

**GREYFURT KABUĞU SELÜLOZU VE KARBOKSİMETİL
SELÜLOZUNUN AKIŞ DAVRANIŞLARI**

Yük. Müh. Mukaddes KARATAŞ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nurhan ARSLAN
ARALIK-2014**

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

**GREYFURT KABUĞU SELÜLOZU VE KARBOKSİMETİL SELÜLOZUNUN
AKIŞ DAVRANIŞLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yük. Müh. Mukaddes KARATAŞ

(092118101)

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimyasal Teknolojiler

Danışman: Prof. Dr Nurhan ARSLAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 27 Kasım 2014

ARALIK-2014

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

**GREYFURT KABUĞU SELÜLOZU VE KARBOKSİMETİL SELÜLOZUNUN
AKIŞ DAVRANIŞLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yük. Müh. Mukaddes KARATAŞ

(092118101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Kasım 2014
Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Aralık 2014

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Nurhan ARSLAN (F.Ü Kimya Müh.)
Diğer Jüri Üyeleri :	Doç. Dr. Filiz KAR (F.Ü Kimya Müh.)
	Yrd. Doç. Dr. Mehmet KALENDER (F.Ü Biyomühendislik)

ARALIK-2014

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgisini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerden yararlandığım tez hocam sayın Prof. Dr. Nurhan ARSLAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Mukaddes KARATAŞ
ELAZIĞ-2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	IX
SEMBOLLER LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Selüloz.....	3
2.2. Selülozun Yapısı.....	4
2.3. Selülozun Fiziksel Özellikleri.....	6
2.4. Selülozun Kimyasal Özellikleri.....	9
2.5. Selüloz Türevleri.....	12
2.6. Karboksimetil Selüloz.....	19
2.6.1. Karboksimetil Selülozun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	20
2.6.2. Karboksimetil Selülozun Kullanım Alanları.....	24
2.7. Reoloji.....	28
2.7.1. Sıvı Akış Modelleri.....	29
2.7.1.1. Newtonian Modeli.....	37
2.7.1.2. Bingham Modeli.....	39
2.7.1.3. Ostwald-de Waele Modeli.....	41
2.7.1.4. Eyring Modeli.....	44
2.7.1.5. Ellis Modeli.....	44
2.7.1.6. Reiner Phillippoff Modeli.....	45
2.7.1.7. Diğer Sıvı Akış Modelleri.....	45
3. MATERYAL VE METOT.....	46
3.1. Materyal.....	46
3.2. Metot.....	46
3.2.1. Greyfurt Kabuğunun Bileşimi.....	46
3.2.1.1. Nem Tayini.....	46
3.2.1.2. Kül Tayini.....	47
3.2.1.3. Protein Tayini.....	47
3.2.1.4. Yağ Tayini.....	48
3.2.1.5. Toplam Karbonhidrat Tayini.....	49
3.2.2. Greyfurt Kabuğundan Selüloz Ekstraksiyonu.....	49
3.2.3. Selüloz Çözeltilerinin Viskozitelerinin Tayini.....	52
3.2.4. Karboksimetil Selüloz Üretimi.....	53
3.2.4.1. Nem Tayini.....	54
3.2.4.2. Karboksimetil Selülozun Süstitüsyon Derecesinin Belirlenmesi.....	54
3.2.4.3. Karboksimetil Selüloz İçeriğinin Belirlenmesi.....	55
3.2.4.4. NaCl Miktarının Belirlenmesi.....	56

	<u>Sayfa No</u>
3.2.5. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Akış Davranışları.....	56
3.2.5.1. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Hazırlanması.....	56
3.2.5.2. Reolojik Ölçümler.....	56
3.2.5.3. DeneySEL Verilerin Analizi.....	58
3.2.6. İstatistiksel Testler.....	59
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	61
4.1. Greyfurt Kabuğunun Bileşimi.....	61
4.2. Greyfurt Kabuğunun Selüloz İçeriği.....	61
4.3. Selüloz Çözeltilerinin Viskozitesine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Etkisi.....	61
4.4. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Akış Davranışları.....	71
5. SONUÇLAR.....	94
6. KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	105

ÖZET

Karboksimetil selüloz (CMC); kalınlaştırıcı ve topaklaştırıcı olarak deterjan, gıda, kağıt, tekstil, ilaç ve boya endüstrisindeki uygulamaları ile en yaygın kullanılan selüloz eteridir.

Greyfurt kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 °C) ve konsantrasyonun (1, 2, 4, 6, 8 ve 10 kg/m³) birlikte etkisi incelendi. Greyfurt kabuğundan elde edilen selülozun viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi, viskoziteye sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini tarif eden çeşitli modeller kullanılarak incelendi. Bu modellerden istatistiksel testi en uygun olanı konsantrasyon ve sıcaklığın proses sırasında değiştiği selüloz üretiminin çeşitli aşamalarında ve selülozun kullanıldığı çeşitli alanlarda incelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığında selüloz viskozitesini tahmin etmek için kullanılabilir.

Döner viskozimetre kullanılarak, farklı sıcaklık (10-60 °C) ve konsantrasyonlarda (15-35 kg/m³) greyfurt kabuğu selülozundan elde edilen karboksimetil selüloz çözeltilerinin görünür viskozitesi ölçüldü ve örneklerin akış davranışları belirlendi.

Görünür viskozite artan kayma hızı ile azaldı, tüm sıcaklıklar için konsantrasyondaki artış ile arttı, tüm konsantrasyonlar için sıcaklıktaki artış ile azaldı. Viskozitenin sıcaklık bağımlılığını tarif etmek için Arrhenius eşitliği kullanıldı. Power law, Bingham ve Casson modelleri, karboksimetil selülozun akış davranışını tarif etmek için kullanıldı. Power law modelin farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda karboksimetil selüloz deneysel verileri ile uyum içinde olduğu görüldü. Power-law model kullanılarak CMC çözeltilerinin akışkanlık sabiti ve akış davranış indeksi hesaplandı. Karboksimetil selüloz çözeltileri non-Newtonian pseudoplastik davranış gösterdikleri olduğu bulundu. Karboksimetil selülozun görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini tarif etmek için geliştirilen eşitlikler, incelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığında, greyfurt kabuğundan elde edilen karboksimetil selülozun viskozitesindeki değişimleri tahmin etmek için kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Greyfurt kabuğu, Selüloz, Karboksimetil selüloz, Akış davranışı

SUMMARY

Flow Behaviours of Cellulose and Carboxymethylcellulose from Grapefruit Peel

Carboxymethyl cellulose (CMC) is the most widely used cellulose ether, with applications in the food, detergent, paper, textile, pharmaceutical and paint industries as thickener or a flocculating agent.

The effects of temperature and concentration on the viscosity of cellulose from grapefruit peel were examined at different temperatures (10, 20, 30, 40, 50, 60 °C) and concentrations (1, 2, 4, 6, 8, 10 kg/m³). The effect of concentration and temperature on the viscosity of cellulose from grapefruit peel were examined by utilizing various models describing the combined effects of temperature and concentration on the viscosity. At various stages of cellulose production that concentrations and temperatures changed, the best model among those models may be used to estimate the viscosity of cellulose from grapefruit peel in the range of temperatures and concentrations studied.

The apparent viscosity of CMC from grapefruit peel cellulose was measured at different temperatures (10-60 °C) and concentrations (15-35 kg/m³) by using a rotational viscometer and the flow behaviours of samples were determined.

Apparent viscosity decreased with increasing shear rate. Apparent viscosity increased with an increase in concentrations for all temperatures and decreased with increasing temperature for all concentrations. The Arrhenius equation was used to describe the temperature dependence of viscosity. The power law, Bingham and Casson models were used for description of flow. The power model given a good fit for the experimental data of CMC at different temperatures and concentrations. The consistency coefficient and flow behaviour index of CMC solutions were calculated by using the power-law model. It was found that the CMC solutions showed a non-Newtonian pseudoplastic behaviour. The equations developed to describe the combined effect of temperature and concentration on the apparent viscosity of CMC may be used to estimate the changes in the viscosity of CMC from grapefruit peel in the range of temperatures and concentrations studied.

Keywords: Grapefruit peel, Cellulose, Carboxymethylcellulose, Flow behaviour

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Selüloz molekülünün kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.2. Karboksimetil selülozun moleküler yapısı	22
Şekil 2.3. Karboksimetil selüloz üretimi basitleştirilmiş genel denklemleri	22
Şekil 2.4. İki plaka arasındaki akış.....	30
Şekil 2.5. Reolojik davranışların sınıflandırılması.....	33
Şekil 2.6. Newtonian ve Newtonian olmayan akış davranışları.....	34
Şekil 2.7. Ortak eksenli iki silindir arasındaki bir akışkana uygulanan kayma gerilimi..	37
Şekil 3.1. Filtrasyon düzeneğinin şematik gösterimi.....	50
Şekil 3.2. Greyfurt kabuğundan selüloz eldesinin aşamaları.....	51
Şekil 3.3. Ubbelohde viskozimetresi.....	52
Şekil 3.4. Karboksimetil selüloz.....	54
Şekil 4.1. Selüloz çözeltilerinin viskozitesinin sıcaklık ve konsantrasyon ile değişimini veren 3D Surface Plot-quadratic üç boyutlu grafik.....	62
Şekil 4.2. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi.....	63
Şekil 4.3. Arrhenius grafiği.....	64
Şekil 4.4. Model 11'den hesaplanan viskozitelerin sıcaklık ve konsantrasyon ile değişimi.....	70
Şekil 4.5. Model 11'den hesaplanan viskozite değerlerinin deneysel viskozite değerleri ile karşılaştırılması	71
Şekil 4.6. 10 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	73
Şekil 4.7. 20 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	73
Şekil 4.8. 30 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	74
Şekil 4.9. 40 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	74
Şekil 4.10. 50 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	75
Şekil 4.11. 60 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	75
Şekil 4.12. Arrhenius grafiği.....	78
Şekil 4.13. Farklı kayma hızı, sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deneysel görünür viskozite değerlerinin dağılımı	80

Şekil 4.14. Deneysel görünür viskozite değerlerinin hesaplanan görünür viskozite değerleri ile karşılaştırılması (Eşitlik 17).....	83
Şekil 4.15. 10 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	84
Şekil 4.16. 20 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	84
Şekil 4.17. 30 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	85
Şekil 4.18. 40 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	85
Şekil 4.19. 50 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	86
Şekil 4.20. 60 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	86
Şekil 4.21. Power model parametresi m değerlerinin konsantrasyon ile değişimi.....	90
Şekil 4.22. Power model parametresi m değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....	90
Şekil 4.23. 30 rpm rotor devir sayısında görünür viskozitenin zamanla değişimi.....	91

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Selüloz türevlerinin kullanım alanları.....	13
Tablo 4.1. Greyfurt kabuğunun bileşimi.....	61
Tablo 4.2. Farklı konsantrasyonlardaki selüloz çözeltilerinin Arrhenius model parametreleri.....	65
Tablo 4.3. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini tarif eden teorik modeller için istatistiksel test sonuçları.....	68
Tablo 4.4. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini tarif eden teorik modeller ve model katsayıları.....	69
Tablo 4.5. Akış aktivasyon enerjisinin kayma hızı ile değişimi.....	78
Tablo 4.6. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi (Eşitlik 4.17)	81
Tablo 4.7. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi (Eşitlik 4.18).....	82
Tablo 4.8. Power Law, Bingham ve Casson model parametreleri.....	88
Tablo 4.9. 30 rpm rotor devir sayısında A ve B sabitlerinin farklı konsantrasyonlardaki değerleri.....	92

SEMBOLLER LİSTESİ

A, B, C	Eşitlik 4.2-4.5'in katsayıları
A, B	Eyring model parametreleri, Eşitlik 4.19'un sabitleri
A_1	Eşitlik 4.5'in katsayısı (birimsiz)
A_2	Eşitlik 4.6'nın katsayısı ($(\text{kg/m}^3)^{-1}$)
A_{3-8}	Eşitlik 4.7-4.12'nin katsayıları
C	Konsantrasyon (kg/m^3)
dV_x / dy	kayma hızı (s^{-1})
E_a	Akış aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
EF	Modelin modelleme yeteneği
f	Kalibrasyon faktörü
k	Viskozimetre sabiti
K_1	Eşitlik 4.5'in katsayısı ($\text{mPas}(\text{kg/m}^3)^{-A_1}$)
K_1	Herschel-Bulkley, Casson ve Modifiye Casson model parametresi
K_2	Eşitlik 4.6'nın katsayısı (mPas)
K_{3-8}	Eşitlik 4.7-4.12'nin katsayıları
m	Akışkanlık sabiti (Pas^n)
n	Akış davranış indeksi, modeldeki parametre sayısı
MBE	Ortalama hata
MPE	Ortalama yüzde hata
N	Rotor devir sayısı (devir/s), ölçüm sayısı
r^2	Regresyon katsayısı
R	İdeal gaz sabiti (kJ/mol K), viskozimetreden okunan tam skala aralık değeri
RMSE	Hata karelerinin ortalama karekökü
t	Viskozimetrede akma süresi (s)
T	Sıcaklık (K)
V_ϕ	Açısal yöndeki hız (m/s)
V_x	x yönündeki hız (m/s)

δ, δ_1	Eşitlik 4.15-4.16 'nin parametreleri
$\varepsilon, \varepsilon_1$	Eşitlik 4.15-4.16 'nin parametreleri
η_a	Görünür viskozite (mPas)
η_o	Eşitlik 4.1' in katsayısı (mPas)
$\eta=\mu$	Dinamik viskozite (mPas)
η_B	Bingham model parametresi (Pas)
η_C	Casson model parametresi ((Pas ^{0.5}))
ν	Kinematik viskozite (m ² /s)
θ	Hagenbach düzeltme katsayısı
ρ	Yoğunluk (kg/m ³)
τ_B	Bingham model parametresi (Pa)
τ_C	Casson model parametresi (Pa ^{0.5})
τ_s	Reiner-Philippoff parametresi (Pa)
τ_o	Herschel-Bulkley, Casson ve Modifiye Casson model parametresi, Eşik kayma gerilmesi (Pa)
$\tau_{yx}=\tau_{r\phi}$	Kayma gerilimi (Pa)
ψ_o	Ellis parametresi (m ² s ⁻¹ N ⁻¹)
ψ_1	Ellis parametresi (m ^{2α} s ⁻¹ N ^{-α})
X_{di}	Deneysel değer
X_{hi}	Modelden hesaplanan değer
χ^2	Khi-kare

1.GİRİŞ

Birbirlerine 1,4- β -glikozidik bağlarıyla bağlanmış anhidroglukoz birimlerinden oluşan selüloz bitkilerin hücre zarlarının temel bileşenidir. Selülozdaki her bir monomerde üç adet hidroksil grubu bulunur. Selüloz başlıca odun, pamuk, kendir, keten, bagas, mısır sapı ve şeker pancarı küspesinden de elde edilir. Selüloz; kumaş, kağıt, plastik endüstrisi gibi çeşitli endüstrilerde hammadde olarak kullanılmaktadır (Kirk-Othmer, 1967).

Selüloz; depolimerizasyon, oksidasyon, hidroksil grupların süstitüsyonu, hidroksil gruplarındaki hidrojenin yerine başka grupların geçmesi, hidroliz, uç grup reaksiyonları ve baz değıştirme reaksiyonları ile selüloz türevlerine dönüşerek inorganik ve organik asitlerle esterleri, bazı alkollerle eterleri, bazlar ile alkolatları ve asitlerle oksidasyon ürünlerini oluşturur.

Alkali selülozun sodyum monoklor asetat veya monoklor asetik asit ile karboksile edilmesiyle oluşan ve başlıca gıda, ilaç ve kozmetik ürünlerinde viskoziteyi geliştirici, emülsiyon stabilizatörü, kıvam artırıcı ve tekstürü iyileştirmek amacıyla kullanılan karboksimetil selüloz, kimyasal modifikasyonlara uğratılmış bir selüloz türevidir. Kıvamlaştırıcı, su bağlayıcı, jelleştirici, köpük artırıcı, film oluşturucu, koloit engelleyici, koyulaştırıcı, yapı koruyucu, gözenekli ve dalgalı yapıyı kontrol edici, topaklanmayı önleyici, çökmeyi engelleyici, berraklaştırıcı, viskozite düzenleyici ve stabilizatör gibi özellikleri nedeniyle karboksimetil selüloz; kozmetik, eczacılık, seramik, tekstil, boya, deterjan, kağıt, tütün, unlu mamüller, içecekler, tatlılar, donmuş gıdalar, düşük kalorili ürünler, soslar, dondurma, yoğurt, çorba, şurup gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır (Far, 1992).

Viskozitenin kayma hızı ile değıştiğı akışkanlara Newtonian olmayan akışkanlar denir. Non-Newtonian akışkanların temel özelliğı viskozitenin kayma hızı ile doğru orantılı olmamasıdır. Bu tür akışkanlar dilatant, pseudoplastik ve Bingham gibi farklı akış özellikleri gösterirler. Pseudoplastik bir maddenin viskozitesi kayma hızı arttıkça azalır, dilatant akış gösteren bir maddenin viskozitesi kayma hızı arttıkça artar. Bingham akışkanları bir eşik değeriine ulaşmadıkça akmazlar. Tiksotropi akış tiplerinin zamana bağlı yapısal değışimidir.

Viskozitenin zamanla nasıl değiştiğine bağlı olarak akış davranışı tiksotropik veya reopektik olarak adlandırılır. Tiksotropik akış gösteren akışkanların viskozitesi sabit bir kayma hızında zamanla azılırken, reopektik akış gösteren akışkanların viskozitesi sabit bir kayma hızında zamanla artar.

Proses tasarımı için akışkanın reolojik davranışının bilinmesi gerekmektedir. Sıcaklığın proses sırasında değiştiği selüloz ve karboksimetil selüloz üretiminin çeşitli aşamaları ile selüloz ve karboksimetil selülozun kullanıldığı çeşitli alanlarda farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda selüloz ve karboksimetil selülozun viskozitesinin ve akış davranışının bilinmesi; selüloz ve karboksimetil selüloz çözeltilerinin taşınması, depolanması, karıştırılması, pompalanması, ısıtılması ve soğutulması gibi işlemlerin tasarımında, ısı transfer hesaplamalarında, proses ve kalite kontrolde, reolojik davranışına bağlı olarak üretim yöntem ve koşullarının belirlenmesinde oldukça önemlidir.

Bu çalışmada; greyfurt kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi ile selülozun karboksimetilasyonu ile elde edilen karboksimetil selüloz çözeltilerinin akış davranışları incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Selüloz

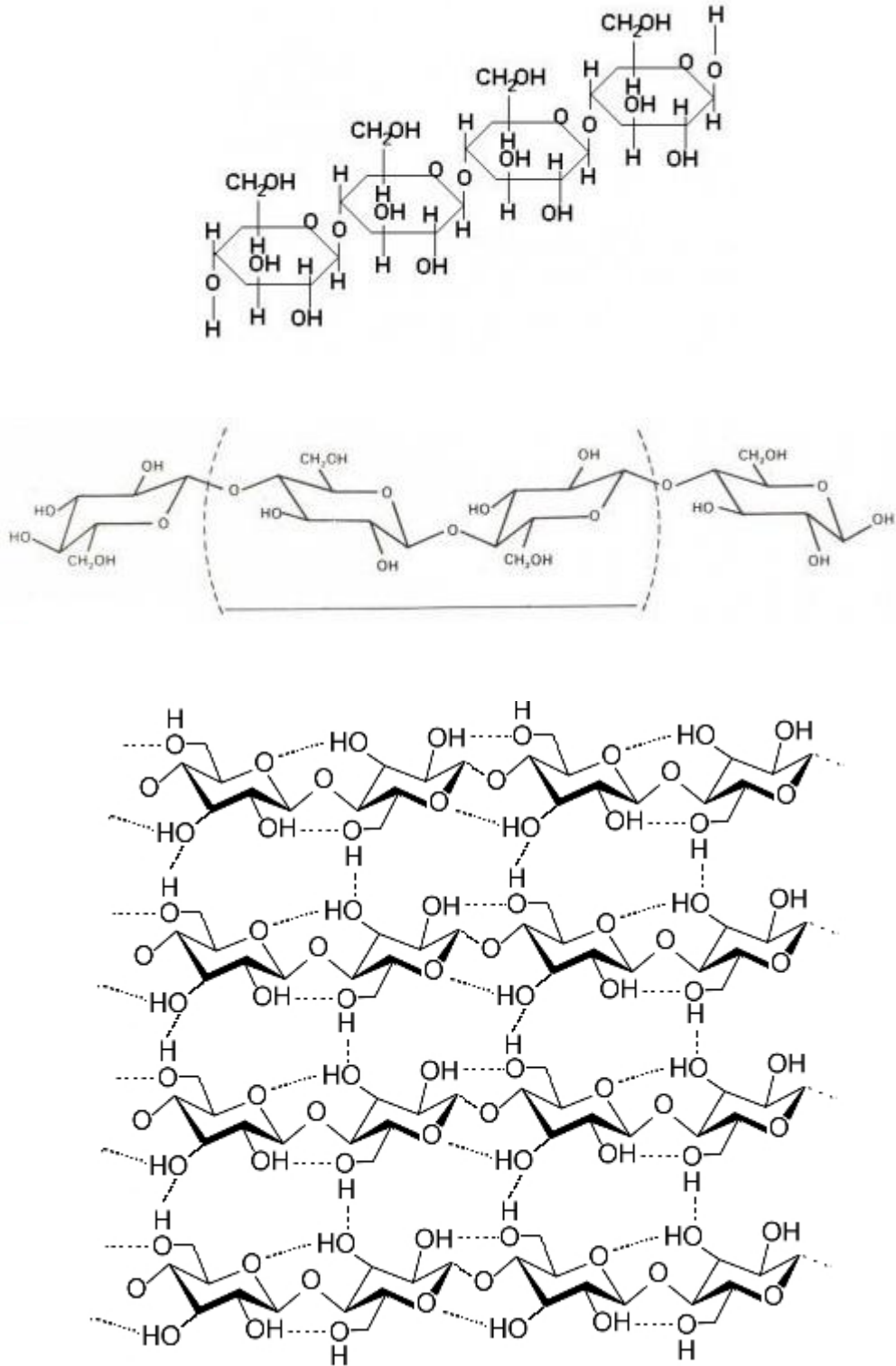
Selüloz, bitkilerin destek dokularının bileşeni ve bunların hücre çeperlerinin temel maddesi olan ve karbon, hidrojen, oksijen elementlerinden oluşan bir karbonhidrattır. Lifli bir yapısı vardır. Bu liflerden herbiri birbirleriyle düzgün biçimde birleşmiş çok sayıdaki çizgisel molekülden ibaret telciklerden oluşur. Bu telciklerin birleşmesiyle oluşan selülozun görüntüsü bitkiye, olgunluğa ve bulunduğu organa göre değişir. Saf selüloz, beyaz renkte, kokusuz, tatsız ve yoğunluğu 1.55 gr/cm^3 olan higroskopik bir maddedir. % 6-12 oranında su emebilir. 100°C ' ye kadar ısıtılırsa bu suyu tekrar kaybedebilir. Düşük basınçta erimez, ancak 260°C ' ye kadar ısıtılırsa parçalanarak erir. Selüloz su, benzen, alkol, aseton, kloroform gibi organik çözücülerde çözünmez. Selülozlar yalnızca karışım durumunda bulunur ve genellikle yün, kenevir, bambu gibi selülozlar ve pektöz ortaklığı bulunan pektoselülozlar, odun lifleri, hintkeneviri, tahıl samanı gibi selülozlar ve odunözü ortaklığı bulunan lignoselülozlar, bileşimlerinde mantardaki gibi yağlı maddeler ya da reçineli ürünler bulunmasıyla nitelenen adiposelülozlar ve kütoselülozlar biçiminde sınıflandırılır. Özellikle kumaş, kâğıt, patlayıcı maddeler, plastik endüstrisinde ve fotoğrafçılıkta vazgeçilmez bir öneme sahiptir. Sözelimi, selülozun alkali çözeltileri girdiği tepkimeler sonucunda elde edilen alkaliselüloz, suyla yıkandığında meriserize selülozu verir. Bu özelliğinden pamuğun meriserizelenmesinde yararlanır. Alkaliselüloz karbonsülfürle yoğunlaşarak viskoz denilen yapay ipeğin üretilmesinde kullanılan alkali ksantojenat elde edilir. Uzun süre sülfirik asit etkisinde tutulan selüloz, önce dekstrin sonra glukoz durumunda hidrolize uğrar. Sülfirik asidin kâğıt üzerindeki kısa süreli etkisi bir büzülmeye ve bitkisel parşömen (sülfürlenmiş kâğıt) oluşumuna neden olur. Nitrik asit aralarında bir mononitroselüloz, dinitroselüloz ve trinitroselüloz bulunan nitroselülozlar (pamuk barutu) verir. Patlayıcı madde kimyasında çok önemli bir yere sahip olan bu madde, kolodyum ve selüloit üretiminde kullanılır. Aestetik anhidritle hidroksit kümelerinin esterleşmesinden selüloz asetatlar elde edilir. Bunlar asetatlı ipek ve rodoit gibi bazı saydam plastiklerin üretiminde hammadde olarak kullanılır. Pamuğun tanelenmesi sırasında toplanan kısa lifler, kimsayal odun hamuru, eski kâğıt parçaları, talaş mantar endüstride kullanılan selülozun başlıca elde edilme kaynaklarıdır (Kirk-Othmer, 1967).

2.2. Selülozun Yapısı

Selüloz polimerleri, tekrar eden monomerlerden oluşan zincir halindeki moleküllerdir. Moleküller bir takım çekim kuvvetleri sayesinde bir arada dururlar. Selüloz molekülleri $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin birleşmesiyle oluşmuştur. Bu birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi (DP) denir. Bu birimler birbirlerine 1,4- β - glukozidik bağlarla bağlanmış olup, her iki birimden birisi diğerine göre 180° lik bir dönüşle bağlanmıştır. Bunun sonucu olarak da gerilimsiz lineer bir yapı ortaya çıkmaktadır. Karbon atomları arasındaki uzaklık $1.54 \text{ \AA}$ ve C-O bağları arasındaki uzaklık $1.35 \text{ \AA}$ 'dır.

Selüloz, kağıt ve karton gibi temel kullanım alanları dışında polimerik bir ürün olması sebebiyle de bir çok kullanım alanı bulmuştur. Zincir boyu 500-1000 Angstrom arasında olan selüloz molekülü doğrusal ve doğal bir polimer olup, her bir monomer ünitesi üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan üç adet hidroksil grubu bulunur (Şekil 2.1). Bu OH gruplarının bir başka selüloz zincirinin OH grubuyla bağlanma özelliği vardır. Hidrojen bağları denilen bu bağlar selüloz moleküllerinin hidrofil (suyu seven) özellik kazanmasını sağlarlar. Selüloz molekülü bünyesinde yer alan hidrojen bağları düzensiz ve rastgele olarak düzenlenmemiş olup, kristal formu oluşturabilecek bir şekilde meydana gelmiştir (Eroğlu ve Usta, 2000).

Selülozun yapılan analizinde % 44 karbon, % 6,2 hidrojen ve % 49 oksijen içerdiği görülmüştür. Bu bileşim $C_6H_{10}O_5$ bileşimine karşılık gelir. Saf selüloz hidroliz edildiğinde yaklaşık % 95 verimle D-glükoza dönüşür. Bu ve benzeri çalışmalardan selülozun yapı biriminin bir anhidroglükoza karşılık olduğu görülür. Yani selülozun yapı taşı, bir D-glükoz molekülünün bir su molekülü eksiğine karşılıktır. Bu anhidroglükoz birimleri tekrarlanarak bir zincir molekül meydana getirirler. Bu birimlerin tekrarlanma sayısı, odunda 600'den 1000'e, pamuk ipliklerinde ise 3500'e kadar yükselir. Her bir anhidroglükoz biriminin üç tane hidroksil grubu vardır. Bu gruplar selüloz nitrat, selüloz asetat ve etil selüloz gibi ticari değeri olan ürünlerin türetilmesine olanak sağlar.



Şekil 2.1. Selüloz molekülünün kimyasal yapısı

Selülozun X- ışını incelemesi, halka oksijenlerinin karşılıklı olarak öne ve arkaya gelecek şekilde olduğu sellobioz birimlerinin doğrusal zincirleşmesinden oluştuğunu göstermektedir. Bu doğrusal moleküller, komşu zincirlerdeki hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlarıyla bağlanmış küçük lifleri oluşturmak için bir araya gelen ortalama 5000 glukoz birimi içerir. Fiziksel dayanıklılığı çok olan selüloz lifleri, merkez eksen etrafında ve zıt yönlerde sarmal olarak yapılanmış liflerden oluşmaktadır. Selüloz lifleri %100 kristal bir yapıdadır. Selülozun yapısındaki değişimler kristal parçalarının düzgün olmayan bir şekilde bir araya gelmesinden kaynaklanmaktadır (Kirk-Othmer,1967).

2.3. Selülozun Fiziksel Özellikleri

Selüloz liflerini meydana getiren moleküller lifin kristal bölgesi diye adlandırılan belirli bölgelerinde kristal şeklindedirler. Bu bölgelerde selüloz molekülleri birbirine yakın bir şekilde toplanmış olması bitişik selüloz zincirleri arasında hidrojen bağlarının meydana gelmesine olanak vermektedir. Amorf alanlar denen diğer bölgelerde ise moleküllerin düzeni daha rastgeledir. Kristal selülozun amorf selüloza oranının selüloz liflerinin fiziksel özelliği ve etkinliği üzerinde önemli bir etkisi vardır.

Selülozun kontrollü hidrolizi ile elde edilen mikrokristalin selüloz; selülozun tersine lifli olmayıp, su absorblama özelliğine sahiptir. Fibröz olmayan partiküller içeren beyaz, kokusuz, akışkan kristalimsi yapıda bir madde olan mikrokristalin selüloz, su içinde hızlıca dağılmakta olup, ürünlerdeki yağ miktarının azaltılmasında yardımcı olan ve etkinliği su tutma yeteneği ve pürüzsüz ağız hissi vermelerine bağlı olan önemli bir maddedir. İki tipte mikrokristalin selüloz üretilmekte olup, her ikisi de ısı ve asitlere karşı dirençlidir. Toz mikrokristalin selüloz, sünger gibi gözenekli bir yapıda olup, tat-koku maddelerini taşıyıcı ve toz ürünlerde yapışmayı önleyici ajan olarak kullanılmaktadır. Suda dağılan kolloidal mikrokristalin selüloz ise, üretimi sırasında hidrolizden sonra yoğun olarak mekanik enerji uygulanarak kolloid büyüklüğünde partiküller oluşturmaktadır. Bu agregatların tekrar birleşmesini önlemek için sodyum karboksimetil selüloz eklenir. Kolloidal mikrokristalin selüloz; köpük ve emülsiyonları stabilize etmek, pektin ve nişasta jellerini ısıya karşı dirençli hale getirmek, kullanılan yağların miktarını azaltmak, buz kristallerin büyümesini kontrol etme amacıyla kullanılmaktadır. Yağı azaltılmış dondurma ve diğer dondurulmuş tatlılarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Su içinde

gerektiği gibi dispers edildiğinde mikrokristalin selüloz, ürün içindeki partiküllerin koloidal bir ağını oluşturmakta, su ile yağ moleküllerinin arasındaki bu koloidal ağ, yağ globüllerinin birleşmesini önlemektedir. Mikrokristalin selülozün mikrokristal ağ yapısı, hava hücreleri arasındaki su fazının kıvamını arttırmakta, hava hücrelerini süspansiyon içinde tutan bir nevi fiziksel bariyer görevi görmektedir. Mikrokristalin selüloz ile oluşturulan jeller, dıştan bir kuvvet uygulandığında bozulmakta, bu kuvvet kaldırıldığında ise jel, minimum viskozite kaybı ile yeniden oluşmaktadır. Fırınlama, UHT ve mikrodalga ile ısıtma gibi işlemlerde gerçekteştirilen yüksek sıcaklıklardan fonksiyonel olarak etkilenmeyen mikrokristalin selüloz, sağladığı viskozite açısından minimum kayba uğramaktadır. Yapışkanımış veya hamurumsu bir tekstür oluşturmadan ürünlere yapı kazandıran mikrokristalin selüloz, ürünlere temiz bir ağız hissi vermekte ve aroma maddelerinin serbest kalmasına izin veren mükemmel bir ortam sağlamaktadır. Buz kristallerinin gelişimini de kontrol eden mikrokristalin selüloz, nem migrasyonunun önlenmesine yardımcı olmakta, protein ve diğer katıların agregasyonunu engellemektedir.

Mikrokristalin selüloz, ayrıca ürünlerde kıvam artırıcı olarak kullanılan nişasta miktarını, nişasta ile birlikte kullanılarak azaltmaktadır.

Fırıncılık ürünlerinde mikrokristalin selüloz;

- hamurda yer alan ingrediyeñtlerin birbirine sıkı bir şekilde yapışmasını sağlamakta,
- kurutma süresini ve ürünlerin kızartılmaları sırasında yağ absorblamasını azaltmakta,
- ısı lambalarının altında depolanan bitmiş ürünlerin ıslaklığını düşürmektedir.

Çikolatalı ićeceklerde mikrokristalin selüloz;

- kremsi yapı ve opaklık katmakta,
- ürünlerdeki katı partikülleri askıda tutmakta,
- işleme sırasındaki yüksek sıcaklıklarda bile stabil kalmaktadır.

şekerlemelerde ise;

- nem absorpsiyonunu kontrol etmekte,
- hacim oluşumuna katkıda bulunmaktadır.

Salata sosları ve dolgu malzemelerinde,

- güzel ağız hissine katkıda bulunan özellikleri arttırmakta,
- yağın verdiği hissi taklit etmekte,
- emülsiyonları stabilize etmekte,
- ürün içindeki katı partikülleri askıda tutmakta,
- tekstür ve aromanın serbest kalmasına katkıda bulunmaktadır.

Selülozun yüksek bir moleküler kohezyon yeteneği vardır, ancak nüfuz edici maddelerin polarlığı normal olarak yüksek ise liflerde şişme olur. Kuru selüloz bilinen en nem çekici maddelerden birisidir ve nemi fosfor pentoksit de dahil bilinen bütün kurutma maddelerinden alır. Su selülozun lif yapısında kolloidal (bağlı) su, kılcacık su ve absorbe edilmiş su şeklinde bulunabilir. Isı selülozun parçalanmasına neden olmaktadır. Çok yüksek sıcaklıkta kurutulan selüloz liflerinin su emiciliğinde ve şişme yeteneğinde suyun kaybolması nedeniyle önemli kayıplar meydana gelir. Bu kayıplar bitişik selüloz molekülleri arasında meydana gelen kimyasal zincirleme ve artan hidrojen bağları nedeniyle oluşur. Amorf selülozun yoğunluğu 1,471-1,489, selüloz I' in yoğunluğu 1,590-1,630, selüloz II' in yoğunluğu 1,600-1,615 arasında değişir. Selüloz % 72 H₂SO₄, % 40 HCl veya % 85 H₃PO₄ derişik mineral asit çözeltilerinde çözünebilir. % 72' lik ZnCl₂ gibi bazı derişik tuz çözeltileri ve % 10'luk NaOH çözeltisi selülozu şişirir ve hatta düşük molekül ağırlığına sahip kısımlara parçalar. Selülozun çözünmesi için kullanılan iki ana çözücü kupramonyum ve bakır III etilen diamindir. Demir-sodyum tartarat kompleksi de çözücü olarak kullanılır. Dibenzydimetilamonyum hidroksit de selülozu çözer. Selüloz ayrıca susuz azot tetra oksit ve aseto nitril gibi bazı organik bileşiklerin karışımında çözünebilmektedir. Selüloz, higroskopik olmasına rağmen suda çözünmez. Selülozun özelliklerini ölçmek için kullanılan testlerin en önemlilerinden biri çözelti halindeki selülozun viskozitesidir. Viskozite testi selüloz türevlerinin üretiminde selülozun uygunluğunun saptanması açısından önemlidir. Selüloz yapısı için moleküler zincir teorisi esaslarına göre düşük bir viskozite sayısı, düşük ortalama zincir uzunluğunun bir göstergesidir. Ancak uzun zincirli moleküllerin çözelti viskozitesi konsantrasyona da önemli ölçüde bağlıdır. (Casey, 1960; Kirk-Othmer, 1967; Brandrup ve Immergut, 1975; Feller ve Wilt, 1990).

2.4. Selülozun Kimyasal Özellikleri

Uzun molekül zincirine sahip polimerlerin stabilizasyonu ve düzenli bir yapıya sahip olmaları birbiriyle bağ yapabilen fonksiyonel grupların varlığıyla ilişkilidir. Selüloz zincirinde bu işlevi yerine getiren yani glukoz ünitelerini bir arada tutan üç adet hidroksil (-OH) grubu bulunmaktadır. Bu -OH grupları sadece kristal yapının meydana gelmesinde etkili olmayıp aynı zamanda selülozun kimyasal ve fiziksel özelliklerini ortaya koymakta da etkilidir. Hidrojen grupları O-, N- ve S- grupları ile hidrojen bağı yardımıyla ilişki kurabilme yeteneğine sahiptir. Gerek doğal gerekse sentetik polimerlerin kristal yapısının oluşmasında hidrojen bağının önemi büyüktür. Selülozun kimyasal özellikleri hemen hemen sadece fonksiyonel gruplarca belirlenmektedir. Bu gruplar genellikle selülozun tüm kimyasal reaksiyonlarına katılmaktadır. Selüloz molekülü bünyesinde fonksiyonel gruplar her glukozanhidrit ünitesindeki 3 alkolik hidroksil grubuyla, üniteler arasındaki oksijen köprüleridir. Hidroksil gruplarının biri primer (C_6-OH) ikisi sekonder (C_2-OH ve C_3-OH) karakterlidir. Bu hidroksil gruplarının asiditesi $C_6-OH < C_3-OH < C_2-OH$ şeklinde artar. Bunun yanında C_2-OH grubu iyonize olursa bu durumda 3 nolu karbona bağlı -OH grubunun asiditesi düşer ve C_6-OH pozisyonunda da asidite artabilir. Genel olarak, 2 nolu karbona bağlı OH grubu daha fazla asitlik gösterdiğinden esterleşme reaksiyonları için daha fazla reaktivlik gösterir. 6 nolu karbona bağlı OH grubu ise esterleşme reaksiyonları için önemlidir (Fengel ve Wegener, 1989; Gümüşkaya, 2005).

Selüloz çeşitli kimyasal maddelerin etkisine bırakıldığında bir takım değişikliklere uğrar. Selülozun kimyasal reaksiyonlara etkisi ya son halkalarının bittiği OH grupları ile yada halkalarının birbirlerine bağlanmalarını sağlayan zincir bağlarının yardımı ile olur. Kimyasal maddelerin bir kısmı selülozun makrokapiler yapısına etki eder. Mikrokapiler yapıya etki edenler selülozun parçalanmasına sebep olur, bağlar kopar veya kırılır.

Selülozun yaygın çözücülerde çözünürlüğünün düşük olması ve işlenebilirliğinin olmaması nedeniyle ve selülozun fiziksel özellikleri türevlerine dönüştürülerek modifiye edildiğinden selüloz türevlerine dönüştürülür. Selülozun kimyasal reaksiyonları; oksidasyon, depolimerizasyon, hidroksil grupların organik ve inorganik radikaller ile sübstütasyonu, hidroksil gruplarındaki hidrojenin yerine başka grupların geçmesi, hidroliz, uç grup reaksiyonları ve baz değiştirme reaksiyonlarıdır.

Sıcakta asitler selüloz üzerinde etkilidir. 50 °C'nin üzerinde selülozu hidrolize ederler. Hidroliz olan selüloz kimyasal yapısına 1 molekül su alır. Madensel asitler yoğun halde selülozik zincirin hidroksil grupları üzerine fikse olarak yeni bir şeklin meydana gelmesine neden olur. Asitlerle reaksiyonu sonucu asit selülozları oluşur. Sulu organik asitlerle katalizör varlığında organik esterleri oluştururlar.

Esterleşme selülozun karakteristik bir reaksiyonudur. Esterleşme sonunda meydana gelen selüloz organik eriticilerde erir ve bu erime esterleşmenin derecesiyle yakından ilgilidir. Selülozun nitrik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan selüloz nitrat, asetik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan selüloz asetat ve formik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan selüloz format önemli selüloz esterleridir.

Selülozun oksidasyonu çok değişik şartlar altında yürütülebilir. Reaksiyon reaktif ve şartlara bağlı olarak depolimerizasyon ile birlikte yürür. En çok bilinen oksidasyon şekli alkali şartlarda oksijen veya hipoklorit ile yapılan oksidasyondur. Sodyum periyodat ve kurşun tetraasetat 2,3 glikol gruplarını dialdehit grubuna okside eder. HCl, belli şartlar altında aldehit guruplarını karboksil gruplarına okside eder. NO₂' de bulunan oksijen primer hidroksil grubunu karboksil gruplarına, O₃' de bulunan oksijen primer hidroksil grubunu aldehit grubuna okside eder. Oksidasyon, selülozun özelliklerini önemli derecede değiştirir. Ürünler alkali reaktiflere karşı daha az kararlıdır ve liflerin dayanıklılığı genellikle azalır.

Selülozun en önemli organik esteri selüloz asetatıdır. Reaksiyon tipik esterleşme reaksiyonudur. Selüloz asetik asit, asetik anhidrit ve katalizör olarak sülfirik asit karışımı ile reaksiyona sokulur.

Selüloz yükseltgen maddeler ile parçalanarak oksiselüloz denilen daha düşük molekül ağırlığına sahip bir ürün meydana getirirler. Yükseltgenme maddelerine ve yükseltgenme koşullarına göre çok değişik ürünler elde edilebilir. Hipokloritin nötr ve alkali koşullarda selüloz ile reaksiyonu, nispeten yüksek oranda karboksil gruplarını içeren oksiselüloz açığa çıkarır. Selülozdaki hidroksilleri karbonil guruplarına yükseltgemek için periyodat asidi, bu karbonil gruplarını karboksil gruplarına dönüştürmek için klorit asidi ve sonradan bu grupları orjinal hidroksil durumuna indirmek için sodyumborohidrür kullanılabilir. Hidrojen peroksit aldehit karbonillerini karboksillere yükseltger, fakat aynı anda yeni aldehit ve keton karbonillerinin meydana gelmesine neden olur. Klordioksit

selülozu yükseltmez. Azotdioksit, öncelikle selüloz gruplarının birincil hidroksillerini karboksil guruplarına yükseltgeyen bir yükseltgeme maddesidir.

Selüloz birçok tipik reaksiyon verir. Bunlardan bazıları ester oluşumu, eter oluşumu ve aldehitlerle olan reaksiyonlardır. Selülozdaki ana reaktif guruplar birincil ve ikincil alkol guruplarıdır. Her glukoz biriminde üç hidroksil grubu bulunduğundan üçlü estere ve üçlü etere kadar süstitüsyon reaksiyonları yapı bakımından heterojendir. Birincil hidroksil gurupları, ikincil hidroksil guruplarından daha aktiftirler. Son türevlerinin özellikleri süstitüsyon guruplarının tipleri (metil, etil asetil v.s.), süstitüsyon derecesi yani değişime uğramış ve serbest hidroksil guruplarının birbirine oranı, selüloz molekülünün ortalama zincir uzunluğu ve süstitüsyon derecesi bakımlarından ürünün üniformluğu tarafından tayin edilir. Süstitüsyon ile elde edilen değişiklikler doğal olarak hem kimyasal hem de fizikseldir. Selülozun çözünürlüğü ve şişmesi süstitüsyon derecesinden genellikle etkilenir. Düşük derecede süstitüsyon ile elde edilen türevler suya karşı başlangıçtaki selülozdan daha duyarlıdır ve hatta suda dağılabilirler. Polar olmayan maddelerle elde edilen süstitüsyon derecesi yüksek türevlerde ise, suya duyarlılık ve su emme azalır, organik çözücülerde çözünürlük artar.

Selüloz esterleri; selüloz nitrat, asetat, format, propiyonat, bütirat, benzoat ve karışık esterlerdir. Ticari olarak kullanılan selüloz esterlerinin çoğu süstitüsyon derecesi yüksek, çözücülerde çözünebilir cinslerdir. Diğer esterleşme reaksiyonları p-toluen sülfon asidi esterleri ile alkillendirme, benzil klorür ile alkillendirme, karboksi metillendirme, sülfotillendirme, amino alkil sülfat asitleriyle aminlendirme, etilen oksitle hidroksietillendirme, hidroksipropillendirme, siyanürlendirme ve karboksillendirmedir.

Selüloz alkol veya alkol türevleri ile birleşerek eter formlarını oluşturur. İşlem anorganik asitlerin alkil ve sülfat eterlerinin direkt olarak selüloza etkisi ile veya selülozu alkali haline çevirdikten sonra alkil veya sülfatlarla reaksiyondan yapılır. Selüloz formaldehitte, sülfürik asit eşliğinde muamele edildiği zaman veya alkali selüloz metilen sülfatla muamele edildiği zaman formaldehitin % 17 sini bünyesine bağlayarak yeni bir madde elde edilir. Su geçirmez, buruşmaz lifler bu yöntemle elde edilir. Yanmayan filmlerin, parlak ambalaj kağıtlarının, asetil selüloitin, yanmayan verniklerin, izole edici lakların ve bazı plastik maddelerin elde edilmesinde selüloz eterleri kullanılır. Ticari amaçlar için üretilen selüloz eterleri arasında metil, etil, hidroksietil ve karboksimetil selüloz vardır. Selüloz eterleri selülozun anorganik asitlerin esterleri (alkil sülfat veya alkil

klorür gibi) ile fazla sodyum hidroksitli ortamda muamele edilmesinden elde edilirler. Eterin özellikleri, süstitüsyon maddesinin tipine ve süstitüsyon derecesine bağıdır. (<http://www.mhilmieren.com/endorganik2.doc>; Casey, 1960; Kirk-Othmer,1967).

2.5. Selüloz Türevleri

Selülozun kimyasal değişikliklere uğraması sonucu oluşturduğu ürünlere selüloz türevleri denir. Selüloz, türevlerine dönüşürken hidroksil grupları reaksiyona girer. Böylelikle inorganik ve organik asitlerle esterleri, bazı alkollerle eterleri, bazlar ile alkolatları ve asitlerle oksidasyon ürünlerini oluşturdukları gibi halojenürler, aminler ve bazı komplekslerle de reaksiyona girerler. Endüstriyel olarak selülozun en önemli türevleri selüloz esterleri ve eterleridir. Selüloz esterleri ve eterleri meydana gelmeden önce alkali selüloz oluşturulması, uygulanması gereken bir başlangıç işlemidir. Selülozun oksidatif reaksiyonları ve halojenürlerle verdiği türevleri kağıt hamurun ağartılması sırasında meydana gelen arzu edilmeyen reaksiyonlardır (Kırcı ve ark., 2001).

Viskoz rayon, selüloz esterleri (asetatlar, propiyonatlar, butiratlar, nitratlar) ve selüloz eterleri (karboksimetil, etil, metil) üretimi için genellikle ön hidrolizli kraft ve asit sülfite yöntemiyle elde edilen, alfa-selüloz oranı yüksek çözünabilir hamurlar kullanılmaktadır. Selüloz sıradan çözücülerde çözünmediğinden türev oluşturmanın amacı, selüloz bileşiminin genel çözeltiler içerisinde çözünmesini sağlamaktır. Böylece bu çözünürlük lif, film ve plastiklerin uygun bir teknoloji ile oluşumunu sağlar. Tablo 2.1’de selüloz türevlerinin kullanım yerlerinden bazıları gösterilmektedir.

Selüloz türevlerinin hazırlanması sırasında selüloz molekülü içerisindeki süstitüe grupları ortaya çıkarılır. Bu işlem fiziksel özelliklerde değişikliklere neden olur. Bu da selüloz türevlerinin endüstriyel açıdan kullanışlılığını belirler. Bu etki hem doğal süstitüe grupları tarafından hem de süstitüsyon derecesi tarafından ortaya çıkarılır. Gerek selülozun gerekse de selüloz türevlerinin mekanik ve fiziksel özellikleri ortalama molekül ağırlıklarına göre değişim gösterir. Molekül ağırlığındaki herhangi bir artış direnç değerlerinin artması yönünde bir etki yapmaktadır. Fakat bu etkinin derecesi belli bir seviyeden sonra azalmaktadır (Ott, 1946).

Tablo 2.1. Selüloz türevlerinin kullanım yerleri

Selüloz Türevleri	Son Kullanım Yerleri
Viskoz – Rayon	
Tekerlek Lastiği Lifleri (Tire Cord)	Tel ve Kuvvetlendirilmiş Kayışlar
Yüksek Islaklık Lif Modülleri	Giyim Eşyası, Mobilya Teçhizatı
Normal Flament (Regular Staple)	Giyim Eşyası
Sellopon (Cellophane)	Paketleme
Kesintisiz Flament (Continuous Flament)	Giysiler
<i>Çeşitli Ürünler</i>	
Esterler	
Asetat	Film
Flament	Giyim Eşyası, Mobilya Teçhizatı
Tow	Sigara Filtresi
Plastikler	Film, Levha, Preslenmiş (Kalıplanmış) Eşya
Karışık Esterler (Plastikler)	Levha Ve Preslenmiş Eşyalar
Nitratlar	Vernik, Cila, Film ve patlayıcılar
Eterler	
CMC (Karboksimetilselüloz)	Deterjan, Kozmetikler, Gıda, Tekstil, Kağıt Yapıştırma, Sondaj Kuyusu
HEC (Hidroksietilselüloz)	Kauçuk, Boyalar, Polimerizasyon Emülsiyonları, Petrol Kuyularında
MC (Metilselüloz)	Gıda, Boyalar, İlaç Endüstrisi
EC (Etilselüloz)	Kaplama, Mürekkepler
HPC (Hidroksipropilselüloz)	Gıda, İlaç Endüstrisi
HMHEC(Karboksimetil-Hidroksietilselloz)	Sıvı Deterjanlar

Önemli selüloz türevleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

I) Selüloz Esterleri

A. İnorganik

1. Nitrat
2. Sülfat

B. Organik

1. Asetat
2. Propiyonat
3. Asetat propiyonat
4. Asetat bütirat

C. Organik-İnorganik

1. Asetat sülfat

II) Selüloz Eterleri

A. Organik bileşiklerde çözünebilir ve termoplastik eterler

1. Etil selüloz
2. Etilhidroksietil selüloz
3. Siyanoetil selüloz

B. Suda çözülebilir eterler

1. Sodyum karboksimetil selüloz
2. Sodyum karboksimetilhidroksietil selüloz
3. Hidroksietil selüloz
4. Metil selüloz
5. Metilhidroksipropil selüloz
6. Etilhidroksietil selüloz
7. Metiletil selüloz
8. Metilhidroksietil selüloz

Selüloz Esterleri: Bir alkolün kimyasal olarak yapısının değiştirilmesinde hidroksil gruplarının önemi büyüktür. Bir polialkol olan selüloz için de durum aynıdır. Alkolik OH grupları kuvvetli asidik çözeltideki nükleofilik gruplar veya bileşiklerle yer değiştirebilir. Bu şekildeki nükleofilik bir reaksiyonda ilk adım oksanyum iyonun oluşumudur. Bu mekanizma inorganik asitlerle olan reaksiyon için söz konusudur. Buna karşın bir organik asitle olan reaksiyonda nükleofilik katılma reaksiyonu vermektedir. Alkolün organik asitlere katılmasını bir asit katalize edebilir. Her glikoz biriminde üç adet OH grubunun varlığı mono-, di- ve tri- ester oluşumunu mümkün kılar. Selülozun büyük molekül yapısı içerisinde hidrojen bağları ile OH⁻ gruplarının karşılıklı bağlanması esterleşme sırasında kısmen veya tamamen kopmaktadır. Selüloz grupları selüloz zincirine doğru, parçalar halinde atak yaptıkça zincir yapısı ya başkalaşır veya da bozunur. Selüloz esterlerinin oluşumu teorik olarak bütün inorganik ve organik asitler için mümkündür. Bu esterler arasında ticari ve teknolojik yönden en önemlileri selüloz nitrat, selüloz ksantat ve selüloz asetattır. Selüloz sülfat, nitrat,

fosfat, trikarbonilat ve daha yüksek karbonik asitli bazı esterler de önem kazanmıştır (Fengel ve Wegener, 1989).

Selüloz Ksantat: Selüloz ksantat rejenere selüloz üretiminde önemli bir ara madde olup, bu reaksiyonun sınıflandırılması oldukça zordur. Ditiyokarbonik asit (ksantagonik asit) esasında bir esterden çok tuz karakteri göstermektedir. Selülozksantat, viskoz rayon ve selülozik film hazırlama proseslerinde, oluşumu ile büyük öneme sahip bir selüloz türevidir. İşlemin ilk basamağında selüloz %18'lik NaOH ile muamele edilir. Elde edilen alkali selülozun CS₂ ile işleme sokulmasıyla ortaya çıkan reaksiyonla elde edilir. (Ott, 1946).

Selüloz Asetat: Selüloz asetat organik asit kaynaklı en önemli selüloz türevidir. Daha çok vernik, plastik malzemeler, film ve liflerin yapımında kullanılan selüloz asetat, selüloz nitratla karşılaştırıldığında tutuşma ve yanma özelliğinin oldukça düşük olmasıyla bilinir. Ayrıca selüloz asetattan yapılan film şeritleri uzun yıllar yapısı tahrip olmadan kalabilmektedir. Selüloz asetatın bilinen en önemli özellikleri, mekanik dayanıklılık, yüksek aşınma direnci, saydamlık, boyanabilme, işlenebilme çeşitliliği, kalıplanabilirliği ve yüksek dielektrik özelliğidir. Selüloz asetat–butirat ve selüloz asetat propiyonat ise düşük nem absorpsiyonu, yüksek boyutsal kararlılık, çok üstün atmosfer dayanıklılığı, yüksek aşınma direnci, boyanabilme ve iyileştirilmiş bitirme işlemleri gibi özelliklerinden dolayı normal selüloz asettan daha büyük öneme sahiptirler. Selüloz asetatın teknik özellikleri süstitüsyon derecesiyle belirlenmekte olup, selüloz asetatın organik çözücüde çözünebilirliği, plastik malzeme yapımı, vernik reçinesi yapımı gibi kullanım alanlarındaki davranışları açısından çok önemlidir. Ürünün mekanik ve çalışabilirlik özellikleriyle yakından ilgili olan ve viskozite olarak adlandırılan polimerizasyon derecesidir. Teknik selüloz asetat üretimi için kullanılacak hammadde pamuk linteri veya kimyasal ölçüde saf selülozdur. Asetillendirme işleminden önce selüloz lifleri, reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi için su ve asetik asitle muamele edilir. Asetillendirme reaksiyonu selüloz moleküllerinin kristal bölgelerinde de homojen bir şekilde gerçekleşmesi için seyreltik H₂SO₄ katalizörlüğünde gerçekleştirilir (Ott, 1946).

Selüloz Nitrat: Selüloz nitrat selülozun değişik amaçlar için üretilen en önemli esterlerinden birisi olup, selülozun inorganik asitlerle reaksiyonu sonucu oluşan bir

türevidir. Nitrik asit, sülfürik asit ve su karışımı ile selülozun nitratlanması sonucunda elde edilir. Nitratlanma seviyesine (nitrojen içeriği ile ilgilidir) bağlı olarak selüloz nitrat, plastikler (selüloid), vernikler, yapıştırıcılar ve patlayıcıların (dumansız barut, dinamit) yapımında kullanılmaktadır. Selülozun polimerizasyon derecesine (DP) ilave olarak azot içeriğine göre belirlenebilen süstitüsyon derecesindeki farklılık da ürünlerin farklılaşmasında önemli bir etkidir. Ayrıca farklı oranlarda süstitüsyona uğratılmış selüloz nitratların organik çözücülerdeki çözünürlüğü de fark gösterir. Selüloz nitrat bu kullanım alanları dışında termoplastik özelliği açısından da iyi bir materyaldir. Isıtıldığında kolayca eriyebilme özelliğinden dolayı kauçuktan farklılık gösterir. Kauçuktan farklı bir diğer yönü de, selüloz nitratın elastomer özelliğidir. Yani formunu kolaylıkla deforme olmayacak şekilde muhafaza etmesidir. Ticari nitratlama amacıyla sülfürik asit ve sulu nitrik asit kullanılmakta, selüloz hammaddeleri ise kimyasal açıdan saf olan pamuk veya lintersten sağlanmaktadır. Odundan elde edilen selülozun polimerizasyon derecesini belirlemek için odunun direkt nitratlanması yöntemi bazı çalışmalarda uygulanmıştır. Selülozun elde edilmesi sırasında delignifikasyon ve alkali ekstraksiyonu ile degradasyon etkilerinden kaçınmak için ve yüksek DP değerleri elde etmek için selüloz, nitratlanmış odundan ekstrakte edilir. Bu şekildeki bir uygulama ile değişik odun türlerinin polimerizasyon derecesi (DP) 5000–10.000 arasında bulunmuştur. Bu konu üzerinde yapılan çalışmalarda nitrik asitce zengin olan karışımların selüloz üzerine düşük oranda degradasyon etkisi gösterdiği ortaya konulmuştur. Uzun muamele süresi ve yüksek sıcaklık ekstraksiyon verimini artırmaktadır (Ott, 1946; Feller ve Wilt, 1990).

Selülozun Diğer Organik Asitlerle Olan Esterleri: Selülozun alifatik esterleri istenilen özelliklere sahip olmasına karşın (düşük erime noktası, yüksek su direnci v.b.) bunlardan yalnızca birkaçı, çoğunlukla karışık esterler halinde üretilmektedirler. Selüloz asetopropiyonat ve selüloz asetobutirat film, vernik ve plastik malzeme yapımında kullanılmaktadır. Ticari ürünlerde asetil, propiyonat ve butiril gruplarının miktarı farklı olup, hidroliz seviyeleri istenilen amaca göre değişir. Selüloz valerat ve selüloz propiyovalerat da düşük erime noktası, yüksek nem direnci, ısı stabilitesi ve reçine plastik üretimine uygunluğu yönüyle üstün özelliklere sahiptir. Selüloz kapratın ise lenslerde ve optik sistemlerde yapıştırıcı olarak sınırlı bir kullanım alanı vardır. Selülozun piridin ya da fenil izosiyanat ile katalizör olarak trietilen diamin ilavesiyle

muamele edilmesi sonucunda bilimsel anlamda önemli bir bileşik olan selüloz trikarbonilat elde edilebilmektedir. Selüloz trikarbonilat bir çok organik çözücüde kolaylıkla çözünebilmekte çoğunlukla selülozun polimerizasyon derecesi ve polimerizasyon derecesi dağılımını belirlemede kullanılmaktadır (Ott, 1946, Fengel ve Wegener, 1989).

Selüloz Eterleri: Selüloz eterleri, etilselüloz, metilselüloz, karboksietilselüloz, hidroksietilselüloz ve benzilselüloz gibi türevlerle endüstriyel önem kazanır. Selüloz eterleri ticari olarak, alkali ortamda uygun bir alkolün sülfat veya klor tuzlarıyla etkileşimi sonucu hazırlanır. Alkali selüloz bir ara ürün olarak oluşur. Eterleşme derecesi reaksiyon sıcaklığının yanı sıra, selüloz, alkali, su ve diğer değişkenlerin de oransal özelliklerine bağlıdır. Selüloz eterleri, alkali tüketimli proseslerden üretilenler ve alkali tüketimsiz proseslerden üretilenler olarak iki grupta incelenmektedir. İlk proste selüloz eterleştirilmeden önce alkil halojenürle alkalileştirilir ve sonuçta metilselüloz, etilselüloz, karboksietilselüloz, propilselüloz ve benzilselüloz elde edilir. İkinci proses ise alkali tüketimsiz proses olup, selüloz molekülleri, iç kısımlarında da eterleşmenin homojen bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olmak amacıyla, moleküllerin şişmesini ve kafes yapısının genişlemesini sağlamak için başlangıçta az bir miktar NaOH ile muamele edilir. Bu reaksiyon sonucunda hidroksialkilselüloz, siyanoetilselüloz, karboksietilselüloz, hidroksietilselüloz ve hidroksibütilselüloz elde edilir.

Selüloz içerisindeki eter grupları selüloza soğuk suda dahi şişebilme ve çözünebilme özellikleri kazandırmaktadır. Bu özelliği selüloz eterlerinin süstitüsyon derecesini belirlemektedir. Süstitüsyon derecesi, anhidroglukoz biriminde mevcut üç hidroksil grubundaki süstitüte edilmiş hidroksil grubunun sayısını gösterir. Örneğin süstitüsyon derecesi 2 ise anhidroglukoz birimindeki hidroksil guruplarından 2 tanesi esterleştirilmiş, 1 tanesi ise serbesttir. Hidroksialkil türevleri ile süstitüsyonda yeni bir hidroksil gurubu olduğundan süstitüsyon derecesini ifade ederken zorlukla karşılaşılır. Süstitüsyon derecesi yüksek olan selüloz türevleri daha yüksek çözünürlük gösterirler ve daha kullanışlı olurlar. Düşük, alkali ve su içerisinde hidrofobik davranış gösterirler. Aynı şekilde süstitüsyon derecesindeki artışla birlikte organik çözücüler içerisindeki çözünürlükleri artmaktadır. Selüloz eter çözeltilerinin reolojik özellikleri (akışkanlık) üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Film oluşumu ve tutkal dirençleri gibi bir takım özelliklerinde olduğu gibi, selüloz eterlerinin reolojik davranışı da ticari ürünleri

açısından çok önemlidir. Bunlar; kozmetik sanayiinde emülsiyon sağlayıcı, dağıtıcı ve stabilizator olarak, ilaç, gıda, kimya ve plastik endüstrilerinde, kağıt, tekstil, çimento ve beton endüstrilerinde yardımcı madde olarak, mürekkep ve verniklerde inceltici olarak, yapıştırıcı olarak özellikle duvar kağıtlarında, korunmuş film ve folyoların yapımında kullanılmaktadır.

Etil selüloz: Selülozun bir eter türevi olup, selüloz liflerinin sodyum hidroksit ve etil klorürle muamelesinden elde edilir. Etil selüloz plâstikleri, geniş bir sıcaklık aralığına karşı dayanıklılık gösterir. Keza bu plastiklerin suya, kuvvetli bazlara, yağlara karşı dayanıklılığı fazla olup, yüzeyleri de parlaktır. Bazı otomobil aksamalarında ve ambalajlamada kullanılırlar.

Karboksimetilselüloz: Karboksimetilselülozun ve onun sodyum tuzunun (Na-CMC) çok fazla kullanım alanına sahip olması diğer ticari selüloz eterlere göre daha fazla üretilmesine yol açmıştır. Karboksimetilselüloz (CMC) alkali selüloz ile monokloroasetik asit veya Na-monokloroasetat'ın reaksiyonu sonucu üretilmektedir (Fengel ve Wegener, 1989).

Hidroksialkilselüloz: Selülozun bu tip esterlerinden ticari ölçekte üretilenlerinden en önemlileri, hidroksietilselüloz (HEC) ve hidroksipropilselüloz (HPC) dur. Bunlar metilselüloz üretimine benzer şekilde Na-selüloz üzerine gaz haldeki etilenoksit ve propenoksidin etkimesi sonucu elde edilmektedir. Bu işlem sırasında her anhidroglukoz birimi üzerine 2,5 mol alken oksit tesadüfi olarak bağlanmakla birlikte yalnızca DS (süstitüsyon derecesi) oranı 0,5 olan polioksialken zinciri oluşur. Hidroksialkilselülozlar suda, seyreltik alkolde veya organik çözücülerde çözünebilir forma sahip olup termoplastik ve film oluşturma özelliği gösterirler. Süstitüsyon oranı ortamdaki OH konsantrasyonuna bağlı olarak 0,4-1,5 arasında olabilir. Kağıt hamurunun kağıt yapılmadan önce az bir miktar hidroksietillenme işlemine uğratılması halinde elde edilen ürünün bir takım direnç özellikleri (kopma uzunluğu, çift katlama direnci ve gerilme direnci) ve ısı stabilitesi artmaktadır. Ancak, opaklığı önemli ölçüde düşmektedir (Bikales ve Segal, 1971; Fengel ve Wegener, 1989).

Diğer Selüloz Eterleri: Siyanoetilselüloz, NaOH varlığında selülozun akrilonitril ile reaksiyonu sonucu üretilir. Çözünebilirliği süstitüsyon derecesine bağlı olup, tümüyle süstitüe olan siyonaetil %13 azot içeriğine sahiptir ve asetonla çözünebilir. Alkolde çözünürlük için ise, DS'nin 0,25 – 0,5 olması ve süstitüsyonun homojen olması

gerekmektedir. Siyanoetilselülozun en önemli özelliği, yüksek bir dielektrik sabitine sahip olmasıdır. Bundan dolayı yalıtım malzemesi ve elektronikte kondansatör yapımında kullanılabilir. Trifenilmetilselüloz, rejenere selülozun piridin içerisinde trifenilmetil klorür ile ısıtılmasıyla elde edilen bir üründür. Ayrıca aromatik yapıya sahip fenilselüloz, benzilselüloz ve benzhidrikselüloz üzerinde de bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Yalnızca benzilselüloz (fenilmetilselüloz) bir süre için verniklerin temel maddesi olarak kullanılmıştır. Alkali selülozun etil sülfonat ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen sülfetilselülozun çok iyi iyon değiştirme özelliklerine sahip olduğu görülmüştür (Kirk-Othmer,1967; Bikales ve Segal, 1971; Fengel ve Wegener, 1989).

2.6. Karboksimetil Selüloz

Karboksimetil selüloz (CMC), selüloz halkasındaki hidroksil gruplarının karboksil gruplarıyla yer değiştirilip eterleştirilmesiyle üretilen, suda çözünür anyonik polimerin sodyum tuzu olarak tanımlanabilir. Sıcak ve soğuk suda kolaylıkla çözünebilen CMC farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerde üretilebilmektedir. Bu özellikler, uygulamalarda kullanılan CMC'nin performansını etkiler ve ürün maliyetinin belirlenmesinde önemli rol oynar.

CMC'nin özelliklerini belirleyen birçok parametre mevcuttur:

- **Saflık (aktif CMC içeriği):** CMC üretimi tamamlandığında, içeriğinde kaçınılmaz olarak sodyum tuzları bulunur. Üründeki CMC içeriğini de saflığı belirler.
- **Viskozite:** viskozite CMC'nin karakteristik özelliklerini etkileyen en belirgin özelliğidir. Düşük ve yüksek viskozite için istenilen aralıklarda belirlenebilir. Ölçümü çoğunlukla, sabit sıcaklıktaki 1%, 2% ya da 4% gibi farklı konsantrasyonlardaki çözeltileriyle yapılır.
- **Substitüsyon Derecesi:** Süstitüsyon derecesi, reaksiyon mekanizmasındaki üç hidroksilli selüloz yapısına bağlanan ortalama sodyum karboksimetil selüloz sayısıdır. Ürün oluşumunun kontrolü açısından bazı uygulama alanlarında oldukça önemli bir rol oynar.

- Fiziksel Yapı: CMC hem kusursuz toz formda hem de tozsuz granül formda üretilmektedir.

Farklı kimyasal spesifikasyonlarda üretilmesi sayesinde, CMC, farklı uygulamalarda ve endüstrilerde kullanılabilir. Bazı önemli özellikleri; çözünürlük, akışkanlık ve yüzey emilimidir. Bu özelliklerinden dolayı CMC, kullanıldığı uygulamalarda yoğunlaştırıcı, bağlayıcı, film oluşturma, sabitleştirici, koruyucu kolloid, su direnci, tiksotropik gibi değişik fonksiyonlar gösterebilmektedir. Bu karakteristik özelliklerinden dolayı CMC su bazlı sistemlerde tercih edilen bir polimerdir. Suda çözünen tüm hidrokolloidler içinde en çok yönlü fonksiyona sahip olan karboksimetil selüloz, gıda endüstrisinde de yaygın bir şekilde kullanılmakta, katıldığı formülasyonların yapısını, hidrofilik özelliklerini ve fonksiyonel kalitesini olumlu yönde etkileyen önemli bir gıda katkı maddesidir. Gıda endüstrisinde karboksimetil selülozün sodyum tuzu kullanılırken, gıda dışı özel kullanımlar için K, Ca, NH₄ gibi diğer tuzları da üretilmektedir (Ott, 1946; Kirk-Othmer, 1967).

2.6.1. Karboksimetil Selülozun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

CMC'nin yapısı selüloz grubuna bağlı olan β -(1-4)-D-glukopiranoz polimeridir. Değişik hazırlama biçimleri farklı substitüsyon derecelerine sahip olmasına neden olabilir, fakat genel olarak bu oran her bir monomer birimi başına 0.6-0.95 arasındadır. CMC molekülleri düşük konsantrasyonlarda, düz bir yapıya sahiptir (düz bir çubuk gibi). Fakat yüksek konsantrasyonlarda moleküller üst üste binerek sarmal bir yapı formunu alır ve sıcaklığa bağlı olarak geri dönüşümlü jel haline gelir. İyon gücünün yükseltilmesi ve pH'ın düşürülmesi viskoziteyi düşürerek, polimerin daha sarmal bir yapı haline gelmesini sağlar.

Kimyasal formülü $C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COO^-$, beyaz ile sarımsı arası renkte ve lifli yapıdadır. Karboksimetil selüloz sıcak ve soğuk suda çözünebilir, organik çözücülerde çözünmez, su/alkol sistemleriyle uyumludur. CMC'nin fonksiyonel özellikleri selülozun yapısal özelliklerine (örneğin; içerdiği hidroksil gruplarına) bağlıdır. Kullanıldığı ürünlerde viskoziteyi jelleştirmeden artırır. CMC anyonik, suda çözünebilir polimer, selülozun karboksile edilmesiyle üretilir ve selüloz eterleri grubuna girer. CMC alkali selülozun sodyum monoklor asetat (MCA) veya monoklor asetik asit (SMCA) ile iyi kontrol edilmiş

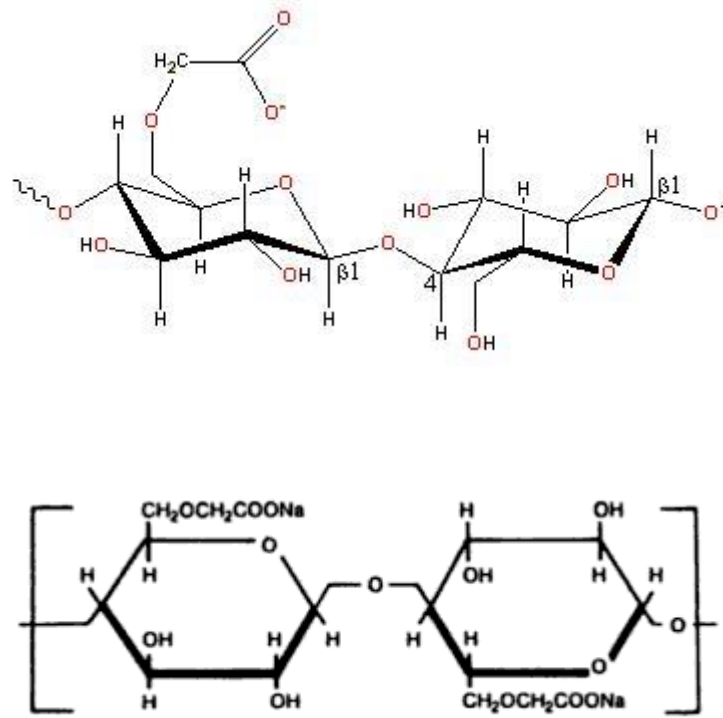
şartlar altında reaksiyonu ile üretilir. Karboksimetilasyon reaksiyonunda çözücünün rolü, selüloz zincirinin reaksiyon merkezlerine eterleştirme ajanlarının ulaşmasını sağlamaktır (Savage ve ark., 1954). Reaksiyon 25-100 °C'de gerçekleştirilir. Selüloz, süstitüsyon derecesi 0.4' ü geçmediği sürece lifli yapısını korur. 0.4 süstitüsyon derecesinden sonra hamur haline gelir. % 70-80 metanol ile yıkama ile yan ürün tuzları uzaklaştırılır. Sodyum klorür ve sodyum glikolat bu reaksiyon sonucu ortaya çıkan yan ürünlerdir. Teknik kalitedeki CMC bu yan ürünleri içerse de, saf kalitedeki CMC'de bu yabancı malzemeler yıkanarak saflaştırma yapılır. Kurutulmuş CMC daha sonra arzu edilen parça büyüklüğüne göre öğütölüp elenir.

Sentetik, suda çözünebilir bir selüloz eteri türevi olan sodyum karboksimetil selüloz basit bir kimyasal reaksiyon ile üretilmektedir. Bu reaksiyonda odun veya pamuk orjinli selüloz, sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele edilmekte ve daha sonra elde edilen alkali selüloz, monokloroasetat veya monokloroasetik asit ile reaksiyona sokulmaktadır. Söz konusu reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen ürün nötrale edilmekte ve kurutulmaktadır. Gıda saflığında karboksimetil selüloz elde edilmesi sırasında ise bu işlemlere ek olarak, alkol-su karışımı ile yıkanarak tuzlar uzaklaştırılmaktadır.

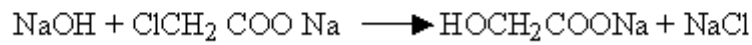
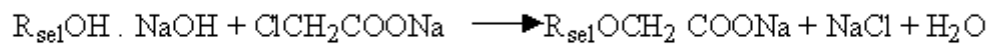
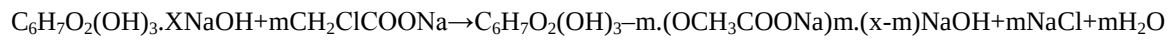
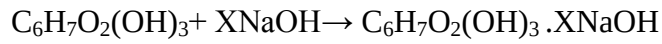
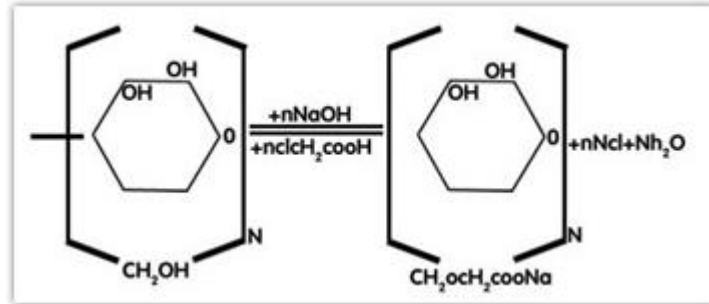
Reaksiyon sonucunda elde edilen karboksimetil selülozün çözelti özellikleri ve suda çözünürlüğü; süstitüsyon derecesine (DS) ve polimerdeki karboksimetil- gruplarının düzenli bir şekilde bağlanmasına bağlı olmaktadır. CMC'nin Süstitüsyon derecesi 0.2-1.2 arasındadır. Optimal süstitüsyon derecesi 0.5-0.8 arasındadır. Genel olarak; 0.3 veya daha az bir DS değerine sahip olan karboksimetil selüloz, alkali içinde çözünmekte, ancak suda çözünmemektedir. Suda çözünebilirlik için 0.45 veya daha yukarı DS değerleri istenmektedir. DS=0.3 olan ürün suda ve NaOH çözeltisinde çözünür. DS=0.4 olan ürünün suda çözünürlüğü daha iyidir, şişmesinden dolayı jelatinimsi hal alır. DS=0.6-0.7 olan ürün suda çok iyi çözünür ve berrak çözelti oluşturur. Ticari olarak üretilen karboksimetil selülozun DS değeri 0.4 ile 1.2 arasında değişirken, gıda saflığında üretilen türünün ise DS değerinin 0.95 ile sınırlı tutulduğu belirtilmektedir. Süstitüsyon derecesi 1.2 den büyük olan ürünlerin ticari değeri yoktur.

Karboksimetil selülozun moleküler yapısı Şekil 2.2' de, karboksimetil selüloz üretimi basitleştirilmiş genel denklemleri Şekil 2.3' de verilmiştir

(<http://www.sbu.ac.uk/water/hycmc.html>).



Şekil 2.2. Karboksimetil selülozun moleküler yapısı



Şekil 2.3. Karboksimetil selüloz üretimi basitleştirilmiş genel denklemleri

Karboksimetil selüloz için pH 5-10 arası stabil olup, pH 5'in altında karboksimetil selülozun viskozitesi ve stabilitesi azalmakta, bununla beraber asit stabil olan karboksimetil selülozlar da vardır. Karboksimetil selülozun doğal pH'ı 8.25 iken ticari olarak daha iyi çözünmesi amacıyla 7-7,5 pH'ta üretilir. Ürünün pH'ı düşürüldükçe, çözünürlüğü de azalır, 4 ve altı pH'larda suda çözünmez hale gelir.

Karboksimetil selüloz; hem sıcak, hem de soğuk suda çözünebilir. Sıcaklığın artması ile çözünme de artar. pH'ın düşük olduğu, asidik uygulamalarda, karboksimetil selüloz tamamen çözüldükten sonra asit ilavesi yapılmalıdır. karboksimetil selüloz eklenirken, topaklanma oluşumu engellenmelidir. Çünkü, karboksimetil selüloz eklenirken topaklanma oluştursa çözünme süresi artar.

Karboksimetil selülozun polimerizasyon derecesi genellikle 150-1200 arasındadır. Karboksimetil selülozun iyonizasyon sabiti yaklaşık 10^{-4} dür. Karboksimetil selüloz Na tuzunun pH'sı 8.25'dir.

Isı ile ters orantılı olarak viskozitede düşme görüldüğünden, sıcaklığa dayanıklı olmasına rağmen 70 °C' nin üstünde uzun süre tutulmamalıdır. İyonlanmış karboksil grupları nedeniyle negatif yüklü, uzun ve bükülmez özellikteki moleküllerden oluştuğu için moleküller çözeltide birbirini iter. Bu nedenle karboksimetil selüloz çözeltileri, stabil yapıda olup ve yüksek viskoziteye sahiptir. Karboksimetil selüloz uzun süre ısıtılırsa molekül yapısında tersinmez parçalanma meydana gelir ve başlangıç sıcaklığına düşürülmesi durumunda viskozitede bir düşüş gözlenir.

Klor ve hidrojen peroksit gibi oksidanlar selüloz zincirinde parçalanmaya neden olur. Havadaki oksijen ile temas sonucu karboksimetil selülozda yavaşça parçalanma olabilir. Yüksek pH ve Fe^{2+} , Co gibi iyonlar oksidasyonu hızlandırır. Güneş ışığı, UV ve ısı alkali şartlar altındaki karboksimetil selülozun viskozite kaybına neden olur. Karboksimetil selüloz 100-150 °C' de kurur. Sıcaklık 170 °C' ye vardığında oksijen varlığında kahverengi olup daha sonra kömür haline geçer. Karboksimetil selüloz nötr veya hafif alkali halinde 70-80 °C' de dayanıklıdır. Dondurmak karboksimetil selülozu etkilemez. Karboksimetil selüloz güçlü asitlerle muamelede asit haline geçer. Asit karboksimetil selüloz suda çözünmez. Karboksimetil selülozun sulu çözeltisine asit ilavesi, asit karboksimetil selülozu jel ve kolloid halinde çöktürür. Asit karboksimetil selüloz sodyum karboksimetil selülozun seyreltik H_2SO_4 ile muamelesiyle elde edilir. Kuvvetli asit ile

hidrolize neden olur, asit ile birlikte ısı uygulanması glikonik asit oluşmasına neden olur. Kuvvetli alkalide okside olur ve viskozitesi düşer. Alkol ve aseton gibi su ile karışan sıvılar çökmesine neden olur. Karboksimetil selüloz bakteriyel etkiler ile parçalanabilir. Karboksimetil selüloz proteinler ile kompleks oluşturur. Özellikle izoelektrik noktaya (çözünmenin en az olduğu pH) sahip süt proteinlerinde karboksimetil selüloz stabilizatör görevi yapar. Karboksimetil selülozun tuzlarla geçimsizliği tuzun verebileceği katyon yeteneğine bağlıdır. Tek değerlikli katyonlar karboksimetil selüloz ile reaksiyona girer ve suda çözünen tuz oluştururlar. Genel olarak iki değerlikli katyonlar karboksimetil selüloz ile çapraz bağ oluşturmazlar ve bulanıklık ortaya çıkar. Üç değerlikli katyonlar karboksimetil selüloz ile çözünmeyen çökelek oluşturur. Karboksimetil selüloz noniyonik polimerlerle geniş bir konsantrasyon aralığında geçimli olmakla birlikte düşük viskoziteli tipleri yüksek viskoziteli tiplerinden daha çok geçimlilik gösterir.

Karboksimetil selüloz enzim ve oksidanlara karşı dayanıklıdır. Enzim, glukoz ünitelerinde süstitüe olmayan iki üniteyi parçalar ve bu nedenle yüksek süstitüsyon dereceli ürünler enzimatik atağa karşı daha duyarlıdır.

Çift değerli katyonlar, karboksimetil selülozu çöktürmekte ve üç değerli katyonların varlığında jel oluşmaktadır. Protein dispersiyonları (özellikle izoelektrik noktalarına yakın pH değerlerinde) ve yumurta beyazı (kurutma ve dondurma işlemlerinde) karboksimetil selüloz kullanımı ile stabilize edilebilmektedir. Süt ürünlerinde ise kazein presipitasyonuna karşı direnç sağlamaktadır.

Karboksimetil selüloz, ayrıca mikrokristalin selüloza katılarak onun çözünürlüğünü geliştirmekte ve onun özelliklerini değiştirmektedir (<http://www.uskcmc.com>; Ott, 1946; Kirk-Othmer, 1967; Feller ve Wilt, 1990; Far, 1992; Nussinovitch, 1997).

2.6.2. Karboksimetil Selülozun Kullanım Alanları

Kıvam artırıcı, emülgatör, yapı oluşturucu ve stabilizör olarak birçok değişik fonksiyonda kullanılabilir. Üretim maliyetini düşürür, gıda kalitesini yükseltir, ağızdaki dolgunluğu ve temiz tadı artırır, raf ömrünü uzatır ve sonuç olarak, gıda endüstrisinde kullanılan başlıca katkı maddelerinden birisidir. Dondurulmuş gıdalarda, konserve ürünlerde, şekerlemelerde, bisküvilerde, et ürünlerinde, çerez ve cipslerde, makarnalarda,

hazır gıdalarda, dondurmalarda, tüm sıvı içecek çeşitlerinde, süt ve likörlerde geniş bir kullanım alanına sahiptir.

- Kozmetikte kıvamlaştırıcı, kıvam koruyucu, koku sabitleyici, su bağlayıcı, tabaka oluşturucu, jelleştirici ve köpük arttırıcı olarak kullanılır. Diş macunlarında, şampuanlarda, kremlerde, losyonlarda ve jel halindeki ürünlerde kullanımları mevcuttur.
- Eczacılıkta geniş kullanım alanı vardır. Kremlerde, merhemlerde ve losyonlarda kıvamlaştırıcı, sabitleyici ve film oluşturucu olarak kullanılır. Jel ürünlerde jelleştirici, koyulaştırıcı, koloit engelleyici ve film oluşturucu olarak kullanılır. Yüksek dayanıklılık özelliği ile tablet haplarda bağlayıcı olarak kullanılır. İshal haplarının içeriğinde su bağlayarak hacim arttırma özelliği yüzünden kullanılır. Şuruplarda koyulaştırıcı olarak kullanılır. Süspansiyonlarda koyulaştırıcı ve yapı koruyucu olarak kullanılır.
- Duvar kağıdı yapıştırıcılarında ve lateks yapıştırıcılarda koyulaştırıcı ve su tutucu olarak kullanılır.
- Seramikte ve camcılıkta sırlamada, desenlerin işlenmesinde ve kaplamacılıkta tutturucu, koyulaştırıcı, yağlayıcı ve yapıyı koruyucu olarak kullanılır.
- Tekstilde kumaş üretiminde bağlayıcı ve kıvam koyulaştırıcı olarak kullanılır. Sentetik haşıl maddesi olarak kullanılan CMC, nişastaya göre daha elastik fakat daha düşük mukavemetli haşıl filmi oluşturur ve pamuk/polyester karışımlarının haşılmasına uygundur. Kumaş boyalarının kıvamını ayarlama, akışkanlığını kontrol etmede ve koloit oluşumunu engellemede kullanılır.
- Deterjanların içeriklerinde kiri çözerek çamaşırlardan uzaklaştırmak ve beyaz yapıyı korumak için kullanılır.
- Baskıcılıkta su koruyucu film oluşturmak, su bazlı mürekkeplerin kıvamını ve akışkanlığı ayarlamak için kullanılır.

- Kağıt ve kağıt ürünlerinde, hamura eklenerek, kağıdın sertliğini arttırmak için kullanılır. Kağıt yüzeylerine eklenerek, tutucu, yağa dirençli tabaka oluşturucu, gözenekli ve dalgalı yapıyı kontrol edici olarak kullanılır. Renkli kağıt üretiminde ise kullanılan boyaların su içeriğini korumada, kıvamını ve akışkanlığını kontrol etmede yardımcı olur.
- Tütün endüstrisinde, sigara ve puro tütünün kağıda yapışmasını sağlayıcı olarak kullanılır.
- CMC kullanımı ekmekte mikro tanecikli (bal peteğine benzer görünüm) yapı sağlar, hacmi artırır, ufalanmayı azaltır, kurumayı engeller, taze ve nemli kalmasını sağlar. Eriştede CMC kullanımı dayanıklılığı artırır, kırksız yapıyı muhafaza eder, hoş ağız dolgunluğunu sağlar, ilave yağ gereksinimini azaltır ve maliyeti düşürür. Bisküvi üretiminde buğday ununa CMC eklenmesi hamura esneklik verir, yapıyı sağlamlaştırır, şekil almasını sağlar, kırılmaları önler, pürüzsüz ve parlak kek yüzeyi görünümü sağlar; gevrekliği, tadı, ve ağız dolgunluğunu artırır. Ayçöreği uygulamalarında CMC nin kek hamuruna karıştırılması, kek harcına eklenmesi veya spreyle kek yüzeyine püskürtülmesi küflenmeyi engeller, nemli ve yumuşak kalmasını sağlar, raf ömrünü uzatır ve dış yüzeyin güzel görünmesini sağlar. Ayrıca kek dolgununu yumuşatır, lezzet verir ve raf ömrünü uzatır. Kek, ekmek ve pasta gibi unlu mamüllerde tazeliğin korunması, hacmin artması, kristalizasyonun kontrolü, kıvamı attırmak, su kaybını indirmek ve yapıyı geliştirmek için kullanılır. Makarna gibi ürünlerde kırılabilirliği indirmek için tercih edilir ve unlu mamüllerde ortalama % 0.25-0.4 oranında kullanılır.
- Tatlılarda koyulaştırıcı, şeker kristallerinin oluşumunu kontrol edici, yapıyı geliştirici, gözenekli ve dalgalı yapıyı kontrol edici olarak kullanılır. Tatlılarda CMC % 0,3-0,8 oranında kullanılır, kokusuz ve tatsız özellikte olması nedeniyle, tatlıların kendilerine has tadını bozmaz.
- Protein içeriği yüksek gıdalarda su tutucu, ağız tadını geliştirici ve kıvam koruyucu olarak kullanılır. Ayrıca CMC kullanımı protein ayrıştırılmasında uygulanan yöntemlerdendir. Peynir suyundan protein elde etmek için kullanılır.

- İçeceklerde meyve ztn korumaya yardımcı, kıvam artırıcı, çökmeyi engelleyici, dağıtıcı, hızlı koyulaştırıcı, ağız tadını geliştirici ve protein içeriğini koruyucu olarak kullanılır. Sıvı ieeeklere CMC eklenmesi, partiküllerin homojen bir şekilde asılı kalmasını, rengin canlılığını korumasını ve raf ömrünün uzun olmasını sağlar.
- Donmuş tatlılarda; buz kristallerinin oluşumunu kontrol etmek, yapıyı ve ağızda bıraktığı tadı geliştirmek için kullanılır.
- Düşük kalorili ürünlerde kalorisi olmadığı için kıvam arttırıcı olarak tercih edilir.
- şuruplarda kıvam koyulaştırıcı ve berraklaştırıcı olarak kullanılır. Soslarda kıvamı koyulaştırıcı ve yapışkan yapıyı oluşturucu olarak kullanılır. CMC'nin yerfistığı sosu, susam ezmesi(tahin), badem sosu ve karışık tropikal meyva sosları ve toppinglerde kullanılması uygundur. Sosun temel maddesi olarak CMC'nin, soğuk ya da kaynar suda iyi çözünürlük ve hoş tat gibi avantajları vardır. Bununla birlikte yapay tatlandırıcılarla elde edilen tadı güçlendirir. Ayrıca CMC, nişastadan çok daha iyi bir stabiliteye sahiptir. Tuza ve aside karşı stabil yapısı, kıvam artırma ve stabilize özellikleri sayesinde CMC, istiridye sosu, soya sosu, reel, acılı sos, yerfistığı sosu ve susam ezmesi gibi çeşnili soslarda kullanıma uygundur. Ayrıca yapıyı, rengi, kokuyu ve tadı güçlendirir.
- Hayvan gıdalarında yağlayıcı madde, film oluşturucu, su tutucu, et suyunu koyulaştırıcı ve yapıyı koruyucu olarak kullanılır.
- Dondurma retiminde % 0,15–0,27 oranında kullanılan karboksimetil selüloz, yüksek su tutma kapasitesi ile iyi bir yapı sağlayarak kristalleşmeyi önler ve dondurma karışımının dvlme kabiliyetini arttırır, erimeyi engeller, hoş ağız dolgunluğu sağlar, beyazlığı arttırır, hacmi arttırır. Kıvam artırıcı ve kristalizasyonu kontrol edici olarak kullanılır.
- Yoğurt ve çikolatalı süt gibi süt ürünlerinde viskozite düzenleyici ve kıvam verici olarak kullanılır.

- Çorba ve soslarda kıvam verici ve çökmeyi engelleyici olarak kullanılır.
- Soya sütü, yerfıstığı sütü, badem sütü gibi ürünler için CMC eklenmesi partiküllerin homojen bir şekilde asılı kalmasını, emülsifiye olmasını, ürünün stabil halde kalmasını sağlar. Yağ parçacıklarının bir araya gelerek beyaz bir kütle oluşturmasını engeller, lezzetini artırır ve soya kokusunun olmamasını sağlar.

(<http://www.hammaddeler.com>; Pilizota ve ark., 1996; Nussinovitch, A., 1997).

2.7. Reoloji

Gazlar gibi sıvılar da akmaya karşı bir direnç gösterirler. Viskozite, sıvı içerisindeki kayma kuvvetleri nedeniyle oluşan direncin büyüklüğünü tanımlayan, akış karakteri üzerinde büyük bir etkiye sahip olan sıvı özelliğidir. Akışkanların gösterdiği bu dirence viskozluk, viskozluğun tersi olan niceliğe akıcılık denir. Viskozitesi yüksek olan sıvının akışkanlığı düşüktür. Sıvıların viskozluğu molekül yapıları ve moleküller arası etkileşmelerle yakından ilgilidir. Herhangi bir boru içinde akan bir sıvının akış hızı akımı sağlayan yürütücü kuvvet ile akımı engellemeye çalışan direncin büyüklüğüne bağlıdır. Akımın yürütücü kuvveti borunun iki ucu arasındaki basınç farkından, engelleyici kuvvet ise sıvı moleküllerinin birbiri ile ve aktıkları borunun çeperleri ile yaptıkları sürtünmelerden doğmaktadır. Buna göre, düşük hızlarda sıvı moleküllerinin akım yönünde olmak üzere bir boyutlu, yüksek hızlarda ise üç boyutlu öteleme hareketi yaptıkları ortaya çıkmıştır. Düşük hızla akan bir sıvıda her molekül bulunduğu düzlemi akış süresince hiç değiştirmemekte ve sanki sıvı moleküllerinden oluşan düzlemler birbiri üzerinden farklı hızlarda akış yönüne doğru kaymaktadırlar. Bu tür akımlara laminer akım, tabakalı akım veya viskoz akım denir. Moleküllerin, akım yönünde daha hızlı olmak üzere her yöne doğru hareket ettiği yüksek hızdaki sıvı akışına türbülent akım veya kargaşalı akım denir. Akış hızı yükseltilerek belli bir hızda laminer akımdan türbülent akıma geçilir. Bu geçiş hızına kritik hız denir. Viskozite, yoğunluk ve akış borusunun iç çapına bağlı olan kritik hız, her sıvı için ve her boru için farklıdır. Sürtünmeden dolayı boru çeperlerinde sıfır olan sıvının akış hızı boru çeperlerinden merkeze doğru artar. Akış hızının çeperden uzaklıkla değişme hızı olan hız gradyenti boru çeperinde maksimum, boru merkezinde ise sıfırdır. Bir akışkandaki korunumsuz kuvvetler, akışkanın mekanik enerjisini azaltarak iç enerjisine

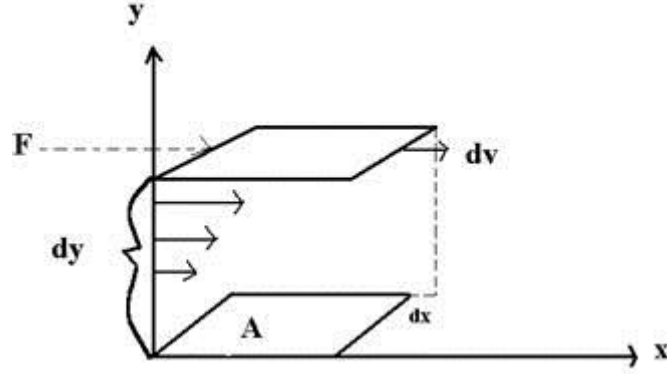
aktarmaktadır. Tıpkı, sürtünme kuvvetlerinin kayan bir bloğun mekanik enerjisini blok ve değdiği yüzeyin iç enerjilerine aktarması gibi. Böylesine kayıp kuvvetleri önemli olan akışkanlara viskoz akışkanlar denir. Bir akışkanın viskozluğu var ise mekanik enerji korunmaz. Yatay ve düzgün kesitli bir borudan akan viskozlu bir akışkanın basıncı akış çizgileri boyunca düşer. Sürtünme basıncı hız gradyenti ile doğrusal olarak değişen akışkanlara “Newtonian akışkanlar” denir. Gazlar, çözeltiler ve koloidal olmayan sıvılar Newtonian akışkanlardır.

Sıvıların akış, katıların deformasyon özelliklerini tanımlayan reoloji rheos (iş) ve logos (bilim) kelimelerinden oluşmaktadır. Üretim aşamasında kullanılan maddelerin akış özelliklerinin incelenmesinde ve karıştırılmasında reolojinin önemi vardır. Viskozite sıvıların akış özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli parametredir. Reoloji maddelerin mekanik kuvvetler etkisinde şekil bozukluğu ve akış özellikleri ile ilgili bilim dalıdır. Akışkanların akıcılığı ile ilgili tüm özellikler “reolojik özellikler” olarak adlandırılır. Elastisite, plastisite ve viskozite reolojinin konularıdır. Reolojik ölçümler, bir ürünün davranışının ve işlem, formülasyon gibi özelliklerinin önceden saptanmasında kullanılır. Bu ölçümler; kimyasal, mekanik ve termal işlemleri ve katkı maddelerinin etkisini izlemek için iyi bir yoldur. Karıştırma, ısıtma, soğutma ve homojenizasyon gibi temel işlemlerin uygun şekilde uygulanması ile başarılı bir ürüne ulaşıldığından, reolojik özellikleri tam olarak belirlenmiş olan bir akışkanın endüstriyel ölçekteki davranışını tahmin etmek mümkündür. Örneğin viskozite-kayma gerilimi grafiği çizildiğinde yüksek derecede kaymaya bağlı inceltme varsa üretim sırasında yerçekimi ile akmasında problemler beklenebilir. Benzer şekilde, kayma etkisi ile tersinir olmayan bir viskozite kaybı varsa, kaplara doldurma ve taşınma sırasında da viskozite kaybı olabilir. (Steffe,1996; Miner, 1993; Yazan, 2002; Uysal, 2006).

2.7.1. Sıvı Akış Modelleri

Akışkanların akışı, sıvı tabakaların birbirleri üzerinden kayması ile modellenir. Bir sıvıdaki katmanların bağıl hareketi, iç moleküler kuvvetleri değiştirir ve böylece bağıl harekete direnç gösteren net bir kayma kuvvetine neden olur. Birbirine değerek farklı hızlarda akan sıvı tabakalarından birbirinin birim alanına etkiyen kuvvete sürtünme basıncı veya kayma gerilimi denir. Sürtünme veya kayma kuvveti F , sürtünen yüzeyin alanı A ise

kayma gerilimi $\tau = F/A$ şeklinde verilir. Newton'un oluşturduğu bir modele göre, aralarında dy kadar uzaklık bulunan A yüzey alanlarına sahip iki sıvı tabakasından alttaki tabaka sabit tutulurken üstteki tabakaya F kuvveti uygulandığında bu tabakanın hızı dv kadar artacaktır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. İki plaka arasındaki akış

Burada dv/dy kayma şekil değiştirmesi hızı ya da hız gradyenti olarak tanımlanır ve birimi s^{-1} dir. Tabaka üzerindeki basınç F/A kayma gerilmesi olarak adlandırılır ve birimi Paskal (Pa) 'dır.

Sıvıların viskozitesi, sıvı akışı sırasında meydana gelen iç sürtünmenin sonucu olmaktadır. Buna göre viskozite, sıvının birim düzlem yüzeyinin, aynı sıvının birim uzaklıkta buna paralel başka bir düzlem yüzeyine göre birim hızla yer değiştirmesi için gerekli kuvvettir.

Bir akışkanın akış modeli kayma gerilmesi ve kayma şekil değiştirmesi hızı arasında çizilen grafiğe göre belirlenir. Buna göre akışlar Newtonian ya da Newtonian olmayan akışlar olarak gruplandırılır. Gazlar, çözeltiler ve koloidal olmayan sıvılar Newtonian akışkanlardır. Konsantrasyonu yüksek süspansiyonlar ve polimer çözeltiler gibi sıvıların çoğu Newtonian davranış göstermezler. Newtonian akışta kayma gerilmesi ve kayma hızı birbirleriyle doğru orantılıdır. Orantı sabiti viskozite değerini verir ve kayma şekil değiştirmesi hızı ile değişmez. Bu tür malzemelerin akış davranışını tanımlamak için sadece viskozite değerini bilmek yeterlidir. Burada dv/dy kayma şekil değiştirmesi hızı ya da hız gradyenti olarak tanımlanır ve birimi s^{-1} dir. Tabaka üzerindeki basınç F/A kayma gerilmesi olarak adlandırılır ve birimi Paskal (Pa) 'dır. Newtonian olmayan akışlarda

doğrusallık bozulur. Akış esnasında akan parçacıklar birbirleri ile etkileşirler ve enerji kaybına yol açarlar. Örneğin kil dispersiyonlarında kil minerali floklarını kırmak (partiküller arasındaki bağları kırmak) ya da onlar arasındaki bağları kurmak için ekstra enerjiye gerek olabilir. Bu koşullar altında τ kayma gerilmesi ve γ kayma hızı arasındaki lineer ilişki bozulur. Akış, kayma gerilmesi ve kayma hızı arasında sabit bir değere sahip olmaz ve viskozite kayma hızı ya da kayma zamanı ile değişir. Bu yüzden Newtonian olmayan akışlarda, görünür viskozite ve plastik viskozite olmak üzere iki tür viskozite tanımlanır. Görünür viskozite, akışkanın belirli bir kuvvet yada kayma şekil değiştirmesi hızı altında gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Plastik viskozite ise kayma gerilmesi kayma hızı grafiğinde kayma hızının belirli değerleri arasında akışkanın viskozite değeri sabit kalır. Akış grafiğinin doğrusal kısmının eğiminden elde edilen bu değer plastik akış bölgesini karakterize eden sabit bir değerdir ve plastik viskozite değeri olarak adlandırılır.

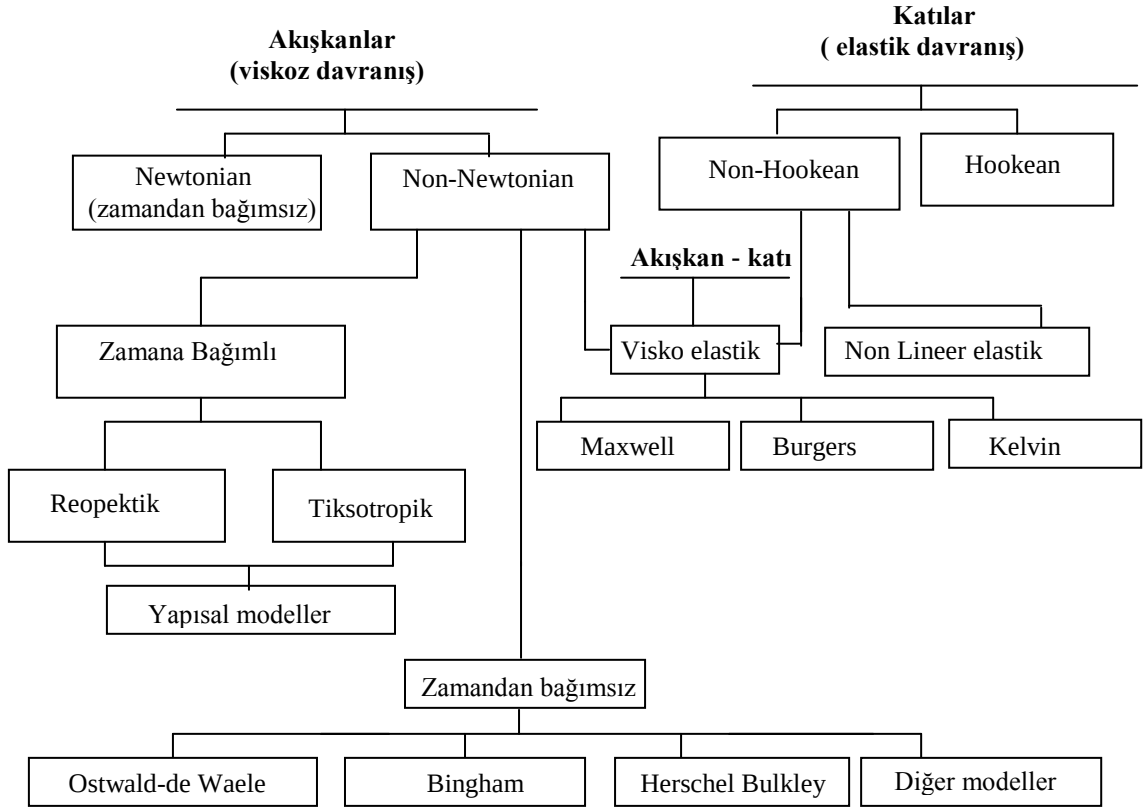
Kayma gerilmesi ve kayma hızı arasında çizilen diyagrama göre akış davranışı tanımlanabilir. Sürtünmeden dolayı boru çeperlerinde sıfır olan akışkanın akış hızı boru çeperlerinden merkeze doğru artar. x-yönündeki akışkanın hızı v_x ve çeperden uzaklık y ile simgelendiğinde $v_x=f(y)$ eğrisinin herhangi bir noktadaki eğimi (dv_x/dy) hız gradyenti (kayma hızı) olarak tanımlanır. Akış hızının çeperden uzaklıkla değişme hızı olan hız gradyenti (kayma hızı) boru çeperinde maksimum, boru merkezinde ise sıfırdır. Laminer akımda sıvı tabakalarının hızları çeperden boru merkezine doğru gidildikçe yükselmektedir.

τ_{yx} ve dv_x/dy arasındaki ilişkiyi açıklamak için çok sayıda model geliştirilmiştir. Newtonian sıvılar denen saf sıvıların büyük kısmı ve bazı çözeltiler için dv_x/dy 'ye karşı τ_{yx} 'in grafiğe geçirilmesiyle bir doğru elde edilir. Kararlı laminer akışta belirli bir y konumundaki akışkan yüzeyine x yönünde uygulanan τ_{yx} kayma gerilimi ve dv_x/dy kayma hızı arasındaki ilişki η görünür viskozite olmak üzere Newton'un viskozite yasası denilen aşağıdaki eşitlik ile verilir.

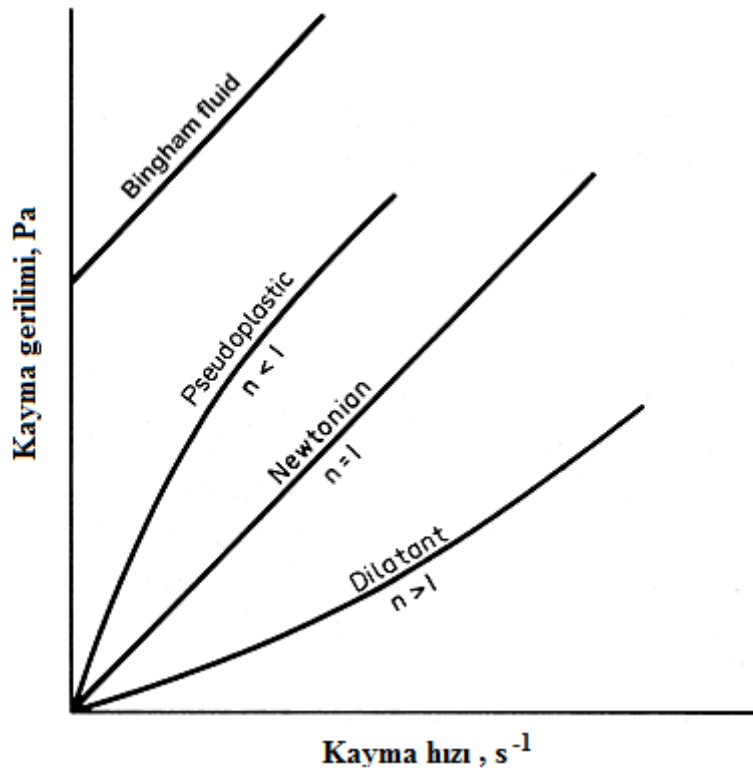
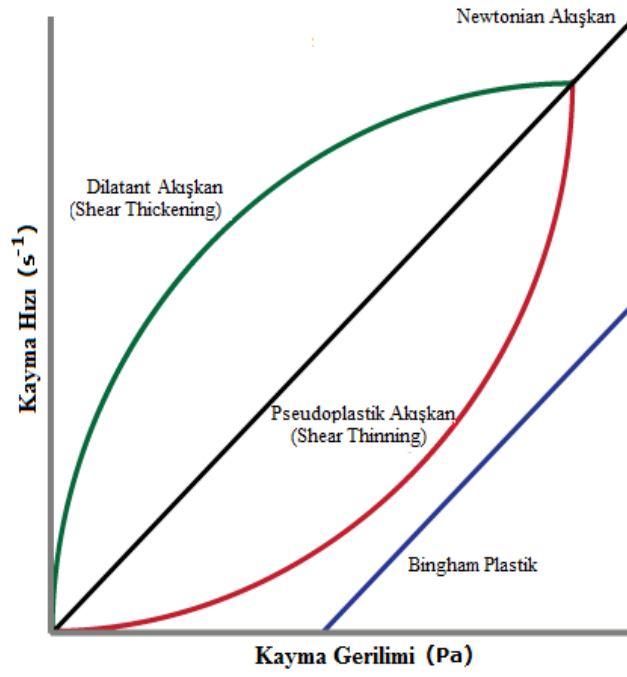
$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dV_x}{dy} \quad (2.1)$$

Şekil 2.5’ de reolojik davranışların sınıflandırılması, Şekil 2.6’da akışkanların kayma gerilimleri ve kayma hızları arasındaki ilişki gösterilmiştir (Bird ve ark. 1960; Steffe,1996).

Bir akışkanın akış davranışını tanımlamak için kullanılan reolojik modelin seçilmesini etkileyen pek çok faktör vardır. Emülsiyon, süspansiyon, losyon ve merhemler Newtonian akış eşitliğine uymazlar. Bu tür akışkanlar dilatant, pseudoplastik (yalancı plastik) ve Bingham gibi değişen farklı akış özellikleri gösterirler. Non-Newtonian akışkanların temel özelliği viskozitenin kayma hızı ile doğru orantılı olmamasıdır. Newtonian akış göstermeyen bazı sıvılar zamana bağlı olarak da değişiklik gösterirler. Pseudoplastik akış davranışı sergileyen akışkanlarda kayma hızının artmasıyla görünür viskozite azalır. Dilatant akış davranışı sergileyen akışkanlarda kayma hızının artmasıyla görünür viskozite artar. Dilatant emülsiyonlarda, dV_x/dy hız artışı ile τ_{yx} kayma gerilimi Newtonian çözeltilerden daha fazla arttığından, yukarı dönen bir eğri, pseudoplastik emülsiyonlarda tersine aşağı dönen bir eğri gösterir.



Şekil 2. 5. Reolojik davranışların sınıflandırılması



Şekil 2. 6. Newtonian ve Newtonian olmayan akış davranışları

Şekil 2.6'dan görüldüğü gibi Bingham akış eğrileri orjinden geçmezler ve Bingham akışkanları kayma gerilimi akışkanı durgun halden akıcı hale getirmek için gerekli minimum kuvvet olan belli bir eşik değerine ulaşmadıkça akmazlar. Ancak bu değerden sonra kayma gerilimi kayma hızı ile doğrusal olarak değişir. Kil süspansiyonları ve bazı plastikler bu türdendir. Bingham akış daha çok süspansiyonlarda ve floküle olmuş sistemlerde görülür. Uygulanan kayma gerilimi flokülasyon kuvvetini aştıktan sonra görülür ve eşik değerine ulaşıncaya partiküller arasındaki Van der Waals kuvvetinden doğan bağlar kopar. Bingham akışkanlarına tipik örnek olarak domates ketçabı ve mayonez verilebilir. Ketçap şişeyi sallamadan akışa geçmez, akışa geçtikten sonra sallamaya gerek kalmaz. Diş macunu, el kremi ve gres gibi plastik akışkanlarda (Bingham akışkanları) akış meydana gelmeden önce belirli bir kayma gerilimi uygulanmalıdır.

Çok sayıdaki farmasötik maddeler, doğal ve sentetik zamlar, sodyum aljinat, metil selüloz ve karboksimetil selülozun dispersiyonları pseudoplastik akış gösterirler. Polimer çözeltileri ve polimerleri içeren yarı katı sistemler de pseudoplastik akış gösterirler. Pseudoplastik akış tipini gösteren maddeler, dururken bir ağ yapısı oluştururlar. Kayma kuvveti ile bu yapı parçalanır ve kaymaya bağlı incelme görülür. Emülsiyonlar, dispersiyonlar ve süspansiyonlar bu akışı gösteren sistemlere örnek olarak gösterilebilir. Dilatant akış, pseudoplastik akışın tersi davranış gösterir ve kayma hızının artmasıyla viskozite artar. Artan hız gradienti ile akışa karşı direnç artar, yani karıştırdıkça ortam koyulaşır. Konsantre partiküllerin dispersiyonları, süspansiyonlar, emülsiyonlar ve yağlı boyalar dilatant akışkanlara örnektir. Özellikle % 50 konsantrasyonlarda veya daha fazla defloküle katı partikülleri içeren süspansiyonlarda görülür. Dilatant akış davranışı gösteren akışkanlarda partiküller arasında minimum olan boşluk hacmi kayma hızının artması ile artar. Süspansiyonlarda bu boşluğu doldurmak için yeterli olan taşıyıcı miktarı, düşük kayma hızındaki bu boşlukları doldurmaya yeterli değilse ve partiküller süspansiyon ajanı ile tamamen ıslanamıyorsa süspansiyon sert bir kıvam alır. Şişeden akan süspansiyonda kayma hızı arttıkça akışa karşı direnç de artar. Pseudoplastik (yalancı plastik) ve dilatant gibi zamandan bağımsız Non-Newtonian akışkanlarda viskozite sadece sıcaklığa değil aynı zamanda kayma gerilmesi ve kayma hızına bağlıdır. Dilatant davranış pseudoplastik davranışa göre daha seyrek görülür.

Su, süt, şeker çözeltisi ve mineral yağ gibi Newtonian akışkanların viskozitesi sadece sıcaklığa bağlıdır, kayma hızı ve zamana bağlı değildir. Non-Newtonian bir akışkanın

viskozitesi kayma hızı ve zamana da bağlıdır. Non-Newtonian bir akışkanın viskozitesi sıcaklık ve kayma hızı yanında zamana da bağlı ise bu akışkana zaman bağımlı Non-Newtonian akışkan denir. Viskozitenin zamanla nasıl değiştiğine bağlı olarak akış davranışı tiksotropik veya reopektik olarak karakterize edilir. Tiksotropi ayrı bir akış tipi değil mevcut akış tiplerinin zamana bağlı yapısal değişimi olarak kabul edilir. Tiksotropik akışda zamana bağlı olarak akış özelliği değişir. Dispers sistemlerde sıkça meydana gelen bir olaydır. Tiksotropide gerilim ile viskozluğun geri dönüşümlü olarak azaldığı görülür. Gerilim kalkınca zamanla eski haline dönerler. Tiksotropik sistemlerin partikülleri silindirik, disk veya çubuk şeklinde olabilir. Tiksotropik özellik gösteren sistemler izotermal olarak jel-sol-jel dönüşümünü gösteren dispersiyonlardır. Gerilim durunca yapı fiziksel olarak katıdır. Gerilim uygulandığında ise akış başlar ve jelden sole doğru bir değişim görülür, yapı bozulur. Gerilim kaldırıldığında yapı tekrar eski haline döner. Tiksotropik akış davranışı sergileyen akışkanların (yoğurt, boya, gres yağı, ağır mürekkepler) viskozitesi sabit bir kayma hızında zamanla azalırken (time thinning), reopektik akış davranışı sergileyen akışkanların viskozitesi sabit bir kayma hızında zamanla artar (time thickening). Tiksotropik akış davranışı sergileyen akışkanlarda, artan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerleri azalan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerlerinden daha yüksektir. Reopektik akış davranışı sergileyen akışkanlarda (çırpılmış krema, kayganlaştırıcı, alçıtaşı), artan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerleri azalan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerlerinden daha düşüktür. Reopektik akış davranışı sergileyen akışkanlarda, kayma kuvveti uygulanan maddenin viskozitesi artar ve kuvvet kalktığında orijinal viskozitesine döner.

Viskozitenin kayma hızı ile nasıl değiştiğine bağlı olarak akış davranışı shear thinning veya shear thickening olarak adlandırılır. Shear thinning akışkanlarda kayma hızının artması ile viskozite azalırken, shear thickening akışkanlarda kayma hızının artması ile viskozite artar. Shear thinning akışkanlara (boya, şampuan, meyve suyu konsantresi, ketçap) pseudoplastik, shear thickening akışkanlara (kil, şeker çözeltileri, mısır nişastası-su karışımı, su-kum karışımı, derişik nişasta süspansiyonları) ise dilatant akışkanlar da denir. Pseudoplastik akışkanlar, düşük gerilmeler altında plastik, yüksek gerilme kuvvetleri altında ise viskoz davranış gösterirler. Açıklanan farklı reolojik davranışların birkaçı birden tek bir maddede farklı gerilme derecelerinde ve farklı karıştırma sürelerinde

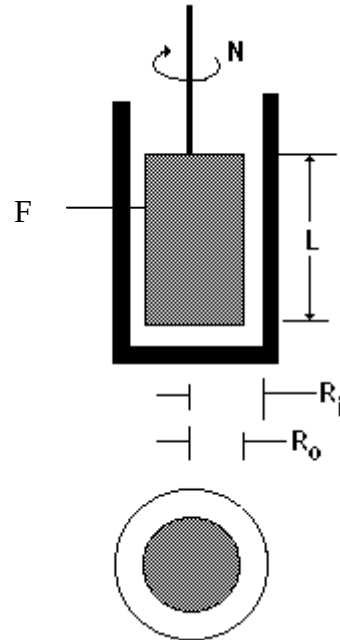
görülebılır (Steffe,1992; Martin, 1993; Macosko, 1994; Doraiswamy, 2000; Bourne, 2002; Temic ve ark., 2006; Ün, 2007).

2.7.1.1. Newtonian Modeli

Newtonian davranış gösteren bir akışkanın kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki, eğimi akışkanın viskozitesine eşit olan bir doğru denklemdir. Bu davranışı gösteren akışkanlar için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilir (Steffe, 1992: Toğrul, 2002).

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dV_x}{dy} \quad (2.2)$$

Şekil 2.7' de ortak eksenli iki silindir arasındaki bir akışkana uygulanan kayma gerilimi gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Ortak eksenli iki silindir arasındaki bir akışkana uygulanan kayma gerilimi

Bu sistemde; akışın laminar ve kararlı, akışkan özelliklerinin basınçla değişmediği, sıcaklığın sabit olduğu, sistemde duvarlarda sürtünmenin olmadığı ve radyal-eksenel yönlerdeki hız bileşenlerinin sıfır olduğu kabul edilerek, içteki hareketli silindirin yüzeyine etki eden kuvvetlerin denkliğinden yüzeydeki kayma gerilimi silindirik koordinatlarda aşağıdaki eşitlikle verilir (Steffe, 1996).

$$M_d = F \cdot R_o = 2 \cdot \pi \cdot R_o \cdot L \cdot \tau_{r\phi} \cdot R_o \quad \tau_{r\phi} = \frac{M_d}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot R_o^2} \quad (2.3)$$

Ortak eksenli iki silindir arasındaki açısal doğrultudaki akışta içteki silindirin dönmesi durumunda momentum akısı dağılımı A sabit olmak üzere aşağıdaki gibidir.

$$\tau_{r\phi} = \frac{A}{r^2} \quad (2.4)$$

Şekil 2.7' deki sisteme Newtonian model uygulandığında kayma gerilimi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\tau_{r\phi} = -\mu \frac{dV_\phi}{dr} \quad \tau_{r\phi} = -\mu \cdot r \cdot \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\phi}{r} \right) \quad (2.5)$$

Eşitlik (2.4) ve (2.5) birbirine eşitlenip integre edilirse,

$$\frac{V_\phi}{r} = \frac{A}{2 \cdot \mu \cdot r^2} + C \quad (2.6)$$

elde edilir. N: rotor devir sayısı (dev./s) olmak üzere, Şekil (2.7) için iki sınır şartı yazılırsa ,

$$r = R_o \quad V_\phi = 2 \cdot \pi \cdot R_o \cdot N \quad (2.7)$$

$$r = R_i \quad V_\phi = 0 \quad (2.8)$$

Eşitlik (2.8)' daki sınır şartı eşitlik (2.6)' de yerine yazılarak integral sabiti bulunur.

$$C = -\frac{A}{2 \cdot \mu \cdot R_i^2} \quad (2.9)$$

Eşitlik (2.9) ve eşitlik (2.7) deki sınır şartı eşitlik (2.6)' de yerine yazılarak

$$A = \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu \cdot N \cdot R_0^2}{\left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^2\right)} \quad (2.10)$$

elde edilir. Eşitlik (2.10) eşitlik (2.4)' de yerine yazılarak rotor yüzeyindeki ($r=R_0$ ' da) kayma gerilimi aşağıdaki şekilde bulunur.

$$\tau_{r\phi} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu \cdot N}{\left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^2\right)} \quad (2.11)$$

Eşitlik (2.11)' nin her iki tarafı μ ' ye bölünürse bu sistemdeki kayma hızı ($\dot{\gamma}$) için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot \pi \cdot N}{\left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^2\right)} = \frac{4 \cdot \pi \cdot N}{(1 - R^2)} \quad (2.12)$$

2.7.1.2. Bingham Modeli

Bu modelde de ilişki eşik kayma gerilimi τ_0 'dan büyük kayma gerilmesinden sonra doğrusaldır.

$$|\tau_{yx}| > \tau_0 \quad \text{ise} \quad \tau_{yx} = -\mu_0 \frac{dV_x}{dy} \mp \tau_0 \quad (2.13)$$

$$|\tau_{yx}| < \tau_0 \quad \text{ise} \quad \frac{dV_x}{dy} = 0 \quad (2.14)$$

Eşik kayma gerilmesi τ_0 için, τ_{yx} pozitif ise eşitlik (2.13)' deki pozitif işaret, τ_{yx} negatif ise eşitlik (2.13)'deki negatif işaret kullanılır. Bu iki parametrelili modele uyan madde Bingham plastiği olarak adlandırılır ve bu tip akışkanlar kayma gerilmesi eşik kayma gerilimi τ_0 'dan küçük bir değerde olursa hareketsiz kalır; ancak, kayma gerilimi τ_0 'ı geçerse akış Newtonian akışa benzer.

Şekil (2.7)' deki sisteme Bingham model uygulandığında kayma gerilimi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\tau_{r\phi} = -\mu \frac{dV_\phi}{dr} + \tau_0 \quad \tau_{r\phi} = -\mu_0 \cdot r \cdot \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\phi}{r} \right) + \tau_0 \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.4) ve (2.15) birbirine eşitlenip integre edilirse,

$$-\frac{V_\phi}{r} = -\frac{A}{2 \cdot \mu_0 \cdot r^2} - \frac{\tau_0}{\mu_0} \cdot \ln(r) + C \quad (2.16)$$

elde edilir. Eşitlik (2.7) deki sınır şartı eşitlik (2.16)' de yerine yazılarak integral sabiti bulunur.

$$C = -2 \cdot \pi \cdot N + \frac{A}{2 \cdot \mu_0 \cdot R_0^2} + \frac{\tau_0}{\mu_0} \cdot \ln(R_0) \quad (2.17)$$

Eşitlik (2.17) ve eşitlik (2.8)' deki sınır şartı eşitlik (2.16)' de yerine yazılarak

$$A = R_0^2 \cdot \left[-2 \cdot \tau_0 \cdot \frac{\ln \frac{R_0}{R_i}}{\left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^2\right)} + \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot N}{\left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^2\right)} \right] \quad (2.18)$$

elde edilir. Eşitlik (2.19) eşitlik (2.5)' de yerine yazılarak rotor yüzeyindeki ($r=R_0$ ' da) kayma gerilimi aşağıdaki şekilde bulunur.

$$\tau_{r\phi} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot N}{\left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^2\right)} - 2 \cdot \tau_0 \cdot \frac{\ln \frac{R_0}{R_i}}{\left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^2\right)} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot N}{(1 - R^2)} - 2 \cdot \tau_0 \cdot \frac{\ln R}{(1 - R^2)} \quad (2.19)$$

Eşitlik (2.19)' daki $\tau_{r\phi}$ yerine eşitlik (2.15)' de yerine yazılırsa bu sistemdeki kayma hızı ($\dot{\gamma}$) için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot \pi \cdot N}{\left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^2\right)} - \frac{\tau_0}{\mu_0} \left(1 + 2 \cdot \frac{\ln \frac{R_0}{R_i}}{\left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^2\right)} \right) = \frac{4 \cdot \pi \cdot N}{(1 - R^2)} - \frac{\tau_0}{\mu_0} \left(1 + 2 \cdot \frac{\ln R}{(1 - R^2)} \right) \quad (2.20)$$

2.7.1.3. Ostwald-de Waele Modeli

Bu modelde kayma hızı ile kayma gerilimi arasında üstel bir ilişki olup aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\tau_{yx} = -m \cdot \left| \frac{dV_x}{dy} \right|^{n-1} \cdot \frac{dV_x}{dy} \quad (2.21)$$

İki parametrelili bu eşitlik üs yasası olarak da adlandırılır. $n=1$ için bu eşitlik $m=\mu$ yazılarak Newton kanununa indirgenir; bu nedenle n 'in 1'den sapması newtonian davranıştan sapma derecesini gösterir. n 'nin 1'den küçük değerleri için davranış pseudoplastik, 1'den büyük değerleri için dilatantdır. m akışkanlık sabiti, n akış devranış indeksidir.

Şekil (2.7)'deki sisteme Ostwald-de Waele modeli uygulandığında kayma gerilimi aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\tau_{r\phi} = -m \left(\frac{dV_\phi}{dr} \right)^n \quad \tau_{r\phi} = -m \cdot \left[r \cdot \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\phi}{r} \right) \right]^n \quad (2.22)$$

Eşitlik (2.4) ve (2.22) birbirine eşitlenip düzenlenirse,

$$\frac{A}{r^2} = -m \cdot \left[r \cdot \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\phi}{r} \right) \right]^n \quad (2.23)$$

$$-r \frac{d}{dr} \left(\frac{V_\phi}{r} \right) = \left(\frac{A}{r^2 \cdot m} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.24)$$

elde edilir. Eşitlik (2.24) integre edilirse,

$$-\frac{V_\phi}{r} = \left(\frac{A}{m} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left(-\frac{n}{2} \right) \cdot \left(\frac{1}{r^{\frac{2}{n}}} \right) + C \quad (2.25)$$

elde edilir. Eşitlik (2.8)'daki sınır şartı eşitlik (2.25)'da yerine yazılarak integral sabiti bulunur,

$$C = - \left(\frac{A}{m} \right)^{\frac{1}{n}} \left(-\frac{n}{2} \right) \left(\frac{1}{R_i^{\frac{2}{n}}} \right) \quad (2.26)$$

Eşitlik (2.26) ve eşitlik (2.7)' deki sınır şartı eşitlik (2.25)' da yerine yazılarak,

$$A = m \cdot R_0^2 \cdot \left[\frac{4 \cdot \pi \cdot N}{n \cdot \left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^{\frac{2}{n}} \right)} \right]^n \quad (2.27)$$

elde edilir. Eşitlik (2.27) eşitlik (2.4)' de yerine yazılarak rotor yüzeyindeki ($r=R_0$ ' da) kayma gerilimi aşağıdaki şekilde bulunur.

$$\tau_{r\phi} = m \cdot \left[\frac{4 \cdot \pi \cdot N}{n \cdot \left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^{\frac{2}{n}} \right)} \right]^n = m \cdot \left[\frac{4 \cdot \pi \cdot N}{n \cdot \left(1 - R^{\frac{2}{n}} \right)} \right]^n \quad (2.28)$$

Eşitlik 2.28' un logaritmik şekli aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln \tau_{r\phi} = \ln \left[m \cdot \left[\frac{4 \cdot \pi}{n \cdot \left(1 - R^{\frac{2}{n}} \right)} \right]^n \right] + n \cdot \ln N \quad (2.29)$$

Eşitlik (2.28) ve eşitlik (2.22) eşitlenirse bu sistemdeki kayma hızı ($\dot{\gamma}$) için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot \pi \cdot N}{n \cdot \left(1 - \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^{\frac{2}{n}} \right)} = \frac{4 \cdot \pi \cdot N}{n \cdot \left(1 - \left(R \right)^{\frac{2}{n}} \right)} \quad (2.30)$$

2.7.1.4. Eyring Modeli

İki parametrelili olan Eyring modeli sınırlı kayma gerilimi değerlerinde pseudoplastik davranışı açıklamak için kullanılmaktadır. τ_{yx} 'in sonlu değerlerinde pseudoplastik davranış olacağı düşünülür, τ_{yx} sıfıra yaklaşırken Newton kanununa indirgenir. Eyring modeline uyan akışkanlar için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\tau_{yx} = A \cdot \arcsin h \left(-\frac{1}{B} \frac{d\mathbf{v}_x}{dy} \right) \quad (2.31)$$

2.7.1.5. Ellis Modeli

Ellis modeli Ψ_1 , Ψ_0 ve α olmak üzere üç parametre içermektedir. Eğer α değeri 1' den büyük alınırsa model küçük τ_{yx} değerleri için Newton kanununa yaklaşır; diğer taraftan α değeri 1' den küçük seçilirse büyük τ_{yx} değerleri için de Newton kanununa yaklaşır. Bu model son derece esnektir ve özel durumlar için Newton kanunu ($\Psi_1=0$) ve üs yasasını ($\Psi_0=0$) içine alır. Ellis modeline uyan akışkanlar için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$-\frac{d\mathbf{v}_x}{dy} = [\psi_0 + \psi_1 |\tau_{yx}|^{\alpha-1}] \tau_{yx} \quad (2.32)$$

2.7.1.6. Reiner Phillippoff Modeli

$$-\frac{dV_x}{dy} = \left[\frac{1}{\mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + (\tau_{yx} \cdot \tau_s)^2}} \right] \cdot \tau_{yx} \quad (2.33)$$

Bu model μ_0 , μ_∞ ve τ_s olmak üzere üç parametre içermektedir. Newtonian davranış hem çok küçük hem de çok yüksek kayma hızlarında sıkça gözlemlendiğinden dolayı, yukarıdaki eşitlik sırası ile $\mu = \mu_0$ ve $\mu = \mu_\infty$ viskoziteli iki sınırlı durumda Newton kanununa indirgenir (Steffe, 1992; Macosko, 1994).

2.7.1.7. Diğer Sıvı Akış Modelleri

Newtonian, Ostwald-de Waele ve Bingham modellerine ek olarak Casson, Modifiye Casson, Genelleştirilmiş Herschel-Bulkley, Vocadlo, Carreau, Cross, Van Wazer gibi pek çok model Non-Newtonian akışkanların akış davranışlarını temsil etmek için kullanılmaktadır (Holdsworth, 1971; Steffe, 1992; Macosko, 1994; Nguyen ve ark., 1998; Abu-jdayil ve ark, 2001).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Yerel satıcılardan temin edilen greyfurtun (Citrus paradisi) kabuğu (flavedo+albedo) soyuldu ve güneşte kurutuldu. Kurutulmuş greyfurt kabuğu öğütüldü ve elendi. Deneysel çalışmalarda 100 mesh elekten geçen kısım kullanıldı. Aynı gün analize alınmayan örnekler polietilen torbalara konarak desikatörde saklandı.

3.2. Metot

3.2.1. Greyfurt Kabuğunun Bileşimi

Greyfurt kabuğunun bileşimini belirlemek amacıyla nem, kül, protein, yağ ve karbonhidrat tayini yapıldı.

3.2.1.1. Nem Tayini

Nem miktarı, 105 °C' de sabit tartıma getirme yöntemi ile tayin edildi (Zitko ve Bishop,1965). 2 g civarındaki kurutulmuş greyfurt kabuğu, darası alınmış porselen kapsüle konarak 105 °C' de sabit tartıma getirildi ve nem oranı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$N = (m_0 - m_1) (100 / m_0)$$

m_0 = Kurutulmuş greyfurt kabuğu ilk ağırlığı (g)

m_1 = Kurutulmuş greyfurt kabuğunun son ağırlığı (g)

N = % nem

3.2.1.2. Kül Tayini

2 g civarındaki kurutulmuş greyfurt kabuğu darası alınmış porselen kapsüle konarak 600 °C'de sabit tartıma getirildi ve kül miktarı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı (Phatak ve ark.,1988).

$$K = m_1 (100 / m_o) [100 / (100 - N)]$$

K= Kül miktarının kuru esas üzerinden ağırlık yüzdesi

m_o =Kurutulmuş greyfurt kabuğunun ilk ağırlığı (g)

m_1 = Külün ağırlığı (g)

N= % nem

3.2.1.3. Protein Tayini

Protein miktarı mikrokjeldahl yöntemiyle belirlendi. 2 g kurutulmuş greyfurt kabuğu; derişik sülfürik asit, 10 g susuz sodyum sülfat, 0.3 g bakır sülfat ve 0.15 g saf selenyum karışımından ibaret olan kimyasal katalizör ve ısı yardımıyla parçalandıktan sonra destile edildi ve toplam destilat 0.1 N ayarlı HCl ile titre edildi (Pearson,1970; İlyas, 1989).

Çözeltiler :

1) Borik asit (% 4'lük): 4 g borik asit 65 ml. kaynatılmış ve çok sıcak destile suda çözüldü ve oda sıcaklığına gelmiş çözeltiliye 1 ml. % 0.1' lik bromokrezol yeşili ve 0.7 ml. % 0.1' lik metil kırmızısı ilave edilerek karıştırıldı ve destile su ile 100 ml' ye tamamlandı.

2) Bromokrezol yeşili (% 0.1' lik): 0.1 g bromokrezol yeşili % 96' lık alkolde çözüldü ve alkolle 100 ml' ye tamamlandı.

3) Metil kırmızısı (% 0.1' lik): 0.1 g metil kırmızısı % 96' lık alkolde çözüldü ve alkolle 100 ml' ye tamamlandı.

4) HCl (0.1 N): Analitik saflıktaki 8.9 ml. HCl destile su ile litreye tamamlandı ve ayarlandı.

Örneğin yakılması : 2 g kurutulmuş greyfurt kabuğu kjeldahl balonuna tartıldı, üzerine yaklaşık 2 g katalizör ve 13 ml. derişik H₂SO₄ konuldu. Kjeldahl yakma ünitesinde örnek tamamen renksiz olana kadar yakıldı ve soğutulduktan sonra üzerine 75 ml. destile su ilave edildi.

Destilasyon : 25 ml. borik asit 250 ml' lik erlene alındı, destilasyon soğutucusunun ucu erlene daldırıldı, kjeldahl balonundakiler destilasyon balonuna aktarıldı ve üzerine 50 ml. % 35-40' lık NaOH ilave edildi. Erlene yaklaşık 75 ml. destilat toplanana kadar destilasyona devam edildi. Ayrıca yalnızca kimyasal maddeler bulunan (örneksiz) kör için de yakma işlemi uygulandıktan sonra aynı şekilde destile edildi.

Titrasyon : Toplam destilat 0.1 N ayarlı HCl ile nötral gri renge kadar titre edildi. K.M.' de % N aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$\% N = 0.0014 (V_1 - V_0) \times (100/m)$$

V₀ : Kör deneyinde kullanılan 0.1 N HCl miktarı (ml.)

V₁ : Örnek deneyinde kullanılan 0.1 N HCl miktarı (ml.)

m : Kurutulmuş greyfurt kabuğunun ağırlığı (g)

$$\% \text{ Protein} = N \times 6.25$$

3.2.1.4. Yağ Tayini

Greyfurt kabuğundan yağ ekstrakte etmek için Soxhlet cihazı kullanıldı. Soxhlet cihazının ekstraktörüne göre kartuş şeklinde hazırlanmış süzgeç kağıdının içine 5 g kadar kurutulmuş greyfurt kabuğu koyuldu ve kartuş ekstraktöre yerleştirildi. Ağırlığı bilinen balona yağ çözücüsü olarak kloroform ve metanol (kloroform: metanol=2:1,v/v) karışımı konuldu, bir mantolu ısıtıcıda 6-8 saat süreyle kaynatıldı ve çözücü destilasyon ünitesinde

geri kazanıldı. Daha sonra 80 °C' lik etüvde 2-4 saat süreyle kurutuldu, desikatörde soğutularak tartıldı. Yağ K.M.' de % olarak aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$\% \text{ Yağ} = \left[(m_2 - m_1) / m \right] \times 100$$

m_1 : Balonun ağırlığı (g)

m_2 : Kurutmadan sonra balon + yağ ağırlığı (g)

m : Kurutulmuş greyfurt kabuğunun ağırlığı (g)

3.2.1.5. Toplam Karbonhidrat Tayini

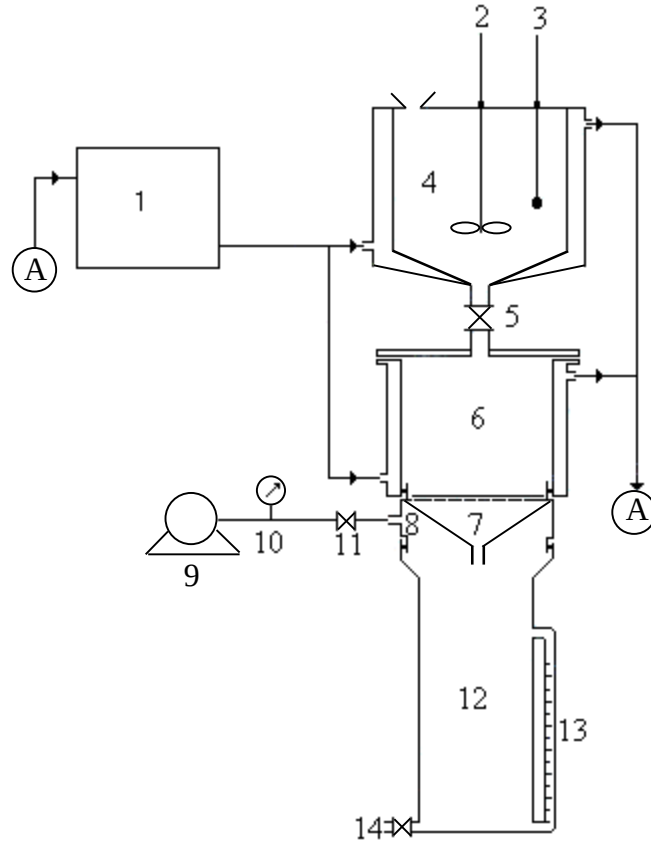
Toplam protein, toplam yağ ve kül miktarları tayin edildikten sonra K.M.' de % toplam karbonhidrat aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\% \text{ Toplam karbonhidrat} = 100 - (\text{Toplam protein} + \text{Toplam yağ} + \text{Kül})$$

3.2.2. Greyfurt Kabuğundan Selüloz Ekstraksiyonu

Güneşte kurutulan ve 100 mesh elekten geçecek şekilde öğütülen greyfurt kabuğu, pektik enzimleri inaktive etmek amacıyla 10 dk. süreyle su banyosunda 97 °C' de tutuldu, şeker ve flavenoidleri uzaklaştırmak için su ile yıkandı, süzüldü, 50 °C' de kurutuldu ve tekrar 100 mesh elekten geçecek şekilde öğütüldü. Yaklaşık 7 g kurutulmuş ve öğütülmüş greyfurt kabuğu, kartuş içerisine konuldu ve kartuş yağ ekstraksiyonu için Soxhlet cihazına yerleştirildi. Soxhlet cihazının balonuna kloroform:metanol oranı 2:1 (hacimce) olan kloroform-metanol karışımı konuldu ve 80 °C' lik su banyosu üzerinde yağı ekstrakte etmek amacıyla 6 saat süreyle kaynatıldı. Protein ekstraksiyonu için, yağı alınmış örneğe 350 ml 0.1 M sodyum fosfat tamponu ilave edilerek pH 7.5' e ayarlandı. 35 mg proteaz ilave edildi, 37°C' de etüvde 1 gece bekletildi ve süzüldü. Pektin ekstraksiyonu için, kurutulup öğütülen örnek, su banyosunda 75 °C' ye ön ısıtılmış 750 ml % 0.25' lik (w/v) amonyum oksalat (pH=3.5) ile karıştırıldı ve daha sonra karışım, sıcaklık 75 °C' de sabit tutularak erlen çalkalayıcıda 60 dk. süreyle tutuldu, sıvı faz süzülerek ayrıldı. Pektini alınmış greyfurt kabuğu hemiselüloz ekstraksiyonu için % 10'luk NaOH (1 g örnek:20 ml

NaOH) ile 22 saat süreyle erlen çalkalayıcıda 35 °C’de karıştırıldı, süzüldü ve baz uzaklaşınca kadar su ile yıkandı. Delignifikasyon işlemi için, hemiselülozu alınmış greyfurt kabuğuna 100 ml destile su, 50 ml % 10’luk asetik asit ve 2 g NaCl ilave edildi, 1 st süreyle erlen çalkalayıcıda 75 °C’de karıştırıldı ve süzüldü. Artık, asit uzaklaşınca kadar destile su ile yıkandı ve 1 gün süreyle etüvde 50 °C’de kurutularak selüloz elde edildi. Tüm süzme işlemlerinin kısa sürede yapılabilmesi için, süzme işlemleri vakumlu bir filtrasyon düzeneğinde gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Greyfurt kabuğundan selüloz eldesinin aşamaları Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



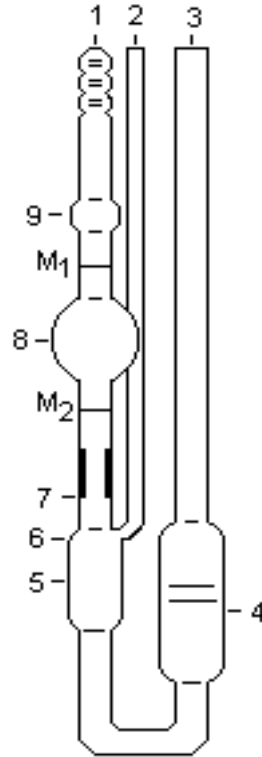
Şekil 3.1. Filtrasyon düzeneğinin şematik gösterimi (1-Su banyosu, 2-Karıştırıcı, 3-Termometre, 4-Besleme kabı, 5-Vana, 6-Ceketli paslanmaz çelik filtre,.7-Huni,.8-Vakum bölgesi 9-Vakum Pompası,.10-Vakum manometresi 11-Basınç kontrol vanası,.12-Süzüntü kabı,.13-Derecelendirilmiş cam seviye göstergesi,.14-Süzüntü çıkış vanası).



Şekil 3.2. Greyfurt kabuğundan selüloz eldesinin aşamaları

3.2.3. Selüloz Çözeltilerinin Viskozitelerinin Tayini

Konsantrasyon ve sıcaklığın proses sırasında değiştiği selüloz üretiminin çeşitli aşamalarında ve selülozun kullanıldığı çeşitli alanlarda incelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığında selüloz viskozitesini bilmek önemlidir. Bu nedenle; kapiler numarası 1c, iç çapı 0.84 mm olan, -20 ile +100 °C arasındaki sıcaklıklara ayarlanabilen sirkülasyonlu su banyosuna (Grant LTDGG) bağlı sıcaklık kontrollü ısı stabilizasyon ceketine içine daldırılmış Ubbelohde viskozimetresiyle 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklardaki, % 37' lik HCl ile hazırlanan 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 kg/m³ konsantrasyonlarındaki selüloz çözeltilerinin akma süreleri ölçüldü ve akma süreleri kullanılarak aşağıdaki eşitliklerden kinematik viskozite ve dinamik viskozite hesaplandı (Şekil 3.3). Yoğunluk piknometre ile ölçüldü.



Şekil 3.3. Ubbelohde viskozimetresi

Viskozimetreyi temizlemek amacıyla % 15' lik H_2O_2 ve % 15' lik HCl kullanıldı. Yaklaşık 15 ml. örnek 4 nolu alt rezervuara dolduruldu. 2 nolu tüp parmak ile kapatılarak 1 nolu tüpe vakum uygulandı. Böylece örnek kapilerden geçirilerek 9 nolu üst rezervuara alındı. 2 nolu tüpten parmak kaldırıldı ve çözelti aşağıya doğru inerken M_1 - M_2 çizgileri arasını aldığı süre kronometre ile saptandı ve aşağıdaki eşitliklerden kinematik viskozite ve dinamik viskozite hesaplandı.

$$\text{Kinematik viskozite} = \nu (\text{cst}, \text{mm}^2/\text{s}) = k (t - \theta) \quad (3.1)$$

k = Viskozimetre sabiti (0.03)

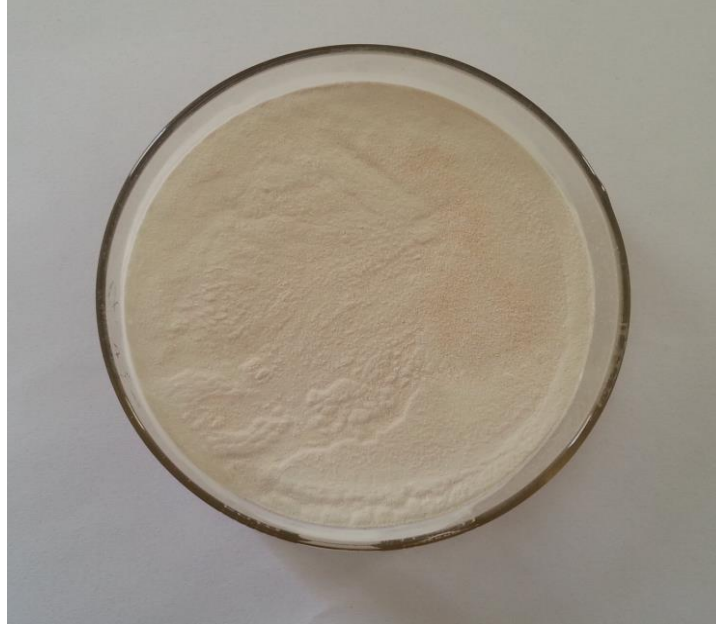
t = Akma süresi (s)

θ = Hagenbach düzeltme katsayısı

$$\text{Dinamik viskozite} = \eta (\text{cps}) = \nu \rho \quad (3.2)$$

3.2.4. Karboksimetil Selüloz Üretimi

Greyfurt kabuğu selülozundan karboksimetil selüloz (CMC) üretmek için, -20 ile +100 °C arasındaki sıcaklıklara ayarlanabilen sirkülasyonlu su banyosuna (Grant LTDGG) bağlı sıcaklık kontrollü ısı stabilizasyon ceketli bir reaksiyon kabına 2 g selüloz, çözücü olarak 100 ml izobütil alkol ve 20 ml % 30'luk NaOH konuldu ve bir karıştırıcı (RW20 Janke&Kunkel) ile 1200 dev/dk hızda 25 °C'de 90 dk. süreyle karıştırıldı (Şekil 3.4). Karışım, katı faz yaklaşık 3.2 kısımlık bir ağırlığa (6.4 g) gelinceye kadar süzüldü ve blenderde karıştırıldı. 3 g klor asetik asit sodyum tuzu (selüloz/sodyumklorasetat oranı: 1/1.5) eklendi ve karışım 70 °C de 360 dk süreyle mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon süresi sonunda reaksiyon içeriği % 90' lık asetik asit ile nötralize edildi ve süzüldü. Kek, yan ürün tuzlarını uzaklaştırmak amacıyla % 70'lik metanol ile yıkandı, süzüldü ve 70 °C' de kurutuldu (Şekil 3.4) (Kirk-Othmer, 1967; Far, 1992).



Şekil 3.4. Karboksimetil selüloz

3.2.4.1. Nem Tayini

Karboksimetil selülozdaki nem miktarı, 105 °C’ de sabit tartıma getirme yöntemi ile tayin edildi. 5 g örnek, darası alınmış porselen kapsüle konarak 105 °C’ de sabit tartıma getirildi ve karboksimetil selülozdaki nem oranı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı (AOAC, 1975).

$$N = (m_o - m_1) (100 / m_o)$$

m_o = Örneğin ilk ağırlığı (g)

m_1 = Kurutulmuş örneğin ağırlığı (g)

N = % nem

3.2.4.2. Karboksimetil Selülozun Süstitüsyon Derecesinin Belirlenmesi

Süstitüsyon derecesi (DS), 100 glukoz ünitesindeki ester (karbonil) gruplarının miktarı veya bir üniteye süstitüent ağırlık yüzdesidir. Süstitüsyon derecesini belirlemek için; 108 ml % 65’lik nitrik asit, metanol ile 1 litreye tamamlandı, 5 g greyfurt

kabuğundan elde edilen CMC 200 ml metanol ve nitrik asit karışımı ile çalkalandı, yaklaşık 3 saat bekletildi, asidin fazlası % 80' lik metanol ile yıkandı ve metiloranj indikatörü ile nötrlüğü kontrol edildi.

Kurutulmuş 2 g katıya 200 ml destile su, 30 ml 1 N NaOH ilave edildi ve karışım tamamen çözündükten sonra fenolftalein varlığında 1 N HCl ile titre edildi (Far, 1992; Barai ve ark., 1997).

$$DS = \frac{0.162 \cdot A}{(1 - 0.0584 \cdot A)} \quad (3.3)$$

$$A = (BC - DE) / F$$

A=Alkalinin eşdeğer ağırlığı/g örnek

B= NaOH çözeltisinin miktarı (ml)

C= NaOH çözeltisinin normalitesi

D=HCl çözeltisinin miktarı (ml)

E= HCl çözeltisinin normalitesi

F= Örneğin ağırlığı (g)

3.2.4.3. Karboksimetil Selüloz İçeriğinin Belirlenmesi

1.5 g karboksimetil selüloza 100 ml % 80'lik alkol ilave edilip karıştırılarak 10 dk bekletildi ve karışım süzüldü. Bakiye tekrar 100 ml % 80'lik alkol ile yıkandı, 105 °C' de 4 saat tutuldu, soğutuldu ve tartıldı (Far, 1992).

$$\% \text{ CMC içeriği} = 100 m_2 / m_1$$

m_1 = Kurutulmuş örneğin ağırlığı (g)

m_2 = yıkanmış örneğin ağırlığı (g)

3.2.4.4. NaCl Miktarının Belirlenmesi

2 g karboksimetil selüloza 250 ml % 65' lik metanol ilave edildi ve 5 st bekletildi. Üstte kalan sıvıdan alınan 100 ml' lik kısım seyreltik nitrik asit ile fenolftalein indikatörü varlığında titre edildi. Birkaç damla potasyum kromat ilave edildi ve 0.1 N AgNO₃ çözeltisi ile renk süt sarısından kahve kırmızıya değişinceye kadar titre edildi (Far,1992).

$$\% \text{ NaCl} = V_1 1.461 / m_1$$

V_1 = Harcanan AgNO₃ miktarı (ml)

m_1 = Kurutulmuş örneğin ağırlığı (g)

3.2.5. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Akış Davranışları

3.2.5.1. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Hazırlanması

Çözücü:izobütil alkol, NaOH konsantrasyonu: % 30, selüloz/sodyumklorasetat oranı: 1/1.5, sıcaklık:70 °C, süre: 360 dk olacak şekilde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen karboksimetil selüloz kullanılarak destile su ile 15, 20, 25, 30, 35 kg/m³ konsantrasyonlarda CMC çözeltileri hazırlandı. Ortamdaki CMC'nin tamamen çözünmesini sağlamak amacıyla, hazırlanan çözeltiler 12 st süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı, süzüldü ve çözeltilerdeki hava kabarcıklarının çıkması için 24 saat bekletildi. Çözeltiler hava girişini engellemek için viskozite ölçümlerinden önce karıştırıldı. Farklı konsantrasyonlardaki CMC çözeltileri; 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 °C'lik çalışma sıcaklıklarına 200 ml. kapasiteli numune kabının dışına monte edilen ceketten sirkülasyon banyosu (Grant LTD 6G) vasıtasıyla su geçirilerek getirildi.150 ml çözelti rotor etkin boyunu geçmeyecek şekilde döner viskozimetrenin örnek kabına aktarıldı.

3.2.5.2. Karboksimetil Selülozun Reolojik Ölçümleri

Greyfurt kabuğundan elde edilen karboksimetil selülozun sulu çözeltilerinin farklı konsantrasyon (15-35 kg/m³) ve sıcaklıklardaki (10-60 °C) viskozitelerini belirlemek için bir döner viskozimetre (Brookfield, LVDV-E model) kullanıldı. Rotor olarak 15-20000 cp viskozite aralığında kullanılan LV-1 rotor kullanıldı. 6, 10, 12, 20, 30, 50 ve 60 devir/dk'lık rotor devir sayılarında karboksimetil selülozun sulu çözeltilerinin % Tork

değerleri ölçüldü. Ölçümler sırasında istenilen sıcaklık, sirkülasyon banyosu (Grant LTD 6G) vasıtasıyla 200 ml. kapasiteli örnek kabının dışına monte edilen ceketten çalışma sıcaklığındaki su geçirilerek sağlandı. Su sirkülasyonunu takiben 150 ml örnek ölçüm sıcaklığına gelene kadar örnek kabı içinde bekletildi ve örnek sıcaklığı arzu edilen sıcaklığa ulaştığında belli bir rotor devir sayısında 60 s beklenip farklı kayma hızlarında çözeltilerin % Tork değerleri okundu. % Tork ölçümleri iki ayrı örnekte tekrarlandı ve ortalama değerler kullanıldı. % Tork ölçümlerinin tekrarlanabilirliği ± 0.2 idi.

Kayma hızları, LV-1 rotor için Brookfield (Brookfield Engineering Labs. Inc., Stoughton, Massachusetts, USA) tarafından verilen katsayı kullanılarak Eşitlik (3.4) yardımıyla hesaplandı.

$$-dV_{\phi}/dr=0.22N \quad (3.4)$$

Burada; $-dV_{\phi}/dr$ (s^{-1}) kayma hızını, N (devir/dk) rotor devir sayısını göstermektedir.

Viskozimetrenin kalibrasyonu için, 25 °C'deki viskozitesi 965 cp olan Brookfield silikon viskozite standardı kullanıldı. Her bir rotor sayısı için kalibrasyon faktörü f, aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulundu.

$$f=R/100 \quad (3.5)$$

Burada; f kalibrasyon faktörü, R viskozimetreden okunan tam skala aralık değeridir (çalışılan rotor devir sayısında viskozimetreden okunabilecek mPas olarak maksimum viskozite değeri). Kalibrasyon faktörü f değerleri 6, 10, 12, 20, 30, 50 ve 60 devir/dk rotor devir sayıları için 10, 6, 5, 3, 2, 1.2 ve 1 olarak bulunmuştur.

Örneklerin kalibre edilmiş görünür viskozite değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulundu.

$$\eta_a=f (\% \text{ Tork}) \quad (3.6)$$

Burada; η_a örneğin görünür viskozitesi (mPas), f kalibrasyon faktörünü göstermektedir.

Kayma gerilimi $\tau_{r\phi}$ değerleri, aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulundu.

$$\tau_{r\phi} = \eta_a (-dV_\phi/dr) \quad (3.7)$$

Burada; $\tau_{r\phi}$ (mPa) kayma gerilimini, η_a (mPas) görünür viskoziteyi, $-dV_\phi/dr$ (s^{-1}) kayma hızını göstermektedir.

Kalibre edilmiş deneyssel görünür viskozite değerleri, konsantrasyon ($10-35 \text{ kg/m}^3$) ve sıcaklığın ($10-60 \text{ }^\circ\text{C}$) greyfurt kabuğundan elde edilen karboksimetil selülozun görünür viskozitesine birlikte etkisini ifade eden eşitliklerin model katsayılarını belirlemek amacıyla da kullanıldı.

3.2.5.3. Deneyssel Verilerin Analizi

Karboksimetil selüloz zltilerinin incelenen tüm sıcaklık ve konsantrasyonlarda hangi model ile daha iyi temsil edildiğini belirlemek amacıyla; deneyssel viskozite verileri kullanılarak Power law, Bingham ve Casson model (Eşitlikler 3.8-3.10) parametreleri hesaplandı. Bu model parametreleri kullanarak hesaplanan viskozitelerin deneyssel viskozite verilerine uygunluğu araştırıldı ve CMC zltileri için en uygun akış modeli belirlendi (Sopade ve Kiaki, 2001; Latha ve ark., 2002). Model katsayıları, STATISTICA for Windows ve NCSS 2007 programları kullanılarak non-linear regresyon analizi ile belirlendi.

$$\text{Power law modeli: } \tau_{r\phi} = m(-dV_\phi/dr)^n \quad (3.8)$$

$$\text{Bingham modeli: } \tau_{r\phi} = \tau_B + \eta_B (-dV_\phi/dr) \quad (3.9)$$

$$\text{Casson modeli: } \tau_{r\phi}^{0.5} = \tau_C + \eta_C (-dV_\phi/dr)^{0.5} \quad (3.10)$$

Burada; m ve n power law model parametrelerini, τ_B ve η_B Bingham model parametrelerini, τ_C ve η_C Casson model parametrelerini göstermektedir.

3.2.6. İstatistiksel Testler

Selüloz ve karboksimetil selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonunun birlikte etkisini ifade eden farklı eşitliklerin model katsayılarını belirlemek ve üç boyutlu grafikleri çizmek amacıyla STATISTICA for Windows ve NCSS 2007 istatistik programları kullanıldı. Modellerden elde edilen sonuçların güvenilirliğini yani deneysel ve hesaplanan viskozite değerleri arasındaki uyumu araştırmak amacıyla, selüloz için türetilen eşitliklerde RMSE ve Khi-kare gibi çeşitli istatistiksel testler, karboksimetil selüloz için türetilen eşitliklerde ise MBE ve EF gibi çeşitli istatistiksel testler uygulanarak uygun model belirlenmeye çalışılmıştır.

Ortalama yüzde hata:

$$MPE = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{X_{di} - X_{hi}}{X_{di}} \right)}{N} \cdot 100 \quad (3.11)$$

MPE = Ortalama yüzde hata

X_{di} = Deneysel değer

X_{hi} = Modelden hesaplanan değer

N = Ölçüm sayısı

Ortalama hata:

$$MBE = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{hi} - X_{di})}{N} \quad (3.12)$$

MBE = Ortalama hata

X_{di} = Deneysel değer

X_{hi} = Modelden hesaplanan değer

N = Ölçüm sayısı

Hata karelerinin ortalama karekökü :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{hi} - X_{di})^2}{N}} \quad (3.13)$$

RMSE= Hata karelerinin ortalama karekökü

X_{di}= Deneysel değer

X_{hi}= Modelden hesaplanan değer

N = Ölçüm sayısı

Khi-kare :

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{hi})^2}{N - n} \quad (3.14)$$

χ^2 = Khi-kare

X_{di}= Deneysel değer

X_{hi}= Modelden hesaplanan değer

N= Ölçüm sayısı

n = Modeldeki parametre sayısı

Modelin modelleme yeteneği :

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{dort})^2 - (X_{hi} - X_{di})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{dort})^2} \quad (3.15)$$

EF = Modelin modelleme yeteneği

X_{di}= Deneysel değer

X_{hi}= Modelden hesaplanan değer

N= Ölçüm sayısı

X_{dort}= Deneysel değerlerin ortalaması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Greyfurt Kabuğunun Bileşimi

Nem içeriği % 88 olan greyfurt kabuğunun kuru maddede % olarak bileşimi Tablo 4.1’ de verilmiştir.

Tablo 4.1. Greyfurt kabuğunun bileşimi

Bileşen	K.M.’de %
Kül	3.86
Protein	6.23
Yağ	2.25
Karbonhidrat	87.66

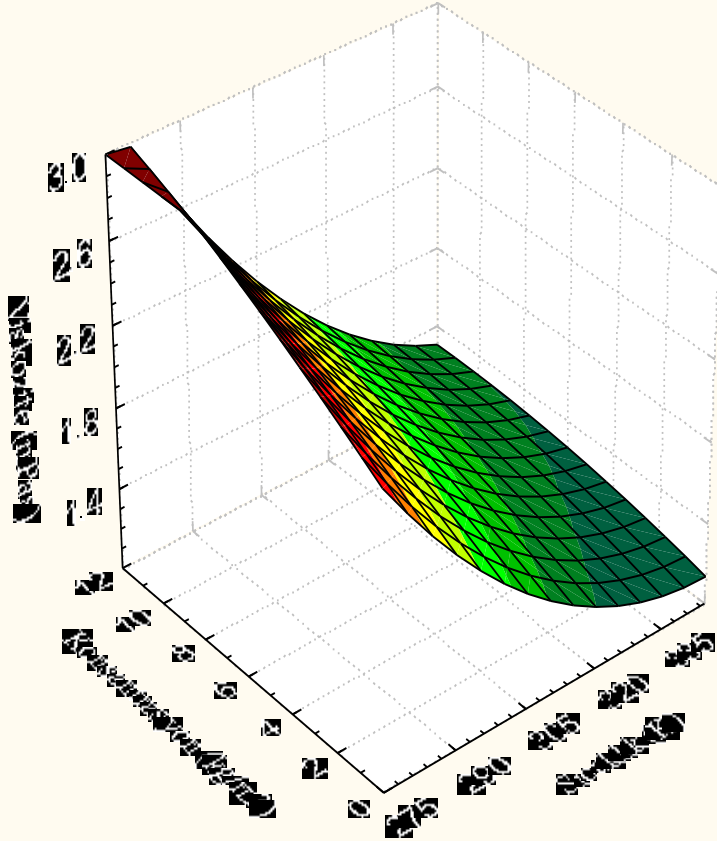
4.2. Greyfurt Kabuğunun Selüloz İçeriği

Şeker ve flavenoidleri uzaklaştırma, yağ ekstraksiyonu, protein ekstraksiyonu, pektin ekstraksiyonu, hemiselüloz ekstraksiyonu ve delignifikasyon gibi ardıl işlemler ile kurutulmuş greyfurt kabuğundan selüloz dışı maddeler uzaklaştırılarak selüloz elde edilmiştir. 35 °C’ de % 10 alkali konsantrasyonunda 22 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda, greyfurt kabuğunun % 79.96’sı miktarında selüloz dışı maddeler uzaklaştırılmıştır. Kurutulmuş greyfurt kabuğundan elde edilen selülozun % 20.04 oranında olduğu bulunmuştur.

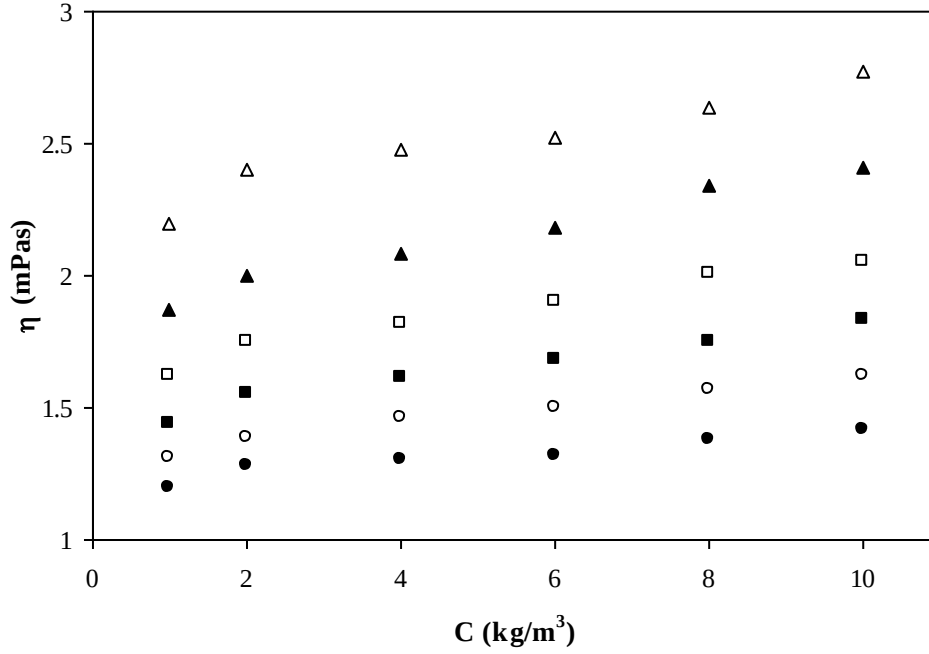
4.3. Selüloz Çözeltilerinin Viskozitesine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Etkisi

% 1 ve daha düşük konsantrasyonlardaki seyreltik organik çözeltiler Newtonian akış davranışı gösterdiklerinden (Kirk-Othmer, 1970) greyfurtan elde edilen selülozdan hazırlanan 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 kg/m³ konsantrasyonlardaki selüloz çözeltilerinin Newtonian akış davranışı gösterdikleri varsayılmıştır. 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 kg/m³ konsantrasyonlardaki selüloz çözeltilerinin viskozitesinin sıcaklık ve konsantrasyon ile değişimini veren 3D Surface Plot-quadratic üç boyutlu grafik Şekil 4.1’ de, 1-10 kg/m³ konsantrasyonlardaki

selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Selüloz çözeltilerinin viskozitesinin sıcaklık ve konsantrasyon ile değişimini veren 3D Surface Plot-quadratic üç boyutlu grafik



Şekil 4.2. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi
(Sıcaklık (°C): Δ 10, ▲ 20, □ 30, ■ 40, ○ 50, ● 60)

Moleküller arası kuvvetler, molekül büyüklüğü, molekül biçimi, sıcaklık ve konsantrasyon bir çözeltinin viskozitesini etkiler. Aynı sınıfa ait bileşiklerde mol sayısı arttıkça, düz zincirli hidrokarbonlarda zincir uzadıkça, hidroksil grubu içeren bileşiklerde hidrojen bağı arttıkça viskozite artar. Sıvılarda sıcaklık artışı, viskoziteyi sağlayan bağlar olan moleküller arası bağların zayıflamasına yol açar ve viskozite azalır. Daha yüksek sıcaklıklarda daha serbest moleküller ortaya çıktığından, sıcaklığın artması ile viskozite düşer. Sıvı molekülleri arasında gaz moleküllerine göre daha az, katı moleküllerine göre de daha fazla boşluk bulunmaktadır. Akmakta olan sıvı bu boşluklara doğru hareket etmekte ve bunun için de aktivasyon enerjisine ihtiyaç duymaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, gerekli olan aktivasyon enerjisi daha kolay sağlandığından sıvının akışkanlığı artmakta, viskozitesi azalmaktadır. Şekil 4.2’ den görüldüğü gibi, selüloz çözeltilerinin viskozitesi sıcaklığın artması ile azalmıştır. Çözeltinin sıcaklığının artması ile moleküllerin termal enerjisi ve ısıl genişleme nedeniyle moleküllerarası uzaklık artmış ve böylece viskozite azalmıştır. Artan basınçla sıvıların viskozitesi artar. Çünkü sıvı molekülleri arasındaki boşluk azalacak, moleküller hareket edecek nokta bulamayacak duruma gelecektir. Selüloz konsantrasyonunun artması ile viskozite artmıştır. Katı konsantrasyonundaki artış hidroksil

gruplar ile hidrojen bağlarının, dolayısıyla viskozitenin artmasına neden olmuştur (Howard, 1991; Bayındırlı ve Özsan, 1992; Ibarz ve ark., 1992; Ibarz ve ark., 1994; Giner ve ark., 1996; Abramovic ve Klofutar, 1998). Jia ve ark. (2014), mikrokristalin selülozun fosforik asit ile çözünmesi ve ardından suda rejenerasyonu ile elde edilen amorf selülozdan hazırlanan yüksek konsantrasyonlardaki selüloz çözeltilerinin non-Newtonian akış davranışı gösterdiklerini ifade etmişlerdir.

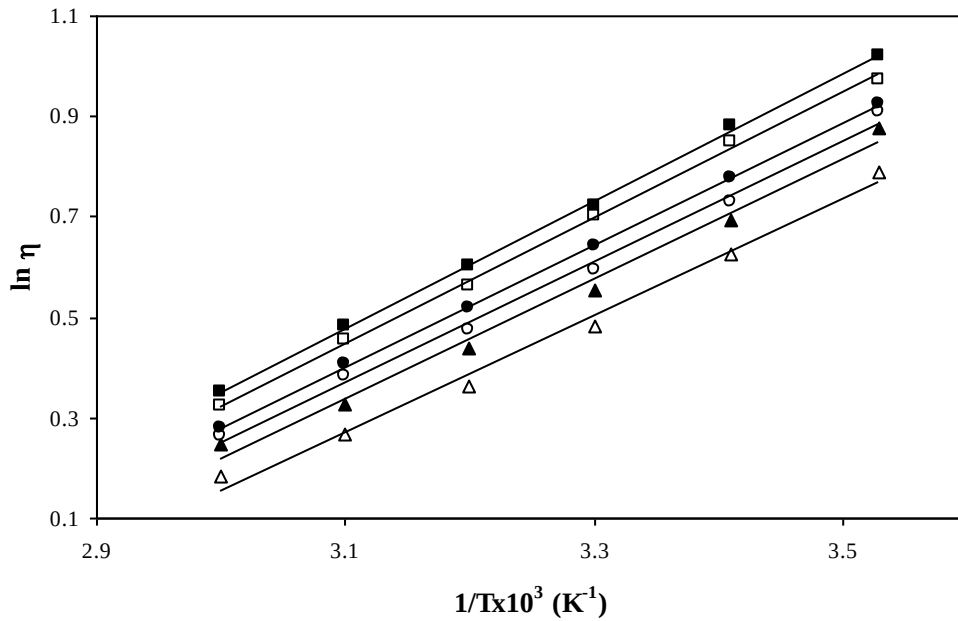
Akış aktivasyon enerjisini hesaplamak için, Arrhenius eşitliğinin doğrusal şekli olan

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + E_a/RT \quad (4.1)$$

eşitliğindeki $1/T$ ye karşı belli bir konsantrasyondaki deneysel viskozite değerleri grafiğe geçirildi.

Burada η =viskozite (mPas), η_0 =sabit (mPas), E_a =Akış aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R = gaz sabiti (kJ/molK), T =mutlak sıcaklık (K) tır.

$1/T$ - $\ln \eta$ grafiğinden elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından E_a akış aktivasyon enerjisi ve η_0 değerleri hesaplandı. 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 kg/m³'lük selüloz konsantrasyonları için Arrhenius grafiği Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Arrhenius grafiği (selüloz kons. (kg/m³): $\triangle$ 1, $\blacktriangle$ 2, $\circ$ 4, $\bullet$ 6, $\square$ 8, $\blacksquare$ 10)

1, 2, 4, 6, 8, ve 10 kg/m³'lük selüloz konsantrasyonları için, E_a akış aktivasyon enerjisi ve η_0 değerleri Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4. 2. Farklı konsantrasyonlardaki selüloz çözeltilerinin arrhenius model parametreleri

C (kg/m ³)	$\eta_0 \times 10^3$ (mPa s)	E _a (kJ/mol)	r ²
1	36.40	9.56	0.9918
2	35.54	9.86	0.9909
4	35.42	9.96	0.9950
6	34.64	10.09	0.9999
8	33.32	10.33	0.9982
10	31.72	10.54	0.9992

Greyfurt kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan 10, 20, 30, 40, 50, 60 °C sıcaklıklardaki ve 1, 2, 4, 6, 8, 10 kg/m³ konsantrasyonlardaki selüloz çözeltileri için aktivasyon enerjileri ve η_0 değerleri sırasıyla 9.56-10.54 kJ/mol ve 31.72-36.40x10⁻³ mPas aralığında bulunmuştur. Tablo 4.2'den görüldüğü gibi greyfurt kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan selüloz çözeltilerinin konsantrasyonunun artması ile akış aktivasyon enerjisi artmış, η_0 değerleri ise düşmüştür. Akış aktivasyon enerjisi sıcaklık değişimlerine karşı viskozitenin duyarlılığının bir ölçüsüdür (Bhandari ve ark., 1999). Konsantrasyonun artması ile akış aktivasyon enerjisinin artması, selüloz çözeltilerinin yüksek konsantrasyonlarda sıcaklığa daha fazla duyarlı olduğunu göstermektedir. Bu nedenle; 1 kg/m³ konsantrasyondaki selüloz çözeltisi sıcaklığa en az duyarlı, 10 kg/m³ konsantrasyondaki selüloz çözeltisi sıcaklığa en fazla duyarlıdır.

Portakal kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan 20, 30, 40, 50, 60 °C sıcaklıklar ve 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 kg/m³ konsantrasyonlardaki selüloz çözeltileri için aktivasyon enerjileri ve η_0 değerleri sırasıyla 8.87-9.05 kJ/mol ve 48.37-51.39x10⁻³ mPas aralığında (Yaşar, 2005), limon kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan 20, 30, 40, 50 °C sıcaklıklar ve 1, 2, 3, 4, 6, 8 kg/m³ konsantrasyonlardaki selüloz çözeltileri için

aktivasyon enerjileri ve η_o değerleri sırasıyla 6.94-8.77 kJ/mol ve $74.95-123.27 \times 10^{-3}$ mPas aralığında (Ayten, 2011) bulunmuştur.

(4.2), (4.3) ve (4.4)'de verilen Andrade eşıtlıkları sıvıların viskozitesine sıcaklığın etkisini ifade etmek için kullanılır (Rao ve ark., 1984; Constella ve ark., 1989; Uzomah ve Ahiligwo, 1999).

$$\ln \eta = A + B/T + CT \quad (4.2)$$

$$\log \eta = A/T - B \quad (4.3)$$

$$\eta = A - B \log T \quad (4.4)$$

Burada A, B, C sabitlerdir.

Sıvıların viskozitesine konsantrasyonun etkisi sabit sıcaklık için iki tip eşıtlık ile verilir (Ibarz ve ark., 1992).

Power tip (üs) eşıtlıkta konsantrasyon ile viskozite aşığıdaki şekilde değişmektedir.

$$\eta = K_1(C)^{A_1} \quad (4.5)$$

Ekspansiyel tip (üstel) eşıtlıkta konsantrasyon ile viskozite arasındaki ilişki aşığıdaki şekilde verilir.

$$\eta = K_2 \exp(A_2 C) \quad (4.6)$$

Burada $K_1 = \text{sabit (mPas(kg/m}^3\text{)}^{-A_1})$, $K_2 = \text{sabit (mPas)}$, $A_1 = \text{sabit [-]}$, $A_2 = \text{sabit (kg/m}^3\text{)}^{-1}$, $C = \text{Konsantrasyon (kg/m}^3\text{) olur.}$

Eşıtlık (4.2-4.4)'deki A, B, C sabitlerinin konsantrasyon ile ilişkileri üs ve üstel olarak aşığıdaki eşıtlıklar ile verilir.

$$A = K_3(C)^{A_3} \quad (4.7)$$

$$A = K_4 \exp(A_4 C) \quad (4.8)$$

$$B=K_5(C)^{A_5} \quad (4.9)$$

$$B=K_6 \exp(A_6 C) \quad (4.10)$$

$$C=K_7(C)^{A_7} \quad (4.11)$$

$$C=K_8 \exp(A_8 C) \quad (4.12)$$

Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini ifade etmek amacıyla, viskozite-sıcaklık ve viskozite-konsantrasyon ilişkilerini veren (4.2-4.4) ve (4.7-4.12) eşitliklerinin birleştirilmesiyle 16 farklı eşitlik türetildi. Eşitlik (4.2)' deki A, B, C sabitleri yerine, bu sabitleri konsantrasyona bağlayan eşitlikler (4.7-4.12) kullanılarak 8 eşitlik, eşitlik (4.3)' deki A ve B sabitleri yerine, bu sabitleri konsantrasyona bağlayan eşitlikler (4.7-4.10) kullanılarak 4 eşitlik ve eşitlik (4.4)' deki A ve B sabitleri yerine, bu sabitleri konsantrasyona bağlayan eşitlikler (4.7-4.10) kullanılarak 4 eşitlik olmak üzere toplam 16 farklı teorik model türetildi. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deneysel viskozite değerleri çoklu lineer regresyon ile bu eşitliklere uyduruldu ve STATISTICA for Windows ve NCSS 2007 istatistik programları kullanılarak bu eşitlikler ile tarif edilen teorik modellerin parametrelerinin değerleri belirlendi. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini gösteren modeller ile K_{3-8} ve A_{3-8} gibi model katsayıları ve birimleri Tablo 4.3' de verilmiştir.

Farklı modeller için, modellerden hesaplanan viskozite değerleri ile deneysel viskozite değerlerinin uyumunu belirlemek amacıyla hesaplanan regresyon katsayısı, RMSE, MBE, MPE, χ^2 gibi bazı istatistiksel testler kıyaslanarak selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini ifade eden en iyi model belirlendi. İstatistiksel test sonuçları Tablo 4.4' de verilmiştir.

Tablo 4.3. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini tarif eden teorik modeller ve model katsayıları

Model 1	Model 2	Model 3
$\ln\eta = K_3C^{A_3} + K_5C^{A_5}/T + K_7C^{A_7}T$ $K_3=0.0000034 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-A_3}$ $A_3=4.117839 \text{ [-]}$ $K_5=655.0075 \text{ K(kg/m}^3\text{)}^{-A_5}$ $A_5=0.042365 \text{ [-]}$ $K_7=-0.005434 \text{ K}^{-1}\text{(kg/m}^3\text{)}^{-A_7}$ $A_7=0.011451 \text{ [-]}$	$\ln\eta = K_3C^{A_3} + K_5C^{A_5}/T + K_8\exp(A_8C)T$ $K_3=4.648189 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-A_3}$ $A_3=-0.001865 \text{ [-]}$ $K_5=-17.37174 \text{ K(kg/m}^3\text{)}^{-A_5}$ $A_5=-43.81278 \text{ [-]}$ $K_8=-0.013536 \text{ K}^{-1}$ $A_8=-0.005424 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$	$\ln\eta = K_3C^{A_3} + K_6\exp(A_6C)/T + K_7C^{A_7}T$ $K_3= 4.351418 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-A_3}$ $A_3=0.044972 \text{ [-]}$ $K_6=-8.362366 \text{ K}$ $A_6=-0.066296 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_7=-0.012583 \text{ K}^{-1}\text{(kg/m}^3\text{)}^{-A_7}$ $A_7=0.029882$
Model 4	Model 5	Model 6
$\ln\eta = K_3C^{A_3} + K_6\exp(A_6C)/T + K_8\exp(A_8C)T$ $K_3=4.46853 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-A_3}$ $A_3=-0.001904 \text{ [-]}$ $K_6=-10000 \text{ K}$ $A_6=-6.352374 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_8=-0.013536 \text{ K}^{-1}$ $A_8=-0.005430 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$	$\ln\eta = K_4\exp(A_4C) + K_5C^{A_5}/T + K_7C^{A_7}T$ $K_4=4.501287 \text{ [-]}$ $A_4=0.005614 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_5=-26.50706 \text{ K(kg/m}^3\text{)}^{-A_5}$ $A_5=-2.820219 \text{ [-]}$ $K_7=-0.012955 \text{ K}^{-1}\text{(kg/m}^3\text{)}^{-A_7}$ $A_7=0.009856 \text{ [-]}$	$\ln\eta = K_4\exp(A_4C) + K_5C^{A_5}/T + K_8\exp(A_8C)T$ $K_4=4.190637 \text{ [-]}$ $A_4=0.052354 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_5=-10.73362 \text{ K(kg/m}^3\text{)}^{-A_5}$ $A_5=1.511501 \text{ [-]}$ $K_8=-0.012310 \text{ K}^{-1}$ $A_8=0.032759 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$
Model 7	Model 8	Model 9
$\ln\eta = K_4\exp(A_4C) + K_6\exp(A_6C)/T + K_7C^{A_7}T$ $K_4=4.498836 \text{ [-]}$ $A_4=0.005617 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_6=-215.479 \text{ K}$ $A_6=-2.135604 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_7=-0.012959 \text{ K}^{-1}\text{(kg/m}^3\text{)}^{-A_7}$ $A_7=0.009475 \text{ [-]}$	$\ln\eta = K_4\exp(A_4C) + K_6\exp(A_6C)/T + K_8\exp(A_8C)T$ $K_4=4.416049 \text{ [-]}$ $A_4=0.008447 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_6=-10000 \text{ K}$ $A_6=-6.437849 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_8=-0.012766 \text{ K}^{-1}$ $A_8=0.004895 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$	$\log\eta = K_3C^{A_3}/T - K_5C^{A_5}$ $K_3=501.565 \text{ K(kg/m}^3\text{)}^{-A_3}$ $A_3=0.033787 \text{ [-]}$ $K_5=1.438065 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-A_5}$ $A_5=0.0122704 \text{ [-]}$
Model 10	Model 11	Model 12
$\log\eta = K_3C^{A_3}/T - K_6\exp(A_6C)$ $K_3=518.271 \text{ K(kg/m}^3\text{)}^{-A_3}$ $A_3= 0.012216 \text{ [-]}$ $K_6=1.493355 \text{ [-]}$ $A_6=-0.003397 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$	$\log\eta = K_4\exp(A_4C)/T - K_5C^{A_5}$ $K_4=519.037 \text{ K}$ $A_4=0.002966 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_5=1.49576 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-A_5}$ $A_5=-0.013936 \text{ [-]}$	$\log\eta = K_4\exp(A_4C)/T - K_6\exp(A_6C)$ $K_4=523.772 \text{ K}$ $A_4=0.004452 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_6=1.508491 \text{ [-]}$ $A_6=-0.005206 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$
Model 13	Model 14	Model 15
$\eta = K_3C^{A_3} - K_5C^{A_5}\log T$ $K_3=36.41702 \text{ mPas(kg/m}^3\text{)}^{-A_3}$ $A_3=0.117734 \text{ [-]}$ $K_5=13.99496 \text{ mPas(kg/m}^3\text{)}^{-A_5}$ $A_5=0.118825 \text{ [-]}$	$\eta = K_3C^{A_3} - K_6\exp(A_6C) \log T$ $K_3=42.891 \text{ mPas(kg/m}^3\text{)}^{-A_3}$ $A_3= 0.001816 \text{ [-]}$ $K_6=16.5978 \text{ mPas}$ $A_6=-0.000557 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$	$\eta = K_4\exp(A_4C) - K_5C^{A_5}\log T$ $K_4=42.8657 \text{ mPas}$ $A_4=0.000596 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_5=16.5873 \text{ mPas(kg/m}^3\text{)}^{-A_5}$ $A_5=-0.001638 \text{ [-]}$
Model 16		
$\eta = K_4\exp(A_4C) - K_6\exp(A_6C) \log T$ $K_4=36.5626 \text{ mPas}$ $A_4=0.030421 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_6=14.0466 \text{ mPas}$ $A_6=0.030762 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$		

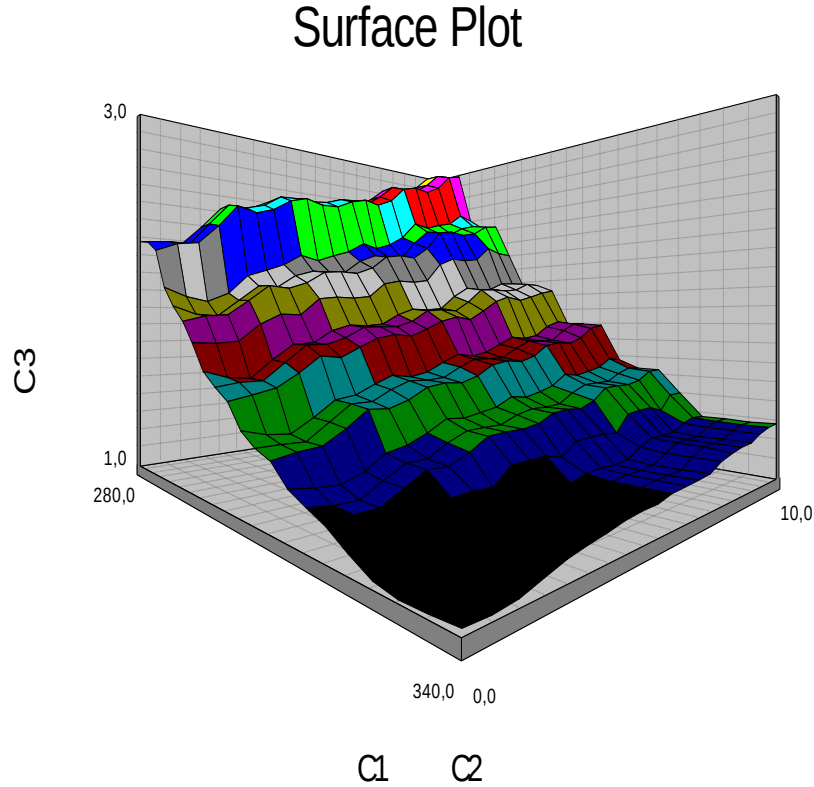
[-]: Boyutsuz η :[mPas] T:[K] C:[kg/m³]

Tablo 4.4. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini tarif eden teorik modeller için istatistiksel test sonuçları

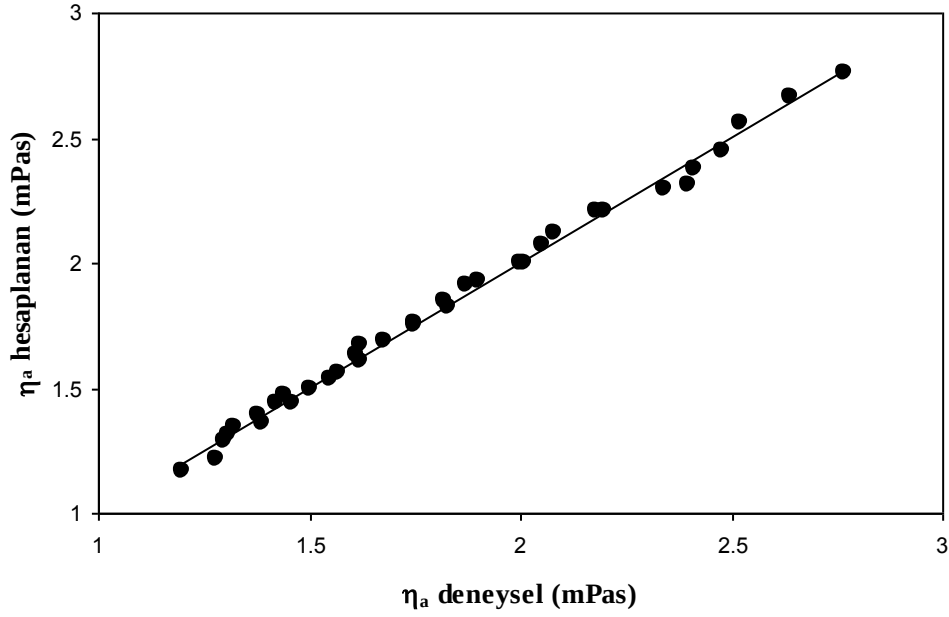
Model	RMSE	χ^2	MBE	MPE	r^2
1	0.030930	0.001148	-0.000334	0.026067	0.9948
2	0.037197	0.001660	-0.001065	0.147791	0.9924
3	0.042726	0.002191	-0.000737	0.083122	0.9900
4	0.047956	0.002760	0.016249	-0.921487	0.9874
5	0.035114	0.001480	-0.000645	0.100511	0.9933
6	0.040334	0.001952	-0.000972	0.107023	0.9911
7	0.035117	0.001480	-0.000892	0.118847	0.9933
8	0.035070	0.001476	-0.000763	0.102663	0.9933
9	0.035095	0.001386	-0.000155	0.004893	0.9933
10	0.029418	0.000974	-0.000229	0.029095	0.9953
11	0.029247	0.000962	-0.000244	0.029998	0.9953
12	0.167800	0.031676	0.129563	-6.699714	0.9930
13	0.065453	0.004820	-0.000045	0.011332	0.9766
14	0.073581	0.006091	-0.000059	0.029376	0.9704
15	0.073471	0.006073	-0.000040	0.027806	0.9705
16	0.065324	0.004801	-0.000108	-0.005709	0.9767

Model 10 ve model 11'den hesaplanan viskozite değerleri ve deneysel viskozite değerleri kullanarak hesaplanan RMSE ve χ^2 değerleri selüloz viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini ifade eden modeller içinde en düşük, model 10 ve model 11 için bulunan r^2 değerleri mevcut modeller içinde en yüksek olduğundan, model 10 ve model 11'in konsantrasyon ve sıcaklığın proses sırasında değiştii selüloz üretiminin çeşitli aşamalarında ve selülozun kullanıldığı çeşitli alanlarda incelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığında selüloz viskozitesini tahmin etmek için kullanılabileceği Tablo 4.4'de görölmektedir.

Model 11 kullanarak hesaplanan viskozitelerin sıcaklık ve konsantrasyon ile değişimleri üç boyutlu grafik olarak Şekil 4.4'de, model 11 kullanarak hesaplanan viskozite değerleri ve deneysel viskozite değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.5' de verilmiştir.



Şekil 4.4. Model 11'den hesaplanan viskozitelerin sıcaklık ve konsantrasyon ile değişimi
(C1: Sıcaklık (K), C2: Konsantrasyon (kg/m³), C3: Viskozite (mPas))



Şekil 4.5. Model 11’den hesaplanan viskozite değerlerinin deneysel viskozite değerleri ile karşılaştırılması

Model 11 kullanılarak hesaplanan viskozite değerleri ile deneysel viskozite değerleri arasında iyi bir uyum olduğu Şekil 4.5’den görülmektedir.

4. 4. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Akış Davranışları

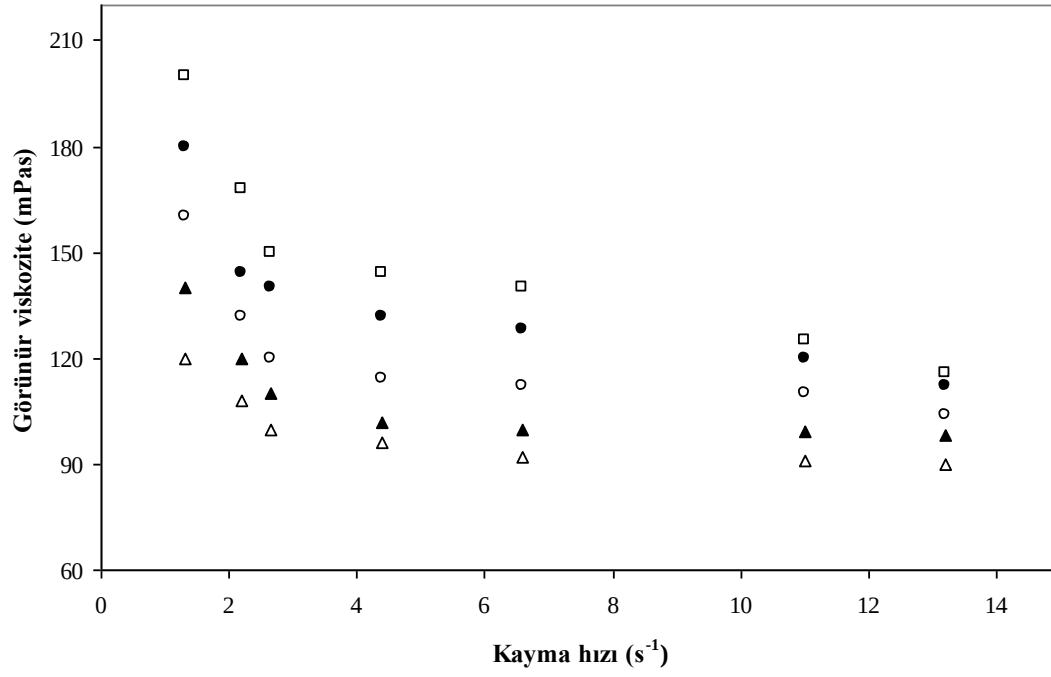
Greyfurt kabuğu selülozundan elde edilen karboksimetil selülozun nem içeriği, CMC verimi, NaCl miktarı ve süstitüsyon derecesi sırasıyla % 3.6, % 65.56 (K.M.’de), % 3.41 ve DS:0.7982 olarak bulunmuştur. Ünlü (2013), sulu ortamda geri dönüşüm gazete kağıtlarından elde edilen karboksimetil selülozun nem içeriği, CMC verimi, NaCl miktarı ve süstitüsyon derecesinin sırasıyla % 5.6, % 84.94, % 0.28 ve 0.7200 olduğunu belirtmiştir. Karboksimetil selülozdaki karboksilik grupların süstitüsyon derecesi C2, C3 ve C6’da karboksimetil gruplar ile yer değiştiren selülozun yapısındaki hidroksil grupların ortalama sayısıdır (Haleem ve ark., 2014). Hidroksil gruplarının dönüşüm derecesi olarak da adlandırılan süstitüsyon derecesi, farklı tiplerdeki CMC’ler için 0.4-1.5 arasında değişmektedir (Keller, 1997). Karboksimetil selüloz Na tuzu, β -1.4-glikozidik bağları ile bağlı makromoleküller boyunca dağılmış β -D-glukoz ve β -D-glukopiranoz 2-O-karboksimetil Na tuzundan ibarettir. Karboksimetil selüloz ile hidroksil grupların

sübstütüsyonu daha ziyade glukozun C-2 karbonunda meydana gelir (Charpentier ve ark., 1997). Sübstütüsyon derecesinin artması ile hidroaffinite artar ve polimer suda çözünür (Waring ve Parsons, 2001).

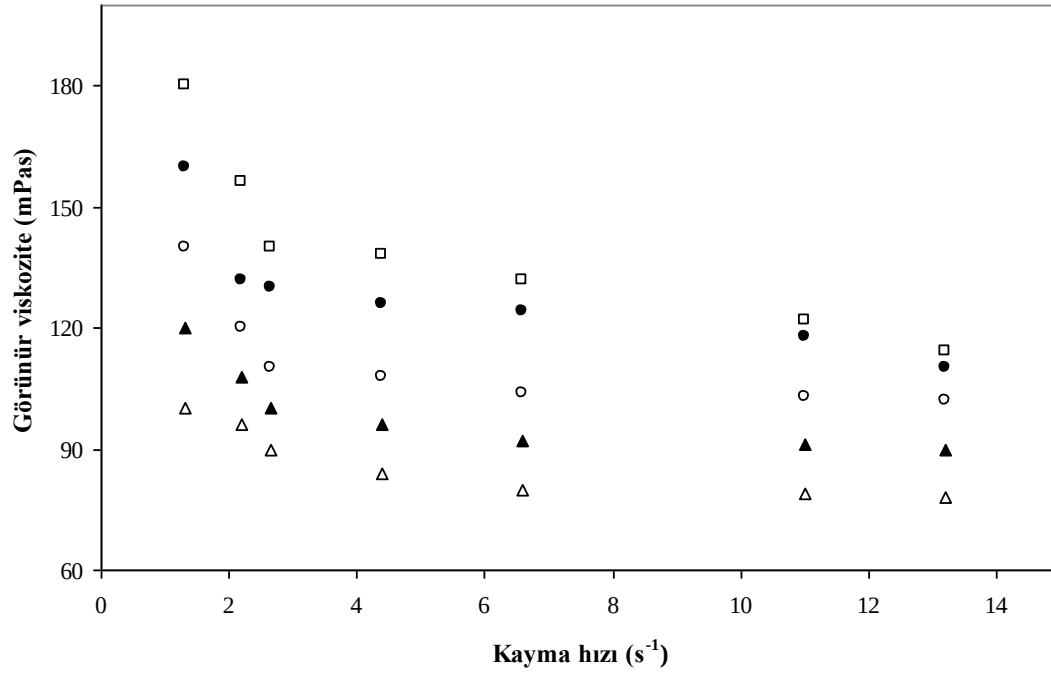
Proses, paketlenme ve muhafaza sırasında ara ve ana ürünler mekanik strese maruz kalıp deformasyona uğrarlar. Reolojik ölçümler; proses tasarımı, değerlendirilmesi ve kontrolü, işlemlerde giren ve çıkan ürünlerin kontrolü, işlem-hammadde arasındaki ilişkinin araştırılması, gıdaların yapısal organizasyonunun bilinmesi, gıdaların tekstürü ve hareketliliği hakkında bilgi edinilmesi ve son ürün yapısını incelemek için gereklidir (White, 1978; Toledo, 1980; Rao ve Anatheswaran, 1982; Zakaria ve Rahman, 1996, İbanoğlu ve İbanoğlu, 1998; Kaya ve Tekin, 2001, Krokida ve ark., 2001, Dak, 2007; Choppe ve ark., 2010; Fischer ve Windhab, 2011). CMC çözeltilerinin karıştırılması, pompalanması, ısıtılması ve soğutulması gibi işlemlerin tasarımında CMC çözeltilerinin reolojik özelliklerinin bilinmesi gerekir (Dial ve Steffe, 1990; Abdelrahim ve Ramaswamy, 1995; Guerrero ve Alzamora, 1997; Merle ve ark., 1999).

10, 20, 30, 40, 50 ve 60 °C’de ve 15-35 kg/m³ konsantrasyon aralığında CMC çözeltilerinin görünür viskozite (herhangi bir kayma hızında, kayma geriliminin kayma hızı oranı) değerlerinin kayma hızı ile değişimi Şekil 4.6-4.11’ de verilmiştir.

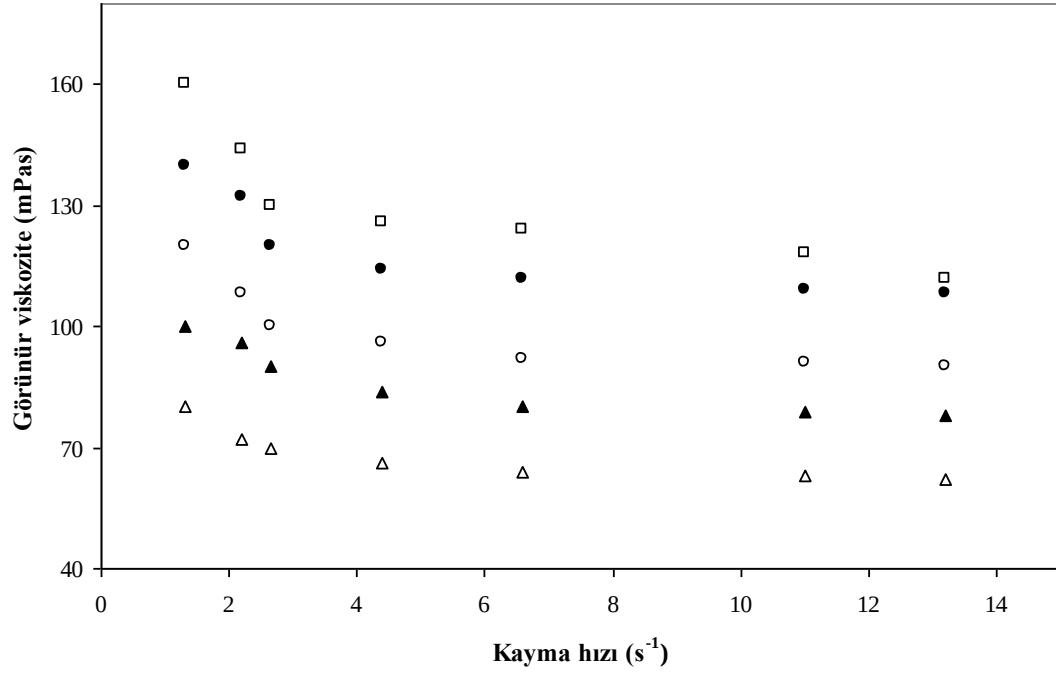
Şekil 4.6-4.11’ den görüldüğü gibi kayma hızının artmasıyla CMC çözeltilerinin görünür viskozitesi azalmaktadır. Bu durum, CMC çözeltilerinin akış davranışının pseudoplastik (shear-thinning davranış) olduğunu göstermektedir. Kayma hızının artması ile karboksimetil selüloz çözeltilerinin viskozitelerindeki azalma makromoleküler agregatların kırılmasına atfedilebilir (Almeida ve Dias, 1997). Kayma hızının artması ile uzun zincirli moleküllerin düzeni bozulur, moleküller çözülür, kayma kuvvetinin yönüne paralel yeniden yönünü değiştirir. Bu moleküler dizilim, moleküllerin birbiri üzerinde daha kolay bir şekilde akmasına neden olur. Akışa karşı moleküllerarası direnç oluşur ve böylece görünür viskozite azalır (El Ghzaoui ve ark., 2001). Düşük kayma hızlarında görünür viskozite daha keskin bir şekilde azalırken yüksek kayma hızlarında viskozitedeki değişimin daha az olması, yüksek hızlarda agregatların kırılması nedeniyle akışa karşı daha az bir direnç oluştuğunu göstermektedir (Casas ve ark., 2000).



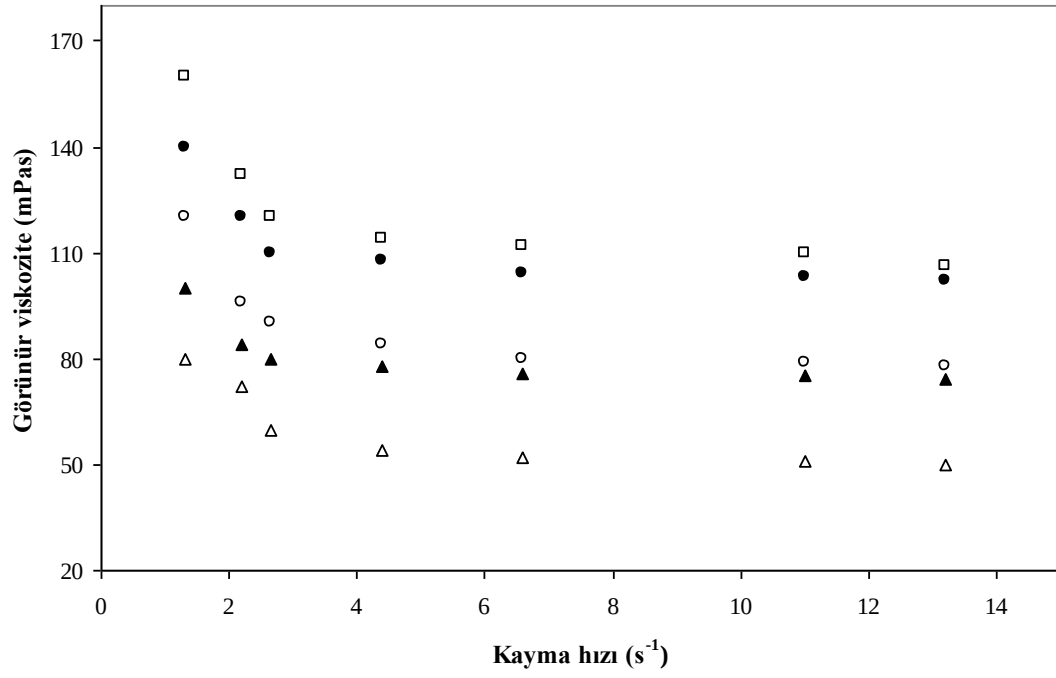
Şekil 4.6. 10 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
(CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)



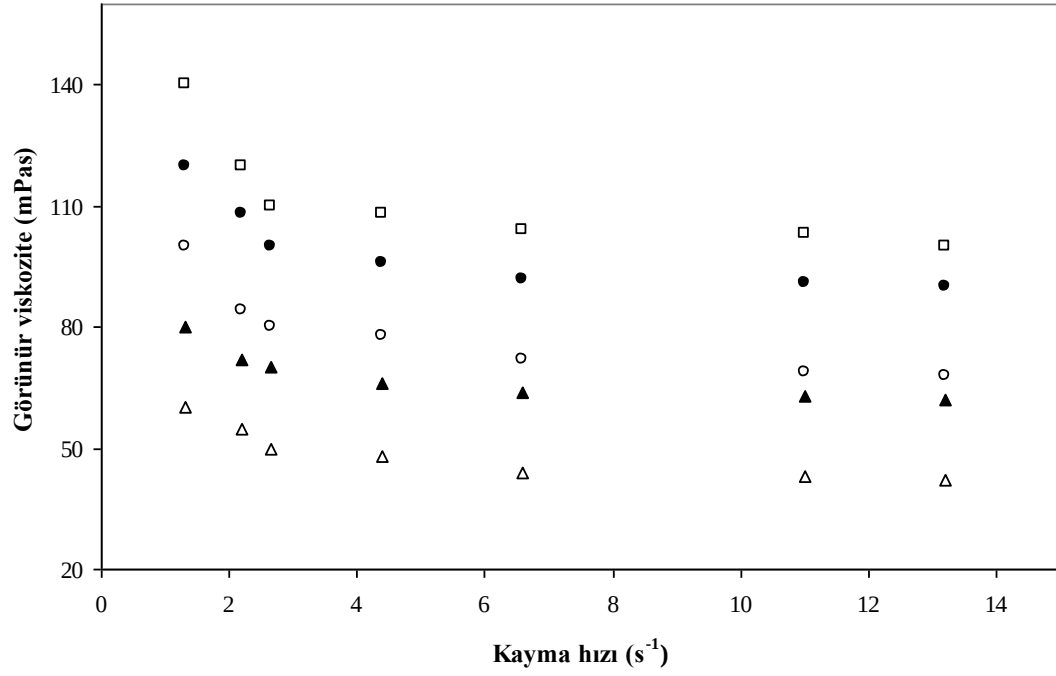
Şekil 4.7. 20 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
(CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)



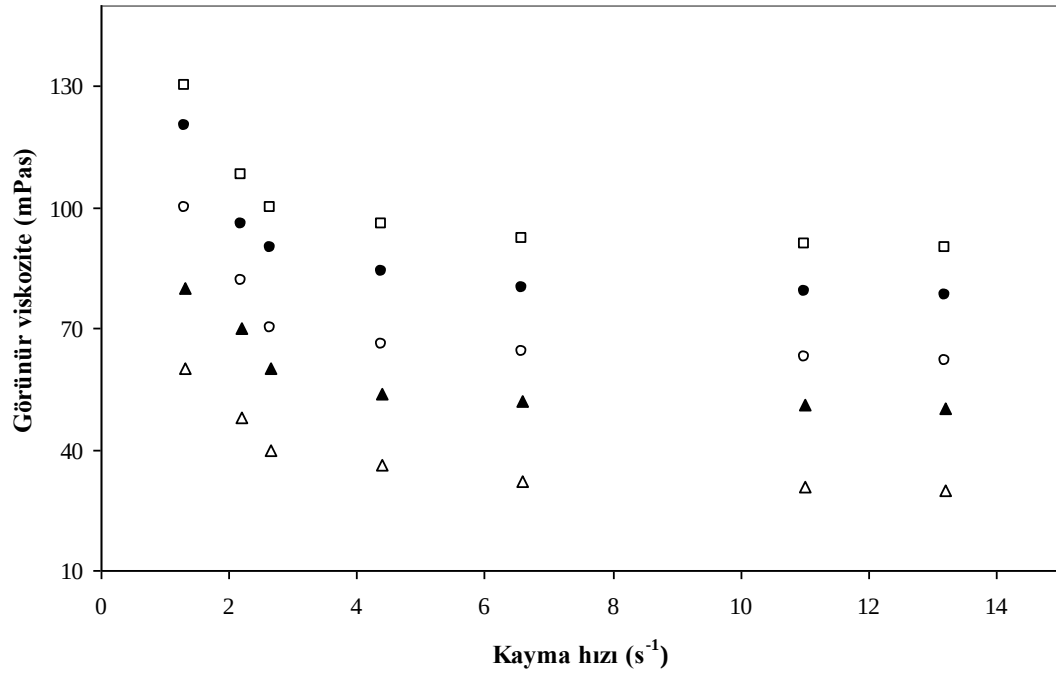
Şekil 4.8. 30 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
(CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)



Şekil 4.9. 40 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
(CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)



Şekil 4.10. 50 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
(CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)



Şekil 4.11. 60 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
(CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)

CMC'nin tipi, sıcaklık ve özellikle konsantrasyon CMC çözeltilerinin reolojik davranışlarını önemli ölçüde etkiler (Pilizota ve ark., 1996). Farklı türlerde CMC çözeltilerinin reolojik davranışlarının pseudoplastik akış davranışı sergiledikleri ifade edilmiştir (Lindberg ve ark., 1987; Cheng ve ark., 1999; Escudier ve ark., 2001; Kobayashi, 2002; Cancela ve ark., 2005; Yaseen ve ark., 2005; Eshtiaghi ve ark., 2012; Abuin ve ark., 2010). Gomez-Diaz ve Navaza (2004) CMC ve aljinat karışımında viskozitenin kayma hızının artması ile azaldığını gözlemlemişlerdir. Abuin ve ark. (2010), CMC-Arabik gum gibi polimer karışımlarının sulu çözeltilerinin reolojik davranışlarını farklı bileşim, konsantrasyon, sıcaklık ve kayma hızlarında incelemişler ve akışkanların pseudoplastik akışkanlar olduğunu ve farklı oranlarda CMC-Arabik gum karışımlarının deneysel viskozite verilerinin power-law, Sisko ve Carreau gibi farklı modellere uygulandığını ve power-law modelin deneysel veriler ile iyi bir uyum içinde olduğunu ifade etmişlerdir. CMC'nin reolojik özelliklerinin konsantrasyona önemli ölçüde bağlı olduğu literatürde ifade edilmiştir (Abdelrahim ve Ramaswamy, 1995; Cheng ve ark., 1999; Diaz ve Navaza, 2003). DeButts ve ark. (1957), 0.65-0.85 süstitüsyon derecesi aralığında ve %1-3 konsantrasyonlardaki CMC çözeltilerinin akış özelliğini karakterize etmişler ve molekül zinciri boyunca üniform olmayan süstitüsyonun tiksotropik davranış sergilemekte anahtar bir parametre olduğunu ifade etmişlerdir. Ghannam ve Esmail (1997), farklı konsantrasyonlarda (% 1-5) CMC'nin reolojik özelliklerini incelemişler ve CMC konsantrasyonundaki artış ile CMC çözeltilerinin daha güçlü zaman bağımlı akış ve artan viskoelastik özellikler gösterdiklerini bulmuşlardır. Bayarri ve ark. (2009), farklı konsantrasyonlardaki (% 0.75-1.5) CMC'nin viskoelastik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada, dispersiyon ortamı ve CMC konsantrasyonunun örneklerin viskoelastik davranışını etkilediğini belirtmişlerdir.

Görünür viskozitenin, konsantrasyon arttıkça arttığı, sıcaklıktaki artış ile düştüğü Şekil 4.16-4.11' de görülmektedir. Daha düşük CMC konsantrasyonlarında parçacıklar arasındaki etkileşim azaldığından dolayı yüksek CMC konsantrasyonlarına kıyasla viskozite azalır. Valenza ve ark. (2005), hidrofik olarak modifiye edilmiş CMC'nin akış eğrilerinin pseudoplastik davranış sergilediğini ve CMC konsantrasyonunun artması ile görünür viskozitenin arttığını ifade etmişlerdir. Aynı durum Dapia ve ark. (2005) tarafından yapılan CMC'nin reolojik davranışının incelendiği bir çalışmada da gözlenmiştir. Dogsa ve ark. (2014), artan CMC konsantrasyonu ile viskozitenin arttığını,

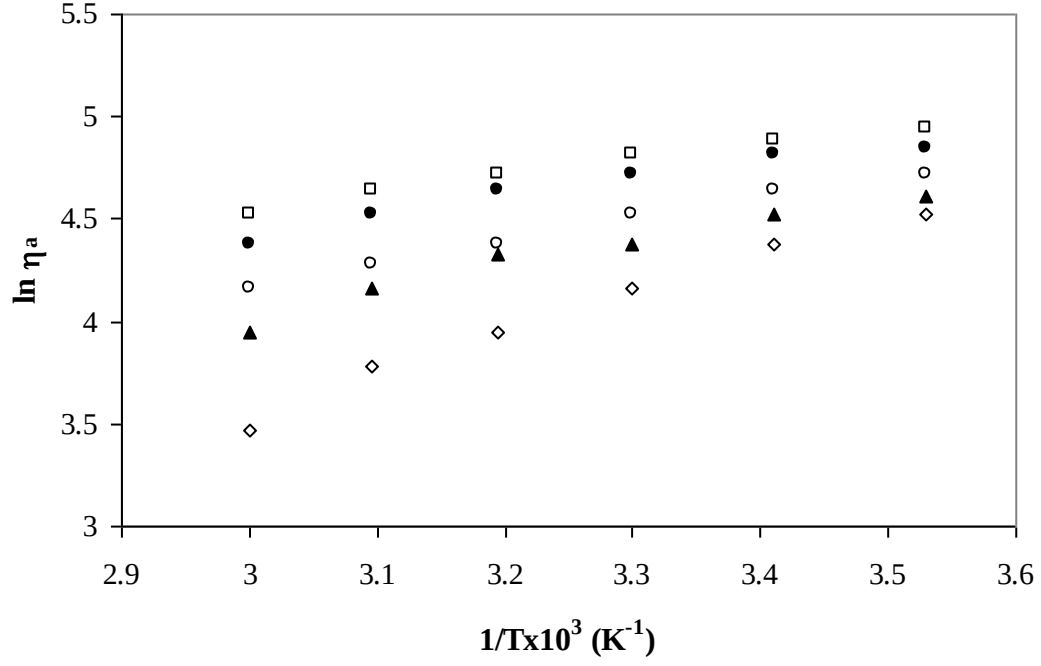
CMC'nin pseudoplastik akış davranışı gösterdiğini ve görünür viskozitenin artan kayma hızı ile azaldığını ifade etmişlerdir.

Endüstriyel uygulamalarda ürün farklı kayma hızlarına maruz kaldığı için, cihazları yeterince tasarlamak için bu kayma hızlarında viskozitenin sıcaklık ile nasıl değiştiğini bilmek önemlidir. Sıcaklığın artması ile moleküllerin enerjisi dolayısıyla moleküllerarası uzaklık artar, böylece viskozite düşer. Düşük sıcaklıklarda görünür viskozite değerleri daha yüksektir ve böylece boşluk yaratmak için daha yüksek sıcaklıklarda gerekli olandan daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Sıcaklığın artmasıyla görünür viskozitenin azalmasına polimer zincirinin esnekliğini artıran polimer molekülü etrafındaki hidrasyon suyunun kaybı neden olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla görünür viskozitenin düşmesi muhtemelen çözeltideki moleküllerin termal degradasyonu ve moleküllerarası bağların zayıflaması ve kırılması nedeniyle de olabilir (Constella ve ark., 1989).

Viskoziteye sıcaklığın etkisi Arrhenius tipi bir eşitlikle verilir ve sıvıların viskozitesi sıcaklığın artmasıyla genellikle azalır (Speers ve Tung, 1986; Quintas ve ark., 2006; Maceiras ve ark., 2007; Parvar ve ark., 2010). Non-Newtonian akışkanlar için belli bir kayma hızında viskozite yerine görünür viskozite kullanılır. Görünür viskozite için Arrhenius eşitliğinin logaritmik şekli aşağıdaki gibi yazılabilir (Grigelmo ve ark., 1999; Brenda ve ark., 2000).

$$\ln \eta_a = \ln \eta_o + E_a/RT \quad (4.13)$$

15-35 kg/m³ konsantrasyon aralığındaki 5 farklı konsantrasyonda 1.32-13.2 s⁻¹ kayma hızları için (6-60 rpm'lik rotor devir sayıları) 1/T'ye karşı ln η_a grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.12'de, 6.60 s⁻¹'lik kayma hızı (30 rpm) için 1/T ile ln η_a 'nın değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Arrhenius grafiği (kayma hızı 6.60 s⁻¹)
(CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)

15-35 kg/m³ konsantrasyon aralığındaki 5 farklı konsantrasyon için 1/T'ye karşı ln η_a'nın grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruların eğimlerinden hesaplanan akış aktivasyon enerjilerinin en düşük ve en yüksek değerleri farklı kayma hızları için Tablo 4.5' de verilmiştir.

Tablo 4.5. Akış aktivasyon enerjisinin kayma hızı ile değişimi

Kayma hızı (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	r ²
1.32	6.519-11.412	0.9458-0.9688
2.20	6.106-12.790	0.9291-0.9874
2.64	6.271-14.635	0.9824-0.9901
4.40	6.487-15.197	0.9519-0.9841
6.60	6.525-16.246	0.9537-0.9916
11.0	4.777-16.646	0.9084-0.9833
13.2	3.766-16.956	0.8359-0.9779

Yüksek akış aktivasyon enerjisi değerlerinde viskozite sıcaklık değişimine daha duyarlıdır. (Bhandari ve ark., 1999; Karaman ve Kayacier, 2010). Akış aktivasyon enerjilerinin maksimum değerleri göz önüne alındığında, CMC çözeltilerinin viskozitelerinin yüksek kayma hızlarında sıcaklık değişimine nispeten daha duyarlı olduğu görülmektedir.

Görünür viskozite-sıcaklık ile η_o -konsantrasyon ilişkisi aşağıdaki şekilde yazılabilir (Rao ve ark., 1984; Altan ve Maskan, 2005).

$$\eta_a = \eta_o \exp(E_a/RT) \quad (4.14)$$

$$\eta_o = \delta(C)^\epsilon \quad (4.15)$$

$$\eta_o = \delta_1 \exp(\epsilon_1 C) \quad (4.16)$$

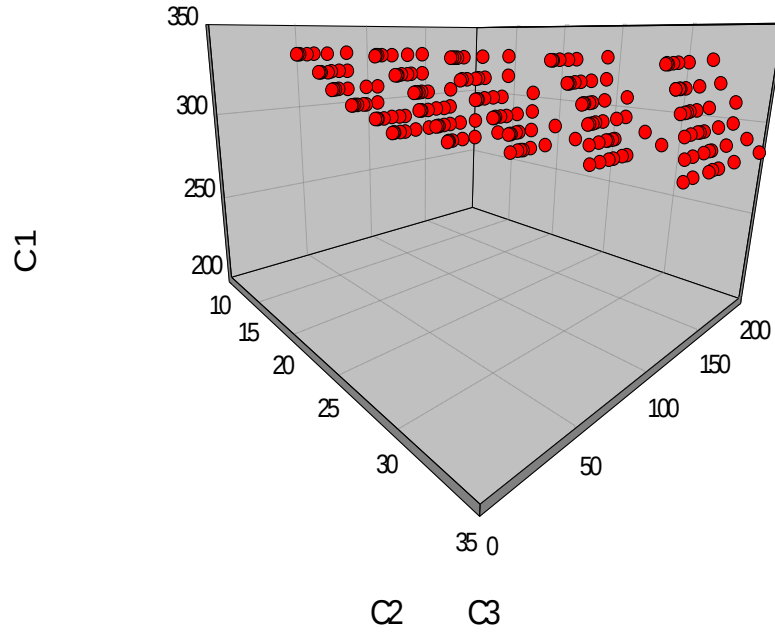
CMC'nin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini tarif eden tek bir eşitliğin elde edilmesi mühendislik uygulamaları için faydalıdır. CMC gibi hidrokolloidlerin reolojik özellikleri sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olduğundan, görünür viskoziteye her bir kayma hızı için, konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini belirlemek amacıyla Eşitlik (4.14)' deki η_o yerine Eşitlik (4.15) ve (4.16) yazılarak Eşitlik (4.17) ve (4.18) türetildi.

$$\eta_a = \delta(C)^\epsilon \exp(E_a/RT) \quad (4.17)$$

$$\eta_a = \delta_1 \exp(\epsilon_1 C) \exp(E_a/RT) \quad (4.18)$$

Farklı kayma hızı, sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deneysel görünür viskozite değerlerinin dağılımı Şekil 4.13'de gösterilmiştir.

Scatter Plot



Şekil 4.13. Farklı kayma hızı, sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deneysel görünür viskozite değerlerinin dağılımı
C1: Sıcaklık (K), C2: Konsantrasyon (kg/m^3); C3: Görünür viskozite (mPas)

Eşitlik (4.17) ve (4.18) ile tarif edilen teorik modellerin parametrelerinin değerleri δ , ε , δ_1 , ε_1 ve akış aktivasyon enerjisi E_a , farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki görünür viskozite değerleri çoklu lineer regresyon ile Eşitlik (4.17) ve (4.18)' e uydurularak ve STATISTICA for Windows programı kullanılarak belirlendi. RMSE, MBE, MPE, EF ve χ^2 gibi istatistiksel testler kullanılarak model eşitliklerin güvenilirliği araştırıldı ve istatistiksel testler yardımıyla deneysel viskozite değerleri ile modellerden hesaplanan viskozite değerlerinin uyumu belirlendi (Tablo 4.6 ve 4.7).

Tablo 4. 6. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi (Eşitlik 4.17)

Kayma hızı (s^{-1})	$\eta_a = \delta(C)^\varepsilon \exp(E_a/RT)$			
	δ mPas(kg/m ³) ^{-ε}	ε [-]	E_a (kJ/mol)	İstatistiksel testler
1.32	0.5211	0.7700	7.6076	RMSE=5.9873; χ^2 =39.830 MBE=0.1260; MPE=-0.7827 EF=0.9713; r=0.9855
2.20	0.5688	0.7020	7.5698	RMSE=5.8662; χ^2 =38.235 MBE=0.1394; MPE=-0.9967 EF=0.9594; r=0.9795
2.64	0.4768	0.6793	7.9972	RMSE=5.6744; χ^2 =35.776 MBE=0.6401; MPE=-1.8633 EF=0.9561; r=0.9780
4.40	0.4108	0.7311	7.8285	RMSE=5.9783; χ^2 =39.711 MBE=0.1836; MPE=-1.6668 EF=0.9506; r=0.9750
6.60	0.3370	0.7498	8.0842	RMSE=6.0607; χ^2 =40.814 MBE=0.1946; MPE=-1.9609 EF=0.9487; r=0.9740
11.00	0.5073	0.6943	7.4337	RMSE=7.1841; χ^2 =57.346 MBE=0.2386; MPE=-2.4758 EF=0.9155; r=0.9568
13.20	0.7103	0.6490	6.8801	RMSE=7.9500; χ^2 =70.225 MBE=0.2318; MPE=-2.8326 EF=0.8802; r=0.9382

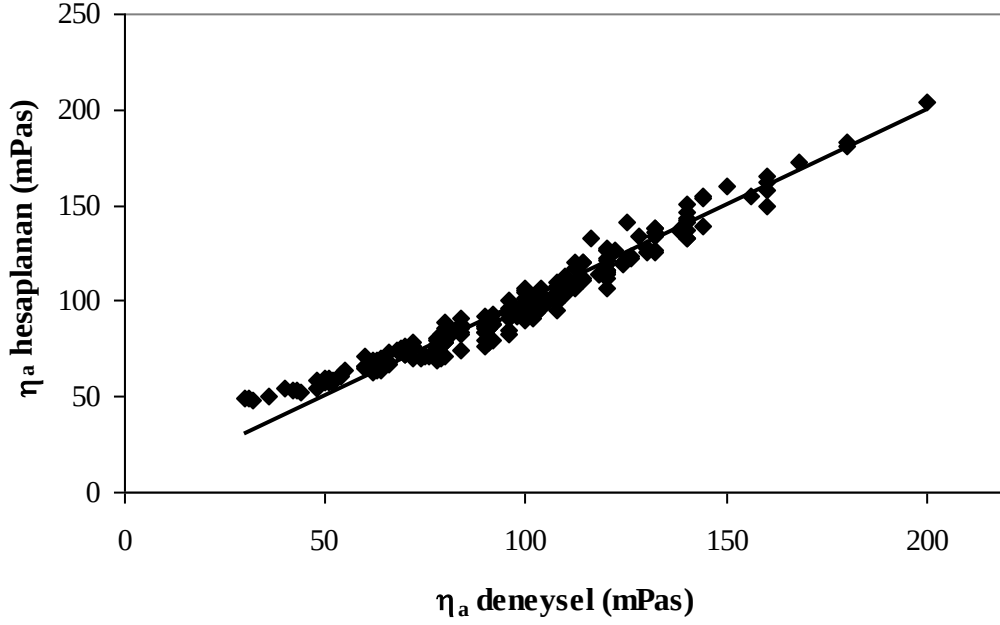
Tablo 4. 7. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi (Eşitlik 4.18)

Kayma hızı (s^{-1})	$\eta_a = \delta_1 \exp(\epsilon_1 C) \exp(E_a/RT)$			
	δ_1 (mPas)	ϵ_1 (kg/m^3) ⁻¹	E_a (kJ/mol)	İstatistiksel testler
1.32	2.7692	0.0309	7.6191	RMSE=6.6017; χ^2 =48.425 MBE=0.1282; MPE=-1.0502 EF=0.9651; r=0.9824
2.20	2.5787	0.0285	7.5872	RMSE=5.7041; χ^2 =36.152 MBE=0.1518; MPE=-1.1658 EF=0.9616; r=0.9806
2.64	2.0545	0.0274	8.0194	RMSE=6.0362; χ^2 =40.484 MBE=0.2245; MPE=-1.6519 EF=0.9503; r=0.9748
4.40	1.9928	0.0295	7.8498	RMSE=6.2135; χ^2 =42.898 MBE=0.3351; MPE=-2.0733 EF=0.9467; r=0.9730
6.60	1.7060	0.0302	8.1048	RMSE=6.3447; χ^2 =44.728 MBE=0.3616; MPE=-2.4306 EF=0.9438; r=0.9715
11.00	2.2832	0.0279	7.4488	RMSE=7.6075; χ^2 =64.305 MBE=0.3344; MPE=-2.8837 EF=0.9053; r=0.9515
13.20	2.8942	0.0260	6.8987	RMSE=8.3906; χ^2 =78.225 MBE=0.1864; MPE=-3.0821 EF=0.8666; r=0.9309

Eşitlik (4.17) için RMSE, MBE, MPE ve χ^2 değerleri daha düşük, EF ve r değerleri daha yüksek bulunmuştur. Sabit kayma hızında görünür viskoziteye sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini incelemek amacıyla Eşitlik (4.17) ve (4.18)'den hesaplanan görünür viskozite değerleri ve deneysel görünür viskozite verileri kullanılarak yapılan istatistiksel testler sonucu görünür viskoziteyi belirlemek için Eşitlik (4.17)'nin, Eşitlik (4.18)'e kıyasla daha uygun olduğu Tablo 4.6 ve 4.7' den görülmektedir. Tablo 4.6 ve 4.7'den görüldüğü gibi, sıcaklık ve konsantrasyonu birlikte içeren modellerdeki akış aktivasyon enerjisi değerlerinin Tablo 4.5'de verilen akış aktivasyon enerjilerinin en düşük ve en yüksek değerleri arasında kaldığı görülmektedir.

Eşitlik (4.17)' nin sabitleri sadece incelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığında, pompalama ihtiyaçları ve ısı transfer parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmak üzere CMC'nin görünür viskozitesini tahmin etmek için kullanılabilir.

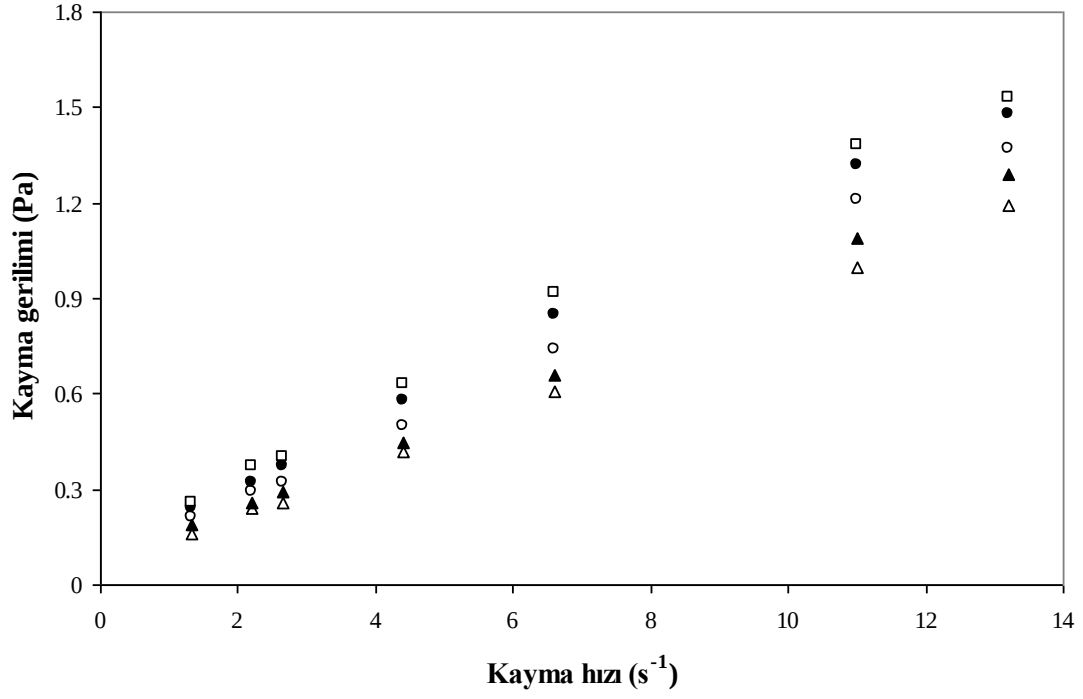
Tüm kayma hızları, sıcaklık ve konsantrasyonlar için Eşitlik (4.17)'den hesaplanan 210 görünür viskozite değeri ve deneysel 210 görünür viskozite verileri arasındaki ilişki Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



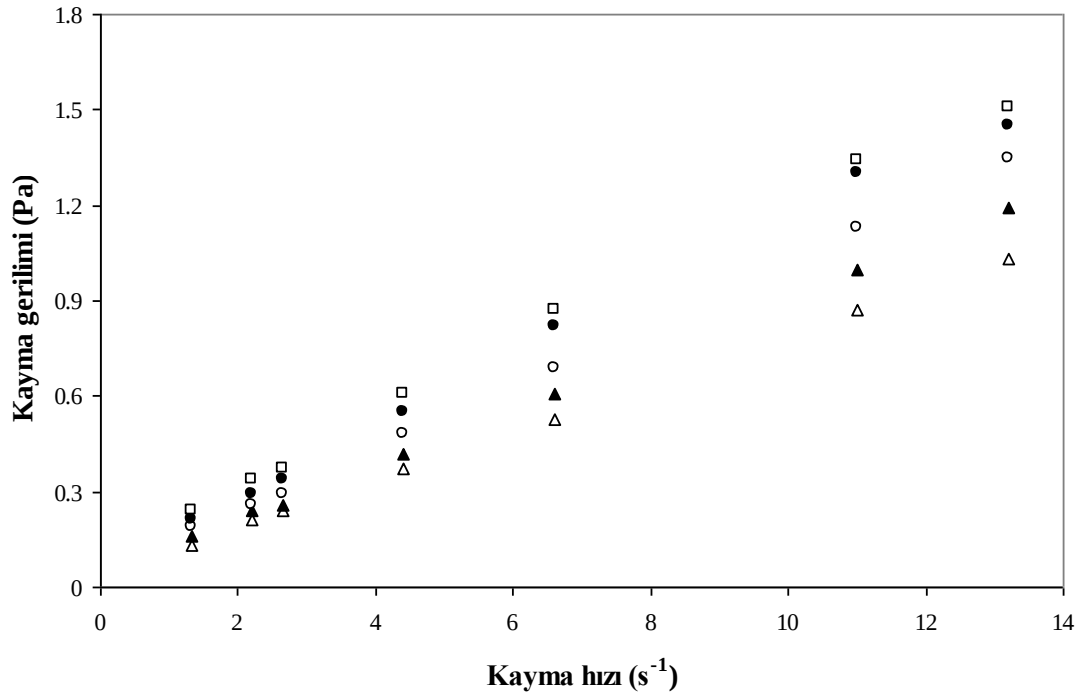
Şekil 4.14. Deneysel görünür viskozite değerlerinin hesaplanan görünür viskozite değerleri ile karşılaştırılması (Eşitlik 4.17)

Şekil 4.14'den deneysel görünür viskozite değerlerinin Eşitlik 17'den hesaplanan görünür viskozite değerleri ile uyum içinde oldukları görülmektedir.

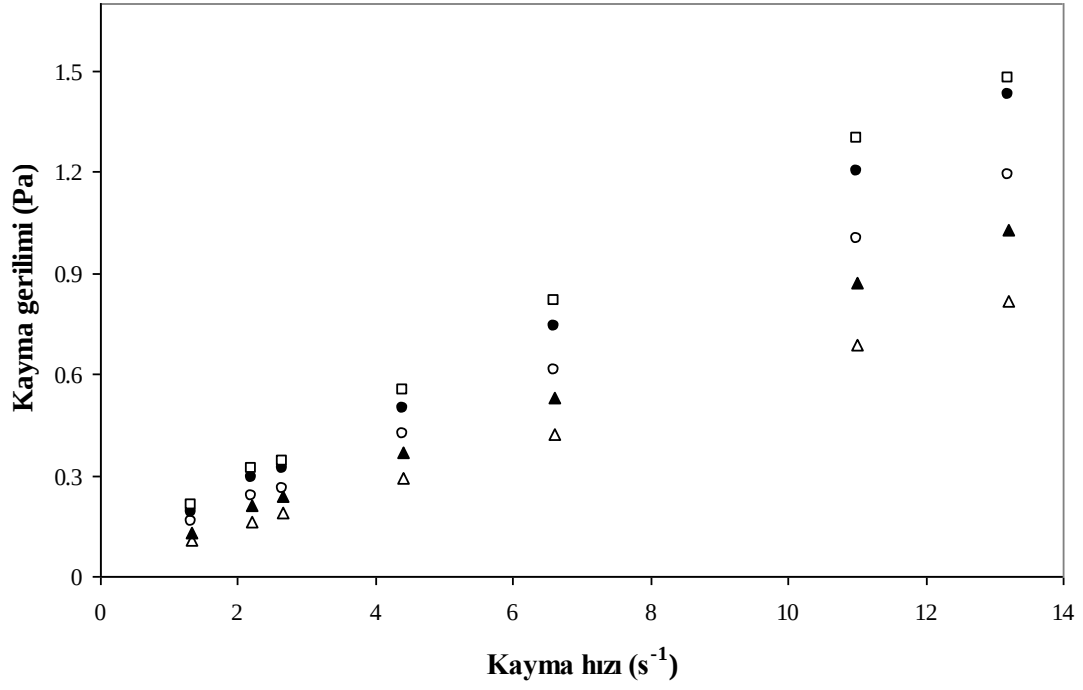
15, 20, 25, 30 ve 35 kg/m³ konsantrasyonlarındaki CMC çözeltilerinin 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 °C'de Eşitlik (3.7)'den hesaplanan kayma gerilimi değerlerinin ($\tau_{r\phi}$) 1.32, 2.2, 2.64, 4.40, 6.60, 11.0 ve 13.2 s⁻¹ değerlerindeki kayma hızı ($-dV_\phi/dr$) ile değişimi Şekil 4.15-4.20'de sırasıyla verilmiştir.



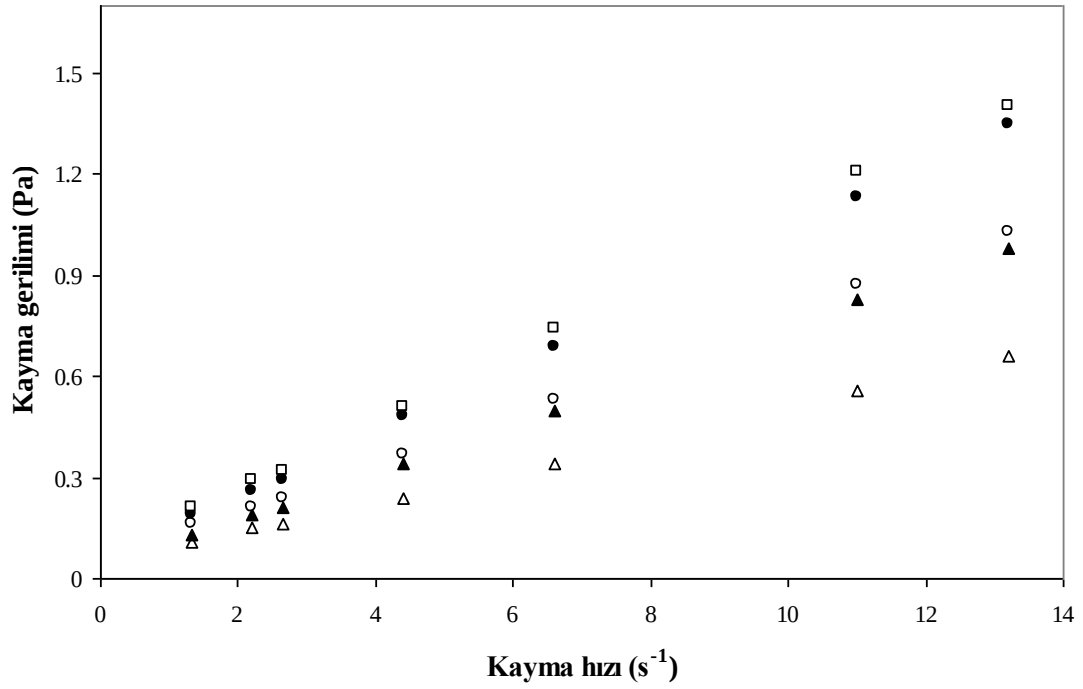
Şekil 4. 15. 10 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (CMC kons. (kg/m^3): Δ 15, $\blacktriangle$ 20, $\circ$ 25, $\bullet$ 30, $\square$ 35)



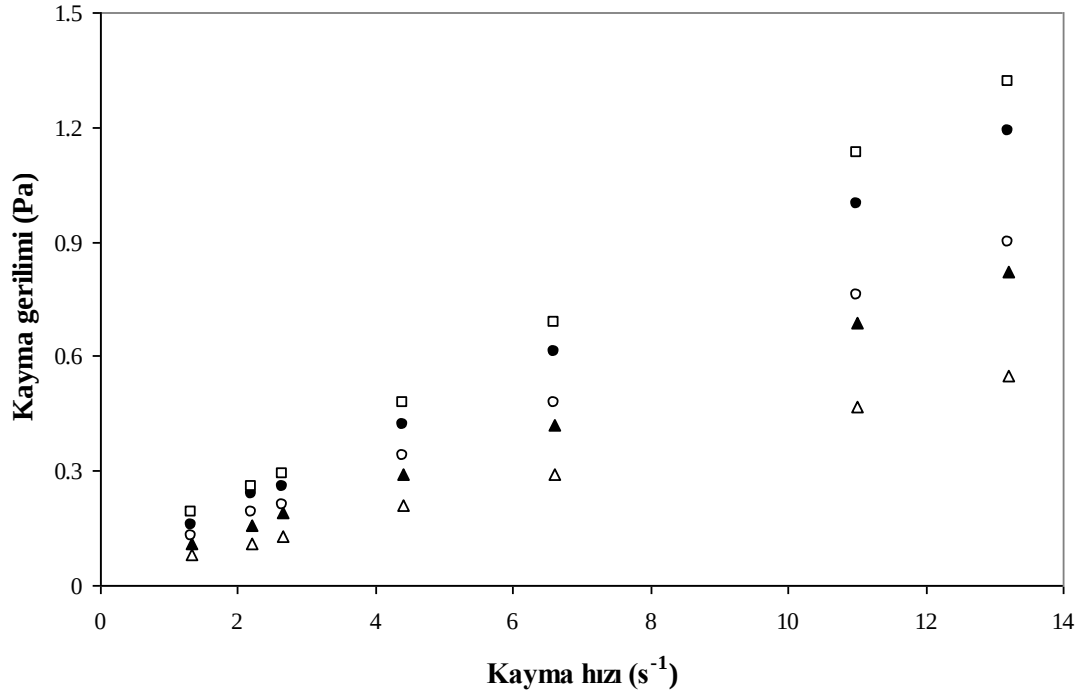
Şekil 4. 16. 20 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (CMC kons. (kg/m^3): Δ 15, $\blacktriangle$ 20, $\circ$ 25, $\bullet$ 30, $\square$ 35)



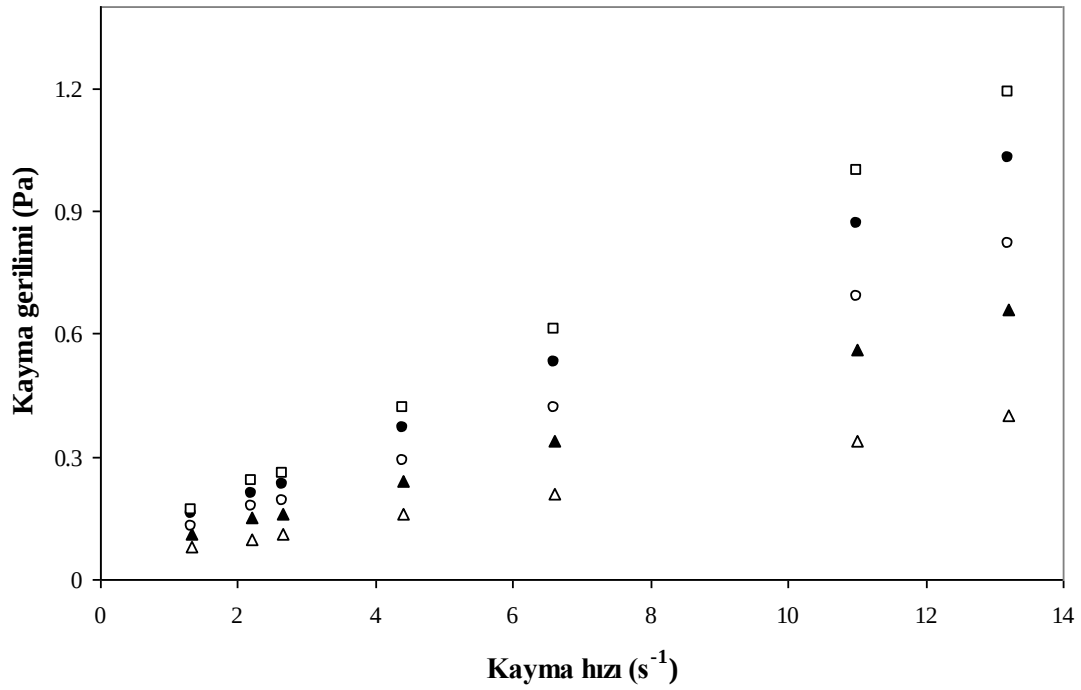
Şekil 4.17. 30 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (CMC kons. (kg/m³): $\triangle$ 15, $\blacktriangle$ 20, $\circ$ 25, $\bullet$ 30, $\square$ 35)



Şekil 4.18. 40 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (CMC kons. (kg/m³): $\triangle$ 15, $\blacktriangle$ 20, $\circ$ 25, $\bullet$ 30, $\square$ 35)



Şekil 4.19. 50 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (CMC kons. (kg/m³): $\triangle$ 15, $\blacktriangle$ 20, $\circ$ 25, $\bullet$ 30, $\square$ 35)



Şekil 4.20. 60 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (CMC kons. (kg/m³): $\triangle$ 15, $\blacktriangle$ 20, $\circ$ 25, $\bullet$ 30, $\square$ 35)

Newtonian model (Khalil ve ark., 1989; Ibarz ve ark., 1994; Giner ve ark., 1996; Penna ve ark., 2001; Yanes ve ark., 2002; Kim ve Yoo, 2006), Bingham modeli (Fichtali ve ark., 1993; Yanes ve ark., 2002), Power-law modeli (Vitali ve ark., 1974; Vitali ve Rao, 1982; Penna ve ark., 2001; Sopade ve Kiaka, 2001; Yanes ve ark., 2002; Mohameed, 2004; Ojo ve Akanbi, 2006; Maceiras, 2007; Min ve ark., 2010, Gao ve ark., 2014), Casson modeli (Holdsworth, 1993; Steffe, 1996; Sopade ve Kiaka, 2001), Herschel-Bulkley modeli (Holdsworth, 1993; Steffe, 1996; Sopade ve Kiaka, 2001; Gao ve ark., 2014), Mizrahi-Berk (Holdsworth, 1993; Steffe, 1996; Sopade ve Kiaka, 2001), Vocadlo (Holdsworth, 1993; Steffe, 1996; Sopade ve Kiaka, 2001) gibi farklı modeller akışkanların reolojik özelliklerini tarif etmek için kullanılmaktadır.

Karboksimetil selüloz çözeltilerinin incelenen tüm sıcaklık ve konsantrasyonlarda hangi model ile daha iyi temsil edildiğini belirlemek amacıyla kayma hızı-kayma gerilimi verileri aşağıdaki doğrusal eşitliklere uygulanarak Power law, Bingham ve Casson modellerinin sabitleri hesaplanmış ve bu model parametrelerinin farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki değerleri Tablo 4.8' de gösterilmiştir.

Power law modeli: $\ln \tau_{r\phi} = \ln m + n \ln(-dV_{\phi}/dr)$

Bingham modeli: $\tau_{r\phi} = \tau_B + \eta_B(-dV_{\phi}/dr)$

Casson modeli: $\tau_{r\phi}^{0.5} = \tau_C + \eta_C(-dV_{\phi}/dr)^{0.5}$

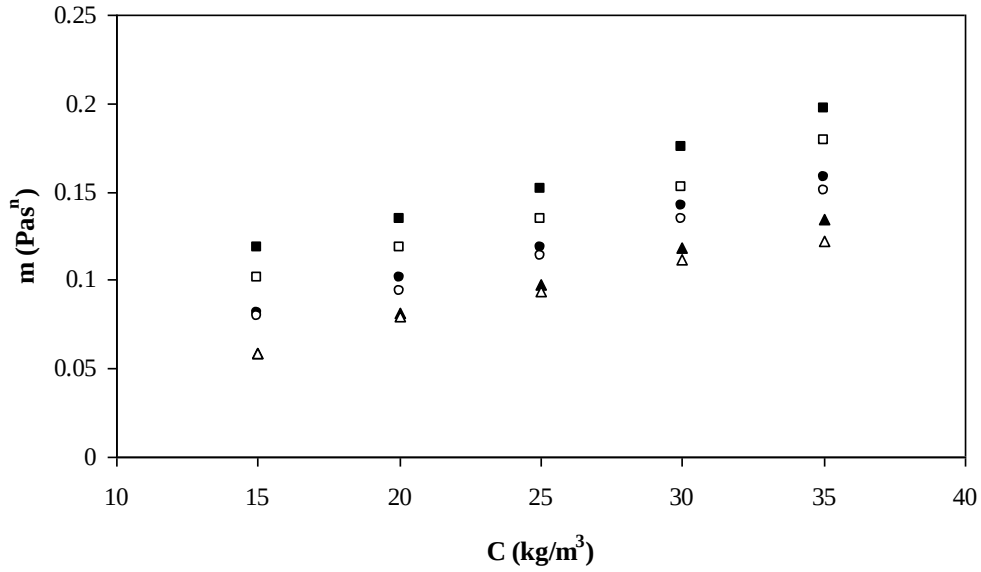
Tablo 4.8. Power Law, Bingham ve Casson model parametreleri

T (°C)	C (kg/m ³)	Power law modeli			Bingham modeli			Casson modeli		
		n	m (Pas ⁿ)	r ²	η _B (Pas)	τ _B (Pa)	r ²	η _C ^{0.5} (Pas) ^{0.5}	τ _C ^{0.5} (Pa) ^{0.5}	r ²
10										
	15	0.8822	0.1179	0.9966	0.0870	0.0400	0.9998	0.2802	0.0673	0.9988
	20	0.8577	0.1347	0.9922	0.0938	0.0498	0.9994	0.2869	0.0848	0.9968
	25	0.8480	0.1511	0.9937	0.1007	0.0679	0.9982	0.2957	0.1021	0.9979
	30	0.8281	0.1749	0.9953	0.1078	0.1002	0.9966	0.3046	0.1262	0.9983
	35	0.7999	0.1973	0.9965	0.1099	0.1349	0.9941	0.3044	0.1552	0.9967
20										
	15	0.8918	0.1012	0.9992	0.0753	0.0379	0.9998	0.2622	0.0622	0.9995
	20	0.8822	0.1179	0.9966	0.0870	0.0400	0.9998	0.2802	0.0673	0.9988
	25	0.8785	0.1342	0.9936	0.0987	0.0441	0.9996	0.2964	0.0747	0.9977
	30	0.8771	0.1525	0.9961	0.1082	0.0692	0.9961	0.3118	0.0883	0.9969
	35	0.8274	0.1794	0.9968	0.1095	0.1073	0.9964	0.3075	0.1281	0.9981
30										
	15	0.8817	0.0816	0.9980	0.0599	0.0290	0.9999	0.2487	0.0302	0.9917
	20	0.8918	0.1012	0.9992	0.0753	0.0379	0.9998	0.2622	0.0622	0.9995
	25	0.8822	0.1179	0.9966	0.0870	0.0400	0.9998	0.2802	0.0673	0.9988
	30	0.8833	0.1419	0.9977	0.1045	0.0500	0.9998	0.3075	0.0767	0.9990
	35	0.8664	0.1577	0.9970	0.1091	0.0728	0.9980	0.3125	0.0939	0.9977
40										
	15	0.7950	0.0797	0.9900	0.0467	0.0409	0.9990	0.1962	0.0906	0.9958
	20	0.8954	0.0941	0.9962	0.0724	0.0266	0.9996	0.2570	0.0526	0.9985
	25	0.8343	0.1135	0.9914	0.0742	0.0486	0.9995	0.2539	0.0869	0.9974
	30	0.8769	0.1347	0.9938	0.0987	0.0441	0.9996	0.2964	0.0747	0.9977
	35	0.8530	0.1508	0.9941	0.1023	0.0641	0.9993	0.2982	0.0972	0.9981
50										
	15	0.8591	0.0585	0.9970	0.0400	0.0268	0.9994	0.1894	0.0561	0.9990
	20	0.8817	0.0816	0.9980	0.0599	0.0290	0.9999	0.2334	0.0562	0.9994
	25	0.8527	0.0973	0.9979	0.0649	0.0466	0.9997	0.2379	0.0817	0.9994
	30	0.8822	0.1179	0.9966	0.0870	0.0400	0.9998	0.2802	0.0673	0.9988
	35	0.8735	0.1349	0.9939	0.0970	0.0499	0.9994	0.2939	0.0791	0.9979
60										
	15	0.7177	0.0584	0.9862	0.0271	0.0397	0.9988	0.1423	0.1058	0.9963
	20	0.7950	0.0797	0.9899	0.0467	0.0409	0.9990	0.1962	0.0906	0.9958
	25	0.8179	0.0934	0.9897	0.0586	0.0424	0.9990	0.2242	0.0842	0.9966
	30	0.8390	0.1121	0.9895	0.0745	0.0457	0.9993	0.2551	0.0828	0.9966
	35	0.8658	0.1218	0.9937	0.0867	0.0436	0.9996	0.2781	0.0734	0.9982

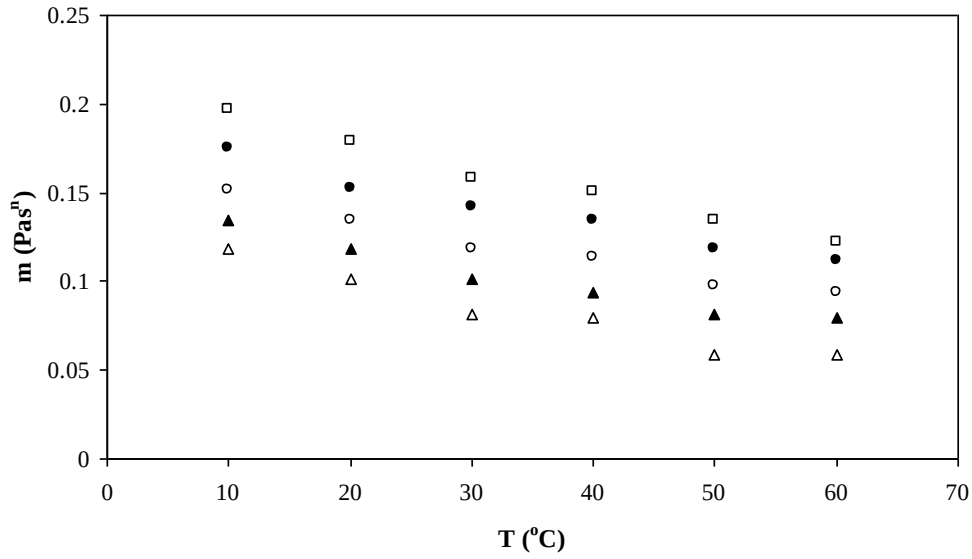
Akışkanlık sabiti m ve akış davranış indeksi n , power law modelin reolojik parametrelerdir. Akış davranış indeksi n değerlerinin tüm konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde 1'den küçük olması akışkanın pseudoplastik davranış sergilediğini gösterir (Marcotte ve ark., 2001). Cengiz ve ark. (2013), ksantan gum, karregen, CMC ve aljinat gibi bazı hidrokolloidlerin reolojisini inceledikleri bir çalışmada akış davranış indeksi değerlerini 1'den küçük bulmuşlar ve tüm örneklerin pseudoplastik akış davranışı gösterdiklerini ifade etmişlerdir. CMC makromoleküllerinde kayma gerilimi yönünde dizilirken meydana gelen yönelme psudopastikliğe neden olur ve pseudoplastiklik arttığı zaman n değeri azalır (Cancela ve ark., 2005). Tüm modeller için regresyon katsayıları yüksek olmasına rağmen; Bingham modelindeki eşik kayma gerilimi τ_B değerlerinin ve Casson modelindeki τ_C değerlerinin sıfıra oldukça yakın olması ve akışkanlık indeksi n değerlerinin 1 den düşük olması nedeniyle greyfurt kabuğundan elde edilen CMC çözeltilerinin power law modeline uyduğu ve bu modelin greyfurt kabuğundan elde edilen CMC çözeltilerinin akış davranışını açıklamada kullanılabileceği Tablo 4.8'den görülmektedir. Abdelrahim ve Ramaswamy (1995), % 1.0-2.0 konsantrasyonlardaki ve 60-80 °C sıcaklıklardaki ticari CMC' nin reolojik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada reolojik davranışın tüm CMC konsantrasyonları için power law modeline uyduğunu, daha düşük konsantrasyonlarda ve 100 °C'yi aşan sıcaklıklarda Bingham modelinin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığını ifade etmişlerdir. Diaz ve Navaza (2003), CMC dispersiyonlarının reolojik özelliklerinin power law model ile tarif edilebileceğini ifade etmişlerdir. Kelessidis ve ark. (2011), % 0.4-2.0'lik konsantrasyonlardaki CMC çözeltileri için deneysel verilerin power-law modele iyi uyduğunu ifade etmişlerdir.

CMC çözeltilerinin konsantrasyonu ve sıcaklığı ile akış davranış indeksi n değerleri arasında herhangi bir ilişki gözlenmemiştir. Wanchoo ve ark. (1996) ve Hassan ve Hobani (1998) akış davranış indeksi n 'in polimer çözeltinin konsantrasyon ve sıcaklığından bağımsız olduğunu ifade etmişlerdir. Akışkanlık sabiti m ise sıcaklık ve konsantrasyonun bir fonksiyonudur.

Power law modelindeki akışkanlık sabiti m değerlerinin konsantrasyon ve sıcaklık ile değişimi Şekil 4.21 ve Şekil 4.22' de verilmiştir.



Şekil 4.21. Power-law model parametresi m değerlerinin konsantrasyon ile değişimi
(Sıcaklık (°C): ■ 10, □ 20, ● 30, ○ 40, ▲ 50, △ 60)



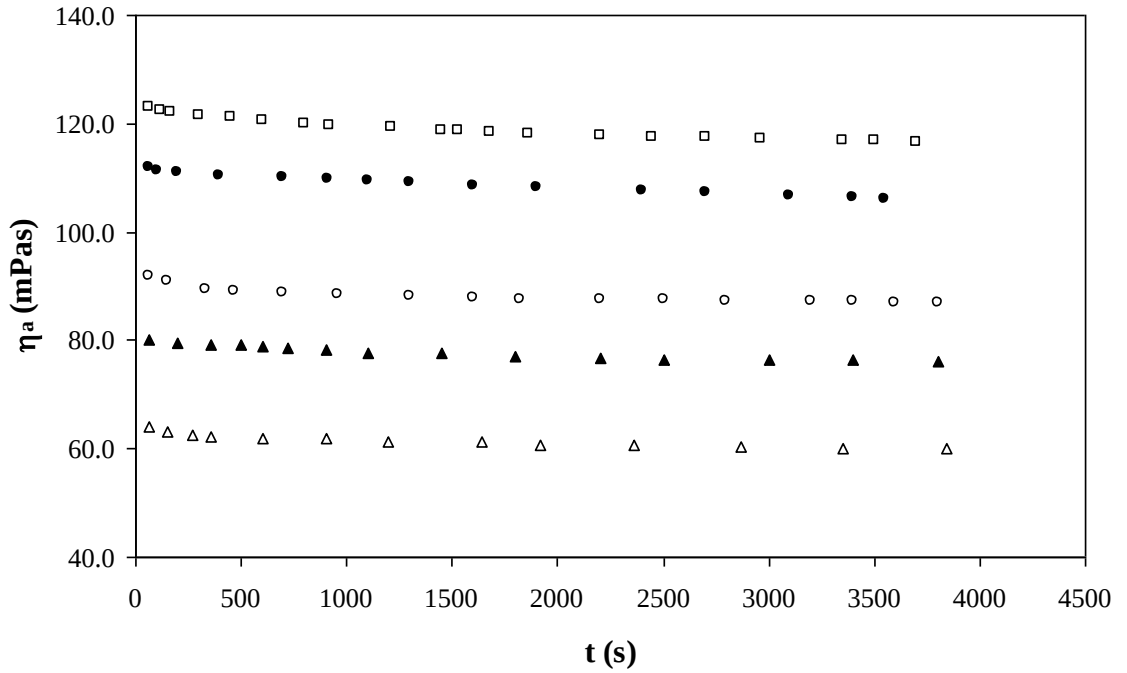
Şekil 4.22. Power-law model parametresi m değerlerinin sıcaklık ile değişimi
(CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)

Şekil 4.21 ve 4.22’den görüldüğü gibi, akışkanlık sabiti m değerleri konsantrasyon ile artmış, sıcaklık ile azalmıştır. Abdelrahim ve Ramaswamy (1995) ’nin ticari CMC’ nin reolojik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada da benzer eğilim gözlenmiştir. Hojjat ve ark. (2011), non-Newtonian nano akışkanların reolojik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada akışkanlık sabitinin konsantrasyon ile arttığını, aynı konsantrasyonlarda farklı

nano akışkanların akışkanlık değerlerinin farklı olmasının nanopartiküller arasındaki farklı etkileşimlerden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Kelessidis ve ark. (2011) CMC konsantrasyonunun artması ile akışkanlık sabiti değerlerinde büyük bir artış olduğunu, artan CMC konsantrasyonlarında akış davranış indeksinin lineer bir şekilde azalmasının yüksek CMC konsantrasyonlarında çözeltinin artan shear thinning davranışının bir göstergesi olduğunu ifade etmişlerdir. Vitali ve Rao (1982), sabit sıcaklıkta akışkanlık sabiti m değerlerinin konsantrasyondaki artış ile artmasının partiküller arası etkileşimdeki artıştan ileri geldiğini belirtmişlerdir.

Zamanla viskozitenin değişiminin incelendiği deneylerde zamanla % Tork değerleri okundu ve görünür viskozite değerleri olarak % Tork değerlerinin sabit kaldığı ve denge durumunun sağlandığı süre aralığının ilk görünür viskozite değerleri alındı.

CMC çözeltilerinin görünür viskozitelerinin zaman bağımlı olup olmadığını belirlemek için zamanla denge durumunun sağlandığı süre aralığının ilk görünür viskozite değerlerinin değişimi incelendi. 30 rpm (6.60 s^{-1} 'lik kayma hızı) rotor devir sayısında görünür viskozitenin zamanla değişimi Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23. 30 rpm rotor devir sayısında görünür viskozitenin zamanla değişimi
(Sıcaklık 30 °C; Konsantrasyon (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)

Şekil 4.23'den görüldüğü gibi, CMC çözeltilerinin viskozitesi zamanla hızlı bir şekilde olmasa da azalmıştır ve bir süre sonra dengeye ulaşmıştır. CMC çözeltilerinin viskozitesinin zaman bağımlı olması bu çözeltilerin tiksotropik davranışlı olduğunu göstermektedir. Abdelrahim ve Ramaswamy (1995), ticari CMC' nin reolojik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada CMC çözeltilerinin viskozitesinin zamanla azaldığını ve tiksotropik davranış sergilediğini ifade etmişlerdir. Bazı gıda ürünlerinin, sıcaklık ve konsantrasyonlarda tiksotropik davranış sergiledikleri bulunmuştur (Davis, 1973; Tiu ve Boger, 1974; De Kee ve ark., 1983; O'Donnell ve Butler, 2002; Karazhiyan ve ark., 2009; Lefebvre, 2009). Tiksotropinin derecesinin artan sıcaklık ve kayma hızı ile arttığı ifade edilmiştir (Abu-Jdayil, 2003).

Zaman bağımlı akış davranışı Weltman modeli kullanılarak tarif edilmektedir (Ramaswamy ve Basak, 1991; Alonso ve ark., 1995; O'Donnell ve Butler, 2002). Greyfurt kabuğundan elde edilen CMC çözeltilerinin zaman bağımlı akış özellikleri Weltman modeli (Weltman, 1943; Alonso ve ark., 1995; O'Donnell ve Butler, 2002) kullanılarak test edildi.

$$\eta_a = A \ln(t) + B \quad (4.19)$$

Burada, t (s) süre, A (mPas) ve B (mPas) Weltman sabitleridir.

Weltman modeli gereğince, $\ln(t)$ 'ye karşı denge durumunun sağlandığı süre aralığının ilk görünür viskozite değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından bulunan Eşitlik (4.19)'daki A ve B sabitlerinin farklı konsantrasyon ve 30 rpm rotor devir sayısındaki değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9. 30 rpm rotor devir sayısında A ve B sabitlerinin farklı konsantrasyonlardaki değerleri

C (kg/m ³)	A(mPas)	B (mPas)	r ²
15	-0.9118	67.723	0.9845
20	-1.0943	85.364	0.9200
25	-1.1935	96.682	0.9867
30	-1.3602	118.230	0.8900
35	-1.8261	132.170	0.9674

B'nin sıfır değeri akışkanın viskozitesinin zaman bağımlı olmadığını gösterir. B'nin değerleri sıfıra yaklaştıkça tiksotropik özellik azalmaktadır (Abu-Jdayil ve ark., 2001). B değeri genellikle artan kayma hızı ile azalır. CMC çözeltilerinde B değerleri sıfırdan uzak olduğundan CMC çözeltilerinin tiksotropik davranış sergiledikleri söylenebilir. B'nin değerleri konsantrasyondaki artış ile artmıştır. B'nin değerleri viskozitenin ilk değerden son denge değerine ne kadar hızla düştüğünün bir göstergesidir. B'nin değerlerinin yüksek olması başlangıç viskozite değerinden denge değerine düşüşte viskozite değerlerinde fazla azalma olduğunu gösterir (Abu-Jdayil ve ark., 2001). Tablo 4.9'dan görüldüğü gibi, düşük CMC konsantrasyonlarında B değerleri daha düşük değerler almıştır. Bu durum, düşük CMC konsantrasyonlarında viskozitenin ilk değerden son değere yüksek CMC konsantrasyonlarındakine kıyasla daha yavaş bir şekilde düştüğünü göstermektedir. Dolz ve ark. (2007) farklı konsantrasyonlardaki CMC çözeltilerinin tiksotropik davranış gösterdiklerini ifade etmişlerdir.

5. SONUÇLAR

Greyfurt kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini ifade etmek amacıyla viskozite-sıcaklık ve viskozite-konsantrasyon ilişkilerini veren eşitliklerinin birleştirilmesiyle türetilen eşitlikler, konsantrasyon ve sıcaklığın değiştiği selüloz üretiminin çeşitli aşamalarında incelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığında selüloz viskozitesini tahmin etmek için kullanılabilir. Kayma hızının artmasıyla görünür viskozitenin azalması CMC çözeltilerinin akış davranışını pseudoplastik olduğunu göstermektedir. CMC çözeltilerinin görünür viskozitesi konsantrasyon ile artmış, sıcaklık ile azalmıştır. Power law modelin greyfurt kabuğundan elde edilen CMC çözeltilerinin akış davranışını açıklamak için uygun olduğu görülmüştür. Akışkanlık sabiti m değerleri konsantrasyondaki artış ile artmış, sıcaklıktaki artış ile düşmüştür. İncelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığında farklı kayma hızlarında CMC'nin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini içeren model, pompalama ihtiyaçları ve ısı transfer parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmak üzere CMC'nin görünür viskozitesini tahmin etmek için kullanılabilir. CMC çözeltilerinin viskozitesinde zamanla azalma gözlenmiş, dolayısıyla CMC çözeltilerinin tiksotropik davranış sergilediği bulunmuştur.

6. KAYNAKLAR

- Abdelrahim, K. A., Ramaswamy, H. S.,** 1995, High Temperature/ Pressure Rheology of Carboxymethyl Cellulose (CMC), Food Research International, 28 (3), 285-290.
- Abramovic, H., Klofutar, L.,**1998, The Temperature Dependence of Dynamic Viscosity for Some Vegetable Oils, Acta Chim. Slov., 45(1), 69- 77.
- Abu-Jdayil, B.,** 2003, Modelling the Time-Dependent Rheological Behavior of Semisolid Foodstuffs, Journal of Food Engineering, 57, 97-102.
- Abu-Jdayil, B., Azzam, M.O.J., Al-Malah, K.I.M.,** 2001, Effect of Glucose and Storage Time on the Viscosity of Wheat Starch Dispersions, Carbohydrate Polymers, 46, 207-215.
- Abuin, A.G., Diaz, D.G., Navaza, J.M., Riveiro, L.C.Q.,** 2010, Viscosimetric Behaviour of Carboxymethyl Cellulose-Arabic Gum Mixtures: A New Step to Modelling, Carbohydrate Polymers, 80, 26-30.
- Almeida, A. R., Dias, M. L.,** 1997, Comparative Study of Shear Degradation of Carboxymethylcellulose and Poly (ethylene oxides) in Aqueous Solution, Polymer Degradation and Stability, 56, 331-337.
- Altan, A., Maskan, M.,** 2005, Rheological Behavior of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Juice and Concentrate, Journal of Texture Studies, 36, 68-77.
- AOAC,** 1975, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 12th Edition.
- Ayten, A.,** 2011, Limon Kabuğu Selülozundan Üretilen Karboksimetil Selülozun Reolojik Davranışı ve Meyve Kaplama Filmlerinde Hidrofil Polimer Olarak Kullanılması, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği A.B.D.,Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Barai, B. K., Singhal, R. S., Kulkarni, P. R.,** 1997, Optimization of a Process for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Water Hyacinth (*Eichornia Crassipes*), Carbohydrate Polymers, 32, 229-231.
- Bayarri, S., Tomas, L.G., Costell, E.,** 2009, Viscoelastic Properties of Aqueous and Milk Systems with Carboxymethyl Cellulose, Food Hydrocolloids, 23, 441-450.
- Bayındır, L., Özsan, O.,** 1992, Modeling of Thermophysical Properties of Sour Cherry Juice, Gıda, 17 (6), 405-407.

- Bhandari, B., D'arcy, B., Chow, S.,** 1999, Rheology of Selected Australian Honeys, Journal of Food Engineering, 41(1), 65-68.
- Bikales, N.M., Segal, L.,** 1971. Cellulose and Cellulose Derivatives, Wiley-Intersci., New York, London, Sydney, Toronto.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E. N.,** 1960, Transport Phenomena, John Willey and Sons Inc., New York.
- Bourne, M.C.,** 2002, Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement, Food Science and Technology International Series, Academic Pres, San Diego.
- Brandrup, J., Immergut, E.M.,** 1975, Polymer Handbook, 2 nd Edition, John Wiley and Sons, New York.
- Brenda, M., Bhandari, B., D'Arcy, B., Caffin, N.,** 2000, Use of an Arrhenius Model to Predict Rheological Behaviour in Some Australian Honeys, Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 33, 545-552.
- Cancela, M.A., Alvarez, E., Maceiras, R.,** 2005, Effects of Temperature and Concentration on Carboxymethylcellulose with Sucrose Rheology, Journal of Food Engineering, 71, 419-424.
- Casas, J. A., Mohedano, A. F., Ochoa, F. G.,** 2000, Viscosity of Guar Gum and Xanthan/ Guar Gum Mixture Solutions, J. Sci. Food Agric., 80, 1722-1729.
- Casey, J.P.,** 1960, Selüloz, Kağıt Kimyası ve Teknolojisi. Cilt I, Interscience Publishers, Inc., New York (Tercüme: Türkiye Selüloz ve Kağıt Fab. İşletmesi Genel Müd.)
- Cengiz, E., Doğan, M., Karaman, S.,** 2013, Characterization of Rheological Interactions of Gleditsia Triacanthos Gum with some Hydrocolloids: Effect of Hydration Temperature, Food Hydrocolloids, 32, 453-462.
- Charpentier, D., Mocanu, G., Carpov, A., Chapelle, S., Merle, L. ve Muller, G.,** 1997, New Hydrophobically Modified Carboxymethyl Cellulose Derivatives, Carbohydrate Polymer, 33, 177-186.
- Cheng, H.N., Takai, M., Ekong, E.A.,** 1999, Rheology of Carboxymethylcellulose Made from Bacterial Cellulose, Macromolecules, 140, 145-153.
- Choppe, E., Puaud, F., Nicolai, T., Benyahia, L.,** 2010, Rheology of Xanthan Solutions as a Function of Temperature, Concentration and Ionic Strength, Carbohydrate Polymers, 82, 1228-1235.

- Constella, D. T., Lozano, J. E., Crapiste, G. H.,** 1989, Thermophysical Properties of Clarified Apple Juice as a Function of Concentration and Temperature, *Journal of Food Science*, 54 (3), 663-668.
- Dak, M., Verma, R.C., Jaaffrey, S.N.A.,** 2007, Effect of Temperature and Concentration on Rheological Properties of "Kesar" Mango Juice, *Journal of Food Engineering*, 80, 1011-1015.
- Dapia, S., Tovar, C.A., Santos, V., Parajo, J.C.,** 2005, Rheological Behaviour of Carboxymethylcellulose Manufactured from TCF-Bleached Milox Pulps, *Food Hydrocolloids*, 19, 313-320.
- Davis, S.S.,** 1973, Rheological Properties of Semi-Solid Foodstuffs, *Journal of Texture Studies*, 4, 15-40.
- DeButts, E.H., Hudy, J.A., Elliott, J.H.,** 1957, Rheology of Sodium Carboxymethylcellulose Solutions, *Industrial and Engineering Chemistry*, 49(1), 94-98.
- Dee Kee, D., Code, R.K., Turcotte, G.,** 1983, Flow Properties of Time-Dependent Foodstuffs, *Journal of Rheology*, 27, 581-604.
- Dial, R.V., STteffe, J.F.,** 1990, Rheological Characterization of Cross-Linked Waxy Maize Starch Solutions under Low Acid Aseptic Processing Conditions Using Tube Viscometry Techniques, *Journal of Food Science*, 55, 1660-1665.
- Diaz, D.G., Navaza, J.M.,** 2003, Rheology of Aqueous Solutions of Food Additives Effect of Concentration, Temperature and Blending, *Journal of Food Engineering*, 56, 387-392.
- Dogsa, I., Tomsic, M., Orehek, J., Benigar, E., Jamnik, A., Stopar, D.,** 2014, Amorphous Supramolecular Structure of Carboxymethyl Cellulose in Aqueous Solution at Different pH Values as Determined by Rheology, Small Angle X-ray and Light Scattering, *Carbohydrate Polymers*, 111, 492-504.
- Dolz, M., Jimenez, J., Hernandez, M. J., Delegido, J., Casanovas, A.,** 2007, Flow and Thixotropy of non-Contaminating Oil Drilling Fluids Formulated with Bentonite and Sodium carboxylmethyl Cellulose, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57, 294-302.
- Doraiswamy, D.,** 2000, *The Rheology of Non-Newtonian Fluids*, Boca Raton: CRC Pres LLC.

- El Ghzaoui, A., Trompette, J.L., Cassanas, G., Bardet, L., Fabregue, E.,** 2001, Comparative Rheological Behavior of Some Cellulosic Ether Derivatives, *Langmuir*, 17, 1453-1456.
- Eroğlu, H., Usta, M.,**2000, Liflevha Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 200/30, K.T.Ü. Matbaası, Trabzon.
- Escudier, M.P., Gouldson, I.W., Pereira, A.S., Pinho, F.T., Poole, R.J.,** 2001, On the Reproducibility of the Rheology of Shear-Thinning Liquids, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 97, 99-124.
- Eshtiaghi, N., Yap, S. D., Markis, F., Baudez, J.C., Slatter, P.,** 2012, Water Research, Clear Model Fluids to Emulate the Rheological Properties of Thickened Digested Sludge, 46, 3014-3022.
- Far, B. S.,** 1992, Karboksimetilselüloz Üretimi ve Üretimdeki Gelişmeler, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Feller, R.L., Wilt, M.,** 1990, Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation. The Getty Conversation Institute.
- Fengel, D., Wegener, G.,** 1989, Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter Co., New York.
- Fichtali, J., Van de Voort, F. R., Doyon, G.J.,** 1993, A Rheological Model for Sodium Caseinate, *Journal of Food Engineering*, 19, 203-211.
- Fischer, P., Windhab, E.J.,** 2011, Rheology of Food Materials, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 16, 36-40.
- Gao, W., Chen, K., Yang, R., Yang, F.,** 2014, Rheological Property of Reconstituted Tobacco Coatings, *Industrial Crops and Products*, 60, 45-51.
- Ghannam, M.T., Esmail, M.N.,** 1997, Rheological Properties of Carboxymethylcellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, 64(2), 289-301.
- Giner, J., Ibarz, A., Garza, S., Xhian-Quan, S.,** 1996, Rheology of Clarified Cherry Juices, *Journal of Food Engineering*, 30, 147-154.
- Griguelmo, N. M., Ibarz, A., R., Martin, O. B.,** 1999, Rheology of Peach Dietary Fibre Suspensions, *Journal of Food Engineering*, 39, 91-99.
- Gomez-Diaz, D., Navaza, J.M.,** 2004, Rheology of Food Stabilizers Blend, *Journal of Food Engineering*, 64, 143-149.

- Guerrero, S. N., Alzamora, S. M.,**1997, Effect of pH, Temperature and Glucose Addition on Flow Behavior of Fruit Purees I. Banana Puree, Journal of Food Engineering, 33, 239-256.
- Gümüşkaya, E.,** 2005, Selülozun Kristal Yapısı, Kafkas Üniversitesi Artvin Orman Fakültesi Dergisi, 6(1-2), 69-78.
- Haleem, N., Arshad, M., Shahid, M., Tahir, M. A.,** 2014, Synthesis of Carboxymethyl Cellulose from Waste of Cotton Ginning Industry, Carbohydrate Polymers, 113, 249-255.
- Hassan, B.H., Hobani, A.I.,** 1998, Flow Properties of Roselle (Hibiscus subdariffa L.) Extract, Journal of Food Engineering, 35, 459-570.
- Hojjat, M., Etemad, S.G., Thibault, R.B.,** 2011, Rheological Characteristics of non-Newtonian Nanofluids: Experimental Investigation, International Communications in Heat and Mass Transfer, 38, 144-148.
- Holdsworth, S.D.,** 1971, Applicability of Rheological Models to the Interpretation of Flow and Processing Behaviour of Fluid Food Products, Journal of Texture Studies, 2, 393-418.
- Holdsworth, D.,** 1993, Rheological Model Used for the Prediction of the Flow Properties of Food Products, Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 71(PartC), 139-179.
- <http://www.ammaddeler.com>
- <http://www.mhilmieren.com/endorganik2.doc>
- <http://www.uskcmc.com>
- <http://www.sbu.ac.uk/water/hycmc.html>
- Howard, D.W.,** 1991, A Look a Viscosity, Food Technology, 45, 82-84.
- Ibarz, A., Gonzalez, C., Esplugas, S., Vicente, M.,** 1992, Rheology of Clarified Fruit Juices I: Peach Juices, Journal of Food Engineering, 15, 49-61.
- Ibarz, A., Gonzalez, C., Esplugas, S.,** 1994, Rheology of Clarified Fruit Juices III: Orange Juices, Journal of Food Engineering, 21, 485-494.
- İbanoğlu, Ş., İbanoğlu, E.,** 1998, Rheological Characterization of some Traditional Turkish Soups, Journal of Food Engineering, 35, 251-256.

- İlyas, M.,** 1989, Agar ve Protein Konsantresi Üretiminde Hammadde Olarak Gracilaria Verrucosa'nın Kullanım Olanakları, Doktora Tezi, Ege Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Müh. Anabilim Dalı, İzmir.
- Jia, X., Chen, Y., Shi, C., Ye, Y., Abid, M., Jabbar, S., Wang, P., Zeng, X., Wu, T.,** 2014, Rheological properties of an Amorphous Cellulose Suspension, Food Hydrocolloids, 39, 27-33.
- Karaman, S., Kayacier, A.,** 2010, Rheological Characteristics of Traditional Salep Drink Flavored with Cocoa Powder, Gıda, 35(6), 397-401.
- Karazhiyan, H., Razavi, S.M.A., Phillips, G.O., Fang, Y., Al-Assaf, S., Nishinari, K., Farhoosh, R.,** 2009, Rheological Properties of *Lepidium Sativum* Seed Atract as a Function of Concentration, Temperature and Time, Food Hydrocolloids, 23, 2062-2068.
- Kaya, S., Tekin, A.R.,** 2001, The Effect of Salep Content on the Rheological Characteristics of a Typical Ice-cream Mix, Journal of Food Engineering, 47, 59-62.
- Kelessidis, V.C., Poulakakis, E., Chatzistamou, V.,** 2011, Use of Carbopol 980 and Carboxymethyl Cellulose Polymers as Rheology Modifiers of Sodium-Bentonite Water Dispersions, Applied Clay Science, 54(1), 63-69.
- Keller, J.D.,** 1997, Sodium Carboxymethylcellulose (CMC). In A. Imeson, Thickening and Gelling Agents for Food (vol. III).
- Khalil, K. E., Ramakrishna, P., Nanjundaswamy, A. M., Patward-Han, M. V.,** 1989, Rheological Behaviour of Clarified Banana Juice: Effect of Temperature and Concentration, Journal of Food Engineering, 10, 231-240.
- Kırcı, H., Ateş, S., Akgül, M.,** 2001, Selüloz Türevleri ve Kullanım Yerleri, K.T.Ü. Fen ve Mühendislik Dergisi, 4(2), 119-130.
- Kim, C., Yoo, B.,** 2006, Rheological Properties of Rice Starch-Xanthan Gum Mixtures, Journal of Food Engineering, 75, 120-128.
- Kirk, R.E., Othmer, D.F.,** 1967, Cellulose, Encyclopedia of Chemical Technology, 4, 593-683.
- Kirk, R.E., Othmer, D.F.,** 1970, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21, Second Edition, 593-683.

- Kobayashi, S., Tsujihata, S., Hibi, N., Tsukamoto, Y.,** 2002, Preparation and Rheological Characterization of Carboxymethyl Konjac Glucomannan, Food Hydrocolloids, 16, 289-294.
- Krokida, M. K., Maroulis, Z. B., Saravacos, G. D.,** 2001, Rheological Behaviour of Fluid Fruit and Vegetable Puree Products: Compilation of Literature Data, International Journal of Food Properties, 4(2), 179-200.
- Latha, R.B., Bhat, K.K., Bhattacharya, S.,** 2002, Rheological Behaviour of Steamed Rice Flour Dispersions, Journal of Food Engineering, 51, 125-129.
- Lefebvre, J.,** 2009, Nonlinear Time-Dependent Shear Flow Behaviour, and Shear-Induced Effects in Wheat Flour Dough Rheology, Journal of Cereal Science, 49, 261-271.
- Lindberg, J.J., Sirvio, H., Martinmaa, J.,** 1987, Rheological Studies on CMC, Cellulose Chemistry and Technology, 21, 379-385.
- Maceiras, R., Alvarez, E., Cancela, M.A.,** 2007, Rheological Properties of Fruit Purees: Effect of Cooking, Journal of Food Engineering, 80, 763-769.
- Macosko, C.W.,** 1994, Rheology: Principles, Measurements and Applications, VCH. Publishers, Inc., New York.
- Magerramov, M.A., Abdulagatov, A.I., Azizov, N.D., Abdulagatov, I.M.,** 2007, Effect of Temperature, Concentration, And Pressure on the Viscosity of Pomegranate and Pear Juice Concentrates, Journal of Food Engineering, 80, 476-489.
- Marcotte, M., Hoshahili, A.R.T., Ramaswamy, H. S.,** 2001, Rheological Properties of Selected Hydrocolloids as a Function of Concentration and Temperature, Food Research International, 34, 695-703.
- Martin, A.,** 1993, ‘‘Rheology’’, Physical Pharmacy (Fourth Ed.), Eds: A. Martin, P Rustamante, A C Chun, Lea and Febiger Philadelphia, 453-476.
- Mate, J.I.,** 1996, Mass Transfer Properties of Whey Protein Films and Their Effects on The Rancidity Process of Dry Nuts. DAI-B 56/11, May 1996, 5860-5870.
- Merle, L. Caharpentier, D., Mocanu, G., Chapelle, S.,** 1999, Comparison of the Distribution Pattern of Associative Carboxymethylcellulose Derivatives, European Polymer Journal, 35, 1-7.
- Min, Q., Duan, Y.Y., Wang, X.D., Liang, Z.P., Lee, D.J., Su, A.,** 2010, Spreading of Completely Wetting, Non-Newtonian Fluids with Non-Power-Law Rheology, Journal of Colloid and Interface Science, 348, 250-254.

- Miner, P.E.**, 1993, Emulsion Rheology: Creams and Lotions. In: Laba D, ed. Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries. New York: Marcel Dekker Inc, 313-370.
- Mohameed, H. A., Abu-Jdayil, B., Al-Shawabkeh, A.**, 2004, Effects of Solid Concentrations on the Rheology of labneh (concentrated yogurt) Produced from Sheep Milk, *Journal of Food Engineering*, 61, 347-352.
- Nguyen, Q.D., Jenfen, C.T.B., Kristensen, P.G.**, 1998, Experimental and Modeling Studies of the Flow Properties of Maize and Waxy Maize Starch Pastes, *Chemical Engineering Journal*, 70, 165-171.
- Nussinovitch, A.**, 1997, *Hydrocolloid Applications: Gum Technology in the Food and Other Industries*, Springer, 112-121.
- O'Donnel, H.J., Butler, F.**, 2002, Time-Dependent Viscosity of Stirred Yoghurt. Part I: Couette Flow, *Journal of Food Engineering*, 51, 249-254.
- Ojo, A., Akanbi, J.T.**, 2006, Rheology of Soy-Ogi: Effect of Concentration and Temperature, *Journal of Food Engineering*, 72, 141-146.
- Ott, E.**, 1946, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, High Polymers, Interscience Publishers, Inc., New York.
- Parvar, S.H.H., Merino, L.M., Goh, K.K.T., Razavi, S.M.A., Mortazavi, S.A.**, 2010, Steady Shear Flow Behavior of Gum Extracted from *Ocimum Basilicum* L. Seed: Effect of Concentration and Temperature, *Journal of Food Engineering*, 101, 236-243.
- Pearson, D.**, 1970, *The Chemical Analysis of Foods*, 6th Edition, London, T.A Constable Ltd.
- Penna, A.L.B., Sivieri, K., Oliveira, M.N.**, 2001, Relation Between Quality and Rheological Properties of Lactic Beverages, *Journal of Food Engineering*, 49, 7-13.
- Phatak, L., Chang, K.C., Brown, G.**, 1988, Isolation and Characterization of Pectin in Sugar-Beet Pulp, *Journal of Food Science*, 53 (3), 830-833.
- Pilizota, V., Subaric, D., Lovric, T.**, 1996, Rheological Properties of CMC Dispersions at Low Temperatures, *Food Technology and Biotechnology*, 34, 87-90.
- Quintas, M., Brandao, T.R.S., Silva, C.L.M., Cunha, R.L.**, 2006, Rheology of Supersaturated Sucrose Solutions, *Journal of Food Engineering*, 77, 844-852.
- Ramaswamy, H.S., Basak, S.**, 1991, Time Dependent Stress Decay Rheology of Stirred Yogurt, *International Dairy Journal*, 1, 17-31.

- Rao, M., Cooley, M. J., Vitali, A. A.,** 1984, Flow Properties of Concentrated Juices at Low Temperatures, Food Technology, 38 (3),113-119.
- Rao, M.A., Anatheswaran, R. C.,** 1982, Rheology of Fluids in Food Processing, Food Technology, 36, 116-126.
- Savage, A. B., Young, A. E., Maasberg, A.T.,** 1954, IX. Derivatives of Cellulose, E.; Ethers, in Cellulose and Cellulose Derivatives, Interscience Publishers, Inc., Vol. II, 882-958, New York.
- Sopade, P.A., Kiaki, K.,** 2001, Rheology and Microstructure of Sago Starch from Papua New Guinea), Journal of Food Engineering, 50, 47-57.
- Speers, R. A., Tung, M. A.,** 1986, Concentration and Temperature Dependence of Flow Behaviour of Xanthan Gum Dispersions, Journal of Food Sciences, 51, 96-103.
- Steffe, J.F.,** 1996, Rheological Methods in Food Process Engineering, Second Edition, Freeman Press, East Lansing, MI, USA.
- Temic, P., Marn, J., Zunic, Z.,** 2006, Non-Newtonian Fluid Flow through a Planer Symmetric Expansion: Shear-thickening Fluids, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 135(2-3), 136-148.
- Tiu, C., Boger, D.V.,** 1974, Complete Rheological Characterization of Time-Dependent Food Products, Journal of Texture Studies, 5, 329-338.
- Toğrul, H.,** 2002, Şeker Pancarı Küspesi Selülozundan Karboksimetil Selüloz Üretimi ve Meyvelerin Bozulmalarının Geciktirilmesinde Koruyucu Film Tabakası Olarak Kullanılması, F.Ü: Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- Toledo, R. T.,** 1980, Fundamentals of Food Process Engineering. The Avi Publishing Comp. Inc. Connecticut.
- Uysal, B.Z.,** 2006, Akışkanlar Mekaniği, Alp Yayıncılık, Ankara.
- Uzomah, A., Ahligwo, R.N.,** 1999, Studies on the Rheological Properties and Functional Potentials of achi (*Brachystegia eurycoma*) and ogbono (*Irvingia gabonensis*) Seed Gums, Food Chemistry, 67, 217-222.
- Ün H.,** 2007, Malzeme Bilgisi, Reoloji, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Ünlü, C.H.,** 2013, Carboxymethyl Cellulose from Recycled Newspaper in Aqueous Medium, Carbohydrate Polymers, 97, 159-164.

- Valenza, D.C., Merle, L., Mocanu, G., Picton, L., Muller, G.,** 2005, Rheological Properties of Hydrophobically Modified Carboxymethylcelluloses, Carbohydrate Polymers, 60, 87-94.
- Vitali, A. A., Roig, S. M., Rao, M. A.,** 1974, Viscosity Behaviour of Concentrated Passion Fruit Juice, Confructa, 19 (5), 201-206.
- Vitali, A.A., Rao, M. A.,** 1982, Flow Behaviour of Guava Puree as a Function of Temperature and Concentration, Journal of Texture Studies, 13, 275-289.
- Wanchoo, R.K., Sharma, S.K., Bansal, R.,** 1996, Rheological Parameters of Some Water-Soluble Polymers, Journal of Polymer Materials, 13, 49-55.
- Waring, M. J., Parsons, D.,** 2001, Physico-chemical Characterization of Carboxymethylated Spun Cellulose Fibres, Biomaterials, 22, 903-912.
- Weltman, R. N.,** 1943, Breakdown of Thixotropic Structure as a Function of Time, Journal of Applied Physics, 14, 343-350.
- White, Jr. J. W.,** 1978, Honey, Advances in Food Research, 24, 288-354.
- Yanes, M., Duran, L., Costell, E.,** 2002, Rheological and Optical Properties of Commercial Chocolate Milk Beverages, Journal of Food Engineering, 51, 229-234.
- Yaseen, E.I., Herald, T.J., Aramouni, F.M., Alavi, S.,** 2005, Rheological Properties of Selected Gum Solutions, Food Research International, 38, 111-119.
- Yaşar, F.,** 2005, Portakal Kabuğu Selülozundan Elde Edilen Karboksimetil Selülozun Reolojik Davranışı, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği A.B.D., Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Yazan, Y.,** 2002, Reoloji ve Kozmetolojideki Yeri, Kozmetoloji Dergisi, Anadolu Üniv. Eczacılık Fak., 3(2), Eskişehir.
- Zakaria, M.B., Rahman, Z. A.,** 1996, Rheological Properties of Cashew Gum, Carbohydrate Polymers, 29, 25-27.
- Zitko, V., Biahop, C. T.,** 1965, Fractionation of Pectins from Sunflowers, Sugar Beets, Apples and Citrus Fruits, Canadian Journal Chemistry, 43, 3206-3214.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Sivas'ta doğdu. İlk, Orta ve Lise eğitimini Sivas'ta tamamladı. 2005 yılında girdiği Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2009 yılında mezun oldu. 2010 yılından itibaren Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.