T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI

FARKLI pH DEĞERLERİNDE KSANTAN GAM İLE GALAKTOMANNAN KARIŞIMININ REOLJİK ÖZELLİKLERİNİN KAFES KARIŞIM DİZAYNI KULLANILARAK OPTİMİZASYONU: İKİLİ ETKİLEŞİMLERİN KESME ALTINDA REOSCOPE İLE GÖRÜNTÜLENMESİ

Proje No: FBA-12-4105

Proje Türü

NORMAL ARAŞTIRMA PROJESİ

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Mehmet HAYTA
Gıda Mühendisliği Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı
Birimi/Bölümü

Aralık 2017
KAYSERİ

TEŞEKKÜR

FBA-12-4105 kodlu ve “**Farklı pH Değerlerinde Ksantan Gam İle Galaktomannan Karışımının Reoljik Özelliklerinin Kafes Karışım Dizaynı Kullanılarak Optimizasyonu: İkili Etkileşimlerin Kesme Altında Reoscope İle Görüntülenmesi**” başlıklı araştırma projesi kapsamında vermiş olduğu maddi destekten dolayı Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖZET 9

ABSTRACT 10

1. GİRİŞ, AMAÇ VE KAPSAM 11

2. GENEL BİLGİLER 11

3.GEREÇ VE YÖNTEM 12

3.1 Örneklerin Hazırlanması 12

3.2 Örneklerde yapılan reolojik analizler 13

3.2.1 Örneklerin Dinamik Titreşimli Faz Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi 13

4.BULGULAR 15

4.1 Yatışkan faz kesme reolojik analiz sonuçları 15

4.1.1 pH 3 değerinde elde edilen yatışkan faz kesme reolojik sonuçlar 15

4.1.2 pH 5 değerinde elde edilen yatışkan faz kesme reolojik sonuçlar 22

4.2 Dinamik faz kesme reolojik analiz sonuçları 29

4.2.1 pH 3 değerinde elde edilen dinamik faz kesme reolojik sonuçlar 29

4.3 Sürünme toparlanması reolojik analiz sonuçları 45

4.3.1 pH 3 ve pH 5 değerinde elde edilen sürünme toparlanması reolojik sonuçları 45

4.4 Örneklerin rheoscope ile görüntülenmesi 48

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 49

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1. Gam karışımlarının % 0.25 'lik kısımdaki oranları (kalan % 0.25 ksantan gam) 12
Tablo 2. Çözeltilere ait Üslü yasa model parametre değerleri (pH 3) 16
Tablo 3. Kıvam katsayısı değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3) 19
Tablo 4. Akış davranış indeksi değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3) 20
Tablo 5. Kıvam katsayısı değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3) 21
Tablo 6. Örneklerin yatışkan faz kesme reolojik değerlerine ait maksimizasyon değerleri (pH 3) 21
Tablo 7. Örneklerin yatışkın faz kesme reolojik değerlerine ait minimizasyon değerleri (pH 3) 21
Tablo 8. Çözeltilere ait Üslü yasa model parametre değerleri (pH 5) 22
Tablo 9. Kıvam katsayısı değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5) 27
Tablo 10. Akış davranış indeksi değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5) 27
Tablo 11. Kıvam katsayısı değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5) 28
Tablo 12. Örneklerin yatışkan faz kesme reolojik değerlerine ait maksimizasyon değerleri (pH 5) 28
Tablo 13. Örneklerin yatışkan faz kesme reolojik değerlerine ait minimizasyon değerleri (pH 5) 28
Tablo 14. Çözeltilere ait dinamik kesme reolojik parametre değerleri (pH 3) 29
Tablo 15. Elastik modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3) 35
Tablo 16. Viskoz modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3) 35
Tablo 17. Kompleks modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3) 36
Tablo 18. Kompleks viskozite değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3) 36
Tablo 19. Tanjant delta değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3) 36
Tablo 20. Örneklerin dinamik faz kesme reolojik değerlerine ait maksimizasyon değerleri (pH 3) 37
Tablo 21. Örneklerin dinamik faz kesme reolojik değerlerine ait minimizasyon değerleri (pH 3) 37
Tablo 22 . Çözeltilere ait dinamik kesme reolojik parametre değerleri (pH 5) 38

Tablo 23. Elastik modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5) 43
Tablo 24. Viskoz modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5) 43
Tablo 25. Kompleks modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5) 44
Tablo 26. Kompleks viskozite değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5) 44
Tablo 27. Tanjant delta değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5) 44
Tablo 28. Örneklerin dinamik faz kesme reolojik değerlerine ait maksimizasyon değerleri (pH 5) 45
Tablo 29. Örneklerin dinamik faz kesme reolojik değerlerine ait minimizasyon değerleri (pH 5) 45

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. pH 3 değerinde gam solüsyonlarına ait kesme hızına bağlı olarak görünür viskozite değişimleri 17

Şekil 2. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kıvam katsayısındaki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3).....18

Şekil 3. Galaktomannan tipi ve miktarına göre akış davranış indeksi değerlerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3) 18

Şekil 4. Galaktomannan tipi ve miktarına göre görünür viskozite (50 1/s'de) değerlerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3) 19

Şekil 5. pH 5 değerinde gam solüsyonlarına ait kesme hızına bağlı olarak görünür viskozite değişimleri 24

Şekil 6. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kıvam katsayısındaki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5).....25

Şekil 7. Galaktomannan tipi ve miktarına göre akış davranış indeksi değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5) 26

Şekil 8. Galaktomannan tipi ve miktarına göre görünür viskozite değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5) 26

Şekil 9. pH 3 değerinde gam solüsyonlarına ait frekansa bağlı olarak dinamik reolojik parametre 31

Şekil 10. Galaktomannan tipi ve miktarına göre elastik modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3) 32

Şekil 11. Galaktomannan tipi ve miktarına göre viskoz modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3) 33

Şekil 12. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kompleks modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3) 33

Şekil 13. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kompleks viskozite değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3) 34

Şekil 14 . Galaktomannan tipi ve miktarına göre tanjant delta değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3) 34
Şekil 15. pH 5 değerinde gam solüsyonlarına ait frekansa bağlı olarak dinamik reolojik parametre değerlerindeki değişimleri 39
Şekil 16. Galaktomannan tipi ve miktarına göre elastik modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5) 40
Şekil 17. Galaktomannan tipi ve miktarına göre viskoz modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5) 40
Şekil 18. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kompleks modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5) 41
Şekil 19. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kompleks viskozite değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5) 41
Şekil 20. Galaktomannan tipi ve miktarına göre tanjant delta değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5) 42
Şekil 21. pH 3 değerinde gam solüsyonlarına ait zamana bağlı olarak sürünme ve toparlanma parametre değerlerindeki değişim 46
Şekil 22. pH 5 değerinde gam solüsyonlarına ait zamana bağlı olarak sürünme ve toparlanma parametre değerlerindeki değişim 47
Şekil 23. Gam solüsyonunun rhescope ile alınmış görüntüsü 48

ÖZET

Bu çalışmada ksantan gam ile üç farklı galaktomannan çeşidi (guar gam, keçiboynuzu gamı ve tara gam) kafes karışım dizaynına bağlı olarak karıştırılmış ve solüsyon haline getirilmiştir. Hazırlanan solüsyonların ayrıntılı reolojik analizleri gerçekleştirilmiş, bu bağlamda yatışkan faz kesme, dinamik kesme ve sürünme toparlanması reolojik analizleri yapılmıştır. Analiz sonrasında elde edilen parametre değerleri kafes karışım deneme desenine göre modellemeye alınmış ve gam tipi ile miktarına bağlı olarak reolojik parametre değerlerindeki değişimler tespit edilmiştir. Gam solüsyonlarının hazırlanmasında iki farklı pH değeri (pH 3 ve pH 5) kullanılmış ve her bir pH değerinde elde edilen reolojik bulgular ayrı ayrı modellenmiştir. Yatışkan faz kesme reolojik özellikler kapsamında örneklerin kıvam katsayısı, akaış davranış indeksi ve görünür viskozite değerleri, dinamik kesme analizinde elastik modül, viskoz modül, kompleks modül, kompleks viskozite ve tanjant delta değerleri belirlenmiştir. Sürünme toparlanması analizi ile örnek yapısının deformasyona dayanımı ve kendini toparlayabilme özelliği test edilmiş ve son olarak örnek karışımının reoscope ile görüntü alma denemeleri gerçekleştirilmiş. Çalışmada gam solüsyonlarının kıvamının pH ya göre değiştiği, kullanılan galaktomannan tipi ve miktarında da etkilendiği gözlenmiştir, pH 3 değerinde etkileşim tara gam ksantan gam arasında daha iyi iken, pH 5 değerinde keçiboynuzu gamı ile guar gamı karışımının daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Tüm örnekler Üslü yasa modeline uyum göstermiş ve Newton tipi olmayan yalancı plastik davranış sergilemiştir. Örneklerin elastik modül değerleri daima viskoz modül değerlerinden daha yüksek çıkmış, ve frekans artışıyla herhangi bir kesişme meydana gelmemiştir.

Anahtar kelimeler: ksantan gam, galaktomannan, modelleme, reoloji, pH

ABSTRACT

In this study, xanthan gum and three different types of galactomannan (guar, carob gum and tara guma) were mixed according to the simplex lattice mixture design and made into solution. Detailed rheological analysis of the prepared solutions was carried out, in which rheological analysis of the steady shear, dynamic cutting and creep recovery was carried out. The parameter values obtained after the analysis were modeled according to the simplex lattice mixture design and the changes in rheological parameter values were determined depending on the gum type and amount. Two different pH values (pH 3 and pH 5) were used to prepare the gum solutions and the rheological findings obtained at each pH value were separately modeled. The viscoelastic modulus, viscous modulus, complex modulus, complex viscosity and tangent delta values of the samples were determined in the dynamic shear analysis. The deformation resistance and the recovery ability of the sample structure were tested by the creep recovery analysis and finally, the experiment of taking the sample mixture with the rheoscope was performed. In the study, it was observed that the consistency of gum solutions was affected by the pH and the type and amount of galactomannan used. It was concluded that the mixture of carob gum and guar gum were better at pH 5 while the interaction value was better between xanthan gum and tara gum at pH 3. All the samples conformed to the Power law model and exhibited non-Newtonian pseudoplastic behavior. The elastic modulus values of the samples were always higher than the viscous modulus values, and no cross point with the frequency increase occurred.

Keywords: xanthan gum, galactomannan,modeling, rheology, pH

1. GİRİŞ, AMAÇ VE KAPSAM

Bu çalışmada, gıda formülasyonlarında kıvam vermek ve stabilizasyon sağlamak amacıyla yaygın bir şekilde kullanılan farklı gam karışımlarının farklı pH değerlerinde, kafes karışımı ile reolojik özelliklere bağlı olarak optimizasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Bu amaçla ksantan gam ile 3 farklı galaktomannan (guar gam, keçiboynuzu gamı ve tara gam) kullanılmıştır. Her bir pH değerinde optimum gam kombinasyonunun bulunmasıyla, ürünlerde kullanılacak gam miktarının düşürülmesi ile ekonomik fayda sağlanılması amaçlanmıştır. Gıda ürünleri farklı pH'larda bulunması ve pH değerlerinin gamlar arasındaki etkileşimi etkilediği göz önüne alınarak bu çalışmada pH 3 ve pH 5 değerlerinde, ksantan gam ile galaktomannan gam karışımının optimizasyonunun kafes karışım dizaynı ile gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda örneklerin 15 noktalı deneme deseninde kapsamlı olarak yatışkan faz, dinamik faz ve sürünme toparlanması reolojik özellikleri karakterize edilmiş ve elde edilen parametreler modellenerek etkileri açıklanmaya çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Gamlar yüksek molekül ağırlığına sahip hidrofilik biyopolimerlerdir (Kayacier ve Dogan, 2006). Polisakkaritler, kıvam arttırma, su tutma ve bağlama, süspansiyonların ve emülsiyonların stabilizasyonu ve jelleştirme gibi fonksiyonel özelliklere sahiptir. Bu nedenle, polisakkaritler gıda sektöründe yaygın olarak jelleştirici veya kıvam artırıcı ajanlar, stabilizörler, su bağlayıcı ve doldurma ajanları olarak kullanılmaktadırlar (Keskin, 1975). Gamların çok farklı çeşitleri vardır ve bu çeşitler bitkilerden ve yosunlardan üretildiği gibi mikrobiyal kökenli gamlar da bulunmaktadır. Ayrıca gamlar, nişasta veya selülozlardan kimyasal veya enzimatik yolla üretilmektedir (Dickinson, 2003). Gamların reolojik özellikleri, kullanıldıkları gıdanın tekstürel özelliklerini önemli derecede etkilediği için önemlidir. Gıdaların reolojik özellikleri, dizayn ve modelleme konularında önemlidir. Ayrıca salep ve sıcak çikolata gibi ürünlerde, reolojik özellikleri kalite indikatörüdür (Kayacier ve Dogan, 2006). Ekstraksiyon ve filtrasyon gibi prosesler için de reoloji bilgileri gerekmektedir (Marcotte ve arkadaşları, 2001). Gam konsnatrasyonu, sıcaklık, çözünme, elektriksel yük, uygulanan termal ve mekanik işlemler ve elektrolitlerin bulunması, gıdaların reolojik özelliklerini etkileyen faktörler arasındadır (Marcotte ve arkadaşları, 2001; Rao ve Anantheswaran, 1982; Rao ve Kenny, 1975).

Gıda endüstrisinde iki veya daha fazla gamın, aralarındaki sinerjik etkileşrimden dolayı beraber kullanılmaları çok yaygındır. Birden fazla gamın beraber kullanılmasıyla oluşan sinerji, ürün kalitesini geliştirdiği gibi, ekonomik açıdan da fayda sağlamaktadır. Karışım

gamların kullanımı ürüne daha iyi reolojik özellik kazandırır ve maliyeti azaltıcı yönde etki yapar (Walkeström ve arkadaşları, 2003). Bu çalışmada, bu bilgiler ışığında farklı pH değerlerinde ksantan gam ile farklı galaktomannanlar (keçiboynuzu gamı, tara gam ve guar gam) arasındaki etkileşim kafes karışım dizaynı kullanılarak optimize edilmiştir.

Ksantan gam, *Xanthomanas compestris* tarafından fermantasyon yoluyla üretilen bir polisakkarittir (Richardson ve Ross-Murphy, 1987). Ksantan gam, galaktomannanlarla karışım jelleri oluşturabilirler. Bu karışım jeli, düşük polisakkarit konsantrasyonunda yüksek kıvama sahiptir (Tako ve arkadaşları, 1984). Literatürde gam karışımlarıyla ilgili birçok çalışma bulunmasına rağmen, kafes karışım dizaynı kullanılarak yapılan bir optimizasyon çalışmasına rastlanılmamıştır. Ayrıca farklı pH değerlerinde de bir gam karışım çalışmasına rastlanılmamış olması çalışmayı özgün kılmıştır.

3.GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Örneklerin Hazırlanması

Su ortamında % 0.5'lik (% 0.25 ksantan gam geriye kalan kısmı ise deneme dizaynına göre belirlenmiştir) gam çözeltisi hazırlanmıştır. Kafes karışımı için oluşturulan deneme dizaynı Tablo 1'de gösterilmiştir. Tablo 1'de oluşturulan deneme dizaynı, herbir pH değeri (pH 3 ve pH 5) için aynı şekilde kullanılmıştır. Her bir deneme noktasında ksantan gam miktarı sabit tutulmuş (% 0.25) ve diğer gamlar Tablo 1'e göre ilave edilmiştir. pH'sı istenilen değere hidroklorik asit ile ayarlanmış 100 ml suya % 0.5 oranında gam 25 °C' de ilave edilerek, 85 °C' ye kadar manyetik karıştırıcı ile sabit karıştırma altında ısıtılmıştır. Daha sonra 85 °C' de 1 dakika bekletilip, 25 °C' ye soğutulup analizler yapılmıştır.

Tablo 1. Gam karışımlarının % 0.25 'lik kısımdaki oranları (kalan % 0.25 ksantan gam)

Deneme Noktası	Guar gam (%)	Keçiboynuzu gamı (%)	Tara gam (%)
1	0	0	100
2	0	25	75
3	0	50	50
4	0	75	25
5	0	100	0
6	25	0	75
7	25	25	50
8	25	50	25
9	25	75	0
10	50	0	50
11	50	25	25
12	50	50	0
13	75	0	25
14	75	25	0
15	100	0	0

3.2 Örneklerde yapılan reolojik analizler

Tablo 2 deki formülasyon dikkate alınarak hazırlanan örneklerin 25 °C' deki yatışkan faz, dinamik titreşimli kayma ve sürünme toparlanması özellikleri kapsamlı olarak analiz edilmiştir.

3.2.1 Örneklerin Yatışkan Faz Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi

Hazırlanan örneklerin yatışkan fazdaki reolojik özellikleri, 1–100 s^{-1} kesme hızı aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen reolojik verilerin, Power-law (Üslü yasa), Herschel-Bulkley ve Casson modellerine uyumu test edilmiş ve en yüksek determinasyon katsayısının (R^2) elde edildiği model kullanılarak ilgili parametreler belirlenmiştir. Karşılaştırılmış olan modeller ve bu modelleri tanımlayan fonksiyonlar aşağıdaki verilmiştir.

Power law model: $\sigma = K(\dot{\gamma})^n$

Burada σ kayma gerilimi (Pa), K kıvam katsayısı (Pa s^n), $\dot{\gamma}$ kayma hızı (s^{-1})ve n akış davranış indeksidir.

Herschel-Bulkley model: $\sigma = \sigma_0 + K(\dot{\gamma})^n$

Burada σ kayma gerilimi (Pa), σ_0 akma gerilimi (Pa), K kıvam katsayısı (Pa s^n), $\dot{\gamma}$ kayma hızı (s^{-1}) ve n akış davranış indeksidir.

Casson model: $\sigma^{0.5} = (\sigma_c)^{0.5} + k_c(\dot{\gamma})^{0.5}$

Burada σ kayma gerilimi (Pa), σ_c Casson akma gerilimi, k_c Casson vizkozitesi ($Pa^{0.5}\,s^{0.5}$), $\dot{\gamma}$ kayma hızı (s^{-1}) ve n akış davranış indeksidir.

3.2.2 Örneklerin Dinamik Titreşimli Faz Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi

Örneklerin dinamik titreşimli faz reolojik özellikleri dinamik titreşimli kayma reometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Frekans salınım testinin belirlenmesi için ilk olarak 0.1 Hz'de 0.1 - 10 Pa aralığında gerilim salınım testi uygulanarak doğrusal viskoelastik bölge tespit edilmiştir. Belirlenen doğrusal viskoelastik bölgede bir gerilim belirlenerek frekans salınım testi uygulanmıştır.

Osilayon (titreşim) testlerinde, örnekler sinusoidal bir osilasyon gerilimine veya deformasyonuna tabi tutulmuşlar ve bu şekilde elastikiyet modülü (G') ve vizkozite modülü (G'') değerleri belirli frekans değerlerine karşı ölçülmüştür. Loss tangent (Kayıp tanjant açı, tan δ) değerleri de aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$\tan \delta = G''/G'$

Sinusoidal gerilimine karşı örneklerin verdiği toplam reaksiyon kompleks modülü (G^*) ve kompleks vizkosite (η^*) denklemleriyle karakterize edilmiştir.

$G^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2}$

$\eta^* = G^*/\omega$

Ürünlerin viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi için ayrıca sürünme toparlanması testleri uygulanmıştır.
Creep-recovery (sürünme toparlanması) testleri, dynamic oscillatory shear rheometer (dinamik tireşimli kayma reometresi) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler yaklaşık 300 sn'lik bir osilasyon gerilimine, deformasyon katsayısı sabit hale gelene kadar tabi tutulmuşlar ve bu noktadan hemen sonra bu gerilim aniden ortadan kaldırılarak toparlanırlık gerilimi test edilmiştir. Bu amaçla, 150 sn boyunca sürekli stress uygulanarak creep faz (sürünme) taranmış, daha sonra yine 150 sn süre ile örnek materyallerinin toparlanırlıkları için beklenmiş ve toparlanma fazı belirlenmiştir.

Çalışma sonrasında elde edilen tüm datalar Design Expert programı yardımıyla modellemeye tabi tutulmuş ve istatistiksel değerlerndirmeler de aynı program ile yapılarak ANOVA tabloları oluşturulmuştur. Hata payı değeri tüm analizler için %5 olarak kabul edilmiştir. Analizlerde tüm reolojik ölçümler en az 3 parallelli olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

Çalışma kapsamında ksantan gam ile galaktomannan yapıya sahip üç farklı gamın (guar gam, keçiboynuzu gamı ve tara gam) etkileşimi iki farklı pH değerinde (pH 3 ve 5) gözlemlenmiştir. Bu amaçla ksantan gamın her çözeltide sabit olduğu ancak galaktomannan gam çeşidi ve miktarının değişim gösterdiği kafes karışım deneme deseni kullanılmış ve çalışma kapsamında her bir pH değeri için 15 çözelti hazırlanmış ve hazırlanan çözeltilerin sabit (steady) ve dinamik reolojik özellikleri ile sürünme toparlanması (creep & recovery) özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen ilgili parametre değerleri modellenerek çözeltiye ilave edilen galaktomannan çeşidi ve miktarının çalışılan parametre üzerinde etkisi kafes karışım deneme deseni kullanılarak modellenmiştir. Bu bağlamda her bir çözelti %0.5'lik konsantrasyonda hazırlanmış, %0.25'lik kısım ksantan gam diğer %0.25'lik kısım ise galaktomannan yapılı gam ya da gamlarla tamamlanmıştır. Çalışma kapsamında hazırlanan çözeltilerin içeriği Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'e göre hazırlanan her bir çözelti ilgili hidratasyon süresi sonunda reolojik analize alınmış ve çalışma parametreleri dört paralel olacak şekilde kaydedilmiş ve sonuçlar ortalama olarak verilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin reolojik özellikleri kapsamında steady dinamik ve sürünme toparlanması analiz sonuçları aşağıda belirtilmiştir.

4.1 Yatışkan faz kesme reolojik analiz sonuçları

4.1.1 pH 3 değerinde elde edilen yatışkan faz kesme reolojik sonuçlar

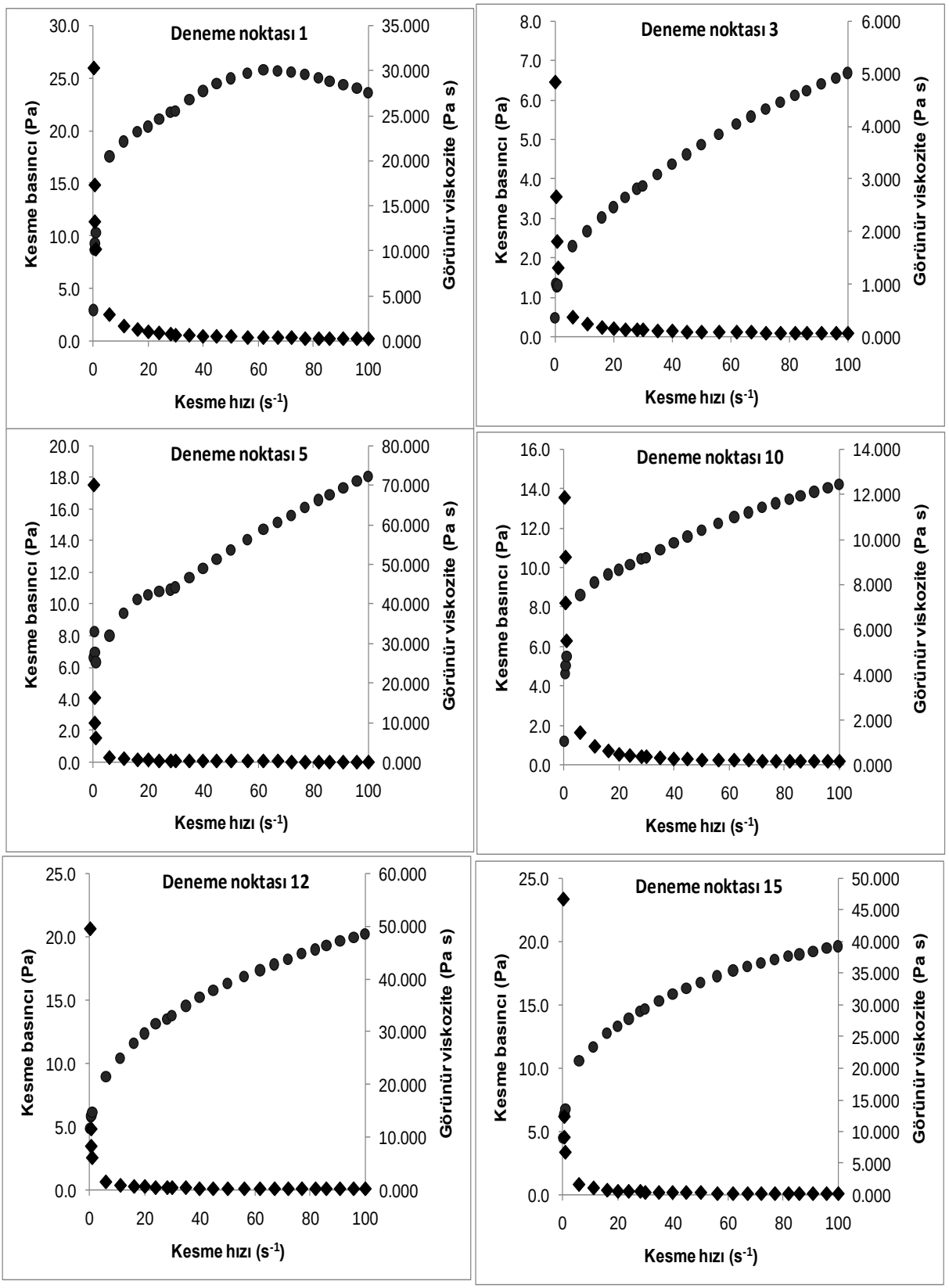
pH 3 değerinde hazırlanan çözeltilerin sabit kayma reolojik analiz işlemi sonrasında elde edilen datalar Üslü yasa modeli ile modellenmiş ve örneklere ait kıvam katsayısı (K), akış davranış indeksi değeri (n) ve model performansını gösteren determinasyon katsayısı değerleri (R^2) ile ağızdaki kesme hızı değeri olan 50 s^{-1}'deki görünür viskozite değerleri (η_{50}) hesaplanarak Tablo 3'de gösterilmiştir. En yüksek kıvam katsayısı değeri (11.118 Pa s^n) ksantan gam ve tara gam ile hazırlanan 1 no'lu deneme noktasında belirlenmişken en düşük değer (1.259 Pa s^n) 3 nolu deneme noktasında gözlenmiştir. Bu bağlamda tara gam ile ksantan gamın ikili karışımının oluşturduğu etkileşim diğer iki galaktomannan olan guar gam ve keçiboynuzu gamı ile ortaya çıkan etkileşime göre oldukça iyi seviyede bulunmuş ve daha yüksek kıvamlılık sağlandığı gözlenmiştir. Sadece guar gam ile ksantam gam karışımı ile hazırlanan çözeltinin kıvamlılık derecesi sadece keçiboynuzu gamı ve ksantan gam ile hazırlanan çözeltinin kıvamlılık derecesine oldukça yakın bulunmuş, bu iki gamın eşit seviyede karıştırılarak ksantan gam ile etkileşime sokulduğu ortamda ise kıvam katsayısı kısmi düşüş göstermiştir (deneme noktası 12). Tüm çözeltilerin akış davranış indeksi değerleri (n) birim değerin altında bulunmuş ve tüm örneklerin Üslü yasa modeline uygun

yalancı plastik özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Yapılan modellemelerde determinasyon katsayısı oldukça yüksek bulunmuş ve ksantan gam ve diğer galaktomannanlar kullanılarak hazırlanan solüsyonların Üslü yasa modeline uygun davranış sergilediği tespit edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler kesme incelmesi davranış sergilemiş, artan kesme hızı karşısından görünür viskozitelerinde azalma meydana gelmiştir. Bazı örnek solüsyonlarının kesme hızına bağlı olarak görünür viskozitelerinde meydana gelen değişim Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekilden de net olarak görüldüğü üzere örneklerin kesme hızındaki artışa bağlı olarak kesme basıncının arttığı buna karşılık görünür viskozitelerinden net bir düşüş meydana geldiği görülmüştür. Şekillerden de görüldüğü üzere sadece tara gam ve ksantan gam ile hazırlanan gam solüsyonunun kesme basıncı değeri daha yüksek değerlere çıkış yaparken sadece guar ya da sadece keçiboynuzu gamı ile ksantan gam kullanılarak hazırlanan çözeltilerde bu değerler daha düşük kalmıştır. Kesme hızı başlangıcında kaydedilen değerler kesme hızının artışı ile düşüş göstermiş ve ağızdaki kesme hızı olan 50 s^{-1} değerinde kaydedilen görünür viskozite değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere en yüksek görünür viskozite değeri sadece tara gam ile ksantan gam karışımı ile hazırlanmış olan 1 nolu deneme noktasında tespit edilmişken en düşük değer kıvam katsayısı değerinin de en düşük olduğu 3 nolu deneme noktasında kaydedilmiştir. Görünür viskozite değerleri ile kıvam katsayısı değerleri arasında pozitif ve istatistiksel olarak önemli bir korelasyon olduğu da tespit edilmiştir (r=0.837). Kıvam katsayısı değerleri ile akış davranış indeksi değerleri arasında ise negatif bir korelasyon olduğu gözlenmiştir (r=- 0.741).

Tablo 2. Çözeltilere ait Üslü yasa model parametre değerleri (pH 3)

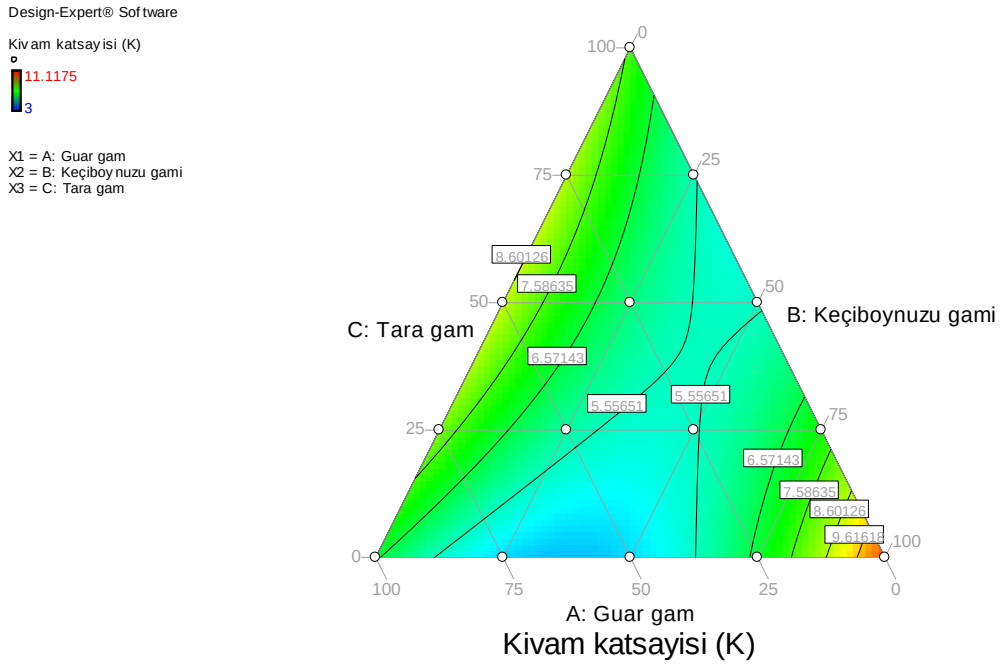
D.N	*K*	*n*	R^2	η_{50}
1	11.118	0.192	0.959	0.500
2	6.335	0.263	0.998	0.361
3	1.259	0.379	0.995	0.097
4	6.886	0.234	0.971	0.336
5	6.447	0.210	0.941	0.268
6	7.143	0.144	0.929	0.243
7	6.139	0.237	0.998	0.314
8	5.293	0.296	0.990	0.332
9	8.028	0.224	0.981	0.373
10	5.119	0.220	0.989	0.238
11	7.936	0.225	0.998	0.389
12	5.818	0.267	0.993	0.326
13	4.671	0.192	0.970	0.191
14	10.951	0.139	0.862	0.354
15	6.883	0.228	0.998	0.335

K: Kıvam katsayısı, n: Akış davranış indeksi, η_{50}: 50 1/s değerinde görünür viskozite değeri, R^2: Determinasyon katsayısı

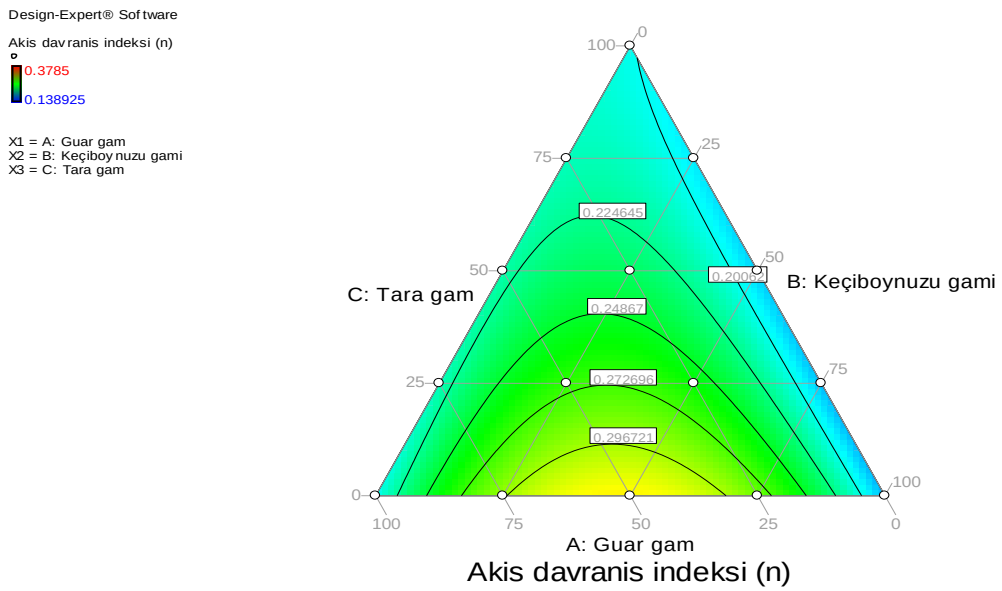


Şekil 1. pH 3 değerinde gam solüsyonlarına ait kesme hızına bağlı olarak görünür viskozite değişimleri (**D.N. 1:** Tara gam (%50)+ksantan gam (%50), **D.N. 2:** Ksantan gam (%50)+, tara gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25), **D.N.5:** Keçiboynuzu gamı (%50)+ksantan gam (%50), **D.N.10:** Guar gam (%25)+tara gam (%25)+ksantan gam (%50), **D.N.12:** Guar gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25)+ksantan gam (%50) ve **D.N.15:** Guar gam (%50)+ksantan gam (%50))

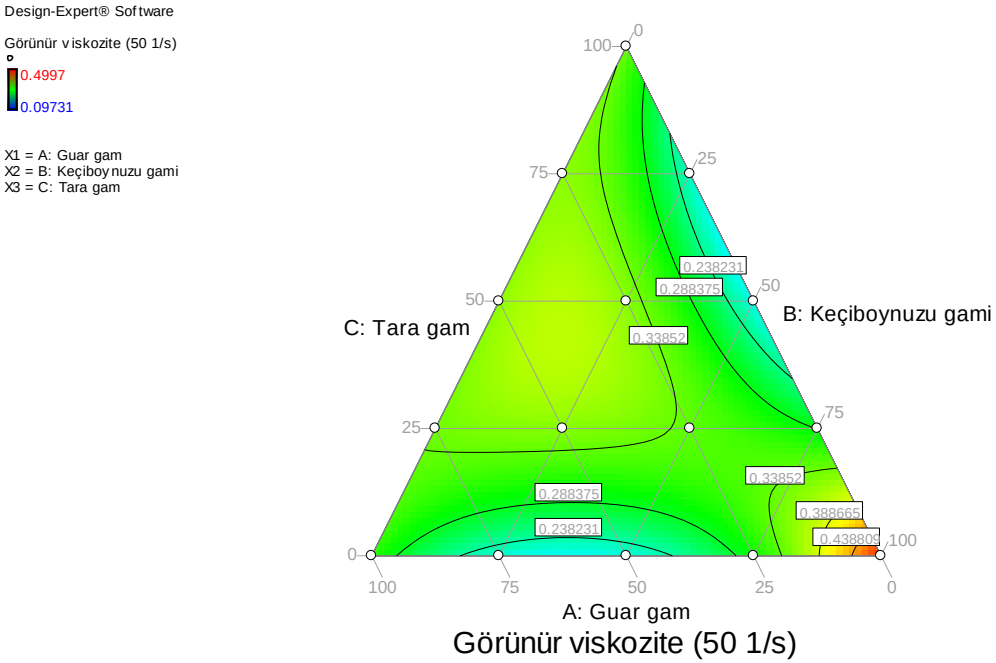
Kafes karışım dizaynı kullanılarak yapılan modelleme neticesinde gam solüsyonunda ilgili galaktomannan tip ve miktarındaki değişime bağlı olarak örneklerin yatışkan kesme reolojik analizleri neticesinde kaydedilen kıvam katsayısı, akış davranış indeksi ve ağızdaki kesme hızı olan 50 s-1'deki görünür viskozite değerlerindeki değişime ait grafikler sırasıyla Şekil 2, 3 ve 4'te gösterilmiştir.



Şekil 2. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kıvam katsayısındaki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3)



Şekil 3. Galaktomannan tipi ve miktarına göre akış davranış indeksi değerlerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3)



Şekil 4. Galaktomannan tipi ve miktarına göre görünür viskozite (50 1/s'de) değerlerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3)

Şekil 2 ye bakıldığında gam tipi ve miktarı ksantan gam ile galaktomannan karışımında kıvam katsayısı değerleri üzerinde önemli bir etki sergilemiş, gam solüsyonu içerisinde tara gam miktarında meydana gelen artış, son üründe kıvam katsayısı değerlerini önemli seviyede artırmıştır. Bu bağlamda kontur grafikte tara gam noktasına doğru kıvam katsayısı değerlerini gösteren kontur büyüklükleri de artış göstermiştir. Buna karşın keçiboynuzu gamı miktarının artışı ise kıvam katsayısı değerlerinde daha düşük değerlerin oluşmasına yol açmış ve ksantan ve keçiboynuzu gamı ile hazırlanan çözeltilerin kıvamlılık derecesi daha düşük bulunmuştur. Ksantan gam ile guar gam karışımı tara gama göre daha düşük, keçiboynuzu gamına göre ise daha yüksek bir kıvam katsayısı değeri vermiştir (Şekil 2). Kıvam katsayısı değerlerine ait ANOVA tablosu ise Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. Kıvam katsayısı değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	36.87562	5	7.375123	2.393528	0.1207
Lineer karışım	1.33638	2	0.66819	0.216855	0.8091
AB	2.634262	1	2.634262	0.854926	0.3793
AC	14.7064	1	14.7064	4.772826	0.0567
BC	17.36104	1	17.36104	5.634366	0.0417
Residual	27.73149	9	3.081277		
Cor Total	64.60711	14			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Tablodan görüldüğü üzere ksantan gam ile gam çözeltilerinin lineer olarak oluşturdukları karışımların kıvam katsayısı değerlerini gam tipi ve miktarı etkilemiş, bu bağlamda sadece tara gam ile keçiboynuzu gamı arasında oluşan etkileşim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Karışım solüsyonlarının kıvam katsayısı değerleri ile negatif korelasyon ($r=-0.744$) sergileyen akış davranış indeksi değerleri ise tara gamın miktar olarak yüksek olduğu solüsyonlarda düşük, düşük olduğu solüsyonlarda ise oldukça yüksek çıkmıştır. Bu bağlamda ksantan gamın tara gam ile oluşturduğu solüsyonlar daha baskın bir şekilde Newton tipi olan akış sergilerken, diğer gamlar olan guar gam ve keçiboynuzu gamının kullanımı ile davranış yalancı plastik özelliğinden bir miktar uzaklaşma eğilimi sergilemiştir (Şekil 3). Akış davranış indeksi değerlerine ait ANOVA tablosu Tablo 4'de gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere lineer karışım solüsyonların akış davranış indeksi değerleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Sadece tara gam ile keçiboynuzu gamı arasındaki etkileşimin önemli olduğu gözlenmiştir ($p<0.05$).

Tablo 4. Akış davranış indeksi değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3)

	Kareler		Ortalama	F	p-value
Kaynak	toplamı	S.D	kare	Değeri	Prob > F
Model	0.028	5	0.0056	2.503741	0.1096
Lineer karışım	0.007597	2	0.003799	1.698363	0.2367
AB	0.000302	1	0.000302	0.134877	0.7219
AC	1.93E-05	1	1.93E-05	0.008639	0.9280
BC	0.019607	1	0.019607	8.766382	0.0159
Residual	0.02013	9	0.002237		
Cor Total	0.04813	14			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Örneklerin ağızdaki kesme hızı değeri olan 50 1/s'deki görünür viskozite değerlerinin modellenmesi sonrasında değerlerdeki değişim kıvam katsayısı değerlerine paralellik sergilemiş, kıvam katsayısı ile aralarında gözlenen pozitif korelasyon ($r=0.837$) kontur grafiğe de yansımıştır. Bu bağlamda ksantan gamın sabit olarak yer aldığı (%0.25) karışımlarda galaktomannan olarak tara gamın oransal olarak miktarının artışı ile görünür viskozite değerlerinde de artış meydana gelmiş, en yüksek değerler tara gamın oransal olarak en fazla olduğu noktada gözlenmiştir. Bu bağlamda en düşük değerler ise keçiboynuzu gamının oran olarak baskın olduğu karışımlarda tespit edilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere ksantan gam ile gam çözeltilerinin lineer olarak oluşturdukları karışımların görünür viskozite değerlerini gam tipi ve miktarı etkilemiş, bu bağlamda sadece tara gam ile keçiboynuzu gamı ile tara gam ile guar gam arasında oluşan etkileşim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Tablo 5. Kıvam katsayısı değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	0.082181	6	0.013697	2.644374	0.1020
Lineer karışım	0.000943	2	0.000471	0.090998	0.9140
AB	0.000868	1	0.000868	0.167589	0.6930
AC	0.044132	1	0.044132	8.520248	0.0193
BC	0.0321	1	0.0321	6.19743	0.0376
ABC	0.022501	1	0.022501	4.344244	0.0706
Residual	0.041437	8	0.00518		
Cor Total	0.123618	14			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Tüm örneklerin pH 3 değerinde gerçekleştirilen yatışkan faz kesme reolojik özellikleri göz önüne alındığında, istenirlik fonksiyonu dikkate alınarak kıvamlılık için gerçekleştirilen maksimizasyon ve minimizasyon işlemleri neticesinde elde edilen değerler de aşağıda tablolaştırılmıştır.

Tablo 6. Örneklerin yatışkan faz kesme reolojik değerlerine ait maksimizasyon değerleri (pH 3)

Sayı	Guar gam	Keçiboynuzu gamı	Tara gam	Kıvam katsayısı (K)	Akış davranış indeksi (n)	Görünür viskozite (50 1/s)	İstenirlik
1	0	0	100	10.6311	0.1766	0.4890	0.9170
2	60.644	39.356	0	8.5954	0.2183	0.3559	0.6665
3	50	50	0	8.5781	0.2194	0.3550	0.6637

Tablo 7. Örneklerin yatışkın faz kesme reolojik değerlerine ait minimizasyon değerleri (pH 3)

Sayı	Guar gam	Keçiboynuzu gamı	Tara gam	Kıvam katsayısı (K)	Akış davranış indeksi (n)	Görünür viskozite (50 1/s)	İstenirlik
1	0	58.756	41.244	4.567	0.319	0.207	0.761
2	65.633	0	34.367	5.357	0.189	0.192	0.485

Tablolardan da görüleceği üzere en yüksek kıvam katsayısı ve görünür vizkozite değeri ve de buna bağlı olarak minimum akış davranış indeksi değeri %0.25 ksantan gam ile galaktomannan olarak da sadece tara gamın (%0.25) kullanıldığı solüsyonlarda, minimum kıvam katsayısı ve görünür viskozite değeri ve buna paralel maksimum akış davranış indeksi değerleri tara gam ile keçiboynuzu gamının karışımı ile hazırlanan solüsyonlarda gözlenebilecektir. Maksimizasyon işlemine ait istenirlik fonskiyon değeri oldukça yüksek seviyelerde hesaplanırken minimizasyona ait istenirlik değerleri kısmen daha düşük bulunmuştur.

4.1.2 pH 5 değerinde elde edilen yatışkan faz kesme reolojik sonuçlar

pH 5 değerinde hazırlanan çözeltilerin sabit kayma reolojik analiz işlemi sonrasında elde edilen datalar Üslü yasa modeli ile modellenmiş ve örneklere ait kıvam katsayısı (K), akış davranış indeksi değeri (n) ve model performansını gösteren determinasyon katsayısı değerleri (R^2) ile ağızdaki kesme hızı değeri olan 50 s^{-1}'deki görünür viskozite değerleri (η_{50}) hesaplanarak Tablo 8'de gösterilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere en yüksek kıvam katsayısı değeri guar gam (%75) ve keçiboynuzu gamı (%25) karışımı ile hazırlanan çözeltilerde hesaplanırken en düşük kıvam katsayısı değeri guar gam (%75) ve tara gam (%25) ile hazırlanan çözeltilerde tespit edilmiştir. pH 5 değerinde hazırlanan solüsyonların kıvamlılık değerleri tekli galaktomannan kullanımı seviyesinde kıyaslandığında en yüksek kıvam değeri ksantan gam ile keçiboynuzu gamı ile hazırlanan gam solüsyonunda (7.685 Pa s^n), en düşük değer (6.883 Pa s^n) ise ksantan gam ile guar gam kullanılarak hazırlanan solüsyonda tespit edilmiştir. Örneklerin kıvam katsayısı değerlerine bakıldığında tüm değerlerin birim değerden oldukça düşük olduğu ve tüm örneklerin Üslü yasa modeli kapsamında Newton tipi olmayan yalancı plastik akış davranışı sergilediği görülmüştür. En yüksek akış davranış indeksi değeri keçiboynuzu gamının baskın gam ve diğer iki galaktomannanın da eşit seviyede bulunduğu solüsyonda kaydedilirken, en düşük değer ise en yüksek kıvam katsayısı değerinin belirlendiği guar gam (%75) ve keçiboynuzu gamı (%25) karışımında tespit edilmiştir (n=0.139). Üslü yasa modelinin uygulandığı bu solüsyonların yatışkan faz kesme reolojik özelliklerinin modele uygunluğu yüksek determinasyon katsayıları ile de gösterilmiştir (Tablo 8

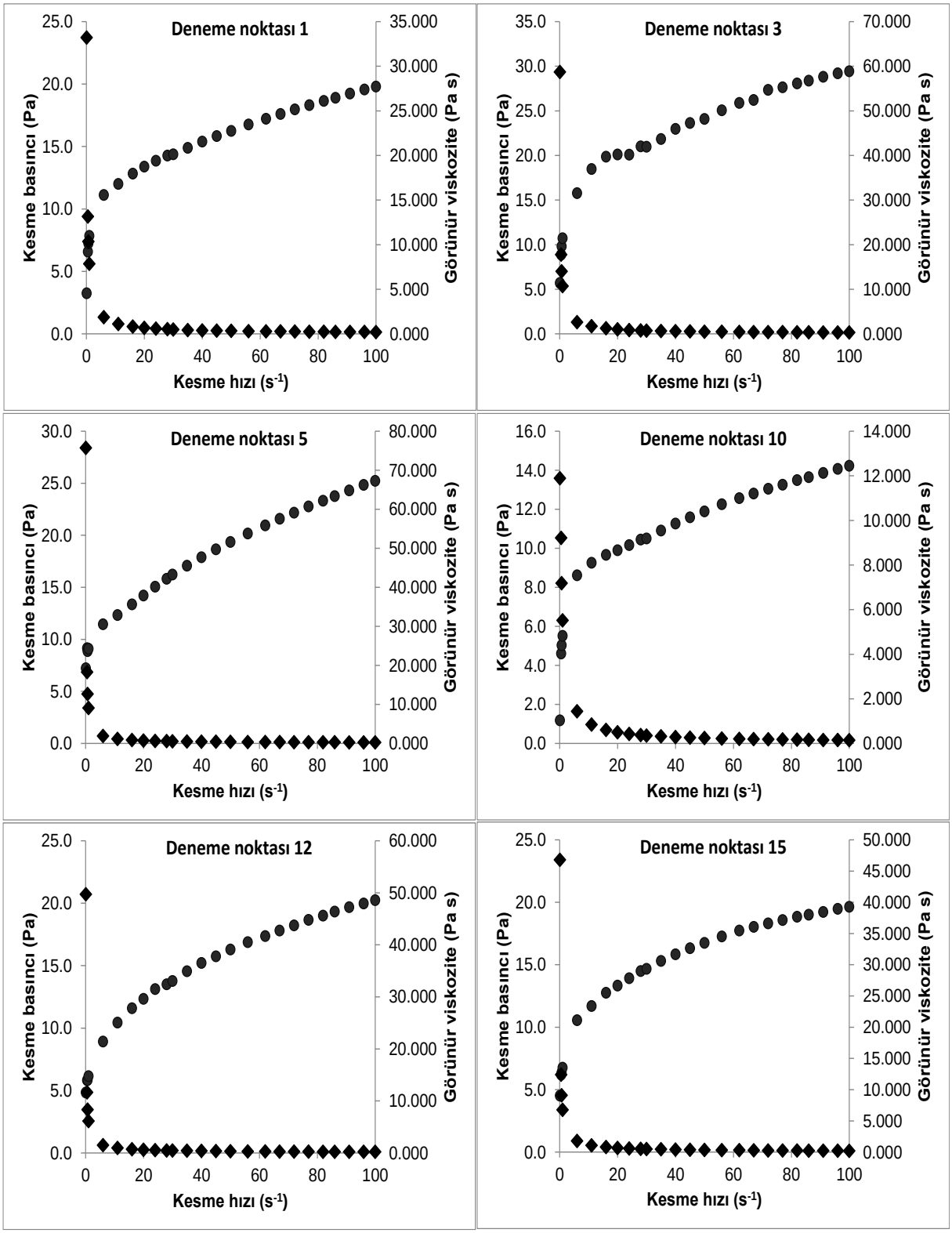
Tablo 8. Çözeltilere ait Üslü yasa model parametre değerleri (pH 5)

D.N	*K*	*n*	*R^2*	*η_{50}*
1	7.104	0.217	0.995	0.325
2	7.224	0.147	0.962	0.247
3	10.148	0.230	0.994	0.482
4	6.893	0.177	0.978	0.268
5	7.685	0.244	0.967	0.387
6	7.143	0.144	0.929	0.243
7	6.139	0.237	0.998	0.314
8	5.293	0.296	0.990	0.332
9	8.028	0.224	0.981	0.373
10	5.119	0.220	0.989	0.238
11	7.936	0.225	0.998	0.389
12	5.818	0.267	0.993	0.326
13	4.671	0.192	0.970	0.191
14	10.951	0.139	0.862	0.354
15	6.883	0.228	0.998	0.335

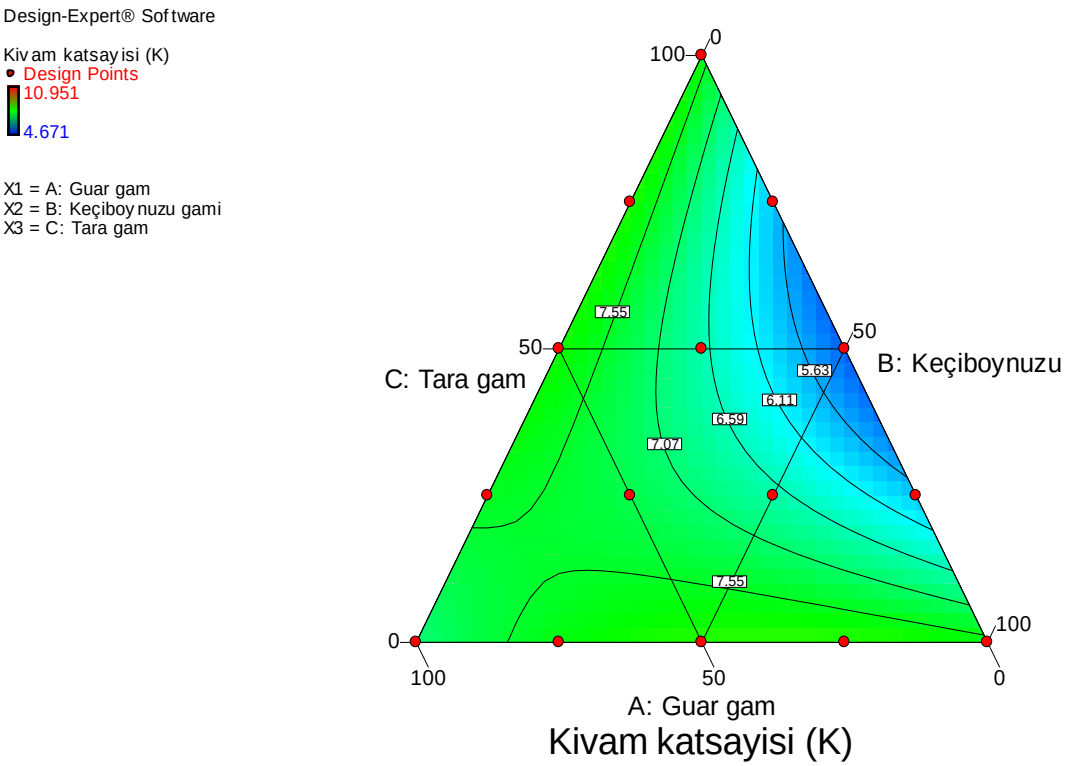
K: Kıvam katsayısı, n: Akış davranış indeksi, η_{50}: 50 1/s değerinde görünür viskozite değeri, R^2: Determinasyon katsayısı

). Örneklerin ağızdaki kesme hızı değerlerinde kaydedilen görünür viskozite değerleri de gam tipi ve miktarına bağlı olarak değişiklikler sergilemiş, en yüksek görünür viskozite değeri keçiboynuzu gamı ile tara gamın eşit seviyede karıştırılması ile hazırlanan çözeltide belirlenmiş, en düşük görünür viskozite değeri ise guar gam ile tara gamın 75:25 oranında karıştırılması ile hazırlanan çözeltide hesaplanmıştır. Örneklerin kıvam katsayısı ile akış davranış indeksi değerleri arasında beklendiği gibi negatif ancak önemsiz bir korelasyon tespit edilirken (r=-0.373), 50 1/s değerindeki görünür viskozite değerleri ile kıvam katsayısı değerleri arasında beklendiği gibi pozitif bir korelasyon (r=0.678) olduğu tespit edilmiştir.

Bazı örnek solüsyonlarının kesme hızına bağlı olarak görünür viskozitelerinde meydana gelen değişim Şekil 5'de gösterilmiştir. Şekilden de net olarak görüldüğü üzere örneklerin kesme hızındaki artışa bağlı olarak kesme basıncının arttığı buna karşılık görünür viskozitelerinden net bir düşüş meydana geldiği görülmüştür. Tüm örnekler yatışkan faz kesme reolojik özellikleri bağlamında kesme incelmesi davranış sergilemiş ve uygun davranış tipinin de yalancı plastik davranış olduğu belirlenerek kesme hızına bağlı görünür viskozite değerlerindeki değişim en iyi Üslü yasa modeli olarak da bilinen Oswald de Waele model ile açıklanmıştır. Şekil 5'de gösterilen reogramlardan da görülebileceği gibi en yüksek kesme basıncı değerleri sadece keçiboynuzu gamı ilave edilen solüsyonlarda tespit edilmiştir. Kafes karışım dizaynı kullanılarak yapılan modelleme neticesinde gam solüsyonunda ilgili galaktomannan tip ve miktarındaki değişime bağlı olarak örneklerin yatışkan faz kesme reolojik analizleri neticesinde kaydedilen kıvam katsayısı, akış davranış indeksi ve ağızdaki kesme hızı olan 50 s^{-1}'deki görünür viskozite değerlerindeki değişime ait grafikler sırasıyla Şekil 6, 7 ve 8'de gösterilmiştir.

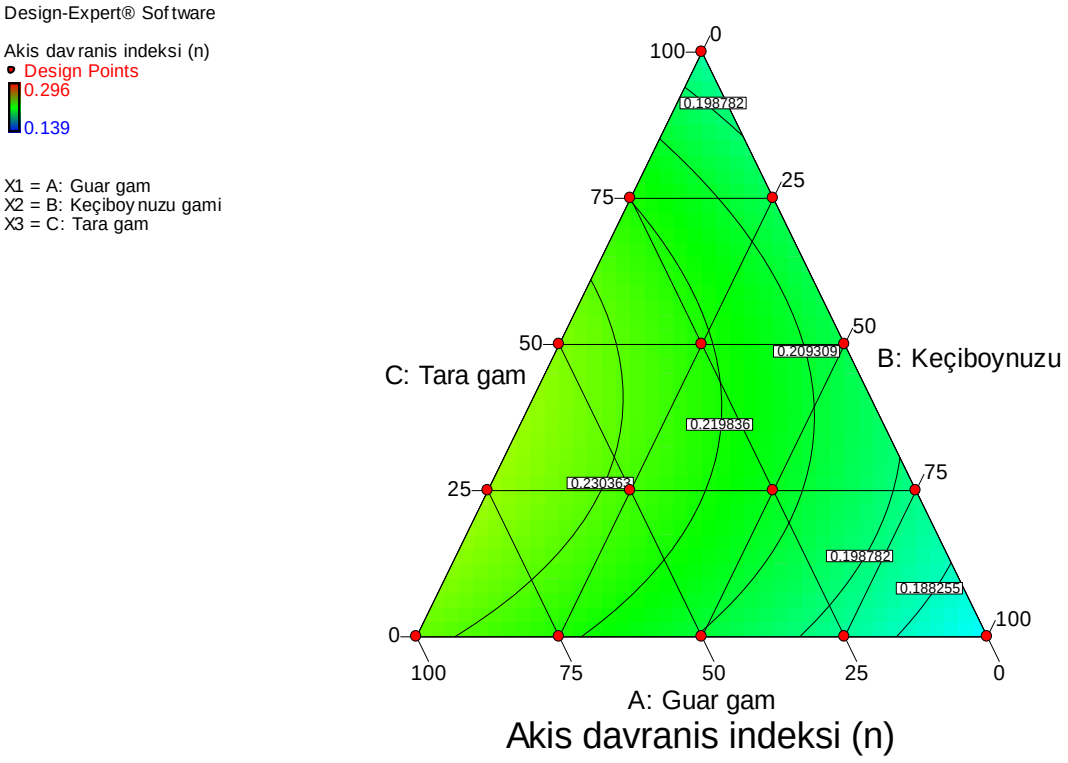


Şekil 5. pH 5 değerinde gam solüsyonlarına ait kesme hızına bağlı olarak görünür viskozite değişimleri (**D.N. 1:** Tara gam (%50)+ksantan gam (%50), **D.N. 2:** Ksantan gam (%50)+, tara gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25), **D.N.5:** Keçiboynuzu gamı (%50)+ksantan gam (%50), **D.N.10:** Guar gam (%25)+tara gam (%25)+ksantan gam (%50), **D.N.12:** Guar gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25)+ksantan gam (%50) ve **D.N.15:** Guar gam (%50)+ksantan gam (%50))

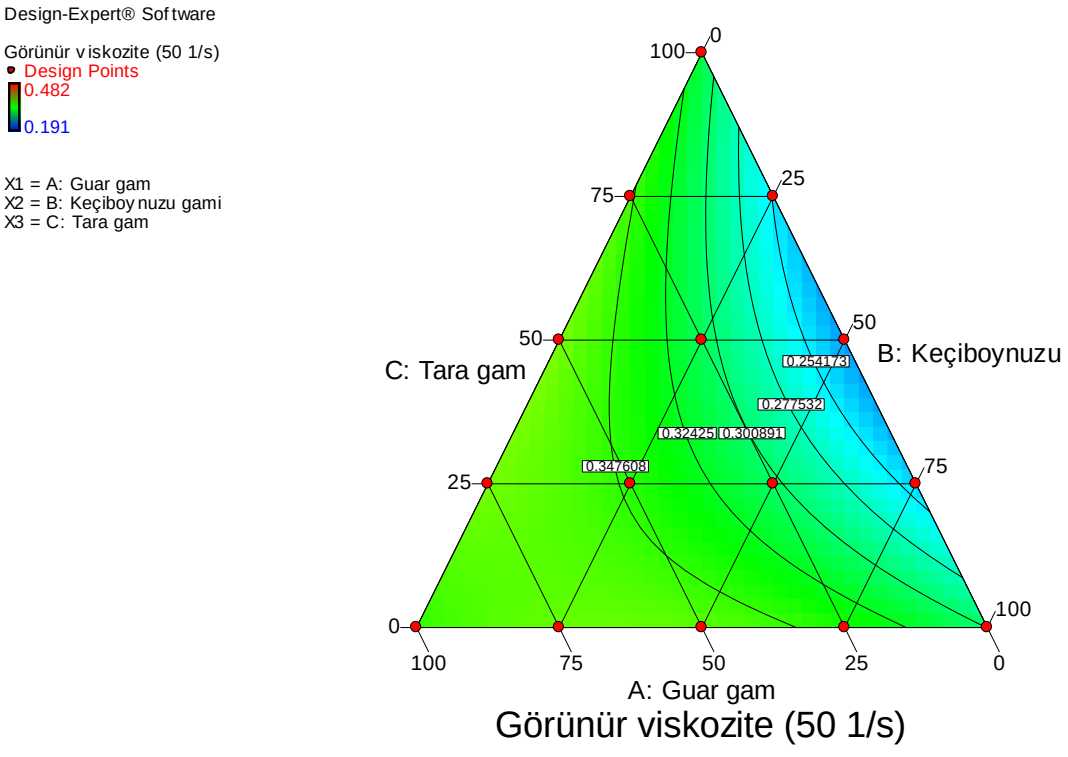


Şekil 6. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kıvam katsayısındaki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5)

Şekil 6 incelendiğinde gam tipi ve miktarına bağlı olarak örnek solüsyonlarının kıvam katsayısı değerleri değişiklik sergilemiş, bu değişim karışımda guar gam ve keçiboynuzu gamı kullanımı yönünde olduğunda kıvam katsayısının yükselişi şeklinde, guar gam ve tara gam karışımı ile hazırlanan solüsyonlarda ise kıvam katsayısının düşüşü şeklinde olmuştur. Gamların tekli kullanımları, karışım şeklinde kullanımlara kıyasla daha düşük kıvam katsayısı değerleri göstermiştir. Genel olarak şekilden de görüleceği üzere, kıvam katsayısı değerleri uç noktalara gidildikçe düşüş kenar orta noktalarına gidildikçe de yükseliş sergilemiştir. Şekil 7 ise gam tipi ve miktarlarına bağlı olarak gam solüsyonlarının pH 5 değerinde akış davranış indeksi değerlerindeki değişimi göstermektedir. Kontur değerlerine dikkat edildiğinde, kıvam katsayısı değerlerinin aksine ve bu değerler ile negatif korelasyon sergileyecek şekilde guar gam ve tara gam karışımlarında daha yüksek değerler, guar gam ve keçiboynuzu karışımlarında ise daha yüksek değerler elde edilmiş, uç noktalarda kıvam katsayısı değerleri artmış, kenar nokta kontur değerlerinde ise akış davranış indeksi değerleri düşüş sergilemiştir. Örneklerin ağızdaki kesme hızı değeri olan 50 1/s'deki görünür viskozite değerlerine göz atıldığında ise, kıvam katsayısına paralel şekilde, keçiboynuzu gamı ile guar gamın karışım şeklinde kullanıldığı kısımlarda daha yüksek değerler, tara gam ile guar gamın karışım şeklinde kullanıldığı durumlarda ise daha düşük değerler verdiği gözlenmiştir (Şekil 8)



Şekil 7. Galaktomannan tipi ve miktarına göre akış davranış indeksi değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5)



Şekil 8. Galaktomannan tipi ve miktarına göre görünür viskozite değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5)

pH 5 değerinde hazırlanan örneklerin kıvam katsayısı değerlerine ait ANOVA tablosu ise Tablo 9'da gösterilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere ksantan gam ile gam çözeltilerinin lineer olarak oluşturdukları karışımların kıvam katsayısı değerlerini gam tipi ve miktarı etkilese ve buna bağlı olarak kıvam katsayısı değerleri değişim gösterse de, bu değişim ve gamlar arasında meydana gelen etkileşim istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

Tablo 9. Kıvam katsayısı değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5)

	Kareler		Ortalama	F	p-value
Kaynak	toplamı	S.D	kare	Değeri	Prob > F
Model	11.8183	5.0000	2.3637	0.7103	0.6308
Lineer karışım	2.4499	2.0000	1.2250	0.3681	0.7020
AB	0.2471	1.0000	0.2471	0.0743	0.7914
AC	7.4787	1.0000	7.4787	2.2474	0.1681
BC	0.4025	1.0000	0.4025	0.1210	0.7360
Residual	29.9493	9.0000	3.3277		
Cor Total	41.7676	14.0000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Karışım solüsyonlarının kıvam katsayısı değerleri ile negatif korelasyon ($r=-0.373$) sergileyen akış davranış indeksi değerleri ise guar gam ve keçiboynuzu gamlarının karışım halinde kullanıldığı solüsyonlarda düşük, düşük olduğu solüsyonlarda ise yüksek bulunmuştur. Bu bağlamda ksantan gam ile guar ve keçiboynuzu galaktomannanlarının karışım şeklinde kullanıldığı solüsyonlar daha baskın bir şekilde Newton tipi olan yalancı akış davranışı gösterirken, diğer gamlar olan guar gam ve tara gamının kullanımı ile davranış yalancı plastik özelliğinden bir miktar uzaklaşma meydana gelmiştir. Akış davranış indeksi değerlerine ait ANOVA tablosu Tablo 10'da gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere lineer karışım solüsyonların akış davranış indeksi değerleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). Bununla birlikte gamlar arasında var olan etkileşimin de istatistiksel olarak önemsiz olduğu gözlenmiştir ($p>0.05$).

Tablo 10. Akış davranış indeksi değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5)

	Kareler		Ortalama	F	p-value
Kaynak	toplamı	S.D	kare	Değeri	Prob > F
Model	0.0047	5.0000	0.0009	0.3560	0.8661
Lineer karışım	0.0037	2.0000	0.0019	0.7000	0.5217
AB	0.0007	1.0000	0.0007	0.2586	0.6233
AC	0.0005	1.0000	0.0005	0.1777	0.6832
BC	0.0000	1.0000	0.0000	0.0044	0.9488
Residual	0.0238	9.0000	0.0026		
Cor Total	0.0285	14.0000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Örneklerin ağızdaki kesme hızı değeri olan 50 1/s'deki görünür viskozite değerlerinin modellenmesi sonrasında değerlerdeki değişim kıvam katsayısı değerlerine paralellik

sergilemiş, kıvam katsayısı ile aralarında gözlenen pozitif korelasyon (r=0.678) kontur grafiğe de yansımıştır. Bu bağlamda ksantan gamın sabit olarak yer aldığı (%0.25) karışımlarda galaktomannan olarak guar gam ve keçiboynuzu gamının oransal olarak miktarının artışı ile görünür viskozite değerlerinde de artış meydana gelmiş, en düşük değerler tara-guar gam ikilisinin birlikte kullanımları neticesinde elde edilmiştir. Bu bağlamda en düşük değerler ise tara gamın oran olarak baskın olduğu karışımlarda tespit edilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere ksantan gam ile gam çözeltilerinin lineer olarak oluşturdukları karışımların görünür viskozite değerlerini gam tipi ve miktarı etkilese de bu etki ve gamların arasındaki etkileşim neticesinde ortaya çıkan etki, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (p>0.05).

Tablo 11. Kıvam katsayısı değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	0.0298	5.0000	0.0060	1.1304	0.4102
Lineer karışım	0.0183	2.0000	0.0092	1.7366	0.2302
AB	0.0015	1.0000	0.0015	0.2811	0.6088
AC	0.0068	1.0000	0.0068	1.2877	0.2858
BC	0.0013	1.0000	0.0013	0.2483	0.6302
ABC	0.0475	9.0000	0.0053		
Residual	0.0773	14.0000			
Cor Total	0.0298	5.0000	0.0060	1.1304	0.4102

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Tüm örneklerin pH 5 değerinde gerçekleştirilen yatışkan faz kesme reolojik özellikleri göz önüne alındığında, istenirlik fonksiyonu dikkate alınarak kıvamlılık için gerçekleştirilen maksimizasyon ve minimizasyon işlemleri neticesinde elde edilen değerler de aşağıda tablolaştırılmıştır.

Tablo 12. Örneklerin yatışkan faz kesme reolojik değerlerine ait maksimizasyon değerleri (pH 5)

Sayı	Guar gam	Keçiboynuzu gamı	Tara gam	Kıvam katsayısı (K)	Akış davranış indeksi (n)	Görünür viskozite (50 1/s)	İstenirlik
1	87.866	12.134	0.000	7.832	0.206	0.333	0.520

Tablo 13. Örneklerin yatışkan faz kesme reolojik değerlerine ait minimizasyon değerleri (pH 5)

Sayı	Guar gam	Keçiboynuzu gamı	Tara gam	Kıvam katsayısı (K)	Akış davranış indeksi (n)	Görünür viskozite (50 1/s)	İstenirlik
1.000	51.707	0.000	48.293	5.158	0.205	0.231	0.692

Tablolardan da görüleceği üzere en yüksek kıvam katsayısı ve görünür vizkozite değeri ve de buna bağlı olarak minimum akış davranış indeksi değeri %0.25 ksantan gam ile galaktomannan olarak da guar gam (%87.8) ve keçiboynuzu gamının (%12.2) kullanıldığı

solüsyonlarda, minimum kıvam katsayısı ve görünür viskozite değeri ve buna paralel maksimum akış davranış indeksi değerleri ise guar gam (%51.7) ve tara gamın (%48.3) karışımı ile hazırlanan solüsyonlarda gözlenebilecektir.

4.2 Dinamik faz kesme reolojik analiz sonuçları

4.2.1 pH 3 değerinde elde edilen dinamik faz kesme reolojik sonuçlar

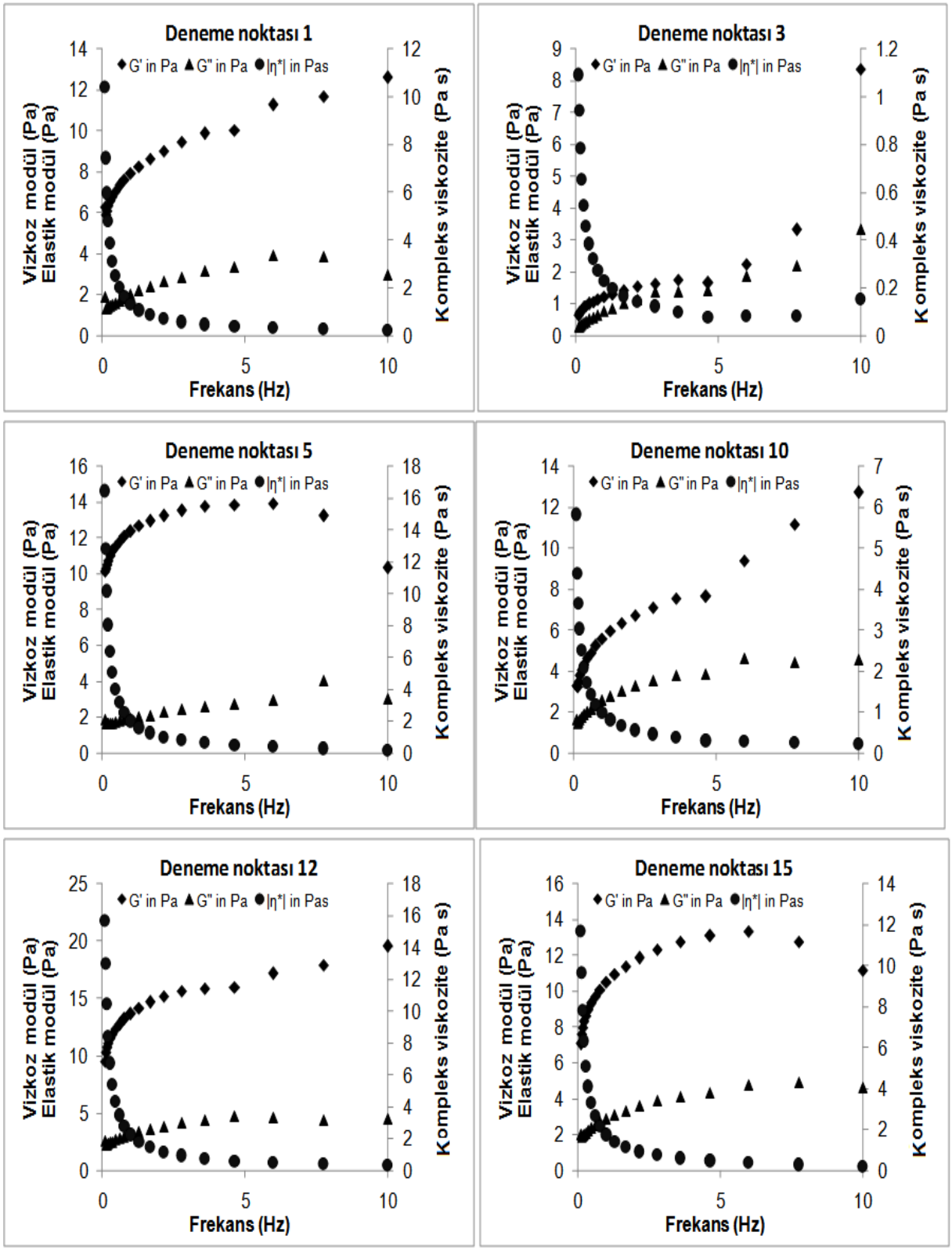
Ksantan gam ile üç farklı galaktomannan tipinin tekli ve farklı oranlarda karışımları şeklinde hazırlanan çözeltilerin dinamik kesme reolojik analizleri sonrasında kaydedilen elastik modül (G'), viskoz modül (G''), kompleks modül (G*), kompleks viskozite (η*(Pas)) ve tanjant delta değerleri sabit frekans değerinde (1 Hz) kaydedilerek Tablo 14'de, bazı deneme noktaları için bu dinamik parametrelerin frekansa bağlı olarak değişimleri ise Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere frekansa bağlı olarak elastik ve viskoz modül değerleri artış, kompleks viskozite değerleri düşüş sergilemiştir.

Tablo 14. Çözeltilere ait dinamik kesme reolojik parametre değerleri (pH 3)

D.N	f in Hz	G' (Pa)	G'' (Pa)	G* (Pa)	η*(Pas)	tan(ϕ)
1	1	7.92	2.02	8.17	1.30	0.26
2	1	8.63	1.93	8.84	1.41	0.22
3	1	1.22	0.75	1.43	0.23	0.62
4	1	14.50	2.25	14.67	2.34	0.16
5	1	12.37	1.92	12.52	1.99	0.16
6	1	4.92	1.68	5.20	0.83	0.34
7	1	7.16	1.87	7.40	1.18	0.26
8	1	8.00	1.98	8.24	1.31	0.25
9	1	25.34	2.90	25.51	4.06	0.12
10	1	5.60	2.56	6.16	0.98	0.46
11	1	12.69	3.32	13.13	2.09	0.26
12	1	13.66	3.13	14.01	2.23	0.23
13	1	4.89	2.47	5.48	0.87	0.51
14	1	23.32	2.68	23.48	3.74	0.12
15	1	10.50	2.90	10.90	1.73	0.28

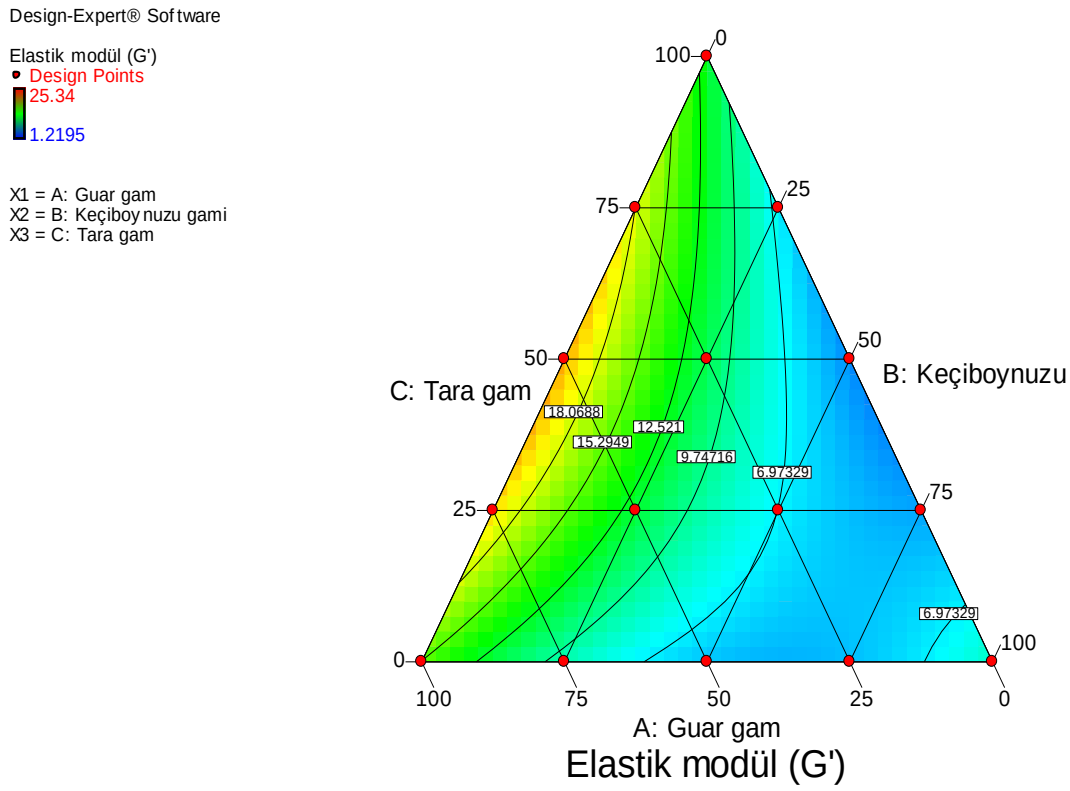
Tablodan da görüleceği üzere örneklerin elastik modülü değerleri 1.22-25.34 Pa aralığında değişim göstermiş, en yüksek değer %25 guar gam ve %75 keçiboynuzu gamı karışımının ksantan gam ile karıştırılması sonucu hazırlanan solüsyonda gözlenirken, en düşük elastik modül değerinin keçiboynuzu gamı ile tara gamın eşit seviyede karıştırıldığı solüsyonda belirlenmiştir. Buna paralel olarak en düşük viskoz modülü değeri yine aynı şekilde elastik modülü değerinin en düşük olduğu deneme noktasında belirlenirken, en yüksek elastik modül değeri guar gam ile keçiboynuzu gamı karışımdan oluşan 11 nolu deneme noktasında tespit edilmiştir. Viskoz modülü değerleri elastik modülü değerlerine kıyasla çok düşük seviyelerde bulunmuş ve 0.75-3.32 Pa değerleri arasında değişim sergilemiştir. Elastik

modül ile viskoz modül parametrelerinin bir fonksiyonu olan elastik modül değeri ise 1.43-25.51 Pa değerleri arasında değişmiş ve elastik modülün en yüksek olduğu deneme noktasında en yüksek, en düşük olduğu noktada da en düşük olarak tespit edilmiştir. Örneklerin kompleks viskozite değerleri ise 0.23-4.06 Pa s değerleri arasında değişim sergilemiş, tüm elastik modül değerinin en düşük olduğu 3 nolu deneme noktasında kompleks viskozite değeri de en düşük seviyede kaydedilmiştir. Viskoz modülün elastik modül değerlerine oranlanmasıyla elde edilen tanjant delta değerlerinin tamamı birim değerin altında kaydedilmiş ve bu şekilde elastik modül ile viskoz modül değerlerinin frekansa bağlı olarak değişimlerinde herhangi bir kesişim meydana gelmediği belirlenmiştir.



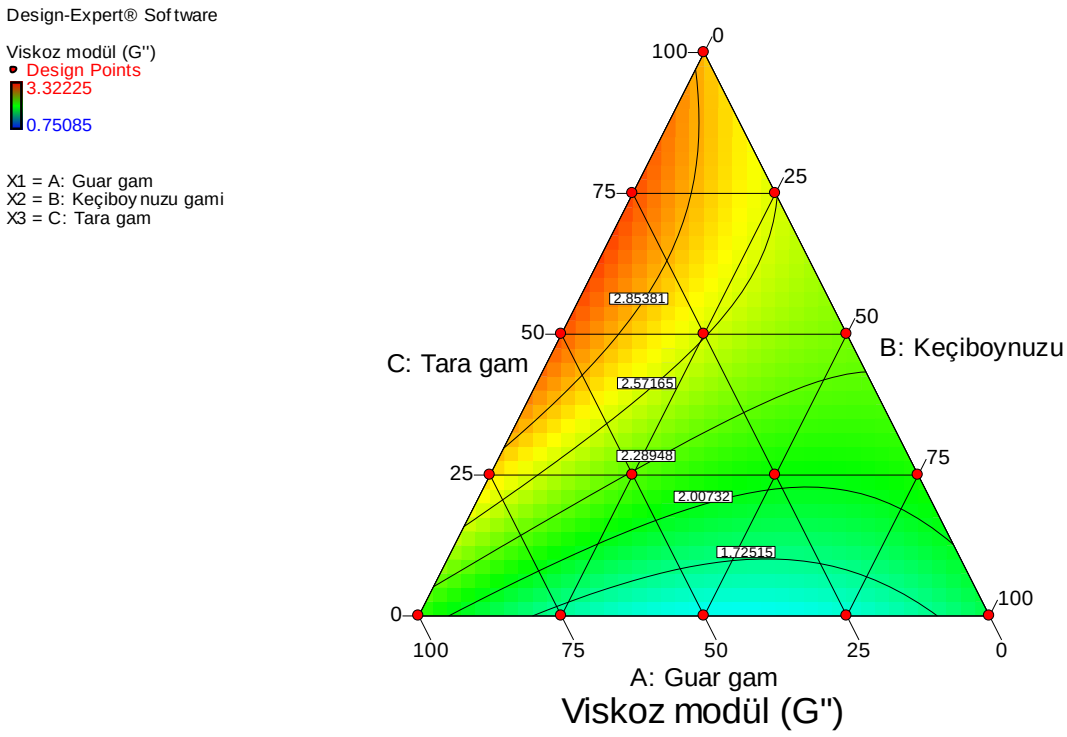
Şekil 9. pH 3 değerinde gam solüsyonlarına ait frekansa bağlı olarak dinamik reolojik parametre değerlerindeki değişimleri (**D.N. 1:** Tara gam (%50)+ksantan gam (%50), **D.N. 2:** Ksantan gam (%50)+, tara gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25), **D.N.5:** Keçiboynuzu gamı (%50)+ksantan gam (%50), **D.N.10:** Guar gam (%25)+tara gam (%25)+ksantan gam (%50), **D.N.12:** Guar gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25)+ksantan gam (%50) ve **D.N.15:** Guar gam (%50)+ksantan gam (%50))

Gam solüsyonlarının dinamik kesme reolojik parametre değerleri kafes karışım deneme dizaynı ile modellenerek ilgili parametrelerin ilave edilen gam tipi ve miktarına bağlı olarak nasıl bir değişim sergilediği Şekil 10-14'de gösterilen kontur grafiklerle ifade edilmiştir. Şekil 10'da görüleceği üzere örneklerin elastik modülü değerleri önemli ölçüde değişim sergilemiş, bu değişim sadece tara gamın kullanılması durumunda düşüş, buna karşın karışımda guar gam ile keçiboynuzu gamının kullanımı durumunda da artış şeklinde olmuştur. Benzer bir durum Şekil 11'de gösterilen viskoz modül değerleri içinde tespit edilmiş, guar gam ile keçiboynuzu gamının karışım halinde kullanılması durumunda değerler artış, solüsyonda tara gamın baskın gam haline gelmesi durumunda ise değerler düşüş sergilemiştir.

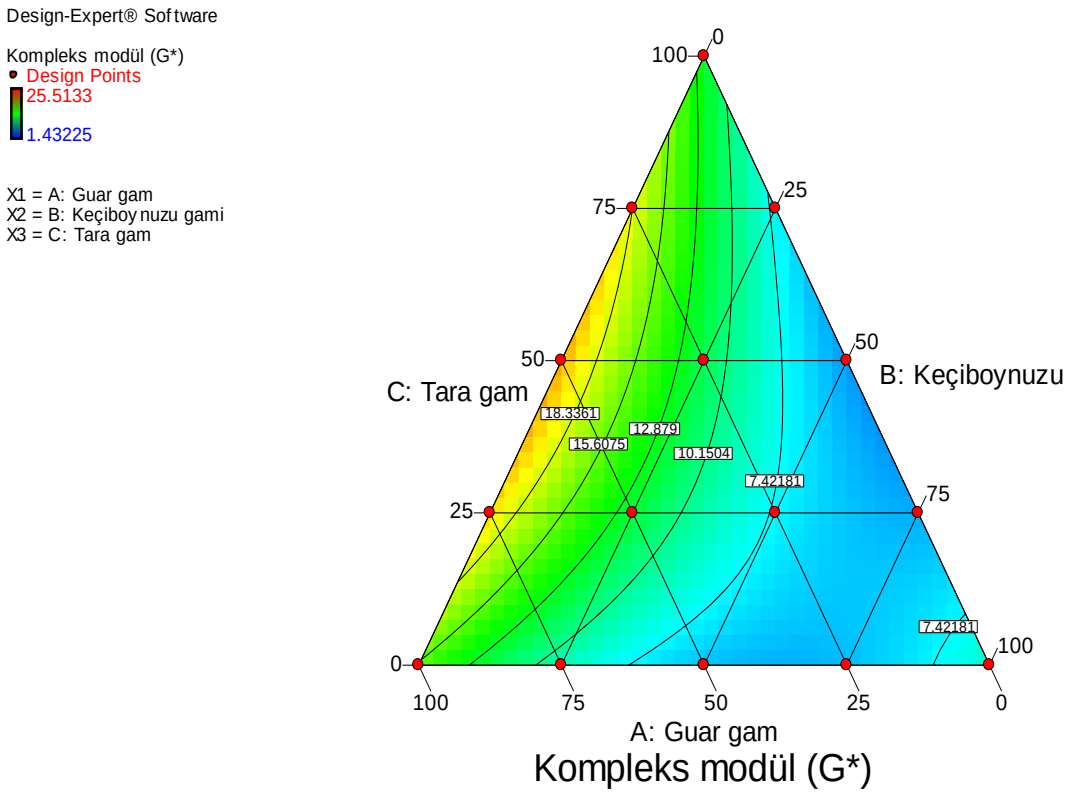


Şekil 10. Galaktomannan tipi ve miktarına göre elastik modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3)

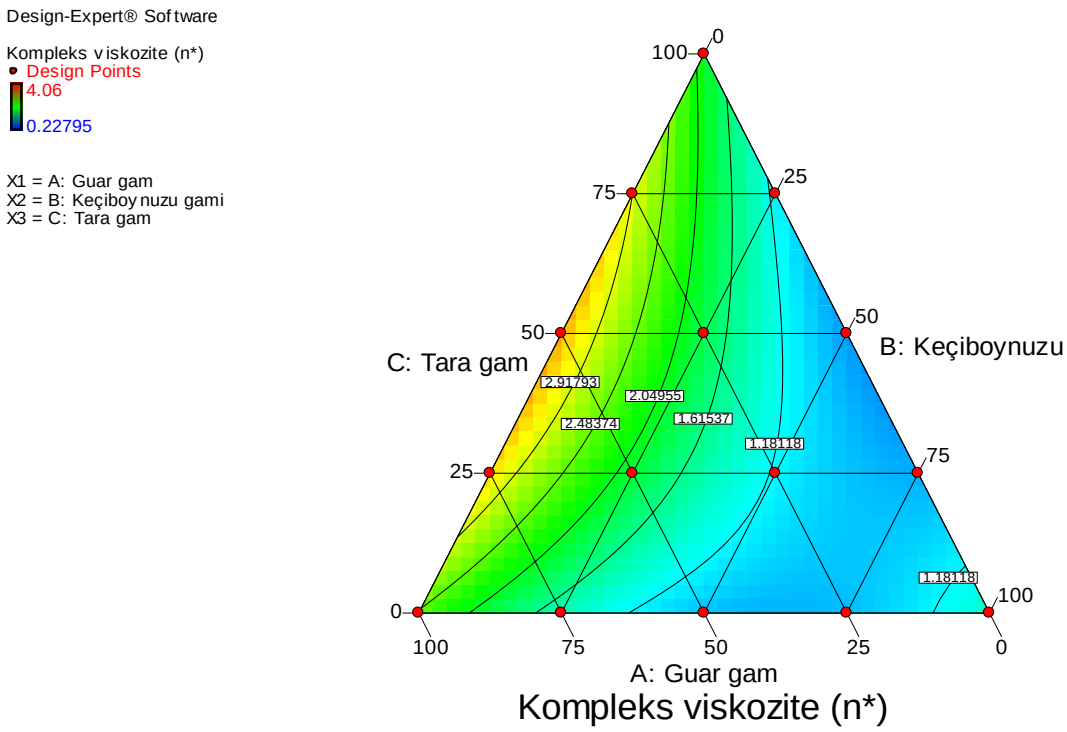
Şekil 12'de elastik ve viskoz modül değerlerinin bir fonksiyonu olan kompleks modül değerleri gösterilmiş, bu değerlerdeki değişimin de elastik modül değerlerindeki değişime çok benzer olduğu, tara gamın artışı ile değerlerin düşüş sergilediği belirlenmiştir. Örneklerin kompleks viskozite değerlerine bakıldığında tara gam miktarındaki artış ile artış, düşüş ile düşüş sergilendiği gözlenmiş, tanjant delta değerlerinin ise tekli gam kullanımında düşüş, tüm gamların bir arada kullanıldığı karışımlarda ise yükseliş gösterdiği tespit edilmiştir.



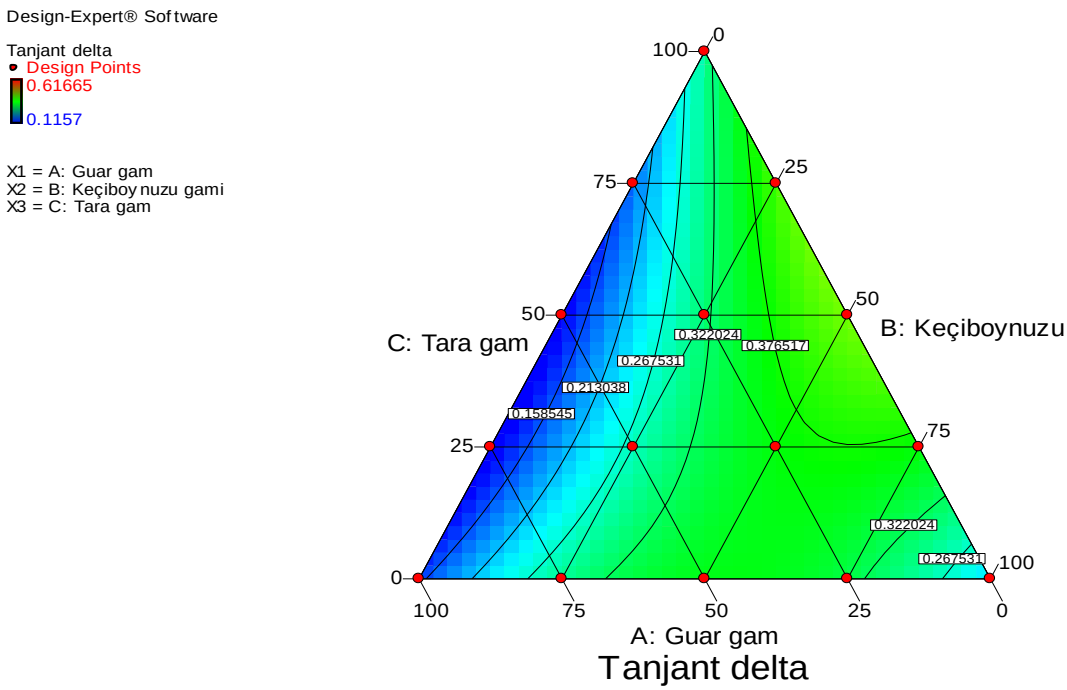
Şekil 11. Galaktomannan tipi ve miktarına göre viskoz modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3)



Şekil 12. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kompleks modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3)



Şekil 13. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kompleks viskozite değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3)



Şekil 14 . Galaktomannan tipi ve miktarına göre tanjant delta değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 3)

pH 3 değerinde hazırlanan örneklerin dinamik kesme reolojik parametreleri kapsamında elastik modül değerlerine ait ANOVA tablosu ise Tablo 15'de gösterilmiştir. Tablodan

görüldüğü üzere ksantan gam ile gam çözeltilerinin lineer olarak oluşturdukları karışımların elastik modül değerlerini gam tipi ve miktarı önemli ölçüde etkilemiş ve buna bağlı olarak elastik modül değerleri değişim göstermiştir ($p<0.05$).

Tablo 15. Elastik modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	417.807	5.000	83.561	3.747	0.0412
Lineer karışım	247.579	2.000	123.790	5.550	0.0269
AB	62.057	1.000	62.057	2.782	0.1297
AC	40.693	1.000	40.693	1.825	0.2098
BC	42.231	1.000	42.231	1.893	0.2021
Residual	200.733	9.000	22.304		
Cor Total	618.539	14.000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Viskoz modülü değerlerine ait ANOVA tablosu Tablo 16'da gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere lineer karışım solüsyonların viskoz modülü değerleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Bununla birlikte gamlar arasında var olan etkileşimin de istatistiksel olarak önemsiz olduğu gözlenmiştir ($p>0.05$).

Tablo 16. Viskoz modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	3.9286	5	0.7857	3.2007	0.0619
Lineer karışım	2.9419	2	1.4709	5.9919	0.0222
AB	0.4560	1	0.4560	1.8577	0.2060
AC	0.0000	1	0.0000	0.0001	0.9907
BC	0.3669	1	0.3669	1.4947	0.2525
Residual	2.2094	9	0.2455		
Cor Total	6.1380	14			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Kompleks modülü değerlerine ait ANOVA tablosu Tablo 17'de gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere lineer karışım solüsyonların kompleks modülü değerleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Bununla birlikte gamlar arasında var olan etkileşimin de istatistiksel olarak önemsiz olduğu gözlenmiştir ($p>0.05$).

Tablo 17. Kompleks modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	410.731	5.000	82.146	3.745	0.0413
Lineer karışım	244.676	2.000	122.338	5.577	0.0266
AB	61.194	1.000	61.194	2.790	0.1292
AC	37.924	1.000	37.924	1.729	0.2211
BC	42.177	1.000	42.177	1.923	0.1989
Residual	197.419	9.000	21.935		
Cor Total	608.150	14.000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Kompleks viskozite değerlerine ait ANOVA tablosu Tablo 18'de gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere lineer karışım solüsyonların kompleks viskozite değerleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Bununla birlikte gamlar arasında var olan etkileşimin de istatistiksel olarak önemsiz olduğu tespit edilmiştir ($p>0.05$).

Tablo 18. Kompleks viskozite değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	10.4011	5.0000	2.0802	3.7446	0.0413
Lineer karışım	6.1961	2.0000	3.0980	5.5768	0.0266
AB	1.5491	1.0000	1.5491	2.7886	0.1293
AC	0.9604	1.0000	0.9604	1.7288	0.2211
BC	1.0686	1.0000	1.0686	1.9237	0.1988
Residual	4.9997	9.0000	0.5555		
Cor Total	15.4007	14.0000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Tanjant delta değerlerine ait ANOVA tablosu ise Tablo 19'da gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere lineer karışım solüsyonların tanjant delta değerleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmazken ($p>0.05$), gamlar arasındaki etkileşimin tanjant delta değerleri üzerinde etkisi istatistiksel olarak da önemsiz bulunmuştur.

Tablo 19. Tanjant delta değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 3)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	0.1494	5.0000	0.0299	1.8782	0.1938
Lineer karışım	0.0632	2.0000	0.0316	1.9867	0.1929
AB	0.0142	1.0000	0.0142	0.8945	0.3690
AC	0.0313	1.0000	0.0313	1.9701	0.1940
BC	0.0335	1.0000	0.0335	2.1057	0.1807
Residual	0.1432	9.0000	0.0159		
Cor Total	0.2926	14.0000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Tüm örneklerin pH 3 değerinde gerçekleştirilen dinamik faz kesme reolojik özellikleri göz önüne alındığında, istenirlik fonksiyonu dikkate alınarak viskoelastik parametreler için gerçekleştirilen maksimizasyon ve minimizasyon işlemleri neticesinde elde edilen değerler de aşağıda tablolaştırılmıştır (Tablo 20 ve 21).

Tablo 20. Örneklerin dinamik faz kesme reolojik değerlerine ait maksimizasyon değerleri (pH 3)

Sayı	Guar gam	Keçiboynuzu gamı	Tara gam	Elastik modül	Viskoz modül	Kompleks modül	Kompleks viskozite	Tanjant delta	İstenirlik
1	48.51	51.50	0.00	20.78	3.08	21.01	3.34	0.12	0.83
2	50.00	50.00	0.00	20.74	3.09	20.97	3.34	0.12	0.83
3	15.75	84.25	0.00	18.54	2.57	18.71	2.98	0.12	0.72

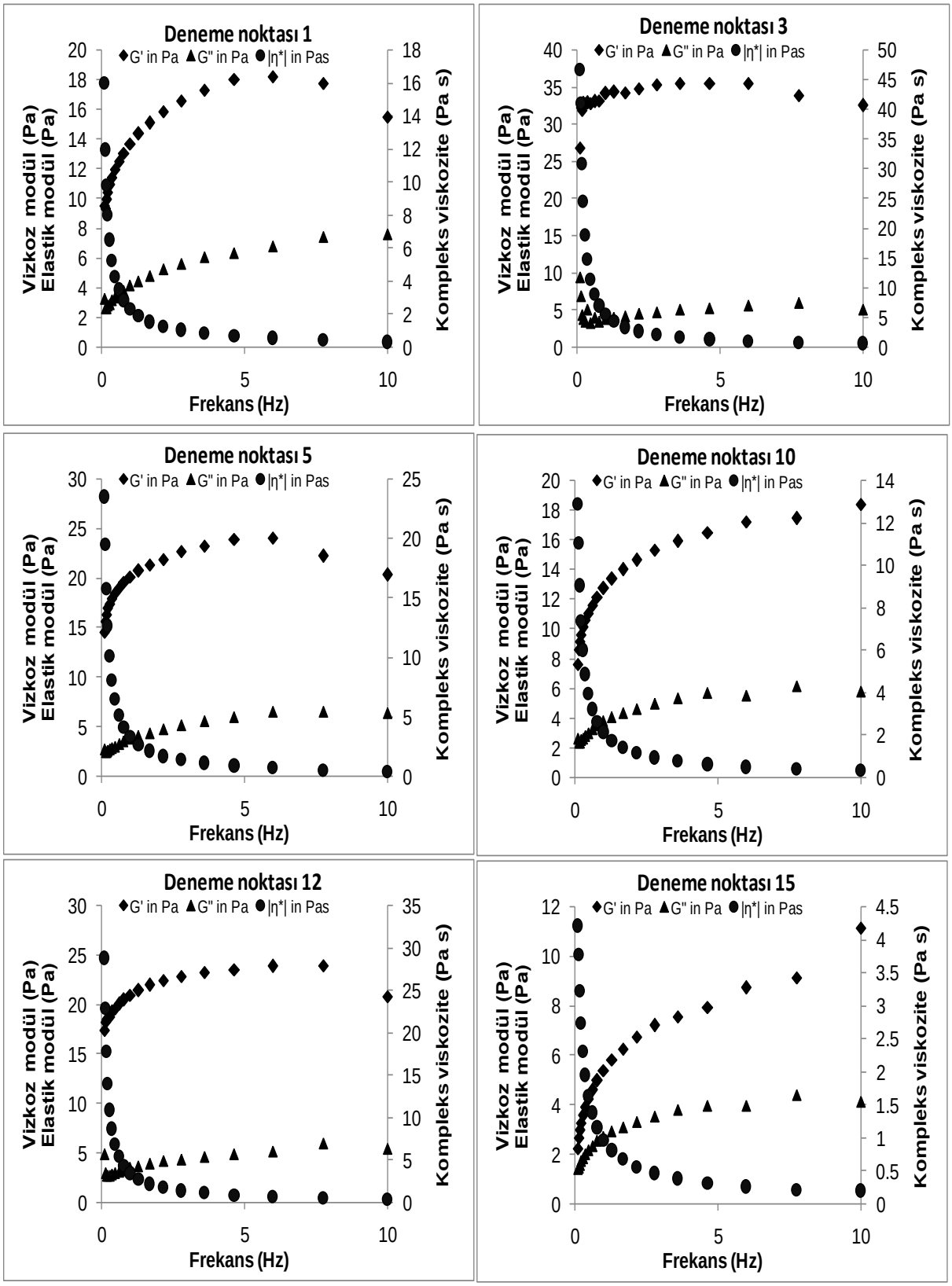
Tablo 21. Örneklerin dinamik faz kesme reolojik değerlerine ait minimizasyon değerleri (pH 3)

Sayı	Guar gam	Keçiboynuzu gamı	Tara gam	Elastik modül	Viskoz modül	Kompleks modül	Kompleks viskozite	Tanjant delta	İstenirlik
1	0	32.076	67.92	5.57	1.48	5.76	0.92	0.35	0.73
2	9.575	0	90.43	6.96	1.98	7.25	1.15	0.29	0.69

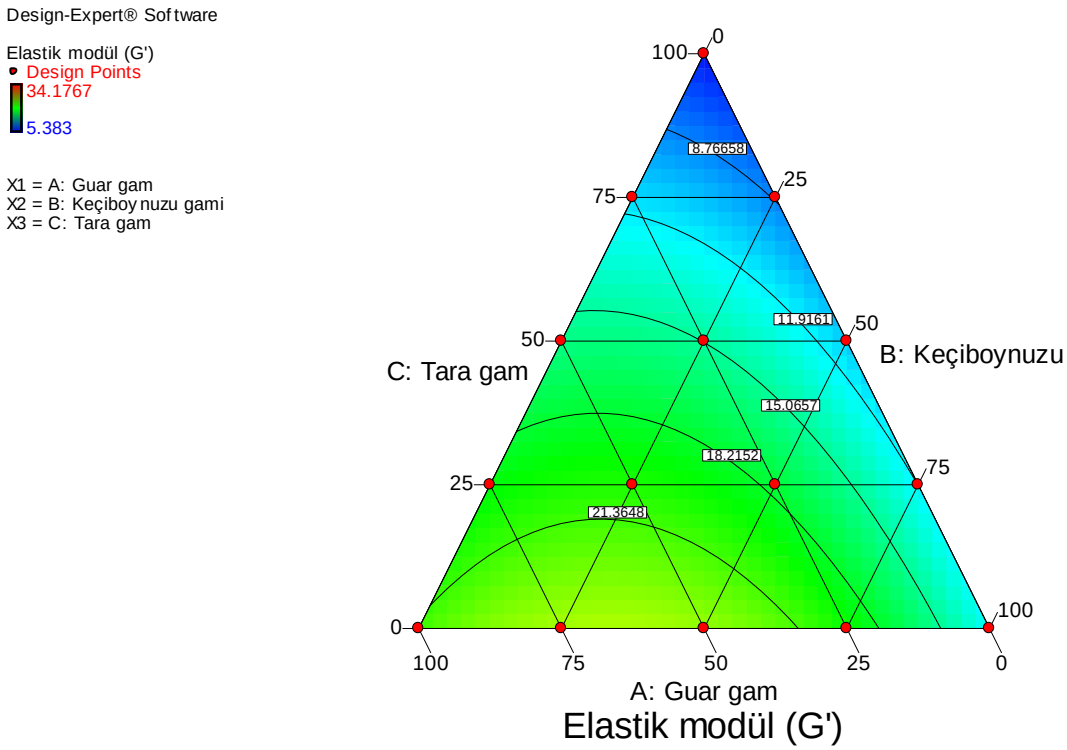
Tablolardan da görüleceği üzere en yüksek dinamik reolojik parametre değerleri %0.25 ksantan gam ile galaktomannan olarak da guar gam (%50) ve keçiboynuzu gamının (%50) karıştırılarak kullanıldığı solüsyonlarda, minimum dinamik parametre değerleri ise tara gamın oran olarak daha baskın olduğu karışımlarda belirlenmiştir. Tablo 22 gam solüsyonlarının pH 5 değerinde ölçülen dinamik kesme reolojik parametre değerlerini göstermektedir. Görüldüğü üzere pH 3 değerindeki değerler gibi gam tipi ve miktarına göre farklı büyüklükte ölçümler gerçekleştirilmiştir. Örneklerin elastik modülü ve viskoz modülü değerleri frekansa bağlı olarak artış gösterirken kompleks viskozite değerleri makramoleküler düzeydeki bağ kırılmalarından dolayı önemli ölçüde düşüş sergilemiştir.

Tablo 22. Çözeltilere ait dinamik kesme reolojik parametre değerleri (pH 5)

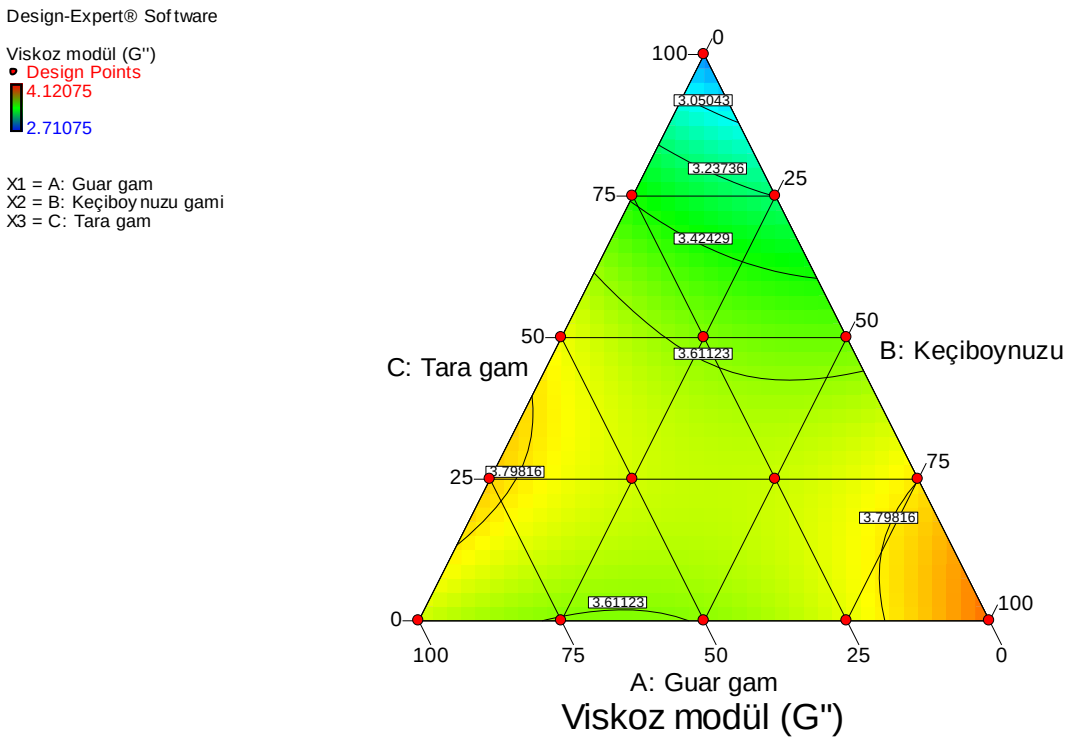
D.N	f in Hz	G' (Pa)	G'' (Pa)	G* (Pa)	η*(Pas)	tan(ϕ)
1	1	13.71	4.12	14.32	2.28	0.30
2	1	12.78	3.54	13.27	2.11	0.28
3	1	34.18	3.70	34.38	5.47	0.11
4	1	21.34	3.64	21.67	3.45	0.18
5	1	20.17	3.76	20.52	3.27	0.19
6	1	13.30	3.54	13.81	2.20	0.31
7	1	12.12	3.98	12.76	2.03	0.33
8	1	22.45	3.57	22.78	3.63	0.18
9	1	19.46	3.80	19.84	3.16	0.20
10	1	12.75	3.75	13.32	2.12	0.31
11	1	9.54	3.48	10.16	1.62	0.37
12	1	20.91	3.45	21.26	3.38	0.21
13	1	11.27	3.13	11.90	1.89	0.43
14	1	8.67	3.88	9.51	1.51	0.46
15	1	5.38	2.71	6.04	0.96	0.54



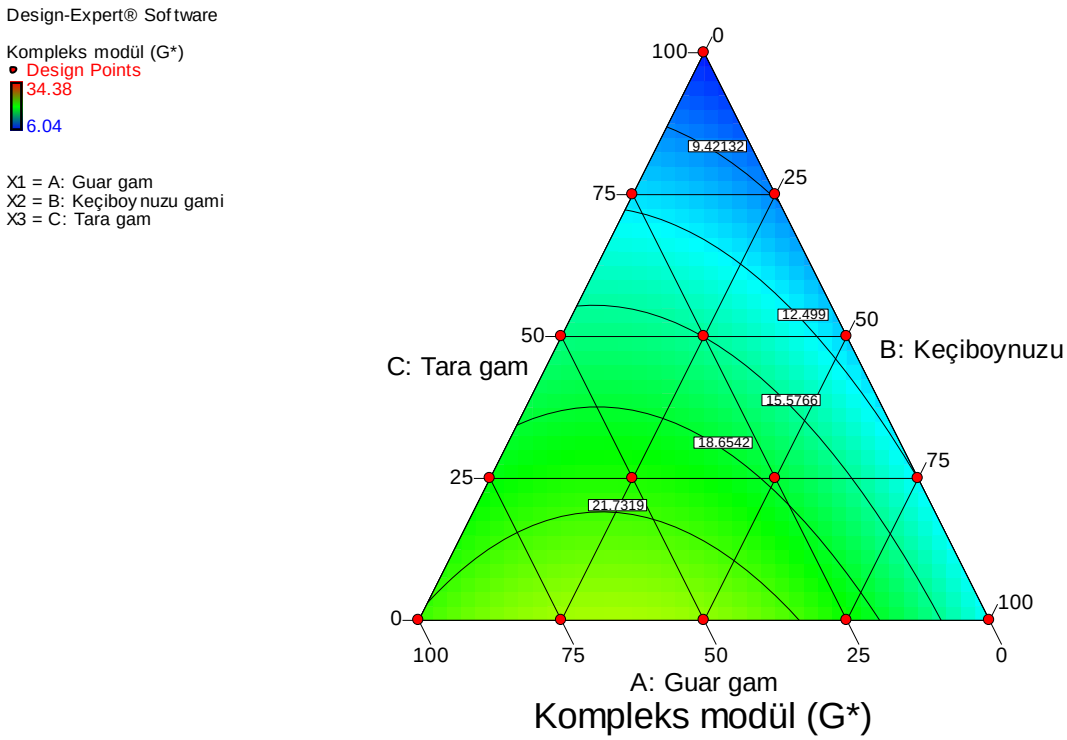
Şekil 15. pH 5 değerinde gam solüsyonlarına ait frekansa bağlı olarak dinamik reolojik parametre değerlerindeki değişimleri (**D.N. 1:** Tara gam (%50)+ksantan gam (%50), **D.N. 2:** Ksantan gam (%50)+, tara gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25), **D.N.5:** Keçiboynuzu gamı (%50)+ksantan gam (%50), **D.N.10:** Guar gam (%25)+tara gam (%25)+ksantan gam (%50), **D.N.12:** Guar gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25)+ksantan gam (%50) ve **D.N.15:** Guar gam (%50)+ksantan gam (%50))



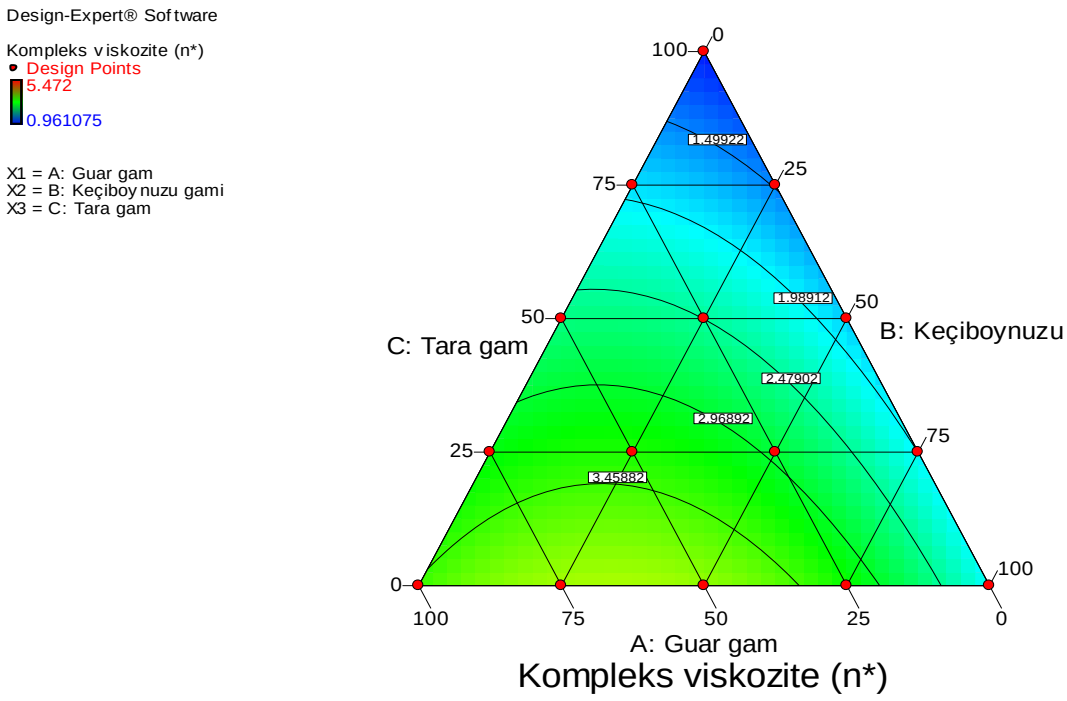
Şekil 16. Galaktomannan tipi ve miktarına göre elastik modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5)



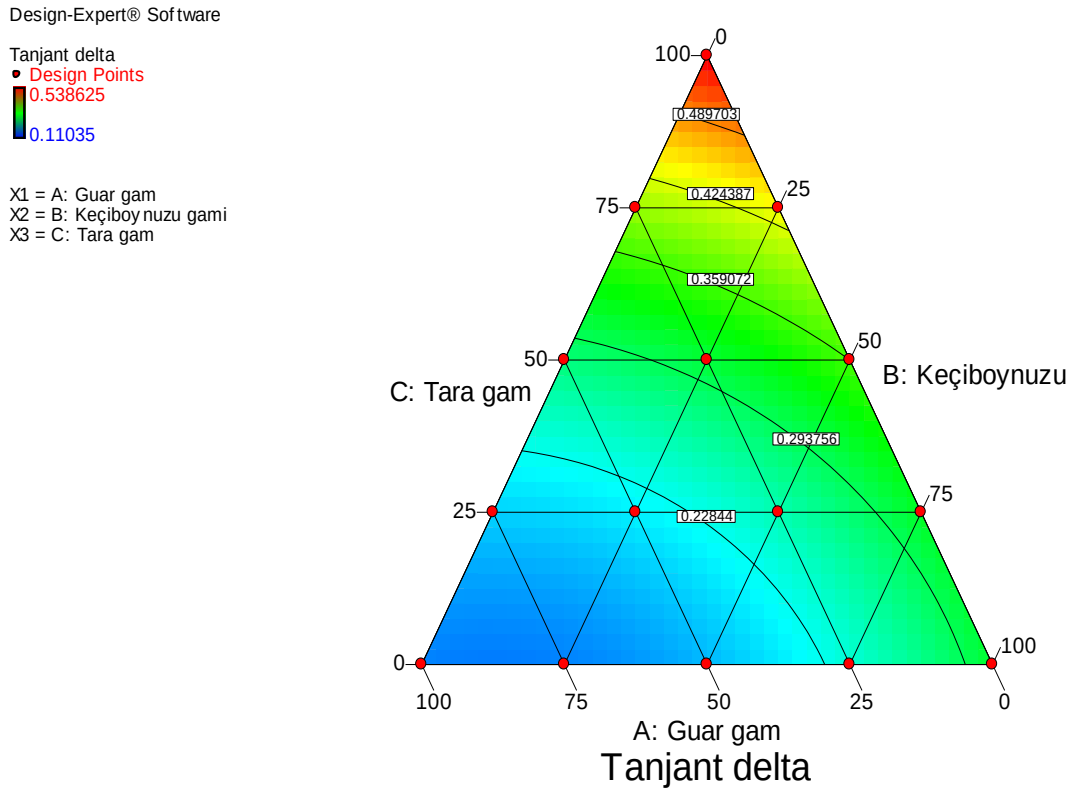
Şekil 17. Galaktomannan tipi ve miktarına göre viskoz modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5)



Şekil 18. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kompleks modül değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5)



Şekil 19. Galaktomannan tipi ve miktarına göre kompleks viskozite değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5)



Şekil 20. Galaktomannan tipi ve miktarına göre tanjant delta değerindeki değişimi gösteren kafes karışım üçlü kontur grafiği (pH 5)

pH 5 değerinde hazırlanan gam solüsyonlarının dinamik kesme reolojik parametre değerleri kafes karışım deneme dizaynı ile modellenerek ilgili parametrelerin ilave edilen gam tipi ve miktarına bağlı olarak nasıl bir değişim sergilediği Şekil 16-20'de gösterilen kontur grafiklerle ortaya konmuştur. Şekil 16'da görüleceği üzere örneklerin elastik modülü değerleri önemli ölçüde değişim sergilemiş, bu değişim sadece guar gamın kullanılması durumunda önemli ölçüde düşüş göstermiş, buna karşın karışımda keçiboynuzu gamının kullanımının artması ile de yükselmiştir. Benzer bir durum Şekil 17'de gösterilen viskoz modül değerleri içinde tespit edilmiş, tara gam ya da keçiboynuzu gamının tekli olarak kullanılması durumunda değerler artış, solüsyonda guar gamın baskın gam haline gelmesi durumunda ise değerler düşüş sergilemiştir. Kompleks modülüs değerlerindeki değişim elastik modülü benzer şekilde gerçekleşmiş, guar gamın artışı değerleri düşürürken en çok artış keçiboynuzu gamının miktarındaki artışa paralel olarak gerçekleşmiştir. Benzer artış tara gam içinde gözlenmiştir. Örneklerin kompleks viskozite değerlerinin en yüksek olduğu gam solüsyonları da keçiboynuzu gamının oransal olarak diğer iki gama nazaran daha yüksek seviyelerde yer aldığı karışımlar olarak tespit edilmiştir. Guar gam miktarındaki artış kompleks viskozite değerlerini düşürmüştür. Örneklerin elastik modülü ile viskoz modülü değerlerinin kesişime daha çok yaklaştığı durumlar, guar gam miktarının fazla olduğu örneklerde gözlenmiş,

keçiboynuzu gamı ya da tara gam kullanılan örneklerde kesişim ihtimali diğerlerine nazaran daha düşük bulunmuştur (Şekil 21).

pH 5 değerinde hazırlanan örneklerin dinamik kesme reolojik parametreleri kapsamında elastik modül değerlerine ait ANOVA tablosu ise Tablo 23'de gösterilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere ksantan gam ile gam çözeltilerinin lineer olarak oluşturdukları karışımların elastik modül değerlerini gam tipi ve miktarı önemli ölçüde etkilemiş ve buna bağlı olarak elastik modül değerleri değişim göstermiştir ($p<0.05$).

Tablo 23. Elastik modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5)

	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value
Kaynak					Prob > F
Model	450.278	5.000	90.056	2.869	0.0806
Lineer karışım	394.598	2.000	197.299	6.286	0.0196
AB	6.091	1.000	6.091	0.194	0.6699
AC	4.032	1.000	4.032	0.128	0.7283
BC	53.692	1.000	53.692	1.711	0.2233
Residual	282.469	9.000	31.385		
Cor Total	732.747	14.000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Viskoz modülü değerlerine ait ANOVA tablosu Tablo 24'de gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere lineer karışım solüsyonların viskoz modülü değerleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Bununla birlikte gamlar arasında var olan etkileşimin de istatistiksel olarak önemsiz olduğu tespit edilmiştir ($p>0.05$).

Tablo 24. Viskoz modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5)

	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value
Kaynak					Prob > F
Model	1.0230	5.0000	0.2046	2.9571	0.0750
Lineer karışım	0.6709	2.0000	0.3354	4.8483	0.0373
AB	0.2333	1.0000	0.2333	3.3720	0.0995
AC	0.0176	1.0000	0.0176	0.2547	0.6259
BC	0.0597	1.0000	0.0597	0.8633	0.3771
Residual	0.6227	9.0000	0.0692		
Cor Total	1.6457	14.0000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Kompleks modülü değerlerine ait ANOVA tablosu Tablo 25'de gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere lineer karışım solüsyonların kompleks modülü değerleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuş ($p<0.05$), diğer ikili etkileşimler arasındaki etkinin ise istatistiksel olarak önemsiz olduğu gözlenmiştir ($p>0.05$).

Tablo 25. Kompleks modül değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	429.449	5.000	85.890	2.838	0.0827
Lineer karışım	375.417	2.000	187.709	6.201	0.0203
AB	6.169	1.000	6.169	0.204	0.6623
AC	3.786	1.000	3.786	0.125	0.7317
BC	52.011	1.000	52.011	1.718	0.2224
Residual	272.415	9.000	30.268		
Cor Total	701.864	14.000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Kompleks viskozite değerlerine ait ANOVA tablosu Tablo 26'da gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere lineer karışım solüsyonların kompleks viskozite değerleri üzerindeki etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiş ($p<0.05$), bununla birlikte gamlar arasında var olan etkileşimin de istatistiksel olarak önemsiz olduğu görülmüştür ($p>0.05$).

Tablo 26. Kompleks viskozite değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	10.8816	5.0000	2.1763	2.8380	0.0827
Lineer karışım	9.5128	2.0000	4.7564	6.2025	0.0203
AB	0.1562	1.0000	0.1562	0.2037	0.6624
AC	0.0959	1.0000	0.0959	0.1251	0.7317
BC	1.3176	1.0000	1.3176	1.7183	0.2224
Residual	6.9017	9.0000	0.7669		
Cor Total	17.7833	14.0000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Tanjant delta değerlerine ait ANOVA tablosu ise Tablo 27'de gösterilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere lineer karışım solüsyonların tanjant delta değerleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak çok önemli bulunurken ($p<0.05$), gamlar arasındaki etkileşimin tanjant delta değerleri üzerinde etkisi istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$).

Tablo 27. Tanjant delta değerlerine ait ANOVA tablosu (pH 5)

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Ortalama kare	F Değeri	p-value Prob > F
Model	0.1674	5.0000	0.0335	9.7310	0.0020
Lineer karışım	0.1548	2.0000	0.0774	22.4952	0.0003
AB	0.0076	1.0000	0.0076	2.2206	0.1704
AC	0.0062	1.0000	0.0062	1.8068	0.2118
BC	0.0025	1.0000	0.0025	0.7244	0.4168
Residual	0.0310	9.0000	0.0034		
Cor Total	0.1983	14.0000			

A: Guar gam B: Keçiboynuzu gamı, C: Tara gam, S.D.: Serbestlik derecesi

Tüm örneklerin pH 5 değerinde gerçekleştirilen dinamik faz kesme reolojik özellikleri göz önüne alındığında, istenirlik fonksiyonu dikkate alınarak viskoelastik parametreler için gerçekleştirilen maksimizasyon ve minimizasyon işlemleri neticesinde elde edilen değerler de aşağıda tablolaştırılmıştır (Tablo 28 ve 29).

Tablo 28. Örneklerin dinamik faz kesme reolojik değerlerine ait maksimizasyon değerleri (pH 5)

Sayı	Guar gam	Keçiboynuzu gamı	Tara gam	Elastik modül	Viskoz modül	Kompleks modül	Kompleks viskozite	Tanjant delta	İstenirlik
1	0.000	67.924	32.07	24.514	3.597	24.808	3.949	0.171	0.654
2	0.000	100.	0.0	21.653	3.704	21.943	3.493	0.165	0.595

Tablo 29. Örneklerin dinamik faz kesme reolojik değerlerine ait minimizasyon değerleri (pH 5)

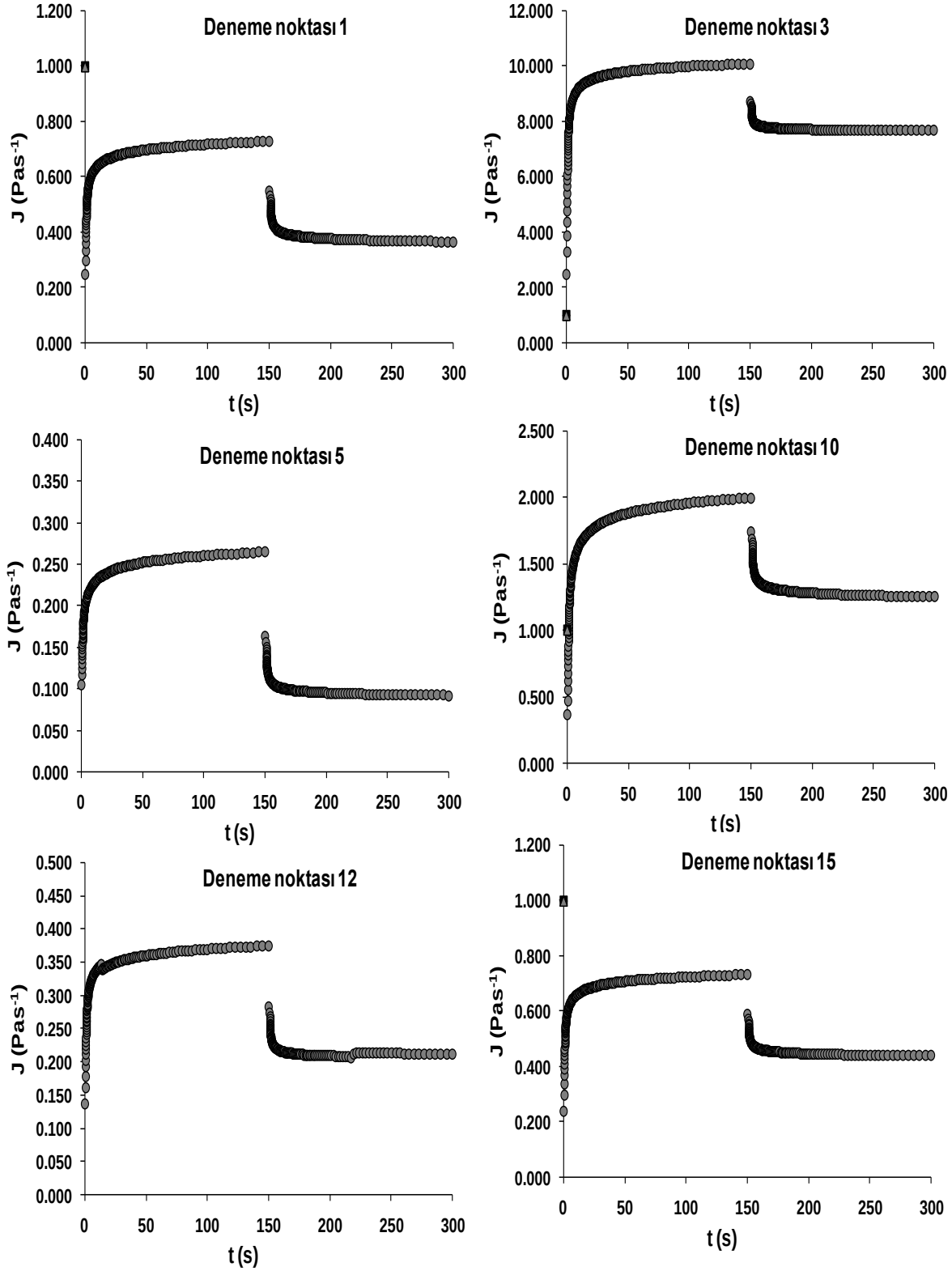
Sayı	Guar gam	Keçiboynuzu gamı	Tara gam	Elastik modül	Viskoz modül	Kompleks modül	Kompleks viskozite	Tanjant delta	İstenirlik
1	96.90	0.000	3.099	6.042	2.913	6.758	1.075	0.539	0.944
2	97.67	2.323	0.000	6.197	2.924	6.915	1.100	0.539	0.938

Tablolardan da görüleceği üzere en yüksek dinamik reolojik parametre değerleri %0.25 ksantan gam ile galaktomannan olarak da keçiboynuzu gamı (%67.9) ve tara gamının (%32.1) karıştırılarak kullanıldığı solüsyonlarda, minimum dinamik parametre değerleri ise guar gamın oran olarak daha baskın olduğu (%96.9) karışımlarda tespit edilmiştir.

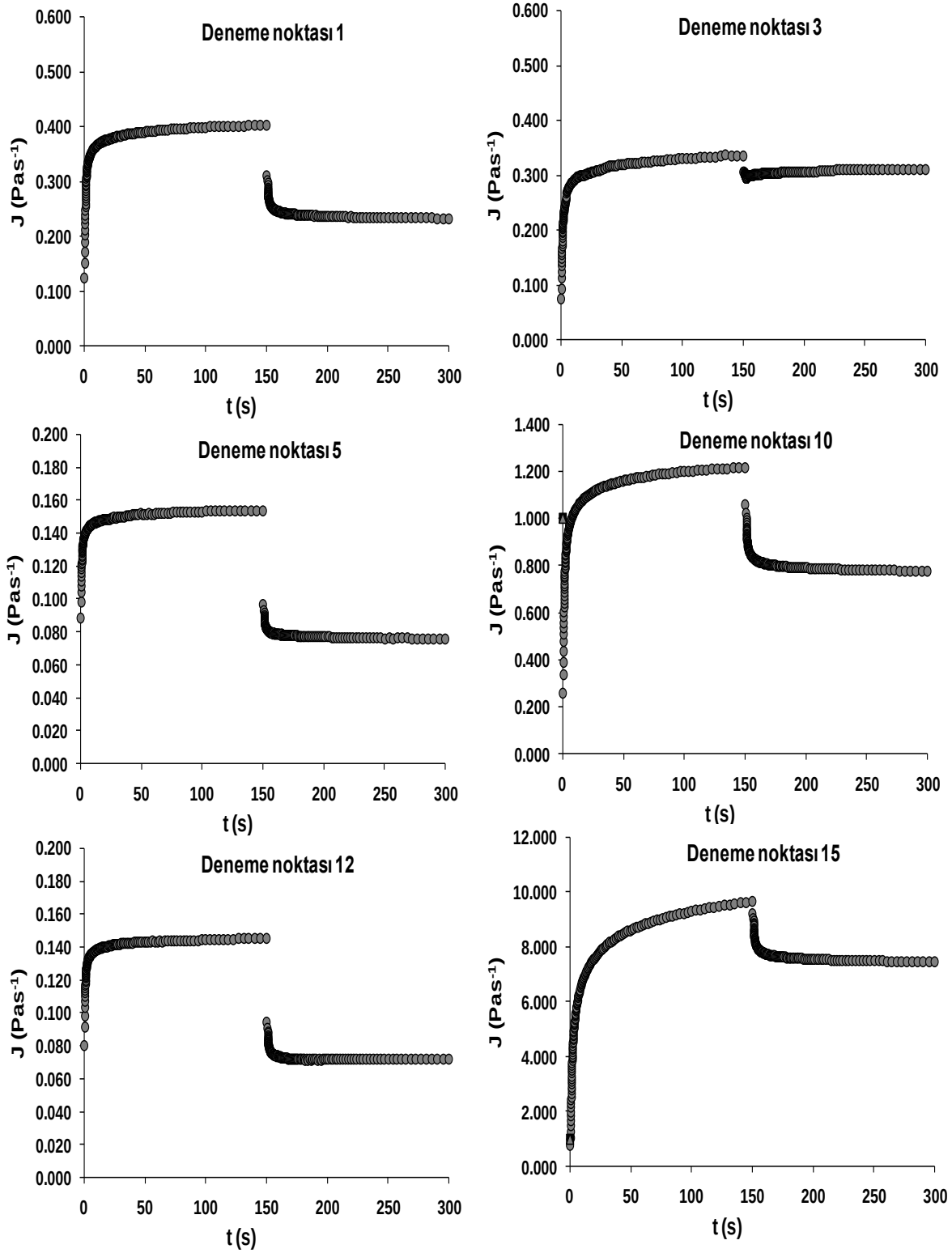
4.3 Sürünme toparlanması reolojik analiz sonuçları

4.3.1 pH 3 ve pH 5 değerinde elde edilen sürünme toparlanması reolojik sonuçları

Ksantan gam ve farklı galaktomannanlar ile farklı oranlarda hazırlanan gam çözeltilerinin reolojik olarak sürünme toparlanması analizleri sonucunda hazırlanan tüm örnek solüsyonlarında 150s süreyle uygulanan sabit frekanstaki basınç sonrasında örneklerin J değerlerinin zamanla artış gösterdiği, daha sonra uygulanan basıncın kaldırılması neticesinde de örneklerin ilgili süre sonunda (150 s) toparlanma eğilimi sergilediği, ancak geri dönüşüm oranlarında (recovery) örnek içeriğindeki galaktomannan kompozisyonuna bağlı olarak da kısmı farklılıklar gözlenebildiği görülmüştür. Örneklerin sürünme toparlanması grafikleri pH 3 değerine sahip gam solüsyonları için Şekil 22'de, pH 5 değerine sahip gam solüsyonları için ise Şekil 23'de gösterilmiştir. Örneklerin uygulanan basınç karşısında yapısal deformasyona direnç gösterebilmesi yapıda bulunan ksantan gam ve bu gam ile interaktif etki sergileyebilen galaktomannan varlığına bağlı olarak gerçekleşmiştir.



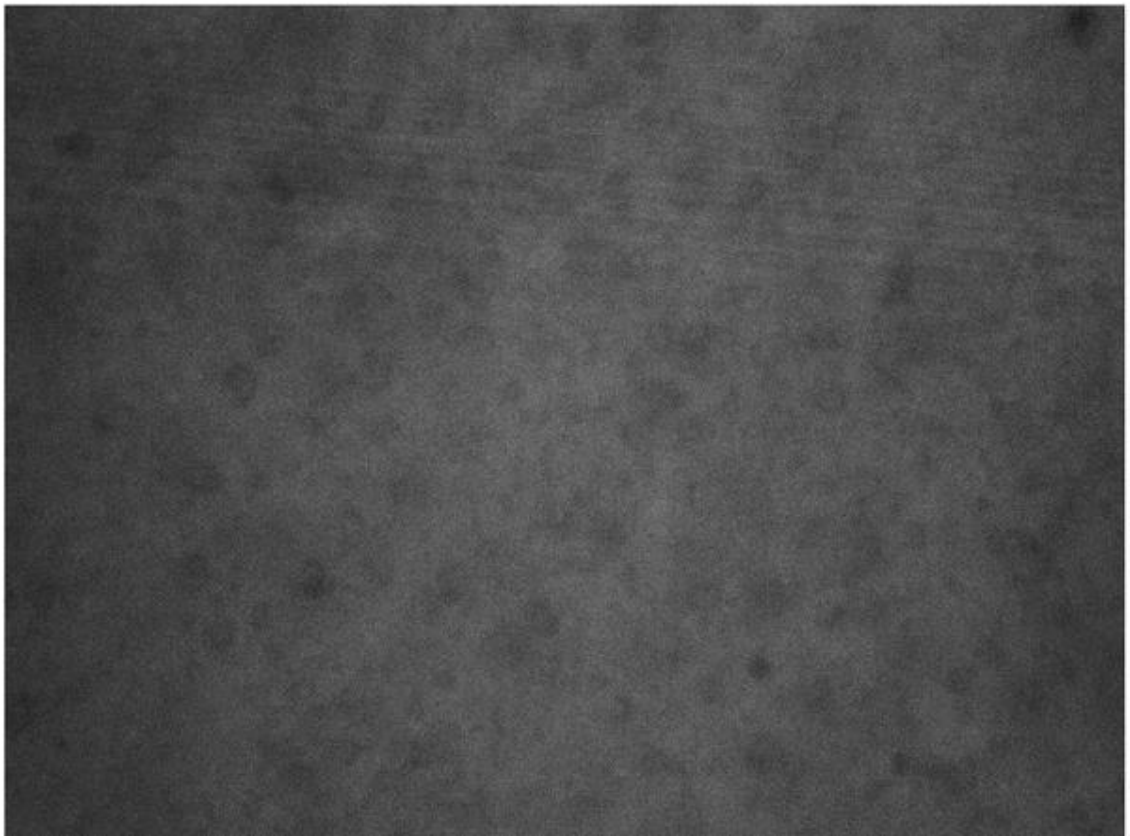
Şekil 21. pH 3 değerinde gam solüsyonlarına ait zamana bağlı olarak sürünme ve toparlanma parametre değerlerindeki değişim (**D.N. 1:** Tara gam (%50)+ksantan gam (%50), **D.N. 2:** Ksantan gam (%50)+, tara gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25), **D.N.5:** Keçiboynuzu gamı (%50)+ksantan gam (%50), **D.N.10:** Guar gam (%25)+tara gam (%25)+ksantan gam (%50), **D.N.12:** Guar gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25)+ksantan gam (%50) ve **D.N.15:** Guar gam (%50)+ksantan gam (%50))



Şekil 22. pH 5 değerinde gam solüsyonlarına ait zamana bağlı olarak sürünme ve toparlanma parametre değerlerindeki değişim (**D.N. 1:** Tara gam (%50)+ksantan gam (%50), **D.N. 2:** Ksantan gam (%50)+, tara gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25), **D.N.5:** Keçiboynuzu gamı (%50)+ksantan gam (%50), **D.N.10:** Guar gam (%25)+tara gam (%25)+ksantan gam (%50), **D.N.12:** Guar gam (%25)+keçiboynuzu gamı (%25)+ksantan gam (%50) ve **D.N.15:** Guar gam (%50)+ksantan gam (%50))

4.4 Örneklerin rheoscope ile görüntülenmesi

Rhescope, kesme kontrollü reometreye entegre şekilde çalışan ve örneklerin belirli şartlar altında kesmeye ya da deformasyona maruz bırakılması durumunda örneğin yapısında meydana gelen değişimi görüntülemek amacıyla kullanılan bir görüntüleme şeklidir. Çalışma kapsamında hazırlanan gam solüsyonlarının yapısal görüntülenmesi kesme altında gerçekleştirilmiş ve elde edilen rhescope görüntüleri Şekil 24'te gösterilmiştir. Şekilde gam solüsyonunun kesme altında görüntüsüne bakıldığında, örnekteki gam karışımının ve hidratasyonun etkin bir şekilde yapıldığı, herhangi bir topaklanmış kitle vb oluşmadığı, kesme ile birlikte homojen bir dönme meydana geldiği görülmüş, ancak örnekte kısmı hava kabarcıkları oluştuğu da tespit edilmiştir.



Şekil 23. Gam solüsyonunun rhescope ile alınmış görüntüsü

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada ksantan gam ile farklı galaktomannan tiplerinin farklı oranlarda tekli, ikili ve üçlü şekilde karıştırılarak solüsyon haline getirilmesi neticesinde son ürünün reolojik özelliklerinde nasıl bir değişim meydana geldiği kapsamlı olarak araştırılmıştır. Bu bağlamda kafes karışım deneme desenine göre gam solüsyonları hazırlanarak analize alınmış ve işlem sonrasında da aynı deneme desenine göre modellemeler yapılarak gam tipi ve miktarının reolojik parametre değerleri üzerindeki etkisi tespit edilmiştir. İki farklı pH değerinin etkisinin araştırıldığı mevcut çalışmada, analiz sonuçlarının pH değerinden etkilendiği bu etkinin nedeninin ksantan gam ile galaktomannanlar arasında meydana gelen sinerjistik etkinin ortam asitliği ile değişmesi olabileceği öngörüsü ortaya konmuştur. Genel olarak düşük pH değerlerinde ksantan gam ile tara gamın net bir etkileşim içerisine girdiği pH değerinin yükselmesi ile bu etkileşimde guar gam ve keçiboynuzu gamının daha baskın hale geldiği gözlenmiştir. pH değerinin değişmesi reolojik parametre değerlerinin büyüklüklerinde bir değişim meydana getirmiş, gam solüsyonlarının reolojik davranışlarında herhangi bir değişim meydana getirmemiştir. Tüm örnekler Newton tipi olmayan yalancı plastik akış davranışı sergilemiştir. Her iki pH değerinde de tüm gam solüsyonları elastik modülün viskoz modüle nazaran daha baskın olduğu viskoelastik bir davranış sergilemiş, örneklerin sahip olduğu kompleks viskozite değeri frekansa bağımlılık sergileyerek, artan frekans değeri karşısında azalma sergilemiştir.

Bu projenin sonunda ksantan gam ile kombine olarak kullanılması düşünülen gamın galaktomannan olması durumunda her iki gam arasında net bir sinerjsitik etkinin meydana geleceği, bu etkinin ortam pH değerine göre artış ya da azalış sergileyebileceği gözlenmiştir. Çalışılan pH değerleri nört pH değeri olan 7'nin altında seçilmiş ve iki nokta olarak belirlenmiştir. Gam solüsyonların bazik pH değerlerinde birbirleriyle olan etkileşimleri daha çok nokta seçilerek ayrıntılı olarak çalışılması gerektiği ve bu şekilde gam etkileşimlerinde uygun pH değerinin rapor edilmesi gerekliliği bu çalışma sonunda ortaya konabilecek en temel öneri niteliğindedir.

6.KAYNAKLAR

Dickinson, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. Food Hydrocolloids, 17, 25-39, (2003).

Kayacier, A., Dogan, M. Rheological properties of some gums-salep mixed solutions. Journal of Food Engineering, 72, 261-265, (2006).

Keskin, H. Gıda Kimyası, İ.Ü. Yayınları, Yayın no: 1980, Kimya Fakültesi, 23, (1975).

Marcotte, M., Hoshahili, A.R.T., Ramaswamy, H.S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concnetration and temperature. Food Research International, 34, 695-703, (2001).

Marcotte, M., Taherian, A.T., Trigui, M., Ramaswamy, H.S. Evaluation of rheological properties of selected salt enriched food hydrocolloids. Journal of Food Engineering, 48, 157-167, (2001).

Rao, M.A., Anantheswaran, R.C. Rheology of fluid in food processing. Food Technology, 36, 116-126, (1982).

Rao, M.A., Kenny, J.F. Flow properties of selected food gums. Canadian Instıtute of Food Science and Technology Journal, 8, 142-148, (1975).

Tako, M., Asato, A., Nakamura, S. Rheological aspects of the intermolecular interaction between xanthan gum and locust bean gum in aqueous media. Agricultural and Biological Chemistry, 48, 2995-3000, (1984).

Walkenström, P., Kidman, S., Hermansson, A., Rasmussen, P.B., Hoegh, L. Microstructure and rheological behaviour of xanthan/pectin mixed gels. Food Hydrocolloids, 17, 593-603, (2003).

Bayarri, S., Dolz, M., Hernandez, M. J., Effect of Carboxymethyl Cellulose Concentration on Rheological Behavior of Milk and Aqueous Systems. A Creep and Recovery Study. Journal of Applied Polymer Science, 114, 1626–1632, (2009).

Diez-Sales, O., Dolz, M., Hernandez, M.J., Casanovas, A., Herraez., Rheological characterization of chitosan matrices: Influence of biopolymer concentration. Journal of Applied Polymer Science, 105, 2121–2128, (2007).

Dolz, M., Hernandez, M.J., Delegido, J., Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions. Food Hydrocolloids, 22, 421-427, (2008).

Gunasekaran, S., Ak, M.M., Dynamic oscillatory shear testing of foods–selected applications, Trends in Food Science & Technology, 11, 115–127, (2000).

Juszczak, L., Witczak, M., Fortuna, T., Banyś, A., Rheological properties of commercial mustards, Journal of Food Engineering, 63, 209-217, (2004).

Manconi, M., Mura, S., Manca, M.L., Fadda, A.M., Dolz, M., Hernandez, M.J., Casanovas, A., Diez-Sales, O., Chitosomes as drug delivery systems for C-phycocyanin: Preparation and characterization. International Journal of Pharmaceutics, 392, 92-100, (2010).

Rao, M.A., Tattiyakul, J., Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersion Carbohydrate Polymers, 38, 123-132, (1999).