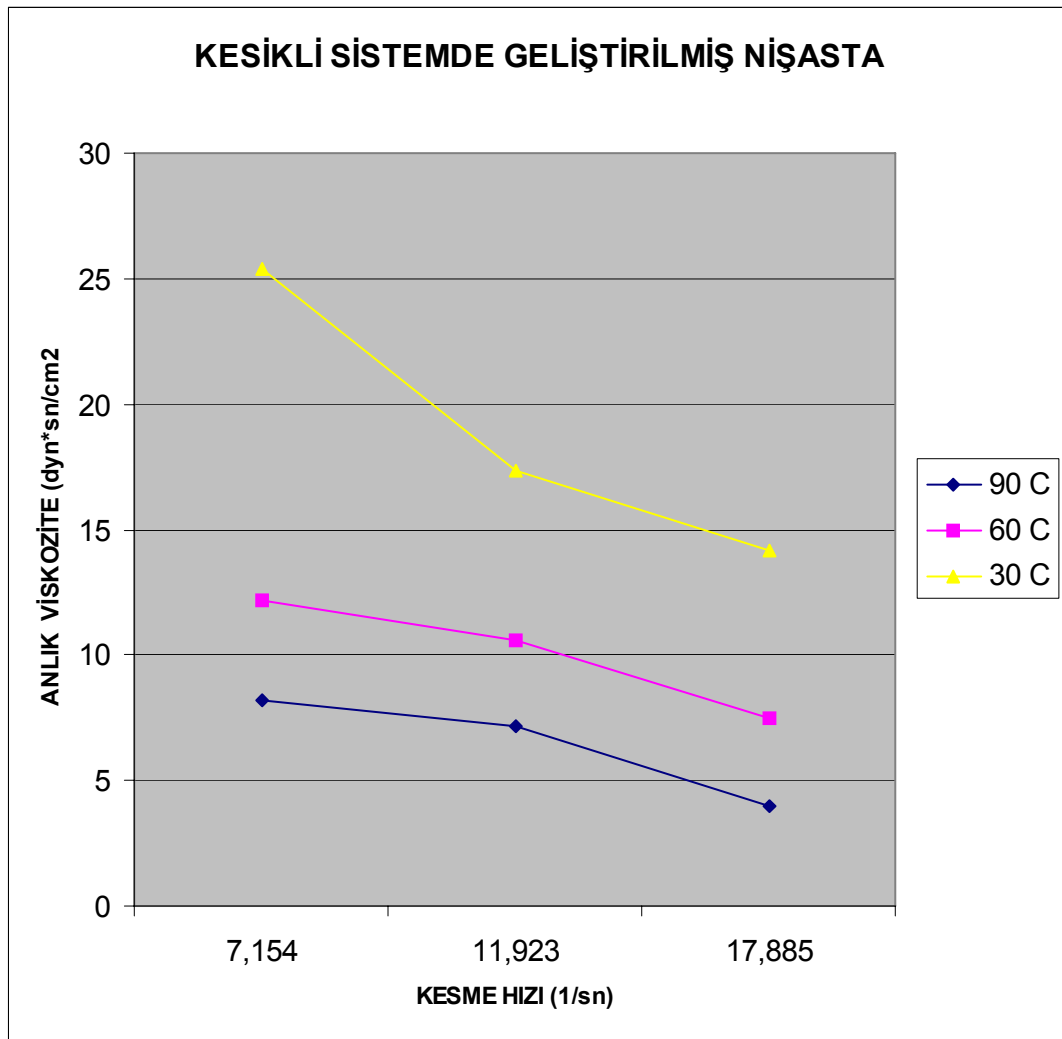
Grafik 6.3. de kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinin sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastadakine göre yüksek olduğu görülmüştür. Üç grafik de birbiri ile karşılaştırılırsa sıcaklığın düşmesi ile viskozitede artma olduğu görülmüştür. 30 °C sıcaklıkta viskozite çok artmıştır ($p < 0,007$).

Kesme hızı arttıkça kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın anlık viskozitesi sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın anlık viskozitesinden daha çok düşmektedir.

6.5. Kesikli Sistemde Çapraz Bağlanmış Nişasta Üzerine Sıcaklığın Etkisi

6.5.1. Kesme Hızı ile Anlık Viskozite Bağıntısı

Kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta değişik kesme hızlarında viskozite ölçümleri yapılmıştır ve Grafik 6.4. de verilmiştir.



Grafik 6.4. Kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta kesme hızı anlık viskozite ilişkisi

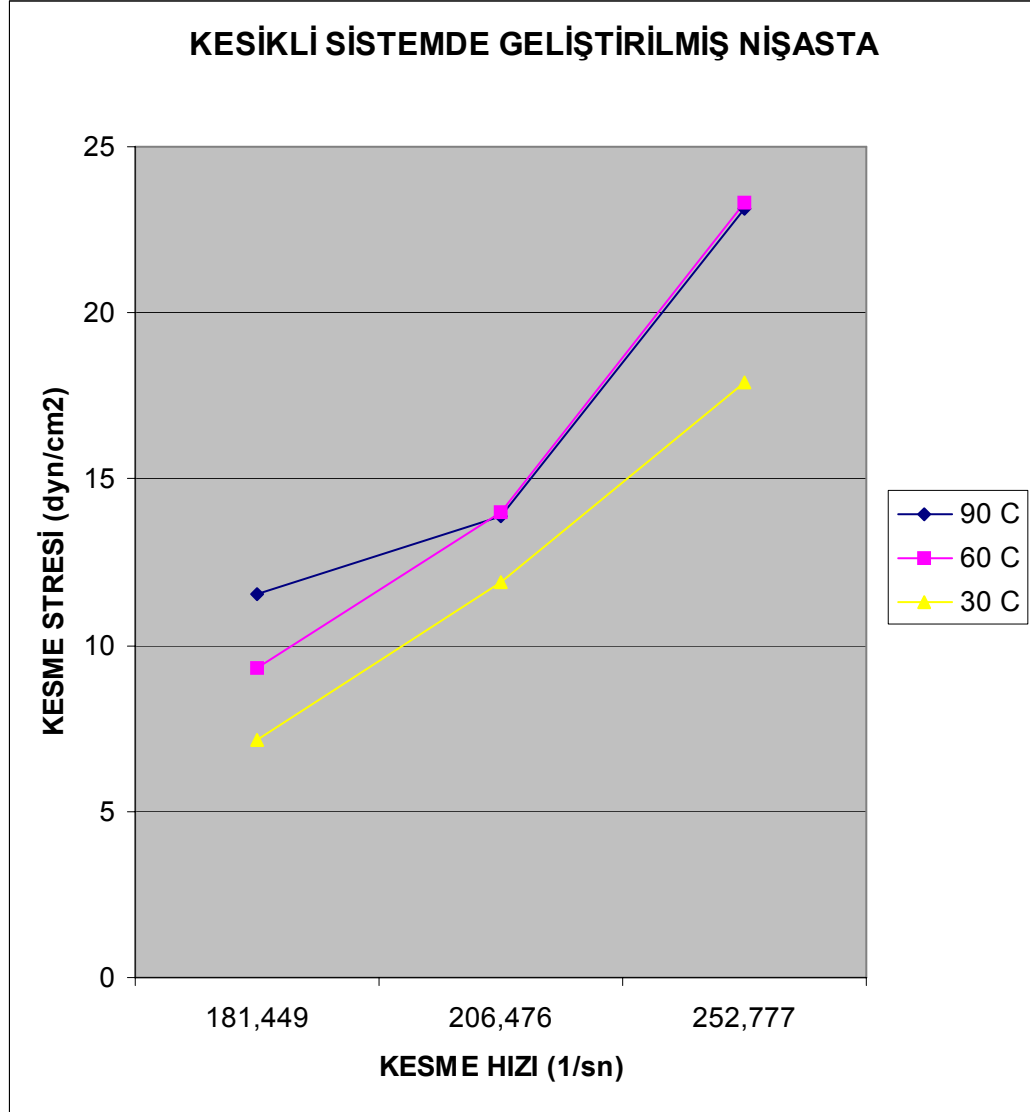
Birbirine yakın kesme hızlarında ve farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde Grafik 6.4. den de görüldüğü gibi 90 °C sıcaklıkta viskozite en

düşüktür. Azalan sıcaklıkla viskozite artma eğilimindedir. 30 ° C sıcaklıkta viskozitenin en yüksek seviyede olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda yapılan kesme hızı ölçümlerinde alınan değerler 7 ile 18 arasındadır. Anlık viskozite ölçüm değerleri 5 ile 30 arasındadır. Kesme değeri ve sıcaklıkla viskozitenin ters orantılı olduğu ve viskozitenin sıcaklık azaldıkça arttığı görülmüştür. Lineer bir grafik olmamakla beraber kesme hızı değeri artıkça azalan bir grafik sergilenmiştir.

Numunenin viskozitesinin sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir. Sıvının viskozitesi moleküler hareketi sınırlandıran moleküler arası gücün fonksiyonudur. Bu güçler moleküler arası boşlukların hacmine, basınç ve sıcaklığına bağlıdır. Yoğunluk ise viskozitenin fonksiyonudur. Sabit basınçta sıcaklık üzerinde molekülün termal enerjisi moleküler arası mesafenin artması ile artar ve moleküler arası güçlerin azalmasına neden olur. Bu sebeple sıcaklık arttıkça viskozite azalır (Holdworth, 1977).

6.5.2. Kesme Hızı ile Kesme Stresi Bağıntısı

Aynı şekilde kesme stresi ile kesme hızı ilişkisi de Grafik 6.5. verilmiştir.

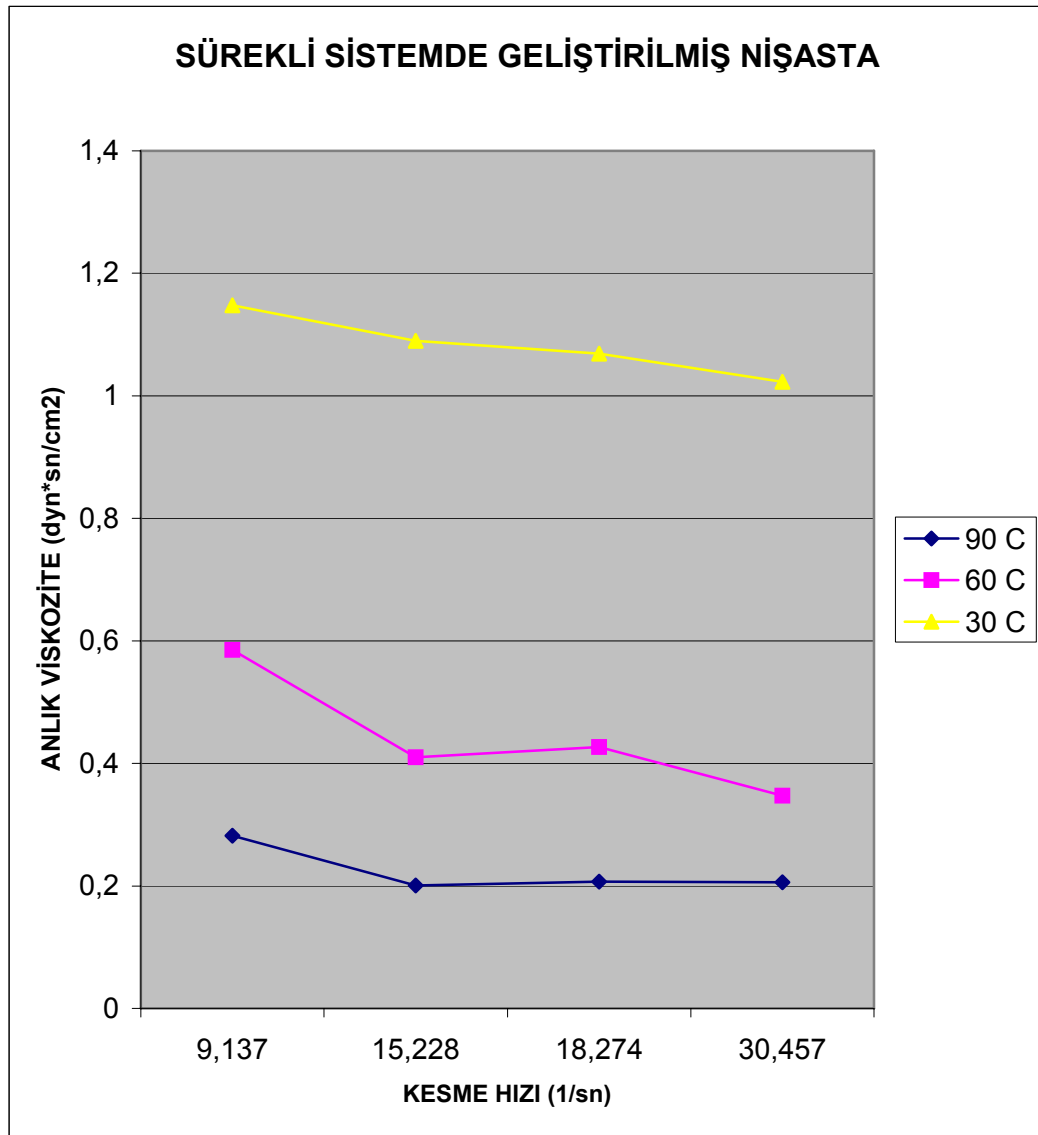


Grafik 6.5. Kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta kesme hızı kesme stresi ilişkisi

6.6. Sürekli Sistemde Çapraz Bağlanmış Nişasta Üzerine Sıcaklığın Etkisi

6.6.1. Kesme Hızı Anlık Viskozite Bağıntısı

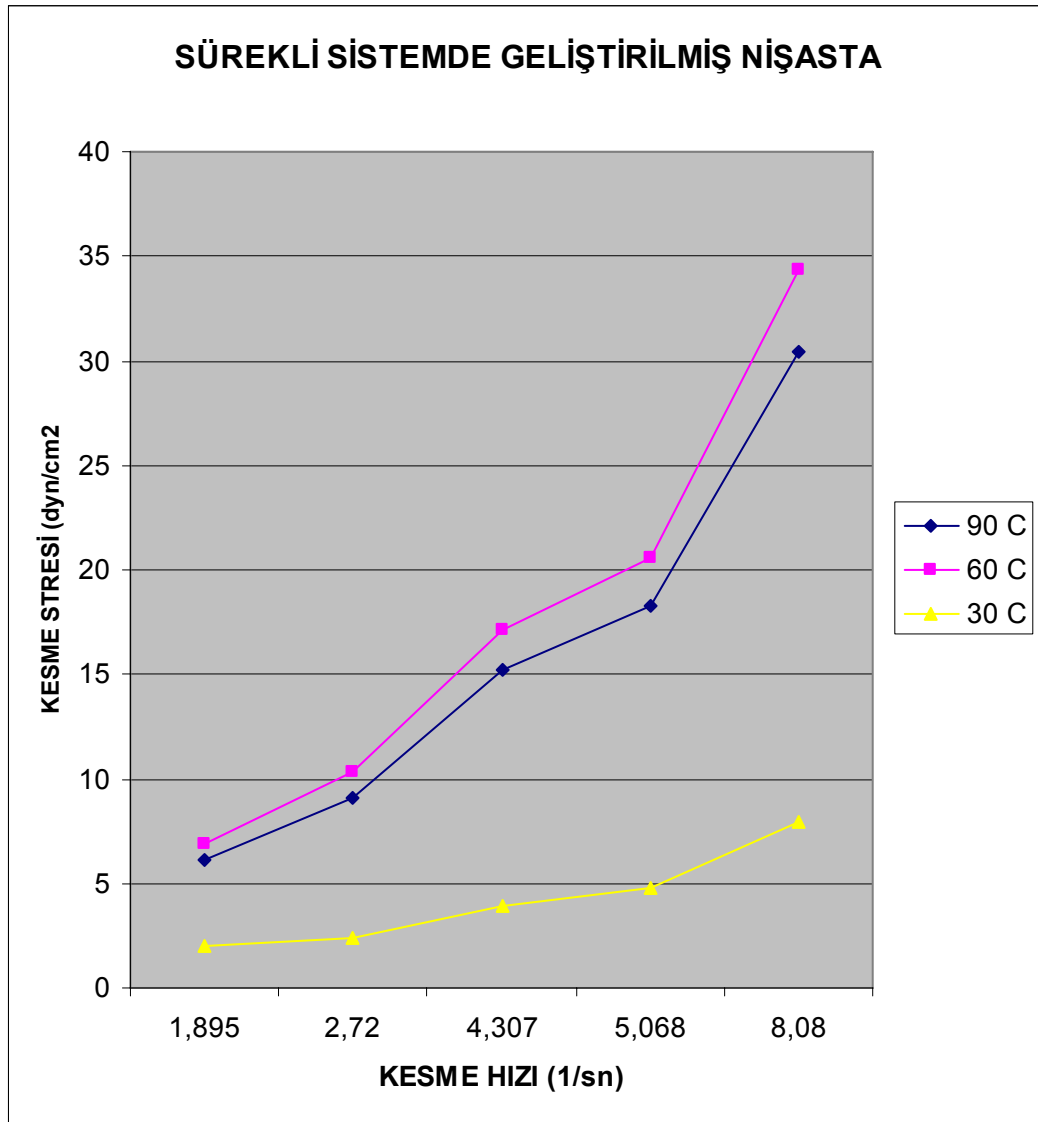
Sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta değişik kesme hızlarında viskozite ölçümleri yapılmıştır ve Grafik 6.6. de verilmiştir.



Grafik 6.6. Sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta kesme hızı anlık viskozite ilişkisi

Farklı sıcaklıklarda aynı kesme hızında yapılan ölçümlerde sıcaklık düştükçe viskozite artmakta olduğu görülmüştür. Kesikli sisteme göre elde edilen nişastada kesme hızı aralığı 7 ile 18 arasında ölçümler alınabilmişken sürekli sistemde daha geniş bir aralıkta ölçümler alınmıştır. 9 ile 31 arasında ölçülen değerlerde sonucu değiştirmemiştir. Kesme hızı ile viskozite arasında ters orantı vardır. Grafik 6.4. de viskozitenin kesme hızı ile değişimi Grafik 6.6. da ki değişimden daha fazladır.

6.6.2. Kesme Hızı ile Kesme Stresi Bağıntısı

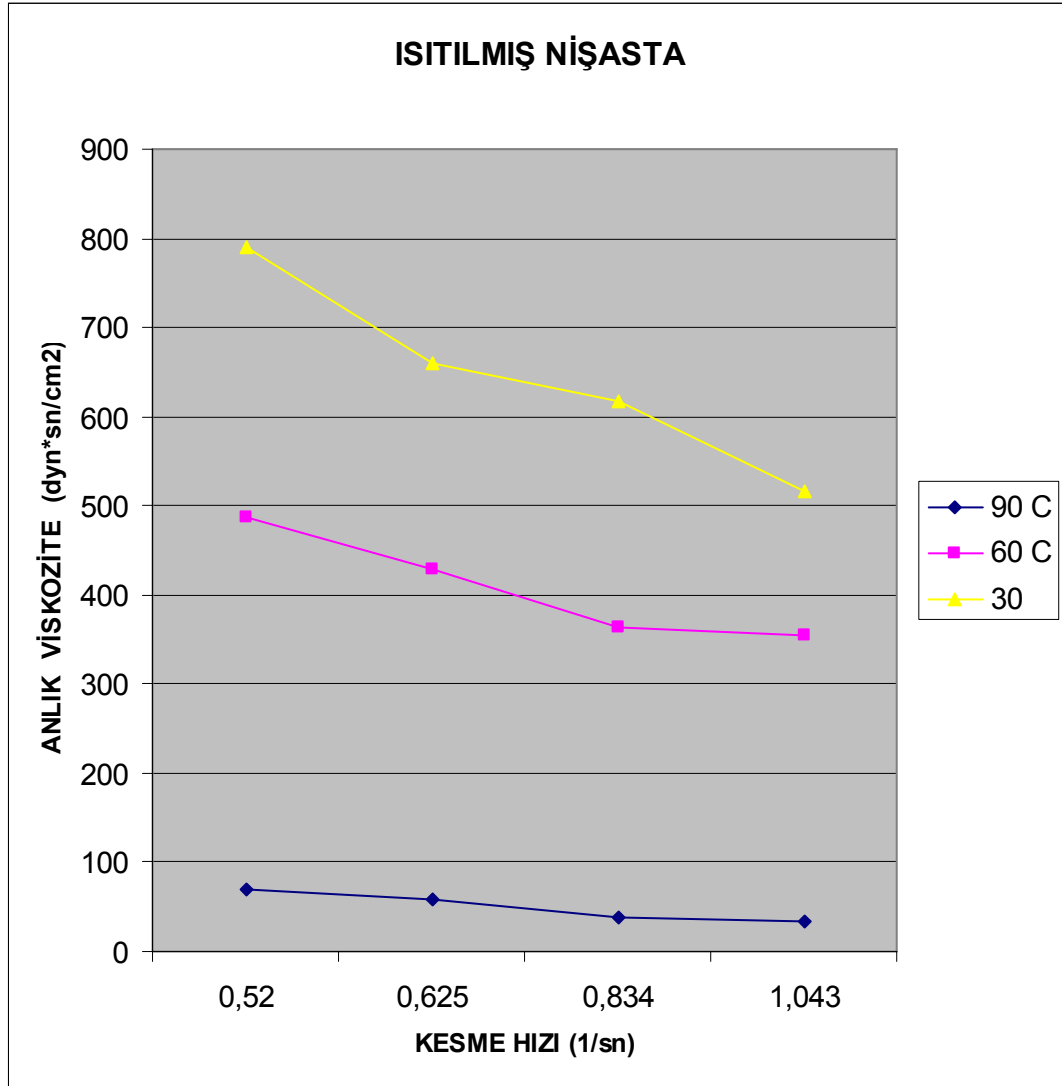


Grafik 6.7. Sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta kesme hızı ile kesme stres ilişkisi

6.7. Isıtılmış Nişasta Üzerine Sıcaklığın Etkisi

6.7.1. Kesme Hızı Anlık Viskozite Bağıntısı

Isıtılmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta değişik kesme hızlarında viskozite ölçümleri yapılmıştır ve Grafik 6.8. de verilmiştir.

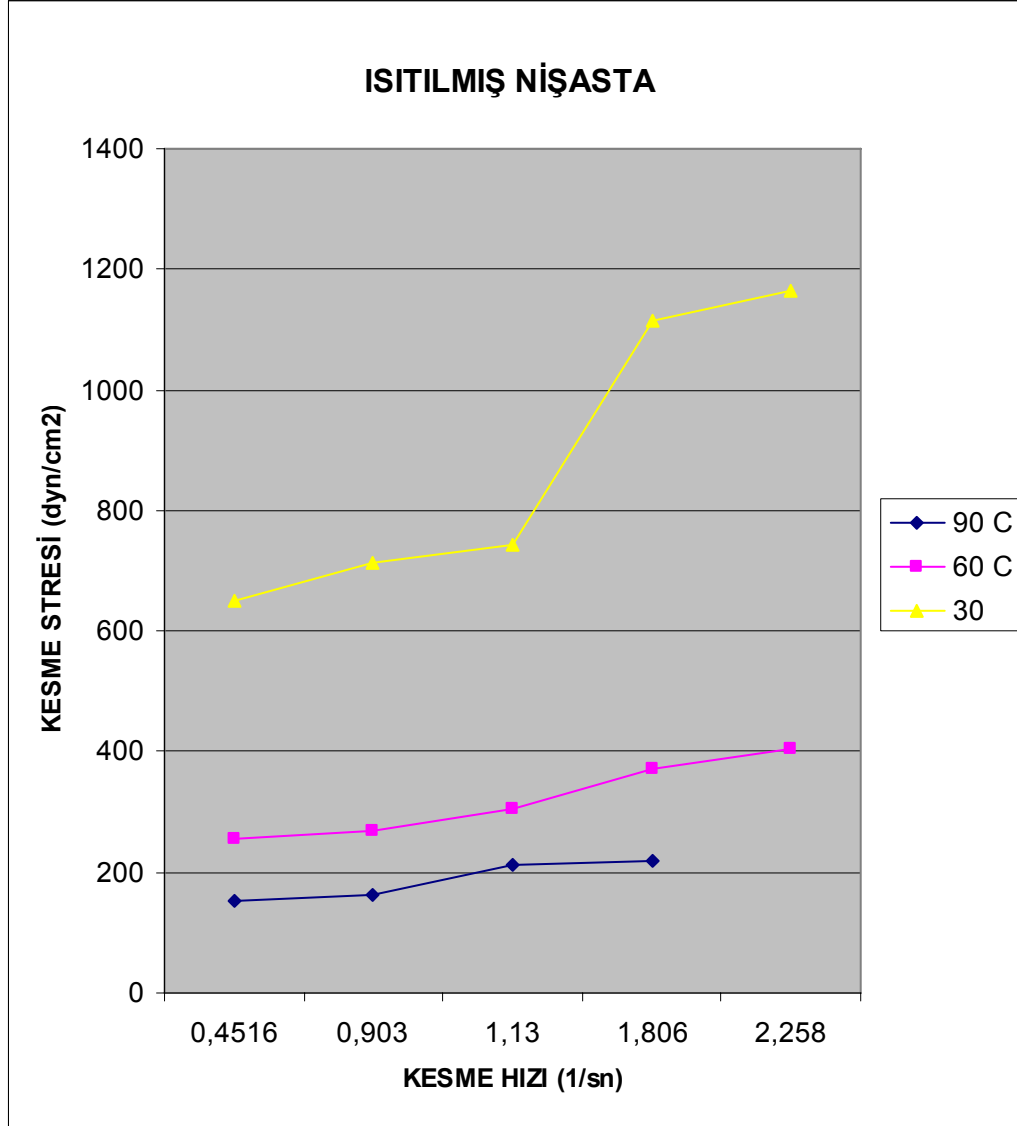


Grafik 6.8. Isıtılmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta değişik kesme hızı ile anlık viskozite ilişkisi

Isıtılmış nişasta daha düşük kesme hızı değerlerinde daha yüksek viskozite değerlerine sahiptir. Isıtılmış nişastanın viskozitesinin her iki sistemde sentezlenmiş nişastadan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Gerek

Tablo 6.4.de verilen değerler gerekse grafikler ısıtılmış nişastanın viskozitesinin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Isıtılmış nişastadaki fosfor miktarı daha azdır. Kesme hızı 0 ile 1 arasında değerlerde iken ölçüm yapılmış ve bu değerlerde ki viskoziteler karşılaştırılmıştır.

6.7.2. Kesme Hızı Kesme Stresi Bağıntısı



Grafik 6.8. Isıtılmış nişastanın 90, 60, 30 °C sıcaklıkta kesme hızı ile kesme stres ilişkisi

7. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Ekstruder yöntemi ile çapraz bağlanmış nişasta ve kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişasta shear thinning özellik göstermiştir. Aynı kesme hızında, sürekli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinin kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinden daha düşük olduğu görülmüştür. Ekstruder yöntemi ile çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesinin kesikli sistemde çapraz bağlanmış nişastanın viskozitesine göre daha düşük olması proses şartlarının daha sert olmasından kaynaklanmıştır. Daha yüksek viskoziteye gereksinim duyulması halinde nişasta ekstruder yönteminde daha düşük çapraz bağlanma maddeleri (STMP) ile daha az sert işleme şartlarında çalışılabilir.

KAYNAKLAR

1. Kartha, K.P.R., & Srivastava, H.C. (1985). Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers. *Starch*, 37, 270-279.
2. Kasemsuvan, T., & Jane, J. (1984). Location of amylose in normal starch granuls II. Locations of phosphodiester cross-linking revealed by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance. *Cereal Chem.* 71, 282-287.
3. Kunlak, L., & Marchessault, R.H. (1972). Study of the cross-linking reaction between epichlorohydrin and starch. *Starch*, 24, 110-116.
4. Lim, S., & Seib, P.A. (1993). Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. *Cereal Chem.* 70, 137-144.
5. Salay, E., & Ciacco, C.F. (1990). Production and properties of starch phosphates produced by extrusion process. *Starch*, 42, 15-17.
6. Chang, Y.H., & Lii, C.Y. (1992). Preparation of starch phosphates by extrusion. *J. Food Science*, 57, 203-205.
7. Kim, C.T., DO, K., Shih, F.F., Champagne, E.T., & Daigle, K. (1999). Effect of phosphorylating salts and temperature on preparation of rice starch phosphates by extrusion. *Starch*, 51, 280-286.
8. Dail, R.V. and Steffe, J.F. 1990a. Dialtancy in starch solutions under low acid aseptic processing conditions. *J. Food Science*, 55, 1764-1765.
9. Dail, R.V. and Steffe, J.F. 1990b. Rheological characterization of cross-linked waxy maize starch solutions under low acid aseptic processing conditions using tube viscometry technigues. *J.Food Science*, 55, 1600-1665.
10. Ellis, H.S., Rings, S.G. and Whittam, M.A. Comprasion of the Viscosus behavior of Wheat and Maize Strach Pastes, 1989, Academic Pres. *J. Cereal Sci.*,10, 33-44.
11. Mohsenin, N.N., 1970. In: Mohsenin, N.N., (Ed.), *Physical Properties of Plants and Animal Materials*. Gordon and Breach Science Publication Inc., New York, pp.166-170.

12. Smith, R.J., & Caruso, J.L. (1964). Determination of phosphorus. In R.L., Whistler, *Methods in Carbohydrate Chemistry* (pp. 42). New York, Academic Pres.
13. Seker, M., Sadıkoğlu, H., Özdemir, M., 2003, Cross-linking of starch with reactive extrusion and expansion of extrudates, *I J Food Properties*, 3, 473-480.
14. Evans, I.D. and Haisman, D.R. Rheology of gelatinised starch suspensions. *J Texture studies* 10(1979), 347-370.
15. Holdworth, 1977, Application of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products, *J Texture Stud.*, 2, 393-418.
16. Collision, R. Swelling and gelation of starch. In: J.A. Radley (Ed.) *Starch and its Derivatives*, London: Chapman and Hall Ltd., p.168, 1968.
17. Leach, H.W., Gelatinization of starch. In R.L. Whistler and E.F.
18. Paschall, (eds.). *Starch: Chemistry and Technology*. New York: Academic Pres, p.289, 1965.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Erzurum'da doğdu. İlk okulu Sivas'ta orta okul ve liseyi Gebze'de tamamladı. 1999 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden, 2003 yılında mezun oldu. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2006 yılında Gençer Alüminyum A.Ş. de Yüzey İşlemler Müdür yardımcısı olarak çalışmaya başladı ve halen çalışmaya devam etmektedir.