

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

**PORTAKAL KABUĞU SELÜLOZUNDAN ELDE EDİLEN
KARBOKSİMETİL SELÜLOZUN REOLOJİK DAVRANIŞI**

Fevzi YAŞAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Nurhan ARSLAN

2005 ELAZIĞ

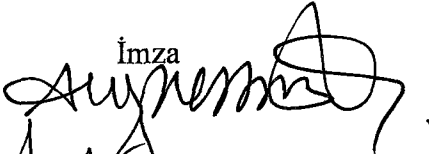
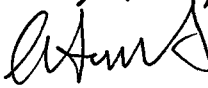
**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PORTAKAL KABUĞU SELÜLOZUNDAN ELDE EDİLEN
KARBOKSİMETİL SELÜLOZUN REOLOJİK DAVRANIŞI**

Fevzi YAŞAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez 14.09.2005 Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Prof.Dr. Nurhan ARSLAN (Danışman) ^{İmza} 
Doç.Dr.Cevdet AKOSMAN (Üye) 
Yrd.Doç.Dr.Mehmet ERDEM (Üye) 

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 16/09/2005
tarih ve 2005/31-2 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**PORTAKAL KABUĞU SELÜLOZUNDAN ELDE EDİLEN
KARBOKSİMETİL SELÜLOZUN REOLOJİK DAVRANIŞI**

Fevzi YAŞAR

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2005, Sayfa: 84

Karboksimetil selüloz, birbirine β ,1-4-glikozidik bağları ile bağlı β -D-glukoz ve β -D-glukopiranozdan ibaret bir kopolimerdir.

Suda çözünabilir önemli bir selüloz türevi olan karboksimetil selüloz, gıda endüstrisinde, kozmetik, ilaç ve deterjan sanayiinde kullanılmaktadır. Karboksimetil selüloz, kalınlaştırıcı ve topaklaştırıcı olarak da kullanılmaktadır.

Portakal kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık (20, 30, 40, 50, 60 °C) ve konsantrasyonun (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 kg/m³) birlikte etkisi incelendi. Viskoziteye sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini tarif eden 28 eşitlik eşitlik türetildi.

Portakal kabuğu selülozu karboksimetilasyon prosesi ile karboksimetil selüloza dönüştürüldü. Portakal kabuğu selülozundan elde edilen karboksimetil selüloz çözeltilerinin akış davranışı, 10-50 °C sıcaklık ve 10-35 kg/m³ konsantrasyon aralığında bir döner viskozimetre kullanılarak belirlendi.

Karboksimetil selülozun akış davranışını tahmin etmek için power law, Bingham, ve Casson modelleri kullanıldı. Power law modeli farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki karboksimetil selüloz çözeltilerinin akış davranışını iyi bir şekilde temsil etmiştir. Akışkanlık sabiti sıcaklıktaki artış ile azalmış, konsantrasyondaki artış ile artmıştır. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin akış davranışının pseudoplastik olduğu bulunmuştur. Karboksimetil selülozun görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini ifade eden eşitlikler geliştirilmiştir. Zamana bağlı reolojik davranışla ilgili olarak, karboksimetil selüloz çözeltilerinin Weltman modeli ile yeterince tarif edildiği ve karboksimetil selüloz çözeltilerinin tiksotropik olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Portakal kabuğu, selüloz, karboksimetil selüloz, ekstraksiyon, reoloji



SUMMARY

Master Thesis

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE OBTAINED FROM ORANGE PEEL CELLULOSE

Fevzi YAŞAR

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

2005, Sayfa: 84

Carboxymethylcellulose is a copolymer of β -D-glucose and β -D-glucopyranose which are linked via β -1,4-glucosidic bonds.

Carboxymethyl cellulose is the most important water-soluble cellulose derivative, with many applications in the food industry and in cosmetics, pharmaceuticals, detergents, etc. Carboxymethyl cellulose is used a thickener or a flocculating agent in various applications.

The effects of temperature and concentration on the viscosity of cellulose from orange peel were examined at different temperatures (20, 30, 40, 50, 60 °C) and concentration levels (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 kg/m³). Twenty-eight different model equations that describe the combined effects of temperature and concentration on the viscosity were derived.

The orange peel cellulose was converted carboxymethyl cellulose by the carboxymethylation. The flow behaviour of carboxymethylcellulose from orange peel cellulose was determined using a rotational viscometer at a temperature range

of 10-50 °C and carboxymethyl cellulose concentrations of 10- 35 kg/m³. Three models were used to predict the flow behaviour of carboxymethyl cellulose, namely, the power law, Bingham, and Casson models. The power model adequately described well the flow behaviour of carboxymethyl cellulose at different temperatures and concentrations. The consistency coefficient decreased with temperature and increased with the concentration. It was found that the flow behaviour of carboxymethyl cellulose solutions was pseudoplastic. The expression for the combined effect of temperature and concentration on the apparent viscosity of carboxymethyl cellulose was given. Regarding the time-dependent rheological behaviour, it was found that the examined carboxymethyl cellulose solutions were adequately described by the Weltman model and found to be thixotropic.

Key Words: Orange peel, cellulose, carboxymethyl cellulose, extraction, rheology



TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgisini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerden yararlandığım tez hocam sayın Prof. Dr. Nurhan ARSLAN' a ve Yüksek Lisans çalışmam sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen Arş.Gör.Dr.Hasan TOĞRUL' a teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	III
SUMMARY.....	V
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	X
TABLolar LİSTESİ.....	XII
SİMGELER LİSTESİ.....	XIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Selüloz.....	2
2.1.1.Selülozun Kimyasal Özellikleri.....	2
2.1.1.1. Selülozun Moleküler Yapısı.....	2
2.1.1.2. Selülozun Reaksiyonları.....	4
2.1.2. Selülozun Fiziksel Özellikleri.....	7
2.1.3. Selüloz Türevleri.....	11
2.2. Karboksimetil Selüloz.....	15
2.2.1. Karboksimetil Selülozun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	15
2.2.2. Karboksimetil Selülozun Kullanım Alanları.....	20
2.3. Sıvı Akış Modelleri.....	24
3. MATERYAL VE METOT.....	28
3.1. Materyal.....	28
3.2. Metot.....	28
3.2.1.Portakal Kabuğunun Bileşimi.....	28
3.2.1.1. Nem Tayini.....	28
3.2.1.2. Kül Tayini.....	29
3.2.1.3. Protein Tayini.....	29
3.2.1.4. Yağ Tayini.....	30
3.2.1.5. Toplam Karbonhidrat Tayini.....	31
3.2.2. Portakal Kabuğundan Selüloz Ekstraksiyonu.....	31

3.2.3. Viskozite Tayini.....	32
3.2.4. Karboksimetil Selüloz Üretimi.....	33
3.2.4.1. Sübstütüsyon Derecesinin Belirlenmesi.....	33
3.2.5. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Reolojisi.....	34
3.2.5.1 Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Hazırlanması.....	34
3.2.5.2. Reolojik Ölçümler.....	34
3.2.5.3. Verilerin Analizi.....	36
3.2.6. İstatistiksel Testler.....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Portakal Kabuğunun Bileşimi.....	39
4.2. Portakal Kabuğunun Selüloz İçeriği.....	39
4.3. Selüloz Çözeltilerinin Viskozitesine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Etkisi.....	39
4.4. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Reolojisi.....	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	77
6. KAYNAKLAR.....	78

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Selülozdaki serbest hidroksil grupları.....	3
Şekil 2.2. İdeal bir selüloz eteri.....	13
Şekil 2.3. Karboksimetil selüloz sodyum tuzu.....	16
Şekil 2.4. Kartezyen koordinatlarda Newtonian bir akışkana uygulan kayma gerilimi.....	24
Şekil 2.5. Newtonian ve Newtonian olmayan akış davranışları (a) iki parametrelili modeller, (b) üç parametrelili modeller.....	25
Şekil 4.1. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi.....	40
Şekil 4.2. Arrhenius grafiğı (Selüloz kons.: 1 kg/m ³)	42
Şekil 4.3. Arrhenius grafiğı (Selüloz kons.: 2 kg/m ³)	43
Şekil 4.4. Arrhenius grafiğı (Selüloz kons.: 3 kg/m ³)	43
Şekil 4.5. Arrhenius grafiğı (Selüloz kons.: 4 kg/m ³)	44
Şekil 4.6. Arrhenius grafiğı (Selüloz kons.: 6 kg/m ³)	44
Şekil 4.7. Arrhenius grafiğı (Selüloz kons.: 8 kg/m ³)	45
Şekil 4.8. Arrhenius grafiğı (Selüloz kons.: 10 kg/m ³)	45
Şekil 4.9. Modeller için RMSE ve EF değeri.....	49
Şekil 4.10. Model 13'den hesaplanan viskozitelerin sıcaklık ve konsantrasyon ile değışimi.....	50
Şekil 4.11. 10 °C' deki karboksimetil selüloz çözeltilisi için power law kayma hızı- kayma gerilimi grafiğı	53
Şekil 4.12. 20 °C' deki karboksimetil selüloz çözeltilisi için power law kayma hızı- kayma gerilimi grafiğı	54
Şekil 4.13. 30 °C' deki karboksimetil selüloz çözeltilisi için power law kayma hızı- kayma gerilimi grafiğı	55
Şekil 4.14. 40 °C' deki karboksimetil selüloz çözeltilisi için power law kayma hızı- kayma gerilimi grafiğı	56

Şekil 4.15. 50 °C' deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı- kayma gerilimi grafiği	57
Şekil 4.16. Power model parametresi m değerlerinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimi	58
Şekil 4.17. 10 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	60
Şekil 4.18. 20 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	61
Şekil 4.19. 30 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	62
Şekil 4.20. 40 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	63
Şekil 4.21. 50 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	64
Şekil 4.22. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=6 dev/dk).....	67
Şekil 4.23. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=10 dev/dk).....	67
Şekil 4.24. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=12 dev/dk).....	68
Şekil 4.25. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=20 dev/dk).....	68
Şekil 4.26. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=30 dev/dk).....	69
Şekil 4.27. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=50 dev/dk).....	69
Şekil 4.28. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=60 dev/dk).....	70
Şekil 4.29. Deneysel görünür viskozite değerlerinin hesaplanan görünür viskozite değerleri ile karşılaştırılması.....	73
Şekil 4.30. 20 devir/dk' lık rotor devir sayısında görünür viskozitenin zamanla değişimi	74
Şekil 4.31. 50 devir/dk' lık rotor devir sayısında görünür viskozitenin zamanla değişimi	75

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Karboksimetil Selülozun Kullanım Alanları ve İşlevi.....	21
Tablo 2.2. Zamandan Bağımsız Akışkanların Akış Davranışını Tanımlayan Reolojik Modeller.....	26
Tablo 4.1. Portakal Kabuğunun Bileşimi.....	39
Tablo 4.2. Farklı Konsantrasyonlardaki Selüloz Çözeltilerinin Arrhenius Model Parametreleri.....	46
Tablo 4.3. Selüloz Çözeltilerinin Viskozitesine Konsantrasyon ve Sıcaklığın Birlikte Etkisi.....	47
Tablo 4.4. Power Law, Bingham ve Casson Model Parametreleri.....	52
Tablo 4.5. Akış Aktivasyon Enerjisinin Kayma Hızı ile Değişimi.....	70
Tablo 4.6. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Görünür Viskozitesine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Birlikte Etkisi (Eşitlik 4.23)	72
Tablo 4.7. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Görünür Viskozitesine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Birlikte Etkisi (Eşitlik 4.24).....	72
Tablo 4.8. A ve B Sabitlerinin Farklı Konsantrasyon ve Devir Sayılarındaki Değerleri	76

SİMGELER LİSTESİ

A, B, C	Eşitlik 4.2-4.5'in katsayıları, Weltman sabitleri (mPas)
A, B	Eyring model parametreleri
A ₁	Eşitlik 4.6'nın katsayısı (birimsiz)
A ₂	Eşitlik 4.7'nin katsayısı ((kg/m ³) ⁻¹)
A ₃₋₁₂	Eşitlik 4.8-4.17'nin katsayıları
C	Konsantrasyon (kg/m ³), Eşitlik 4.2 ve 4.3'ün katsayıları
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 4.6'nın katsayısı (mPas(kg/m ³) ^{-A₁})
K ₁	Herschel-Bulkley, Casson ve Modifiye Casson model parametresi
K ₂	Eşitlik 4.7'nin katsayısı (mPas)
K ₃₋₁₂	Eşitlik 4.8-4.17'nin katsayıları
m	Akışkanlık sabiti (Pas ⁿ)
MBE	Ortalama hata
MPE	Ortalama yüzde hata
n	Akış davranış indeksi, modeldeki parametre sayısı
N	Rotor devir sayısı (devir/s), ölçüm sayısı
r	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 4.21-4.22 'nin parametreleri

$\varepsilon, \varepsilon_l$	Eşitlik 4.21-4.22 '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_l	Ellis parametresi (m ^{2α} s ⁻¹ N ^{-α})
X_{di}	Deneysel değer
X_{hi}	Modelden hesaplanan değer
$X_{d \text{ ort}}$	Deneysel değerlerin ortalaması
χ^2	Khi-kare

1. GİRİŞ

Kâğıdın temel maddelerinden biri olan selüloz, bitkilerin hücre duvarını oluşturan yoğun bir maddedir. Selüloz molekülü doğrusal ve doğal bir polimer olup, her bir monomer ünitesi üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan üç adet hidroksil grubu bulunur. Bu OH gruplarının bir başka selüloz zincirinin OH grubuyla bağlanma özelliği vardır. Hidrojen bağları denilen bu bağlar selüloz moleküllerinin hidrofil özellik kazanmasını sağlarlar. Selüloz; odun, pamuk, saman, kendir, hint keneviri, keten, bagas, mısır sapı, bambu ve şeker pancarı küspesinden de elde edilir. Selüloz, kağıt ve karton gibi temel kullanım alanları dışında polimerik bir ürün olması sebebiyle de bir çok kullanım alanı bulmuştur. Selüloz hidrolizle glikoza ve nişastaya dönüşebilen ve tatsız, beyaz, kokusuz, buharlaşmayan ve suda çözünmeyen bir çeşit karbonhidrattır (Kirk-Othmer, 1967; Horner ve ark., 1999).

En çok miktarda kullanılan selüloz eterleri olan karboksimetil selüloz gıda uygulamaları için % 99 saflıkta, teknik olarak da % 55 – 65 saflıkta üretilmektedir. Karboksimetil selülozun saflaştırılması, ürünün kendisini çözmeyen alkol-su karışımı ile yan ürünlerin ekstrakte edilmesiyle sağlanır. Karboksimetil selülozun kalınlaştırıcı, yapıştırıcı, bağlayıcı ve stabilizatör olması, yağlara ve organik çözücülere karşı dayanıklı olan mükemmel film oluşturması, tepkimelerde fizyolojik olarak etkisiz olması, anyonik olması, emülsiyon oluşturması, sıcak ve soğuk suda çözünmesi, insan ve hayvanlara zararsız olması gibi özellikleri vardır. Bu özellikleri ile karboksimetil selüloz deterjan, boya, duvar kağıdı tutkalı, kağıt ve mukavva, tekstil, petrol sondaj çamurları, seramik, gıda maddeleri, kozmetik ve eczacılık endüstrileri gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır (Far, 1992).

Bu çalışmanın amacı, portakal kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi ve selülozun karboksimetilasyonu ile elde edilen karboksimetil selüloz çözeltilerinin reolojik özelliklerini araştırmaktır.

2.GENEL BİLGİLER

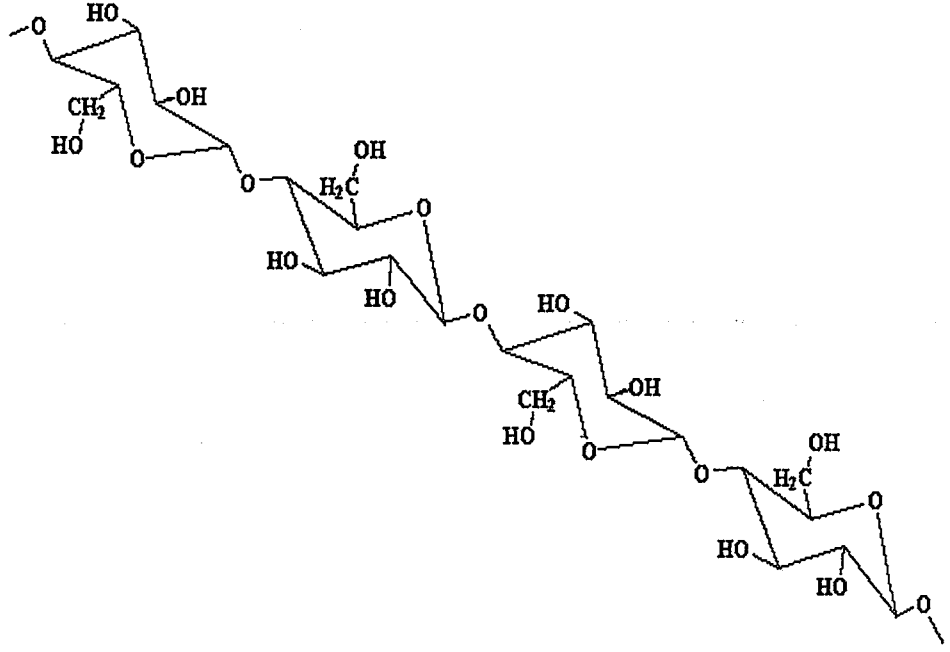
2.1. Selüloz

2.1.1. Selülozun Kimyasal Özellikleri

2.1.1.1. Selülozun Moleküler Yapısı

Selüloz molekülleri $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşmuştur. Bu birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi (DP) denir ve birbirlerine 1,4- β -glikozidik bağlarla bağlanmış olup, her iki birimden birisi diğerine göre 180 ° lik bir dönüşle bağlanmıştır. Bunun sonucu olarak da gerilimsiz lineer bir yapı ortaya çıkmaktadır. Polimerler, tekrar eden monomerlerden oluşan zincir halindeki moleküllerdir. Moleküller bir arada bir takım çekim kuvvetleri sayesinde dururlar. Selüloz molekülündeki her glukoz birimi iki adet sekonder alkol grubundan ve bir adet primer alkol grubundan oluşan üç serbest hidroksil grubu taşır. Bu hidroksil grupları 2., 3. ve 6. karbon atomlarına bağlıdır. Selüloz molekülündeki alkol grupları; alkolat oluşumu, ester oluşumu ve yükseltgenme gibi tipik alkol reaksiyonları verirler. Bu gruplar selülozun su emicilik özelliğinden sorumludurlar. Her yüz veya daha fazla glukoz biriminde yaklaşık 1 adet karboksil grubu vardır. Bu gruplar selülozun iyonizasyon katsayısı yaklaşık 2×10^{-14} olan zayıf bir monobazik asit olarak hareket etmesine yetecek sayıda vardır. Selüloz birimlerinde reaksiyon verebilecek 3 serbest hidroksil grubu vardır. Şekil 2.1'de selülozdaki serbest hidroksil gurupları gösterilmiştir (Kirk-Othmer,1967;http://www.kcpc.usyd.edu.au/discovery/9.2.2/9.2.2_Cellulose.html).

Ticari selülozun içindeki selülozun zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı hakkındaki bilgilerin, selüloz elyafının fiziksel özellikleri ile ortalama zincir uzunluğu arasındaki ilişki nedeniyle pratik bir değeri vardır. Selülozun zincir uzunluğu ne kadar fazla olursa elyaf o kadar kuvvetli ve ısıya, kimyasal maddelerin, biyolojik etkenlerin parçalayıcı etkilerine karşı o kadar dayanıklı olur.



Şekil 2.1. Selülozdaki serbest hidroksil grupları

Selülozda çok değişik zincir uzunluğunda moleküller vardır. Bu nedenle molekül ağırlığı ortalama esasına göre ifade edilir. İzole edilmiş ticari selülozun içinde mevcut kısa zincirli maddenin bir kısmı orijinal bitkide aynı şekliyle mevcut olabilir. Ancak ticari selülozdaki kısa zincirli maddenin dikkate değer bir kısmı, muhtemelen selüloz üretimi sırasındaki parçalanmadan ileri gelmektedir. Çok moleküllü yapısı nedeniyle, selülozun zincir uzunluğu dağılımını göz önüne almaksızın sadece ortalama polimerizasyon derecesiyle değerlendirmek uygun değildir. İki ticari selüloz hemen hemen aynı polimerizasyon derecesine sahip, ancak zincir uzunluğu dağılımı bakımından birbirinden çok farklı olabilir ve bunun sonucu olarak fiziksel özellikleri bakımından da ayrılırlar. Ortalama polimerizasyon derecesi selüloz kalitesinin bir göstergesidir. Selülozun ortalama zincir uzunluğunu ve molekül ağırlığını saptamak için kullanılan yöntemler; X-ışını kırınımı, viskozite ölçümleri, ultrasantrifüj yöntemleri, osmatik basınç ölçümleri ve uç gurubu saptamalarıdır (Aksu, 1985; <http://www.Isbu.ac.uk/water/hysel.html-19k>).

2.1.1.2. Selülozun Reaksiyonları

Selüloz, iki amaçla türevlerine dönüştürülür. İlki selülozun yaygın çözücülerde çözünürlüğünün düşük olması ve işlenebilirliğinin olmamasıdır. Selülozun türevlerine dönüştürülmesi ile fiberler, kaplama veya döküm (örneğin film membranlar) için kullanılabilir çözeltiler ve çeşitli kullanılır formlarda işlenebilir materyaller elde edilir. İkincisi selülozun fiziksel özellikleri türevlerine dönüştürülerek modifiye edilebilir. Bu amaçlarla, selülozun maruz kaldığı reaksiyonlar; oksidasyon, depolimerizasyon, hidroksil grupların organik ve inorganik radikaller ile süstitüsüyonu, hidroksil gruplarındaki hidrojenin yerine başka grupların geçmesi, hidroliz, uç grup reaksiyonları ve baz değiştirme reaksiyonlarıdır.

Oksidasyon 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. NO_2' de bulunan oksijen primer hidroksil grubunu karboksil gruplarına, O_3' de bulunan oksijen primer hidroksil grubunu aldehit grubuna okside eder. Oksidasyon, selülozun özelliklerini önemli derecede değiştirir. Ürünler alkali reaktiflere karşı daha az kararludur ve liflerin dayanıklılığı genellikle azalır.

Asetat veya nitrat için hidroliz, viskoz ipeği için alkali oksidasyon ticari olarak kullanılan depolimerizasyon teknikleridir. Depolimerizasyon için ozon kullanımı, enzimatik hidroliz, yüksek sıcaklık ve yüksek enerjili irradasyon da kullanılmaktadır. Selüloz bazı bakteri ve mantarlar tarafından da depolimerize edilmektedir. CO_2 ve su mikroorganizmalar tarafından selülozun bozunmasının son ürünleridir. Heterojen asit hidrolizi, viskozite ve gerilme kuvvetlerinin azalmasına yol açar. Hidrolize olmuş selüloz suda kolloidal çözelti oluşturarak kolayca dispers olur.

Selülozik maddeler, metal iyonlarının hidrojen iyonları ile değiştirildiği kation değiştirme reaksiyonlarına katıldıklarından iyon değiştiricilere benzerler. Çok değerlikli kationlar alkali metal kationlarına kıyasla selüloz lifleri tarafından daha kuvvetli bir şekilde tutulur. Saflaştırılmamış selülozik liflerin iyon değiştirme yeteneği genellikle içerdikleri safsızlıklardan kaynaklanmasına rağmen, saf selülozun iyon değiştirme yeteneği selüloz molekülündeki karboksil gibi asidik gruplardan ileri gelir. Selülozun kation değiştirme reaksiyonlarının, kimyasal selülozların üretiminde kullanılan yıkama işlemleri sırasında pratik önemi vardır. Bu tür kation değiştirme reaksiyonları selülozdan yapılan kağıtların elektriksel direncini de etkiler. Elektriksel direnç selüloza iki değerlikli kationların bağlanması durumunda daha iyidir.

Selüloz özellikle yüksek sıcaklıklarda asitlerde parçalanarak hidroselüloz olarak bilinen daha düşük molekül ağırlığına sahip bir ürüne dönüşür. HNO_3 , H_2SO_4 ve HCl gibi anorganik asitlerin etkin olmalarına karşı fosfat asidi daha az etkindir. Okzalik asit oldukça etkin ise de, diğer organik asitler etkin değildir. Seyreltik anorganik asitlerin ilk etkileri çabuk ve şiddetlidir, fakat selüloz zincirlerinin yaklaşık 320 glukoz birimi ihtiva ettiği noktada reaksiyon az çok denge konumuna gelir.

Derişik asitlerin etkileri seyreltik olanlara göre farklıdır. Örneğin derişik H_2SO_4 (% 78) selülozu jelatinleştirir, derişik HNO_3 esterleşmeye neden olur. Derişik fosfat asitlerinde düşük sıcaklıklarda çözünen selülozun çok az hidroliz olduğu belirtilmektedir. Asitlerin etkileri oldukça ileri götürüldüğünde selüloz lifleri ufalanabilir beyaz veya krem renginde bir toza dönüşür. En şiddetli şartlar altında son ürünler sadece basit şekerlerdir. Bununla beraber hidroliz asla bu dereceye kadar ilerlemez. Nispeten ılımlı asit koşullarında bırakılan selüloz lifleri yapılarını korurlar, ancak suda ve alkali hidroksitlerde çözünme yeteneği arttığı gibi liflerin kopma dayanımı da azalır. Enzimler de selülozu hidroliz ederler.

Yükseltgen maddeler selülozu parçalayarak oksiselüloz denilen daha düşük molekül ağırlığına sahip bir ürün meydana getirirler. Oksiselüloz, yükseltgenmenin

şiddetine göre, hemen hemen hiç değişmemiş liflerden kuru toz haline kadar değişik hallerde olabilir. 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 gruplarına yükseltgemek için periyodat asidi, bu karbonil gruplarını karboksil gruplarına dönüştürmek için klorit asidi ve sonradan bu grupları orjinal hidroksil durumuna indirgemek için sodyumborohidrit kullanılabılır. 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 gruplarına 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 sübstitüsyon reaksiyonları yapı bakımından heterojendir. Birincil hidroksil gurupları, ikincil hidroksil guruplarından daha aktiftirler. Son türevlerinin özellikleri sübstitüsyon guruplarının tipleri (metil, etil asetil v.s.), sübstitüsyon derecesi yani değişime uğramış ve serbest hidroksil guruplarının birbirine oranı, selüloz molekülünün ortalama zincir uzunluğu ve sübstitüsyon derecesi bakımlarından ürünün üniformluğu tarafından tayin edilir. Sübstitüsyon ile elde edilen değişiklikler doğal olarak hem kimyasal hemde fizikseldir. Selülozun çözünürlüğü ve şişmesi sübstitüsyon derecesinden genellikle etkilenir. Düşük derecede sübstitüsyon ile elde edilen türevler suya karşı başlangıçtaki selülozdan daha duyarlıdır ve hatta suda dağılılabılırler. Polar olmayan maddelerle elde edilen sübstitüsyon 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 sübstitüsyon derecesi yüksek, çözücülerde çözünebilir cinslerdir. Diğer esterleşme reaksiyonları

p-toluen sülfon asidi esterleri ile alkilendirme,benzil klorür ile alkilendirme, karboksi metillendirme, sülfotillendirme, amino alkil sülfat asitleriyle aminlendirme, etilen oksitle hidroksietillendirme, hidroksipropillendirme, siyanürlendirme ve karboksillendirmedir.

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 bağlıdır. Aynı türden maddelerin molekül ağırlığı arttıkça suya karşı duyarlılık ve su emme gücü azalır ve plastiklik artar.

Selüloz aldehitlerle asitli ortamda reaksiyona girer. Reaksiyonun aldehit ile farklı selüloz zincirlerinde bulunan iki hidroksil grubu arasında meydana geldiğine ve böylece çapraz zincirlemenin oluştuğuna inanılmaktadır. Reaksiyon ürünleri selülozun basit metilen eterleri, $-O-CH_2-O-$ veya daha kompleks polioksimetilen bileşikleri, $-O(CH_2O)_n-$ olabilir. Aldehit konsantrasyonunun yüksek olması, kompleks polioksimetilen bileşiklerin oluşmasını kolaylaştırır (Ott, E.,1946;Casey, 1960;KirkOthmer,1967;http://www.kcpc.usyd.edu.au/discovery/9.2.2/9.2.2_CelluloseEthene; <http://www.Isbu.ac.uk/water/hycel.html-19k>).

2.1.2. Selülozun Fiziksel Özellikleri

Selüloz molekülünün dikkati çeken fiziksel özelliği genellikle 500-1000 Angstrom civarında olduğu sanılan uzun zincir boyudur. Genellikle molekül genişliğinin yaklaşık 9 Angstrom ve kalınlığının ise 4.7 Angstrom olduğu kabul edilir. Gerilme dayanımı polimerizasyon derecesindeki artışla hemen hemen doğrusal biçimde artışı için, liflere gerilme dayanımını sağlayan husus tek tek moleküllerin zincir şeklindeki yapısıdır.

Kristal ve amorf selüloz: Selüloz liflerinin X-ışını analizi, lifi meydana getiren moleküllerin, lifin kristal bölgesi diye adlandırılan belirli bölgelerinde belirli bir

kristal şeklinde mevcut olduğunu göstermiştir. Bu bölgelerde selüloz molekülleri birbirine yakın bir şekilde toplanmış olduğundan, bitişik selüloz zincirleri arasında hidrojen bağlarının meydana gelmesi için en büyük fırsatı sağlamaktadır. Diğer bölgelerde ise moleküllerin düzeni daha rastgele ve daha az sıkıdır. Bu bölgelere amorf alanlar denir. Amorf alanlar, tamamen amaçsız bölgelerle kristalleşmeye yaklaşan bölgeler arasında değişir. Kristal selülozun amorf selüloza oranının selüloz liflerinin fiziksel özelliği ve etkinliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Doğal liflerdeki amorf maddelerin bir kısmı hemiselülozlar ve lignin gibi selüloz olmayan bileşenlerden oluşmuştur. Ancak amorf durumda olan çok miktarda selüloz da vardır.

Selülozda adsorbsiyon ve şişme: Selüloz gazları, sıvıları ve katıları adsorbe edebilir. Selülozun yüksek bir molekül selüloz kohezyon yeteneği vardır, ancak nüfuz edici maddelerin polarlığı normal olarak yüksek ise liflerde şişme olur. SO_2 , NH_3 , CO_2 gibi polar gazlar, polar olmayan gazlardan daha büyük ölçüde adsorbe edilir. Selülozun suya karşı büyük bir ilgisi vardır. Gerçekten, tamamen kuru selüloz bilinen en nem çekici maddelerden birisidir ve nemi fosfor pentoksit de dahil bilinen bütün kurutma maddelerinden alır. Dengede tutulan su miktarı, selülozun saflığına ve atmosferdeki neme bağlıdır. Hemiselüloz ve parçalanmış selülozlar, gerçek selülozdan biraz daha nem çekici oldukları için, içinde yabancı maddeler bulunan bu liflerin nem miktarı, çok saflaştırılmış liflere göre daha yüksektir. Selüloz lifleri suyu adsorpsiyonla alırlar. Su selülozun lif yapısında kolloidal (bağlı) su, kılcal su ve absorbe edilmiş su şeklinde bulunabilir.

Isının selüloza etkisi: Isının selüloz üzerinde asitler veya yükseltgeme maddelerinden daha çok parçalayıcı etkisi vardır. 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. Yüksek sıcaklıklarda ısıtılan selüloz liflerinin gerilme dayanımı çok azalır ve çok çabuk kırılabilir duruma gelirler.

Selülozun elektrokinetik potansiyeli: Selülozun önemli özelliklerinden birisi, suda süspansiyon yapıldığında bir zeta potansiyeli olan negatif bir elektrokinetik potansiyeli alma yeteneğidir. Selüloz lifleri sudan hidroksil absorbe ederek, liflere bitişik negatif yüklü bir tabaka oluşturur. Pozitif yüklü iyonlar çekilir ve böylece dış kısımdaki pozitif iyonlar tabakası ile lif yüzeyi arasında bir potansiyel farkı meydana gelir. Bu zeta potansiyelidir. Elektrokinetik potansiyel selüloz liflerinin suda şişmesinde önemli bir etken olup en büyük şişme en yüksek potansiyelde meydana gelir.

Selülozun yoğunluğu: Lif yapısıyla ilgili çalışmalar tek bir lifteki selülozun yoğunluğunun üniform olmadığını göstermiştir. Selülozun ortalama yoğunluğu selülozun kaynağına ve elde edildiği kimyasal işleme göre değişmektedir. Amorf ve kristal modifikasyonlar için yoğunluk değerleri farklıdır. 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.

Selülozun çözünürlüğü : Selüloz, higroskopik olmasına rağmen suda çözünmez. Selüloz % 72 H_2SO_4 , % 40 HCl veya % 85 H_3PO_4 derişik mineral asit çözeltilerinde çözünebilir. Oda sıcaklığında mineral asit çözeltilerinde hidroliz olur. Ancak hidroliz hızı düşük sıcaklıklarda oldukça yavaştır. % 72' lik $ZnCl_2$ 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. Fakat bakır III etilen diamini daha kalıcı bir dispersiyon (dağılım) meydana getirir. Kupramonyum'da litrede 15 gram bakır ve 200 gram amonyak bulunur. Selüloz bu bileşimdeki kupramonyumda % 4 ile % 5' e kadar çözünebilir. Bakır III etilen diamini yönteminde çözücü bakır hidroksitle doymuş ve bakır miktarı 0.5 mol olacak şekilde seyreltilmiş etilen diamindir. Daha iyi bir çözücü ise etilen diamini ile Cd katyonunun bir kompleksi olan kadoksendir. İlk iki çözücü mavidir, kadoksen ise renksizdir. Demir-sodyum tartarat kompleksi de çözücü olarak kullanılır. Dibenzildimetilamonyum hidroksit de selülozu çözer. Selüloz ayrıca susuz azot tetra oksit ve aseto nitril gibi bazı organik bileşiklerin karışımında çözünebilmektedir.

Selüloz çözeltilerinin viskozitesi :Viskozite, selüloz ve türevlerinin çözeltilerinin karakterize edilebildiği en önemli özelliklerden birisidir. Selülozun özelliklerini ölçmek için kullanılan testlerin en önemlilerinden biri çözelti halindeki selülozun viskozitesidir. Viskozite testi selüloz türevlerinin üretiminde selülozun uygunluğunun saptanması açısından önemlidir.Viskozite selüloz konsantrasyonunun ve polimerizasyon derecesinin artmasıyla artar.

Ortalama polimerizasyon derecesini bulmak için kullanılan en basit ve en yaygın yöntem, çözelti viskozitesinin tayinidir. Bu yöntem, uzun zincirli moleküllerde zincir uzunluğunun artmasıyla çözelti viskozitesinin artması esasına dayanır. 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.

İntrinsik viskozite $[\eta]$ ve molekül ağırlığı arasındaki ilişki Mark-Houwink-Sakurada eşitliği ile verilir.

$$[\eta] = KM^a \quad (2.1)$$

Viskozite ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi belirten bu eşitlikteki K ve a sabitleri osmotik basınç veya ışık saçılması yöntemleriyle belirlenebilir. Viskozite ölçümleri genellikle Cu II katyonu ile kompleks halde bulunan amonyak ve etilendiaminde çözülmüş selüloz çözeltisinde yapılır. Önceleri Cuoxam ($Cu(NH_3)_4(OH)_2$) en yaygın olarak kullanılan çözelti idi. Ancak Cuoxen ($Cu(en)_2(OH)_2$) (en; etilen diamin ($C_2H_4(NH_2)_2$)) daha kolay hazırlandığından ve oksijen ile degradasyona çok daha duyarlı olan selüloz çözeltileri verdiği için daha avantajlıdır. Ayrıca önerilen yeni bir çözücü de demir-sodyum tartarat kompleksidir ($Fe(C_4H_3O_6)_3Na_6$) (Casey, 1960; Kirk-Othmer, 1967; Brandrup ve Immergut, 1975; Feller ve Wilt, 1990).

2.1.3. Selüloz Türevleri

Selülozun kimyasal değişikliklere uğraması sonucu oluşturduğu ürünlere selüloz türevleri denir. Selüloz, türevlerine dönüştürken hidroksil grupları reaksiyona girer. Böylelikle inorganik ve organik asitlerle esterleri, bazı alkollerle eterleri, bazılar 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 hamurunun ağartılması sırasında meydana gelen arzu edilmeyen reaksiyonlardır.

Selüloz türevlerinden üretilecek pek çok son ürünün elde edilebilmesi için üründe aranan bazı spesifikasyonlar (selülozun saflık derecesi ve yapısı v.b.) vardır. Selülozun kimyasal reaksiyonlarla selüloz türevlerine dönüştürülmesi, selülozun özelliklerini değiştirerek kullanılabilirliğini artırır. Örneğin selüloz nitrat, organik çözücülerde çözüldüğünden verniklerde ana bileşen olarak kullanılır. Selüloz türevleri selüloz asetat, selüloz asetat-bütirat ve selüloz nitrat gibi esterler ve metil selüloz, etil selüloz, karbosimetil selüloz ve hidroksietil selüloz gibi eterlerdir. Selüloz türevleri film ve plastikler için en önemli hammaddelerdir.

Selülozdaki hidroksil grupları, alifatik alkollerdeki hidroksil grupları kadar reaktiftir. Ancak, selüloz kristal bölgeleri olan bir polimer olduğundan hidroksil grupları kimyasal reaktiflere çok duyarlı değildir. Kimyasal reaktiflere duyarlı olan hidroksil gruplarının yüzdesi, reaktif molekülün boyutuna ve selülozun kristallenme derecesine bağlıdır.

Önemli selüloz türevleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

I) Selüloz Esterleri

A. İnorganik (Nitrat, sülfat)

B. Organik (Asetat, propiyonat, asetat propiyonat, asetat bütirat)

C. Organik-İnorganik (Asetat sülfat)

II) Selüloz Eterleri

A. Organik bileşiklerde çözünebilir ve termoplastik eterler

(Etil selüloz, etilhidroksietil selüloz, siyanoetil selüloz)

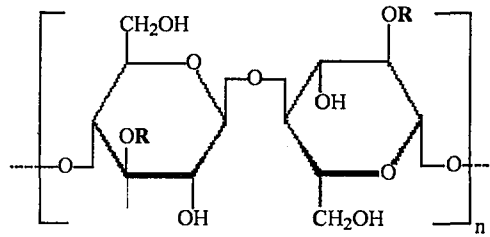
B. Suda çözülebilir eterler

(Sodyum karboksimetil selüloz, sodyum karboksimetilhidroksietil selüloz, hidroksietil selüloz, metil selüloz, metilhidroksipropil selüloz, etilhidroksietil selüloz, metiletil selüloz, metilhidroksietil selüloz)

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.

Selüloz eterleri, etilselüloz, metilselüloz, karboksimetilselüloz, hidroksietilselüloz ve benzilselüloz gibi türevlerle endüstriyel önem kazanır. Selüloz eterleri ticari olarak, alkali ortamda (genellikle NaOH) 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 proseste selüloz eterleştirilmeden önce alkil halojenürle alkalileştirilir ve sonuçta metilselüloz, etilselüloz, karboksimetilselüloz, propilselüloz ve benzilselüloz. 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 çözünabilme özellikleri kazandırmaktadır. Bu özelliği selüloz eterlerinin süstitüsyon derecesini belirlemektedir. Düşük, alkali ve su içerisinde hidrofobik davranış gösterirler. Aynı şekilde süstitüsyon derecesindeki artışla birlikte organik çözücüler içerisindeki çözünürlükleri artmaktadır. Bunlar; kozmetik sanayinde 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. İdeal bir selüloz eteri Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. İdeal bir selüloz eteri

Şekil 2.2' deki R grupları $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{Na}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ gruplarından biri veya birkaçı olabilir. R grupları kimyasal kinetik, sübstütüsyonların dağılımı, çözünürlük, yüzey aktivite, termoplastik özellik, film karakteristiği ve biyolojik olarak bozunabilirlik gibi özellikleri tayin eder (Ott, 1946; Feller ve Wilt, 1990).

Sübstütüsyon derecesi : Sübstütüsyon derecesi, anhidroglukoz biriminde mevcut üç hidroksil grubundaki sübstütüte edilmiş hidroksil grubunun sayısını gösterir. Örneğin sübstütüsyon derecesi 2 ise anhidroglukoz birimindeki hidroksil guruplarından 2 tanesi esterleştirilmiş, 1 tanesi ise serbesttir. Hidroksialkil türevleri ile sübstütüsyonda yeni bir hidroksil gurubu olduğundan sübstütüsyon derecesini ifade ederken zorlukla karşılaşılır. Sübstütüsyon derecesi yüksek olan selüloz türevleri daha yüksek çözünürlük gösterirler ve daha kullanışlı olurlar. Anhidroglukoz birimi başına birleşen reaktifin mol sayısının sübstütüsyon derecesine oranı, ortalama yan zincir uzunluğunun bir ölçüsüdür.

Selüloz türevlerinin bileşimleri genellikle sübstütüentın ağırlıkça yüzdesine göre ifade edilir. Selüloz asetat için bu % asetil veya % asetik asittir. Tamamen asetillenmiş selüloz için % asetil 44.8 ve % asetik asit 62.5' dir. Selüloz nitrat için genellikle % azot kullanılır. Bu tür ifadelerden sübstütüsyon derecesine dönüşüm kolaylıkla hesaplanabilir veya bu amaç için hazırlanan grafiklerden okunur.

Selüloz türevlerinin hazırlanması sırasında selüloz molekülü içerisindeki sübstütü grupları ortaya çıkarılır. Bu işlem fiziksel özelliklerde değişikliklere sebebiyet verir. Bu da selüloz türevlerinin endüstriyel açıdan kullanışlılığını belirler. Bu etki hem doğal sübstütü grupları tarafından hem de sübstütüsyon 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.

Organik bileşiklerde çözünebilen selüloz türevlerinin sübstütüsyon derecesi 2-3 arasındadır. Suda çözünebilir selüloz türevleri bazı durumlarda daha düşük sübstütüsyon derecesine sahiptir. Örneğin sodyum selüloz sülfat 0.3 sübstütüsyon derecesinde sodyum karboksimetil selüloz ise 0.4 sübstütüsyon derecesinde suda çözünebilir. Daha az polar bir sübstütüent ile daha yüksek sübstütüsyon derecelerinde suda çözünebilirlik meydana gelir (Kirk-Othmer,1967).

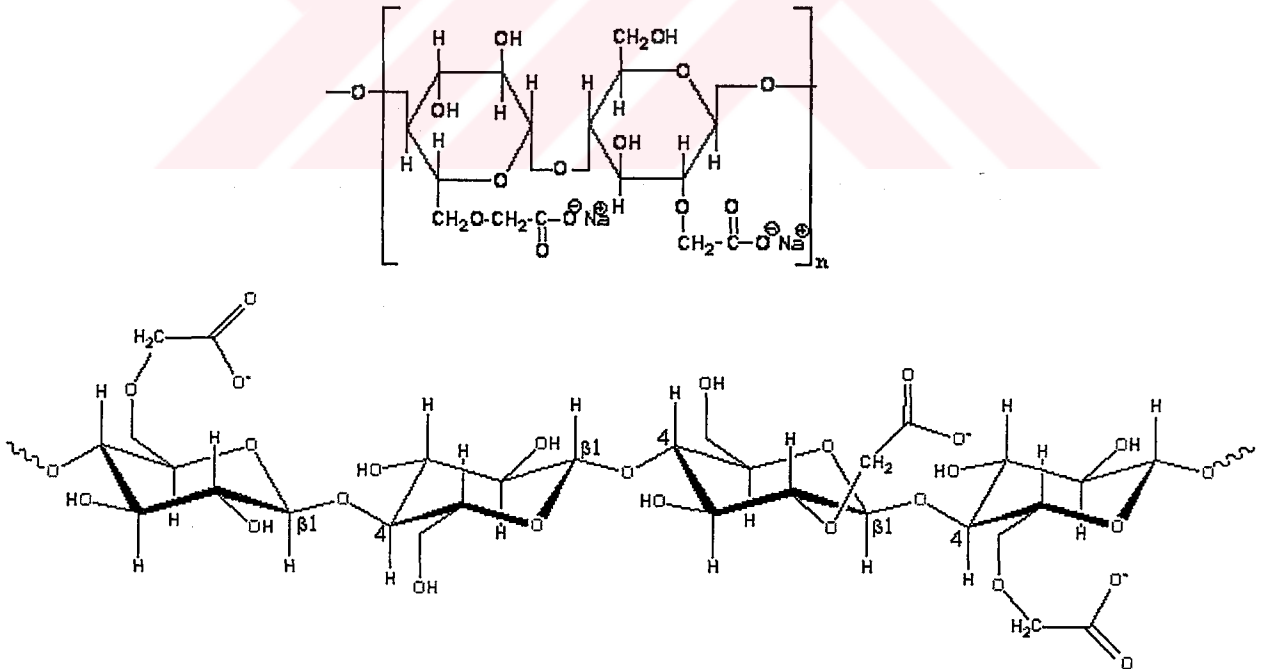
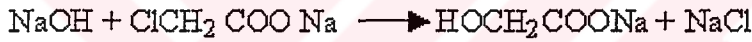
Polimerizasyon derecesi: Polimerizasyon derecesi (DP), birim selüloz zinciri başına ortalama anhidroglukoz birimlerinin sayısıdır. Doğal selülozda DP=3500-10000 dir. DP selülozun izolasyonu ve selüloz türevlerinin oluşumu sırasında azalır. DP anhidroglukoz birimleri arasındaki glukozidik bağların bölünmesiyle reaksiyonlar azalır. DP, kuvvetli asit çözeltileri ile hidroliz ve hava veya diğer oksitleyici vasıtalarla oksidasyon gibi reaksiyonlar nedeniyle azalır. NaOH varlığında selüloz hava ile kolaylıkla bozunabilir. Sodyum hipoklorit ve peroksit gibi çoğu oksitleyici ajanlar selülozu bozabilir. Selüloz türevleri selüloza kıyasla ısıya karşı daha dayanıklıdır. Selüloz öğütme ve ultrasonik dalgalar ile bozunur. Selüloz ve türevleri UV ışınları ve X-ışınları gibi yüksek enerjili radyasyon ile bozunabilir. Selüloz bazı mikroorganizmalar ile bozunur. Örneğin, selülaz enzimi selülozu hidroliz eder. Doğal selüloz nemli bir yerde bırakılırsa genellikle enzimler nedeniyle bozunma meydana gelir. Birçok selüloz türevi bakteriyel bozunmaya karşı selülozdan daha dirençlidir (Ott, 1946; Kirk- Othmer, 1967).

2.2. Karboksimetil Selüloz

2.2.1. Karboksimetil Selülozun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

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. Yan reaksiyon, sodyum klorasetatın sodyum glikonata dönüşümüdür. Reaksiyon karışımındaki su miktarının düşük olması durumunda, yan reaksiyonlar azalır. Ancak, şişmeyi sağlamak için yeterince su bulunmalıdır. Alkali selüloz genellikle %

50 veya daha yüksek konsantrasyonlardaki NaOH ile hazırlanır. % 50'lik NaOH doymun bir çözelti olduğundan, daha yüksek konsantrasyonlar istendiğinde sıcak çözeltiler ile çalışmak gerekir. NaOH çözeltisinin miktarının selüloz miktarına oranı, NaOH çözeltisi en azından selülozu tamamen uniform bir şekilde ıslatacak kadar büyük olmalıdır. Sodyum klorasetat katı olarak, çözelti halinde veya serbest monoklor asetik asit olarak ilave edilir. Eğer monoklorasetik asit kullanılırsa onu nötralleştirmek için fazladan NaOH ilave edilmelidir. Reaksiyon 25-100°C'de gerçekleştirilir. Selüloz, sübstitüsyon derecesi 0.4' ü geçmediği sürece lifli yapısını korur. 0.4 sübstitüsyon derecesinden sonra hamur haline gelir. % 70-80 metanol ile yıkama ile yan ürün tuzları uzaklaştırılır. Karboksimetil selüloz hazırlanması için basitleştirilmiş genel denklemler ve karboksimetil selülozun moleküler yapısı Şekil 2.3' de verilmiştir (<http://www.sbu.ac.uk/water/hycmc.html>).



Şekil 2.3. Karboksimetil selüloz sodyum tuzu

Karboksimetil selüloz fizyolojik olarak inert, kokusuz ve tatsız, toksik olmayan, suda çözünen, köpük yapmayan, belli pH' da dayanıklı olan, akışkan, su tutma kapasitesi yüksek, berrak çözelti oluşturabilen, diğer hidrokolloidler ile geçimsizlik yapmayan, mikrobiyal atağa karşı dayanıklı ve düşük miktarlarda kullanımı yeterli olan bir maddedir. Karboksimetil selüloz hidrofiliktir, kıvam verici ve koruyucu kolloid olarak kullanılır, sulu çözeltiden tuz oluşturarak Ba, Al ve Cu gibi ağır metal iyonları ile çöktürülebilir. Karboksimetil selüloz üretildiğinde normalde % 5-8 nem içerir ve higroskopik karakterinden dolayı nemli yerde tutulmamalıdır. Aksi taktirde su absorbe eder.

Karboksimetil selülozda sübstitüsyon derecesi en az 0.2-1.2 ve optimal 0.5-0.8 arasındadır. Karboksimetil selüloz için en yaygın çözücü sudur. Fakat hızlı şişme özelliği göstermesinden dolayı topaklar oluşabilir. İyi toz edilmiş ürünlerde aglomerasyon granüllü ürüne kıyasla daha fazladır. Bunu önlemek için iyi bir karıştırma gereklidir. Sübstitüsyon derecesi 0.3 olan karboksimetil selüloz suda çözünmemesine rağmen NaOH çözeltisinde çözünür. Sübstitüsyon derecesi 0.4 olan ürünün suda çözünürlüğü daha iyidir ve şişmesinden dolayı jelatinimsi hal alır. Sübstitüsyon derecesi 0.6-0.7 olan ürünler suda mükemmel şekilde çözünür ve berrak çözelti oluşturur. Karboksimetil selülozun polimerizasyon derecesi genellikle 150-1200 arasındadır. Sübstitüsyon derecesi 1.2 den büyük olan ürünlerin ticari değeri yoktur. Karboksimetil selüloz, uygun bir iyon değiştirici reçineden karboksimetil selüloz Na tuzunun geçirilmesiyle saf halde hazırlanabilir. Karboksimetil selülozun iyonizasyon sabiti yaklaşık 10^{-4} dür. Karboksimetil selüloz kurutulursa suda çözünmez, fakat NaOH çözeltisinde dispers olur. Karboksimetil selüloz Na tuzunun pH'sı 8.25'dir.

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.

Uzun zincirli moleküllerde moleküllerin birbirleri ile çarpışması sonucu viskozite ortaya çıkar. Çözünme olayında negatif yüklü karboksil gurubu pozitif yüklü iyon bulutları ile sarılmıştır. Karboksil gurupları kendi güçleri ile molekülleri düz zincir halinde tutmaya çalışırken pozitif yükler molekülleri bükülmeye yöneltir ve moleküllerin birbirleri ile çarpışmasını sağlar. Böylece iki eğilim arasında viskozite ortaya çıkar. Bundan dolayı polimerizasyon derecesi artıkça viskozitede artış gözlenir.

Elektrolit konsantrasyonunun artışı ile karboksimetil selüloz molekülündeki bükülme daha şiddetli olur ve viskozite düşer. Elektrolitlerin etkisi karboksimetil selülozun kalitesine bağlıdır. Yüksek viskozite ve düşük süstitüsyon derecesinin ürünlere belirgin etkisi olduğu halde düşük viskozite ve yüksek süstitüsyon derecesi ürünlerde pek etkili değildir.

3.5-10 pH aralığında pH' ın viskoziteye etkisi önemsizdir. pH 3.5' in altına düştüğü zaman serbest asit karboksimetil selüloz çöker ve çözeltinin yapıştırıcı etkisi kaybolur.

Sıcaklığa dayanıklı olmasına rağmen 70 °C' nin üstünde uzun süre tutulmamalıdır. Bu durumda viskozite düşebilir. Isı ile ters orantılı olarak viskozitede düşüş görülür. Uzun süreli ısı uygulanması durumunda molekül yapısında tersinmez parçalanma meydana gelir ve başlangıç sıcaklığına düşürülmesi durumunda viskozitede bir düşüş gözlenir. Çözünme viskoziteyi etkiler. Türbülans karıştırma viskozitenin yüksek olmasına neden olduğu halde laminer karıştırma o kadar etkili değildir. Viskozite molekülün zincir uzunluğu ile artar. Konsantrasyon iki katına çıktığında viskozite yaklaşık 8-10 kat artmaktadır.

Karboksimetil selüloz yüksek molekül ağırlıklı bir polimerdir ve çözeltileri pseudoplastik akış davranışı gösterirler. Yani kayma hızı (hız gradiyenti) uygulanan kayma gerilimine oranla daha azdır. Reolojik çalışmalar karboksimetil selüloz çözeltilerinde agregatların olduğunu göstermiştir. Bu agregatlar NaOH gibi daha kuvvetli çözücülerin kullanılması ile ve yüksek kayma gerilimlerinin uygulanması

ile dispers edilebilir. Karboksimetil selülozun polimerik yapısına bağlı diğer özelliği tiksotropidir. Bu özellik karboksimetil selülozun üç boyutlu yapısından ileri gelir ve uygulanan kayma gerilimi ile viskozite düşer. Bu değişiklik zamana bağlı olarak tersinirdir ve orijinal haline geri döner. Çünkü üç boyutlu yapının kurulması için zamana ihtiyaç vardır.

Karboksimetil selüloz enzim ve oksidanlara karşı dayanıklıdır. Enzimler doğrudan çözeltiye karışabilir, mikroorganizmaların etkisi ile oluşabilir ve selüloz zincirini parçalayarak tersinmez viskozite düşüşüne neden olabilir. Enzim, glukoz ünitelerinde süstitüe olmayan iki üniteyi parçalar ve bu nedenle yüksek süstitüsyon dereceli ürünler enzimatik atağa karşı daha duyarlıdır. Normal olarak enzim mikroorganizma bulaşması sonucu meydana gelir. Bunu önlemek için ısı uygulama ve koruyucu ilavesi yararlı bir yöntemdir. 80 °C' de 30 dk. 100 °C' de 1 dk. ısı uygulama mikroorganizmayı ortadan kaldırır. Süstitüsyon derecesi yüksek ürünlerin elektrolit varlığında stabilitesi ileri düzeydedir. Ayrıca bu ürünler enzim degradasyonuna karşı dayanıklıdır. Klor ve hidrojen peroksit gibi oksidanlar selüloz zincirinde parçalanmaya neden olur. Havadaki oksijen ile temas sonucu karboksimetil selülozda tedrici parçalanma olabilir. Yüksek pH ve Fe^{2+} , Co gibi iyonlar oksidasyonu hızlandırır. Bunları önlemek için uzun süre bekletilecek karboksimetil selüloz çözeltileri hava akımı ve yüksek pH' da tutulmamalıdır. Antioksidan ilave edilebilir. pH: 7-9 arasında tutulmalı ve yüksek ısıdan kaçınılmalıdır. 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. Yakıldıktan sonra Na_2CO_3 ve NaCl kalıntıları gözlenir. Karboksimetil selüloz nötr veya hafif alkali halinde 70-80 °C' de dayanıklıdır. Dondurmak karboksimetil selülozu etkilemez. 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.

Karboksümetil selüloz bazı polisakaritler ile viskozite açısından sinerjik etki yaparken bazıları ile geçimsizlik gösterebilir. Karboksümetil selüloz proteinler ile kompleks oluşturur. Proteinler aminoasit polimeri olarak pH' ya duyarlıdırlar ve bu özelliklerinden dolayı suda belli pH aralığında çözünürler. Karboksümetil selüloz gibi karboksil grubu içeren polimerlerle kompleks oluşturarak, karboksümetil selülozun geniş pH aralığında suda çözünmesinden dolayı oluşan komplekslerde aynı pH aralığında suda çözünmesinden dolayı oluşan komplekslerde aynı pH aralığında çözünmeye uyum gösterirler. Özellikle izoelektrik noktaya (çözünmenin en az olduğu pH) sahip süt proteinlerinde karboksümetil selüloz stabilizatör görevi yapar. Karboksümetil selülozun tuzlarla geçimsizliği tuzun verebileceği katyon yeteneğine bağlıdır. Tek değerlikli katyonlar karboksümetil selüloz ile reaksiyona girer ve suda çözünen tuz oluştururlar. Genel olarak iki değerlikli katyonlar karboksümetil selüloz ile çapraz bağ oluşturmazlar ve bulanıklık ortaya çıkar. Üç değerlikli katyonlar karboksümetil selüloz ile çözünmeyen çökelek oluşturur. Böylece karboksümetil selüloz 1, 2 ve 3 değerlikli katyonlarla sırasıyla çapraz, iyonik ve çözünmeyen kompleks oluşturur. Yüksek süstitüsyon dereceli karboksümetil selüloz tuzlarla daha geçimlidir. Karboksümetil selüloz noniyonik polimerlerle geniş bir konsantrasyon aralığında geçimli olmakla birlikte düşük viskoziteli tipleri yüksek viskoziteli tiplerinden daha çok geçimlilik gösterir. Karboksümetil selülozun metil/ hidroksietil/ hidroksipropil selüloz gibi noniyonik polimerlerle karıştırılması viskozitede beklenenden daha fazla ve sinerjik bir artış gösterir. Genel olarak düşük viskoziteye sahip yüksek konsantrasyonlu karboksümetil selüloz ve düşük tiksotropik karakterli karboksümetil selüloz ile çok elastik jeller elde edilir. Al tuzunun yüksek oranda kullanımı çok kırılğan jel oluşumuna neden olur. Elastiklik ve kırılabilirlik noniyonik hidrokolloid, protein, tuz ve şekerlerin ilavesi ile değişir (Ott, 1946; Kirk- Othmer, 1967; Feller ve Wilt, 1990; Far, 1992).

2.2.2. Karboksümetil Selülozun Kullanım Alanları

Değişik özellikleri nedeniyle, karboksümetil selüloz II. Dünya Savaşı'ndan beri dünyanın her tarafındaki farklı endüstrilerde kullanılmaktadır. Türkiye'de ilk

defa 70'li yıllarda kullanıldı ve kullanımı o zamandan beri gitgide artmaktadır. Tablo 2.1' de karboksimetil selülozun kullanım alanları ve işlevleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Karboksimetil Selülozun Kullanım Alanları ve İşlevi

Kullanım Alanı	İşlevi
Petrol Sondajı	Sondaj borularına akıtılan sondaj çamurlarına uygun akışkanlık özelliği vermek, çamurun içine giren maddeleri yüzeye taşımak ve sondaj sıvılarının çevreye sızmasını önlemek için kullanılır. Petrol sondajı sırasında çamurun su tutma özelliğini artırarak petrolün çamura penetrasyonunu önler.
Madencilik	Silikat ve karbonatların selektif baskılayıcısıdır. Safsızlıkları tutarak yararlı minerallerden ayrılmasını sağlar.
Deterjan	Yıkama sonucu kumaş üzerinden çıkan kirlerin yeniden kumaş üzerinde birikmesini önleyerek deterjanın temizleme gücünü artırır. Toz ve sıvı deterjanlarda karboksimetil selüloz kullanarak, viskoziteyi kontrol etmek ve daha fazla su tutulmasını sağlamak mümkündür. Uygulama sırasında, daha iyi sonuç almak için karboksimetil selülozun suda tamamen çözünmesi önerilir. Krem deterjan üretiminde kullanılır. Çünkü, su tutucu ve bağlayıcı özellikleri yüzünden krem deterjanın kuruluk ve sertliğini yok eder.
Tekstil	Tekstil endüstrisinde, pamuk ve sentetik ipliklerin haşıl çözeltilerinde ya yalnız ya da sentetik ve nişasta gibi haşıl maddeleri ile birlikte kullanılır. Suda çözünebilmesi ve yarı plastik yapısı nedeniyle ipliğin etrafında dokuma sırasında oluşan döküntü ve tozu önleyici esnek bir film oluşturulabilmesi ile ipliğin direncini artırır, verimliliği fazlalaştırır ve kaliteyi geliştirir. Boyama ve baskıda yüksek kalitenin önemi göz önüne alındığında, haşılama maddelerinin kumaştan sadece suyla yıkanıp çıkarılabilmesi ile etkili bir haşıl sökümlü sağlar, böylece enzim ve buhara ihtiyaç duyulmaz. Ayrıca, en yüksek karlılığı sağlar, herhangi bir kirlilik yaratmaz. Boyamanın niteliğini ve etkinliğini artırır, kumaşın kalitesinde herhangi bir değişiklik olmaz.

Boya	Hem toz hem de sıvı boyalarda kullanarak, durgun boya solüsyonundaki homojenliği ve viskozite kontrolü sağlanabilir. Az miktar kullanarak, toz boyadan hazırlanan solüsyondaki viskozitenin kontrolü iyi bir şekilde yapılabilir. Boya solüsyonundaki miktar artırıldığında, viskozite de artar ve solüsyon daha homojen bir yapıya ulaşır. Karboksimetil selüloz içeren boyanın uygulanmasıyla, yapışkanlığı ve kirlenmeyi önleyen şeffaf film oluşumu nedeniyle, boyalı yüzeyler üstünde daha iyi ve temiz bir görüntü oluşur. Boya pastasında tiksotropik özelliği olmayan ve iyi akışkanlık gösteren molekül ağırlığı 10^4 - 10^5 olan karboksimetil selüloz kullanılır.
Tutkal	Selülozik yapısı nedeniyle, kağıt gibi diğer selüloz içeren maddeler için çok iyi bir yapıştırıcı olma özelliğine sahiptir. Bu nedenle, karboksimetil selüloz ya tek başına ya da diğer polimerler ile mükemmel duvar kağıdı tutkalı olma özelliğini gösterir. Karboksimetil selüloz , kolaylıkla suda çözündüğü için, tutkalın hazırlanması kolaydır, duvar kağıdının yapışması hemen gerçekleşir.
Matbaa Mürrekkebinde	Polimerizasyon derecesi 450-500 ve sübstütüsyon derecesi 0.7 olan karboksimetil selüloz sodyum tuzu koyulaştırıcı olarak kullanılır.
Alkali Çinko Piller	Stabilitesi yüksek jel yapıcı olarak kullanılır. Karboksimetil selüloz eter bağlı olan florokarbonlarla karıştırılarak jelin uzun süre depolanma ve yüksek ısıya karşı ($<80^{\circ}\text{C}$) dayanıklılığını artırır.
Seramik	Bağlayıcı olarak gerilme ve yıkımı düşürüp, döküm esnasında ortaya çıkabilecek deformasyonu önleyerek boyut doğruluğunu sağlar. Ayrıca üretimin son aşamasında yapışmayı en aza indirger.
Hijyen ve kozmetik	Ağız yıkama preparatlarında % 0.5-2 karboksimetil selüloz nem tutucu, diş macunlarında % 0.3-1 miktarlarında karboksimetil selüloz viskoziteyi düzenleyici, dispersiyon ve süspansiyon ajanı, şampuan ve köpüklü ürünlerde süspansiyon ajanı, viskozite ve köpük stabilizatörü, krem ve losyonlarda emülsiyon stabilizatörü, yumuşatıcı, koyulaştırıcı, etkisinden dolayı kullanılır.

Gıda	Düşük kalorili un ürünlerinde koruyucu kolloid yaparak aspartamın sıcaklıkla parçalanmasını önler. Paketlemede fungusit ile muamele edilmiş kağıt kullanılır ve terkininde % 20 karboksimetil selüloz sodyum tuzu kullanılır. Besin katkı maddesi olarak bağlayıcı, maskeleyici, stabilizatör olarak kullanılır. Dondurmada oda sıcaklığında yapıyı korur, viskoziteyi artırır, şekerlenmeyi ve buz kristallerinin oluşumunu önler. Süt ürünlerinde karboksimetil selüloz iyonik yapısından dolayı proteinlerde çözünür kompleks oluşturur ve oluşan kompleks ısıya dayanıklılığı artırır. Özellikle kazein ile reaksiyona girer ve sabit viskoziteli bir ürün oluşturur. Kazein – karboksimetil selüloz kompleksinden dolayı ısıda kazein denatüre olmaz. İçeceklerde CO₂' in uzun süre tutulmasını sağlar ve pH' ı sabit tutar. Diyet ürünleri ve düşük kalorili ürünlerde koyulaştırıcı, kıvam verici ve süspansiyon ajanı olarak kullanılır.
İlaç	Jel , merhem ve pomatlarda kimyasal stabilite, tabletlerde yüksek film gerilimi ve bağlayıcı özelliğinden dolayı bağlayıcı ve granülasyon yardımcısı, şuruplarda viskozite verici, seyreltik insan serumunda steril karboksimetil selüloz adsorban olarak, kremlerde hidrofilik koyulaştırıcı ajan olarak, radyolojide ise kolonik mukozanın daha iyi görüntülenmesi (% 1-0.05 kaboksimetil selüloz) amacıyla kullanılır.
Yüzey koruyucu	Donma ve hava ile temas sonucu ortaya çıkan tozlaşmayı önlemek için karboksimetil selüloz ve polivinil alkol karışımı kullanılır. Fiber glass yapımında karboksimetil selüloz veya tuzları bağlayıcı olarak işlenmiş yüzeyin darbelere karşı dayanıklılığını sağlar.
Kağıt ve tahtalarda	Dayanıklılığı artırıcı, rafinasyon yardımcısı, su tutucu yağ ve mürekkep uzaklaştırıcı olarak ve ayrıca hava geçirgenliğini düşürmek için renklerin reolojik kontrolü için kullanılır. Kağıt imalatında katkı maddeleri ve macunun kağıda tutulmasını sağlamak amacıyla kullanılır. Kağıdı katılaştırır, ofset baskılarda astarlanmanın azalmasına neden olur. Kurşun kalemelerde kırılmaya karşı direnci artırır, yumuşaklığı düzenler. Matbaa kağıtlarının yapımında yüksek stabilite sağlamak için hidrofilik polielektrolit olarak kullanılır.
Atık su arıtımı	Sümfaktanlar ile birlikte karboksimetil selüloz bağlayıcı olarak kullanılır.

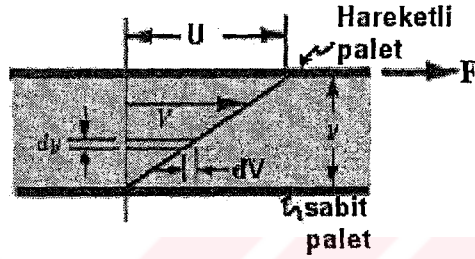
<http://www.aciselsan.com.tr/product.html>,

http://www.amtex.com.co/ingles/i_cmc.html

<http://deneme.toptanpazaryeri.com/b2bdeneme/kimyasal/urun.html>

2.3. Sıvı Akış Modelleri

Newtonian bir akışkana uygulanan kayma gerilimi Şekil 2.4' de gösterilmiştir

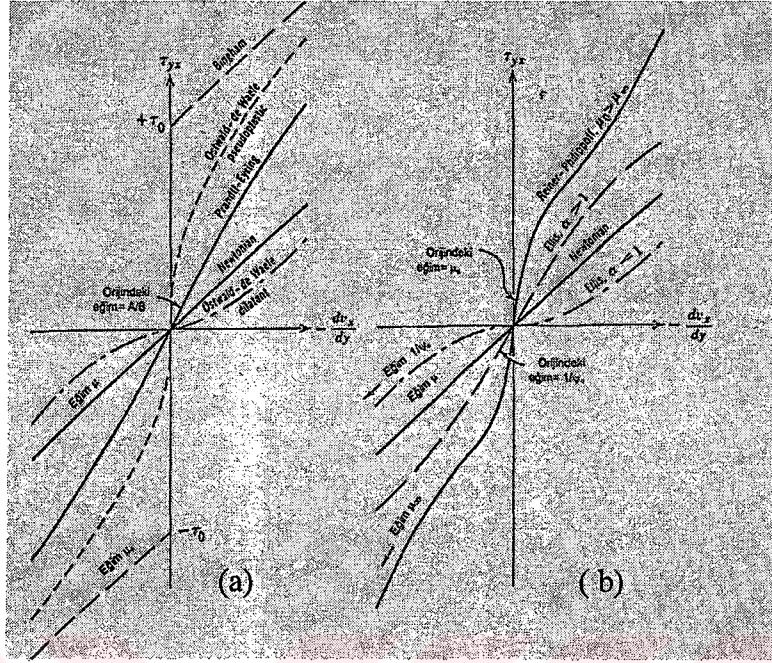


Şekil 2.4. Kartezyen koordinatlarda Newtonian bir akışkana uygulanan kayma gerilimi

Newtonian bir akışkanın reolojik davranışı τ_{yx} kayma gerilimini, dV_x/dy ise kayma hızını göstermek üzere aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

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

Kayma hızının artmasıyla görünür viskozitesi azalan akışkanlar pseudoplastik; artan akışkanlar ise dilatant davranış gösterirler. Şekil 2.5'de genel olarak akışkanların kayma gerilimleri ve kayma hızları arasındaki ilişkiyi açıklamada kullanılan ve kayma gerilimlerinin kayma hızları ile nasıl değiştiğini gösteren hem deneysel hem de teorik olarak ortaya konulmuş modelleri göstermektedir (Bird ve ark. 1960; Steffe,1996).



Şekil 2.5. Newtonian ve Newtonian olmayan akış davranışları (a) İki parametrelili modeller, (b) Üç parametrelili modeller.

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 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. Tiksotropik akış davranışı sergileyen akışkanların (yoğurt, boya) 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, artan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerleri azalan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerlerinden daha düşüktür. Zaman bağımsız Newtonian akışkanların viskozitesi sadece sıcaklığa değil ayrıca, kayma hızına da bağlıdır. Viskozitenin kayma hızı ile nasıl değiştiğine bağlı olarak akış

davranışı shear thinning veya shear thickening olarak karakterize edilir. Shear thinning akışkanlarda viskozite kayma hızı ile azalır. Shear thickening akışkanlarda ise viskozite kayma hızı ile artar. Shear thinning akışkanlara (boya, şampuan, meyve suyu konsantresi, ketçap) pseudoplastik, Shear thickening akışkanlara (ıslak kum, derişik nişasta süspansiyonları) ise dilatant akışkanlar da denir. Diş macunu, el kremi ve gres gibi plastik akışkanlarda akış meydana gelmeden önce belirli bir kayma gerilimi uygulanmalıdır.

Bir akışkanın akış davranışını tanımlamak için kullanılan reolojik modellerin bazıları Tablo 2.2' de özetlenmiştir (Bird ve ark. 1960; Steffe,1996).

Tablo 2.2. Zamandan Bağımsız Akışkanların Akış Davranışını Tanımlayan Reolojik Modeller

Model	Eşitlik
Newtonian	$\tau_{yx} = -\mu \frac{dV_x}{dy}$
Bingham	$\tau_{yx} = -\mu_0 \frac{dV_x}{dy} \mu \tau_0$
Ostwald de-Waele	$\tau_{yx} = -m \left \frac{dV_x}{dy} \right ^{n-1} \cdot \frac{dV_x}{dy}$
Eyring	$\tau_{yx} = A \cdot \text{arcsinh} \left(-\frac{1}{B} \frac{dV_x}{dy} \right)$
Ellis	$-\frac{dV_x}{dy} = \left[\psi_0 + \psi_1 \tau_{yx} ^{\alpha-1} \right] \cdot \tau_{yx}$
Reiner Phillippoff Modeli	$-\frac{dV_x}{dy} = \left[\frac{1}{\mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + (\tau_{yx} \cdot \tau_s)^2}} \right] \cdot \tau_{yx}$

Casson	$\tau^{0.5} = (\tau_0^{0.5}) + K_1 \cdot (\dot{\gamma})^{0.5}$
Modifiye Casson	$\tau^{0.5} = (\tau_0^{0.5}) + K_1 \cdot (\dot{\gamma})^{n_1}$
Genelleştirilmiş Herschel-Bulkley	$\tau^{n_1} = (\tau_0^{n_1}) + K_1 \cdot (\dot{\gamma})^{n_2}$
Carreau	$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \left[1 + (K_1 \cdot \dot{\gamma})^2 \right]^{(n-1)/2}$
Cross	$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{\left[1 + K_1 \cdot (\dot{\gamma})^n \right]}$
Van Wazer	$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{\left[1 + K_1 \cdot \dot{\gamma} + K_2 \cdot (\dot{\gamma})^{n_1} \right]}$

Selüloz eter çözeltilerinin reolojik özellikleri (akışkanlık) üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Lindberg ve ark., 1987; Abdelrahim ve Ramaswamy, 1995; Kulicke ve ark., 1996; Almedia ve Dias, 1997; Diaz ve Navada, 2003) Film oluşumu ve tutkal dirençleri gibi bir takım özelliklerinde olduğu gibi, selüloz eterlerinin reolojik davranışı da ticari ürünleri açısından çok önemlidir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Portakal kabuğu güneşte kurutuldu, öğütüldü ve 50 mesh elekten geçirildi. 50 mesh elekten geçen kısım deneysel çalışmalarda kullanıldı. Aynı gün analize alınmayan örnekler polietilen torbalara konarak desikatörde saklandı.

3.2. Metot

3.2.1. Portakal Kabuğunun Bileşimi

Portakal kabuğunun bileşimini belirlemek amacıyla nem, kül, protein ve yağ 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 örnek, darası alınmış porselen kapsüle konarak 105 °C' de sabit tartıma getirildi ve nem oranı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

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

$$m_o = \text{Örneğin ilk ağırlığı (g)}$$

$$m_1 = \text{Kurutulmuş örneğin ağırlığı (g)}$$

$$N = \% \text{ nem}$$

3.2.1.2. Kül Tayini

Darası alınmış porselen kapsüldeki 2 g civarındaki örnek, 600 °C' de sabit tartıma gelene kadar bir fırında bekletildi ve portakal kabuğundaki kül oranı 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 = Örneğin ilk ağırlığı (g)

m_1 = Külün ağırlığı (g)

N= % nem

3.2.1.3. Protein Tayini

Protein miktarı mikrokjeldahl yöntemiyle belirlendi. 2 g örnek; 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 çözeltiye 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 örnek kjeldahl balonuna tartıldı, üzerine yaklaşık 2 g katalizör ve 13 ml. derişik H_2SO_4 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. Erleneye 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.

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

V_0 : Kör deneyinde kullanılan 0.1 N HCl miktarı (ml.)

V_1 : Örnek deneyinde kullanılan 0.1 N HCl miktarı (ml.)

m : Analiz edilen örneğin ağırlığı (g)

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

3.2.1.4. Yağ Tayini

Soxhlet cihazından kloroform ve metanol (kloroform: metanol=2:1 ,v/v) karışımıyla ekstrakte edilebilen toplam yağlar K.M.' de % olarak ifade edildi. Soxhlet cihazının ekstraktörüne göre kartuş şeklinde hazırlanmış süzgeç kağıdının içine 5 g kadar örnek tartıldı ve kartuş ekstraktöre yerleştirildi. Ağırlığı bilinen balona kloroform ve metanol karışımı konuldu ve 80 °C' lik su banyosu üzerinde 6-8 saat süreyle kaynatıldı. İşlem sonunda balon alındı 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.

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

m_1 : Balonun ağırlığı (g)

m_2 : Kurutmadan sonra balon + yağ ağırlığı (g)

m : Kuru örneğin 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. Portakal Kabuğundan Selüloz Ekstraksiyonu

Kurutulmuş ve öğütülmüş portakal kabuğu, pektik enzimleri inaktive etmek amacıyla 10 dk. süreyle su banyosunda 97 °C' de tutuldu, şeker ve flavenoidleri uzaklaştırmak için su ile yıkandı, süzülde, 50 °C' de kurutuldu ve tekrar 50 mesh elekten geçecek şekilde öğütüldü. Yaklaşık 7 g kurutulmuş ve öğütülmüş portakal kabuğu, kartuş içerisine konuldu ve kartuş yağ ekstraktörüne yerleştirildi. Kloroform:metanol oranı 2:1 (hacimce) olan kloroform-metanol karışımı soxhlet cihazının balonuna konuldu ve 80 °C' lik su banyosu üzerinde yağı ekstrakte etmek için 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 süzülde. 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 portakal 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 portakal 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.

3.2.3. Viskozite Tayini

Selülozun özelliklerini ölçmek için kullanılan testlerin en önemlilerinden biri çözelti halindeki selülozun viskozitesidir. Viskozite testi selüloz türevlerinin üretiminde selülozun uygunluğunun saptanması açısından önemli bir parametre olduğundan farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda selüloz çözeltilerinin viskozite ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla; %37' lik HCl ile 1, 2, 3, 4, 6, 8 ve 10 kg/m³ konsantrasyonlarında selüloz çözeltileri hazırlandı ve 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 daldırılmış Ubbelohde viskozimetresiyle 20, 30, 40, 50 ve 60 °C'de çözeltilerin akma süreleri ölçüldü ve aşağıdaki eşitliklerden kinematik viskozite ve dinamik viskozite hesaplandı. Yoğunluk ölçümleri piknometre ile yapıldı.

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

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

Portakal 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 1 kısım selüloz, çözücü olarak 100 ml izobütil alkol ve 10 kısım % 30'luk NaOH konuldu ve reaksiyon kabının üst kapağına merkezlenen bir karıştırıcı (RW20 Janke&Kunkel) ile 1200 dev/dk hızda 1 saat süreyle karıştırıldı. Karışım, katı faz yaklaşık 3.2 kısımlık bir ağırlığa gelinceye kadar süzüldü ve blenderde karıştırıldı. 1/1.5 selüloz/sodyumklorasetat oranında klor asetik asit sodyum tuzu ilave edildi ve karışım 70 °C de 360 dk süreyle yukarda anlatılan sistemde 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 (Kirk-Othmer, 1967).

3.2.4.1. Sübstitüsyon Derecesinin Belirlenmesi

Sübstitüsyon derecesi (DS), 100 glukoz ünitesindeki ester (karbonil) gruplarının miktarı veya bir ünitedeki sübstitüentin ağırlık yüzdesidir. 108 ml % 65'lik nitrik asit, metanol ile 1 litreye tamamlandı, 5 g CMC 200 ml metanol ve nitrik asit karışımı ile çalkalandı, yaklaşık 3 saat bekletildi, asidin fazlası % 80' lik metanol ile yıkandı ve metil oranj 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)

3.2.5. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Reolojisi

3.2.5.1 Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Hazırlanması

Optimum reaksiyon koşullarında elde edilen CMC kullanılarak 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 kg/m³ konsantrasyonlarda destile su ile 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. Örnekler hava girişini engellemek için viskozite ölçümlerinden önce karıştırıldı ve çalışılan konsantrasyondaki 150 ml. örnek bir su banyosunda çalışma sıcaklığına (10, 20, 30, 40 ve 50 °C) getirilerek rotor etkin boyunu geçmeyecek şekilde döner viskozimetrenin numune kabına aktarıldı.

3.2.5.2. Reolojik Ölçümler

Karboksimetil selülozun sulu çözeltilerinin akış özelliklerine konsantrasyonun (10-35 kg/m³) ve sıcaklığın (10-50 °C) etkisini belirlemek amacıyla bir döner viskozimetre (Brookfield, LVDE-E model) kullanıldı. Rotor olarak 15-20000 cp viskozite aralığında kullanılan LV-1 rotor kullanıldı. Karboksimetil selülozun sulu çözeltilerinin % Tork değerleri 6, 10, 12, 20, 30 50 ve 60 devir/dk'lık rotor devir sayılarında ölçüldü. Belli bir rotor devir sayısına ayar yapıldıktan sonra 30 s beklenip örneklerin % Tork değerleri okundu. % Tork okumaları, artan ve azalan kayma hızlarında yapıldı. Ölçümler sırasında istenilen sıcaklık, sirkülasyon banyosu (Grant LTD 6G) vasıtasıyla 200 ml. kapasiteli numune kabının dışına monte edilen ceketten çalışma sıcaklığındaki su geçirilerek sağlandı. Su sirkülasyonunu takiben örnekler ölçüm sıcaklığına gelene kadar örnek kabı içinde bekletildi ve örnek sıcaklığı arzu edilen sıcaklığa ulaştığında % Tork

ölçümleri yapıldı. % 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, Eşitlik (3.5) 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 Eşitlik (3.6) kullanılarak bulundu.

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

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

Kayma gerilimi τ değerleri, Eşitlik (3.7) 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.

Zamanla viskozitenin değişiminin incelendiği deneylerde, $\ln(t)$ 'ye karşı η_a grafiğini çizmek için, denge durumuna ulaşıncaya kadar (1 saat), % Tork değerlerinin sabit kaldığı süre aralığının ilk değerleri alındı. CMC çözeltilerinin zaman bağımlı akış özellikleri Weltman modeli (Alonso ve ark., 1995) kullanılarak test edildi.

$$\eta_a = A + B \ln(t) \quad (3.8)$$

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

3.2.5.3. Verilerin Analizi

Deneysel viskozite değerlerinin Eşitlik (3.4), (3.5) ve (3.6)'da verilen power law, Bingham ve Casson modellerine uygunluğu araştırıldı (Sopade ve Kiaki, 2001; Latha ve ark., 2002) ve deneysel viskozite verileri kullanılarak hesaplanan model parametreleri dikkate alınarak CMC çözeltileri için en uygun akış modeli belirlendi. Model katsayıları STATISTICA for Windows programı kullanılarak non-lineer regresyon analizi ile belirlendi.

$$\text{Power law modeli: } \tau_{r\phi} = m(-dV_\phi/dr)^n \quad (3.9)$$

$$\text{Bingham modeli: } \tau_{r\phi} = \tau_B + \eta_B(-dV_\phi/dr) \quad (3.10)$$

$$\text{Casson modeli: } \tau_{r\phi}^{0.5} = \tau_C + \eta_C(-dV_\phi/dr)^{0.5} \quad (3.11)$$

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 CMC çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonunun birlikte etkisini ifade eden farklı eşitliklerin model katsayılarını belirlemek amacıyla STATISTICA for Windows programı kullanıldı. Modellerden elde edilen sonuçların güvenilirliğini yani deneysel ve hesaplanan viskozite değerleri arasındaki uyumu araştırmak amacıyla, selüloz için türetilen eşitliklerde RMSE, MBE, MPE, EF ve Khi-kare gibi çeşitli istatistiksel testler, CMC için türetilen eşitliklerde ise MBE ve EF istatistiksel testleri uygulanarak uygun model belirlenmeye çalışılmıştır.

Ortalama yüzde hata:

$$MPE = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{X_{di} - X_{hi}}{X_{di}} \right)}{N} \cdot 100 \quad (3.12)$$

MPE = Ortalama yüzde hata

X_{di} = Deneysel değer

X_{hi} = Modelden hesaplanan değer

N = Ölçüm sayısı

Ortalama hata:

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

MBE = Ortalama hata

X_{di} = Deneysel değer

X_{hi} = Modelden hesaplanan değer

N = Ölçüm sayısı

Hata karelerinin ortalama karekökü :

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

RMSE= Hata karelerinin ortalama karekökü

X_{di} = Deneysel değer

X_{hi} = Modelden hesaplanan değer

N = Ölçüm sayısı

Khi-kare :

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

χ^2 = Khi-kare

X_{di} = Deneysel değer

X_{hi} = Modelden hesaplanan değer

N= Ölçüm sayısı

n = Modeldeki parametre sayısı

Modelin modelleme yeteneği :

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{dort})^2 - (X_{hi} - X_{di})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{dort})^2} \quad (3.16)$$

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. Portakal Kabuğunun Bileşimi

% 90 oranında nem içerikli portakal kabuğunun bileşimi kuru maddede % olarak Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Portakal Kabuğunun Bileşimi

Bileşen	K.M.'de %
Kül	2.35
Protein	6.10
Yağ	2.19
Karbonhidrat	89.36

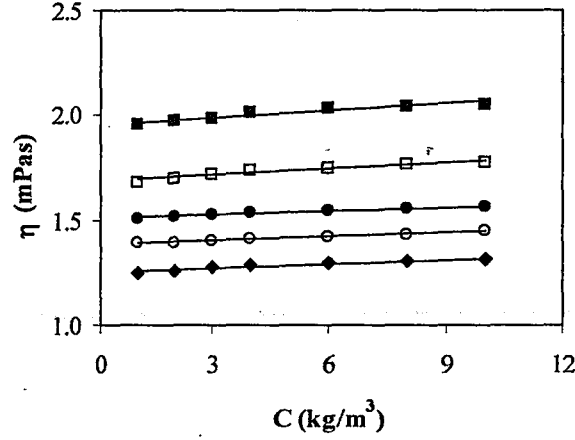
4.2. Portakal Kabuğunun Selüloz İçeriği

25 °C' de % 5 alkali konsantrasyonunda ve 10 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda kurutulmuş portakal kabuğunun % 81.5' i miktarında selüloz dışı maddeler portakal kabuğundan uzaklaştırılmıştır.

4.3. Selüloz Çözeltilerinin Viskozitesine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Etkisi

Seyreltik organik çözeltiler (gerçek çözeltiler) Newtonian akış davranışı gösterirler (Kirk-Othmer, 1970). % 1 ve daha düşük konsantrasyonlardaki selüloz çözeltilerinin Newtonian karakterde olduğu ifade edilmiştir. Bu nedenle incelenen selüloz çözeltilerinin Newtonian akış davranışı gösterdikleri varsayılmıştır.

Selüloz çözeltilerinin viskozitesi; molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesi, çözücü gibi parametrelerden etkilenir. Viskozite ayrıca sıcaklık ve konsantrasyon ile değişir. 1, 2, 3, 4, 6, 8 ve 10 kg/m³ konsantrasyonlardaki selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi
(Sıcaklık (°C): ■ 20, □ 30, ● 40, ○ 50, ◆ 60)

Şekil 4.1' den görüldüğü gibi, viskozite konsantrasyonla doğru sıcaklıkla ters orantılıdır. Selüloz çözeltilerinin viskozitesi sıcaklığın artması ile azalmış ancak konsantrasyon değişiminden önemli ölçüde etkilenmemiştir. Bir çözeltinin viskozitesi moleküller arası kuvvetlerin bir fonksiyonudur. Bu kuvvetler moleküller arasında oluşan hidrojen bağlarının kuvvetine, moleküller arasındaki boşluğa bağlıdır ve konsantrasyon ile sıcaklıktaki değişimden etkilenirler. Katı konsantrasyonundaki artış hidroksil gruplar ile hidrojen bağlarının, dolayısıyla viskozitenin artmasına neden olur. Çözeltinin sıcaklığı artırıldığında, moleküllerin termal enerjisi ve ısıl genleşme nedeniyle moleküller arası uzaklık arttığından dolayı, viskozite azalır (Bayındırlı ve Özsan, 1992; Abramovic ve Klofutar, 1998).

Sıvıların viskozitesine sıcaklığın etkisi Arrhenius tipi eşitlik ve Andrade eşitlikleri ile ifade edilir (Rao ve ark., 1984; Constella ve ark., 1989).

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

$$\ln \eta = A + B/T + C/T^2 \quad (4.2)$$

$$\ln \eta = A + B/T + CT \quad (4.3)$$

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

$$\eta = A - B \log T \quad (4.5)$$

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

Sabit sıcaklıkta sıvıların viskozitesine konsantrasyonun etkisi iki tip eşitlik ile temsil edilir (Ibarz ve ark., 1999). Power tip eşitlikte konsantrasyon ile viskozite aşağıdaki şekilde değişmektedir.

$$\eta = K_1 (C)^{A_1} \quad (4.6)$$

Ekspansiyel tip eşitlikte ise konsantrasyon ile viskozite arasındaki ilişki aşağıdaki şekildedir.

$$\eta = K_2 \exp(A_2 C) \quad (4.7)$$

Burada K_1 = sabit (mPas(kg/m³)^{-A₁}), K_2 = sabit (mPas), A_1 = sabit [-], A_2 = sabit (kg/m³)⁻¹, C = Konsantrasyon (kg/m³) olur.

Eşitlik (4.1)' deki E_a , η_0 ve eşitlik (4.2-4.5)' deki A , B , C sabitlerinin konsantrasyon ile ilişkileri üs ve üstel olarak aşağıdaki eşitlikler ile verilir.

$$\eta_0 = K_3 (C)^{A_3} \quad (4.8)$$

$$\eta_0 = K_4 \exp(A_4 C) \quad (4.9)$$

$$E_a = K_5 (C)^{A_5} \quad (4.10)$$

$$E_a = K_6 \exp(A_6 C) \quad (4.11)$$

$$A = K_7 (C)^{A_7} \quad (4.12)$$

$$A = K_8 \exp(A_8 C) \quad (4.13)$$

$$B=K_9(C)^{A_9} \quad (4.14)$$

$$B=K_{10}\exp(A_{10}C) \quad (4.15)$$

$$C=K_{11}(C)^{A_{11}} \quad (4.16)$$

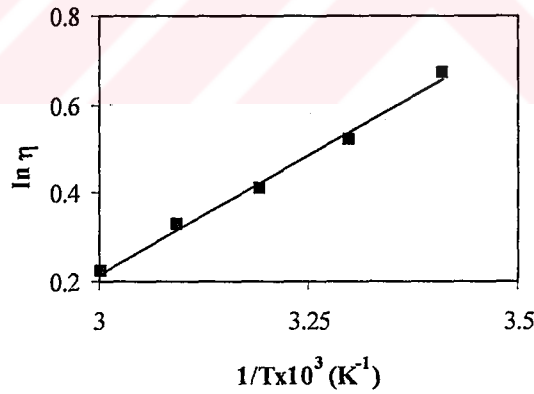
$$C=K_{12}\exp(A_{12}C) \quad (4.17)$$

Arrhenius eşitliğinin lineer şekli aşağıdaki gibi ifade edilir.

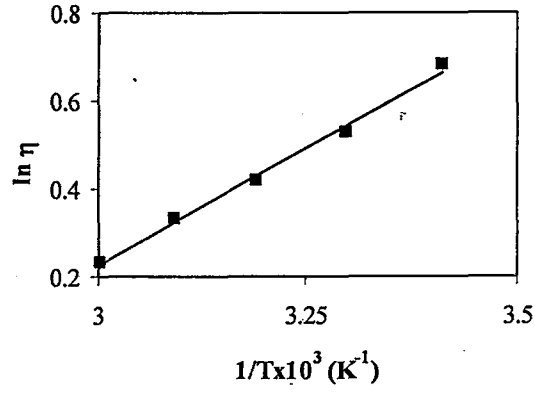
$$\ln \eta = \ln \eta_0 + E_a/RT \quad (4.18)$$

K_{3-12} ve A_{3-12} sabitleri ve birimleri Tablo 4.2' de verilmiştir.

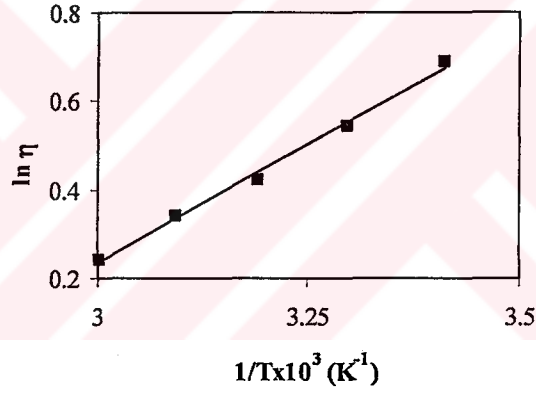
Arrhenius eşitliğinin lineer şeklini veren Eşitlik (4.18)' deki $1/T$ ' ye karşı belli bir konsantrasyondaki deneysel viskozite değerleri grafiğe geçirilerek akış aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır (Şekil 4.2-4.8).



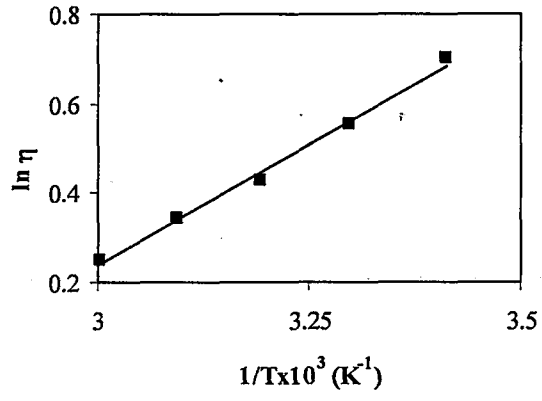
Şekil 4.2. Arrhenius grafiği (Selüloz kons.: 1 kg/m³)



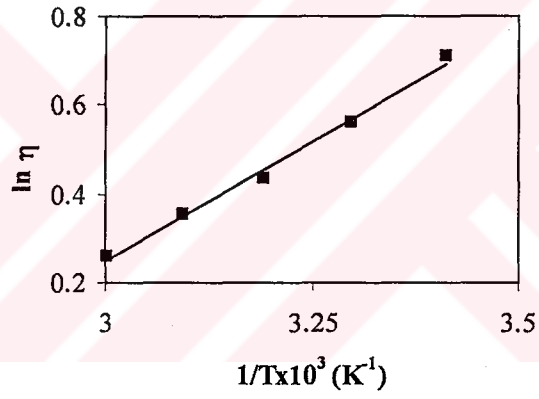
Şekil 4.3. Arrhenius grafiği (Selüloz kons.: 2 kg/m³)



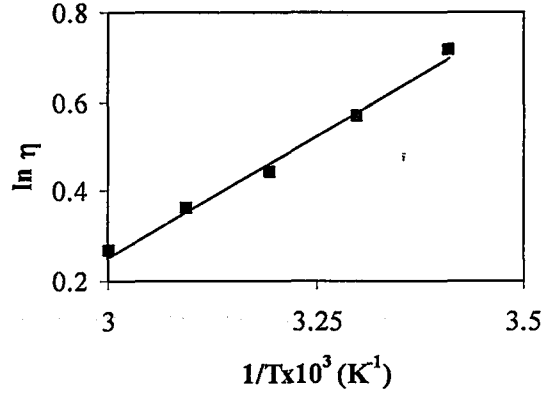
Şekil 4.4. Arrhenius grafiği (Selüloz kons.: 3 kg/m³)



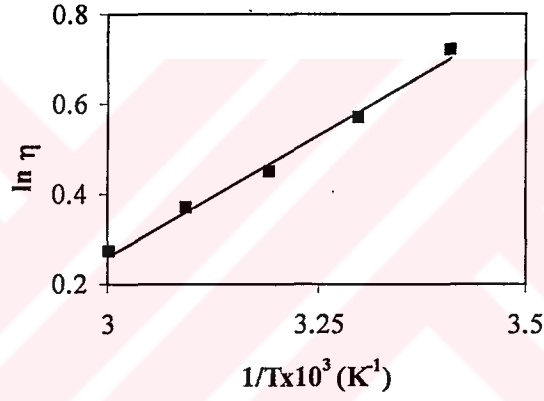
Şekil 4.5. Arrhenius grafiği (Selüloz kons.: 4 kg/m³)



Şekil 4.6. Arrhenius grafiği (Selüloz kons.: 6 kg/m³)



Şekil 4.7. Arrhenius grafiği (Selüloz kons.: 8 kg/m³)



Şekil 4.8. Arrhenius grafiği (Selüloz kons.: 10 kg/m³)

Şekil 4.1-4.8' deki doğruların eğim ve kaymalarından hesaplanan Eşitlik (4.18)'deki E_a 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	49.43	8.93	0.9939
2	50.40	8.90	0.9941
3	51.39	8.87	0.9945
4	48.37	9.05	0.9935
6	49.57	9.01	0.9919
8	49.98	9.01	0.9922
10	51.24	8.96	0.9920

Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini ifade etmek için, viskozite-sıcaklık ve viskozite-konsantrasyon ilişkilerini veren (4.1-4.5) ve (4.8-4.17) eşitliklerinin birleştirilmesiyle 28 farklı eşitlik türetildi. Eşitlik (4.1)' deki E_a ve η_0 yerine eşitlik (4.8-11)' de verilen eşitlikler yazılarak 4 eşitlik, Eşitlik (4.2) ve (4.3)' deki A,B,C sabitleri yerine, bu sabitleri konsantrasyona bağlayan eşitlikler (4.12-17) kullanılarak 16 eşitlik, eşitlik (4.4)ve (4.5)' deki A ve B sabitleri yerine eşitlik (4.12-4.15)' de verilen eşitlikler yazılarak 8 eşitlik olmak üzere toplam 28 farklı teorik model türetildi. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki viskozite değerleri çoklu lineer regresyon ile bu eşitliklere uydurularak ve STATISTICA for Windows programı kullanılarak bu eşitlikler ile tarif edilen teorik modellerin parametrelerinin değerleri belirlendi. RMSE , MBE, MPE, χ^2 , EF ve regresyon katsayıları gibi istatistiksel testler kullanılarak model eşitliklerinin güvenilirliği araştırıldı. Bu istatistiksel testler yardımıyla deneysel viskozite değerleri ile modellerden hesaplanan viskozite değerlerinin uyumu belirlendi ve RMSE , MBE, MPE, χ^2 , EF ve regresyon katsayıları farklı modeller için kıyaslanarak selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini ifade eden en iyi model belirlendi. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisi Tablo 4.3' de verilmiştir.

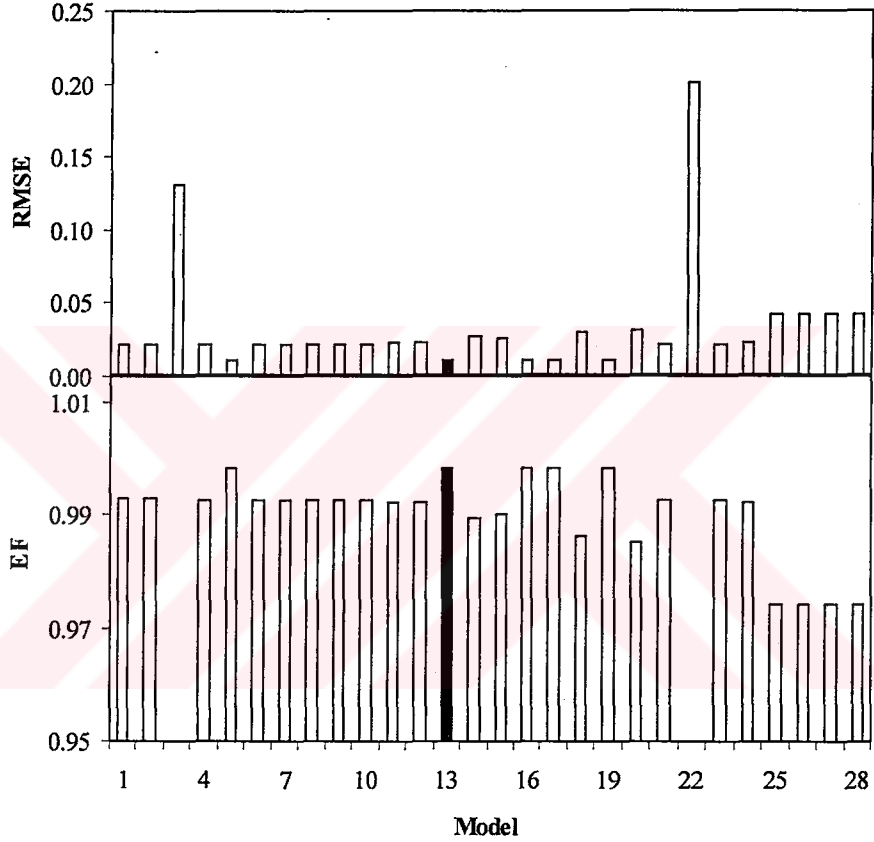
Tablo 4.3. Selüloz Çözeltilerinin Viskozitesine Konsantrasyon ve Sıcaklığın Birlikte Etkisi

Model 1 $\eta = K_3 C^{A_3} \exp(K_5 C^{A_5} / RT)$ $K_3 = 0.047638 \text{ mPas}(\text{kg/m}^3)^{-A_3}$ $A_3 = -0.014282 [-]$ $K_5 = 9019.118 \text{ (J/mol)} (\text{kg/m}^3)^{-A_5}$ $A_5 = 0.0098 [-]$ RMSE=0.021863 MBE=-0.000199 MPE=0.031248 $\chi^2=0.00054$ EF=0.992937 r=0.9999	Model 2 $\eta = K_3 C^{A_3} \exp(K_6 \exp(A_6 C) / RT)$ $K_3 = 0.045883 \text{ mPas}(\text{kg/m}^3)^{-A_3}$ $A_3 = 0.013347 [-]$ $K_6 = 9116.553 \text{ (J/mol)}$ $A_6 = 0.000525 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.021728 MBE=-0.000201 MPE=0.032257 $\chi^2=0.000533$ EF=0.993024 r=0.9964	Model 3 $\eta = K_4 \exp(A_4 C) \exp(K_5 C^{A_5} / RT)$ $K_4 = 1.448098 \text{ mPas}$ $A_4 = -0.500818 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_5 = 1453.301 \text{ (J/mol)} (\text{kg/m}^3)^{-A_5}$ $A_5 = 0.957727 [-]$ RMSE=0.131172 MBE=0.000281 MPE=-0.716291 $\chi^2=0.019426$ EF=0.745758 r=0.8586
Model 4 $\eta = K_4 \exp(A_4 C) \exp(K_6 \exp(A_6 C) / RT)$ $K_4 = 0.046505 \text{ mPas}$ $A_4 = 0.000942 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_6 = 9089.279 \text{ (J/mol)}$ $A_6 = 0.001129 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.022311 MBE=-0.000201 MPE=0.030975 $\chi^2=0.000562$ EF=0.992644 r=0.9962	Model 5 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9} / T + K_{11} C^{A_{11}} / T^2$ $K_7 = -3.01953 (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.00724 [-]$ $K_9 = 1077.414 \text{ K}(\text{kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.00244 [-]$ $K_{11} = 152.6567 \text{ K}^2(\text{kg/m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 1.058033 [-]$ RMSE=0.022216 MBE=-0.000282 MPE=-0.008514 $\chi^2=0.000557$ EF=0.992707 r=0.9966	Model 6 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9} / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T^2$ $K_7 = -2.9953 (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.000114 [-]$ $K_9 = 1069.6 \text{ K}(\text{kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.005779 [-]$ $K_{12} = 7.065106 \text{ K}^2$ $A_{12} = -2.70627 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.022429 MBE=-0.00033 MPE=-0.008662 $\chi^2=0.000607$ EF=0.992566 r=0.9965
Model 7 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{11} C^{A_{11}} / T^2$ $K_7 = -3.01094 (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.004319 [-]$ $K_{10} = 1074.655 \text{ K}$ $A_{10} = 0.000476 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{11} = 22.37114 \text{ K}^2(\text{kg/m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 1.050569 [-]$ RMSE=0.022289 MBE=-0.000328 MPE=-0.008509 $\chi^2=0.0006$ EF=0.992659 r=0.9966	Model 8 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T^2$ $K_7 = -3.01208 (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.004297 [-]$ $K_{10} = 1074.999 \text{ K}$ $A_{10} = 0.000555 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{12} = 7.465647 \text{ K}^2$ $A_{12} = -11.2979 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.022294 MBE=-0.000329 MPE=-0.008506 $\chi^2=0.0006$ EF=0.992656 r=0.9966	Model 9 $\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_9 C^{A_9} / T + K_{11} C^{A_{11}} / T^2$ $K_8 = -3.00354 [-]$ $A_8 = -0.000599 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_9 = 1072.265 \text{ K}(\text{kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.003903 [-]$ $K_{11} = 30.81516 \text{ K}^2(\text{kg/m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = -10.8348 [-]$ RMSE=0.022269 MBE=-0.000328 MPE=-0.008497 $\chi^2=0.000599$ EF=0.992672 r=0.9966
Model 10 $\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_9 C^{A_9} / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T^2$ $K_8 = -2.99359 [-]$ $A_8 = -0.000014 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_9 = 1067.255 \text{ K}(\text{kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.006785 [-]$ $K_{12} = 8276.327 \text{ K}^2$ $A_{12} = -2.22606 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.022174 MBE=-0.000327 MPE=-0.008433 $\chi^2=0.000593$ EF=0.992734 r=0.9966	Model 11 $\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{11} C^{A_{11}} / T^2$ $K_8 = -3.01278 [-]$ $A_8 = -0.001273 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 1075.681 \text{ K}$ $A_{10} = 0.000367 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{11} = 229.147 \text{ K}^2(\text{kg/m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = -76.3313$ RMSE=0.023077 MBE=-0.000339 MPE=-0.009148 $\chi^2=0.000643$ EF=0.992131 r=0.9963	Model 12 $\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T^2$ $K_8 = -3.01305 [-]$ $A_8 = -0.001249 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 1076.084 \text{ K}$ $A_{10} = 0.000348 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{12} = 22.14283 \text{ K}^2$ $A_{12} = -45.8508 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.022867 MBE=-0.000336 MPE=-0.008975 $\chi^2=0.000631$ EF=0.992274 r=0.9964
Model 13 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9} / T + K_{11} C^{A_{11}} / T$ $K_7 = -13.6544 (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.107647 [-]$ $K_9 = 2731.824 \text{ K}(\text{kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.087843 [-]$ $K_{11} = 0.017062 \text{ K}^{-1}(\text{kg/m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.133788 [-]$ RMSE=0.010417 MBE=-0.000534	Model 14 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9} / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T$ $K_7 = -2.90335 (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.009141 [-]$ $K_9 = 1056.355 \text{ K}(\text{kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.009054 [-]$ $K_{12} = -0.000176 \text{ K}^{-1}$ $A_{12} = -0.1642 (\text{kg/m}^3)^{-1}$	Model 15 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{11} C^{A_{11}} / T$ $K_7 = -15.7973 (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.001195 [-]$ $K_{10} = 3068.703 \text{ K}$ $A_{10} = 0.000191 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{11} = 0.020455 \text{ K}^{-1}(\text{kg/m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = -0.000912$

MPE=-0.00228 χ^2 =0.000131 EF=0.998397 r=0.9991	RMSE=0.026878 MBE=-0.000373 MPE=-0.014453 χ^2 =0.000872 EF=0.989325 r=0.9966	RMSE=0.026064 MBE=-0.000407 MPE=-0.012772 χ^2 =0.00082 EF=0.989962 r=0.9990
Model 16 $\ln\eta = K_7C^{A_7} + K_{10}\exp(A_{10}C)/T + K_{12}\exp(A_{12}C)T$ $K_7 = -15.7899 \text{ (kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.000825 \text{ [-]}$ $K_{10} = 3067.953 \text{ K}$ $A_{10} = 0.000246 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_{12} = 0.020439 \text{ K}^{-1}$ $A_{12} = -0.000084 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.010697 MBE=-0.0000552 MPE=-0.002547 χ^2 =0.000138 EF=0.998309 r=0.9990	Model 17 $\ln\eta = K_8\exp(A_8C) + K_9C^{A_9}/T + K_{11}C^{A_{11}}T$ $K_8 = -15.7814 \text{ [-]}$ $A_8 = -0.000119 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_9 = 3065.944 \text{ K(kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.001377 \text{ [-]}$ $K_{11} = 0.020433 \text{ K}^{-1} \text{ (kg/m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = -0.000074 \text{ [-]}$ RMSE=0.010679 MBE=-0.000055 MPE=-0.00252 χ^2 =0.000138 EF=0.998315 r=0.9990	Model 18 $\ln\eta = K_8\exp(A_8C) + K_9C^{A_9}/T + K_{12}\exp(A_{12}C)T$ $K_8 = 3.728638$ $A_8 = -0.033474 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_9 = 35.98975 \text{ K(kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.741737 \text{ [-]}$ $K_{12} = -0.010698 \text{ K}^{-1}$ $A_{12} = -0.017041 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.030493 MBE=-0.000528 MPE=-0.016022 χ^2 =0.001122 EF=0.986261 r=0.9936
Model 19 $\ln\eta = K_8\exp(A_8C) + K_{10}\exp(A_{10}C)/T + K_{11}C^{A_{11}}T$ $K_8 = -15.7521 \text{ [-]}$ $A_8 = 0.000267 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 3062.406 \text{ K}$ $A_{10} = 0.000619 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_{11} = 0.020375 \text{ K}^{-1} \text{ (kg/m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.002037 \text{ [-]}$ RMSE=0.010708 MBE=-0.000058 MPE=-0.002383 χ^2 =0.000138 EF=0.998306 r=0.9990	Model 20 $\ln\eta = K_8\exp(A_8C) + K_{10}\exp(A_{10}C)/T + K_{12}\exp(A_{12}C)T$ $K_8 = 3.797845 \text{ [-]}$ $A_8 = 0.00157 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 10.74264 \text{ K}$ $A_{10} = 0.008121 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_{12} = -0.010863 \text{ K}^{-1}$ $A_{12} = 0.000404 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.031629 MBE=-0.00057 MPE=-0.016951 χ^2 =0.001129 EF=0.985218 r=0.9931	Model 21 $\log\eta = K_7C^{A_7}/T - K_9C^{A_9}$ $K_7 = 464.523 \text{ K(kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.005777 \text{ [-]}$ $K_9 = 1.300846 \text{ (kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.000115 \text{ [-]}$ RMSE=0.02243 MBE=-0.00033 MPE=-0.008657 χ^2 =0.000568 EF=0.992566 r=0.9965
Model 22 $\log\eta = K_7C^{A_7}/T - K_{10}\exp(A_{10}C)$ $K_7 = 238.0405 \text{ K(kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.560458 \text{ [-]}$ $K_{10} = 0.888021$ $A_{10} = -0.460333 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.201302 MBE=-0.006753 MPE=-1.39203 χ^2 =0.045751 EF=0.401228 r=0.6254	Model 23 $\log\eta = K_8\exp(A_8C)/T - K_9C^{A_9}$ $K_8 = 466.8661 \text{ K}$ $A_8 = 0.000555 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_9 = 1.30813 \text{ (kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.04297 \text{ [-]}$ RMSE=0.022294 MBE=-0.000329 MPE=-0.008509 χ^2 =0.000561 EF=0.992656 r=0.9966	Model 24 $\log\eta = K_8\exp(A_8C)/T - K_{10}\exp(A_{10}C)$ $K_8 = 467.3363 \text{ K}$ $A_8 = 0.000348 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 1.308549$ $A_{10} = -0.001248 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.022867 MBE=-0.000337 MPE=-0.008899 χ^2 =0.00059 EF=0.992274 r=0.9964
Model 25 $\eta = K_7C^{A_7} - K_9C^{A_9}\log T$ $K_7 = 32.39053 \text{ mPas(kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.025424 \text{ [-]}$ $K_9 = 12.35871 \text{ mPas(kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.025671 \text{ [-]}$ RMSE=0.041698 MBE=-7.14x10 ⁻⁷ MPE=-0.013607 χ^2 =0.001963 EF=0.9743085 r=0.9866	Model 26 $\eta = K_7C^{A_7} - K_{10}\exp(A_{10}C)\log T$ $K_7 = 33.48736 \text{ mPas(kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.000625 \text{ [-]}$ $K_{10} = 12.79798 \text{ mPas}$ $A_{10} = -0.000094 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.041901 MBE=3.42x10 ⁻⁷ MPE=-0.012814 χ^2 =0.001982 EF=0.974057 r=0.9865	Model 27 $\eta = K_8\exp(A_8C) - K_9C^{A_9}\log T$ $K_8 = 33.49957 \text{ mPas}$ $A_8 = 0.000097 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_9 = 12.80281 \text{ mPas(kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.000624 \text{ [-]}$ RMSE=0.041907 MBE=-3.26x10 ⁻⁷ MPE=-0.012776 χ^2 =0.001983 EF=0.97405 r=0.9865
Model 28 $\eta = K_8\exp(A_8C) - K_{10}\exp(A_{10}C)\log T$ $K_8 = 32.56002 \text{ mPas}$ $A_8 = 0.005905 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 12.42452 \text{ mPas}$ $A_{10} = 0.005953 \text{ (kg/m}^3)^{-1}$ RMSE=0.041917 MBE=-2.89x10 ⁻⁵ MPE=-0.012812 χ^2 =0.001984 EF=0.974038 r=0.9865		

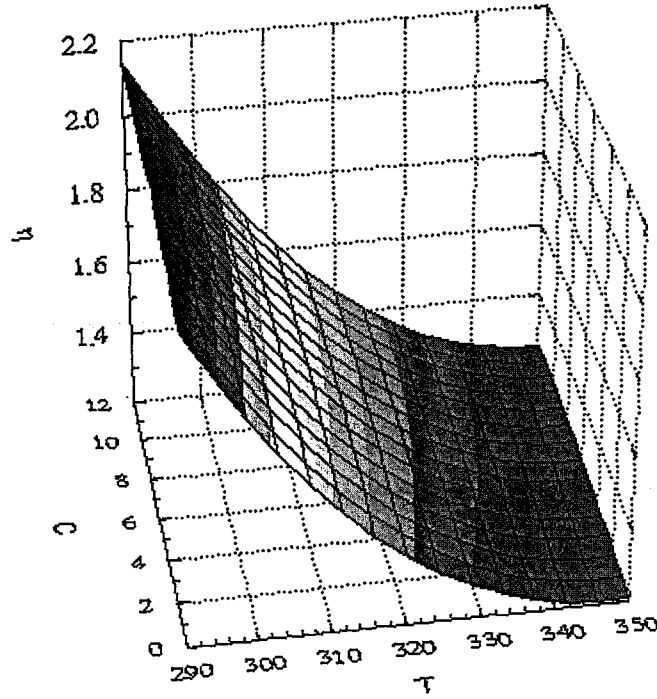
[-]: Boyutsuz η : [mPas] T: [K] C: [kg/m³]

Bu eşitlikler kendi aralarında mukayese edildiği zaman Model 13'ün en yüksek regresyon katsayısının yanı sıra en düşük RMSE değerine ve en yüksek modelleme yeteneğine (EF) sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.9). Bu nedenle; model 13, 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.



Şekil 4.9. Modeller için RMSE ve EF değerleri

Şekil 4.10'da model 13 kullanılarak hesaplanan viskozitelerin sıcaklık ve konsantrasyon ile değişimi görülmektedir.



Şekil 4.10. Model 13'den hesaplanan viskozitelerin sıcaklık ve konsantrasyon ile değişimi

4.4. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Reolojisi

Portakal kabuğu selülozundan elde edilen karboksimetil selülozun (CMC) verimi ve süstitüsyon derecesi sırasıyla % 59.32 (K.M.'de) ve DS:0.6705 olarak bulunmuştur. Farklı tiplerdeki CMC'nin süstitüsyon derecesi 0.4-1.5 arasında değişmektedir (Keller, 1997). Pompalanabilir akışkanların akış özellikleri akışkanın viskozitesine bağlı olduğundan, farklı konsantrasyonlardaki CMC çözeltilerinin kullanıldığı karıştırıcı, pompa, ısıtıcı ve soğutucu gibi cihazların tasarımında ve ısı transfer işlemlerinde CMC çözeltilerinin reolojik özellikleri önemli rol oynar. Bu nedenle, CMC çözeltilerinin karıştırılması, pompalanması, ısıtılması ve soğutulması gibi işlemlerin tasarımında CMC çözeltilerinin reolojik özelliklerinin bilinmesi gerekir. Reolojik özellikler ile ilgili veriler ısı değiştiricilerin optimizasyonu için gereklidir. CMC çözeltilerinin reolojik davranışları, makromoleküler zincir yani hidrofobik grupların dağılımına neden olan glikozidik bağların α ve β konfigürasyonu ile de ilgilidir. Boyut dağılımı, partikül şekli, elektriksel ve yüzey

özellikler ve asılı katıların etkileşimi de akış davranışını etkiler (Dial ve Steffe, 1990; Abdelrahim ve Ramaswamy, 1995; Guerrero ve Alzamora, 1997; Merle ve ark., 1999).

Akışkanların reolojik özelliklerini tarif etmek için Newtonian model (Khalil ve ark., 1989; Ibarz ve ark., 1994; Giner ve ark., 1996), Bingham modeli (Fichtali ve ark., 1993), Power-law veya Ostwald-de Waele modeli (Vitali ve ark., 1974; Vitali ve Rao, 1982) kullanılmaktadır.

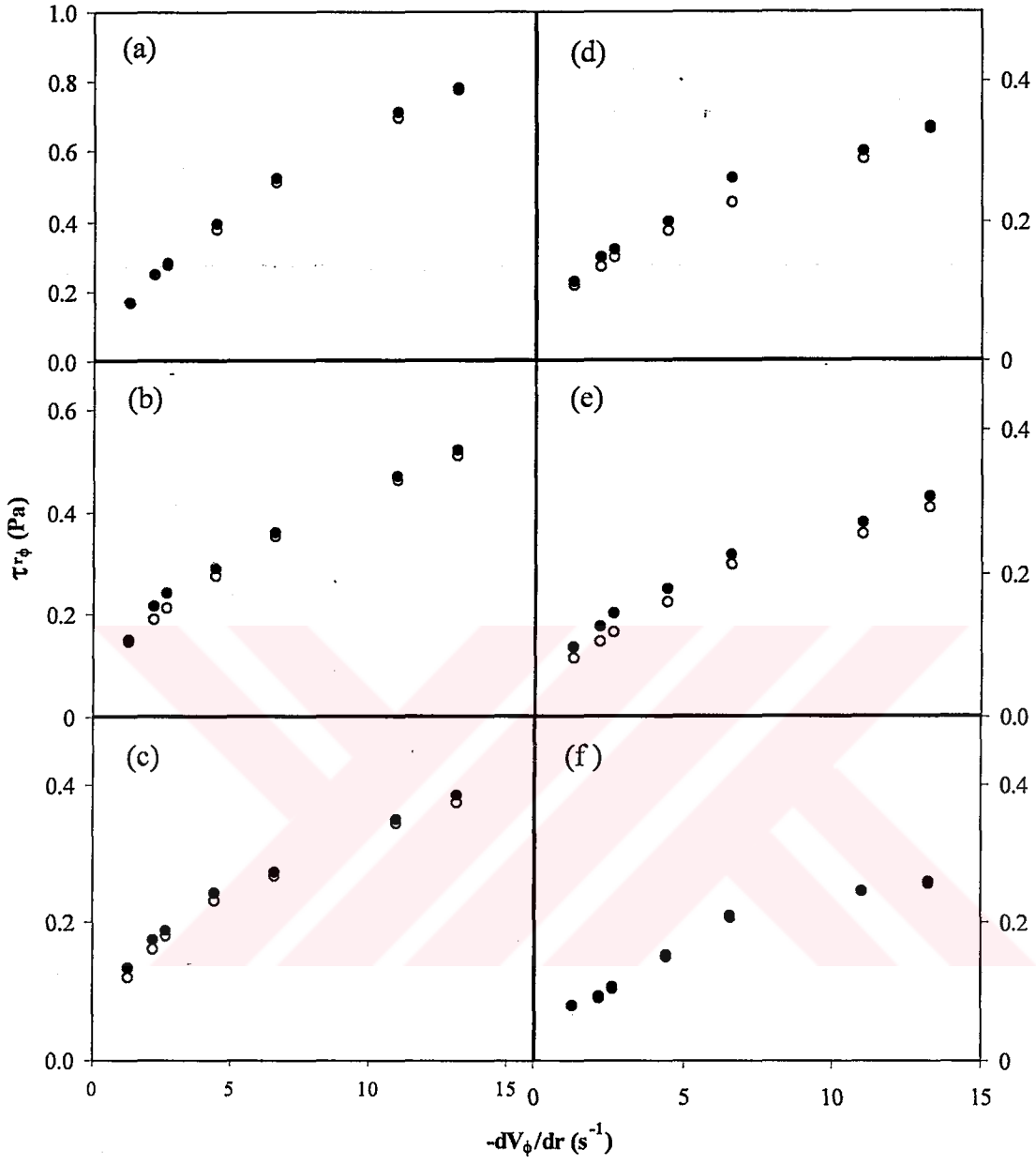
Karboksimetil selüloz çözeltilerinin incelenen tüm sıcaklık ve konsantrasyonlarda hangi model ile daha iyi temsil edildiğini belirlemek amacıyla hesaplanan Power law, Bingham ve Casson modellerinin parametrelerinin farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki değerleri Tablo 4.4' de gösterilmiştir.

Pseudoplastiklik derecesi akış davranış indeksi (n) ile ölçülür ve pseudoplastiklik arttığı zaman n değeri azalır. Akışkanlık indeksi n değerlerinin tüm konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde 1'den küçük olması, power law model için regresyon katsayısı değerlerinin diğer modellere kıyasla daha yüksek olması ve Bingham modelindeki eşik kayma gerilimi τ_B değerlerinin ve Casson modelindeki τ_C değerlerinin sıfıra yakın olması, CMC çözeltilerinin power law modeline uyduğunu ve bu modelin CMC çözeltilerinin akış davranışını açıklamada kullanılabileceğini göstermektedir. 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.

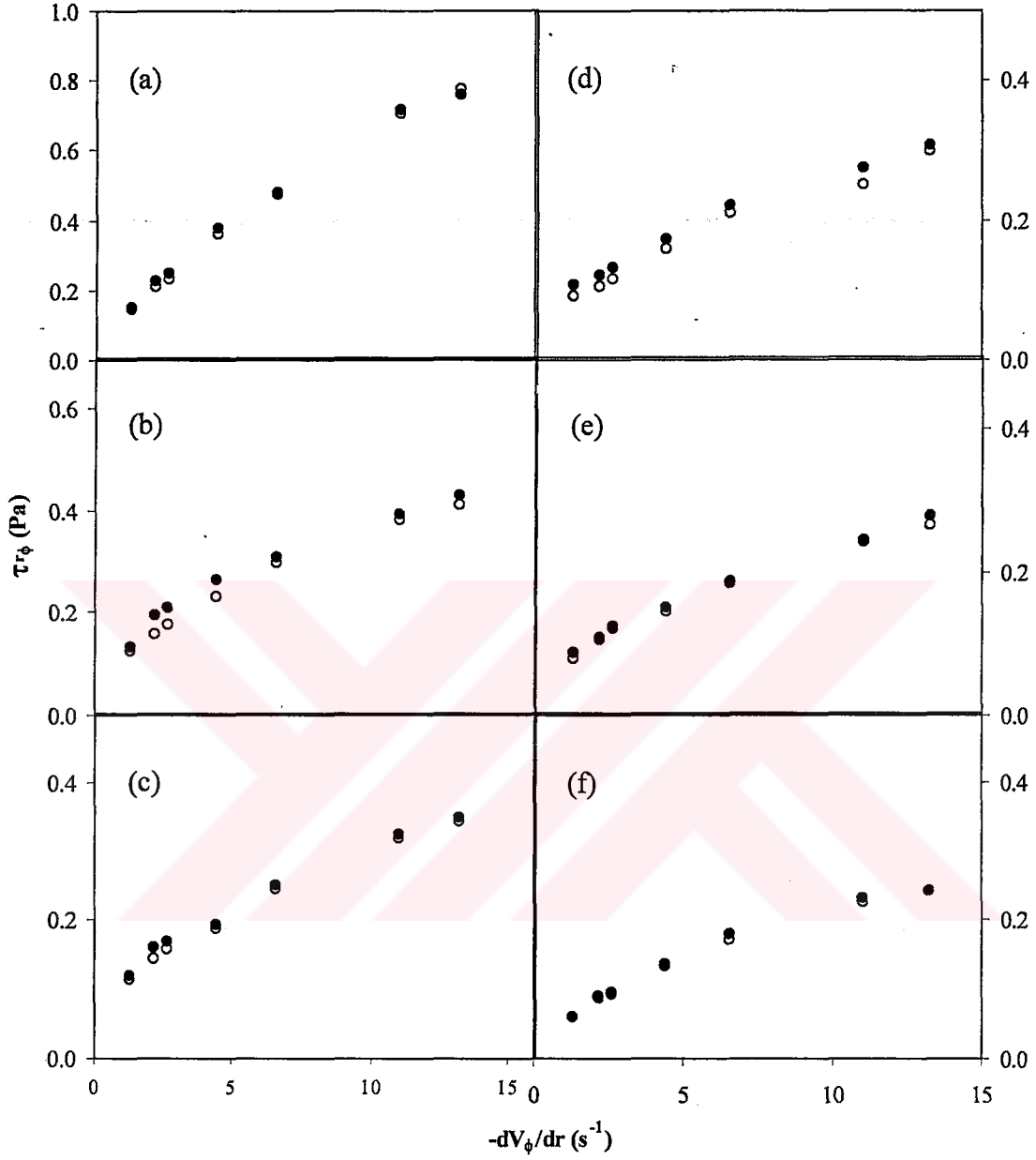
Tablo 4.4. Power Law, Bingham ve Casson Model Parametreleri

Sıcaklık (°C)	Konsantrasyon (kg/m ³)	Power law modeli			Bingham modeli			Casson modeli		
		n	m (Pas ⁿ)	r	η_B (Pas)	τ_B (Pa)	r	τ_C (Pa) ^{0.5}	η_C (Pas) ^{0.5}	r
10	10	0.6456	0.1497	0.9992	50.9	0.1413	0.9917	0.2146	0.1892	0.9957
	15	0.5051	0.1404	0.9978	29.1	0.1491	0.9894	0.2695	0.1262	0.9929
	20	0.4421	0.1214	0.9982	19.8	0.1316	0.9868	0.2696	0.0976	0.9935
	25	0.4560	0.1029	0.9953	17.7	0.1112	0.9780	0.2421	0.0947	0.9891
	30	0.4784	0.0882	0.9974	16.5	0.0949	0.9837	0.2190	0.0934	0.9917
	35	0.5306	0.0683	0.9873	15.6	0.0712	0.9675	0.1749	0.0970	0.9817
20	10	0.6949	0.1301	0.9980	52.0	0.1145	0.9928	0.1792	0.1970	0.9966
	15	0.4649	0.1293	0.9976	23.0	0.1392	0.9930	0.2686	0.1090	0.9890
	20	0.4632	0.1048	0.9967	18.5	0.1136	0.9921	0.2482	0.0954	0.9961
	25	0.4945	0.0848	0.9969	16.9	0.0908	0.9930	0.2164	0.0936	0.9970
	30	0.5150	0.0719	0.9977	15.4	0.0763	0.9955	0.1946	0.0912	0.9982
	35	0.5716	0.0574	0.9953	15.2	0.0580	0.9803	0.1500	0.0989	0.9895
30	10	0.5509	0.1118	0.9929	27.2	0.1179	0.9982	0.2398	0.1222	0.9963
	15	0.5502	0.0965	0.9965	23.6	0.0998	0.9850	0.2068	0.1195	0.9923
	20	0.5442	0.0843	0.9879	20.2	0.0869	0.9683	0.1887	0.1122	0.9813
	25	0.5834	0.0697	0.9978	19.2	0.0702	0.9683	0.1659	0.1107	0.9939
	30	0.6054	0.0642	0.9978	19.1	0.0633	0.9879	0.1520	0.1127	0.9836
	35	0.6046	0.0469	0.9973	13.9	0.0460	0.9853	0.1270	0.0973	0.9904
40	10	0.6043	0.1036	0.9946	30.7	0.1017	0.9825	0.1892	0.1443	0.9873
	15	0.6052	0.0860	0.9981	25.5	0.0857	0.9925	0.1825	0.1280	0.9951
	20	0.5541	0.0705	0.9972	17.4	0.0734	0.9932	0.1817	0.1009	0.9976
	25	0.5931	0.0626	0.9962	17.8	0.0625	0.9864	0.1530	0.1082	0.9893
	30	0.6426	0.0501	0.9988	16.8	0.0484	0.9964	0.1323	0.1060	0.9982
	35	0.7686	0.0347	0.9991	17.4	0.0272	0.9962	0.0723	0.1199	0.9966
50	10	0.5693	0.0868	0.9989	22.6	0.0895	0.9965	0.1984	0.1160	0.9990
	15	0.6030	0.0736	0.9985	21.7	0.0730	0.9899	0.1647	0.1195	0.9936
	20	0.5951	0.0607	0.9987	17.4	0.0608	0.9901	0.1533	0.1059	0.9959
	25	0.6771	0.0452	0.9957	16.9	0.0427	0.9978	0.1234	0.1067	0.9971
	30	0.7086	0.0393	0.9978	16.4	0.0338	0.9933	0.0942	0.1119	0.9952
	35	0.8307	0.0281	0.9989	16.9	0.0189	0.9994	0.0598	0.1184	0.9993

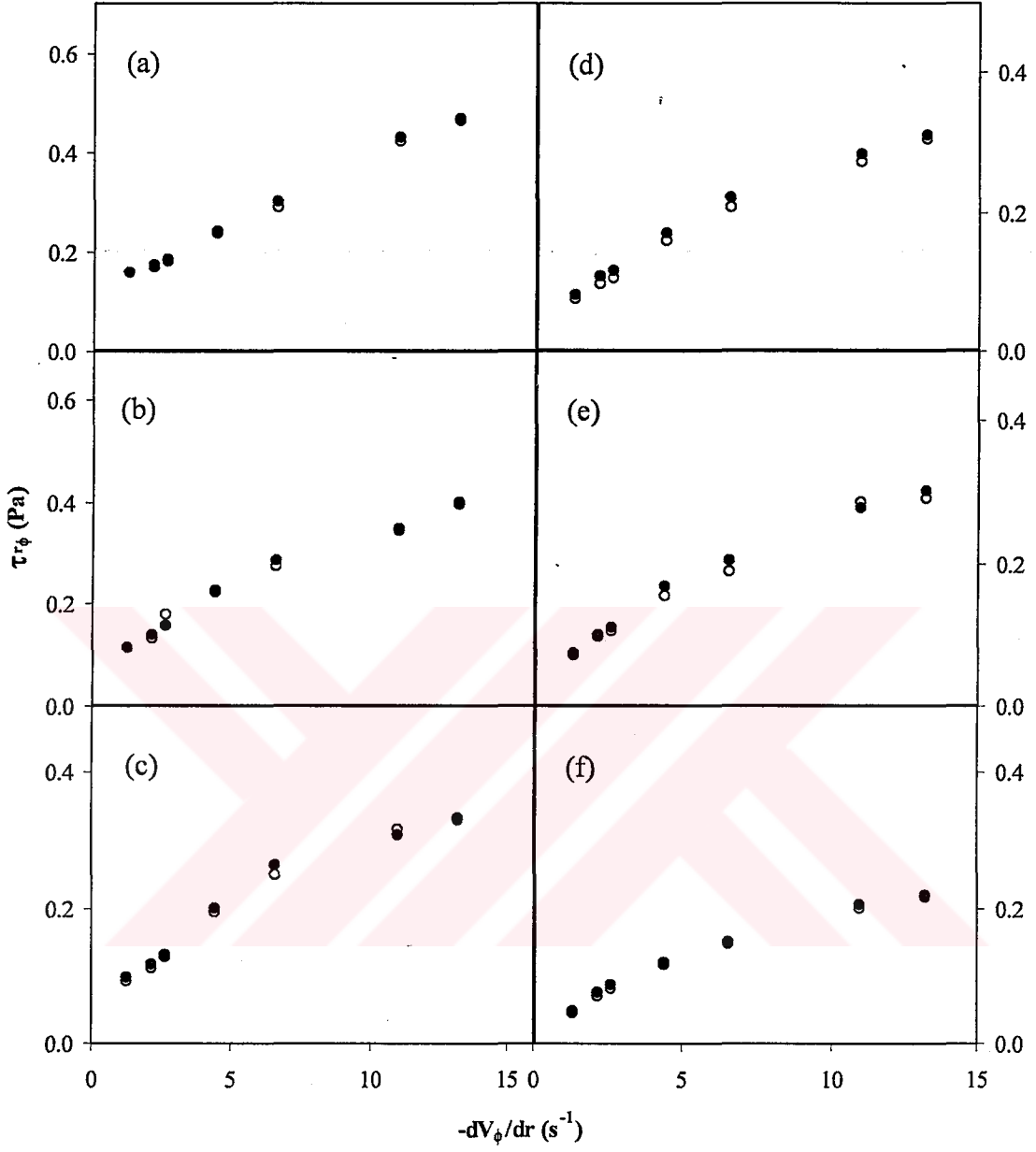
Şekil 4.11-4.15’de sırasıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 °C’deki CMC çözeltilerinin 1.32-13.2 s⁻¹ aralığındaki artan ve azalan kayma hızları için 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 kg/m³ konsantrasyonlardaki power law model kayma hızı-kayma gerilimi ilişkisi artan ve azalan kayma hızları için verilmiştir.



Şekil 4.11. 10 °C' deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (• Artan kayma hızı, o Azalan kayma hızı)
a: 35 kg/m³, b: 30 kg/m³, c: 25 kg/m³, d: 20kg/m³, e: 15 kg/m³, f: 10 kg/m³

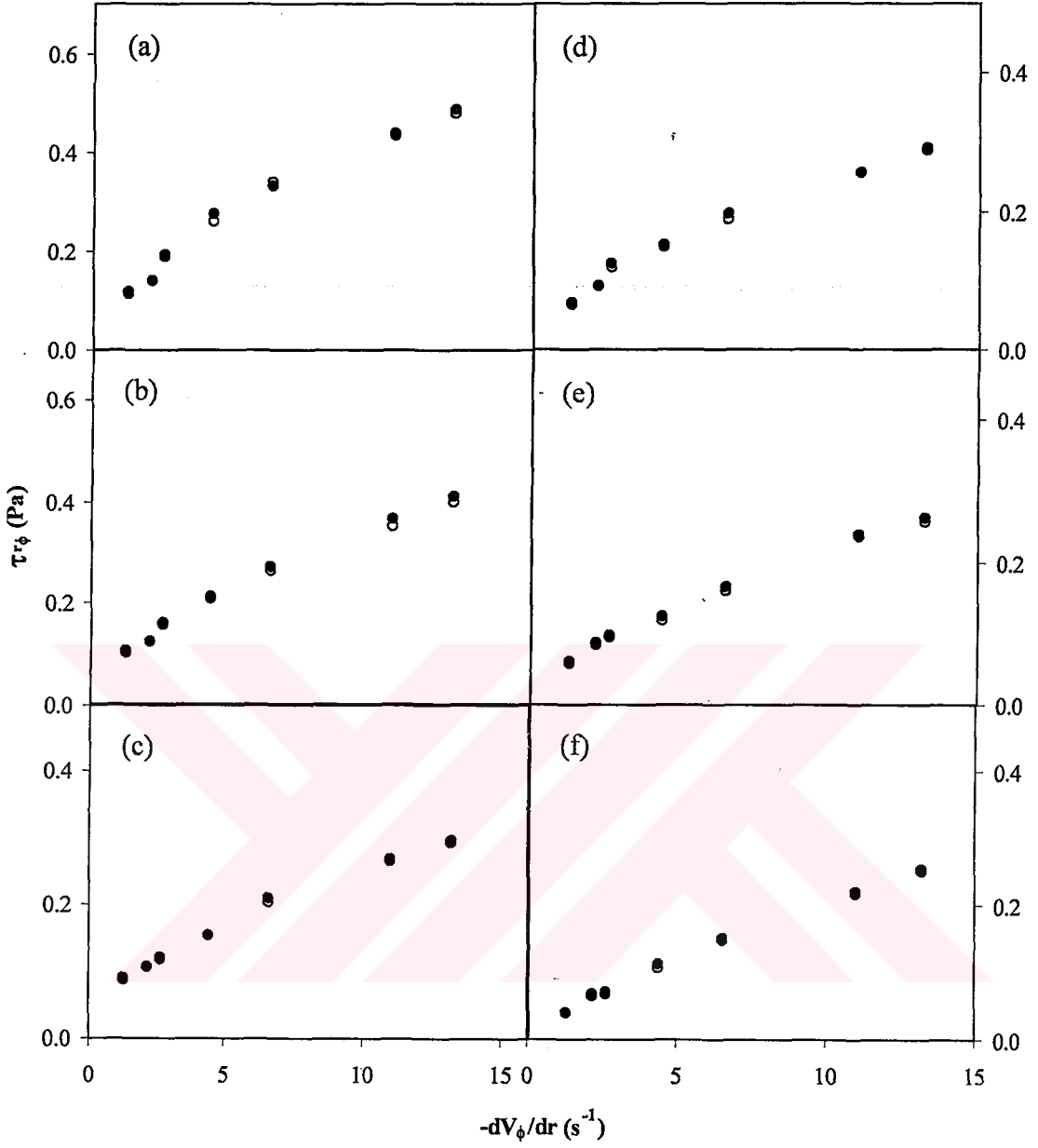


Şekil 4.12. 20 °C' deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (• Artan kayma hızı, o Azalan kayma hızı)
a: 35 kg/m³, b: 30 kg/m³, c: 25 kg/m³, d: 20kg/m³, e: 15 kg/m³, f: 10 kg/m³

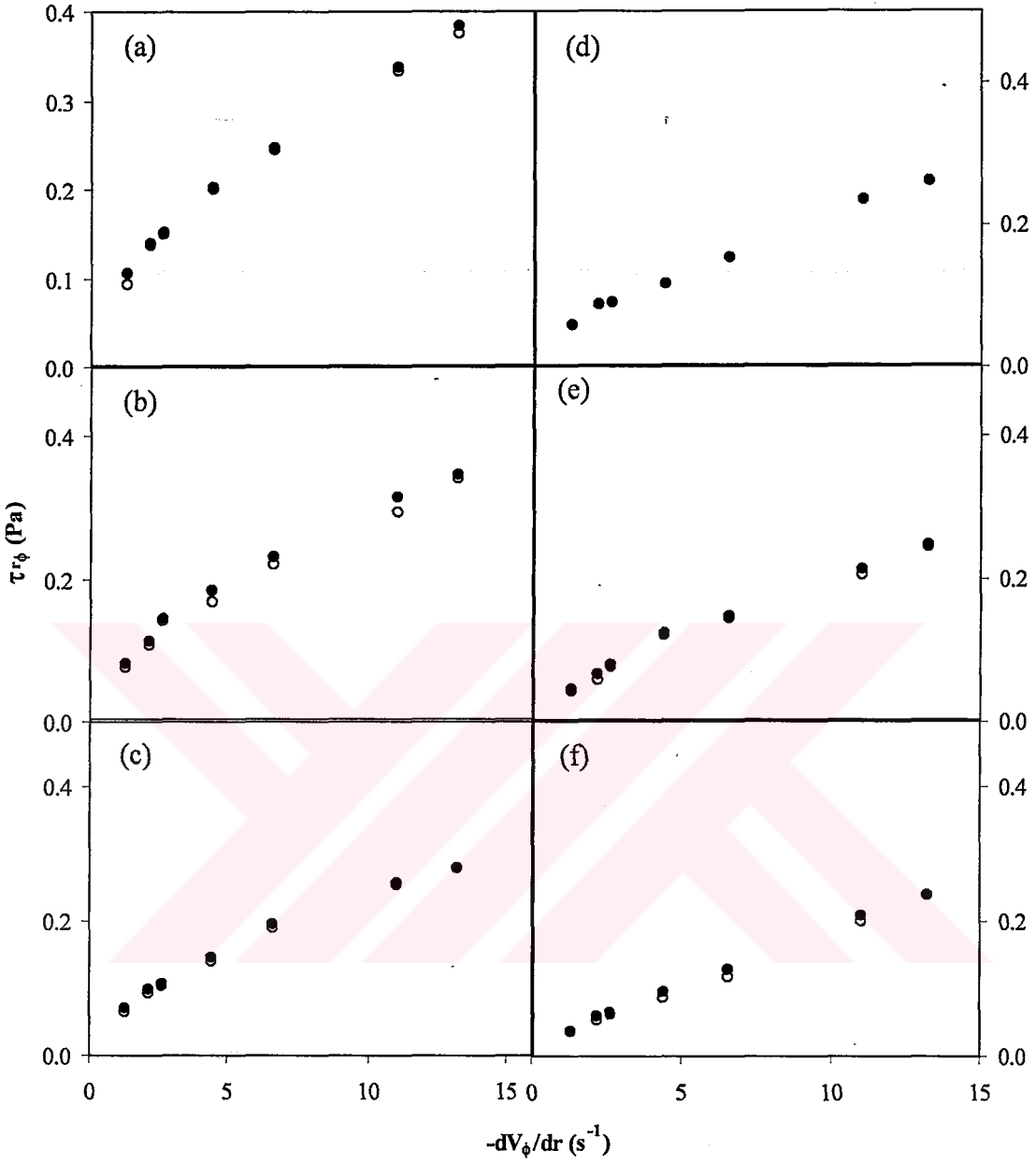


Şekil 4.13. 30 °C' deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (● Artan kayma hızı, ○ Azalan kayma hızı)

a: 35 kg/m^3 , b: 30 kg/m^3 , c: 25 kg/m^3 , d: 20 kg/m^3 , e: 15 kg/m^3 , f: 10 kg/m^3



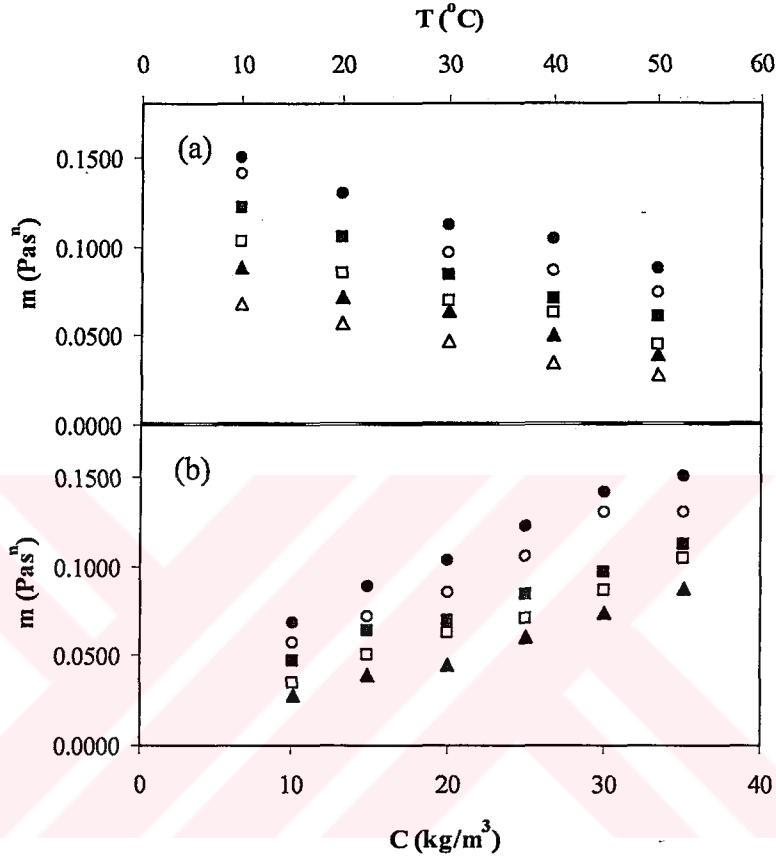
Şekil 4.14. 40 °C' deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (• Artan kayma hızı, o Azalan kayma hızı)
a: 35 kg/m³, b: 30 kg/m³, c: 25 kg/m³, d: 20kg/m³, e: 15 kg/m³, f: 10 kg/m³



Şekil 4.15. 50 °C' deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (• Artan kayma hızı, o Azalan kayma hızı)
a: 35 kg/m³, b: 30 kg/m³, c: 25 kg/m³, d: 20kg/m³, e: 15 kg/m³, f: 10 kg/m³

Artan kayma hızları için, belli bir kayma hızındaki kayma gerilimi değerleri azalan kayma hızları için bulunan değerlerden biraz daha yüksek bulunmuştur. Bu histeris CMC çözeltilerinin zaman bağımlı akış davranışı sergilediğini gösterir (Steffe, 1996).

İki parametrelili bir model olan power law modelindeki akışkanlık sabiti m' in artan kayma hızları için hesaplanmış değerlerinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimi Şekil 4.16' da verilmiştir.



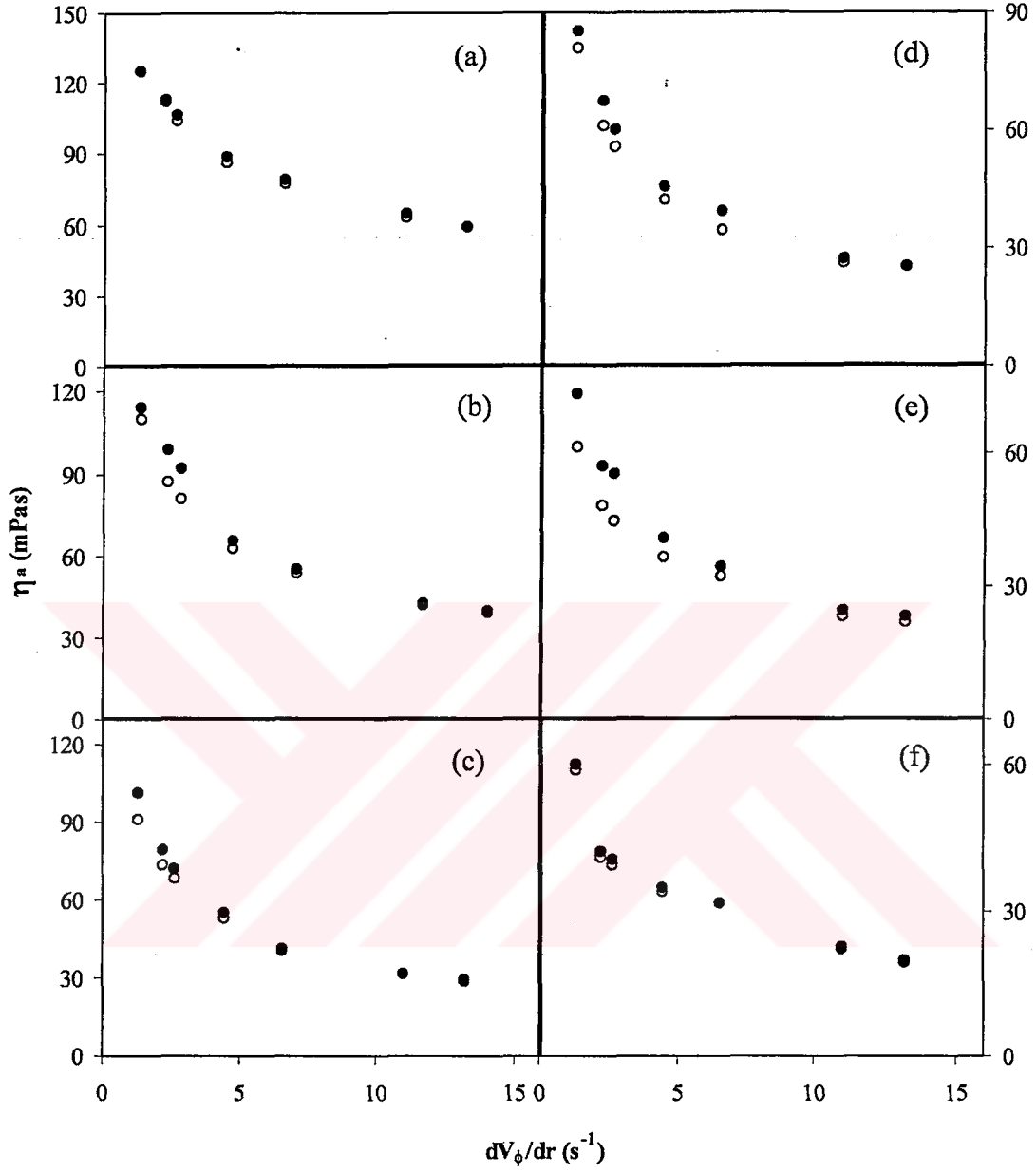
Şekil 4.16. Power model parametresi m değerlerinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimi
 (a: Konsantrasyon (kg/m^3): • 10, ○ 15, ■ 20, □ 25, ▲ 30, △ 35)
 (b: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): • 10, ○ 20, ■ 30, □ 40, ▲ 50)

Akışkanlık sabiti m ve akış davranış indeksi n , power law modeldeki tipik reolojik parametrelerdir. Akışkanlık sabiti m , konsantrasyon ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Halbuki akış davranış indeksi n , akışkanlık sabitinin aksine polimer çözeltinin konsantrasyon ve sıcaklığından bağımsızdır (Wanchoo ve ark., 1966; Hassan ve Hobani, 1998). Akışkanlık sabiti m değerlerinin sıcaklıktaki artış ile azaldığı, konsantrasyondaki artış ile ise arttığı Şekil 4.16' da görülmektedir. Abdelrahim ve Ramaswamy (1995) 'nin ticari CMC' nin reolojik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada da benzer eğilim gözlenmiştir. Akışkanlık sabiti m

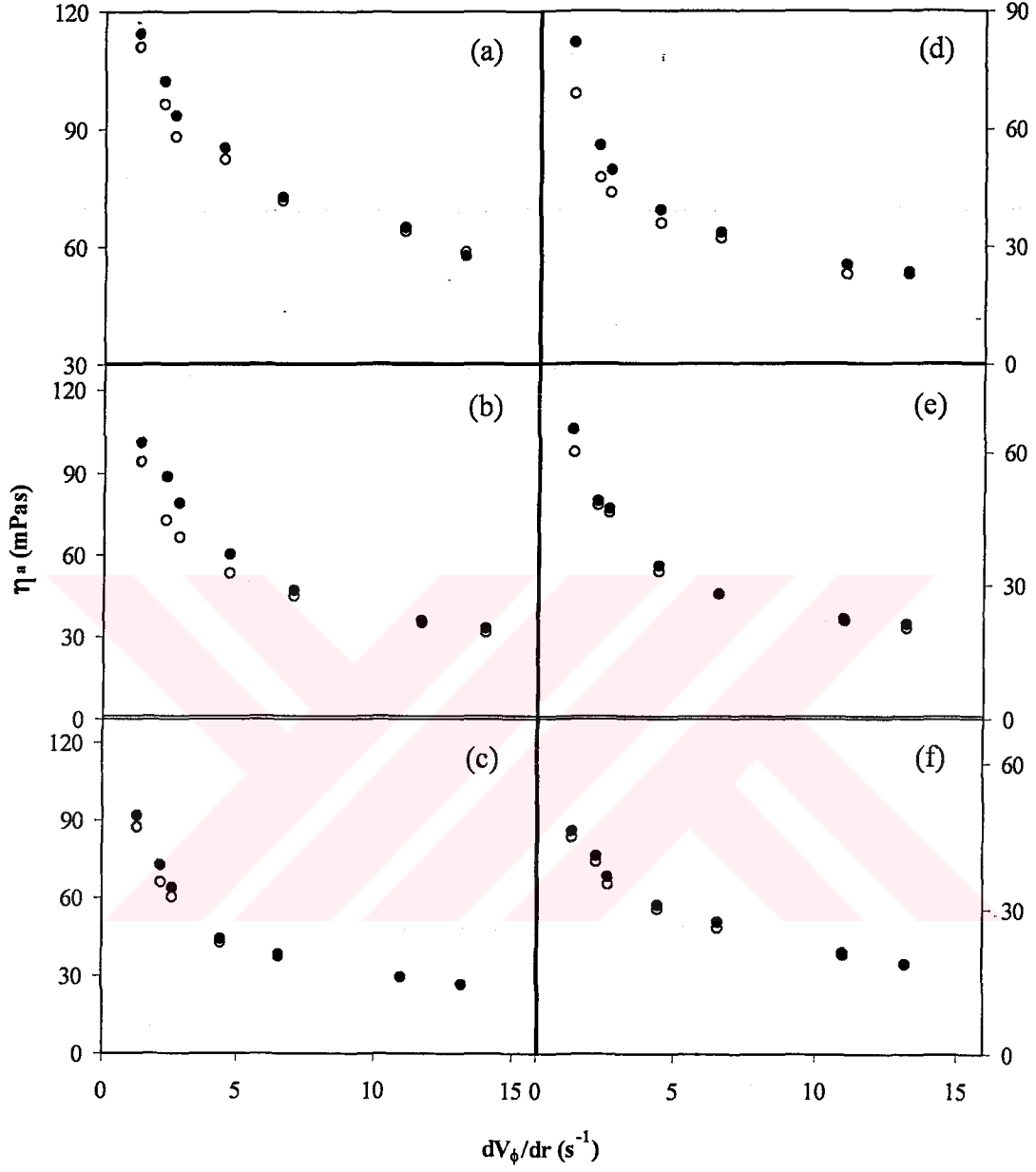
değerlerinin belli bir sıcaklıkta konsantrasyondaki artış ile artması partikül-partikül etkileşimindeki artıştan ileri gelir (Vitali ve Rao, 1982). Akış davranış indeksi n değerleri ile konsantrasyon ve sıcaklık arasında herhangi bir ilişki gözlenmemiştir.

Verilen herhangi bir kayma hızında, kayma gerilimi-kayma hızı oranı görünür viskozite olarak adlandırılır. 10, 20, 30, 40 ve 50 °C'de ve 10-35 kg/m³ konsantrasyon aralığında CMC çözeltilerinin görünür viskozite değerlerinin kayma hızı ile değişimi Şekil 4.17-4.21' de verilmiştir.

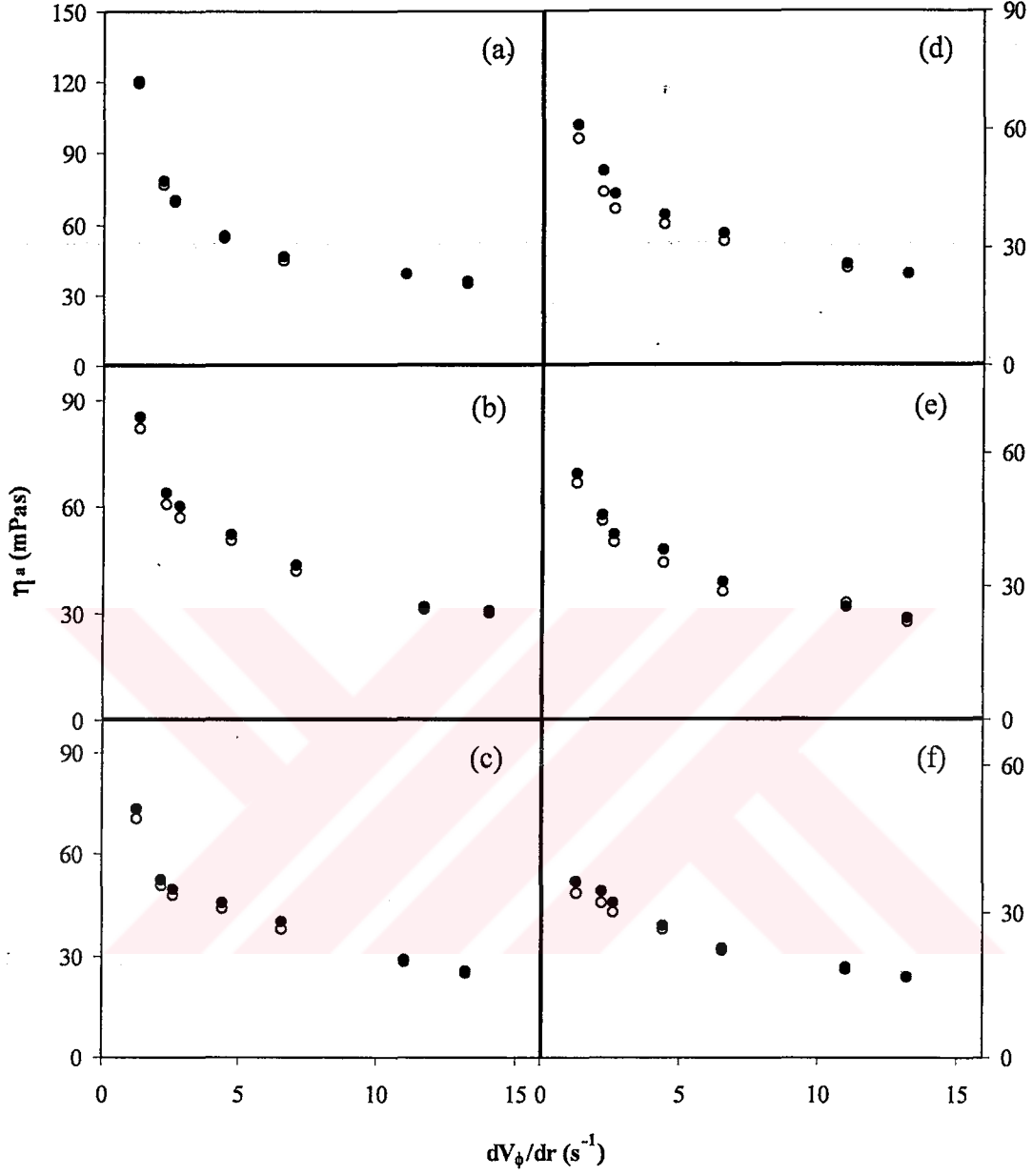




Şekil 4.17. 10 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
 (• Artan kayma hızı, o Azalan kayma hızı)
 a: 35 kg/m³, b: 30 kg/m³, c: 25 kg/m³, d: 20kg/m³, e: 15 kg/m³, f: 10 kg/m³



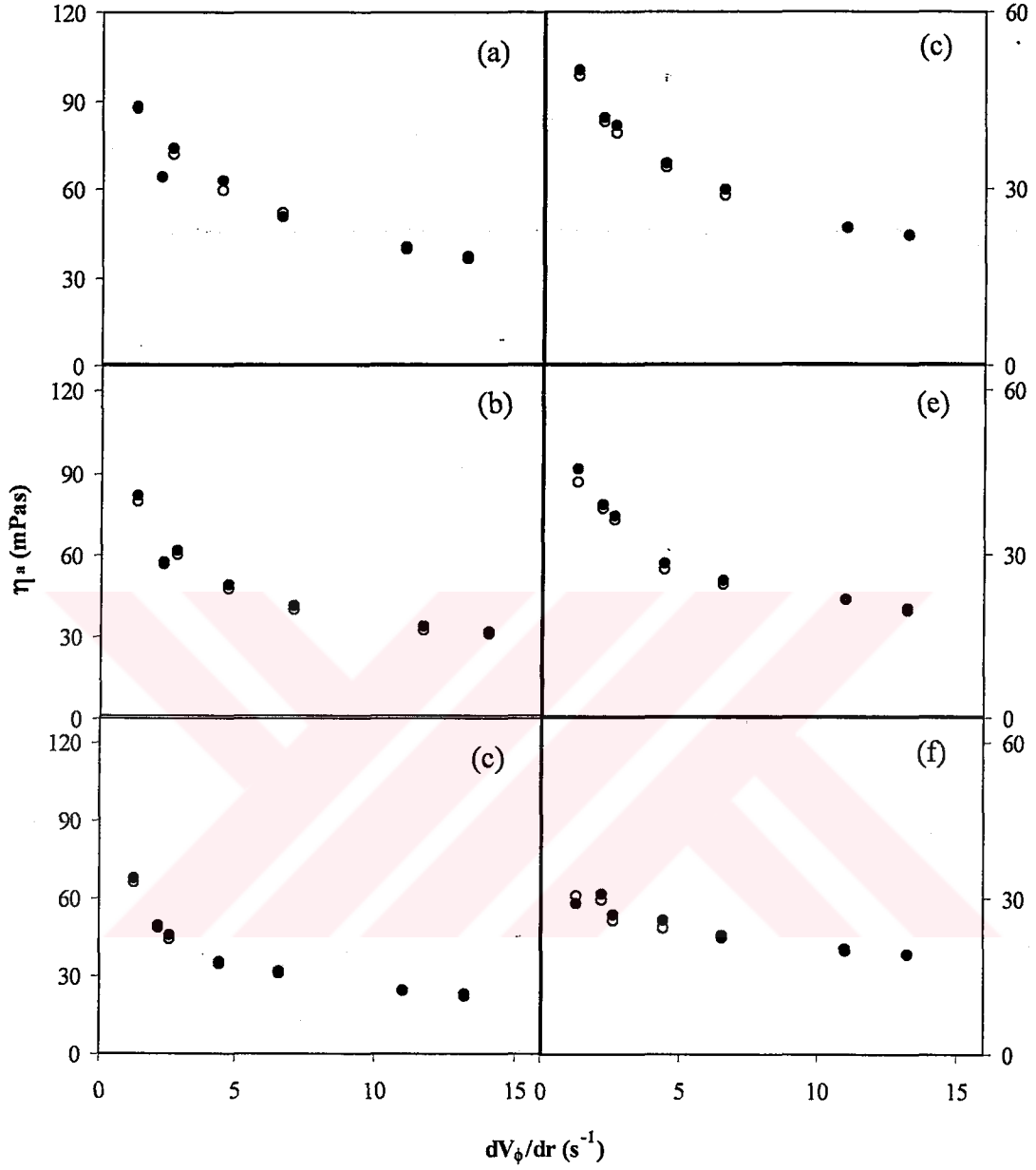
Şekil 4.18. 20 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
 (• Artan kayma hızı, o Azalan kayma hızı)
 a: 35 kg/m³, b: 30 kg/m³, c: 25 kg/m³, d: 20kg/m³, e: 15 kg/m³, f: 10 kg/m³



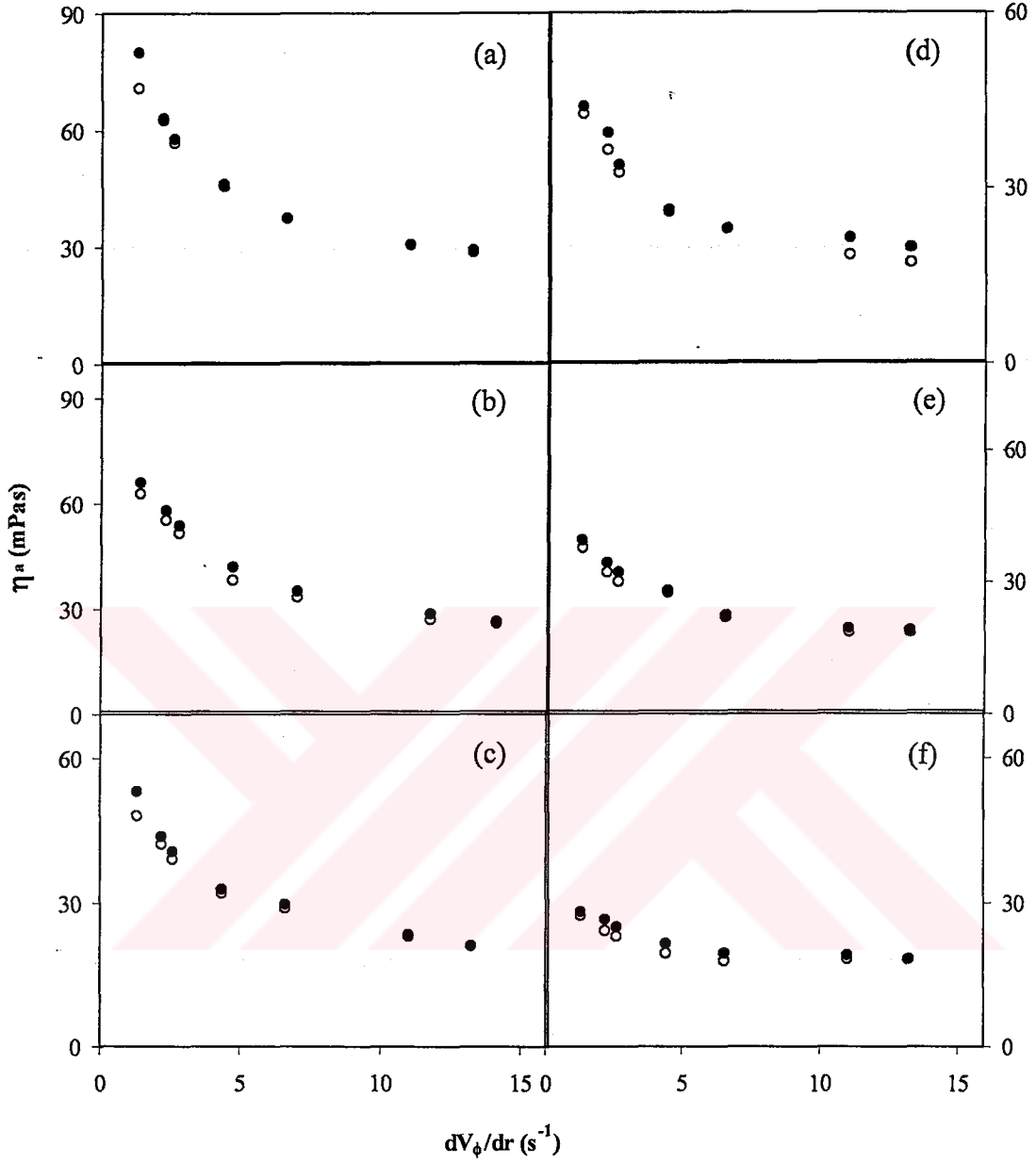
Şekil 4.19. 30 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği

(● Artan kayma hızı, ○ Azalan kayma hızı)

a: 35 kg/m³, b: 30 kg/m³, c: 25 kg/m³, d: 20kg/m³, e: 15 kg/m³, f: 10 kg/m³



Şekil 4.20. 40 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
 (• Artan kayma hızı, o Azalan kayma hızı)
 a: 35 kg/m³, b: 30 kg/m³, c: 25 kg/m³, d: 20kg/m³, e: 15 kg/m³, f: 10 kg/m³



Şekil 4.21. 50 °C' deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
 (● Artan kayma hızı, ○ Azalan kayma hızı)
 a: 35 kg/m³, b: 30 kg/m³, c: 25 kg/m³, d: 20kg/m³, e: 15 kg/m³, f: 10 kg/m³

Kayma hızının artmasıyla görünür viskozitenin azalması CMC çözeltilerinin akış davranışını pseudoplastik (shear-thinning davranış) olduğunu göstermektedir. Kayma hızının artması ile uzun zincirli moleküllerin düzeni bozulur ve akışa karşı moleküllerarası direnç azalır ve böylece görünür viskozite azalır (Geankoplis,

1983). Düşük kayma hızlarında görünür viskozite hızlı 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). Farklı türlerde CMC'nin reolojik davranışları çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiş ve CMC çözeltilerinin pseudoplastik akış davranışı sergiledikleri ifade edilmiştir (Lindberg ve ark., 1987; Cheng ve ark., 1999; Escudier ve ark., 2001). Westra (1989), $0.1-100 \text{ s}^{-1}$ kayma hızlarında ksantan gum içeren CMC' nin reolojisini incelediği bir çalışmada reolojik davranışın pseudoplastik davranış olduğunu ifade etmiştir. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin viskozitelerindeki azalma makromoleküler agregatların kırılmasına atfedilebilir (Almedia ve Dias, 1997). CMC'nin tipi, sıcaklık ve özellikle konsantrasyon CMC çözeltilerinin reolojik davranışlarını önemli ölçüde etkiler (Pilizota ve ark., 1996). Kulicke ve ark. (1996), aynı kayma hızında, destile su ile hazırlanan CMC çözeltilerinin görünür viskozite değerlerinin, 0.01 M ve 1 M NaCl çözeltileri ile hazırlanan CMC çözeltilerinin görünür viskozite değerlerinden daha yüksek 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).

Görünür viskozitenin, konsantrasyon arttıkça arttığı, sıcaklıktaki artış ile düştüğü Şekil 4.17- 4.21' de görülmektedir. Yüksek CMC konsantrasyonlarında kayma hızındaki artışa karşı görünür viskozitenin duyarlılığı daha fazla olmuştur. 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. 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

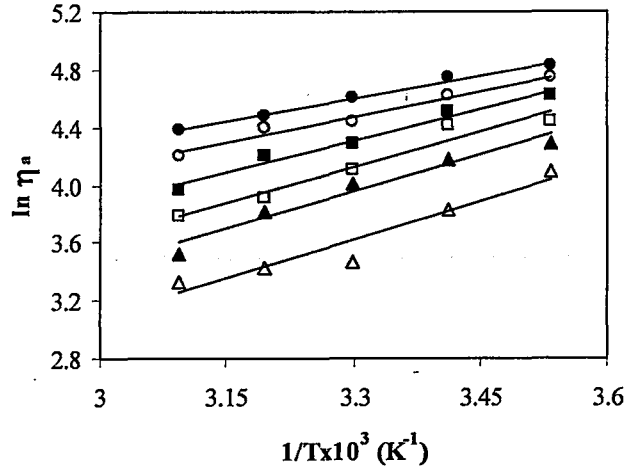
suyunun kaybı neden olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla görünür viskozitenin düşmesi muhtemelen çözeltideki moleküllerin termal degradasyonu ve moleküllerarası bağların zayıflaması ve kırılması nedeniyle de olabilir. Bir sıvının viskozitesi moleküler hareketi sınırlayan moleküllerarası kuvvetlerin bir fonksiyonudur. Bu kuvvetler serbest hacmi belirleyen moleküllerarası boşluklara bağlıdır ve sıcaklıktaki değişim ile etkilenir. Yüksek sıcaklıklarda molekülün termal enerjisi moleküllerarası uzaklığın artması ile artar ve moleküllerarası kuvvetlerin ve dolayısıyla viskozitenin azalmasına neden olur (Holdsworth, 1971).

Artan ve azalan kayma hızları için, sabit bir kayma hızında, görünür viskozite değerleri arasındaki fark, CMC çözeltilerinin tiksotropik davranış sergilediğini göstermektedir. Ayrıca, artan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerlerinin azalan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerlerinden daha yüksek olması CMC çözeltilerinin tiksotropik davranış sergilediğini göstermektedir.

Sıvıların viskozitesi sıcaklığın artmasıyla genellikle azalır ve akışkanların akış davranışına sıcaklığın etkisi Arrhenius tipi eşitlikle verilir. Non-Newtonian akışkanlar için belli bir kayma hızında viskozite yerine görünür viskozite kullanılır. Görünür viskozite için için Arrhenius eşitliğinin logaritmik şekli aşağıdaki gibi yazılabilir (Grigelmo ve ark., 1999).

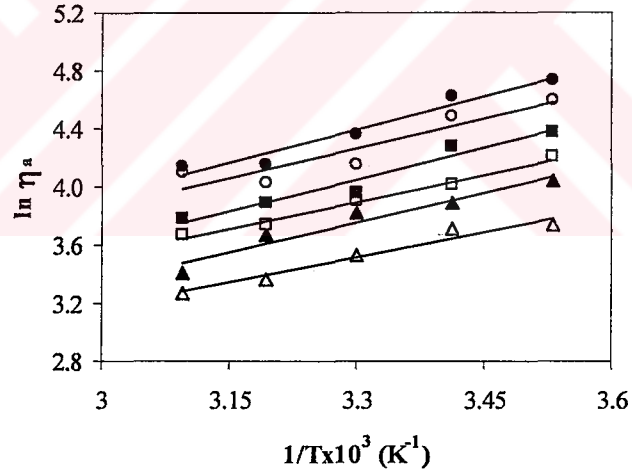
$$\ln \eta_a = \ln \eta_o + E_a/RT \quad (4.19)$$

Artan kayma hızları için, 6-60 rpm'lik rotor devir sayılarında ve 10-35 kg/m³ konsantrasyon aralığındaki 6 farklı konsantrasyon için 1/T'ye karşı görünür viskozite değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.22-4.28).



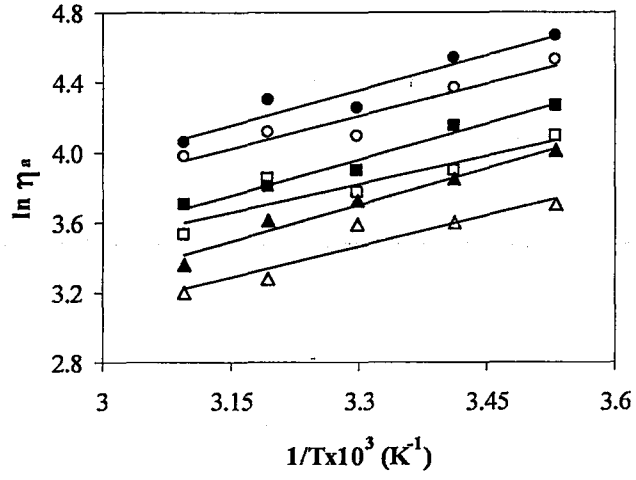
Şekil 4.22. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=6 dev/dk)

(Karboksimetil selüloz kons. (kg/m^3): Δ 10, $\blacktriangle$ 15, $\square$ 20, $\blacksquare$ 25, $\circ$ 30, $\bullet$ 35)



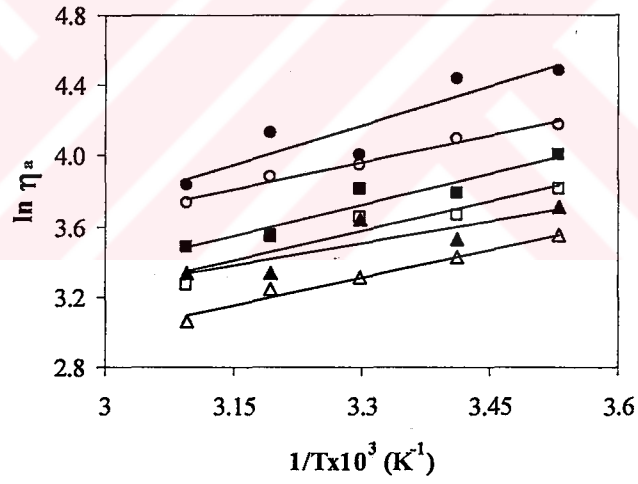
Şekil 4.23. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=10 dev/dk)

(Karboksimetil selüloz kons. (kg/m^3): Δ 10, $\blacktriangle$ 15, $\square$ 20, $\blacksquare$ 25, $\circ$ 30, $\bullet$ 35)



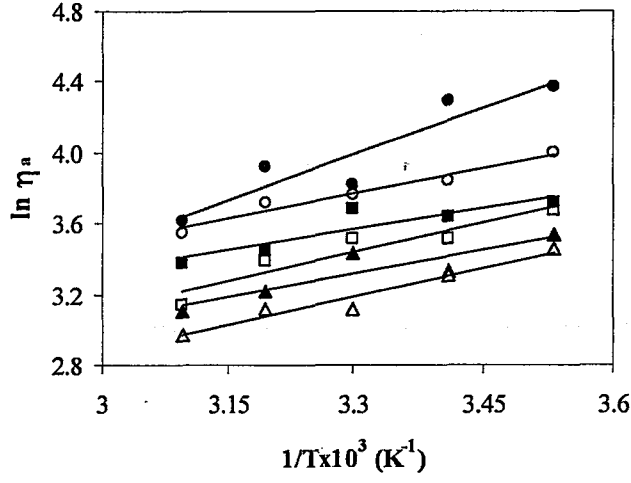
Şekil 4.24. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=12 dev/dk)

(Karboksimetil selüloz kons. (kg/m^3): Δ 10, $\blacktriangle$ 15, $\square$ 20, $\blacksquare$ 25, $\circ$ 30, $\bullet$ 35)

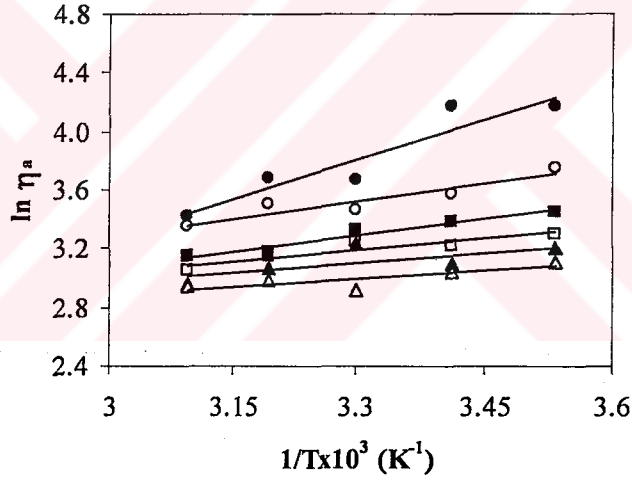


Şekil 4.25. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=20 dev/dk)

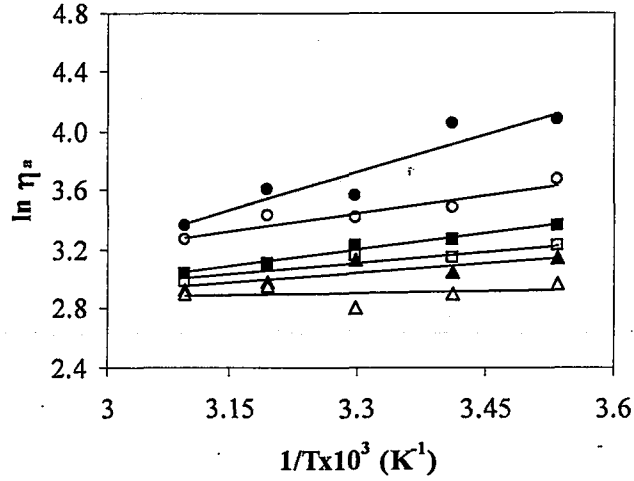
(Karboksimetil selüloz kons. (kg/m^3): Δ 10, $\blacktriangle$ 15, $\square$ 20, $\blacksquare$ 25, $\circ$ 30, $\bullet$ 35)



Şekil 4.26. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=30 dev/dk)
(Karboksimetil selüloz kons. (kg/m^3): Δ 10, $\blacktriangle$ 15, $\square$ 20, $\blacksquare$ 25, $\circ$ 30, $\bullet$ 35)



Şekil 4.27. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=50 dev/dk)
(Karboksimetil selüloz kons. (kg/m^3): Δ 10, $\blacktriangle$ 15, $\square$ 20, $\blacksquare$ 25, $\circ$ 30, $\bullet$ 35)



Şekil 4.28. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=60 dev/dk)

(Karboksimetil selüloz kons. (kg/m³): $\triangle$ 10, $\blacktriangle$ 15, $\square$ 20, $\blacksquare$ 25, $\circ$ 30, $\bullet$ 35)

Şekil 4.22-4.28' deki doğruların eğimlerinden hesaplanan akış aktivasyon enerjilerinin rotor devir sayısı ile değişimi Tablo 4.5' de verilmiştir.

Tablo 4.5. Akış Aktivasyon Enerjisinin Kayma Hızı ile Değişimi

Rotor devir sayısı (dev/dk)	Ea (kJ/mol)	Ea _{ort} (kJ/mol)	r ²
6	8.787-14.838	12.250	0.9199-0.9932
10	9.678-12.676	11.200	0.8552-0.9874
12	9.023-11.160	10.530	0.8234-0.9630
20	7.121-12.316	9.281	0.8233-0.9734
30	6.402-14.248	8.935	0.8182-0.9691
50	3.036-15.115	6.494	0.8749-0.9606
60	2.72614.231	5.399	0.8837-0.9835

Tablo 4.5' de her bir rotor devir sayısı için, 10-35 kg/m³ konsantrasyon aralığındaki 6 farklı konsantrasyon için belirlenen akış aktivasyon enerjilerinin en düşük ve en yüksek değerleri ve Ea_{ort} değerleri görülmektedir. Rotor devir sayısı dolayısıyla kayma hızı arttıkça akış aktivasyon enerjisinde bir azalma gözlenmektedir. Bu durum; pseudoplastik akışkanlarda kayma hızı arttıkça, akışkanın rotor yüzeyinde oluşturduğu kayma gerilmesi değerinin lineer olarak artmaması, yani artış oranında bir azalmanın olmasıyla açıklanabilir. Akış aktivasyon enerjisi viskozitenin sıcaklık değişimine duyarlılığını gösterir. Düşük

rotor devir sayılarındaki yüksek aktivasyon enerjileri, düşük rotor devir sayılarında CMC çözeltilerinin viskozitelerinin sıcaklık değişimine daha duyarlı olduğunu göstermektedir (Bhandari ve ark., 1997).

Görünür viskozite ve sıcaklık ile η_o ve konsantrasyon arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde yazılabilir (Rao ve ark., 1984).

$$\eta_a = \eta_o \exp(E_a/RT) \quad (4.20)$$

$$\eta_o = \delta(C)^{\epsilon} \quad (4.21)$$

$$\eta_o = \delta_1 \exp(\epsilon_1 C) \quad (4.22)$$

Mühendislik uygulamaları için, CMC'nin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini tarif eden tek bir eşitliğin elde edilmesi 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 (4.20)' deki η_o yerine Eşitlik (4.21) ve (4.22) yazılarak Eşitlik (4.23) ve (4.24) türetilmiştir.

$$\eta_a = \delta(C)^{\epsilon} \exp(E_a/RT) \quad (4.23)$$

$$\eta_a = \delta_1 \exp(\epsilon_1 C) \exp(E_a/RT) \quad (4.24)$$

Eşitlik (4.23) ve (4.24) 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 (4.23) ve (4.24)' e uydurularak ve STATISTICA for Windows programı kullanılarak belirlendi. MBE ve EF gibi istatistiksel testler kullanılarak model denklemlerinin güvenilirliği araştırıldı. Sonuçlar Tablo 4.6 ve 4.7' de verilmiştir.

Tablo 4.6. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Görünür Viskozitesine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Birlikte Etkisi (Eşitlik 4.23)

Rotor devir sayısı (dev/dk)	$\eta_a = \delta(C)^{\varepsilon} \exp(E_a/RT)$					
	$\delta \times 10^7$ mPas(kg/m ³) ^{-ε}	ε [-]	E_a (kJ/mol)	r	MBE	EF
6	0.09957	0.73294	10.776	0.9873	0.1432	0.9798
10	0.04726	0.76820	11.821	0.9798	-0.1663	0.9676
12	0.06761	0.77346	10.732	0.9726	-0.1561	0.9566
20	0.07573	0.79314	9.751	0.9400	-0.2179	0.9051
30	0.07016	0.76749	9.725	0.9192	-0.2046	0.8759
50	0.06491	0.83904	8.780	0.8702	-0.2936	0.8017
60	0.07497	0.82156	8.352	0.8742	-0.2492	0.8095

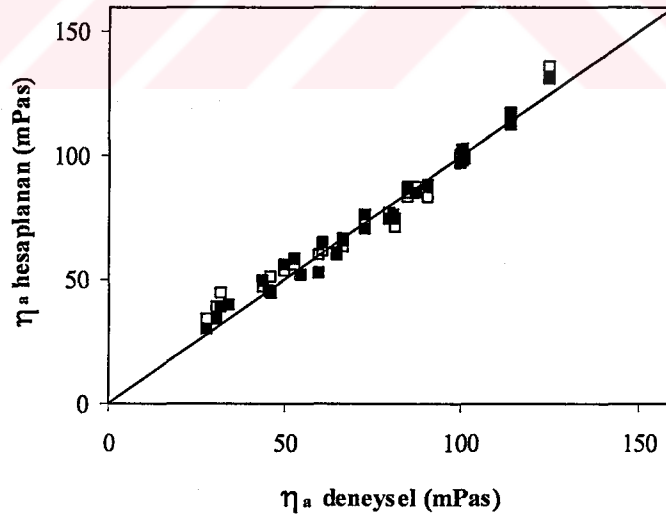
Tablo 4.7. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Görünür Viskozitesine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Birlikte Etkisi (Eşitlik 4.24)

Rotor devir sayısı (dev/dk)	$\eta_a = \delta_1 \exp(\varepsilon_1 C) \exp(E_a/RT)$					
	$\delta_1 \times 10^7$ (mPas)	ε_1 (kg/m ³) ⁻¹	E_a (kJ/mol)	r	MBE	EF
6	0.44179	0.03292	10.772	0.9811	0.2550	0.9700
10	0.22316	0.03487	11.819	0.9853	-0.0467	0.9764
12	0.32000	0.03537	10.735	0.9893	-0.0403	0.9749
20	0.36040	0.03687	9.802	0.9654	-0.1248	0.9453
30	0.30475	0.03609	9.849	0.9505	-0.1440	0.9228
50	0.31800	0.03968	8.943	0.9200	-0.2356	0.8675
60	0.35273	0.03895	8.523	0.9200	-0.2053	0.8734

Eşitlik (4.24) için r ve EF değerleri daha yüksek, MBE değerleri daha düşük bulunmuştur. Sabit kayma hızında görünür viskoziteye sıcaklık ve konsantrasyonun

birlikte etkisini incelemek amacıyla Eşitlik (4.23) ve (4.24)'den hesaplanan görünür viskozite değerleri ve deneysel görünür viskozite verileri kullanılarak yapılan istatistiksel testler sonucu tüm kayma hızlarında görünür viskoziteyi belirlemek için Eşitlik (4.24)'ün daha uygun olduğu Tablo 4.6 ve 4.7' den görülmektedir. Tablo 4.6 ve 4.7'den görüldüğü gibi, rotor devir hızının artması ile akış aktivasyon enerjisi azalmıştır. Bu nedenle, düşük rotor devir hızlarında yani düşük kayma hızlarında CMC'nin reolojik davranışı sıcaklığa daha duyarlıdır. 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 (4.23) ve (4.24)' ün sabitleri sadece incelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığında, pompalama ihtiyaçları ve ısı transfer parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmak üzere CMC'nin görünür viskozitesini tahmin etmek için kullanılabilir.

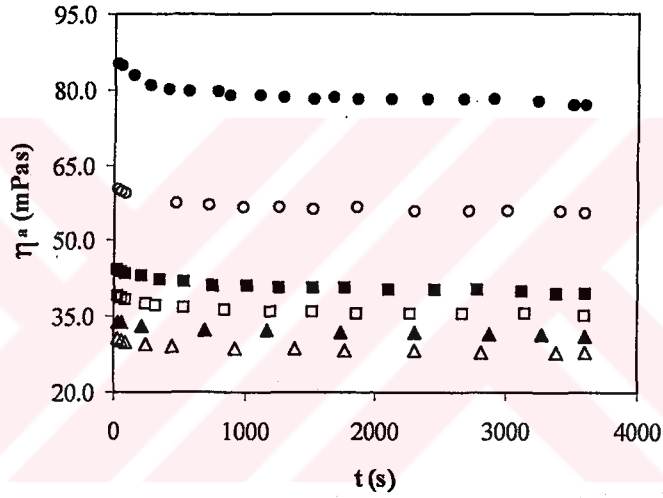
Eşitlik (4.23) ve (4.24)'den hesaplanan görünür viskozite değerleri ve deneysel görünür viskozite verileri arasındaki ilişki Şekil 4.29' da verilmiştir.



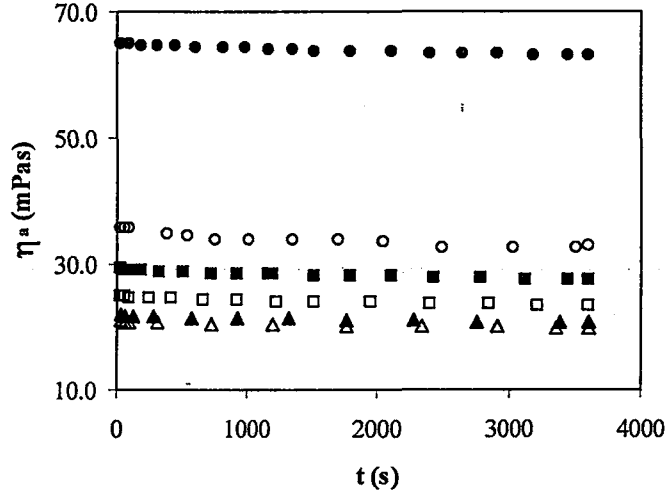
Şekil 4.29. Deneysel görünür viskozite değerlerinin hesaplanan görünür viskozite değerleri ile karşılaştırılması (eşitlik no: □ 23, ■ 24)

Şekil 4.29'dan görüldüğü gibi, Eşitlik (4.24)'den hesaplanan teorik görünür viskozite değerleri ile deneysel görünür viskozite değerleri arasındaki uyum, Eşitlik (4.23)'den hesaplanan teorik görünür viskozite değerleri ile deneysel görünür viskozite değerleri arasındaki uyumdan daha iyidir.

CMC çözeltilerinin görünür viskozitelerinin zaman bağımlı olup olmadığını belirlemek için zamanla görünür viskozite değerlerinin değişimi incelendi. 20 devir/dk (4.4 s^{-1} 'lik kayma hızı) ve 50 devir/dk'lık (11 s^{-1} 'lik kayma hızı) rotor devir sayılarında görünür viskozitenin zamanla değişimi Şekil 4.30 ve 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.30. 20 devir/dk'lık rotor devir sayısında görünür viskozitenin zamanla değişimi
(Sıcaklık 20 °C; Konsantrasyon (kg/m^3): Δ 10, $\blacktriangle$ 15, $\square$ 20, $\blacksquare$ 25, $\circ$ 30, $\bullet$ 35)



Şekil 4.31. 50 devir/dk'lık rotor devir sayısında görünür viskozitenin zamanla değişimi (Sıcaklık 20 °C; Konsantrasyon (kg/m³): Δ 10, ▲ 15, □ 20, ■ 25, ○ 30, ● 35)

Şekil 4.30 ve 4.31'den görüldüğü gibi, CMC çözeltilerinin viskozitesi zamanla azalmıştır ve bir süre sonra dengeye ulaşmıştır. Bu durum, CMC çözeltilerinin viskozitesinin zaman bağımlı olduğunu ve tiksotropik davranış sergilediğini göstermektedir. Lindberg ve ark. (1987), % 2'lik CMC çözeltilerinin 21 s⁻¹'den düşük kayma hızlarında zayıf tiksotropik davranış sergilediğini ifade etmişlerdir. Abdelrahim ve Ramaswamy (1995), ticari CMC' nin reolojik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada CMC çözeltilerinin viskozitesinin zamanla azaldığını ve tiksotropik davranış sergilediğini ifade etmişlerdir. Abu-Jdayil (2003) tahin ve konsantre yoğurt gibi bazı gıdaların reolojik davranışının zaman bağımlı olduğunu bildirmiştir.

Weltman modeli gereğince (Eşitlik (3.8)), ln(t)'ye karşı görünür viskozite değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından bulunan Eşitlik (3.8)'deki A ve B sabitlerinin farklı konsantrasyon ve devir sayılarındaki değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. A ve B Sabitlerinin Farklı Konsantrasyon ve Devir Sayılarındaki Değerleri

$\eta_a = A \ln(t) + B$						
C kg/m ³	20 devir/dk			50 devir/dk		
	A (mPas)	B (mPas)	r ²	A (mPas)	B (mPas)	r ²
10	-0.5796	32.685	0.9896	-0.0003	20.811	0.9436
15	-0.5549	35.976	0.9860	-0.2460	22.943	0.9400
20	-0.8556	42.068	0.9899	-0.3225	26.247	0.9018
25	-0.9870	47.830	0.9848	-0.3736	30.805	0.9084
30	-1.0000	63.669	0.9920	-0.7160	38.708	0.9048
35	-1.6770	90.660	0.9713	-0.4647	67.098	0.8638

B'nin sıfır değeri akışkanın viskozitesinin zaman bağımlı olmadığını gösterir. B'nin değerleri sıfıra yaklaştıkça tiksotropik özellik azalmaktadır (Abu-Jdayil ve ark., 2001). B'nin değerleri kayma hızındaki artış ile azalmıştır. Aynı durum nişasta çözeltilerinde (Nguyen ve ark., 1998) de gözlenmiştir. 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). Şekil 4.31'den görüldüğü gibi, kayma hızının artması ile zamanla viskozite değerlerinde fazla bir değişim gözlenmemiş ve tiksotropik davranış azalmıştır. Tablo 4.8'den görüldüğü gibi, düşük CMC konsantrasyonlarında B değerleri daha düşük değerler almış ve Şekil 4.30 ve 4.31'den görüldüğü gibi, düşük CMC konsantrasyonlarında tiksotropik davranış azalmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Selülozun viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini içeren model, çalışılan sıcaklık ve konsantrasyon aralığında selüloz viskozitesini tahmin etmek için kullanılabilir. Portakal kabuğundan elde edilen CMC çözeltilerinin akış davranışını açıklamak için power law modeli uygundur. Akışkanlık sabiti n değerleri sıcaklıktaki artış ile azalmış, konsantrasyondaki artış ile artmıştır. Kayma hızının artmasıyla görünür viskozitenin azalması CMC çözeltilerinin akış davranışını pseudoplastik olduğunu göstermektedir. CMC çözeltilerinin görünür viskozitesi konsantrasyon arttıkça artmış sıcaklıktaki artış ile düşmüştür. Kayma hızı arttıkça akış aktivasyon enerjisinde bir azalma gözlenmektedir. Farklı kayma hızları için, incelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığında, 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 viskozitesinin zaman bağımlı olduğu ve tiksotropik davranış sergilediği bulunmuştur. İncelenen rotor devir sayıları dışındaki farklı rotor devir sayılarında görünür viskozitenin zamanla değişiminin incelenmesi önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- ABDELRAHIM, K. A. ve RAMASWAMY, H. S. (1995). High Temperature/ Pressure Rheology of Carboxymethyl Cellulose (CMC), **Food Research International**, 28 (3), 285-290.
- ABRAMOVIC, H. ve 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 Behaviour of Semisolid Foodstuffs, **Journal of Food Engineering**, 57, 97-102.
- ABU-JDAYIL, B., AZZAM, M.O.J. ve AL-MALAH, K.I.M. (2001). Effect of Glucose and Storage Time on the Viscosity of Wheat Starch Dispersions, **Carbohydrate Polymers**, 46, 207-215.
- AKSU, A. (1995). Genel Biyokimya, Cilt 1, Akdeniz Üniversitesi Matbaası, Antalya.
- ALMEDIA, A. R. ve 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.
- ALONSO, M.L., LARRODE, O. ve ZAPICO, J. (1995). Rheological Behaviour of Infant Foods, **Journal of Texture Studies**, 26, 193-202.
- BARAI, B. K., SINGHAL, R. S. ve KULKARNI, P. R. (1997). Optimization of a Process for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Water Hyacinth (Eichornai Crassipes), **Carbohydrate Polymers**, 32, 229-231.
- BAYINDIRLI, L. ve ÖZSAN, O. (1992). Modeling of Thermophysical Properties of Sour Cherry Juice, **Gıda**, 17 (6), 405-407.

- BHANDARI, B., D'ARCY, B. Ve CHOW, S. (1997). A Research Note on: Rheology of Selected Australian Honeys, **Journal of Food Engineering**, 33, 221-226.
- BIRD, R.B., STEWART, W.E. ve LIGHTFOOT, E.N. (1960). Transport Phenomena, John Willey and Sons Inc., New York.
- BRANDRUP, J. ve IMMERGUT, E.M. (1975). Polymer Handbook, 2 nd Edition, John Wiley and Sons, New York.
- CASAS, J. A., MOHEDANO, A. F. ve 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.)
- CHENG, H.N., TAKAI, M. Ve EKONG, E.A. (1999). Rheology of Carboxymethylcellulose Made from Bacterial Cellulose, **Macromolecules**, 140, 145-153.
- CONSTELLA, D. T., LOZANO, J. E. ve 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.
- DAPIA, S., TOVAR, C.A., SANTOS, V. ve PARAJO, J.C. (2005). Rheological Behaviour of Carboxymethylcellulose Manufactured from TCF-Bleached Milox Pulps, **Food Hydrocolloids**, 19, 313-320.
- DIAL, R.V. ve STEFFE, 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. ve NAVAZA, J.M.(2003). Rheology of Aqueous Solutions of Food Additives Effect of Concentration, Temperature and Blending, **Journal of Food Engineering**, 56, 387-392.
- ESCUDIER, M.P., GOULDSON, I.W., PEREIRA, A.S., PINHO, F.T. ve POOLE, R.J. (2001). On the Reproducibility of the Rheology of Shear-Thinning Liquids, **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 97, 99-124.
- 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. ve WILT, M. (1990). Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation. The Getty Conversation Institute.
- FICHTALI, J., VAN DE VOORT, F. R. ve DOYON, G.J. (1993). A Rheological Model for Sodium Caseinate, **Journal of Food Engineering**, 19, 203-211.
- GEANKOPLIS, C.J. (1983). Transport Processes and Unit Operations (pp. 54-58, 161-170), Allyn and Bacon, Boston.
- GINER, J., IBARZ, A., GARZA, S. ve XHIAN-QUAN, S. (1996). Rheology of Clarified Cherry Juices, **Journal of Food Engineering**, 30, 147-154.
- GRIGELMO, N. M., IBARZ, A., R. ve MARTIN, O. B. (1999). Rheology of Peach Dietary Fibre Suspensions, **Journal of Food Engineering**, 39, 91-99.
- GUERRERO, S. N. ve 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.
- HASSAN, B.H. ve HOBANI, A.I. (1998). Flow Properties of Roselle (*Hibiscus subdariffa* L.) Extract, **Journal of Food Engineering**, 35, 459-570.

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.

HORNER, S., PULS, J., SAAKE, B., KLOHR, E.,A. ve THIELKING, H. (1999). Enzyme-Aided Characterization of Carboxymethylcellulose, **Carbohydrate Polymers**, 40, 1-7.

http://www.kcpc.usyd.edu.au/discovery/9.2.2/9.2.2_Cellulose.html

http://www.kcpc.usyd.edu.au/discovery/9.2.2/9.2.2_CellulosetoEthene

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

<http://www.aciselsan.com.tr/product.html>

http://www.amtex.com.co/ingles/i_cmc.html

<http://deneme.toptanpazaryeri.com/b2bdeneme/kimyasal/urun.html>

<http://www.lsbu.ac.uk/water/hycl.html>-19k).

IBARZ, A., GONZALEZ, C. ve ESPLUGAS, S. (1994). Rheology of Clarified Fruit Juices III: Orange Juices, **Journal of Food Engineering**, 21, 485-494.

IBARZ, A., GARVIN, A. ve COSTA, J. (1999). Rheological Behaviour of Sloe (Prunus spinosa) Fruit Juices, **Journal of Food Engineering**, 27, 423-430.

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.

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. ve PATWARD-HAN, M. V. (1989). Rheological Behaviour of Clarified Banana Juice: Effect of Temperature and Concentration, **Journal of Food Engineering**, 10, 231-240.
- KIRK, R.E. ve OTHMER, D.F. (1967). Cellulose, Encyclopedia of Chemical Technology, 4, 593-683.
- KIRK, R.E. ve OTHMER, D.F. (1970). Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21, Second Edition, 593-683.
- KULICKE, W.M., KULL, A.H., THIELKING, H., ENGELHARDT, J. ve PANNEK, J.B. (1996). Characterization of Aqueous Carboxymethylcellulose Solutions in terms of their Molecular Structure and its Influence on Rheological Behaviour, **Polymer**, 37(13), 2723-2731.
- LATHA, R.B., BHAT, K.K ve BHATTACHARYA, S. (2002). Rheological Behaviour of Steamed Rice Flour Dispersions, **Journal of Food Engineering**, 51, 125-129.
- LINDBERG, J.J., SIRVIO, H. ve MARTINMAA, J. (1987). Rheological Studies on CMC, **Cellulose Chemistry and Technology**, 21, 379-385.
- MERLE, L. CAHARPENTIER, D., MOCANU, G. ve CHAPELLE, S. (1999). Comparison of the Distribution Pattern of Associative Carboxymethylcellulose Derivatives, **European Polymer Journal**, 35, 1-7.
- NGUYEN, Q.D., JENFEN, C.T.B. ve 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.
- OTT, E. (1946). Cellulose and Cellulose Derivatives, High Polymers, Interscience Publishers, Inc., New York.

- PEARSON, D. (1970). The Chemical Analysis of Foods, 6th Edition, London, T.A Constable Ltd.
- PHATAK, L., CHANG, K.C. ve BROWN, G.(1988). Isolation and Characterization of Pectin in Sugar-Beet Pulp, **Journal of Food Science**, 53 (3), 830-833.
- PILIZOTA, V., SUBARIC, D. ve LOVRIC, T. (1996). Rheological Properties of CMC Dispersions at Low Temperatures, **Food Technology and Biotechnology**, 34, 87-90.
- RAO, M., COOLEY, M. J., ve VITALI, A. A. (1984). Flow Properties of Concentrated Juices at Low Temperatures, **Food Technology**, 38 (3), 113-119.
- SOPADE, P.A. ve KIAKI, K. (2001). Rheology and Microstructure of Sago Starch from Papua New Guinea), **Journal of Food Engineering**, 50, 47-57.
- STEFFE, J.F. (1996). Rheological Methods in Food Process Engineering, Second Edition, Freeman Press, East Lansing, MI, USA.
- VALENZA, D.C., MERLE, L., MOCANU, G., PICTON, L. ve MULLER, G. (2005). Rheological Properties of Hydrophobically Modified Carboxymethylcelluloses, **Carbohydrate Polymers**, 60, 87-94.
- VITALI, A. A. ROIG, S. M. ve RAO, M. A. (1974). Viscosity Behaviour of Concentrated Passion Fruit Juice, **Confructa**, 19 (5), 201-206.
- VITALI, A.A. ve 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. ve BANSAL, R. (1996). Rheological Parameters of Some Water-Soluble Polymers, **Journal of Polymer Materials**, 13, 49-55.

- WESTRA, J.G. (1989). Rheology of (Carboxymethyl) Cellulose with Xanthan Gum Properties, **Macromolecules**, 22, 367-370.
- ZITKO, V.ve BISHOP, C. T. (1965). Fractionation of Pectins from Sunflowers, Sugar Beets, Apples and Citrus Fruits, **Canadian Journal Chemistry**, 43, 3206-3214.

