

**LİMON KABUĞU SELÜLOZUNDAN ÜRETİLEN
KARBOKSİMETİL SELÜLOZUN REOLOJİK DAVRANIŞI
VE MEYVE KAPLAMA FİMLERİNDE HİDROFİL
POLİMER OLARAK KULLANILMASI**

Yük. Müh. Ayşegül AYTEN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nurhan ARSLAN
HAZİRAN-2011**

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

**LİMON KABUĞU SELÜLOZUNDAN ÜRETİLEN KARBOKSİMETİL SELÜLOZUN
REOLOJİK DAVRANIŞI VE MEYVE KAPLAMA FİMLERİNDE HİDROFİL
POLİMER OLARAK KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yük. Müh. Ayşegül AYTEN

(091118104)

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimyasal Teknolojiler

Danışman: Prof. Dr Nurhan ARSLAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 03 Haziran 2011

HAZİRAN-2011

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

**LİMON KABUĞU SELÜLOZUNDAN ÜRETİLEN KARBOKSİMETİL SELÜLOZUN
REOLOJİK DAVRANIŞI VE MEYVE KAPLAMA FİLMLERİNDE HİDROFİL
POLİMER OLARAK KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yük. Müh. Ayşegül AYTEN

(091118104)

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03 Haziran 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Haziran 2011**

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Nurhan ARSLAN (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri :	

HAZİRAN-2011

ÖNSÖZ

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

Ayşegül AYTEN
ELAZIĞ-2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	IX
SEMBOLLER LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Selüloz.....	3
2.2. Selülozun Yapısı.....	4
2.3. Selülozun Fiziksel Özellikleri.....	5
2.4. Selülozun Kimyasal Tepkimeleri.....	7
2.5. Selülozun Türevleri.....	11
2.6. Karboksimetil Selüloz.....	13
2.6.1. Karboksimetil Selülozun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	13
2.6.2. Karboksimetil Selülozun Kullanım Alanları.....	17
2.7. Viskozite ve Reoloji.....	20
2.7.1. Sıvı Akış Modelleri.....	22
2.7.1.1. Newtonian Modeli.....	26
2.7.1.2. Bingham Modeli.....	29
2.7.1.3. Ostwald-de Waele Modeli.....	31
2.7.1.4. Eyring Modeli.....	33
2.7.1.5. Ellis Modeli.....	33
2.7.1.6. Reiner Phillippoff Modeli.....	34
2.7.1.7. Diğer Sıvı Akış Modelleri.....	34
2.7.2. Viskozite Tarifleri.....	36
2.7.3. Reolojik Değerlendirme Yöntemleri.....	37
2.8. Meyvelerin Bozulması.....	37
2.8.1. Meyvelerin Bozulmalarına Neden Olan Faktörler.....	39
2.8.1.1. Solunum.....	39
2.8.1.2. Hasat Zamanı.....	40
2.8.1.3. Zedelenme ve Berelenme.....	40
2.8.1.4. Su Kaybı.....	40
2.8.1.5. Kimyasal Değişmeler.....	41
2.8.1.6. Fizyolojik Bozulmalar.....	41
2.8.1.7. Mikrobiyolojik Bozulmalar.....	42
2.8.1.8. Enzimlerin Yol Açtığı Bozulmalar.....	42
2.8.2. Meyvelerin Bozulmalarını Geciktirme Yöntemleri.....	43
2.8.2.1. Erken Hasat.....	43
2.8.2.2. Kurutma.....	43
2.8.2.3. Derin Dondurma.....	43
2.8.2.4. Kontrollü Atmosferde Depolama.....	44

	<u>Sayfa No</u>
2.8.2.5. Işınlama (Radyasyon) İle Koruma	44
2.8.2.6. Plastik Ambalaj İçinde Depolama	44
2.8.2.7. Soğukta Depolama.....	45
2.8.3. Meyvelerin Kaplanması.....	46
2.8.3.1. Meyve Yüzeylerinin Koruyucu Bir Film Tabakası İle Kaplanması.....	47
2.8.3.2. Meyvelerin Solunum Hızının Azaltılması	48
2.8.3.3. Meyve Yapısındaki Su Kaybının Azaltılması	49
2.8.4. Kaplama Filmi Üretimi.....	50
2.8.5. Kaplama Filminde Kullanılan Diğer Maddeler.....	54
2.8.5.1. Plastifiye Ediciler.....	54
2.8.5.2. Antimikrobiyal Maddeler.....	54
2.8.5.3. Antioksidanlar.....	54
2.8.5.4. Fungusitler.....	55
2.8.6. Kaplama Teknikleri.....	55
2.8.7. Kaplama Filmlerinin Hazırlanması.....	57
2.8.8. Yenilebilir Kaplamalarda Karşılaşılan Problemler.....	58
2.8.9. Yenilebilir Kaplamaların Yasalardaki Yeri.....	59
3. MATERYAL VE METOT.....	61
3.1. Materyal.....	61
3.2. Metot.....	61
3.2.1. Limon Kabuğunun Bileşimi.....	61
3.2.1.1. Nem Tayini.....	61
3.2.1.2. Kül Tayini.....	62
3.2.1.3. Protein Tayini.....	62
3.2.1.4. Yağ Tayini.....	63
3.2.1.5. Toplam Karbonhidrat Tayini.....	64
3.2.2. Limon Kabuğundan Selüloz Ekstraksiyonu.....	64
3.2.3. Viskozite Tayini.....	65
3.2.4. Karboksimetil Selüloz Üretimi.....	67
3.2.4.1. Süstitüsyon Derecesinin Belirlenmesi.....	67
3.2.5. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Reolojisi.....	68
3.2.5.1. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Hazırlanması.....	68
3.2.5.2. Reolojik Ölçümler.....	68
3.2.5.3. Verilerin Analizi.....	70
3.2.6. İstatistiksel Testler.....	70
3.2.7. Meyve Yüzeylerinin Kaplanması.....	71
3.2.8. Emülsiyon Filmi İle Kaplanmış Meyvelerin Depolanması.....	74
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	76
4.1. Limon Kabuğunun Bileşimi.....	76
4.2. Limon Kabuğunun Selüloz İçeriği.....	76
4.3. Selüloz Çözeltilerinin Viskozitesine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Etkisi.....	76
4.4. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Reolojisi.....	84
4.5. Kaplanmış Meyvelerin Ağırlık Kayıplarının Zamanla Değişimi.....	98
5. KAYNAKLAR.....	104
ÖZGEÇMİŞ.....	113

ÖZET

Selülozun en önemli türevlerinden biri olan karboksimetil selüloz (CMC) tipik bir anyonik polisakkarittir. CMC; kalınlaştırıcı ve topaklaştırıcı olarak deterjan, gıda, kağıt, tekstil, ilaç ve boya sanayinde yaygın olarak kullanılır.

Limon kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık (20, 30, 40, 50 °C) ve konsantrasyonun (1, 2, 3, 4, 6, 8 kg/m³) birlikte etkisi incelendi. Limon kabuğundan elde edilen selülozun viskozitesinin sıcaklık ve konsantrasyon bağımlılığı, viskoziteye sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini tarif eden çeşitli teorik modeller kullanılarak tartışıldı.

Limon kabuğu selülozundan elde edilen karboksimetil selüloz çözeltilerinin reolojik özellikleri, farklı sıcaklıklarda (20-50°C) ve konsantrasyonlarda (10-30 kg/m³) bir döner viskozimetre kullanılarak belirlendi.

İki parametrelili modeller power law, Bingham ve Casson modelleri, karboksimetil selülozun akış davranışını tahmin etmek için kullanıldı. Power law modelinin farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki karboksimetil selüloz çözeltilerinin reolojik davranışını belirlemede kullanılabileceği görüldü. Akışkanlık sabitinin sıcaklık ve konsantrasyon bağımlı olduğu görülmüştür. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin akış davranışının pseudoplastik olduğu bulunmuştur. Karboksimetil selülozun görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini ifade eden eşitlikler geliştirilmiştir. Bu eşitlikler; incelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığında, limon kabuğundan elde edilen karboksimetil selülozun viskozitesindeki değişimleri tahmin etmek için kullanılabilir.

Elma, armut ve mandalina gibi meyvelerin raf ömürlerine kaplamanın etkisini belirlemek için, meyveler limon kabuğundan elde edilen karboksimetil selülozu içeren film emülsiyonları ile kaplandı ve kaplamaların ağırlık kaybını azaltmada etkili olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler:Limon kabuğu,Selüloz,Karboksimetil selüloz,Reoloji,Meyve kaplama

SUMMARY

Rheological Behaviour of Carboxymethylcellulose Produced from Lemon Peel Cellulose and Its Use in Fruit Coating Films as Hydrophile Polymer

Carboxymethylcellulose (CMC), one of the most important derivatives of cellulose, is a typical anionic polysaccharide. CMC is widely used in the detergent, food, paper, textile, pharmaceutical and paint industries as thickener or a flocculating agent.

The effects of temperature and concentration on the viscosity of cellulose from lemon peel were examined at different temperatures (20, 30, 40, 50, 60 °C) and concentration levels (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 kg/m³). The behaviour of the concentration and temperature dependences of the viscosity of cellulose from lemon peel are discussed in light of the various theoretical models describing the combined effects of temperature and concentration on the viscosity.

The rheological characterizations of carboxymethylcellulose from lemon peel cellulose was studied at different temperatures (10-50 °C) and concentrations (10-35 kg/m³), using a rotational viscometer.

The power law with two parameters, Bingham and Casson models with two parameters plus the yield stress were used to predict the flow behaviour of carboxymethyl cellulose. The power model provided a good estimation of the rheological behaviour of carboxymethyl cellulose at different temperatures and concentrations. The consistency coefficient was temperature and concentration-dependent. It was found that the flow behaviour of carboxymethyl cellulose solutions was found to be pseudoplastic. The equations for the combined effect of temperature and concentration on the apparent viscosity of carboxymethyl cellulose was developed. This equations obtained in this study may be used to estimate the changes in the viscosity of carboxymethylcellulose from lemon peel in the range of temperatures and concentrations studied.

Apple, pear and mandarins were coated with film emulsions having carboxymethylcellulos from lemon peel to determine the effect of coating on the shelf-life of fruits such as apple, pear and mandarins. It was found that coatings were effective in reducing the loss of weight.

Keywords: Lemon peel, Cellulose, Carboxymethylcellulose, Rheology, Fruit coating

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Selülozun kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.2. Karboksimetil selülozun moleküler yapısı	14
Şekil 2.3. İki plaka arasından akış.....	22
Şekil 2.4. Reolojik davranışların basit sınıflandırılması.....	24
Şekil 2.5. Newtonian ve Newtonian olmayan akış davranışları (a)iki parametrelili modeller, (b) üç parametrelili modeller.....	24
Şekil 2.6. Ortak eksenli iki silindir arasındaki bir akışkana uygulanan kayma gerilimi..	27
Şekil 3.1. Filtrasyon düzeneğinin şematik gösterimi.....	65
Şekil 3.2. Ubbelohde viskozimetresi.....	66
Şekil 3.3. Kaplama emülsiyonunun hazırlanması ...	72
Şekil 3.4. Kaplama emülsiyonu	73
Şekil 3.5. Meyve yüzeylerinin kaplanması	73
Şekil 3.6. Meyve depolama kamerasının şematik gösterimi	74
Şekil 4.1. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi.....	77
Şekil 4.2. Arrhenius grafiği.....	80
Şekil 4.3. 20 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	86
Şekil 4.4. 30 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	87
Şekil 4.5. 40 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	87
Şekil 4.6. 50 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	88
Şekil 4.7. Power model parametresi m değerlerinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimi.....	88
Şekil 4.8. 20 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	89
Şekil 4.9. 30 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	90
Şekil 4.10. 40 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	90
Şekil 4.11. 50 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği.....	91

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.12. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=20 dev/dk).....	93
Şekil 4.13. Farklı kayma hızı, sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deneysel görünür viskozite değerlerinin dağılımı	95
Şekil 4.14. 12 devir/dk'lık rotor devir sayısında görünür viskozitenin zamanla değişimi.....	97
Şekil 4.15. Koruyucu film tabakası ile kaplanmış elmanın ağırlık kaybının depolama süresiyle değişimi	99
Şekil 4.16. Koruyucu film tabakası ile kaplanmış armutun ağırlık kaybının depolama süresiyle değişimi	99
Şekil 4.17. Koruyucu film tabakası ile kaplanmış mandalinanın ağırlık kaybının depolama süresiyle değişimi.....	100

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Karboksimetil selülozun kullanım alanları.....	17
Tablo 2.2. Zamandan bağımsız akışkanların akış davranışını tanımlayan reolojik modeller.....	35
Tablo 2.3. m , n ve τ_0 değerlerinin farklı modellerdeki değerleri	35
Tablo 2.4. Bazı meyveler için uygun depolama koşulları.....	46
Tablo 2.5. Film emülsiyonlarının bileşimi.....	57
Tablo 4.1. Limon kabuğunun bileşimi.....	76
Tablo 4.2. Farklı konsantrasyonlardaki selüloz çözeltilerinin Arrhenius model parametreleri.....	80
Tablo 4.3. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisi.....	82
Tablo 4.4. Power Law, Bingham ve Casson model parametreleri.....	85
Tablo 4.5. Akış aktivasyon enerjisinin kayma hızı ile değişimi.....	94
Tablo 4.6. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi (Eşitlik 4.23)	96
Tablo 4.7. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi (Eşitlik 4.24).....	96
Tablo 4.8. Nem kaybı modelleri (kaplanmamış elma)	101
Tablo 4.9. Nem kaybı modelleri (kaplanmış elma)	101
Tablo 4.10. Nem kaybı modelleri (kaplanmamış armut)	102
Tablo 4.11. Nem kaybı modelleri (kaplanmış armut)	102
Tablo 4.12. Nem kaybı modelleri (kaplanmamış mandalina)	102
Tablo 4.13. Nem kaybı modelleri (kaplanmış mandalina)	102

SEMBOLLER LİSTESİ

A, B, C	Eşitlik 4.2-4.5'in katsayıları
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)
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)
n	Akış davranış indeksi, modeldeki parametre sayısı
N	Rotor devir sayısı (devir/s), ölçüm sayısı
r ²	Regresyon katsayısı
R	İdeal gaz sabiti (kJ/mol K), viskozimetreden okunan tam skala aralık değeri
RMSE	Hata karelerinin ortalama karekökü
t	Viskozimetrede akma süresi (s)
T	Sıcaklık (K)
V _φ	Açısal yöndeki hız (m/s)
V _x	x yönündeki hız (m/s)
δ, δ ₁	Eşitlik 4.21-4.22 'nin parametreleri
ε, ε ₁	Eşitlik 4.21-4.22 'nin parametreleri
η _a	Görünür viskozite (mPas)

η_0	Eşitlik 4.1' in katsayısı (mPas)
$\eta=\mu$	Dinamik viskozite (mPas)
η_B	Bingham model parametresi (Pas)
η_C	Casson model parametresi ((Pas ^{0.5}))
ν	Kinematik viskozite (m ² /s)
θ	Hagenbach düzeltme katsayısı
ρ	Yoğunluk (kg/m ³)
τ_B	Bingham model parametresi (Pa)
τ_C	Casson model parametresi (Pa ^{0.5})
τ_s	Reiner-Philippoff parametresi (Pa)
τ_o	Herschel-Bulkley, Casson ve Modifiye Casson model parametresi, Eşik kayma gerilmesi (Pa)
$\tau_{yx}=\tau_{r\phi}$	Kayma gerilimi (Pa)
ψ_o	Ellis parametresi (m ² s ⁻¹ N ⁻¹)
ψ_1	Ellis parametresi (m ^{2α} s ⁻¹ N ^{-α})
X_{di}	Deneysel değer
X_{hi}	Modelden hesaplanan değer
χ^2	Khi-kare

1. GİRİŞ

Selüloz; en çok bitkilerde bulunan bir polisakkarittir ve bitki hücrelerinin zarları selülozdan ibarettir. Bitkilere esnekliğini veren yapılarındaki bu selülozdur. Birbirlerine 1,4- β -glikozidik bağlarla bağlanmış olan selülozdaki her bir monomerde bir başka selüloz zincirinin hidroksil grubuyla bağlanma özelliğine sahip olan üç adet hidroksil grubu bulunur. 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 (Kirk-Othmer, 1967; Horner ve ark., 1999).

Selülozun; oksidasyon, depolimerizasyon, hidroksil grupların organik ve inorganik radikaller ile sübstitüsyonu, hidroksil gruplarındaki hidrojenin yerine başka grupların geçmesi, hidroliz, uç grup reaksiyonları ve baz değiştirme reaksiyonları ile karboksimetil selüloz gibi selüloz türevlerinin dönüştürülürler. Kalınlaştırıcı, yapıştırıcı, bağlayıcı ve stabilizatör gibi özellikleri nedeniyle karboksimetil selüloz; deterjan, boya, duvar kağıdı tutkalı, kağıt ve mukavva, tekstil, petrol sondaj çamurları, seramik, gıda maddeleri, kozmetik ve eczacılık endüstrileri gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır (Far, 1992).

Akışkanların akmaya karşı gösterdiği dirence viskozite denir. Reoloji katıların deformasyon, sıvıların akış özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılır. Viskozite; molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesi, çözücü gibi parametrelerden etkilenir. Viskozite ayrıca sıcaklık ve konsantrasyon ile de değişir.

Viskozitenin kayma hızı ile değişmediği akışkanlara Newtonian akışkanlar denir. Kayma hızının artmasıyla görünür viskozitenin azaldığı durumlarda akışkanların reolojik davranışı pseudoplastik, arttığı durumlarda ise akışkanların reolojik davranışı dilatant olarak adlandırılır. Bingham akışkanları belli bir kayma gerilmesi uygulandıktan sonra harekete geçer ve akışkanlık kazanırlar. 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 viskozitesi sabit bir kayma hızında zamanla azalır fakat reopektik akış davranışı sergileyen akışkanların viskozitesi sabit bir kayma hızında zamanla artar. 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. 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.

Uygun kaplama filmleri oluşturularak, meyve ve sebzelerin kaplanmasıyla, üründen nem, oksijen ve karbondioksit giriş ve çıkışları kontrol edilip meyve ve sebze etrafında modifiye atmosfer koşulları sağlanabilir. Böylece su kaybı ve solunum hızı azaltılarak, raf ömrü uzatılabilir. Aynı zamanda kaplama filmleriyle kaplanmış meyve ve sebzelerin fiziksel zararlara karşı dayanıklılığı artacağından, depolama ve nakliye sırasında meydana gelebilecek ürün kaybını azaltmak da mümkündür. Ayrıca, bu filmlere antimikrobiyal ve antioksidan gibi gıda katkı maddeleri eklenerek ürünlerin muhafazasına farklı bir boyut kazandırılabilir.

Bu çalışmada; limon kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi, selülozun karboksimetilasyonu ile elde edilen karboksimetil selüloz çözeltilerinin reolojik özellikleri ile limon kabuğundan elde edilen karboksimetil selüloz içeren koruyucu bir film tabakası ile elma, armut ve mandalina gibi bazı meyvelerin kaplanarak meyvelerin raf ömrünü artırmak amacıyla nem transfer hızının geciktirilmesi incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Selüloz

Selüloz; şeker gibi karbon, hidrojen ve oksijen elementlerinden oluşan bir karbonhidrattır. Bitkiler havadan ve sudan sağladıkları bu elementleri yapraklarında gerçekleşen fotosentez süreciyle şekere dönüştürür ve bunu besisuyu olarak diğer dokularına taşır. Bitkiye enerji veren, bitkinin gelişmesini ve kendini onarmasını sağlayan besisuyundaki şekerin bir bölümü selüloza dönüşür. Bu selüloz yeni oluşan hücrelerin çeperlerinde ve bitkinin zedelenen bölümlerinin onarımında kullanılır.

Selüloz, kara bitkilerindeki hücre çeperlerinin esas maddesidir. Pamuk ipliklerinin % 90'dan fazlası, ketenin % 70'i, odunun kabaca % 50'si, samanın % 30'u selülozdur. Bazı plastik ve kumaşların üretiminde de kullanılmakla beraber, selülozun en büyük kullanma sahası kağıt endüstrisidir.

İplik, kumaş yapılan pamuk ve keten lifleri, kenevir, kağıt, halat, sicim yapılan başka bitkisel liflerin büyük bölümü selülozdur. Odunun yüzde 50'sini, pamuğun yüzde 90'ını selüloz oluşturur. Ağaçlarda selüloz lignin ile karışık bir halde bulunur, özellikle pamuk ve odundan, içindeki yabancı maddeler temizlenmek suretiyle elde edilir. Beyaz renkte, kokusuz, tatsız bir maddedir. Karbondioksit ve su buharı çıkarmak suretiyle yanar. Selüloz; sanayide, kâğıt yapımında, nitro selüloz ve ürünlerini hazırlamakta, yapay ipek yapımında kullanılır. Marul, kereviz ve tahıl kepeği gibi pek çok yiyecek maddesinde çok miktarlarda selüloz vardır. At, inek, deve gibi otçul hayvanların midelerinde selülozu sindirebilmelerini sağlayan bakteriler bulunur. Bu nedenle selüloz iyi bir hayvan yemidir. İnsan midesinde bu bakteriler olmadığı için selüloz sindirilemez ama yediğimiz yiyeceklerde bulunan selüloz sindirim sisteminin düzenli çalışmasını sağladığı için yararlıdır. Selülozun kimyasal işlemlerden geçirilmesiyle birçok ürün elde edilir. Bu selüloz türevleri fotoğraf filmlerinin, çeşitli boya ve cilaların, parşömenin, çeşitli dokuma ürünlerinin, selofanın ve birçok plastiğin üretiminde kullanılır.

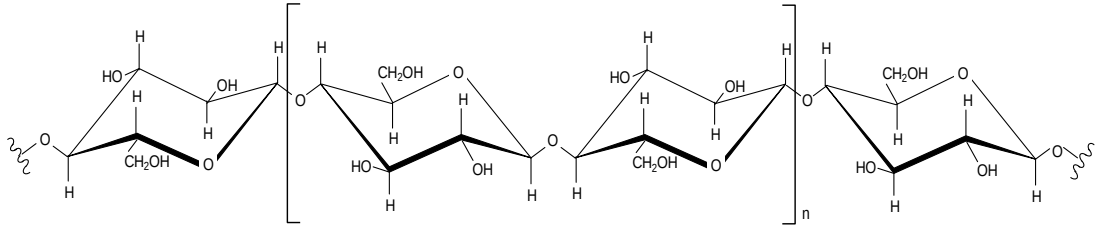
Saf selüloz higroskopik bir maddedir. %6-12 oranında su emebilir. 100°C' ye kadar ısıtılırsa bu suyu tekrar kaybedebilir. Az basınçta erimez, ancak 260°C' ye kadar ısıtılırsa parçalanarak erir. Yoğunluğu 1,45-1,52 dir. Suda alkali ve asitli çözeltilerde şişerek kolloidal bir hal alır. Tuzlu bir çözelti içinde erimeden önce fazla miktarda tuz absorbe

ederek şişer ve hacmi büyür, daha sonra yavaş yavaş jelatimsi bir hal alır. Bu özellikleriyle selülozdan bir çok kimyasal madde yapımında faydalanılır. Selüloz günümüzde dokuma endüstrisinde, kağıt, suni lif, lak vernik, film, barut ve diğer patlayıcı maddeler ile plastik madde yapımında kullanılmaktadır.

Selüloz su ve benzen, alkol, aseton, kloroform gibi organik çözücülerde çözünmez. Odun selülozunun % 85'i, % 75,5'lik sodyum hidroksit çözeltisinde çözülmez. Buna keyfi olarak "alfa selüloz" ismi verilmiş olup, bu kısım rejenere selüloz ve çeşitli selüloz türevlerinin üretiminde geniş çapta kullanılır. Selülozun seyreltik sodyum hidroksitle muamelesinden meriserize pamuk elde edilir. Selüloz, schweitzer çözeltisi adı verilen, bakır-II-hidroksit ve derişik amonyum hidroksit karışımında çözünür. Çözelti, ince deliklerden bir asit banyosundan geçirildiğinde rejenere selüloz elde edilir. Rejenere selüloz piyasada viskoz rayonu ismini alır (Kirk-Othmer,1967).

2.2. Selülozun Yapısı

Selüloz % 44 karbon, % 6,2 hidrojen ve % 49 oksijen içermektedir. Bu bileşim $C_6H_{10}O_5$ bileşimine karşılık gelir. Saf selüloz hidroliz edildiğinde yaklaşık olarak % 95 verimle D-glikoza ($C_6H_{12}O_6$) dönüşür. Bu ve benzeri çalışmalardan selülozun yapı biriminin bir anhidro-glikoza karşılık geldiği anlaşılmıştır. Yani selülozun yapı taşı, bir D-glikoz molekülünün bir su molekülü eksiğine karşılıktır. Bu anhidro-glikoz birimleri, defalarca tekrarlanarak bir zincir molekül meydana getirirler. Bu birimlerin tekrarlanma sayısı, odunda 600'den 1000'e, pamuk ipliklerinde ise 3500'e kadardır. Selüloz moleküllerini oluşturan anhidroglukoz birimlerinin sayısına polimerizasyon derecesi denir. Her bir anhidro-glikoz biriminin üç tane hidroksil (OH) grubu vardır. Bu hidroksil grupları 2., 3. ve 6. karbon atomlarına bağlıdır. Bu gruplar ticari değeri olan ürünlerin (selüloz nitrat, selüloz asetat ve etil selüloz gibi) üretilmesine olanak sağlar. Selüloz birimlerinde reaksiyon verebilecek 3 serbest hidroksil grubu vardır. Şekil 2.1'de selülozun kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Selülozun kimyasal yapısı

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

2.3. Selülozun Fiziksel Özellikleri

Selüloz molekülünün zincir boyu 500-1000 Angstrom civarındadır. 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.

Selülozun yüksek bir molekül sel kohezyon yeteneği vardır, ancak nüfuz edici maddelerin polarlığı normal olarak yüksek ise liflerde şişme olur. SO₂, NH₃, CO₂ gibi polar gazlar, polar olmayan gazlardan daha büyük ölçüde adsorbe edilir. Kuru selüloz bilinen en nem çekici maddelerden birisidir ve nemi fosfor pentoksit de dahil bilinen bütün kurutma maddelerinden alır. Su selülozun lif yapısında kolloidal (bağlı) su, kılcal su ve absorbe edilmiş su şeklinde bulunabilir.

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.

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 zeta potansiyeli denen bir potansiyel farkı meydana gelir.

Selülozun ortalama yoğunluğu selülozun kaynağına ve elde edildiği kimyasal işleme göre değişmektedir. Amorf selülozun yoğunluğu 1,471-1,489, selüloz I' in yoğunluğu 1,590-1,630, selüloz II' in yoğunluğu 1,600-1,615 arasında değişir.

Selüloz, higroskopik olmasına rağmen suda çözünmez. Selüloz % 72 H_2SO_4 , % 40 HCl veya % 85 H_3PO_4 derişik mineral asit çözeltilerinde çözünebilir. % 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. 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.

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. (Casey, 1960; Kirk-Othmer, 1967; Brandrup ve Immergut, 1975; Feller ve Wilt, 1990).

2.4. Selülozun Kimyasal Tepkimeleri

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

Selüloz üzerindeki etkiler aşağıdaki sonuçları ortaya çıkarır:

- a) Selüloz ortalama zincir uzunluğu bozulmadığından sadece yumuşamış veya dispersiyona uğrayarak dağılmış veya zincir gruplarının kimyasal yapısı değişmiş olur.
- b) Selülozun ortalama zincir uzunluğu küçülmüş olacağından bu maddenin doğal hali değişmiş, yani rejenere edilmiş olur.
- c) Selülozun yapısı kimyasal değişikliğe uğratılarak hidroksil grubunun esterleşmesi veya ksantasyon olayına uğraması sağlanmış olur.

Selüloz, iki amaçla türevlerine dönüştürülür. İlki selülozun yaygın çözücülerde çözünürlüğünün düşük olması ve işlenebilirliğinin olmamasıdır. 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.

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

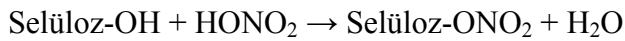
Nitrik asit ile	$2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3$
Fosforik asit ile	$2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$
Perklorik asit ile	$2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HClO}_4$
Hidroklorik asit ile	$2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HCl}$

Yukarıdaki asitlerle reaksiyonları sonucu selüloz rejenere olarak jelatimsi bir yapı alır ve kurutulunca da parşümen halini alır. Sülfirik asitle bu reaksiyon daha çabuk olur.

Çok yoğun madensel asitlerle selüloz esterleri oluştururlar. Sulu organik asitlerle katalizör varlığında organik esterleri oluştururlar. Esterleşme selülozun karakteristik bir reaksiyonudur. Esterleşme sonunda meydana gelen selüloz organik eriticilerde erir ve bu erime esterleşmenin derecesiyle yakından ilgilidir. Selülozun nitrik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan selüloz nitrat, asetik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan selüloz asetat ve formik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan selüloz format önemli selüloz esterleridir.

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 gruplarını karboksil gruplarına okside eder. NO₂' de bulunan oksijen primer hidroksil grubunu karboksil gruplarına, O₃' de bulunan oksijen primer hidroksil grubunu aldehit grubuna okside eder. Oksidasyon, selülozun özelliklerini önemli derecede değiştirir. Ürünler alkali reaktiflere karşı daha az kararlıdır ve liflerin dayanıklılığı genellikle azalır.

Selüloz nitrat ilk defa Schönbein tarafından bulunmuştur ve endüstride geniş bir kullanım alanı vardır. Reaksiyonda selüloz zincirleri arasına asit nüfuz eder ve selülozun hidroksil gruplarına direkt bağlanır.



Reaksiyonda esterleşen her bir hidroksil grubu için 1 mol su açığa çıkar. Oluşan selüloz nitrattaki su miktarı %28,6 iken, N yüzdesi %6,5' den daha azdır. Su miktarı %5-6 olduğu zaman N yüzdesi yükselerek % 13,65 olur. Bu nedenle nitrasyon derecesi su ile kontrol edilebilir. Nitratin erirliği nitrasyon derecesi ile değiştiği için istene erirlik derecesi ayarlanabilir.

Rayon endüstrisinin esasını oluşturan ve birçok ticari adlar altında plastikler alanına da girmiş olan selülozun en önemli organik esteri selüloz asetatıdır. Reaksiyon tipik esterleşme reaksiyonudur. Selüloz asetik asit, asetik anhidrit ve katalizör olarak sülfirik asit karışımı ile reaksiyona sokulur. Reaksiyonda indirgenmeyi sağlamak için düşük sıcaklıkta selüloz tamamen eriyik hale getirilir ve su içine dökülmek suretiyle çöktürülür. Bu elde edilen ilk primer madde yıkanarak beyaz lifli bir toz elde edilir. Bundan meydana getirilen film ve filamentler gevşektir. Sekonder asetata çevrilmesi gerekir. Bu işlem kısmen

sulandırılarak ve madensel asitlerle hidrolize edilerek sağlanır. Bundan faydalanarak asetat lifleri elde edilir. Sekonder asetat asetonda erir.

Selüloz katalizör varlığında doğrudan formik asit ile işleme tabi tutulursa format haline çevrilir. Disperse edilmiş selüloz format elde etmek için selüloz formik asit yardımıyla esterleştirilir. Fakat daha önce şişirici ve yumşatıcı maddelerle işlenmesi gerekir. Selülozun format haline dönüşmesi ancak % 50 civarında sağlanabilir.

Selülozik maddeler, metal iyonlarının hidrojen iyonları ile değiştirildiği katyon değiştirme reaksiyonlarına katıldıklarından iyon değiştiricilere benzerler. Çok değerlikli katyonlar alkali metal katyonlarına 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 katyon değiştirme reaksiyonlarının, kimyasal selülozların üretiminde kullanılan yıkama işlemleri sırasında pratik önemi vardır. Bu tür katyon değiştirme reaksiyonları selülozdan yapılan kağıtların elektriksel direncini de etkiler. Elektriksel direnç selüloza iki değerlikli katyonların bağlanması durumunda daha iyidir.

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 guruplarına yükseltgemek için periyodat asidi, bu karbonil gruplarını karboksil gruplarına dönüştürmek için klorit asidi ve sonradan bu grupları orjinal hidroksil durumuna indirmek için sodyumborohidrür kullanılabilir. Hidrojen peroksit aldehit karbonillerini karboksillere yükseltger, fakat aynı anda yeni aldehit ve keton karbonillerinin meydana gelmesine neden olur. Klordioksit selülozu yükseltgemez. Azotdioksit, öncelikle selüloz gruplarının birincil hidroksillerini karboksil guruplarına yükseltgeyen bir yükseltgeme maddesidir.

Selüloz birçok tipik reaksiyon verir. Bunlardan bazıları ester oluşumu, eter oluşumu ve aldehitlerle olan reaksiyonlardır. Selülozdaki ana reaktif guruplar birincil ve ikincil alkol guruplarıdır. Her glukoz biriminde üç hidroksil grubu bulunduğundan üçlü estere ve üçlü etere kadar süstitüsyon reaksiyonları yapı bakımından heterojendir. Birincil hidroksil

grupları, ikincil hidroksil gruplarından daha aktiftirler. Son türevlerinin özellikleri sübstütüsyon gruplarının tipleri (metil, etil asetil v.s.), sübstütüsyon derecesi yani değışime uğramış ve serbest hidroksil gruplarının birbirine oranı, selüloz molekülünün ortalama zincir uzunluğu ve sübstütüsyon derecesi bakımlarından ürünün üniformluğu tarafından tayin edilir. Sübstütüsyon ile elde edilen değışiklikler doğal olarak hem kimyasal hemde fizikseldir. Selülozun çözünürlüğü ve şişmesi sübstütüsyon derecesinden genellikle etkilenir. Düşük derecede sübstütüsyon ile elde edilen türevler suya karşı başlangıçtaki selülozdan daha duyarlıdır ve hatta suda dağılabilirler. Polar olmayan maddelerle elde edilen sübstütüsyon 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 sübstütüsyon derecesi yüksek, çözücülerde çözünebilir cinslerdir. Diğer esterleşme reaksiyonları p-toluen sülfon asidi esterleri ile alkillendirme,benzil klorür ile alkillendirme, karboksi metillendirme, sülfotillendirme, amino alkil sülfat asitleriyle aminlendirme, etilen oksitle hidroksietillendirme, hidroksipropillendirme, siyanürlendirme ve karboksillendirmedir.

Selüloz alkol veya alkol türevleir ile birleşerek eter formlarını oluşturur. İşlem anorganik asitlerin alkil ve sülfat eterlerinin direkt olarak selüloza etkisi ile veya selülozu alkali haline çevirdikten sonra alkil veya sülfatlarla reaksiyondan yapılır. Selüloz formaldehitte, sülfürik asit eşliğinde muamele edildiği zaman veya alkali selüloz metilen sülfatla muamele edildiği zaman formaldehitin % 17 sini bünyesine bağlayarak yeni bir madde elde edilir. Su geçirmez, buruşmaz lifler bu yöntemle elde edilir. Yanmayan filmlerin, parlak ambalaj kağıtlarının, asetil selüloitin, yanmayan verniklerin, izole edici lakların ve bazı plastik maddelerin elde edilmesinde selüloz eterleri kullanılır. Ticari amaçlar için üretilen selüloz eterleri arasında metil, etil, hidroksietil ve karboksimetil selüloz vardır. Selüloz eterleri selülozun anorganik asitlerin esterleri (alkil sülfat veya alkil klorür gibi) ile fazla sodyum hidroksitli ortamda muamele edilmesinden elde edilirler. Eterin özellikleri, sübstütüsyon maddesinin tipine ve sübstütüsyon derecesine bağlıdır. (<http://www.mhilmieren.com/endorganik2.doc>; Casey, 1960; Kirk-Othmer,1967).

2.5. Selüloz Türevleri

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

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

Selüloz asetat: Selülozdan elde edilen termoplastik bir reçinedir. Selüloz asetat, 60-97°C arasında yumuşayan, 260 °C’de eriyen kokusuz, beyaz renkli bir toz veya lapa şeklindedir. Odun veya pamuk selülozunun sülfürik asit mevcudiyetinde, asetik asit ve asetik anhidritle muamelesinden elde edilir. Meydana gelen ürün kısmen hidroliz edilir. Son halde selülozdaki her bir glikoz birimi ortalama 2-2,5 asetat grubu ihtiva eder. Selüloz asetat; reçineli verniklerin, suni deri, piyasada asetat ismi verilen şeffaf kâğıtların ve bazı plastiklerin üretiminde ve muhafaza kaplamacılığında kullanılır. Selüloz asetat bir plâstik olarak kullanılacağına, plâstikleştiricilerle ve boyar maddelerle birleştirilir. Bu plâstikler oldukça sağlam olup, kolay alev almazlar. Oyuncaklarda, çatal, bıçak, âlet saplarında, radyo vb. âletlerde kullanılır.

Selüloz asetat lifleri ipeğe benzeyen, sağlam, kolay boyanan ve giyimi iyi olan ürünlerin imalatında kullanılır. Bu lifler, selüloz asetatın asetondaki çözeltisini ince yarıklardan, bir sıcak hava akımında geçirilmesiyle elde edilir. Böylece aseton buharlaşarak lifleri terk eder. Selüloz asetat filmi elde edileceği zaman, çözelti bir tabaka hâlinde yaydırılır. Çözücü uçtuğunda geriye selüloz asetat filmi kalır. Selüloz asetat filmleri de, fotoğraf filmlerinde, ses kayıtları için manyetik teyplerde, paketlemede vs. kullanılır.

Selüloz Nitrat: Selülozun nitrat asidiyle reaksiyonundan meydana gelen yanabilen bir madde. Nitro selüloz olarak da bilinir. Patlayıcı maddelerde ve koruyucu filmlerde kullanılır. Selüloz nitrat, imalatında, pamuk iplikleri veya yumuşak odun selülozu, nitrat asidi, sulfat asidi ve sudan ibaret bir karışıma katılır. Birkaç dakika sonra artık asit santrifüjle alınır, selüloz nitrat kaynar suda 24 saat kadar bekletilerek kalan asidin de giderilmesi sağlanır. En sonunda alkolle hafifçe yıkanır.

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 çözünbilme 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 (Ott, 1946; Feller ve Wilt, 1990).

Süstitüsyon derecesi, anhidroglukoz biriminde mevcut üç hidroksil grubundaki süstitüte edilmiş hidroksil grubunun sayısını gösterir. Örneğin süstitüsyon derecesi 2 ise anhidroglukoz birimindeki hidroksil guruplarından 2 tanesi esterleştirilmiş, 1 tanesi ise serbesttir. Hidroksialkil türevleri ile süstitüsyonda yeni bir hidroksil gurubu olduğundan süstitüsyon derecesini ifade ederken zorlukla karşılaşılr. Sübtitüsyon derecesi yüksek

olan selüloz türevleri daha yüksek çözünürlük gösterirler ve daha kullanışlı olurlar. Anhidroglukoz birimi başına birleşen reaktifin mol sayısının süstitüsyon derecesine oranı, ortalama yan zincir uzunluğunun bir ölçüsüdür. Selüloz türevlerinin bileşimleri genellikle süstitüentün 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 süstitüsyon derecesine dönüşüm kolaylıkla hesaplanabilir veya bu amaç için hazırlanan grafiklerden okunur. Selüloz türevlerinin hazırlanması sırasında selüloz molekülü içerisindeki süstitüe grupları ortaya çıkarılır. Bu işlem fiziksel özelliklerde değişikliklere sebebiyet verir. Bu da selüloz türevlerinin endüstriyel açıdan kullanışlılığını belirler. Bu etki hem doğal süstitüe grupları tarafından hem de süstitüsyon derecesi tarafından ortaya çıkarılır. Gerek selülozun gerekse de selüloz türevlerinin mekanik ve fiziksel özellikleri ortalama molekül ağırlıklarına göre değişim gösterir. Molekül ağırlığındaki herhangi bir artış direnç değerlerinin artması yönünde bir etki yapmaktadır. Fakat bu etkinin derecesi belli bir seviyeden sonra azalmaktadır. Organik bileşiklerde çözünebilir selüloz türevlerinin süstitüsyon derecesi 2-3 arasındadır. Suda çözünebilir selüloz türevleri bazı durumlarda daha düşük süstitüsyon derecesine sahiptir. Örneğin sodyum selüloz sülfat 0.3 süstitüsyon derecesinde sodyum karboksimetil selüloz ise 0.4 süstitüsyon derecesinde suda çözünebilir. Daha az polar bir süstitüent ile daha yüksek süstitüsyon derecelerinde suda çözünebilirlik meydana gelir (Ott, 1946; Kirk- Othmer, 1967).

2.6. Karboksimetil Selüloz

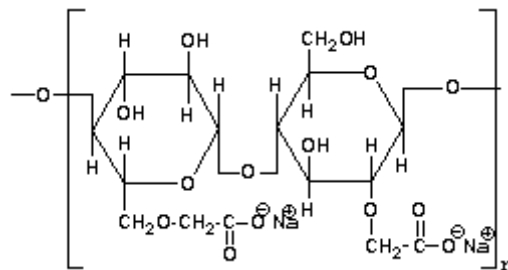
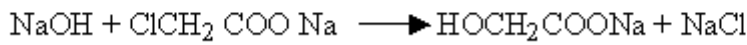
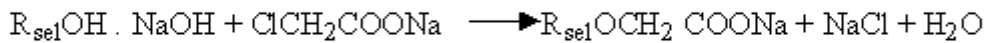
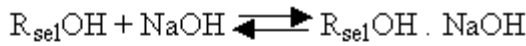
2.6.1. Karboksimetil Selülozun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sodyum karboksimetilselüloz (CMC) farklı uygulamalar için değişik tiplerde üretilen pek çok çeşide sahip bir üründür. 1940'lı yıllarda ticari olarak üretilmeye başlanmış ve bugüne kadar kullanım alanı ve kullanım miktarı sürekli artmıştır. CMC anyonik, suda çözünebilir polimer, selülozun karboksile edilmesiyle üretilir ve selüloz eterleri grubuna girer. CMC alkali selülozun sodyum monoklor asetat (MCA) veya monoklor asetik asit (SMCA) ile iyi kontrol edilmiş şartlar altında reaksiyonu ile imal edilir. Reaksiyon 25-100 °C'de gerçekleştirilir. Selüloz, süstitüsyon derecesi 0.4' ü geçmediği sürece lifli yapısını korur. 0.4 süstitüsyon derecesinden sonra hamur haline

gelir. % 70-80 metanol ile yıkama ile yan ürün tuzları uzaklaştırılır. Sodyum klorür ve sodyum glikolat bu reaksiyon sonucu ortaya çıkan yan ürünlerdir. Teknik kalitedeki CMC bu yan ürünleri içerse de, saf kalitedeki CMC'de bu yabancı malzemeler yıkanarak saflaştırma yapılır. Kurutulmuş CMC daha sonra arzu edilen parça büyüklüğüne göre öğütülüp elenir. Günümüzde pek çok firma saf kalite CMC ile daha iyi neticeler aldığı ve daha az miktarda CMC tükettiği için, teknik kalitedeki ürünlerden saf kaliteye geçiş yapmaktadır.

Kimyasal formülü $C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COO_2$, beyaz ile sarımsı arası renkte ve lifli yapıdadır. Karboksimetil selüloz sıcak ve soğuk suda çözünebilir, organik çözücülerde çözünmez, su/alkol sistemleriyle uyumludur. CMC'nin fonksiyonel özellikleri selülozun yapısal özelliklerine (örneğin; içerdiği hidroksil gruplarına) bağlıdır. Kullanıldığı ürünlerde viskoziteyi jelleştirmeden arttırır. CMC'nin doğal pH'ı 8.25 iken ticari olarak daha iyi çözünmesi amacıyla 7-7,5 pH'ta üretilir. Ürünün pH'ı düşürüldükçe, çözünürlüğü de azalır, 4 ve altı pH'larda suda çözünmez hale gelir. Koyulaştırıcı, su tutucu, sabitleyici, koloit engelleyici, süspansiyon hali koruyucu, geciktirici, akıcılığı kontrol edici olarak gıdalarda ve diğer endüstrilerde kullanılır. Yağlara ve organik çözücülere karşı dayanıklı, su ve oksijen geçirgenliği olmayan ince tabakalar oluşturur.

Karboksimetil selüloz hazırlanması için basitleştirilmiş genel denklemler ve karboksimetil selülozun moleküler yapısı Şekil 2.2' de verilmiştir (<http://www.sbu.ac.uk/water/hycmc.html>).



Şekil 2.2. Karboksimetil selülozun moleküler yapısı

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 selülozda sübstütüsyon derecesi en az 0.2-1.2 ve optimal 0.5-0.8 arasındadır. Karboksimetil selüloz için en yaygın çözücü sudur. Karboksimetil selülozun polimerizasyon derecesi genellikle 150-1200 arasındadır. Sübstütüsyon derecesi 1.2 den büyük olan ürünlerin ticari değeri yoktur. 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.

CMC, hem sıcak, hem de soğuk suda çözünebilir. Sıcaklık arttıkça, çözünme oranı da artar. pH'ın düşük olduğu, asidik uygulamalarda, CMC tamamen çözündükten sonra asit ilavesi yapılmalıdır. Formülasyona CMC eklenirken, topaklanma oluşursa, çözünme süresi artar. Bu nedenle, CMC eklenirken, topaklanma oluşumu engellenmelidir. Bunun için de üç farklı yöntem vardır. 1. yöntemde; süt gibi çok hızlı karıştırma yapılmayan uygulamalarda, topaklanmayı önlemek için, CMC öncelikle formülasyonda bulunan diğer toz malzemelerle (şeker, toz aromalar, polimer olmayan diğer malzemeler) kuru şekilde karıştırılıp, ardından su eklenmelidir. Tercihen, CMC, toplam kuru karışımın %20'sinden daha az olmalıdır. 2. yöntemde; CMC, güçlü bir şekilde karıştırılan suyun ortasında oluşan vorteks'e eklenir. Ekleme hızı, CMC parçacıklarının birbirinden ayrılıp, her birinin yüzeylerinin ayrı ayrı ıslanmasını sağlayacak kadar yavaş, aynı zamanda da CMC eklenirken, suyun viskozitesinin oluşumunu en düşük seviyede tutacak kadar da hızlı olmalıdır. Çözünmeyi hızlandırmak için, öncelikle sadece CMC su içinde tamamen çözülmeli ve kıvam oluşturulmalı, ardından diğer malzemeler bu çözeltiye eklenmelidir. 3. yöntemde; CMC suya eklenmeden önce, suya karışabilen ve CMC'nin şişmesine neden olmayacak bir gliserin gibi sıvı ile ıslatılır ve ardından oluşan karışım, suya eklenir. 1 birim CMC için, 2-3 birim gliserin yeterli olacaktır.

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.

Sıcaklığa dayanıklı olmasına rağmen 70 °C' nin üstünde uzun süre tutulmamalıdır. Bu durumda viskozite düşebilir. Isı ile ters orantılı olarak viskozitede düşüş görülür. Uzun

sürekli ısı uygulanması durumunda molekül yapısında tersinmez parçalanma meydana gelir ve başlangıç sıcaklığına düşürülmesi durumunda viskozitede bir düşüş gözlenir.

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.

Karboksimetil selüloz enzim ve oksidanlara karşı dayanıklıdır. Enzim, glukoz ünitelerinde süstitüe olmayan iki üniteyi parçalar ve bu nedenle yüksek süstitüsyon dereceli ürünler enzimatik atağa karşı daha duyarlıdır. 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. Karboksimetil selüloz proteinler ile kompleks oluşturur. Özellikle izoelektrik noktaya (çözünmenin en az olduğu pH) sahip süt proteinlerinde karboksimetil selüloz stabilizatör görevi yapar. Karboksimetil selülozun tuzlarla geçimsizliği tuzun verebileceği katyon yeteneğine bağlıdır. Tek değerlikli katyonlar karboksimetil selüloz ile reaksiyona girer ve suda çözünen tuz oluştururlar. Genel olarak iki değerlikli katyonlar karboksimetil selüloz ile çapraz bağ oluşturmazlar ve bulanıklık ortaya çıkar. Üç değerlikli katyonlar karboksimetil selüloz ile çözünmeyen çökelek oluşturur. Karboksimetil selüloz noniyonik polimerlerle geniş bir konsantrasyon aralığında geçimli olmakla birlikte düşük viskoziteli tipleri yüksek viskoziteli tiplerinden daha çok geçimlilik gösterir. (<http://www.uskcmc.com>; Ott, 1946; Kirk-Othmer, 1967; Feller ve Wilt, 1990; Far, 1992).

2.6.2. Karboksimetil Selülozun Kullanım Alanları

Karboksimetil selüloz ya da sodyum karboksimetil selüloz (CMC) gıdalarda kıvam arttırıcı katkı maddesi olarak kullanılır ve E 466 olarak numaralandırılmışlardır. CMC yapıştırıcı, bağlayıcı, kalınlaştırıcı, su tutucu, film yapıcı, ortam sabitleyici olarak kullanılır. Bu ilginç ve değişik özellikleri sayesinde CMC nihai ürünün performans ve kalitesini arttırır. Sıcak ve soğuk suda çözünbilmesi, vücuda zararsız olması ve doğal olması sayesinde pek çok endüstride kullanım alanı bulmuştur. Tablo 2.1’de CMC'nin kullanıldığı gıda ürünlerinden bazıları ve CMC'nin bu ürünlerdeki işlevleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Karboksimetil selülozun kullanım alanları

UYGULAMA	KULLANIM	FONKSİYON
Süt Ürünleri	Yoğurt Çikolatalı Süt Çikolatalı Ürünler	Viskozite Düzenleyici Kıvam Verici
Unlu Mamüller	Kekler Ekmek Pastalar	Tazeliğin Korunması Hacmin Artması Kristalizasyonun Kontrolü Viskozite Kontrolü
İçecekler	Hazır İçecekler Diyet İçecekler Alkolsüz İçecekler	Kıvam Artırıcı Çökmeyi Engelleyici Dağıtıcı
Çorbalar ve Soslar	Salata Sosları Ketçap Tüm Çorbalar	Kıvam Verici Çökmeyi Engelleyici
Dondurma	Tüm Çeşitler	Kıvam Artırıcı Kristalizasyon Kontrolü

Gıda: CMC gıda endüstrisinde çok fazla uygulama imkanı bulmuştur. İçecekler, unlu mamüller, çorbalar ve soslar,süt ürünleri bu uygulamalardan birkaçıdır.

- Unlu mamüllerde kıvamı attırmak, su kaybını indirmek ve yapıyı geliştirmek için kullanılır. Makarna gibi ürünlerde kırılabilirliği indirmek için tercih edilir ve unlu mamüllerde ortalama %0.25-0.4 oranında kullanılır.
- Tatlılarda koyulaştırıcı, şeker kristallerinin oluşumunu kontrol edici, yapıyı geliştirici, topaklanmayı engelleyici olarak kullanılır. Tatlılarda CMC % 0,3-0,8 oranında kullanılır, kokusuz ve tatsız özellikte olması nedeniyle, tatlıların kendilerine has tadını bozmaz.

- Protein içeriği yüksek gıdalarda su tutucu, ağız tadını geliştirici ve kıvam koruyucu olarak kullanılır. Ayrıca CMC kullanımı protein ayrıştırılmasında uygulanan yöntemlerdendir. Peynir suyundan protein elde etmek için kullanılır.
- İçeceklerde meyve özütünü korumaya yardımcı, hızlı koyulaştırıcı, ağız tadını geliştirici ve protein içeriğini koruyucu olarak kullanılır.
- Donmuş tatlılarda; buz kristallerinin oluşumunu kontrol etmek, yapıyı ve ağızda bıraktığı tadı geliştirmek için kullanılır.
- Düşük kalorili ürünlerde kalorisi olmadığı için kıvam arttırıcı olarak tercih edilir.
- Şuruplarda kıvam koyulaştırıcı ve berraklaştırıcı olarak kullanılır.
- Soslarda kıvamı koyulaştırıcı ve yapışkan yapıyı oluşturunca olarak kullanılır.
- Hayvan gıdalarında yağlayıcı madde, film oluşturunca, su tutucu, et suyunu koyulaştırıcı ve yapıyı koruyucu olarak kullanılır.

Dondurma üretiminde % 0,15–0,27 oranında kullanılan karboksimetil selüloz, yüksek su tutma kapasitesi ile iyi bir yapı sağlayarak kristalleşmeyi önler ve dondurma karışımının dövülme kabiliyetini artırır.

Kozmetik: Kozmetikte kıvamlaştırıcı, kıvam koruyucu, koku sabitleyici, su bağlayıcı, tabaka oluşturunca, jelleştirici ve köpük arttırıcı olarak kullanılır. Diş macunlarında, şampuanlarda, kremlerde, losyonlarda ve jel halindeki ürünlerde kullanımları mevcuttur. Tabletler, şuruplar, süspansiyonlar, göz-kulak-burun damlaları CMC'nin eczacılıktaki uygulamalarından bazılarıdır. Sadece yüksek saflık derecesindeki (min.99.5%) ürünler eczacılık ve kişisel bakım endüstrisinde kullanılabilir. Uygun CMC'nin seçimi müşterinin özel ihtiyaçları göz önünde bulundurularak yapılmalıdır. Kozmetik ürünleri, kremler, losyonlar, diş macunu CMC'nin kullandığı belli başlı kişisel bakım ürünleridir. Bu sahada en fazla kullanım diş macunu imalatçıları tarafından yapılmaktadır. Yüksek DS dereceli ve orta viskoziteli ürünler diş macunu formülasyonu için genellikle yeterlidir. Bu sahada en fazla kullanım diş macunu imalatçıları tarafından yapılmaktadır. Yüksek DS dereceli ve orta viskoziteli ürünler diş macunu formülasyonu için genellikle yeterlidir.

Eczacılık: Eczacılıkta geniş kullanım alanı vardır. Uçucu olmayan göz damlalarının içeriklerinde yağlandırıcı olarak kullanılır; gözde kurumayı engeller. Kremlerde, merhemlerde ve losyonlarda kıvamlaştırıcı, sabitleyici ve film oluşturuıcı olarak kullanılır. Jel ürünlerde jelleştirici, koyulaştırıcı, koloit engelleyici ve film oluşturuıcı olarak kullanılır. Yüksek dayanıklılık özelliği ile tablet haplarda bağlayıcı olarak kullanılır. İshal haplarının içeriğinde su bağlayarak hacim arttırma özelliği yüzünden kullanılır. Şuruplarda koyulaştırıcı olarak kullanılır. Süspansiyonlarda koyulaştırıcı ve yapı koruyucu olarak kullanılır.

Tekstil: CMC, tekstilde kumaş üretiminde bağlayıcı ve kıvam koyulaştırıcı olarak kullanılır. Haşılama CMC'nin en önemli tekstil uygulama sahasıdır. Sentetik haşıl maddesi olarak kullanılan CMC, nişastaya göre daha elastik fakat daha düşük mukavemetli haşıl filmi oluşturur ve pamuk/polyester karışımlarının haşılınmasına uygundur. Kumaş boyalarının kıvamını ayarlama, akışkanlığını kontrol etmede ve koloit oluşumunu engellemede kullanılır. Haşılama dışında tekstil boyalarında ve halı altı yapıştırmasında CMC kullanılmaktadır. Üstün film yapma özelliği, suda iyi çözülmesi ve viskozitesinin sabitlenebilmesi CMC'yi mükemmel bir haşıl maddesi yapar. İplik büyüklüğü uygun CMC'yi seçerken çok önemlidir. Genel bir kural olarak; düşük viskoziteli CMC tipleri iplik çapının düşük olduğu yerlerde kullanılmalıdır. Yüksek derecede saflaştırılmış (min.98%) CMC tipleri haşılama için önerilir.

Sondaj: CMC bazen çok zorlu olabilen bu şartlara kolayca uygunluk sağlar. Değişik CMC tipleri sondajcılarının karşılaştıkları zorluklara cevap verecek niteliktedir. Zemin ve toprak cinsine göre sondaj koşulları ve kullanılacak USK çeşidi değişim gösterir. Çok, çok düşük veya yüksek viskozitedeki ürünler sondaj için kullanılabilir. Saflık derecesi olarak ise hem teknik, hem saf mal kullanılması arazi yapısına bağlı olarak mümkündür. CMC'nin sondaj işlemlerindeki fonksiyonları; Sıvı kaybının kontrolü, akışkanlık kontrolü, katkıların sondajdan temizlenmesi ve yağlama özelliğidir.

Seramik: CMC seramik endüstrisinde geniş kullanım alanları bulmuştur. Seramik, porselen, çömlek, vitrifiye ürünleri CMC'nin seramikteki uygulama alanlarından bazılarıdır. Seramikte ve camcılıkta sırlamada, desenlerin işlenmesinde ve kaplamacılıkta tutturucu, koyulaştırıcı, yağlayıcı ve yapıyı koruyucu olarak kullanılır. CMC viskozitenin kontrol edilmesi amacıyla ve bağlayıcı olarak kullanılır. Kurutma işlemi sırasında suyun buharlaşmasını kontrol eder ve kurutulan ürüne esneklik verir. Seramikteki kurutma işlemi esnasında kırılmayı engeller. Yüksek saflık derecesine sahip (min.98%) ve düşük viskoziteli

seramik uygulamaları için tavsiye edilir. En uygun CMC kalitesi müşteriler ile birlikte çalışarak seçilmelidir.

Deterjan: CMC, çamaşırdan ayrılan kiri suda çözülmüş CMC bünyesine hapsederek yakalar. Böylece kirin çamaşıra yeniden yapışmasını engeller. Ayrıca CMC ile viskozite kontrolü yapılır ve deterjanın su tutma gücü ayarlanır.

Boya: Boya Sanayinde CMC viskozite kontrolü için kullanılır. Boyanın yapısına kıvam verir. CMC nin film yapıcılığı boyanmış yüzeylerin daha iyi ve düzgün görünmesini sağlar.

Duvar kağıdı tutkalı: CMC çözeltilerinin üstün film yapıcı özellikleri vardır. Suda çözüldüğünde yapıştırma kuvveti ve bir kıvam elde edilir. Duvar kağıdı yapıştırıcılarında ve lateks yapıştırıcılarda koyulaştırıcı ve su tutucu olarak kullanılır.

CMC ayrıca kibrit yapımı, kaynak elektrotu, kablo sanayi, pil, sigara sanayi, gibi daha pek çok alanda kullanılmaktadır. Kağıt ve kağıt ürünlerinde, hamura eklenerek, kağıdın sertliğini arttırmak için kullanılır. Kağıt yüzeylerine eklenerek, tutucu, yağa dirençli tabaka oluşturun, gözenekli ve dalgalı yapıyı kontrol edici olarak kullanılır. Renkli kağıt üretiminde ise kullanılan boya su içeriğini korumada, kıvamını ve akışkanlığını kontrol etmede yardımcı olur. Baskıcılıkta su koruyucu film oluşturmak, su bazlı mürekkeplerin kıvamını ve akışkanlığı ayarlamak için kullanılır. Tütün endüstrisinde, sigara ve puro tütünün kağıda yapışmasını sağlayıcı olarak kullanılır (<http://www.hammaddeler.com>; Pilizota ve ark., 1996).

2.7. Viskozite ve Reoloji

Gazlar gibi sıvılarda akmaya karşı bir direnç gösterirler. Akışkanların akmaya karşı gösterdiği bu dirence viskozite denir ve genellikle η ile simgelenir. Viskozluğun tersi olan niceliğe akıcılık denir ve genellikle ϕ ile simgelenir. Akıcılık ve viskozluk $\phi = 1/\eta$ eşitliğine göre ters orantılıdır. Viskozitesi yüksek olan sıvının akışkanlığı düşüktür. Örneğin viskozluğu daha yüksek olduğundan gliserin suya göre daha yavaş akar. Sıvıların viskozluğu molekül yapıları ve moleküller arası etkileşmelerle yakından ilgilidir. Sıvıların viskozitesi basınçtan pek etkilenmemesine rağmen genellikle sıcaklığın kuvvetli bir fonksiyonudur. Viskozite ve sıcaklık arasındaki ilişki $\eta = A \exp(B/T)$ şeklindedir. Burada A ve B sıvıya özgü sabitlerdir, T Kelvin cinsinden mutlak sıcaklıktır.

Koloidal emülsiyonlarda, su içinde çözünmeyen mikron büyüklüğünde kürecikler halinde koloidal tanecikler vardır. Bunlar emülsiyon polimerizasyonla elde edilen sentetik polimerler yada gıda sanayinde doğal makromoleküller, veya yağlar halinde olabilir. Bunların akmaya karşı dirençleri birbirleri üzerinden kayabilme yeteneklerine, bu da seyreltik veya konsantre olmalarına, yani çözeltideki konsantrasyonlarına bağlıdır. Yalnız bu durumda az miktarda bir seyrelmenin bile viskozite üzerinde büyük etkisi vardır. Endüstride koloidal emülsiyonlar da konsantrasyon birimi olarak genellikle katı madde miktarı kullanılır. Katı madde azalmasıyla viskozite azalması arasında basit bir ilişki yoktur, koloidin ve ortamın cinsine göre değişir.

Reoloji terimi yunanca rheo (=akmak) kelimesinden gelmektedir. Reoloji, dış kuvvetler etkisi ile maddelerin nasıl deforme olduklarını ve aktıklarını inceleyen bir bilim dalıdır. Reoloji; genel olarak katıların deformasyon, sıvıların ise akış özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılır. Reolojik ölçümler, bir ürünün davranışının ve işlem, formülasyon gibi özelliklerinin önceden saptanmasında kullanılır. Bu ölçümler; kimyasal, mekanik ve termal işlemleri ve katkı maddelerinin etkisini izlemek için iyi bir yoldur. Karıştırma, ısıtma, soğutma ve homojenizasyon gibi temel işlemlerin uygun şekilde uygulanması ile başarılı bir ürüne ulaşıldığından, reolojik özellikleri tam olarak belirlenmiş olan bir akışkanın endüstriyel ölçekteki davranışını tahmin etmek mümkündür. Örneğin viskozite-kayma gerilimi grafiği çizildiğinde yüksek derecede kaymaya bağlı inceltme varsa üretim sırasında yerçekimi ile akmasında problemler beklenebilir. Benzer şekilde, kayma etkisi ile tersinir olmayan bir viskozite kaybı varsa, kaplara doldurma ve taşınma sırasında da viskozite kaybı olabilir.

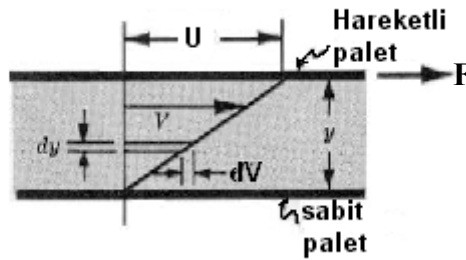
Herhangi bir cisme uygulanan dış kuvvet kaldırıldığı zaman cisim ilk konumuna geri dönüyorsa bu davranış elastik bir davranıştır. Viskoz davranış ise cisme dış kuvvet uygulanınca gösterdiği gecikmeli şekil değişimi davranışdır. Sıvılar kayma gerilmesine maruz kaldıklarında akışa geçerler. Viskozite sıvıların akış özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli parametredir. Viskozite bir akışkanın şekil-biçim değişikliğine yada katmanlarının birbirine göre bağıl hareketine karşı direncidir. Bu özellik tüm akışkanlarda değişik düzeylerde görülür. Akışkan molekülleri birbirini çekerek birbirlerine göre farklı ve bağıl hızlar kazanmalarını engellemeye çalışır. Çekim güçlüyse viskozite yüksek, zayıfsa viskozite düşük olur. Genel olarak sıvıların viskozitesi sıcaklıkla azalır, yani sıcaklık yükseldikçe sıvılar daha kolay akarlar, daha akışkan olurlar (Steffe,1996; Miner, 1993; Uysal, 2006).

2.7.1. Sıvı Akış Modelleri

Bir boruda akan sıvının akış hızı akımı sağlayan yürütücü kuvvet ile akımı engellemeye çalışan direncin büyüklüğüne bağlıdır. Akımın yürütücü kuvveti borunun iki ucu arasındaki basınç farkından, engelleyici kuvvet ise sıvı moleküllerinin birbiri ile ve aktıkları borunun çeperleri ile yaptıkları sürtünmelerden kaynaklanmaktadır. Düşük hızlarda sıvı molekülleri bir boyutlu, yüksek hızlarda ise üç boyutlu öteleme hareketi yaparlar. Düşük hızla akan bir sıvıda her molekül bulunduğu düzlemi akış süresince hiç değiştirmemekte ve sanki sıvı moleküllerinden oluşan düzlemler birbiri üzerinden farklı hızlarda akış yönüne doğru kayarlar. Bu tür akımlara laminar akım, tabakalı akım veya viskoz akım denir. Moleküllerin, akım yönünde her yöne doğru hareket ettiği yüksek hızdaki sıvı akışına türbülent akım veya kargaşalı akım denir. Akış hızı yükseltilerek belli bir hızda laminar akımdan türbülent akıma geçilir. Bu geçiş hızına kritik hız denir. Viskozite, yoğunluk ve akış borusunun iç çapına bağlı olan kritik hız, her sıvı için ve her boru için farklıdır. Akımın türünü, sıvının yoğunluk ve viskozluğu ile borunun çapından bağımsız olarak belirlemek üzere boyutsuz bir nicelik olan ve Reynolds sayısı kullanılır.

Birbirine değerek farklı hızlarda akan sıvı tabakalarından birbirisinin birim alanına etkiyen kuvvete sürtünme basıncı denir. Sürtünme veya kayma kuvveti F , sürtünen yüzeyin alanı A ise kayma gerilimi $\tau = F/A$ şeklinde verilir. Kayma gerilimi, kayma kuvvetine bağlı olarak maddenin uzunluğundaki bağıl değişimdir. Dökme, püskürtme, karıştırma gibi etkiler sıvılarda kayma gerilmesi yaratır. Kayma gerilmesi kayma hızı ile doğrusal olarak değişen akışkanlara “Newtonian akışkanlar” denir. Gazlar, çözeltiler ve koloidal olmayan sıvılar Newtonian akışkanlardır. Sıvıların çoğu Newtonian davranış göstermezler (özellikle katı parçacık konsantrasyonu yüksek süspansiyonlar ve polimer çözeltiler).

İki plaka arasındaki akışkanın hız profili Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. İki plaka arasından akış

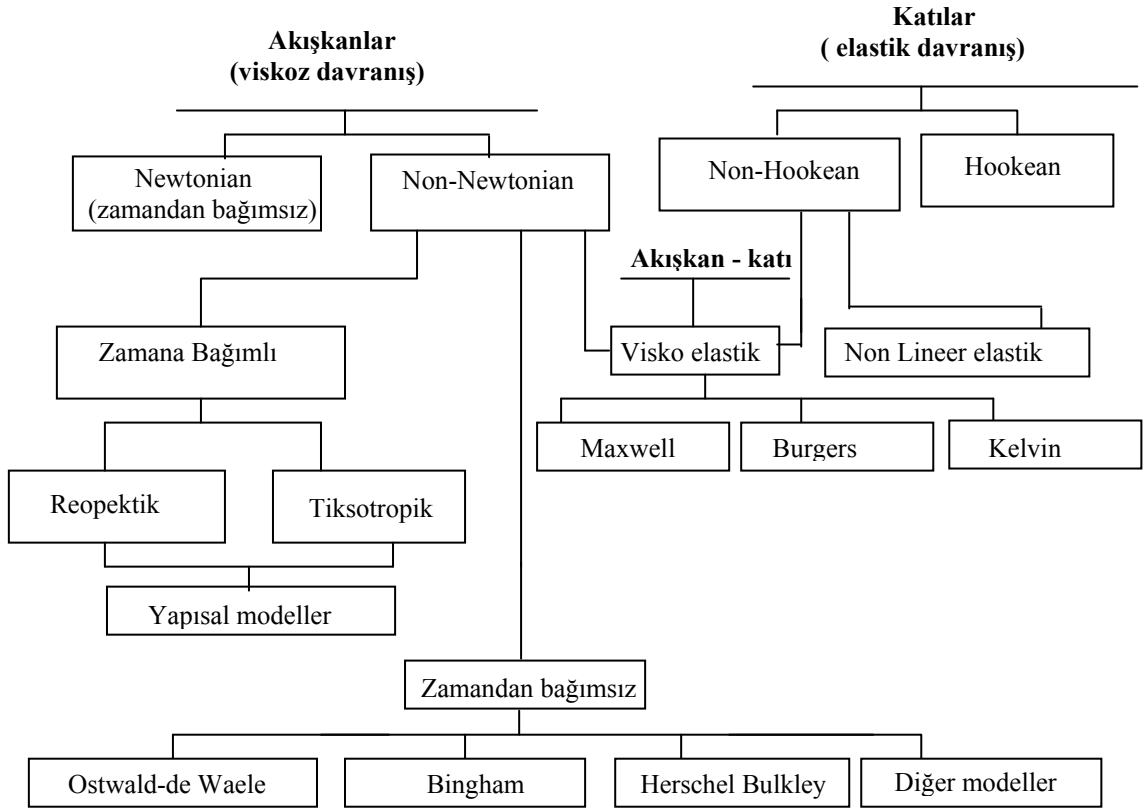
Sürtünmeden dolayı boru çeperlerinde sıfır olan akışkanın akış hızı boru çeperlerinden merkeze doğru artar. x-yönündeki akışkanın hızı V_x ve çeperden uzaklık y ile simgelenildiğinde $V_x=f(y)$ eğrisinin herhangi bir noktadaki eğimi (dV_x/dy) hız gradyenti (kayma hızı) olarak tanımlanır. Akış hızının çeperden uzaklıkla değişme hızı olan hız gradyenti (kayma hızı) boru çeperinde maksimum, boru merkezinde ise sıfırdır. Laminer akımda sıvı tabakalarının hızları çeperden boru merkezine doğru gidildikçe yükselmektedir. Şekil 2.3' de görüldüğü gibi iki plaka arasında bir akışkan akmaktadır. Üstteki plaka sabit tutulurken alttaki plaka $t=0$ anında x-yönünde sabit v hızında çekilmektedir. İlk anlarda, alttaki plakanın x-yönündeki momentumunun bir kısmı plakanın hemen üstündeki akışkan tabakasına y-yönünde aktarılmaktadır. Bu akışkan tabakası da x-yönünde harekete başlayacak ve sahip olduğu momentumun bir kısmını y-yönünde daha üstteki akışkan katmanına aktaracaktır. Dolayısıyla akışkan içerisinde hız profili zamanla değişecektir. Momentum aktarımı üst plakaya ulaştığında, hız profili iki plaka arasında tam gelişecek ve zamandan bağımsız olarak artık sabit kalacaktır. Bu noktada alttaki plakanın sabit v hızı ile hareketini devam ettirebilmek için alt plakanın birim alanına uygulanan kuvvet akışkanın kayma hızı ile doğru orantılıdır.

Kararlı laminer akışta belirli bir y konumundaki akışkan yüzeyine x yönünde uygulanan τ_{yx} kayma gerilimi ve dv_x/dy kayma hızı arasındaki ilişki η görünür viskozite olmak üzere Newton'un viskozite yasası denilen aşağıdaki eşitlik ile verilir.

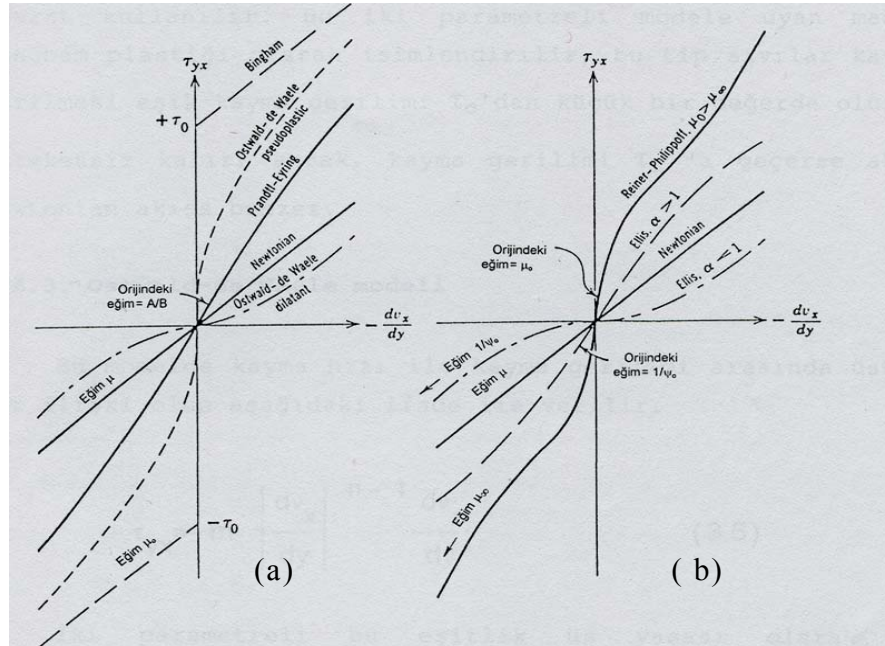
$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad (2.1)$$

τ_{yx} ve dv_x/dy arasındaki ilişkiyi açıklamak için çok sayıda model geliştirilmiştir. Şekil 2.4' de reolojik davranışların basit sınıflandırılması, Şekil 2.5'de ise 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 modeller gösterilmiştir (Bird ve ark. 1960 ; Steffe,1996).

dv_x/dy ' ye karşı τ_{yx} 'in grafiğe geçirilmesiyle saf sıvıların büyük kısmı ve bazı çözeltiler için bir doğru elde edilir ve bu sıvılara Newtonian sıvılar denilir. Ancak, endüstride kullanılan koloidal emülsiyonlar bir doğru vermezler.



Şekil 2. 4. Reolojik davranışların basit sınıflandırılması



Şekil 2. 5. Newtonian ve Newtonian olmayan akış davranışları
(a) İki parametreliler, (b) Üç parametreliler

Dilatant, pseudoplastik (yalancı plastik) ve Bingham gibi değişen farklı akış özellikleri gösterirler. Kayma hızının artmasıyla görünür viskozitenin azaldığı durumlarda akışkanların reolojik davranışı pseudoplastik, arttığı durumlarda ise akışkanların reolojik davranışı dilatant olarak adlandırılır. Dilatant emülsiyonlarda, dV_x/dy hız artışı ile τ_{yx} kayma gerilimi Newtonian çözeltilerden daha fazla arttığından, yukarı dönen bir eğri, pseudoplastik emülsiyonlarda tersine aşağı dönen bir eğri gösterir.

Bingham akışkanları kayma gerilimi bir τ_0 değerini aşmadıkça akmazlar. Ancak bu değerden sonra kayma gerilimi kayma hızı ile doğrusal olarak değişir. Kil süspansiyonları ve bazı plastikler bu türdendir. Bingham akışkanları belli bir kayma gerilmesi uygulandığında harekete geçer ve akışkanlık kazanırlar. Akışkanı durgun halden akıcı hale getirmek için gerekli minimum kuvvete eşik kayma gerilmesi denir. Bingham akışkanlarına tipik örnek olarak domates ketçabı ve mayonez verilebilir. Ketçap şişeyi sallamadan akışa geçmez, akışa geçtikten sonra sallamaya gerek kalmaz. Diş macunu, el kremi ve gres gibi plastik akışkanlarda (Bingham akışkanları) akış meydana gelmeden önce belirli bir kayma gerilimi uygulanmalıdır.

Lastik kauçuğu pseudoplastiklere, bazı emülsiyonlar dilatant akışkanlara örnektir. Pseudoplastik akış tipini gösteren maddeler, dururken bir ağ yapısı oluştururlar. Kayma kuvveti ile bu yapı parçalanır ve kaymaya bağlı incelme görülür. Emülsiyonlar, dispersiyonlar ve süspansiyonlar bu akışı gösteren sistemlere örnek olarak gösterilebilir. Dilatant akış, artan kayma hızı ile kayma gerilimi ve viskozitede artışın görüldüğü akış tipidir. Pseudoplastik akışın tersine kaymaya bağlı kalınlaşma görülür. Çok fazla partikülün bir çözücü içinde disperse olduğu ortamda, partiküllerin birbirine çok yakın olduğu ve çözücünün lubrikan rol oynadığı durumlarda her partikül sıvı film ile kaplanacaktır. Ancak, partikül sayısı partiküller arası boşlukları dolduracak kadar yeterli değildir. Karıştırma, bu film tabakalarının parçalanmasını uyarır ve partiküller ıslanınca hacim artar. Karıştırılan sistemin hacmindeki artış dolayısıyla sıvı olarak nitelendirilmesi, viskozite artışı ile eşdeğer önem taşır. Pseudoplastik (yalancı plastik) ve dilatant gibi zamandan bağımsız Non-Newtonian akışkanlarda viskozite sadece sıcaklığa değil aynı zamanda kayma gerilmesi ve kayma hızına bağlıdır. Dilatant davranış pseudoplastik davranışa göre daha seyrek görülür.

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

viskozitesi kayma hızı ve zamana da bağlıdır. Non-Newtonian bir akışkanın viskozitesi sıcaklık ve kayma hızı yanında zamana da bağlı ise bu akışkana zaman bağımlı Non-Newtonian akışkan denir. Viskozitenin zamanla nasıl değiştiğine bağlı olarak akış davranışı tiksotropik veya reopektik olarak karakterize edilir. Tiksotropik akış davranışı sergileyen akışkanların (yoğurt, boya, gres yağı, ağır mürekkepler) viskozitesi sabit bir kayma hızında zamanla azalırken (time thinning), reopektik akış davranışı sergileyen akışkanların viskozitesi sabit bir kayma hızında zamanla artar (time thickening). Tiksotropik akış davranışı sergileyen akışkanlarda, artan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerleri azalan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerlerinden daha yüksektir. Reopektik akış davranışı sergileyen akışkanlarda, artan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerleri azalan kayma hızları için okunan görünür viskozite değerlerinden daha düşüktür. Reopektik akış davranışı sergileyen akışkanlarda, kayma kuvveti uygulanan maddenin viskozitesi artar ve kuvvet kalktığında orijinal viskozitesine döner.

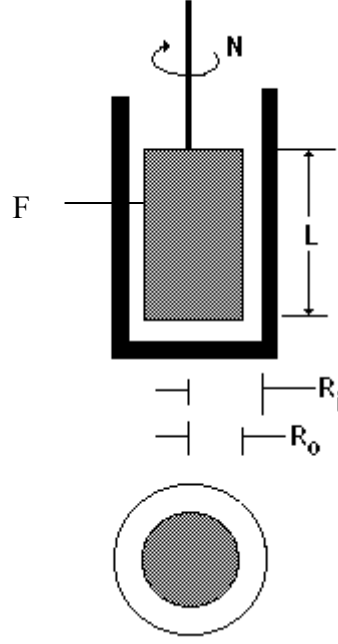
Viskozitenin kayma hızı ile nasıl değiştiğine bağlı olarak akış davranışı shear thinning veya shear thickening olarak karakterize edilir. Shear thinning akışkanlarda viskozite kayma hızı ile azalır. Shear thickening akışkanlarda ise viskozite kayma hızı ile artar. Shear thinning akışkanlara (boya, şampuan, meyve suyu konsantresi, ketçap) pseudoplastik, shear thickening akışkanlara (kil, şeker çözeltileri, mısır nişastası-su karışımı, su-kum karışımı, derişik nişasta süspansiyonları) ise dilatant akışkanlar da denir. Pseudoplastik akışkanlar, düşük gerilmeler altında plastik, yüksek gerilme kuvvetleri altında ise viskoz davranış gösterirler. Açıklanan farklı reolojik davranışların birkaçı birden tek bir maddede farklı gerilme derecelerinde ve farklı karıştırma sürelerinde görülebilir (Steffe,1992; Macosko, 1994; Doraiswamy, 2000; Bourne, 2002; Temic ve ark., 2006; Ün, 2007).

2.7.1.1. Newtonian Modeli

Eğer η , kayma hızından bağımsız ise $\eta = \mu$ alınır ve davranış Newtonian olarak adlandırılır. Newtonian davranış gösteren bir akışkanın kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki, eğimi akışkanın viskozitesine eşit olan bir doğru denklemidir. Bu davranışı gösteren akışkanlar için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilir (Steffe, 1992; Toğrul, 2002).

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

Şekil 2.6' da ortak eksenli iki silindir arasındaki bir akışkana uygulanan kayma gerilimi gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Ortak eksenli iki silindir arasındaki bir akışkana uygulanan kayma gerilimi

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

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

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

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

Şekil 2.6' daki sisteme Newtonian model uygulandığında kayma gerilimi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

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

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

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

elde edilir. N: rotor devir sayısı (dev./s) olmak üzere, Şekil (2.6) için iki sınır şartı yazılırsa ,

$$r = R_0 \quad V_\phi = 2 \cdot \pi \cdot R_0 \cdot N \quad (2.7)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.7.1.2. Bingham Modeli

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

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

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

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

Şekil (2.6)' daki sisteme Bingham model uygulandığında kayma gerilimi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Eşitlik (2.19)' daki $\tau_{r\phi}$ yerine eşitlik (2.15)' de yerine yazılırsa bu sistemdeki kayma

hızı (γ) için aşağıdaki eşitlik bulunur.

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

2.7.1.3. Ostwald-de Waele Modeli

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

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

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

Şekil (2.4)'deki sisteme Ostwald-de Waele modeli uygulandığında kayma gerilimi aşağıdaki şekilde yazılır.

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

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

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

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

elde edilir. Eşitlik (2.24) integre edilirse,

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

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

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

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

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

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

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

Eşitlik 2.28' un logaritmik şekli aşağıdaki şekilde yazılabilir.

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

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

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

2.7.1.4. Eyring Modeli

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

İki parametrelili olan Eyring modeli sınırlı kayma gerilimi değerlerinde pseudoplastik davranışı açıklamak için kullanılmaktadır. τ_{yx} 'in sonlu değerlerinde pseudoplastik davranış olacağı düşünülür, τ_{yx} sıfıra yaklaşırken Newton kanununa indirgenir.

2.7.1.5. Ellis Modeli

$$-\frac{dV_x}{dy} = \left[\psi_0 + \psi_1 \cdot |\tau_{yx}|^{\alpha-1} \right] \cdot \tau_{yx} \quad (2.32)$$

Bu model ψ_1 , ψ_0 ve α olmak üzere üç parametre içermektedir. Eğer α değeri 1' den büyük alınırsa model küçük τ_{yx} değerleri için Newton kanununa yaklaşır ; diğer taraftan α

değeri 1' den küçük seçilirse büyük τ_{yx} değerleri için de Newton kanununa yaklaşır. Bu model son derece esnektir ve özel durumlar için Newton kanunu ($\psi_1=0$) ve üs yasasını ($\psi_0=0$) içine alır.

2.7.1.6. Reiner Philippoff Modeli

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

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

2.7.1.7. Diğer Sıvı Akış Modelleri

Bir akışkanın akış davranışını tanımlamak için kullanılan reolojik modelin seçilmesini etkileyen pek çok faktör vardır. Newtonian, Ostwald-de Waele ve Bingham modellerine ek olarak pek çok model Non-Newtonian akışkanların akış davranışlarını temsil etmek için kullanılır. Bu modellerin bazıları Tablo 2.2'de özetlenmiştir (Steffe, 1992; Macosko, 1994).

$$m \text{ akışkanlık sabiti ve } n \text{ akış davranış indeksi olmak üzere } \tau = -m \left(\frac{dV_\phi}{dr} \right)^n + \tau_0$$

genel eşitliğindeki m, n ve τ_0 değerlerinin farklı modellerdeki değerleri Tablo 2.3'de verilmiştir (Holdsworth, 1971; Steffe, 1992; Macosko, 1994; Nguyen ve ark., 1998; Abu-jdayil ve ark, 2001).

Tablo 2.2. Zamandan bağımsız akışkanların akış davranışını tanımlayan reolojik modeller

Model	Eşitlik
Casson	$\tau^{0.5} = (\tau_0^{0.5}) + K_1 \cdot (\dot{\gamma})^{0.5}$
Modifiye Casson	$\tau^{0.5} = (\tau_0^{0.5}) + K_1 \cdot (\dot{\gamma})^{n1}$
Genelleştirilmiş Herschel-Bulkley	$\tau^{n1} = (\tau_0^{n1}) + K_1 \cdot (\dot{\gamma})^{n2}$
Vocadlo	$\tau = \{ (\tau_0)^{1/n1} + K_1 \cdot (\dot{\gamma}) \}^{n1}$
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	$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{\left[1 + K_1 \cdot \dot{\gamma} + K_2 \cdot (\dot{\gamma})^{n1} \right]}$

Tablo 2.3. m, n ve τ_0 değerlerinin farklı modellerdeki değerleri

Akış türü	m	n	τ_0	tipik örnek
Herschel-Bulkley	>0	$0 < n < \infty$	>0	kıyılmış balık ezmesi
Newtonian	>0	1	0	su, meyve suyu, süt
Pseudoplastik	>0	$0 < n < 1$	0	muz püresi
Dilatant	>0	$1 < n < \infty$	0	bazı ballar
Bingham	>0	1	0	diş macunu

2.7.2. Viskozite Tarifleri

Kayma geriliminin kayma hızına oranı olarak tarif edilen ve maddenin akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olan dinamik viskozitenin SI birim sistemindeki birimi Pas'dir. Kinematik viskozite, yerçekimi kuvvetini göz önüne alır ve dinamik viskozitenin yoğunluğa oranıdır. Kinematik viskozitenin birimi Stokes'dir (cm²/s). Seyreltik çözeltilerin viskozitesi genellikle, moleküllerin sıralanışını tahmin etmek için kullanılır. Düşük konsantrasyonlarda molekül içi etkileşim azaldığından ölçümde yalnızca çözücü-çözünen etkileşimi belirlenir. Bu durumda, relatif viskozite (η_{rel}) olarak tanımlanan, belirli hacimdeki çözeltinin akış süresinin (t) eşit hacimdeki çözücünün akış süresine (t_0) oranı ölçülür ve η_0 çözücünün viskozitesi olmak üzere relatif viskozite aşağıdaki şekilde tarif edilir.

$$\eta_{rel} = t/t_0 = \eta/\eta_0 \quad (2.34)$$

Spesifik viskozite(η_{sp}) aşağıdaki şekilde tarif edilir.

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{rel} - 1 \quad (2.35)$$

İndirgenmiş viskozite (η_{red}), C çözünenin konsantrasyonu olmak üzere aşağıdaki şekilde tarif edilir

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C \quad (2.36)$$

İntrinsik viskozite [η] indirgenmiş viskozitenin C=0'a ekstrapole edilmesi ile bulunur. İntrinsik viskozite, çözücü ve çözünen arasındaki etkileşimi tanımladığından dolayı önemli bir özelliktir. İntrinsik viskozite [η] aşağıdaki şekilde tarif edilir (Toğrul, 2002).

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C = \lim_{C \rightarrow 0} \ln \eta_{rel}/C \quad (2.37)$$

2.7.3. Reolojik Değerlendirme Yöntemleri

Farklı sistemlerin kalite kontrol, işlem, uygulama ve araştırma-geliştirme sırasındaki reolojik özelliklerini belirlemek için çeşitli reometreler kullanılmaktadır ve bu amaçla reolojik analizler için Kabarcık ve kap viskozimetreleri, düşen bilya-düşen çubuk viskozimetreleri, kapiler viskozimetreler, penetrometreler, rotasyonel reometreler, konsentrik-silindir reometreler, koni-tabla ve paralel-tabla reometreleri, özel tasarım geometriler, dinamik reometreler, kuvvet kontrollü reometreler gibi bir çok alet geliştirilmiştir (Yazan, 2002).

2.8. Meyvelerin Bozulması

Türkiye, ekolojik yapısı nedeniyle bahçe ürünleri bakımından büyük üretim potansiyeline sahip bulunan bir ülkedir. Bazı tropik ve subtropik meyveler hariç dünya üzerinde görülen tüm ürünler ülkemizde ekonomik anlamda yetiştirilebilmektedir. Tarımsal üretimin yaklaşık yarısını meyve ve sebze üretimi oluşturmaktadır. Türkiye 2000 yılında istatistiklere göre 41 milyon ton düzeyine ulaşan yaş meyve ve sebze üretimi ile dünyanın önemli üretici ülkelerinden birisi konumundadır. Ülkemizde üretilen meyve ve sebzelerin bir kısmı ihraç edilirken büyük bir kısmı iç pazarda tüketiciye sunulmaktadır. Özellikle iç tüketime sunulan ürünlerde nakliye ve pazarlama esnasında büyük oranda kayıplar olmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre dünyada olduğu gibi ülkemizde de üretilen meyve sebzelerin % 25 i üreticiden tüketiciye ulaşıncaya kadar bozulup atılmaktadır. Ayrıca Türkiye’de üretilen bahçe ürünlerinin büyük bir kısmı depolama olanaklarının yeterli ölçüde sağlanamamış olması yüzünden derme işleminden sonra hemen piyasaya arz edilmektedir. Bu durum çoğu kez pazarın birden bire dolmasıyla, ürün israfının yanında fiyatların düşmesine ve üreticinin bundan büyük ölçüde zarar görmesine neden olmaktadır. Pazardaki yığılmayı önlemek için özellikle derim periyodu içerisinde ürünlerin raf ömürlerinde birkaç haftalık hatta birkaç günlük uzatma bile çok fayda sağlayabilir. Türkiye’de yaş meyve ve sebze üretimi miktar itibariyle önemli olmasına karşın, ihracatın üretime oranı çok düşüktür. İhracata konu olan meyve ve sebze çeşitlerinin uluslararası piyasalarda talep edilen çeşitlere uygun olmayışı ve üretimden tüketime miktar ve kalite kayıplarının yüksekliği bu yapının en önemli nedenleri arasındadır.

Meyve ve sebzeler su içerikleri yüksek ürünlerdir. Genel olarak % 75-95 oranında su içerirler. Çevre bağıl nemi bunu dengelemezse nem kaybeder veya kazanırlar. Meyve ve sebze muhafazasında temel ilke; metabolik faaliyetlerin ürünün ölümüne yol açmayarak en düşük düzeyde devam ettirmesini sağlayan şartların oluşturulmasıdır. Böylece canlı bitki kendi savunma sistemiyle mikroorganizma saldırısına karşı kendini koruyabilmekte ve bünyesindeki gıda unsurlarını daha uzun süre muhafaza edebilmektedir. Meyve ve sebzelerdeki solunum ve terleme hızları ortamın sıcaklığına, bağıl nemine ve gaz kompozisyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Çabuk bozulan, depolama ömrü kısa meyvelerin hasattan tüketim aşamasına kadar özel koşullarda korunmaları gerekmektedir. Meyvelerin canlılıkları hasattan sonrada sürdüğünden solunum ile glukoz parçalanması devam etmekte ve karbondioksit, su, enerji ve etilen gibi bazı uçucu parçalanma ürünleri açığa çıkmaktadır. Bu gibi yapı değişikliklerinin sonucu olarak mekanik dirençleri ve mikroorganizmalara karşı dayanıklılıkları azalmakta ve bozulma başlamaktadır. Dış ortamdan bitkiye oksijen transferinin tamamen durması istenmez. Çünkü bu durumda bitkinin yapısındaki glukoz oksijensiz ortamda anaerobik fermentasyona uğramakta ve alkol açığa çıkmaktadır. Bu durum meyvenin tat ve aromasını bozmakta, çürümeyi hızlandırmaktadır. Kaplanan filmler suda çözünüyorsa tüketici tarafından yıkanarak çözünmüyor ise meyvenin kabuğu soyularak uzaklaştırılmaktadır.

Meyve ve sebzelerin raf ömürlerini uzatmak için çeşitli yöntemler mevcuttur. Soğukta veya kontrollü atmosferde depolama, modifiye atmosferde paketlenme ve antimikrobiyal kimyasal maddelerle muamele ve kaplama filmlerinin kullanılması yaygın olarak kullanılan muhafaza yöntemleridir. Artan çevre bilinci, daha uzun raf ömrü ve kaliteli gıdalara karşı artan tüketici talebi kaplama filmlerine olan ilgiyi artırmıştır. Kaplama filmleri gıda yüzeyine ince bir film şeklinde uygulanırlar ve genellikle gıdalarla birlikte tüketilirler. Yüksek kaliteli, uzun raf ömrüne sahip, tüketime hazır gıdalara karşı artan tüketici talebi kendi doğal yapısını ve olabildiğince kendi doğal görünüşünü koruyan ve aynı zamanda güvenle yenebilen minimum korunma işlemine tabi tutulmuş ürünlerin geliştirilmesine öncülük etmiştir.

Gıdaların kalite ve raf ömrü bulunduğu ortamdaki su buharı ve koku alışverişi, oksijenle teması, mikrobiyal kontaminasyon ve çevre ile olan etkileşimler sonucunda azalır. Bu amaçla filmlerin ve kaplamaların üretiminde proteinler, polisakkaritler, lipidler, reçineler, mumlar ve bir kısım bitkisel sıvı yağlar kullanılır.

Meyveler genellikle karbonhidratlar, proteinler ve yağlar olmak üzere üç temel bileşim ögesinden oluşmaktadır. Bu üç ana gruba ek olarak, daha az miktarda bulunan, inorganik mineral maddeler grubu ile değişik organik bileşiklerden oluşan maddeler grubu olmak üzere iki ayrı grup madde dahil edilmektedir. Değişik organik bileşiklerden oluşan maddeler grubuna, vitaminler, asitler, renk maddeleri, lezzet ve aroma maddeleri, enzimler gibi gerek kimyasal yapıları ve gerekse fonksiyonları açısından birbirlerinden çok farklı maddeler girmektedir. Bütün bu maddeler kadar ve belki bazı açılardan bunlardan daha önemli bir madde olan su da gıdaların ana bileşim öğeleri arasında yer almaktadır.

Günümüzde ileri teknoloji sayesinde bütün tarım ve bahçe ürünleri üretimi çok fazla artış göstermiştir. Küreselleşen dünya ile birlikte taşımacılıkla gıda ürünleri dünyanın dört bir yanına ulaşmaktadır. Bu sebeple dünya pazarında yer edinebilmenin baş şartı ürünlerin daha uzun süre dayanıklılığının ve tazeliğinin korunması olmaktadır. Gıdaların raf ömrünü uzatmak amacıyla depolama şartları esas alınmıştır. Burada temel olan gıdaların solunumunu yavaşlatarak olgunlaştırma geciktirilmekte ve aynı zamanda mikrobiyolojik bulaşmalar engellenmektedir. Bu esaslar baz alındığında yenilebilir kaplamalar bir alternatif ve yardımcı teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Bütün bunların ışığında yenilebilir kaplamalar; meyve ve sebzelerde solunumu yavaşlatarak olgunlaştırmayı geciktirmekte ve et ürünlerinde lipid oksidasyonun engelleyerek gıdaları korumakla beraber gıda endüstrisinin vazgeçilmezleri arasındadır (Kester ve Fennema, 1986; Erbil ve Teoman, 1995; Mate, 1996; Nunes ve ark., 1998; Taşdelen ve Bayındırlı, 1998)

2.8.1. Meyvelerin Bozulmalarına Neden Olan Faktörler

2.8.1.1. Solunum

Solunumla ortamdan oksijen alır, ortama karbondioksit, su buharı ve enerji verirler. Bu sırada üründe depo edilmiş maddeler harcanır. Nihayet bir süre sonra her canlıda olduğu gibi doğal yaşlanma sonucu meyve ve sebzelerin yapısı bozulur.

Solunum, başta glukoz olmak üzere, çözünebilen karbonhidratların ve diğer organik bileşiklerin, hava oksijeni ile yükseltgenmesidir.



Bitkisel solunum ile sebze ve meyveler yapılarındaki karbonhidratları sürekli kaybederken, açığa çıkan ısı enerjisi de bazı türlerde hızlı sıcaklık yükselmelerine ve bozulmaya neden olur. Solunum hızını düşürmenin en basit yolu ortam sıcaklığının düşürülmesidir. Solunum hızını düşürmenin diğer bir yolu da kontrollü atmosfer depolarında ortamdaki oksijen miktarını düşürüp, karbondioksit miktarını artırarak reaksiyonun sağa doğru ilerlemesinin engellenmesidir.

2.8.1.2. Hasat Zamanı

Meyve hasatının en uygun zamanda yapılması, başarılı bir muhafaza için gereklidir. Çünkü bazı bozulmalar erken, diğer bazı bozulmalar ise geç hasat zamanı nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Erken hasat edilen meyvelerde mikrobiyolojik ve fizyolojik kayıplar artmakta, yüksek su kaybı pörsümeye neden olmaktadır. Geç hasat edilen meyvelerin muhafaza ömürleri kısa olmakta, çabuk bozulmaktadırlar. Ayrıca geç hasat edilen bazı meyveler kontrollü atmosferde muhafazaya elverişli değildir, çünkü CO₂' nin olgunluğu ilerlemiş dokulara zararı vardır.

2.8.1.3. Zedelenme ve Berelenme

Meyvelerin depolama ömürlerinin genellikle kısa olmasının bir başka nedeni hasat ve taşıma sırasında meyvelerin çok fazla zedelenme ve berelenmeleridir.

2.8.1.4. Su Kaybı

Meyve ve sebzeler su içerikleri yüksek ürünlerdir. Genel olarak % 75-95 oranında su içerirler. Çevre nispi nemi bunu dengelemezse nem kaybeder veya kazanırlar. Yaş meyveler hasattan itibaren depolama, taşıma ve pazarlamanın her aşamasında su kaybederler. Meyvelerin dokularındaki yüksek su oranı (ortalama %80-90) nedeniyle hücreler arasındaki hava her sıcaklıkta doymuş halde bulunur. Bu nedenle daha az su buharı içeren dıştaki havaya doğru sürekli bir nem kaybı olur. Bu kaybın hızı ürün içindeki ve dış ortamdaki su buharı basıncı farkına, meyve türüne, kabuk hücrelerinin morfolojik yapısına, hasat zamanı ve hasattan sonra geçen süreye, ortamın sıcaklığına ve ortamdaki hava hareketine bağlıdır. Su kaybına bağlı olarak oluşan ağırlık kaybının % 5'i geçmesi ile

meyvede buruşma ve solma başlar, kalite düşer. Kaybedilen suyun % 10' u solunum sırasında oluşan sudur. Muhafaza deposunun oransal nemi meyve yüzeyinin oransal nemi ile denge halinde ise (yaklaşık % 90-97) su kaybı durur. Depo havası nemi düşük ise denge sağlanıncaya kadar su kaybı sürer. Ancak depo havasının oransal nemi sıcaklıkla büyük ölçüde değişir. Bu nedenle depo havası ile meyve dokularındaki hava nemi arasındaki dengenin en iyi göstergesi su buharı basıncı farkıdır. Oransal nem aynı kalsa bile, su buharı basıncı farkı yüksek olursa meyve su kaybetmeye devam eder. Gerektiğinden fazla yüksek depo nemi mantar hastalıklarının zararlarını artırır, kabuk ve meyve etinin kararmasına, lekelenmeye neden olur. Depo içindeki meyvenin çevresindeki havanın hızlı hareketi önemli ağırlık kayıplarına neden olur. Çünkü meyvenin üstünü saran olağan üstü ince, nemi dengelenmiş hava tabakasını sürükler ve bozar. Bu nedenle, hava hareketinin solunum ısısını etkin bir biçimde alacak şekilde düzenlenmesine ve deponun her yanında aynı olmasına dikkat etmek gerekir.

2.8.1.5. Kimyasal Değişmeler

Meyvelerin kimyasal bileşimleri depolama sırasında değişime uğrar. Yapılarında bulunan meyve asitleri parçalanır, vitamin kaybı olur, protopektin kısmı hidrolize uğrar, glikozitler azalır, protein sentez edilir. Kimyasal değişmeler kaliteyi düşürür, meyve tat, aroma, renk ve diriliğini kaybeder. Bu olaylar sıcakta hızlanır, soğukta yavaşlar. Ayrıca kimyasal değişmeler depo atmosferinin bileşimine de bağlıdır, oksijen azalıp karbondioksit arttıkça kimyasal değişmeler azalır. Ancak bu kuraldan sapmalar da vardır. Örneğin C vitamini düşük O₂ ve yüksek CO₂ ' li atmosferde daha hızlı parçalanır.

2.8.1.6. Fizyolojik Bozulmalar

Meyvenin etli kısmında ve kabuk kısmında mikroorganizmaların neden olmadığı çürümeye fizyolojik bozulma denilir. Böyle bozulmalara genellikle yüksek sıcaklıkta yapılan depolama ve taşımalarından sonra rastlanılır. Bazen de fizyolojik bozulma soğutmalı depolarda belli sıcaklıklarda görülmektedir. Fizyolojik bozulmanın meyve doku hücrelerinde iki ayrı biokimyasal proses nedeni ile oluştuğu sanılmaktadır. İlk proseste hücre zehri oluşmakta, ikincisinde bu zehir parçalanmaktadır. Zehrin oluşma ve

parçalanma hızına sıcaklığın etkisi farklıdır. Zehrin parçalanma hızının düşük olduğu sıcaklıklarda fizyolojik bozulmalar gerçekleşmektedir.

2.8.1.7. Mikrobiyolojik Bozulmalar

Meyvelerde bulunan mikroorganizmalar solunum sırasında oluşan reaksiyonlarla, bileşimde bulunan karbonhidratları ve diğer kompleks organik maddeleri parçalarlar. Bakteri, mantar ve küflerden oluşan mikroorganizmaların faaliyeti ile karbonhidratlar önce organik asitlere sonra da karbondioksit ve suya dönüşürler. Mikrobiyolojik çürüme, meyvenin bileşimine, mikroorganizmanın cinsine, dış ortama, meyvenin bozulması sırasında oluşan iç ve dış değişikliklere (yapı, atmosfer vs.) bağlıdır. Karbonhidratlar dışında, proteinler de peptid ve aminoasit vermek üzere parçalanırlar. Mikroorganizma ürünü kimyasallar genellikle zehirli olduklarından çürümüş meyvelerin yenmesi tehlikelidir. Meyvenin bileşimi, pH' sı, nem miktarı, tuz miktarı ve dış ortamın sıcaklığı, meyveyi hangi tip mikroorganizmaların çürüteceğini ve bu mikroorganizmaların çoğalma hızını, ürettikleri kimyasalların cinsini belirleyen faktörlerdir.

2.8.1.8. Enzimlerin Yol Açtığı Bozulmalar

Enzimler protein esaslı katalizörlerdir. Bunlar meyvenin yapısındaki organik bileşiklerin parçalanma reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar. Enzimler mikroorganizmalardan farklı olarak meyvenin yapısında bulunurlar. Enzim aktivitesi sıcaklığa bağlıdır, sıcaklık düştükçe azalır. -10, - 20 °C ' de çok düşüktür. Sıcaklıktaki her 10 °C' lik artış enzim aktivitesini bir kat artırır. Ancak 50 °C civarında enzimler aktivitelerini kaybederler. Yüksek asitlik ve bazlık halinde de enzimler aktivitelerini yitirirler. Meyve için fizyolojik ölüm gerçekleştiğinde yani solunum durduğunda, enzimlerin faaliyeti devam eder ve çok sayıda reaksiyon ürünü oluşur. Bunların en önemlisi alkol oluşmasıdır. Bu alkol uçucu asitlerle esterleşir ve kokuşma yapar. Başka bir oluşum asetaldehit birikmesidir, bu da tadı bozar. Çürüme sırasında pektin de parçalandığından hücre duvarları tamamen çözünür (Keskin, 1981; Cemeroğlu ve Acar, 1986; Park ve ark., 1993; Stuchell ve Krochta, 1994; Cemeroğlu ve ark., 2001).

2.8.2. Meyvelerin Bozulmalarını Geciktirme Yöntemleri

2.8.2.1. Erken Hasat

Erken hasat edilmesi fungal, fizyolojik bozulmalarına neden olmayan, ayrıca kısa sürede fazla su kaybı ile buruşmayan limon, muz gibi meyvelerde hasat sonrasındaki dayanma süresi fazladır. Ancak erken hasat ile meyvenin yeteri kadar irileşmesi de önlemediğinden ürünün ekonomik değeri düşmektedir.

2.8.2.2. Kurutma

Meyvelerde bulunan su mevcut mikroorganizmaların yaşaması ve çoğalması için gereklidir. Kurutma ile bu suyun uzaklaştırılması halinde osmotik basınç da arttığından mikroorganizmaların çoğalması yavaşlamaktadır. Üzüm, incir ve kayısı gibi meyveler güneş altında veya özel kurutma tesislerinde kurulmaktadır. Son yıllarda dondurarak kurutma yüksek vakum altında gerçekleştirilmekte ve başarılı sonuç vermektedir.

2.8.2.3. Derin Dondurma

Meyvelerdeki mikroorganizmaların üremesi $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de tamamen durmakta, enzimlerin katalizör özelliği azalmaktadır. Meyvelerin dondurularak muhafazası mikrobiyolojik açıdan en avantajlıdır, ancak hücre özsuyunun donması ile oluşan buz kristalleri hücre zarını parçaladığından, meyvenin yenmesinden önce yapıları, görünüşleri bozulmaktadır. Bunu önlemek için hızlı soğutma ile çok küçük buz kristalleri elde edilmekte, hücre zarı parçalanmaktan korunmaktadır. Derin dondurmaya uygun meyveler -30 , $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de dondurulmakta, -18 , $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de muhafaza ve taşınması sağlanmaktadır. Satın alınan dondurulmuş meyveler $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' deki buzlukta birkaç ay, $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında birkaç gün, normal buzdolabı sıcaklığı ($+3$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$) ancak bir gün bekletilebilir. Bu sürelerin geçmesi halinde kalite ve görünüm çok düşer. Derin dondurma sırasında meyvelerin su kaybetmesi renk, yapı, koku ve beslenme özelliklerini düşürdüğünden genellikle ambalajlanmış halde dondurma yapılır.

2.8.2.4. Kontrollü Atmosferde Depolama

Bu yöntemde meyveler CO₂ ve O₂ gaz oranları bakımından havadakinden farklı bir karışımda depolanırlar. Depoların duvarları özel boyalar veya metal levhalar ile kaplanarak bu gazların geçmesine engel olunur. Meyve çeşidine göre CO₂ oranı % 4-20, O₂ oranı % 2-5 arasında tutulur. Yüksek CO₂ oranında meyveler daha yeşil kalmakta, sertlik soğutmalı depolardakinden yüksek olmakta, çürük ve küflenme kayıpları azalmaktadır. Meyveler kapalı ortamdaki oksijeni tüketerek karbondioksit açığa çıkardıklarından, deponun atmosfer bileşimi dışardan uygun miktarda gaz vererek sürekli sabit tutulmaktadır. Doğal CO₂' nin oluşum hızı bir kontrollü atmosfer deposunun dizaynı için gerekli önemli verilerden biridir. Soğutmalı depolara kontrollü atmosfer uygulanması ile daha iyi sonuç alınmaktadır. Ancak belli bir yörede yetişen belli bir meyve için en uygun atmosfer bileşimini ve sıcaklığı önceden önermeye olanak yoktur, denenerek hesaplanması gerekmektedir. Kontrollü atmosfer depolarında azot gazını inert gaz olarak kullanarak gaz bileşimini ayarlamak da mümkündür.

2.8.2.5. Işınlama (Radyasyon) İle Koruma

Son yıllarda geliştirilen bu yöntemde alfa, beta ve gama ışınları göndermek suretiyle meyvelerdeki mikroorganizmalar öldürülmekte ve enzim faaliyeti engellenmektedir. Radyasyon kaynağından gelen nötronlar ise gıda muhafazasında istenmemektedir, çünkü bunlar gıda maddelerindeki elementlerin de radyoaktif olmasına neden olmaktadır. Işınlamanın dozunun ayarı da önemlidir.

2.8.2.6. Plastik Ambalaj İçinde Depolama

Ambalajlama gıdayı çevrenin olumsuz etkilerinden korur. Bu olumsuz etkiler nem ve sıcaklıkla doğru orantılıdır. Çünkü gıda çevresiyle temasta bulunduğu zaman, nem ve aroma kaybı, oksidasyon ve mikroorganizmalarla kontaminasyon gıdanın kalitesini ve raf ömrünü azaltır. Bilindiği üzere meyve sebzeler hasat sonrası solunumlarına devam etmektedirler; bu aşamada gıdalarda aroma kaybı olabildiği gibi erken olgunlaşmada söz konusudur. Bunlara ilaveten gıdaya çevreden mikrobiyolojik bulaşmalar olacaktır. Yukarıda kabaca anlatılan çevrenin bu olumsuz etkileri ambalajlama yöntemiyle belli

oranlarda engellenir. Ürünlerin çeşitli koşullarda depolanması sırasında gerekli olan ambalajlamanın ürüne olduğu kadar çevreye etkisi de oldukça önem taşımaktadır. Çeşitli çalışmalarda belediyeler tarafından toplanan atıkların yaklaşık % 30'unu ambalaj malzemelerinin oluşturduğu ve bunların %13'ünü de plastik kökenli olduğu bildirilmiştir.

Güvenilir, dayanıklı ve ekonomik olan plastik ambalajlar, meyve ve sebzeler başta olmak üzere hemen hemen bütün gıda ürünlerinde kullanılmaktadır. Ancak, çevreye verdiği zarar nedeniyle Avrupa'da plastiğin diğer alternatif materyallerle yer değiştirmesi durumunda, atık paket ağırlığının %400, hacminin %250 ve paketleme fiyatının %200 artacağı hesaplanmıştır. Bu yüzden plastiğe alternatif, etkili ve ucuz materyal arayışı devam etmektedir.

Bu yöntemde meyveler polivinil klorür, polietilen, polipropilen, selofan, selüloz asetat gibi plastik filmler içinde depolanmaktadır. Ambalaj içindeki atmosferin bileşimi zamanla değişmekte, oksijen azalırken karbondioksit ve su buharı artmaktadır. Son yıllarda kontrollü atmosfer koşullarını plastik torbalar içinde oluşturarak, soğutmalı depolardan kontrollü atmosferli depolar gibi yararlanma olanakları araştırılmaktadır. Ancak plastik torba içindeki nem oranı yükseldikçe mikrobiyolojik bozulma hızlanmakta, oksijen tükendikçe anaerobik fermentasyon başlamaktadır. Torbaya konulan meyvenin solunum hızı ve ağırlığı, torbanın O₂ ve CO₂ gazı geçirgenlikleri, kalınlığı, gaz transfer yüzeyi bilindiği takdirde torba içindeki atmosferin bileşimi hesaplanabilir. Ancak sıcaklık değişimi plastiğin geçirgenliği ile solunumu aynı oranda etkilemektedir. Ayrıca plastik torbaların kapatılması tam olarak yapılamamakta ve ölçüm yapılmadıkça torba içindeki CO₂ ve O₂ belirlenmemektedir. Plastik torbalar, daha çok bazı özel hallerde kısa süreli muhafazalar için kullanılmaktadır.

2.8.2.7. Soğukta Depolama

Hasat edilen ve depoya getirilen meyve en kısa zamanda soğutulmalı ve meyve toplanırken bir yandan da depoya hazırlanmalıdır. Hasat edilmiş meyvenin bahçede veya depo dışında bekletilmesi, son derece zararlıdır. Ürün soğutulmasındaki gecikmeler, sadece olgunluğu ve su kaybını hızlandırıp arttırarak değil, çeşitli fizyolojik bozulmaları ve hastalık zararını da arttırarak depolama ömrünü kısaltır. Depoya giren meyve en geç 2 gün sonra uygun sıcaklık ve rutubet ile soğutulmuş olmalıdır. Depo planlamasında soğutma gücü, günde % 10 ile yüklenecek yani depo 10 günde dolacak ve bu meyve 1 gün içinde

soğutulacak biçimde hesaplanmalıdır. Depoda sıcaklık kontrolü termostatla yapılır. Kullanılan termostat yeterince duyarlı ve güvenilir olmalı ve zamana bağlı sıcaklık oynaması 1-2 °C' den fazla olmamalıdır. Oda içi sıcaklık dağılımı bir örnek olmalı ve belirli köşelerde ölü sıcak yuvalar oluşturulmamalıdır. Bu, etkin bir ısı yalıtımı, hava hareketi gücü ve dağılımı ve uygun bir istifleme ile sağlanabilir (Tablo 2.4) (Ayfer ve Türk, 1982; Ayfer ve ark., 1982; Karakaya, 2001; Uslu, 2001).

Tablo 2.4. Bazı meyveler için uygun depolama koşulları

Meyve	Sıcaklık °C	% Bağıl Nem	Depolama süresi (Gün)
Elma	-1.1-4.4	90-95	90-240
Kayısı	0	90-95	7-14
Kuşkonmaz	0-1.7	95-100	14-21
Şeker Pancarı	0	98-100	90-150
Böğürtlen	0	90-95	2-3
Kiraz	-1.1	90-95	14-21
Mısır	0	95-98	4-6
Yabanmersini	2.2-4.4	90-95	60-120
Greyfurt	10-16	85-90	28-42
Üzüm	0	85	56-180
Kivi	0	95-100	28-84
Limon	10-13	85-90	30-180
Portakal	0-9	85-90	21-56
Şeftali	0	90-95	14-28
Armut	0	90-95	60-90
Erik	0	90-95	14-28
Bal kabağı	10-16	50-75	84-160
Ahududu	0	90-95	2-3
Şalgam	0	98-100	120-180
Mandalina	4.4	90-95	14-28
Karpuz	10-16	90	14-21

2.8.3. Meyvelerin Kaplanması

Meyvelerin hasat sonrası bozulmalarının geciktirilmesi için önceden değinildiği gibi başlıca üç işlem yapılmalıdır.

- Solunum azaltılmalı
- Yapısındaki suyun kaybı önlenmeli
- Mikroorganizmaların üreme ve faaliyet hızları düşürülmelidir.

Soğukta ve kontrollü atmosferde saklama dışında, uygun filmler oluşturularak, meyvelerin kaplanmasıyla, üründen nem, oksijen ve karbondioksit giriş ve çıkışları kontrol edilip meyve etrafında modifiye atmosfer koşulları sağlanabilir. Böylece su kaybı ve solunum hızı azaltılarak, raf ömrü uzatılabilir. Aynı zamanda filmlerle kaplanmış meyvelerin fiziksel zararlara karşı dayanıklılığı artacağından, depolama ve nakletme sırasında meydana gelebilecek ürün kaybını azaltmak da mümkündür. Kaplama filmlerinin mikroorganizmaların üreme ve faaliyet hızını artıracak ortamı sağlaması gerekir. Bu filmlere antimikrobiyal ve antioksidan gibi gıda katkı maddeleri eklenerek ürünlerin muhafazasına farklı bir boyut kazandırılabilir.

2.8.3.1. Meyve Yüzeylerinin Koruyucu Bir Film Tabakası İle Kaplanması

Meyve ve sebzelerin en üstündeki katman olan kütikula, yüzeyde sürekli bir koruyucu tabaka oluşturmaktadır. Bu tabaka ürünü hava olayları, aşınma, buruşma, su kaybı ve patojen mikroorganizmalara karşı korunmaktadır. Kütikulanın iki kısmından oluştuğu görülmektedir. Bunlar, kütin olarak adlandırılan destek maddesi ve bu madde içine gömülü olarak bulunan kütinin üzerinde sürekli bir tabaka oluşturan mumlardır. Kütikular mumlar, kütikulanın geçirgenliğinden sorumlu primer bileşenlerdir ve türler arasında olduğu kadar aynı türün çeşitleri arasında bile oldukça değişken miktar ve tipte oldukları bulunmuştur. Yenilebilir kaplamalar, bahsedilen doğal koruyucu mum tabakanın yerine veya ona ilave olarak ürüne uygulanan materyalin ince tabakaları olarak tanımlanmaktadır. Benzer şekilde yenilebilir kaplama bir kaplama olarak gıdanın üzerinde yenilebilir materyal ile oluşturulan ince bir tabaka olarak tanımlanmaktadır. Lipidler, proteinler, polisakkaritler gibi doğal olarak bulunan maddeler, yenilebilir kaplamalar olarak, tek tek veya karışım halinde ürünün yüzeyine ince tabakalar halinde uygulanmaktadır.

Meyvelerde kullanılan ilk yiyecek kaplama bal mumuydu.12. ve 13. yüzyıllarda Çinliler kaplamayı limon ve portakala uygulamışlardır. Çinliler yiyecek kaplamalarının bütün fonksiyonunun gaz değişim solunumunu yavaşlatmak olduğunu anlayamamışlardır fakat balmumu kaplı meyvelerin balmumu ile kaplanmayanlara nazaran daha uzun süre depolanabildiklerini keşfetmişlerdir. 1930’larda sıcakta erimiş parafin kağıtlı balmumları elma ve armutlar gibi taze meyvelerin yiyecek kaplamaları olarak ticari alanda kullanılmaya başlamıştır. Meyve ve sebzelerin kaplanma amacına göre kullanılan

maddelerin içeriği değişmektedir. Amaç su kaybını önlemek olduğunda parafin mumu içeren kaplamalar kullanılabilir. 1950'lerde, donuk görünümlerine rağmen, carnauba mumlar tanıtılmıştır ve bunlar polietilen ve parafinle kombine edilerek limonların uzun süre depolanmasında kullanılmıştır. 1960'larda, turuncgil ürünlerinde suda çözünen reçine ve şellaklardan yapılan mumların kullanımı popüler olmuştur.

Son zamanlarda pek çok meyve sebze ürününde proteinler, polisakkaritler ve bu ürünlerin farklı kombinasyonlarından yapılan mumular ve yenilebilir kaplamalar kullanılmaktadır. Yumuşak çekirdekli meyvelerden elma ve armutta; sert çekirdekli meyvelerden şeftali, kiraz ve eriğe, sert kabuklu meyvelerden badem, fındık, ceviz; turnçgil meyvelerine; üzüksü meyvelerden üzüm ve çileğe; tropikal meyvelerden muz, mango, ananas, hindistan cevizi ve pepinoya yenilebilir kaplamaların uygulandığı bilinmektedir. Ayrıca sebzelerden şalgam, havuç, tatlı patates, patates, lahana, brüksel lahanası, brokoli, karnabahar, hıyar, kabak, patlıcan, biber, domates, kavun, kantulop kavunu ve mantarlar da bu tip maddelerle kaplanabilmektedir. Bu kaplamalar, örneğin elmada bir bozukluğu azaltmak için kullanılabildiği gibi, nem kaybı ve berelenmeleri azaltmak için de kullanılabilmektedir. Meyvelere uygulanan bu kaplamalar, kabuktan gaz geçişini azalttığı, solunum oranını düşürmüş ve olgunlaşmayı geciktirdiği belirlenmiştir. Meyve ve sebzeleri koruyan kaplamaların mekanizması ürünün çevresinde modifiye edilmiş bir atmosfer yaratmaktadır. Food and Drug Administration (FDA) bu uygulamayı modifiye atmosferde paketlenme (MAP) teknolojilerinden biri olarak, bazı kaynaklara göre ise modifiye atmosferde kaplama (MAK) olarak tanımlanmıştır.

Yenilebilir kaplamalar ile, ürünlerin etrafındaki mevcut oksijen azaltılabilmekte ve içsel karbondioksit konsantrasyonları artırılabilir. Solunum sırasında meyve dokusundaki karbondioksit gazı fiziksel olarak tutulmakta ve bu şekilde modifiye edilmiş ortam oluşmaktadır. Kaplamalar oksijen geçirgenliğine sahip olmalıdır. Kaplamalar, solunum oranlarını azaltmaya ek olarak, su buharı geçişini engelleyen bariyerler olarak görev yaparlar ve böylece su kaybını önlerler.

2.8.3.2. Meyvelerin Solunum Hızının Azaltılması

Meyveler havadan aldıkları oksijen ile yapılarındaki glukozdan kimyasal bir reaksiyonla karbondioksit, su ve enerji üretirler. Dış ortamdaki oksijen bitkinin kabuğundaki hücreler arasından geçerek içeri girmekte, üretilen karbondioksit aynı yoldan

dışarı çıkmaktadır. Dış ortam ile meyve içindeki ortam arasında bir gaz transfer dengesi vardır. Solunum devam ettikçe bitki olgunlaşmakta, yapısında değişimler olmaktadır. Meyve yüzeyinin kısmen veya tamamen bir filmle kaplanması durumunda bu denge bozulmakta ve filmin yüzey alanına, gözenekliliğine, kalınlığına, oksijen ve karbondioksit geçirgenliğine bağlı olarak yeni bir gaz transfer dengesi kurulmaktadır. Her iki halde de gaz transfer yüzeyi azaldığından oksijen ve karbondioksit transferi azalmaktadır. Ancak bu iki gazın birbirine oranının istendiği gibi ayarlanması mümkündür. Dış ortamdan meyvenin içine oksijen transferinin tamamen durması istenmez, çünkü bu durumda meyve yapısındaki glukoz oksijensiz ortamda anaerobik fermentasyona uğramakta, alkol açığa çıkmaktadır. Oluşan alkol meyve ve sebzenin tadının kokusunun bozulmasına yol açmakta ve çürümeyi hızlandırmaktadır.



2.8.3.3. Meyve Yapısındaki Su Kaybının Azaltılması

Kaplama filminin su kaybına mümkün olduğu kadar engel olması istenilir. Çünkü su kaybı ile meyve buruşmakta, dış görünümü ve iç yapısı bozulmakta, mikrobiyolojik faaliyetler artmaktadır. Ayrıca, kilo ile satıldıklarından, ağırlık kaybı ile meyvenin ekonomik değerinde de düşüş olmaktadır. Meyve içinde % 80-90 olan bağıl nem, dış ortamdaki % 60-70 olan bağıl nemden daha yüksektir. Bu fark nedeniyle meyve içindeki su, su buharı halinde meyve kabuğundan geçerek dışarı taşınır. Kullanılan kaplama filminin su buharı transferine engel olması için, su buharı geçirgenlik katsayısının düşük olması gerekmektedir. Suda çözünen kaplama filmlerinin yalnız başlarına kullanılması başarılı sonuç vermemektedir. Bunun yerine suda çözünen bir polimer yapı içine dağılmış hidrofob tanecikler veya hidrofob film içeren bir heterojen kaplama önerilmektedir. Kaplamadan bir süre sonra, kaplama filmi ile meyve yüzeyi arasında bir su buharı transferi dengesi oluşmaktadır. Filmin geçirgenliği düştükçe, bu iki yüzey arasındaki su buharı birikimi artmaktadır. Su buharı film içinden geçerek difüzlendikçe, meyve içindeki su buhar haline geçmektedir. Su buharı geçirgenliğini düşürmek için suda çözünmeyen polimerlerden yapılan kaplama filmlerinde kalınlığı artırmak; suda çözünen polimer içeren heterojen filmlerde ise hidrofob bileşenin miktarını artırmak gereklidir (Erbil ve Müftüoğlu, 1987; Erbil ve Teoman, 1995; Karakaya ve ark.,2001; Uslu, 2001).

2.8.4. Kaplama Filmi Üretimi

Polisakkaritler (selüloz türevleri, nişasta, pektin vb.) ve lipitler (bal mumu, parafin, yağ asitleri vb.), proteinler (peynir altı suyu proteinleri, buğday gluteni, kazein, jelatin vs.) tek tek veya beraber kullanılarak kaplama filmleri üretilebilir.

A-Protein Filmler

- Kollagen
- Jelatin
- Buğday Gluteni
- Mısır Proteini
- Soya Proteini
- Süt Proteini
- Kazein
- Peynir Altı Suyu Proteini

Protein kökenli maddeler, kaplamalar olarak en az geliştirilen materyallerdir, çünkü protein kaplamalar, genellikle hidrofilik yapıdaki ve nem absorpsiyonuna duyarlıdır. Bu nedenle nem ve sıcaklıktan çok fazla etkilenirler. Film oluşturucu olarak kullanılan bitkisel kökenli proteinler, mısır zeini, buğday gluteni, soya proteini, yer fıstığı proteini ve çığit proteindir. Kollajel, jelatin, kazein ve peynir altı proteini hayvansal kökenli kaynaklardan elde edilen film oluşturuculardır. Sütten elde edilen kazein, dolmalık kabakta su kaybını azaltmak için emülsiyon kaplamalar şeklinde kullanılmıştır. Peynir altı suyu proteininde hazırlanan kaplamaların oksijen ve yağa karşı mükemmel bariyer oldukları, ürüne yüksek oranda parlaklık kazandırdıkları ve şellak reçinesi yerine ürünlerde kullanılabileceği belirtilmiştir. Mısır zein proteini sert kabuklu ürünlerde, oksitadif acılaşma, bayatlama ve nemlenmeyi önlemek için kullanılmıştır. rotein kökenli kaplamalar etkili nem bariyerleri olmadıkları için meyve ve sebzelerle başarılı bir şekilde uygulanamamıştır. Bu nedenle süt proteinlerinin iyi gaz bariyerleri olduğu, fakat nem geçirgenliklerinin yüksek olması nedeniyle lipidlerle birlikte karma kaplamalarda kullanıldıkları belirtilmiştir.

B-Polisakkarit Filmler

- Nişasta
- Alginat
- Pektin
- Selüloz
- Kitin ve Chitosan

Selüloz, pektin, kitin, nişasta, yosun ve gam maddeleri gibi polisakkaritlerden elde edilen yenilebilir kaplamalar genellikle gaz geçirgenliklerinin düşük olması nedeniyle kullanılmaktadırlar. Doğada hidrofilik yapıda olan polisakkaritler, fiziksel nem bariyerleri olarak çok iyi görev yapamazlar. Polisakkarit kaplamalarla kaplanan ürünün nem içeriğini koruması, bu kaplamaların su buharı basıncına karşı bir nem bariyeri olarak görev yapmalarından kaynaklanmaktadır. Bazı polisakkarit kaplamalar, nem kaybını korumaya ek olarak, oksijene karşı daha az geçirgenlik göstermektedir. Örneğin, nişastadan yapılan amiloz kaplamalar oksijen geçirgenliğini azaltmaktadır. Buna rağmen, patates nişastasından yapılan kaplamaların cevizlerde oksijen geçirgenliğini 1000 kat azalttığı gösterilmiştir. Kahverengi yosundan elde edilen bir polisakkarit olan alginat, ürünün nem kaybını önlemekte ve lipid oksidasyonu ile artan acılaşma üzerine olumlu etki yaptığı gözlemlenmiştir. Kırmızı deniz yosunundan elde edilen bir polisakkarit olan karrojenan, adeta yapay bir nem tabakası gibi görev yaparak, ürünün nem kaybını azaltılmıştır. Selülozdan yapılan kaplamalar, ürüne oksijen girişini sınırlandırmaktadır ve ürünün üzerinde bir su tabakası oluşturarak su kaybının bu tabakadan olmasını sağlamaktadır. Selüloz kökenli bir kaplamanın uygulanmasıyla pekanların acılaşma görülmeden 10 ay oda sıcaklığında muhafaza edilebildikleri bildirilmektedir. Pektinden yapılan kaplamalar, su kaybını azaltmakta ve ürünün işleme özelliklerini ve görünümünü geliştirmektedir. Kitosanında mükemmel bir nem bariyeri olduğu ve biber, hıyar, domates, elma ve armutta su kaybını, solunumu ve fungal enfeksiyonu azalttığı bildirilmektedir. Kitosan uygulaması bitkilerde patojenlere karşı sentezlenen bir enzim olan kitosanın enziminin aktivitesini artırmaktadır.

C-Lipidler ve Reçineler

Lipid kökenli kaplamalar, 800 yıldan uzun bir süredir kullanılmaktadır. Bu tip kaplamalar, öncelikle, nem kaybına karşı iyi bariyerler olmalarını sağlayan hidrofobik özellikleri nedeniyle kullanılmaktadırlar. Ürünün solunumunu azaltarak, ömrünün uzamasını da sağlarlar. Ayrıca meyve ve sebzelerde yüzey parlaklığını sağlamak için de kullanılmaktadırlar.

D- Mumlar (Wax)

Mum ve yağ kökenli kaplamalar, parafin mum, candelilla mum, balmumu, carnauba mum, polietilen mum ve mineral yağlardır. Parafin mum, ham petrolün destilasyonu ile elde edilmiştir. Sentetik parafin mum, etilenin ısı eşliğinde polimerizasyonu ile Carnauba mum, Brezilya'da bulunan hayat ağacı yapraklarından sıızan bir maddedir. Balmumu veya beyaz mum, arılar tarafından üretilir. Candelilla mum, Meksika ve Güney Teksas'ta yetişen kamış benzeri bir bitki olan candelilla bitkisinden sıızan bir maddedir. Bir petrol yan ürünü olan polietilen mum, polietilenin oksidasyonu ile elde edilir ve öncelikle emülsiyon kaplamaların yapılmasında kullanılır. Peynir altı suyu proteini ve pektinden hazırlanan kaplamalarda su buharı geçirgenliği özelliklerinin geliştirilmesi için kaplamaya mumların ilave edilmesi önerilmektedir. Şekerin yüzeyde kristalizasyonuna istenmeyen tekstür oluşumuna neden olan su kaybının geciktirilmesi için kuru meyvelere de mum veya yağ uygulanabilmektedir. Böyle kaplamalar böcek larvalarının meyvenin yüzeyinde gelişimini de önleyebilmektedir.

E- Sıvı Yağlar ve Yağ Asitleri

Yağ asitleri ve monogliseritler, kaplamalarda öncelikle emülsülfierler ve dağıtıcı maddeler olarak kullanılır. Monogliseritler, gliserol ve trigliserolün transesterifikasyonu ile hazırlanırken, yağ asitleri genellikle sebze yağlarından ekstrakte edilmektedir. Yağ asitlerinin etil esterleri gibi yüzey gerilimini azaltıcı maddeler, kuru üzüm ve kuru erik te kuruma oranının artırılması için kullanılmaktadır. Yağ asitleri ve monogliseritler genellikle emülsülfier olarak diğer kaplama materyalleri ile birlikte kullanılmaktadırlar. Emülsiyon kaplamalar, su veya diğer bazı hidrofilik çözeltilerde yağ veya mumun dağılmasıyla

oluşur. Makroemilsiyonlar, $2 \times 10^3 - 1 \times 10^5$ °A arasında partikül büyüklüğüne sahiptir. Mikroemilsiyonlar, $1 \times 10^3 - 2 \times 10^3$ °A arasında partikül büyüklüğüne sahiptir. Makroemilsiyonlar ürüne genellikle biraz parlaklık vermektedir. Carnauba mum ve balmumu uygun emilsülfier ile birlikte stabil mikroemilsiyonlar oluşturmaktadır. Emilsiyon kaplamalar, mükemmel nem bariyer özelliklerine sahiptir. Mum emilsiyonlarında kullanılan emilsülfierin çoğu, poligliseroller polistearatlar gibi gliserol ve yağ asitlerinin türevleridir.

Karma kaplamalar; hidrofilik bir karışım içinde hidrofobik partiküllerin bulunduğu heterojen kaplamalar olarak bilinmektedir. Su buharı bariyer özelliklerine sahip ve suda çözünen bir kaplama elde etmek için geliştirilmişlerdir. Örneğin, polisakkarit kökenli kaplamalar üründen daha fazla ağırlık kaybına neden olurken, düşük oksijen geçirgenliğine sahip olan lipidleri içeren kaplamalar oksijensiz solunuma neden olmaktadır. Bu iki kaplama materyalin kullanıldığı sukroz yağ asiti esterleri gibi karma kaplamalar geliştirilmiştir. United States Department of Agriculture (USDA) tarafından geliştirilen bir yenilebilir karma kaplamanın; turuncgiller, mango, papaya, muz, domates ve mantar gibi bazı ürünlerde olumlu etkileri görülmüştür. Protein ve lipidden hazırlanan karma bir kaplam (kalsiyum kazeinat asetilli monogliserit) dolmalık kabağa uygulandığında ürünün su buharı direncinin arttığı görülmüştür. Kitosan ve laurik asit bulunan karma bir kaplamanın , kitosana nazaran su buharına karşı daha az geçirgenliğe sahipken, daha yüksek gaz geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür. Laurik asit; palmitik, oktanoik veya bütirik asitler; metil laurat, asetilli monogliserit veya propilen glikol stearat ile değiştirildiği zaman, su buharı geçiş oranı artmıştır. Sadece laurik asit içeren formülasyonlar, su kaybına karşı etkin bir bariyer özelliği gösterilmiştir. Lipid kaplamaların su kaybını engelleme özellikleri ile polisakkarit kaplamaların iyi gaz geçirgenliği ve yağsı olmayan görüntü özellikleri yenilebilir çift tabakalı kaplamaların oluşturulmasını sağlamaktadır. Stearik ve palmitik asitlerin tek tabakası ile hidroksipropil tek tabakası birleştirilerek su kaybını azaltan bir kaplama yapılmıştır. %53 hidroksipropil metil selüloz ve %45 stearik içeren bir kaplamada %85 lik bağıl nemde geçirgenlik $0,17 \text{ g su}/(\text{m}^2/\text{gün.mmHg})$ iken sadece hidroksipropil metil selülozun geçirgenliği $48 \text{ g su}/(\text{m}^2/\text{gün.mmHg})$ 'dir. Bununla beraber, çift tabaka kaplamaların bütün meyve ve sebzeler üzerindeki etkileri konusunda bilgi yoktur. Kaplamaların metalik direncinden metil selülozun, su buharı geçirgenliğinden lipidlerin sorumlu olduğu görülmüştür (Kester ve Fennema, 1986; Erbil ve Müftüoğlu,

1987; Erbil ve Teoman, 1995; Mate, 1996; Nunes ve ark., 1998; Taşdelen ve Bayındırlı, 1998; Karakaya ve ark.,2001; Uslu, 2001).

2.8.5. Kaplama Filminde Kullanılan Diğer Maddeler

2.8.5.1. Plastifiye Ediciler

Plastifiye ediciler; düşük molekül ağırlığına, yüksek kaynama noktasına sahip, uçucu olmayan, başka bir materyale eklendiğinde o materyalin belirli fiziksel ve mekaniksel özelliklerini değiştiren maddeler olarak tanımlanırlar. Plastifiye ediciler, ilave edildikleri filmin genellikle kuvvetini, esnekliğini, yırtılmaya karşı direncini artırmak ve kırılabilirliğini azaltmak amacıyla kullanılırlar. Plastifiye ediciler; bitişik polimer molekülleri arasındaki molekül içi kuvveti azaltarak, biopolimer zincirlerinin hareketini artırır ve böylece ilave edildikleri filmin mekaniksel özelliklerini geliştirerek esnekliğini artırır. Aynı zamanda ilave edildikleri filmlerin yapısının gevşemesi sonucunda, çeşitli gaz ve buharları geçirir ve engelleme kabiliyetleri azalır. Yaygın olarak kullanılan plastifiye ediciler polietilen glikol, gliserol ve sorbitol'dur.

2.8.5.2. Antimikrobiyal maddeler

Antimikrobiyal maddeler; gıda muhafazası, depolanması ve dağıtım aşamasında küf, maya ve bakterilerin çoğalmasını yavaşlatmak ve böylece taze meyve-sebzelerin raf ömürlerini uzatmak ve gıdaların stabilitesini artırmak amacıyla yenilebilir filmlere ilave edilir. Gıda endüstrisinde en yaygın kullanılan antimikrobiyal maddeler çeşitli organik asitler ve tuzları, sülfidler, nitritler, antibiyotikler ve alkoller, benzoik asit, sodyum benzoat, sorbik asit, potasyum sorbat ve propiyonik asittir. Gıda yüzeyindeki mikrobiyal üremenin kontrolü için, potasyum sorbat gibi antimikrobiyal içeren kaplama ya da filmler kullanılmaktadır.

2.8.5.3. Antioksidanlar

Antioksidanlar; yenilebilir filmlerde stabiliteyi arttırmak, oksidatif acılaşmayı, bozulmayı engellemek, gıdaları renk ve bozulmalara karşı korumak ve ürünün besleyicilik değerini muhafaza etmek için eklenir. Gıda antioksidantları: asitler (sitrik asit) ve bir kısım

esterleri, fenolik bileşikler olarak iki gruba ayrılır. Antioksidanlar meyve ve sebzelerde rengi korumak amacıyla kaplamalarda kullanılmaktadır.

2.8.5.4. Fungusitler

Mum emülsiyonlarının uygulanmasında fungusit kullanımı küf gelişimini azaltır. Benomyl ve thiobendazole turunçgillerde kullanılan fungusitlerdir. Bu fungusitler çözücü şeklinde uygulanır. Fakat bu durumun mum emülsiyonlarına karıştırılarak uygulanması fungusitin küf büyümesini önleme kabiliyetini azaltır. Çünkü fungusit mum içinde kalır ve tam aktif olarak görevini yapamaz (Karakaya ve ark.,2001; Uslu, 2001).

2.8.6. Kaplama Teknikleri

Yenilebilir kaplamanın içeriği, istenen özelliklere göre seçilir. Proteinler ve karbonhidratlar ürünlerin mekanik dirençlerini arttırmakla beraber kaplamaların gaz geçirgenliklerini de kontrol edebilirler. Lipidler ise daha çok su kaybını önlemeye yönelik olarak kullanılabilirler. Yenilebilir kaplamaların hazırlanmasında, ürüne yapışabilen ve destek sağlayan en az bir bileşen kullanılmaktadır. Lipid kökenli kaplamalar, kırılabilirliğin azaltılması için lipid olmayan destek maddesine ihtiyaç duyarlar. Pektinden yapılan kaplamalar, genellikle hidrofilik yapıları nedeniyle yüksek su buharı geçirgenliğine sahiptir ve özellikleri parafin ve balmumunun ilavesiyle geliştirilebilmektedir. Buna göre, kullanılan bileşenler birbirlerinin özelliklerini tamamlar niteliktedir. Hazırlanan kaplamaların endüstriyel ölçekte uygulanması; çok tabakalı kaplamalarda ekstrüzyon ve koekstrüzyon, laminasyon ve kurutma işlemleriyle yapılmaktadır. Yağ ve mum gibi suda çözünmeyen kaplama materyalleri, sulu emülsiyonlar veya mikroemülsiyonlar olarak bir destek materyali üzerine yerleştirilmektedir. Yenilebilir kaplama hazırlama teknolojisi, kaplamaya direnç ve esneklik veren plastikleştiricilerin ve diğer katkı maddelerinin seçimi, uygulanan teknikler ve kaplama kalınlığı kaplamanın son özellikleri üzerine etkilidir. Yenilebilir kaplamaların uygulanmasında 3 yöntem kullanılmaktadır. Bunlar püskürtme, daldırma ve dökme teknikleri kullanılarak yapılmaktadır. Kaplama tekniği, ürünün zarar görmeyeceği şekilde seçilmelidir. Bazı meyvelerde fırçalama yapılmadan uygulanan yöntemler tercih edilmelidir. Antioksidan içeren çözeltiler, koruyucular ve diğer sulu materyallerde daldırma veya püskürtme metodu ile uygulanabilmektedir.

Kaplama filmi oluşturmak için daldırma, köpürtme, püskürtme, akışkan yataкта paketleme, dökme ve fırça ile boyama teknikleri kullanılabilir. Ancak daldırma, püskürtme ve dökme dışındaki yöntemler yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Daldırma: Bu yöntem, kaplanacak gıda maddesinin film çözeltisine daldırılması ve fazla kaplama materyalinin gıda yüzeyinden akmasına izin verdikten sonra, kaplamanın kurutulması veya katılaştırılmasıdır. Bu yöntem ilk olarak göçebe yaşayan Türkler tarafından bulunmuştur. Etlerin daha uzun süre bozulmaması için çemen adı verilen baharatlardan yapılan bir karışıma daldırılarak daha sonra kurutularak yapılmıştır. Daldırma yönteminde ürünler, sıvı kaplama materyallerine daldırılmakta ve sonra kuruması ve katılaşması için materyalin fazlası üründen uzaklaştırılmaktadır. Ürünler daldırma işleminden sonra su ve çözücünden uzaklaştırıldığı bir kurutucuya taşınmaktadır veya kaplama maddesinin oda koşullarında kuruması sağlanabilir. Kaplamaların suyunu süzdürmek için bazen gözenekli bir sepet kullanılır. Bazı emülsiyon kaplamalar, köpük uygulayıcıyla uygulanır veya uygulama tankına sıkıştırılmış hava verilir. Silindir üzerinde hareket eden ürünlere köpük uygulanır ve fırçalar emülsiyonu ürünün yüzeyine dağıtır. Kaplama materyalinin fazlası, çeşitli şekillerde uzaklaştırılır ve bazen uzaklaştırılan kaplama tekrar kullanılır. Bu tip emülsiyon, az su içerir ve bu yüzden oldukça hızlı kurur, fakat yetersiz kaplama sık sık problem olmaktadır. Bu yüzden çok fazla tercih edilen bir yöntem değildir.

Püskürtme: Püskürtme yöntemiyle, gıda yüzeyinde daldırma yöntemine göre daha düzgün ve ince film tabakası oluşturulabilir. Bu yöntem, sadece bir yüzeyinin kaplanması istenen gıdalarda uygulamaya daha elverişlidir. Püskürtme kaplanmış gıda yüzeyinde, ikinci bir film tabakası oluşturmak için de kullanılabilir. Üniform ve ince bir tabaka elde edilecekse veya bir ürünün belli bir yeri kaplanacaksa, yenilebilir kaplama ürüne püskürtülerek uygulanır. Bu metod, özellikle yüksek basınç sprej uygulayıcılar veya hava üfleyen sistemlerin geliştirilmesiyle, meyve ve sebze kaplamada çok sık kullanılan bir yöntemdir.

Dökme: Bu yöntem, film üretiminde kullanılmaktadır. Düzgün bir yüzeye, film oluşturacak çözelti istenilen kalınlığa göre dökülür ve her tarafa iyice yaydıktan sonra kurutularak film elde edilebilir (Erbil ve Müftüoğlu, 1987; Erbil ve Teoman, 1995; Karakaya ve ark.,2001; Uslu, 2001).

2.8.7. Kaplama Filmlerinin Hazırlanması

Hidrofil polimer olarak karboksimetil selülozun kullanıldığı kaplama filmleri hidrofob madde, hidrofil polimer, emülgatör ve su kullanılarak hazırlanır. Genellikle hidrofob madde olarak parafin mumu, balmumu ve soya yağı, hidrofil polimer olarak karboksimetil selüloz, emülgatör olarak Emülgin PE, trietanol amin, oleik asit ve sodyum oleat kullanılır. Karboksimetil selüloz sodyum tuzu alkali selülozun sodyumklor asetat ile muamelesiyle elde edilir. Karboksimetil selülozun kalınlaştırıcı, yapıştırıcı, bağlayıcı ve stabilizatör olması, yağlara ve organik çözücülere karşı dayanıklı olan filmler oluşturması, tepkimelerde fizyolojik olarak etkisiz olması, anyonik olması, emülsiyon oluşturması, sıcak ve soğuk suda çözünmesi, insan ve hayvanlara zararsız olması gibi özellikleri vardır. Tablo 2.5’de hidrofil polimer olarak karboksimetil selülozun kullanıldığı bazı film emülsiyonlarının bileşimi verilmiştir. (Erbil ve Müftüoğlu, 1987; Erbil ve Teoman, 1995)

Tablo 2.5. Film emülsiyonlarının bileşimi

Film	Film bileşimi	Ağırlıkça %	Film	Film bileşimi	Ağırlıkça %
A	Parafin mumu	16.1	B	Parafin mumu	18.5
	Emülgin PE	3.2		Emülgin PE	5.3
	Su	80.3		Su	75.1
	Karboksimetil selüloz	0.4		Karboksimetil selüloz	1.1
C	Bal mumu	18.7	D	Bal mumu	18.5
	Trietanolamin	2.8		Trietanolamin	3.0
	Oleik asit	2.8		Oleik asit	2.2
	Su	75.3		Su	75.2
	Karboksimetil selüloz	0.4		Karboksimetil selüloz	1.1
E	Soya yağı	9.0	F	Soya yağı	8.8
	Sodyum oleat	0.7		Sodyum oleat	0.6
	Su	89.9		Su	89.5
	Karboksimetil selüloz	0.4		Karboksimetil selüloz	1.1

2.8.8. Yenilebilir Kaplamalarda Karşılaşılan Problemler

Bazı yenilebilir kaplamaların taze ürünlere başarıyla uygulanmasına rağmen, diğer uygulamalar kalitede yan etkilere neden oldu. Yenilebilir kaplamaları kullanarak havanın değiştirilmesi yüksek karbondioksit yada düşük oksijen yoğunluğuna bağlı olan bozulmaları arttırılabilir. Elma ve armutların üzerinde yapılan bir uygulamada; balmumu kaplamasının normal olgunlaşma oranının durduğunu ve fazla ilave edildiğinde solunumun tamamen kesildiğini ve de anaerobik mayalanma sonucu alkolik tatların oluştuğu belirlendi. Başka bir çalışmada sukroz yağlı asit esterlerle kaplanan elmalarda meyve sağlamlığı, sararma, ağırlık kaybı gibi zararlı durumların azaldığını ve özdeki kırmızılığın arttığı gözlemlenmiştir. Yine başka bir araştırmaya göre 2,6 mm zein kaplama ile kaplı domateslerin alkol ürettiğini ve oksijende çok düşük karbondioksitte çok yüksek olan içsel gaz karışımına karışan kötü tatlara neden olduğu gözlemlenmiştir. Meyve ve sebzeler için en fazla kullanılan yenilebilir kaplamalar balmumu ve SFAE karışımlarıdır (SFAE: Sukroz yağlı asit esterleridir). Fakat bütün ürünlerde aynı derecede etkili değildirler. Bir diğer problemde tüketicilerin balmumu kaplamalara karşı ihtiyatlı davranmasıdır. Yenilebilir kaplamaların içerdeki gaz karışımına etkisi ve onların kalite parametrelerindeki etkileşimi, kaplanmış taze ürünler için belirlenmelidir. Örneğin; renk değişimi ve sertlik meyveler için önemli kalite parametreleridir. Renk değişiminde azalma etanol oluşumu, çürüme oranı ve ağırlık kaybı gibi kalite parametreleri yenilebilir kaplamalarla kaplanmış meyvelerde önemli hususlardır. Meyvelerde kullanılan yenilebilir kaplamaların başarısı çoğunlukla belirli bir üründe arzu edilen içsel gaz karışımını verebilecek kaplamaların seçilmesine bağlıdır. Et ürünlerinde kullanılan kaplamalar içinde lipit oksidasyonunu ve nem miktarları önemlidir. Eğer kullanılan kaplama uygun olanı seçilmezse o zaman oksidasyon ve buna bağlı olarak ürünün tadında değişikliklere neden olur. Meyvelerde kaplama kalınlığı çok kalınsa içerdeki oksijen yoğunluğu istenilen ve faydalı olan seviyeden daha düşük olacaktır ve buna bağlı olarak karbondioksit seviyesi kritik seviyeye yükselecektir buda zararlı etkilerin ortaya çıkmasına neden olacaktır. Böyle bir durum anaerobik mayalanmaya yol açar (Erbil ve Müftüoğlu, 1987; Erbil ve Teoman, 1995).

2.8.9. Yenilebilir Kaplamaların Yasalardaki Yeri

Gıdalar, Codex Alimentarius'ta "İnsan besini ve beslenmesi için kullanılan çiğ ve kısmen işlenmiş bütün maddeler" olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım, gıdaların, formülasyonu, hazırlanması, yapımı veya işlenmesinde kullanılan içecekler, sakız ve bütün bileşenleri kapsamaktadır; fakat ilaç, kozmetik ve tütün bu tanımda yer almaz. Ayrıca, Avrupa'da yenilebilir kaplamaların nasıl sınıflandırılacağına dair bir düzenleme olmadığını da belirtmişlerdir. Yenilebilir kaplamalar çoğu zaman gıdaya besleyici özelliklerinden dolayı uygulanmaz; bunun için bir ingredientten daha fazla bir katkı maddesine benzediği düşünülmelidir. Sınıflandırma, yenilebilir kaplamanın uygulama amacına bağlı olarak değişebilir. Örneğin, gıdanın besleyici değerini geliştirmek için kullanılan bir yenilebilir kaplam, bir gıda ingredienti olarak belirtilebilir. Organik tarımın dünya çapında gelişmesinin sağlamayı amaç edinen IFOAM (İnternational Federation of Organic Agriculture Movements)'in balmumu bir proses yardımcısı olarak izin verdiği şellak reçinesini ise sentetik bir madde olduğu için, izin vermediği bildirilmiştir.

Amerika'da taze ürünlerin kaplanmasına izin verilmekle birlikte; bir kaplama materyali olarak neyin kullanılabildiği, bazı durumlarda ürünün tip, kaplanan meyve ve sebzelerin normal olarak tüketilip tüketilmediği gibi sınırlandırmalar da getirilmektedir. Fakat, diğer ülkelerde meyve ve sebzelerin tümünde kaplamaya izin verilmemektedir. Örneğin; Norveç'te mumlanan meyvelerin ithaline bir yasaklama getirilmiştir. Norveç'in bu konudaki politikası, diyetle önemli besin değerleri katan gıdaların katkılardan mümkün olduğu kadar arı olması gerektiğidir. Alman hükümeti, mumlanan elmaları yasaklamayı denemiştir. Fakat Avrupa Komisyonu balmumu, candelilla mum, carnauba mum, ve/veya şellak içeren formülasyonlar kadar meyvenin kaplanması veya mumlanması yasal olduğu ülkelere elma armut ve diğer bazı ürünlerin ithal edilmesine izin veren bir yönerge ile, Alman Hükümeti'nin bu faaliyetini geçersiz kılmıştır. Japonya, Amerika'dan şellak ve carnauba mum kaplı turuncgilleri almaktadır, ancak Amerika'da yasal olduğu halde petrol kökenli mumla kaplanmış turuncgil meyvesini kabul etmemektedir. Selülozun türevi hidroksi propil selülozun kullanımına Amerika'da izin verilirken Yeni Zelanda'da izin verilmemektedir. Tayland ve Avustralya gibi diğer ülkeler çeşitli kaplama film oluşturucu ve katkıların uygulanabilirliğini ve kabul edilebilirliğini değerlendirmektedir. 1993'te FDA perakende satışı yapılan mumla kaplanmış tüm meyvelerde etiket bulunması gerektiğini bildirilmiş ve kaplama bileşikleri için ortak isimlerin kullanılmasına karar

verilmiştir. Kullanılan hayvansal kökenli ve petrol kökenli kaplamalar ile balmumu ve şellak reçinesinin etikette belirtilmesi istenmiştir. İngiltere, taze ürüne uygulanan bütün hasat sonrası işlemleri gösteren bir etiketleme projesi teklif etmiştir. Amerika’da işlenen gıdalarda kullanılan bütün katkıların yazıldığı bir etiketin ürünün üzerinde bulunması istenmektedir. Kaplamalar koruyucular ve antioksidanlar katkı maddesi olarak kabul edildiğinden etikette tek tek belirtilmesi zorunludur. Ancak, Amerika’da hasat sonrasında kullanılan fugusitlerin etiketlerde belirtilmesi istenmemektedir. (Erbil ve Müftüoğlu, 1987; Erbil ve Teoman, 1995).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Güneşte kurutulan Limon kabuğu 50 mesh elekten geçecek şekilde öğütüldü ve 50 mesh elekten geçen kısım deneysel çalışmalarda kullanıldı. Aynı gün analize alınmayan örnekler polietilen torbalara konarak desikatörde saklandı.

3.2. Metot

3.2.1. Limon Kabuğunun Bileşimi

Limon 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 kurutulmuş limon kabuğu, 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 = Örneğin ilk ağırlığı (g)

m_1 = Kurutulmuş örneğin ağırlığı (g)

N = % nem

3.2.1.2. Kül Tayini

Darası alınmış porselen kapsüldeki 2 g civarındaki kurutulmuş limon kabuğu, 600 °C' de sabit tartıma gelene kadar bir fırında bekletildi ve limon kabuğundaki kül miktarı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı (Phatak ve ark.,1988).

$$K = m_1 (100 / m_0) [100 / (100 - N)]$$

K= Kül miktarının kuru esas üzerinden ağırlık yüzdesi

m_0 = Örneğin ilk ağırlığı (g)

m_1 = Külün ağırlığı (g)

N= % nem

3.2.1.3. Protein Tayini

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

Çözeltiler :

1) Borik asit (% 4'lük): 4 g borik asit 65 ml. kaynatılmış ve çok sıcak destile suda çözüldü ve oda sıcaklığına gelmiş 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 kurutulmuş limon kabuğu kjeldahl balonuna tartıldı, üzerine yaklaşık 2 g katalizör ve 13 ml. derişik H₂SO₄ konuldu. Kjeldahl yakma ünitesinde örnek tamamen renksiz olana kadar yakıldı ve soğutulduktan sonra üzerine 75 ml. destile su ilave edildi.

Destilasyon : 25 ml. borik asit 250 ml' lik erlene alındı, destilasyon soğutucusunun ucu erlene daldırıldı, kjeldahl balonundakiler destilasyon balonuna aktarıldı ve üzerine 50 ml. % 35-40' lık NaOH ilave edildi. 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.

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

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

V₁: 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

Yağ çözücüsü olarak kloroform ve metanol (kloroform: metanol=2:1 ,v/v) karışımı kullanılarak yağ Soxhlet cihazında ekstrakte edildi. Soxhlet cihazının ekstraktörüne göre kartuş şeklinde hazırlanmış süzgeç kağıdının içine 5 g kadar kurutulmuş limon kabuğu koyuldu 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.

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

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

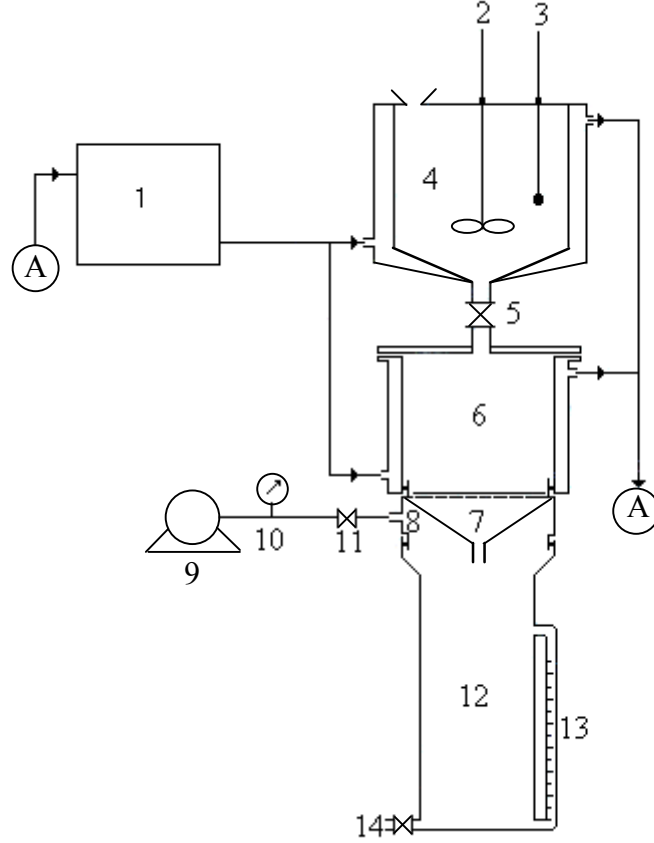
Toplam protein, toplam yağ ve kül miktarları tayin edildikten sonra K.M.' de % toplam karbonhidrat aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

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

3.2.2. Limon Kabuğundan Selüloz Ekstraksiyonu

Kurutulmuş ve öğütülmüş limon kabuğu, pektik enzimleri inaktive etmek amacıyla 10 dk. süreyle su banyosunda 97 °C' de tutuldu, şeker ve flavenoidleri uzaklaştırmak için su ile yıkandı, süzüldü, 50 °C' de kurutuldu ve tekrar 50 mesh elekten geçecek şekilde öğütüldü. Yaklaşık 7 g kurutulmuş ve öğütülmüş limon 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 süzüldü. Pektin ekstraksiyonu için, kurutulup öğütülen örnek, su banyosunda 75 °C' ye ön ısıtılmış 750 ml % 0.25' lik (w/v) amonyum oksalat (pH=3.5) ile karıştırıldı ve daha sonra karışım, sıcaklık 75 °C' de sabit tutularak erlen çalkalayıcıda 60 dk. süreyle tutuldu, sıvı faz süzülerek ayrıldı. Pektini alınmış limon 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 limon kabuğuna 100 ml destile su, 50 ml % 10'luk asetik asit ve 2 g NaCl ilave edildi, 1 st süreyle erlen çalkalayıcıda 75 °C'de karıştırıldı ve süzüldü. Artık, asit uzaklaşınca kadar destile su ile yıkandı ve 1 gün süreyle etüvde 50 °C'de kurutularak selüloz elde edildi. Tüm

süzme işlemlerinin kısa sürede yapılabilmesi için, süzme işlemleri vakumlu bir filtrasyon düzeneğinde gerçekleştirildi (Şekil 3.1).

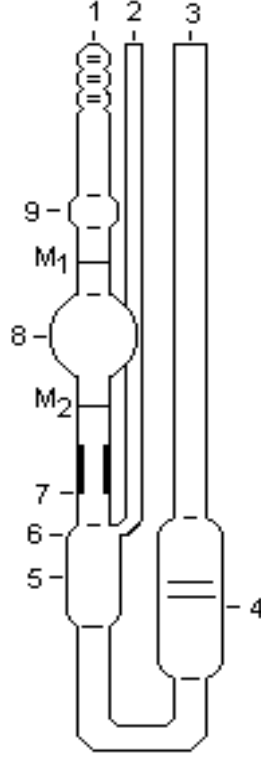


Şekil 3.1. Filtrasyon düzeneğinin şematik gösterimi (1-Su banyosu, 2-Karıştırıcı, 3-Termometre, 4-Besleme kabı, 5-Vana, 6-Ceketli paslanmaz çelik filtre, 7-Huni, 8-Vakum bölmesi 9-Vakum Pompası, 10-Vakum manometresi 11-Basınç kontrol vanası, 12-Süzüntü kabı, 13- Derecelendirilmiş cam seviye göstergesi,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

3.2.3. Viskozite Tayini

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 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 °C'de çözeltilerin akma süreleri

ölçüldü (Şekil 3.2) ve aşağıdaki eşitliklerden kinematik viskozite ve dinamik viskozite hesaplandı. Yoğunluk ölçümleri piknometre ile yapıldı.



Şekil 3.2. Ubbelohde viskozimetresi

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

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

k = Viskozimetre sabiti (0.03)

t = Akma süresi (s)

θ = Hagenbach düzeltme katsayısı

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

3.2.4. Karboksimetil Selüloz Üretimi

Limon 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 nötrale edildi ve süzüldü. Kek, yan ürün tuzlarını uzaklaştırmak amacıyla % 70'lik metanol ile yıkandı, süzüldü ve 70 °C' de kurutuldu (Kirk-Othmer, 1967; Far, 1992).

3.2.4.1. Sübstitüsyon Derecesinin Belirlenmesi

Sübstitüsyon derecesi (DS), 100 glukoz ünitesindeki ester (karbonil) gruplarının miktarı veya bir üniteindeki sübstitüentin ağırlık yüzdesidir. 108 ml % 65'lik nitrik asit, metanol ile 1 litreye tamamlandı, 5 g limon kabuğundan elde edilen CMC 200 ml metanol ve nitrik asit karışımı ile çalkalandı, yaklaşık 3 saat bekletildi, asidin fazlası % 80' lik metanol ile yıkandı ve 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 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 (20, 30, 40 ve 50 °C) getirilerek rotor etkin boyunu geçmeyecek şekilde döner viskozimetrenin numune kabına aktarıldı.

3.2.5.2. Reolojik Ölçümler

Limon kabuğundan elde edilen karboksimetil selülozun sulu çözeltilerinin akış özelliklerine konsantrasyonun (15-35 kg/m³) ve sıcaklığın (20-50 °C) etkisini belirlemek amacıyla bir döner viskozimetre (Brookfield, LVDE-E model) kullanıldı. Rotor olarak 15-20000 cp viskozite aralığında kullanılan LV-1 rotor kullanıldı. 6, 10, 12, 20, 30, 50 ve 60 devir/dk'lık rotor devir sayılarında karboksimetil selülozun sulu çözeltilerinin % Tork değerleri ölçüldü. Belli bir rotor devir sayısında 30 s beklenip artan kayma hızlarında çözeltilerin % Tork değerleri okundu. 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 $\tau_{r\phi}$ 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.

3.2.5.3. Verilerin Analizi

Deneyisel viskozite değerlerinin Eşitlik (3.8), (3.9) ve (3.10)'da verilen power law, Bingham ve Casson modellerine uygunluğu araştırıldı (Sopade ve Kiaki, 2001; Latha ve ark., 2002) ve deneyisel 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.

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

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

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

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

3.2.6. İstatistiksel Testler

Selüloz ve 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 deneyisel ve hesaplanan viskozite değerleri arasındaki uyumu araştırmak amacıyla, CMC için türetilen eşitliklerde RMSE ve Khi-kare gibi istatistiksel testler uygulanarak uygun model belirlenmeye çalışılmıştır.

Hata karelerinin ortalama karekökü :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{hi} - X_{di})^2}{N}} \quad (3.11)$$

RMSE= Hata karelerinin ortalama karekökü

X_{di} = Deneysel değer

X_{hi} = Modelden hesaplanan değer

N = Ölçüm sayısı

Khi-kare :

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{hi})^2}{N - n} \quad (3.12)$$

χ^2 = Khi-kare

X_{di} = Deneysel değer

X_{hi} = Modelden hesaplanan değer

N = Ölçüm sayısı

n = Modeldeki parametre sayısı

3.2.7. Meyve Yüzeylerinin Kaplanması

Elma, armut ve mandalina gibi meyveleri kaplamak için kullanılan filmler hidrofob madde, hidrofil polimer, emülgatör ve su kullanılarak hazırlandı. Hidrofob madde olarak soya yağı, hidrofil polimer olarak karboksimetil selüloz, emülgatör olarak sodyum oleat kullanıldı. 75.1 gram su ve 1.1 gram karboksimetil selüloz karışımı bir su banyosunda 70 °C' ye ısıtıldı ve bir mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. 18.5 gram soya yağı ve 5.3 gram sodyum oleat 70 °C' de eritildi. Eriyik 70 °C' ye ısıtılmış su-karboksimetil selüloz karışımına ilave edildi ve mekanik karıştırıcı ile 1 saat süreyle karıştırıldı. Kaplama emülsiyonunun hazırlanması Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3. Kaplama emülsiyonunun hazırlanması

Oda sıcaklığına kadar soğutulan kaplama emülsiyonu Şekil 3.4 'de görülmektedir. Elazığ Meyve ve Sebze Halinden satın alınan yeme olgunluğundaki elma (*Malus sylvestris* Miller.), armut (*Pyruse communis* L.) ve mandalina (*Citrus nobilis* Lour.) irilik, renk ve olgunluk bakımından bir örnek olacak şekilde seçildi. Birinci grup hiçbir işlem yapılmadan kontrol grubu (kaplanmamış) olarak ayrıldı. İkinci grup meyveler ise yüzeyleri meyveye zarar vermeyecek şekilde hafif nemli bir bezle silinerek temizlendikten sonra meyve ağırlığının % 1' i miktarındaki emülsiyon ile lateks eldiven kullanılarak elle kaplandı (Şekil 3.5) ve meyveler önceden etiketlenilmiş meyve sepetlerine yerleştirilerek 5 dk süreyle düşük basınçlı hava püskürtmek suretiyle kurutuldu.



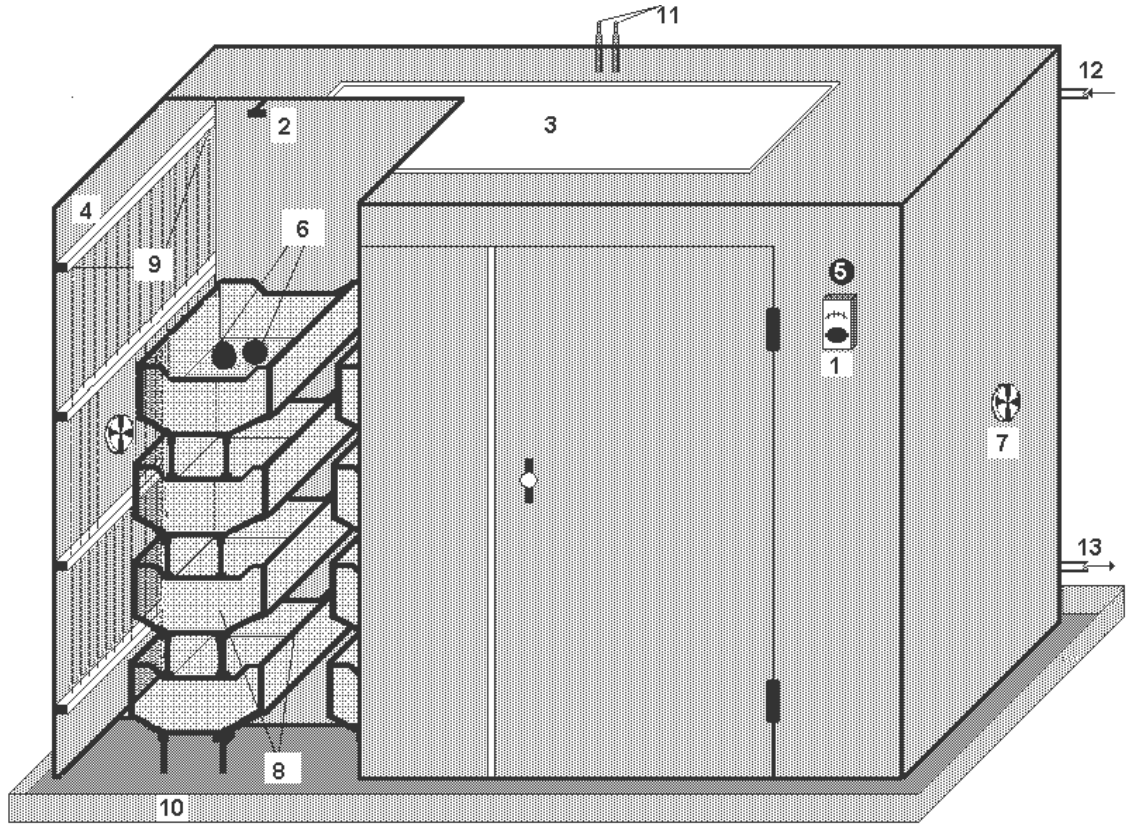
Şekil 3.4. Kaplama emülsiyonu



Şekil 3.5. Meyve yüzeylerinin kaplanması

3.2.8. Emülsiyon Filmi ile Kaplanmış Meyvelerin Depolanması

Meyvelerin bozulma hızları üzerine önemli etkilerinin olduğu bilinen depo sıcaklığı ve bağıl nem gibi parametreleri sabit tutarak sadece kaplama filmlerinin depolanan meyveler üzerine etkilerini açıklayabilmek amacıyla tasarlanan 18-10 Cr-Ni paslanmaz çelikten imal edilen meyve depolama kamarası Şekil 3.6' da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Meyve depolama kamarasının şematik gösterimi (1-Fan hızı ayarlayıcı reosta 2-Kuru hava ısıtıcısı 3-Pencere 4-Oluk 5-Termostat 6-Meyve 7-Fan, 8-Meyve sepeti 9-Su damlacıkları 10-Tava 11-Fizyometre 12-Su girişi 13-Su çıkışı)

Meyveler bağıl nemi % 75 sıcaklığı 25 °C olan meyve depolama kamarasında uygun şekilde istiflendi ve analizler için muhafaza edildi. Her bir grup için iki örnek alınarak bu örneklerde meydana gelen ağırlık kayıplarının ortalaması hesaplamalarda kullanıldı.

Depolama süresince ortamın bağıl nemini sabit bir değerde tutmak amacıyla belli bir debideki musluk suyunu üst oluktan alt oluğa damlatacak şekilde 8 adet oluk kamaranın yan yüzeylerine yerleştirildi. Kamara, muhtemel su sızıntılarını önlemek ve ekstra bir

nemlendirme sağlamak amacıyla boyutları kamaradan 5 cm daha büyük olan ve içerisinde yaklaşık 0.5 cm yüksekliğinde su bulunan bir tava üzerine yerleştirildi. Meyve depolama kamarasında sıcaklık düşüşlerini önlemek amacıyla kamaraya 0-40 °C gazlı bir termostata bağlanan 2 adet kuru hava ısıtıcısı monte edildi. Depolama koşullarında meyvelerin ışık ihtiyacını karşılamak amacıyla kamaranın tavanına 60 x 70 cm büyüklüğünde pencere camı yerleştirildi. Depo içinde dengeli bir sıcaklık, nem ve uçucu madde dağılımı için deponun havalandırma kapasitesi yeterli olmalıdır. Genel olarak depo hacmini bir saatte 20-30 defa hareket ettirecek vantilasyon gücü esas alınır. Bu amaçla kamaranın yan yüzeylerine 2-4 nolu olukların arasına biri ortama hava verecek diğeri ortam havasını çekecek şekilde 2 adet fan yerleştirildi ve hava hızını kontrol etmek için 5 kademeli bir reostaya bağlandı. Ortamın bağıl nemini belirlemek amacıyla kamaranın merkezine fizyometre yerleştirildi.

Meyve sepetleri, mümkün olduğunca hava akımını kesmeyecek ve tüm sepetlere eşit miktarda hava teması sağlanacak şekilde, meyve depolama kamarasında istiflendi. Meyve ağırlıkları, kaplamanın yapıldığı gün ve daha sonraki günlerde birer gün aralıklar ile aynı saatte tartılarak belirlendi. % ağırlık kaybı aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulundu ve depolama süresiyle meyve ağırlığında meydana gelen değişim izlenerek kaplama filmlerinin meyveden çevreye nem transferini ne şekilde etkilediği belirlendi.

$$\% AK = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100$$

% AK= % ağırlık kaybı

W_0 = Meyvenin başlangıç ağırlığı (g)

W_i = Meyvenin depolama süresince ölçülen ağırlığı (g)

Dehidratasyon nedeniyle meyvelerin ağırlığında meydana gelen değişimi ampirik olarak ifade etmek amacıyla, önerilen eşitliklerin katsayıları non-lineer regresyon analizi ile belirlendi ve modellerin regresyon katsayılarına bakılarak zamanla % ağırlık değişimini ifade eden en uygun model bulundu.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Limon Kabuğunun Bileşimi

% 92 oranında nem içeriğine sahip limon kabuğunun kuru maddede % olarak bileşimi Tablo 4.1’ de verilmiştir.

Tablo 4.1. Limon kabuğunun bileşimi

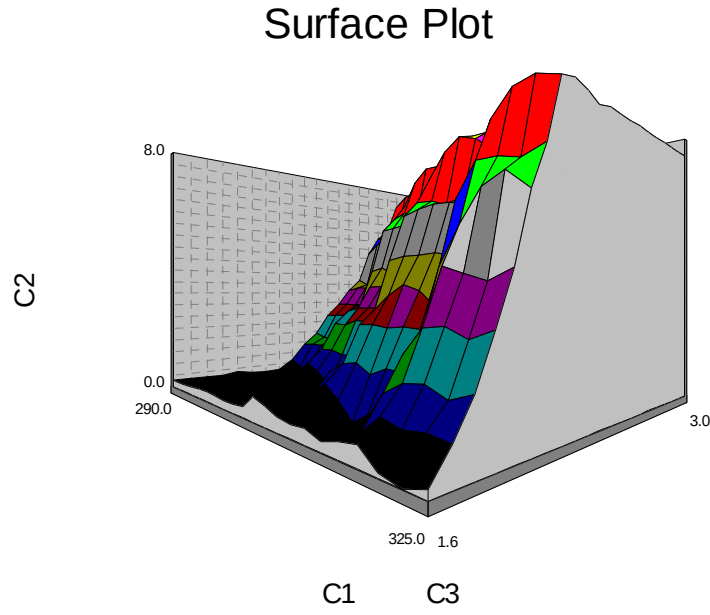
Bileşen	K.M.’de %
Kül	2.98
Protein	5.96
Yağ	1.98
Karbonhidrat	89.08

4.2. Limon Kabuğunun Selüloz İçeriği

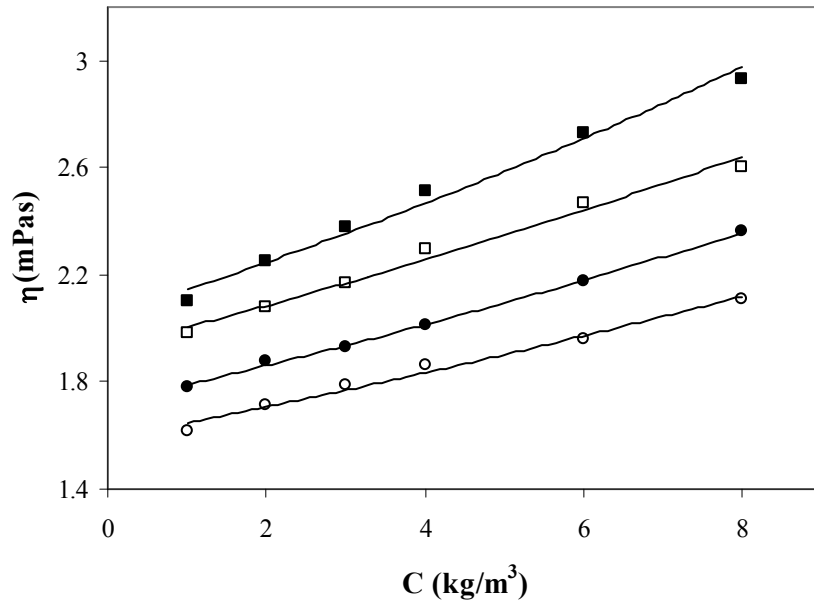
Kurutulmuş limon kabuğundan selüloz dışı maddeler; şeker ve flavenoidleri uzaklaştırma, yağ ekstraksiyonu, protein ekstraksiyonu, pektin ekstraksiyonu, hemiselüloz ekstraksiyonu ve delignifikasyon gibi işlemler ile uzaklaştırılarak, kurutulmuş limon kabuğunun % 18.65’i miktarında selüloz elde edilmiştir.

4.3. Selüloz Çözeltilerinin Viskozitesine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Etkisi

Selüloz çözeltilerinin viskozitesi; molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesi, çözücü cinsi, sıcaklık ve konsantrasyon ile de değişir. % 1 ve daha düşük konsantrasyonlardaki seyreltik organik çözeltiler Newtonian akış davranışı gösterdiklerinden (Kirk-Othmer, 1970) 1, 2, 3, 4, 6, 8 kg/m³ konsantrasyonlardaki selüloz çözeltilerinin selüloz çözeltilerinin Newtonian akış davranışı gösterdikleri varsayılmıştır. 1, 2, 3, 4, 6, 8 kg/m³ konsantrasyonlardaki selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi Şekil 4.1’ de gösterilmiştir.



C1: Sıcaklık (K), C2: Konsantrasyon (kg/m^3); C3: Viskozite (mPas)



Şekil 4.1. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi
(Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): ■ 20, □ 30, ● 40, ○ 50)

Bir çözeltinin viskozitesi; moleküller arası kuvvetlere, konsantrasyon ve sıcaklığa bağlıdır. Şekil 4.1' den görüldüğü gibi, selüloz çözeltilerinin viskozitesi sıcaklığın artması ile azalmıştır. Viskozite ve sıcaklık arasındaki ters ilişki daha yüksek sıcaklıklarda daha serbest moleküllerin ortaya çıkmasına bağlanabilir. Viskozite akışa direncin bir göstergesi olduğundan serbest moleküllerin akışa direnci azalması beklenir (Howard, 1991).

Çözeltilerin sıcaklığının artması ile moleküllerin termal enerjisi ve ısı genleşme nedeniyle moleküllerarası uzaklık artmış ve böylece viskozite azalmıştır (Bayındırlı ve Özsan, 1992; Abramovic ve Klofutar, 1998). Selüloz konsantrasyonunun artması ile viskozite artmıştır. Katı konsantrasyonundaki artış hidroksil gruplar ile hidrojen bağlarının, dolayısıyla viskozitenin artmasına neden olmuştur. Bu durum çeşitli akışkanlarda da aynı şekilde gözlenmiştir (Ibarz ve ark., 1992; Ibarz ve ark., 1994; Giner ve ark., 1996).

Sıvıların viskozitesine sıcaklığın etkisi Arrhenius tipi eşitlik ve Andrade eşitlikleri ile ifade edilir (Rao ve ark., 1984; Constella ve ark., 1989; Uzomah ve Ahiligwo, 1999).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

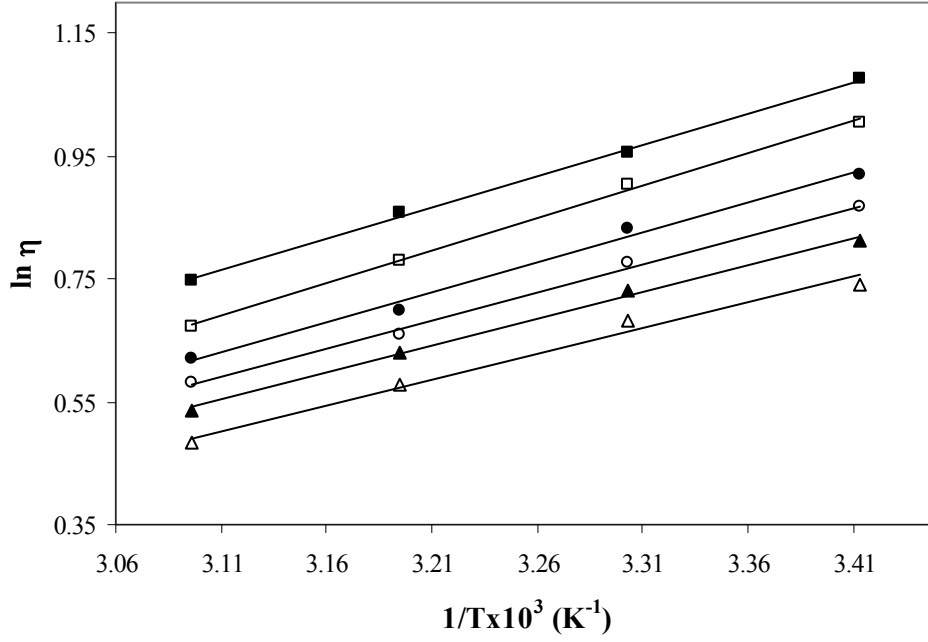
$$C = K_{12} \exp(A_{12} C) \quad (4.17)$$

Arrhenius eşitliğinin lineer şekli aşağıdaki gibi ifade edilir.

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

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 doğruların eğim ve kaymalarından E_a ve η_o değerleri hesaplanmıştır. 1, 2, 3, 4, 6, ve 8 kg/m³'lük selüloz konsantrasyonları için Arrhenius grafiği Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Arrhenius grafiği (selüloz kons. (kg/m³): $\triangle$ 1, $\blacktriangle$ 2, $\circ$ 3, $\bullet$ 4, $\square$ 6, $\blacksquare$ 8)

1, 2, 3, 4, 6, ve 8 kg/m³'lük selüloz konsantrasyonları için, akış aktivasyon enerjisi (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	123.27	6.94	0.9837
2	116.15	7.24	0.9958
3	103.70	7.64	0.9961
4	90.47	8.11	0.9909
6	74.95	8.77	0.9977
8	89.95	8.48	0.9983

Tablo 4.2'den görüldüğü gibi selüloz çözeltilerinin konsantrasyonunun artması ile akış aktivasyon enerjisinde artma, η_0 değerlerinde düşme gözlenmiştir.

Çözeltilerin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi için çeşitli modeller geliştirilmiştir (Magerramov ve ark., 2007). Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini ifade etmek amacıyla, 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 uyduruldu ve STATISTICA for Windows programı kullanılarak bu eşitlikler ile tarif edilen teorik modellerin parametrelerinin değerleri belirlendi. Farklı modeller için regresyon katsayıları 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	Model 2	Model 3
$\eta = K_3 C^{A_3} \exp(K_5 C^{A_5}/RT)$ $K_3 = 0.129892 \text{ mPas}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_3}$ $A_3 = -0.806369 [-]$ $K_5 = 6808.527 \text{ (J/mol)} (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_5}$ $A_5 = 218.784 [-]$ $r^2 = 0.9795$	$\eta = K_3 C^{A_3} \exp(K_6 \exp(A_6 C)/RT)$ $K_3 = 1.79536 \text{ mPas}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_3}$ $A_3 = -0.077569 [-]$ $K_6 = 36.476 \text{ (J/mol)}$ $A_6 = 14.661 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 1.0000$	$\eta = K_4 \exp(A_4 C) \exp(K_5 C^{A_5}/RT)$ $K_4 = 0.455113 \text{ mPas}$ $A_4 = -1.253845 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_5 = 6808.527 \text{ (J/mol)} (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_5}$ $A_5 = 37.959 [-]$ $r^2 = 0.9795$
Model 4	Model 5	Model 6
$\eta = K_4 \exp(A_4 C) \exp(K_6 \exp(A_6 C)/RT)$ $K_4 = 1.810051 \text{ mPas}$ $A_4 = -0.470303 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_6 = 18.7234 \text{ (J/mol)}$ $A_6 = 117.578 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 1.0000$	$\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9}/T + K_{11} C^{A_{11}}/T^2$ $K_7 = -2.146531 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -1.141806 [-]$ $K_9 = 883.806 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 24.1841 [-]$ $K_{11} = -10000 \text{ K}^2(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.003150 [-]$ $r^2 = 0.9798$	$\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9}/T + K_{12} \exp(A_{12} C)/T^2$ $K_7 = -0.190453 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -2.282319 [-]$ $K_9 = 819.034 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 24.2369 [-]$ $K_{12} = -1.850778$ $A_{12} = 9.187629 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9795$
Model 7	Model 8	Model 9
$\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_{10} \exp(A_{10} C)/T + K_{11} C^{A_{11}}/T^2$ $K_7 = -2.388876 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.018988 [-]$ $K_{10} = 916.489 \text{ K}$ $A_{10} = 0.009033 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{11} = 35.7023 \text{ K}^2(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 1.297339 [-]$ $r^2 = 0.9938$	$\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_{10} \exp(A_{10} C)/T + K_{12} \exp(A_{12} C)/T^2$ $K_7 = -2.391022 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.018759 [-]$ $K_{10} = 917.013 \text{ K}$ $A_{10} = 0.009304 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{12} = 1.375227 \text{ K}^2$ $A_{12} = -13.55967 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9938$	$\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_9 C^{A_9}/T + K_{11} C^{A_{11}}/T^2$ $K_8 = 2.80946 [-]$ $A_8 = 7.010313 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_9 = 197.999 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.112029 [-]$ $K_{11} = 48.3760 \text{ K}^2(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 2.553926 [-]$ $r^2 = 1.0000$
Model 10	Model 11	Model 12
$\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_9 C^{A_9}/T + K_{12} \exp(A_{12} C)/T^2$ $K_8 = -2.321127 [-]$ $A_8 = -94.74033 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_9 = 159.259 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.084379 [-]$ $K_{12} = 10000 \text{ K}^2$ $A_{12} = 0.139803 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.7272$	$\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_{10} \exp(A_{10} C)/T + K_{11} C^{A_{11}}/T^2$ $K_8 = 0.583938 [-]$ $A_8 = -0.336198 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 42.33202 \text{ K}$ $A_{10} = 7.129693 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{11} = 0.277102 \text{ K}^2(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.015219$ $r^2 = 1.0000$	$\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_{10} \exp(A_{10} C)/T + K_{12} \exp(A_{12} C)/T^2$ $K_8 = 0.583938 [-]$ $A_8 = -0.336198 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 42.33202 \text{ K}$ $A_{10} = 7.129693 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{12} = 0.277102 \text{ K}^2$ $A_{12} = 0.007588 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 1.0000$
Model 13	Model 14	Model 15
$\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9}/T + K_{11} C^{A_{11}}/T$ $K_7 = 2.181676 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.236345 [-]$ $K_9 = 171.274 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.170636 [-]$ $K_{11} = -0.006871 \text{ K}^{-1}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.175692 [-]$ $r^2 = 0.9966$	$\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9}/T + K_{12} \exp(A_{12} C)/T$ $K_7 = 4.048936 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.008346 [-]$ $K_9 = -34.56627 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.127126 [-]$ $K_{12} = -0.010882 \text{ K}^{-1}$ $A_{12} = -0.008673 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9912$	$\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_{10} \exp(A_{10} C)/T + K_{11} C^{A_{11}}/T$ $K_7 = 1.12391 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.316059 [-]$ $K_{10} = 331.385 \text{ K}$ $A_{10} = 0.001030 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{11} = -0.005132 \text{ K}^{-1}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.190072$ $r^2 = 0.9965$

Model 16	Model 17	Model 18
$\ln\eta = K_7C^{A7} + K_{10}\exp(A_{10}C)/T + K_{12}\exp(A_{12}C)T$ $K_7=3.973477 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-A7}$ $A_7=0.007551 \text{ [-]}$ $K_{10}=-32.91457 \text{ K}$ $A_{10}=-0.179062 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_{12}=-0.010694 \text{ K}^{-1}$ $A_{12}=-0.007535 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $r^2=0.9920$	$\ln\eta = K_8\exp(A_8C) + K_9C^{A9}/T + K_{11}C^{A11}T$ $K_8=7.869457 \text{ [-]}$ $A_8=0.004380 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_9=-708.552 \text{ K(kg/m}^3\text{)}^{-A9}$ $A_9=-0.089590 \text{ [-]}$ $K_{11}=-0.016173 \text{ K}^{-1}\text{(kg/m}^3\text{)}^{-A11}$ $A_{11}=0.032350 \text{ [-]}$ $r^2=0.9965$	$\ln\eta = K_8\exp(A_8C) + K_9C^{A9}/T + K_{12}\exp(A_{12}C)T$ $K_8=3.219643 \text{ [-]}$ $A_8=0.061148 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_9=-2.847573 \text{ K(kg/m}^3\text{)}^{-A9}$ $A_9=1.859669 \text{ [-]}$ $K_{12}=-0.008645 \text{ K}^{-1}$ $A_{12}=0.047730 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $r^2=0.9964$
Model 19	Model 20	Model 21
$\ln\eta = K_8\exp(A_8C) + K_{10}\exp(A_{10}C)/T + K_{11}C^{A11}T$ $K_8=3.888209 \text{ [-]}$ $A_8=0.013202 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_{10}=-169.701 \text{ K}$ $A_{10}=-0.496792 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_{11}=-0.009680 \text{ K}^{-1}\text{(kg/m}^3\text{)}^{-A11}$ $A_{11}=0.063501 \text{ [-]}$ $r^2=0.9966$	$\ln\eta = K_8\exp(A_8C) + K_{10}\exp(A_{10}C)/T + K_{12}\exp(A_{12}C)T$ $K_8=3.853826 \text{ [-]}$ $A_8=0.020447 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_{10}=-94.22169 \text{ K}$ $A_{10}=-0.161953 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_{12}=-0.009698 \text{ K}^{-1}$ $A_{12}=0.021501 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $r^2=0.9964$	$\log\eta = K_7C^{A7}/T - K_9C^{A9}$ $K_7=77.33 \text{ K(kg/m}^3\text{)}^{-A7}$ $A_7=0.220132 \text{ [-]}$ $K_9=-0.021150 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-A9}$ $A_9=-3.601415 \text{ [-]}$ $r^2=0.6742$
Model 22	Model 23	Model 24
$\log\eta = K_7C^{A7}/T - K_{10}\exp(A_{10}C)$ $K_7=407.195 \text{ K(kg/m}^3\text{)}^{-A7}$ $A_7=0.015042 \text{ [-]}$ $K_{10}=1.06957$ $A_{10}=-0.012160 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $r^2=0.9931$	$\log\eta = K_8\exp(A_8C)/T - K_9C^{A9}$ $K_8=398.254 \text{ K}$ $A_8=0.009304 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_9=1.03841 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-A9}$ $A_9=-0.018759 \text{ [-]}$ $r^2=0.9838$	$\log\eta = K_8\exp(A_8C)/T - K_{10}\exp(A_{10}C)$ $K_8=406.736 \text{ K}$ $A_8=0.004452 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_{10}=1.065502$ $A_{10}=-0.011546 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $r^2=0.9901$
Model 25	Model 26	Model 27
$\eta = K_7C^{A7} - K_9C^{A9}\log T$ $K_7=13.61252 \text{ mPas(kg/m}^3\text{)}^{-A7}$ $A_7=0.071926 \text{ [-]}$ $K_9=14.11552 \text{ mPas(kg/m}^3\text{)}^{-A9}$ $A_9=0.0741849 \text{ [-]}$ $r^2=0.9869$	$\eta = K_7C^{A7} - K_{10}\exp(A_{10}C)\log T$ $K_7=40.34185 \text{ mPas(kg/m}^3\text{)}^{-A7}$ $A_7=0.001264 \text{ [-]}$ $K_{10}=-15.48227 \text{ mPas}$ $A_{10}=-0.001961 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $r^2=0.9780$	$\eta = K_8\exp(A_8C) - K_9C^{A9}\log T$ $K_8=40.09661 \text{ mPas}$ $A_8=0.001894 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_9=15.39291 \text{ mPas(kg/m}^3\text{)}^{-A9}$ $A_9=-0.001189 \text{ [-]}$ $r^2=0.9787$
Model 28		
$\eta = K_8\exp(A_8C) - K_{10}\exp(A_{10}C)\log T$ $K_8=28.99986 \text{ mPas}$ $A_8=0.077483 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $K_{10}=10.92881 \text{ mPas}$ $A_{10}=0.079564 \text{ (kg/m}^3\text{)}^{-1}$ $r^2=0.9939$		

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

28 model içinde; modeller 2, 4, 9, 11 ve 12'nin regresyon katsayıları $r^2=1$ olduğundan, bu modeller 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.

4. 4. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Reolojisi

Limon kabuğu selülozundan elde edilen karboksimetil selülozun (CMC) verimi ve süstitüsyon derecesi sırasıyla % 65.32 (K.M.'de) ve DS:0.8416 olarak bulunmuştur. Farklı tiplerdeki CMC'nin süstitüsyon derecesi 0.4-1.5 arasında değişmektedir (Keller, 1997) CMC'nin süstitüsyon derecesini ölçmek için ışık saçınımı, sedimentasyon ve basınç osmoz tekniği de kullanılmaktadır (Melander ve Vuorinen, 2001).

Akışkanların akış davranışının bilinmesi proses ve kalite kontrol için oldukça önemlidir (Rao ve Anatheswaran, 1982; Dak, 2007; Choppe ve ark., 2010; Fischer ve Windhab, 2011). CMC çözeltilerinin karıştırılması, pompalanması, ısıtılması ve soğutulması gibi işlemlerin tasarımında CMC çözeltilerinin reolojik özelliklerinin bilinmesi gerekir (Dial ve Steffe, 1990; Abdelrahim ve Ramaswamy, 1995; Guerrero ve Alzamora, 1997; Merle ve ark., 1999).

Akışkanların reolojik özelliklerini tarif etmek için Newtonian model (Khalil ve ark., 1989; Ibarz ve ark., 1994; Giner ve ark., 1996; Penna ve ark., 2001; Yanes ve ark., 2002; Kim ve Yoo, 2006), Bingham modeli (Fichtali ve ark., 1993; Yanes ve ark., 2002), Power-law veya Ostwald-de Waele modeli (Vitali ve ark., 1974; Vitali ve Rao, 1982; Penna ve ark., 2001; Sopade ve Kiaka, 2001; Yanes ve ark., 2002; Ojo ve Akanbi, 2006; Maceiras, 2007; Min ve ark., 2010) 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.

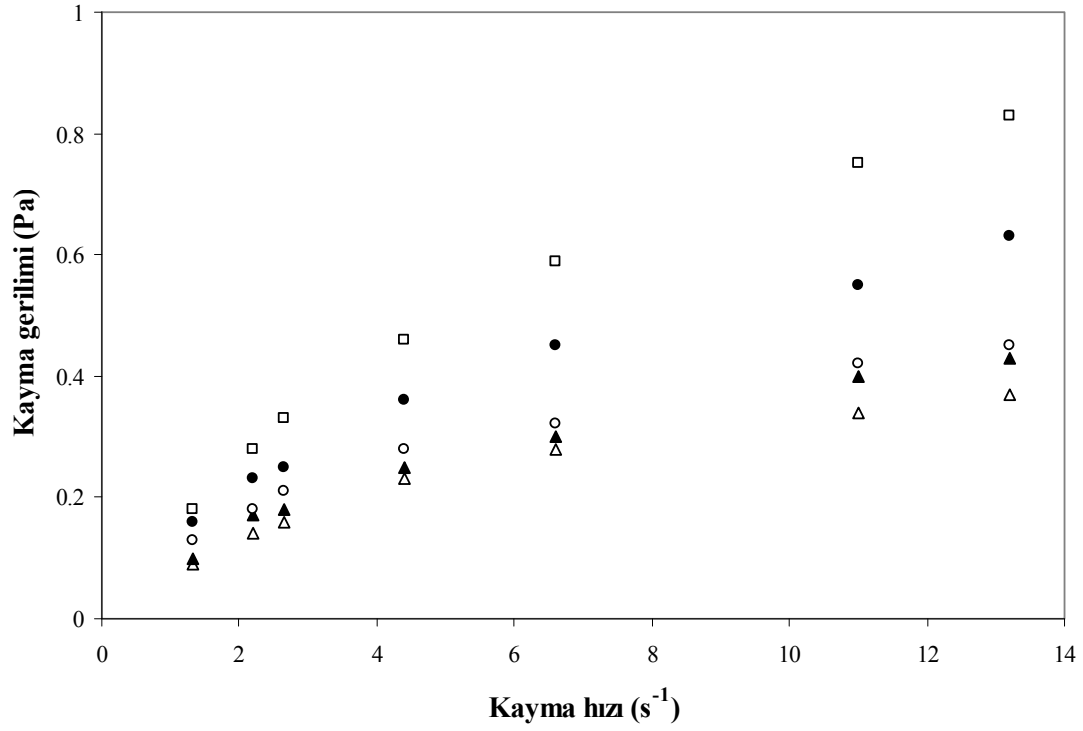
Akışkanlık sabiti m ve akış davranış indeksi n , power law modeldeki tipik reolojik parametrelerdir. Akışkanlık indeksi n değerlerinin tüm konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde 1'den küçük olması pseudoplastikliği gösterir. CMC makromoleküllerinde kayma gerilimi yönünde dizilirken meydana gelen yönelme psudopastikliğe neden olur ve pseudoplastiklik arttığı zaman n değeri azalır (Cancela ve ark., 2005). 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. Sucroz dispersiyonları içeren ve içermeyen CMC çözeltilerinin non-Newtonian ve pseudoplastik davranış gösterdikleri ifade etmişlerdir (Cottrell ve ark., 1980; Cancela ve ark, 2005).

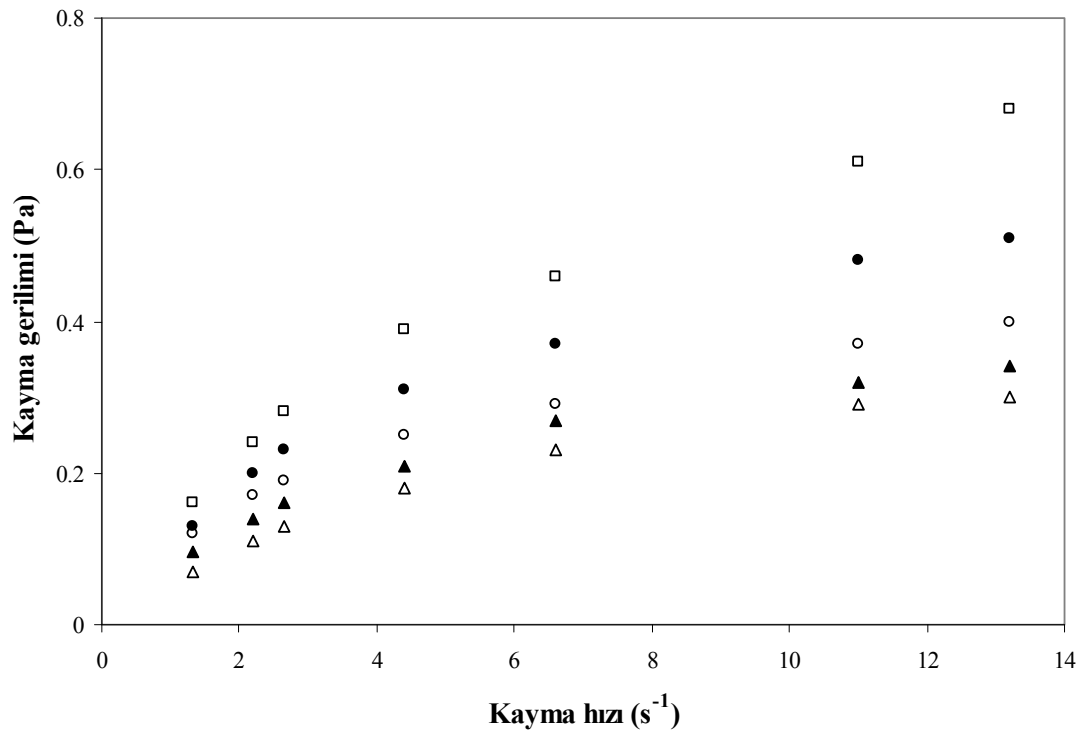
Tablo 4.4. Power Law, Bingham ve Casson model parametreleri

T (°C)	C (kg/m ³)	Power law modeli			Bingham modeli			Casson modeli		
		n	m (Pas ⁿ)	r ²	η _B (Pas)	τ _B (Pa)	r ²	τ _C (Pa) ^{0.5}	η _C (Pas) ^{0.5}	r ²
20										
	15	0.5954	0.0856	0.9758	0.0221	0.0991	0.9352	0.0252	0.0007	0.9132
	20	0.5996	0.0965	0.9786	0.0261	0.1072	0.9614	0.0295	0.0010	0.9498
	25	0.5281	0.1194	0.9896	0.0262	0.1326	0.9599	0.0386	0.0010	0.9406
	30	0.5833	0.1428	0.9924	0.0374	0.1549	0.9642	0.0606	0.0020	0.9492
	35	0.6455	0.1658	0.9867	0.0522	0.1804	0.9625	0.0964	0.0036	0.9497
30										
	15	0.6232	0.0662	0.9775	0.0188	0.0759	0.9376	0.0161	0.0005	0.9047
	20	0.5436	0.0896	0.9809	0.0196	0.1033	0.9329	0.0245	0.0006	0.8959
	25	0.5061	0.1117	0.9903	0.0222	0.1248	0.9594	0.0325	0.0008	0.9393
	30	0.5731	0.1235	0.9823	0.0303	0.1394	0.9525	0.0472	0.0014	0.9330
	35	0.6059	0.1470	0.9888	0.0413	0.1590	0.9690	0.0665	0.0024	0.9616
40										
	15	0.5774	0.0555	0.9881	0.0141	0.0612	0.9610	0.0092	0.0003	0.9498
	20	0.5453	0.0732	0.9914	0.0175	0.0769	0.9841	0.0134	0.0005	0.9765
	25	0.5014	0.0969	0.9752	0.0188	0.1089	0.9533	0.0239	0.0006	0.9508
	30	0.6018	0.1035	0.9837	0.0281	0.1155	0.9571	0.0349	0.0011	0.9399
	35	0.6722	0.1204	0.9960	0.0412	0.1153	0.9815	0.0433	0.0022	0.9794
50										
	15	0.5782	0.0444	0.9953	0.0116	0.0473	0.9727	0.0056	0.0002	0.9518
	20	0.5254	0.0675	0.9802	0.0143	0.0755	0.9581	0.0130	0.0003	0.9260
	25	0.5037	0.0833	0.9922	0.0168	0.0910	0.9718	0.0172	0.0005	0.9541
	30	0.5863	0.0889	0.9950	0.0247	0.0897	0.9901	0.0201	0.0009	0.9857
	35	0.5678	0.1157	0.9793	0.0283	0.1286	0.9625	0.0387	0.0012	0.9589

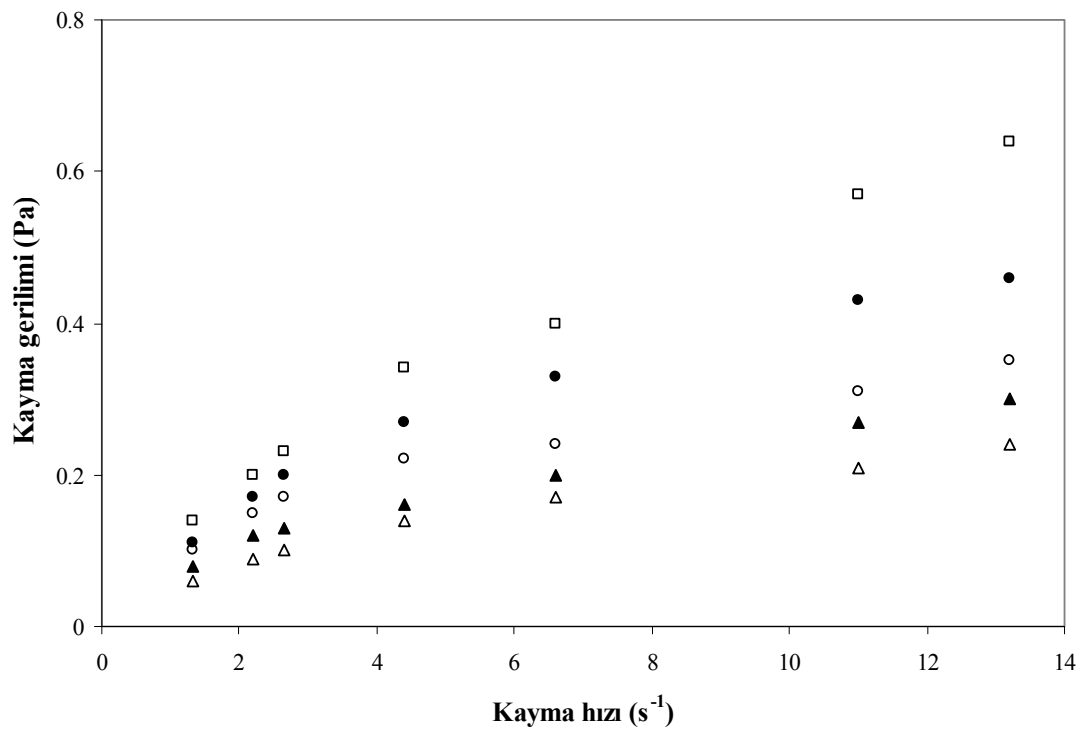
Şekil 4.3-4.6’da sırasıyla 20, 30, 40 ve 50 °C’deki CMC çözeltilerinin 1.32, 2.2, 2.64, 4.4, 6.6, 11.0 ve 13.2 s⁻¹ değerlerindeki kayma hızları için 15, 20, 25, 30 ve 35 kg/m³ konsantrasyonlardaki power law model kayma hızı (-dV_φ/dr)-kayma gerilimi(τ_{rφ}) ilişkisi verilmiştir.



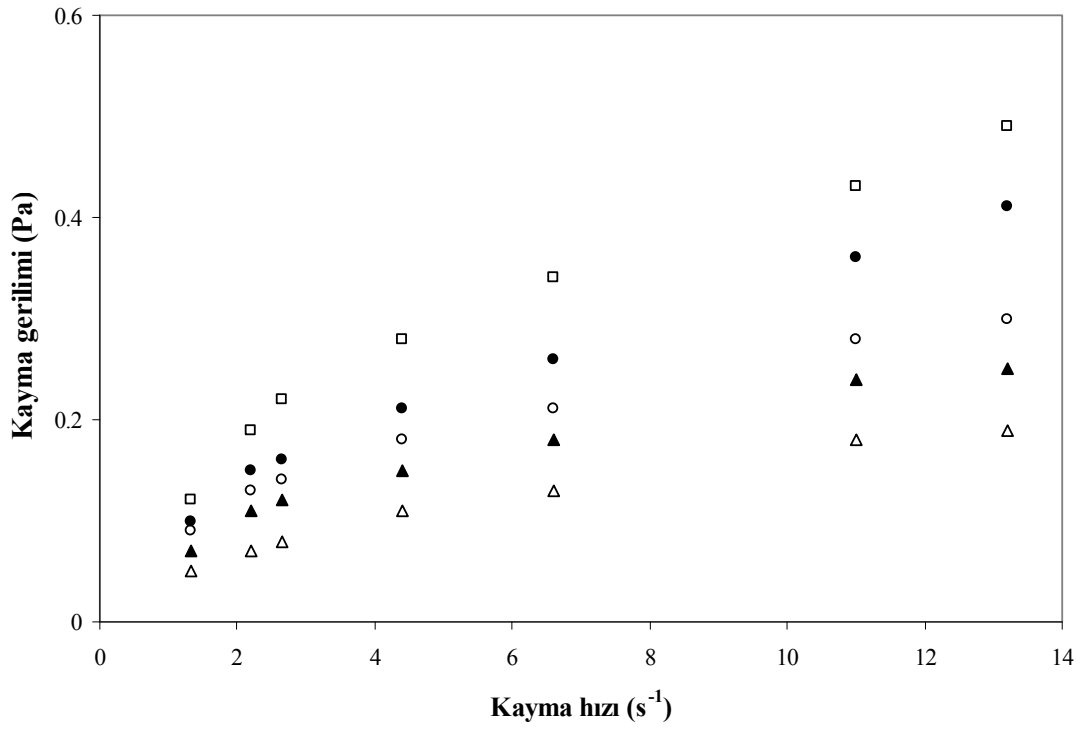
Şekil 4. 3. 20 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)



Şekil 4. 4. 30 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)

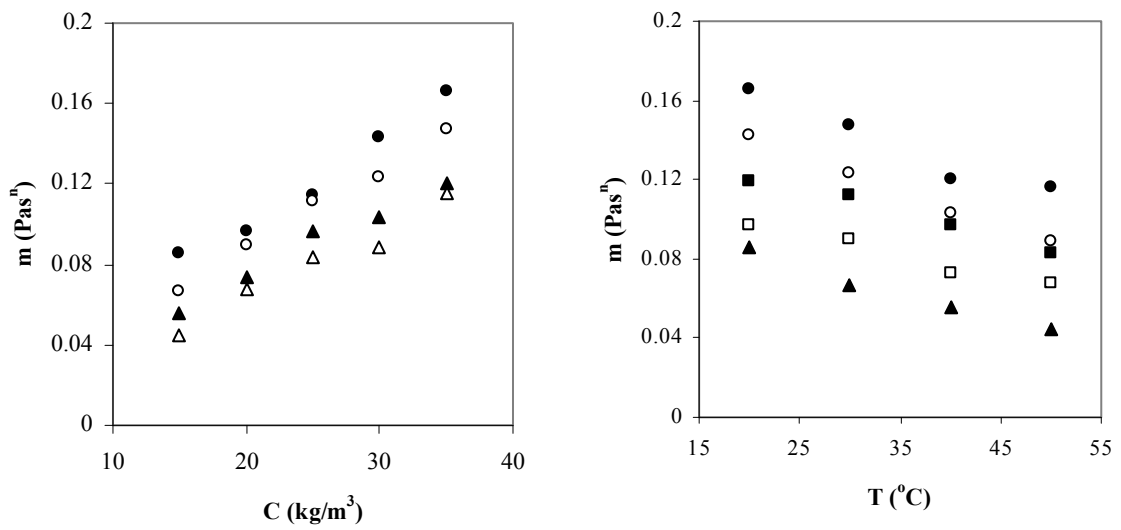


Şekil 4. 5. 40 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)



Şekil 4.6. 50 °C’ deki karboksimetil selüloz çözeltisi için power law kayma hızı-kayma gerilimi grafiği (CMC kons. (kg/m^3): $\triangle$ 15, $\blacktriangle$ 20, $\circ$ 25, $\bullet$ 30, $\square$ 35)

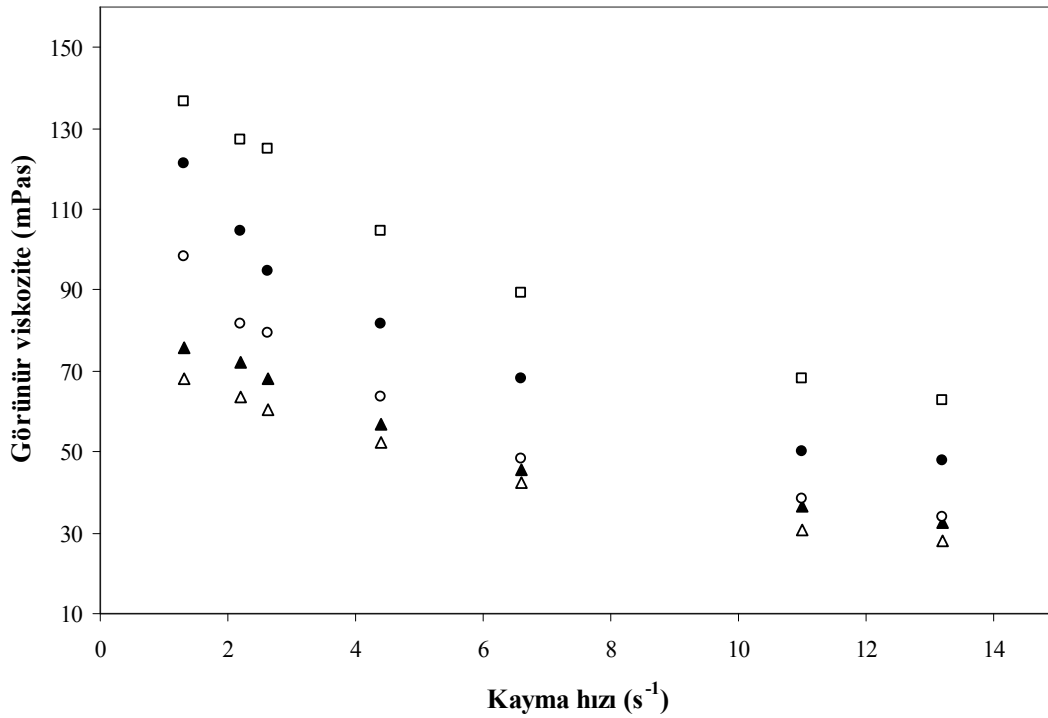
İki parametrelili bir model olan power law modelindeki akışkanlık sabiti m ’ in artan kayma hızları için hesaplanmış değerlerinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimi Şekil 4.7’ de verilmiştir.



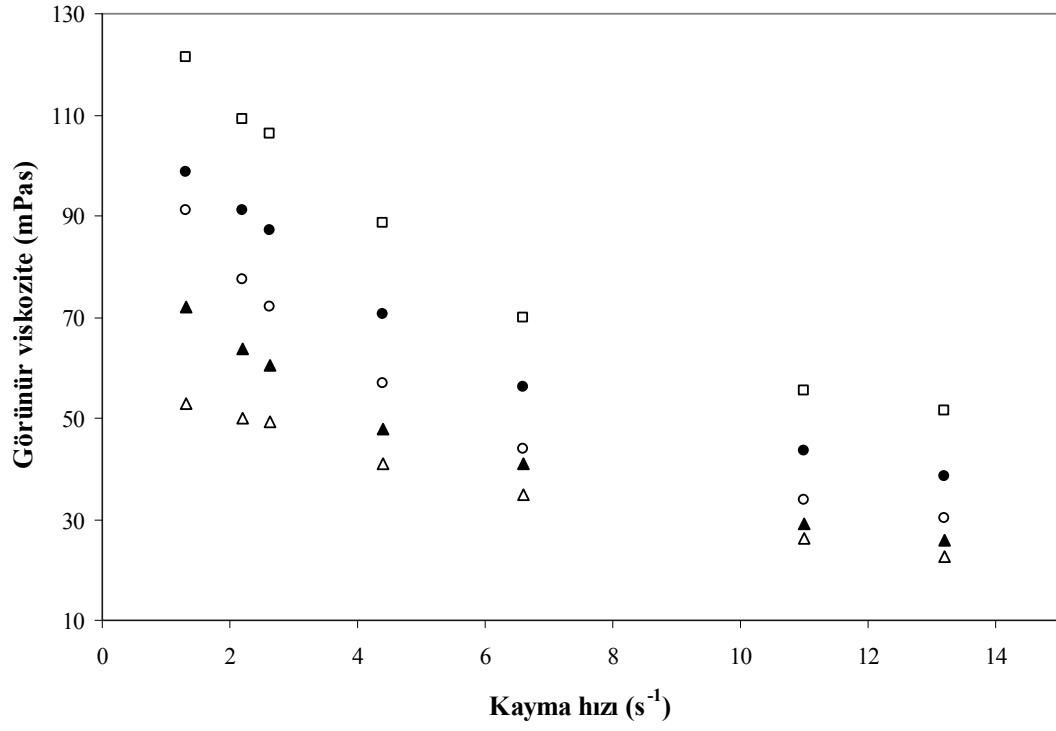
Şekil 4.7. Power model parametresi m değerlerinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimi (Sıcaklık ($^{\circ}C$): $\bullet$ 20, $\circ$ 30, $\blacktriangle$ 40, $\triangle$ 50); (Konsantrasyon (kg/m^3): $\bullet$ 15, $\circ$ 20, $\blacksquare$ 25, $\square$ 30, $\blacktriangle$ 35)

Akışkanlık sabiti m , konsantrasyon ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Akış davranış indeksi n ise polimer çözeltinin konsantrasyon ve sıcaklığından bağımsızdır (Wanchoo ve ark., 1996; Hassan ve Hobani, 1998). Akışkanlık sabiti m değerlerinin sıcaklıktaki artış ile azaldığı, konsantrasyondaki artış ile ise arttığı Şekil 4.7’ de 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.

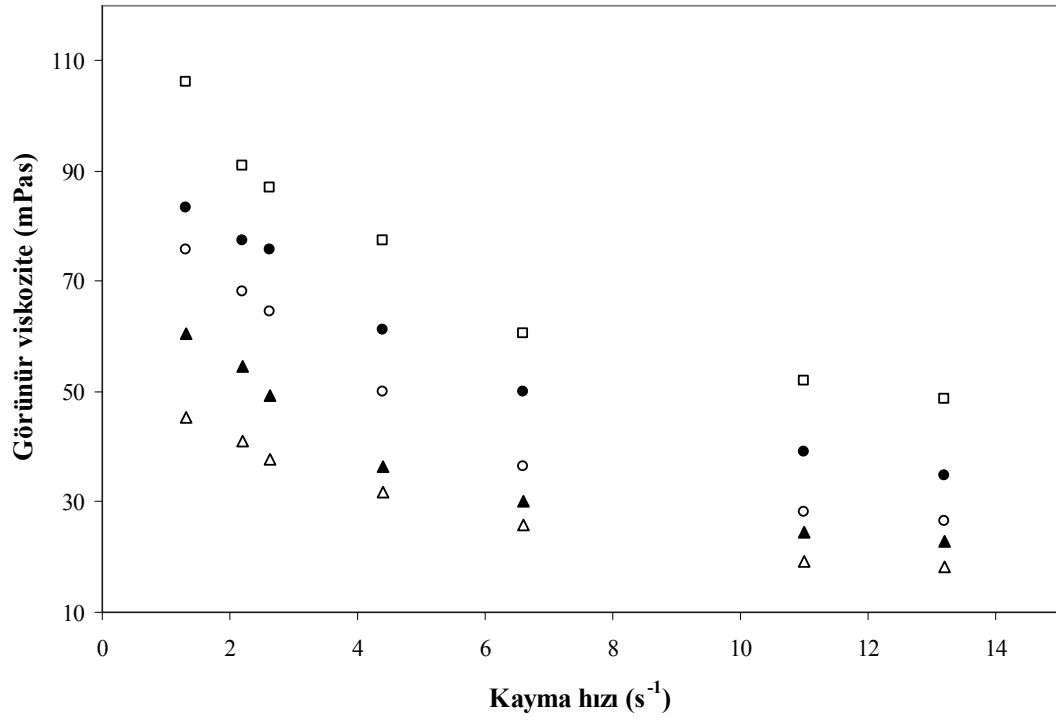
Verilen herhangi bir kayma hızında, kayma gerilimi-kayma hızı oranı görünür viskozite olarak adlandırılır. 20, 30, 40 ve 50 °C’de ve 15-35 kg/m³ konsantrasyon aralığında CMC çözeltilerinin görünür viskozite değerlerinin kayma hızı ile değişimi Şekil 4.8-4.11’ de verilmiştir.



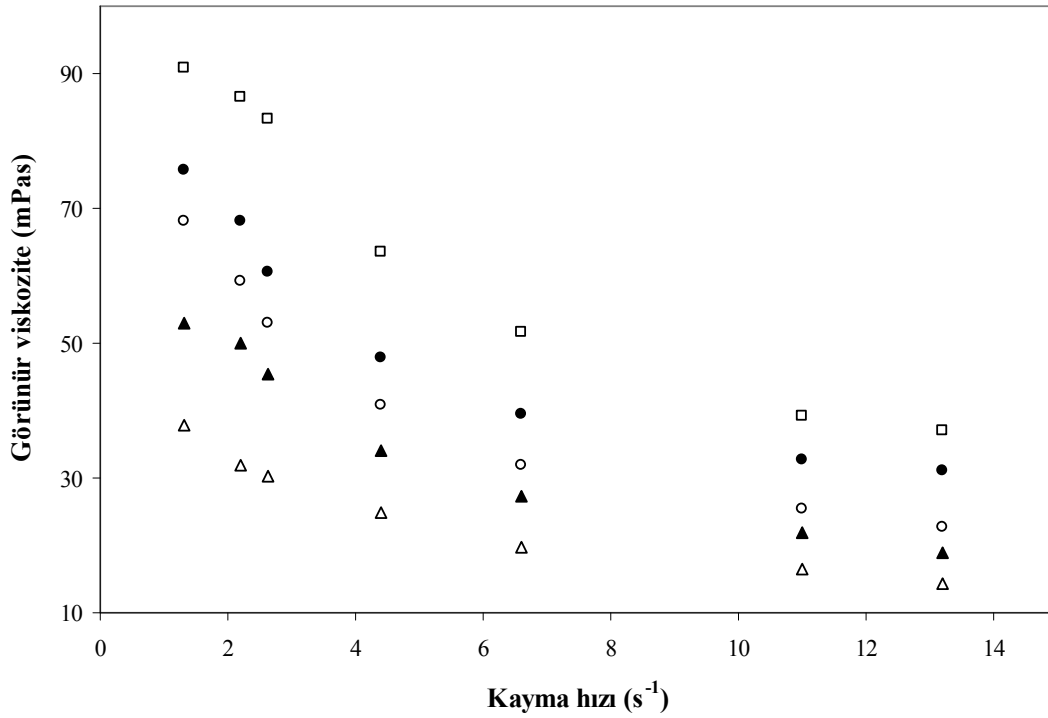
Şekil 4.8. 20 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
(CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)



Şekil 4.9. 30 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
(CMC kons. (kg/m^3): Δ 15, $\blacktriangle$ 20, $\circ$ 25, $\bullet$ 30, $\square$ 35)



Şekil 4.10. 40 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
(CMC kons. (kg/m^3): Δ 15, $\blacktriangle$ 20, $\circ$ 25, $\bullet$ 30, $\square$ 35)



Şekil 4.11. 50 °C’ deki CMC çözeltisi için kayma hızı-görünür viskozite grafiği
(CMC kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)

Kayma hızının artmasıyla CMC çözeltilerinin görünür viskozitesinin azalması, CMC çözeltilerinin akış davranışının pseudoplastik (shear-thinning davranış) olduğunu göstermektedir. Kayma hızının artması ile uzun zincirli moleküllerin düzeni bozulur, moleküller çözülür, kayma kuvvetinin yönüne paralel yeniden yönünü değiştirir. Bu moleküler dizilim, moleküllerin birbirini üzerinde daha kolay bir şekilde akmasına neden olur. Akışa karşı moleküllerarası direnç ve böylece görünür viskozite azalır (El Ghzaoui ve ark., 2001). Düşük kayma hızlarında görünür viskozite daha keskin bir şekilde azalırken yüksek kayma hızlarında viskozitedeki değişimin daha az olması, yüksek hızlarda agregatların kırılması nedeniyle akışa karşı daha az bir direnç oluştuğunu göstermektedir (Casas ve ark., 2000). Farklı türlerde CMC çözeltilerinin reolojik davranışlarının pseudoplastik akış davranışı sergiledikleri ifade edilmiştir (Lindberg ve ark., 1987; Cheng ve ark., 1999; Escudier ve ark., 2001; Yaseen ve ark., 2005). Kayma hızının artması ile karboksimetil selüloz çözeltilerinin viskozitelerindeki azalma makromoleküler agregatların kırılmasına atfedilebilir (Almeida 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). DeButts ve ark. (1957), 0.65-0.85 süstitüsyon derecesi aralığında ve %1-3 konsantrasyonlardaki CMC çözeltilerinin akış özelliğini karakterize etmişler ve molekül zinciri boyunca üniform olmayan süstitüsyonun tiksotropik davranış sergilemekte anahtar bir parametre olduğunu ifade etmişlerdir. Ghannam ve Esmail (1997), farklı konsantrasyonlarda (% 1-5) CMC'nin reolojik özelliklerini incelemişler ve CMC konsantrasyonundaki artış ile CMC çözeltilerinin daha güçlü zaman bağımlı akış ve artan viskoelastik özellikler gösterdiklerini bulmuşlardır. Abuin ve ark. (2010), farklı konsantrasyon, sıcaklık ve kayma hızlarında CMC çözeltilerinin reolojik davranışlarını belirlemişler ve bu çözeltilerin non-Newtonian ve pseudoplastik akışkanlar olduklarını ifade etmişlerdir. Bayarri ve ark. (2009), farklı konsantrasyonlardaki (% 0.75-1.5) CMC'nin viskoelastik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada, dispersiyon ortamı ve CMC konsantrasyonunun örneklerin viskoelastik davranışını etkilediğini belirtmişlerdir. Fledderus ve ark. (2007), gıda maddelerinin diyet viskozitesinin az miktarlarda CMC ilavesi ile arttırılabileceğini ifade etmişlerdir.

Görünür viskozitenin, konsantrasyon arttıkça arttığı, sıcaklıktaki artış ile düştüğü Şekil 4.8-4.11' de görülmektedir. Daha düşük CMC konsantrasyonlarında parçacıklar arasındaki etkileşim azaldığından dolayı yüksek CMC konsantrasyonlarına kıyasla viskozite azalır. Valenza ve ark. (2005), hidrofik olarak modifiye edilmiş CMC'nin akış eğrilerinin pseudoplastik davranış sergilediğini ve CMC konsantrasyonunun artması ile görünür viskozitenin arttığını ifade etmişlerdir. Aynı durum Dapia ve ark. (2005) tarafından yapılan CMC'nin reolojik davranışının incelendiği bir çalışmada da gözlenmiştir. Choi ve ark. (2008), CMC çözeltilerinin viskozitesine elektron ışınlamanın etkisini incelemişler ve ışınlama dozunun artmasıyla CMC çözeltilerinin viskozitesinin azaldığını bulmuşlardır.

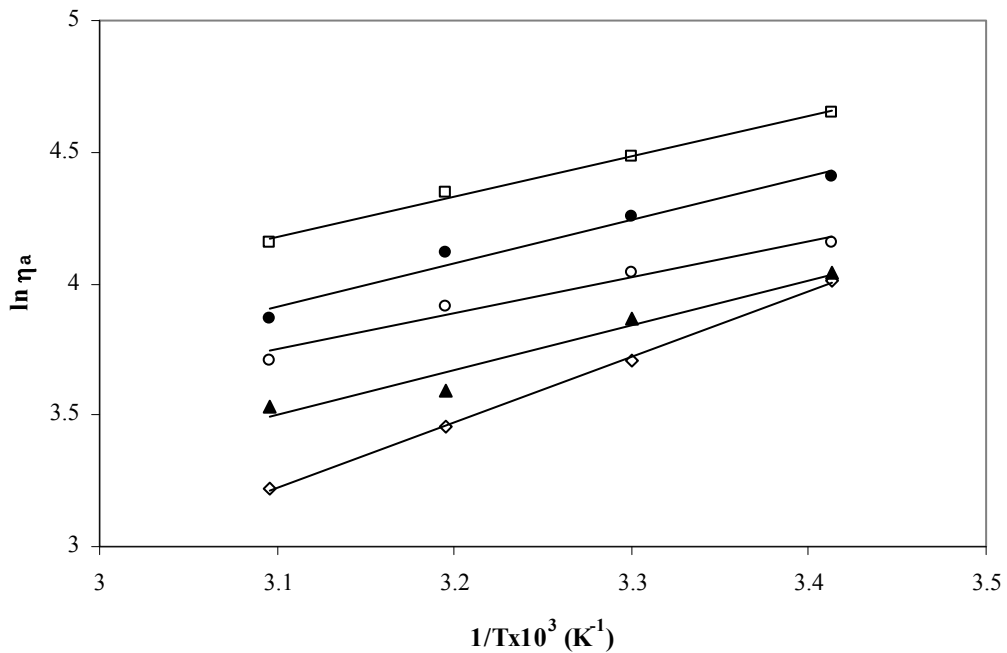
Endüstriyel uygulamalarda ürün farklı kayma hızlarına maruz kaldığı için, cihazları yeterince tasarlamak için bu kayma hızlarında viskozitenin sıcaklık ile nasıl değiştiğini bilmek önemlidir. Düşük sıcaklıklarda görünür viskozite değerleri daha yüksektir ve böylece boşluk yaratmak için daha yüksek sıcaklıklarda 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.

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

$$\ln \eta_a = \ln \eta_0 + E_a/RT \quad (4.19)$$

6-60 rpm'lik rotor devir sayılarında ve 15-35 kg/m³ konsantrasyon aralığındaki 5 farklı konsantrasyon için 1/T'ye karşı $\ln \eta_a$ grafiğe geçirilmiştir. 20 rpm için 1/T- $\ln \eta_a$ ilişkisi Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=20 dev/dk)
(Karboksimetil selüloz kons. (kg/m³): △ 15, ▲ 20, ○ 25, ● 30, □ 35)

Farklı rotor devir sayıları için $1/T$ 'ye karşı $\ln \eta_a$ 'nın grafiğe geçirilmesi ile elde edilen 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)	E_a (kJ/mol)	r^2
6	9.725-15.125	0.9541-0.9935
10	8.632-17.931	0.9384-0.9970
12	9.551-18.437	0.9446-0.9960
20	11.927-20.719	0.9615-0.9994
30	11.401-20.437	0.9554-0.9889
50	10.960-17.547	0.9461-0.9915
60	10.585-17.466	0.9351-0.9971

Tablo 4.5' de her bir rotor devir sayısı için, $15\text{-}35 \text{ kg/m}^3$ konsantrasyon aralığındaki 5 farklı konsantrasyon için belirlenen akış aktivasyon enerjilerinin en düşük ve en yüksek değerleri görülmektedir. Akış aktivasyon enerjisi viskozitenin sıcaklık değişimine duyarlılığını gösterir (Bhandari ve ark., 1999). CMC çözeltilerinin viskozitelerinin sıcaklık değişimine duyarlılığı ile rotor devir sayıları arasında bir ilişki gözlenmemiştir.

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

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

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

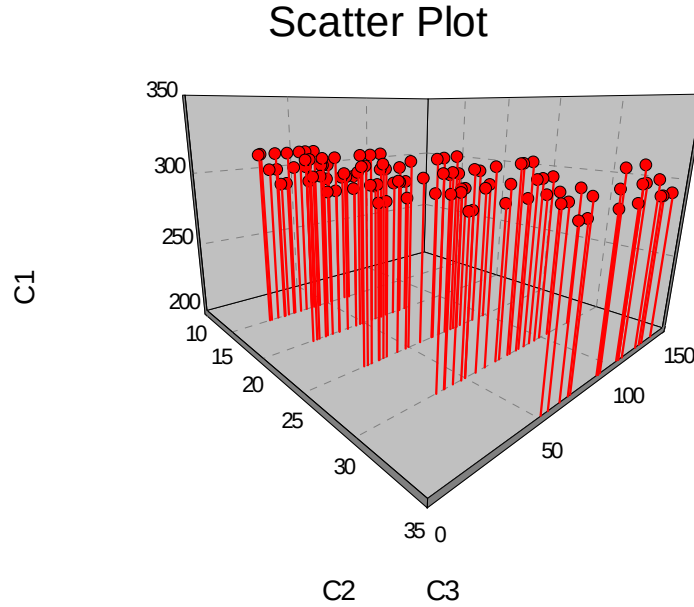
$$\eta_o = \delta_1 \exp(\epsilon_1 C) \quad (4.22)$$

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.

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

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

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



Şekil 4.13. Farklı kayma hızı, sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deneysel görünür viskozite değerlerinin dağılımı
C1: Sıcaklık (K), C2: Konsantrasyon (kg/m³); C3: Görünür viskozite (mPas)

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. RMSE ve χ^2 gibi istatistiksel testler kullanılarak model eşitliklerin güvenilirliği araştırıldı ve istatistiksel testler yardımıyla deneysel viskozite değerleri ile modellerden hesaplanan viskozite değerlerinin uyumu belirlendi. 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)

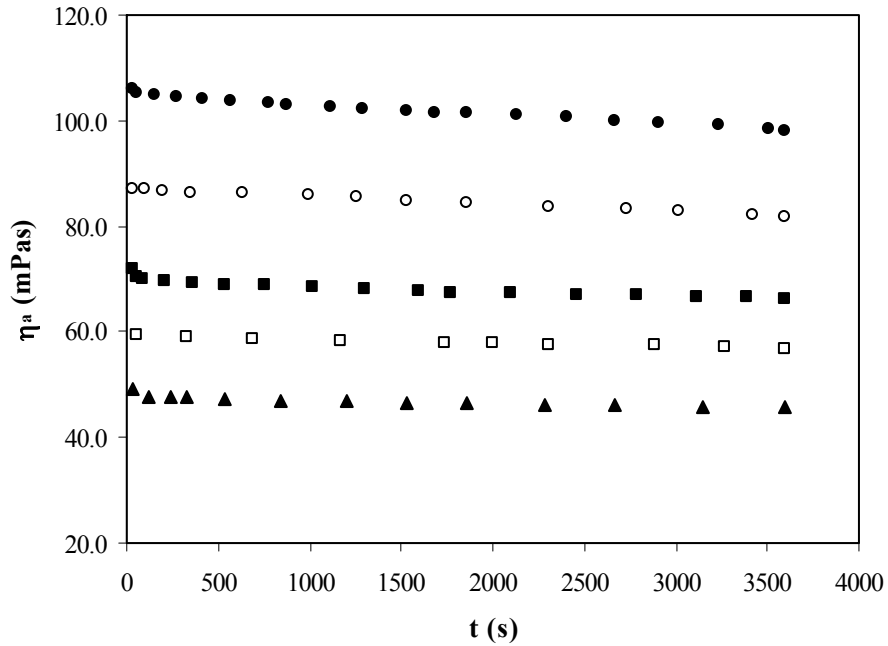
Kayma hızı (s^{-1})	$\eta_a = \delta(C)^{\epsilon} \exp(E_a/RT)$			
	$\delta \times 10^3$ $mPas(kg/m^3)^{-\epsilon}$	ϵ [-]	E_a (kJ/mol)	İstatistiksel testler
1.32	50.04	0.94033	11.150	RMSE=4.5071; $\chi^2=25.393$ $r^2=0.9858$
2.20	48.68	0.94345	10.924	RMSE=3.3859; $\chi^2=14.330$ $r^2=0.9841$
2.64	32.59	0.97950	11.507	RMSE=4.5022; $\chi^2=25.337$ $r^2=0.9813$
4.40	12.28	1.02172	13.113	RMSE=5.2618; $\chi^2=34.608$ $r^2=0.9577$
6.60	6.53	1.03681	14.041	RMSE=4.1162; $\chi^2=21.179$ $r^2=0.9381$
11.00	7.93	1.08580	12.505	RMSE=3.1841; $\chi^2=12.673$ $r^2=0.9383$
13.20	6.26	1.15103	12.335	RMSE=3.0039; $\chi^2=11.279$ $r^2=0.9388$

Tablo 4. 7. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi (Eşitlik 4.24)

Kayma hızı (s^{-1})	$\eta_a = \delta_1 \exp(\epsilon_1 C) \exp(E_a/RT)$			
	$\delta_1 \times 10^3$ (mPas)	ϵ_1 (kg/m^3) ⁻¹	E_a (kJ/mol)	İstatistiksel testler
1.32	387.67	0.03744	10.772	RMSE=12.939; $\chi^2=209.26$ $r^2=0.9807$
2.20	372.01	0.03783	10.976	RMSE=4.7828; $\chi^2=28.594$ $r^2=0.9783$
2.64	268.82	0.03942	11.555	RMSE=4.8155; $\chi^2=28.986$ $r^2=0.9671$
4.40	111.14	0.04126	13.150	RMSE=2.6202; $\chi^2=8.582$ $r^2=0.9823$
6.60	60.30	0.04205	14.098	RMSE=2.8867; $\chi^2=10.416$ $r^2=0.9697$
11.00	81.995	0.04387	12.556	RMSE=2.2067; $\chi^2=6.0871$ $r^2=0.9705$
13.20	75.256	0.04628	12.379	RMSE=2.3439; $\chi^2=6.868$ $r^2=0.9721$

Düşük kayma hızlarında Eşitlik (4.23) için r^2 değerleri daha yüksek, RMSE ve χ^2 değerleri daha düşük bulunmuştur. Yüksek kayma hızlarında Eşitlik (4.24) için r^2 değerleri daha yüksek, RMSE ve χ^2 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 düşük kayma hızlarında görünür viskoziteyi belirlemek için Eşitlik (4.23)'ün, yüksek kayma hızlarında görünür viskoziteyi belirlemek için ise Eşitlik (4.24)'ün daha uygun olduğu Tablo 4.6 ve 4.7' den görülmektedir. Tablo 4.6 ve 4.7'den görüldüğü gibi, sıcaklık ve konsantrasyonu birlikte içeren modellerdeki akış aktivasyon enerjisi değerlerinin Tablo 4.5'de verilen akış aktivasyon enerjilerinin en düşük ve en yüksek değerleri arasında kaldığı görülmektedir.

Eşitlik (4.23) 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. CMC çözeltilerinin görünür viskozitelerinin zaman bağımlı olup olmadığını belirlemek için zamanla görünür viskozite değerlerinin değişimi incelendi. 12 devir/dk (2.64 s^{-1} 'lik kayma hızı) rotor devir sayısında görünür viskozitenin zamanla değişimi Şekil 4.14'de verilmiştir.



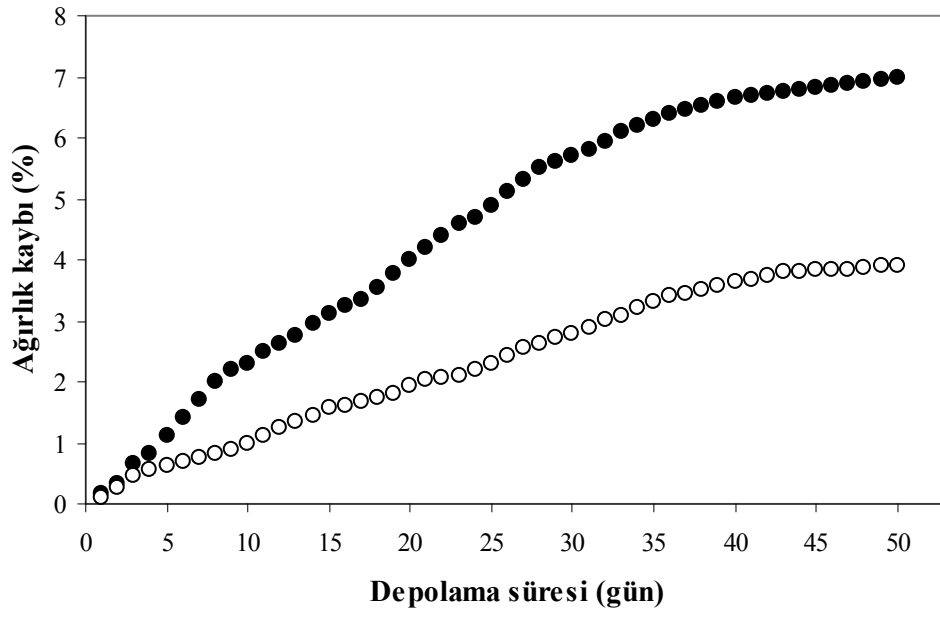
Şekil 4.14. 12 devir/dk'lık rotor devir sayısında görünür viskozitenin zamanla değişimi (Sıcaklık 30 °C; Konsantrasyon (kg/m^3): ▲ 15, □ 20, ■ 25, ○ 30, ● 35)

Şekil 4.14'den görüldüğü gibi, CMC çözeltilerinin viskozitesi zamanla hızlı bir şekilde olmasa da azalmıştır ve bir süre sonra dengeye ulaşmıştır. CMC çözeltilerinin viskozitesinin zaman bağımlı olması bu çözeltilerin tiksotropik davranışlı olduğunu göstermektedir. Abdelrahim ve Ramaswamy (1995), ticari CMC' nin reolojik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada CMC çözeltilerinin viskozitesinin zamanla azaldığını ve tiksotropik davranış sergilediğini ifade etmişlerdir. Bazı gıda ürünlerinin, sıcaklık ve konsantrasyonlarda tiksotropik davranış sergiledikleri bulunmuştur (Davis, 1973; Tiu ve Boger, 1974; De Kee ve ark., 1983; O'Donnel ve Butler, 2002; Karazhiyan ve ark., 2009; Lefebvre, 2009). Tiksotropinin derecesinin artan sıcaklık ve kayma hızı ile arttığı ifade edilmiştir (Abu-Jdayil, 2003).

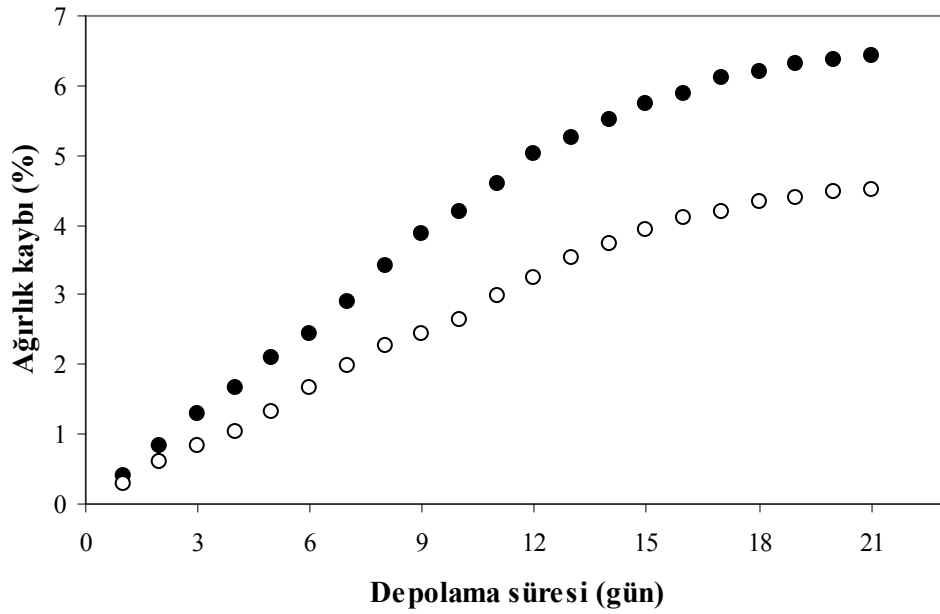
4. 5. Kaplanmış Meyvelerin Ağırlık Kayıplarının Zamanla Değişimi

Kaplama filmleri ile nem transfer hızının azaltılmasına yönelik birçok çalışma bulunmaktadır (Koelsch ve Labuza, 1992; Krochta ve de Mulder-Johnston,1997; Lai ve Padua, 1998; McHugh, 2000; Tharanathan, 2003; Villalobos ve ark., 2006). Çeşitli araştırmacılar tarafından CMC içeren yenilebilir filmlerin mikroyapısal ve fiziksel özelliklerini incelenmiştir (Cheng ve ark., 2002; Tong ve ark., 2008). Bifani ve ark. (2007), CMC temelli yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenliklerini incelemişler ve filmlerin su buharı ve oksijene geçirgenliklerinin daha az, fakat karbondioksit geçirgenliklerinin daha fazla olduğunu bulmuşlardır.

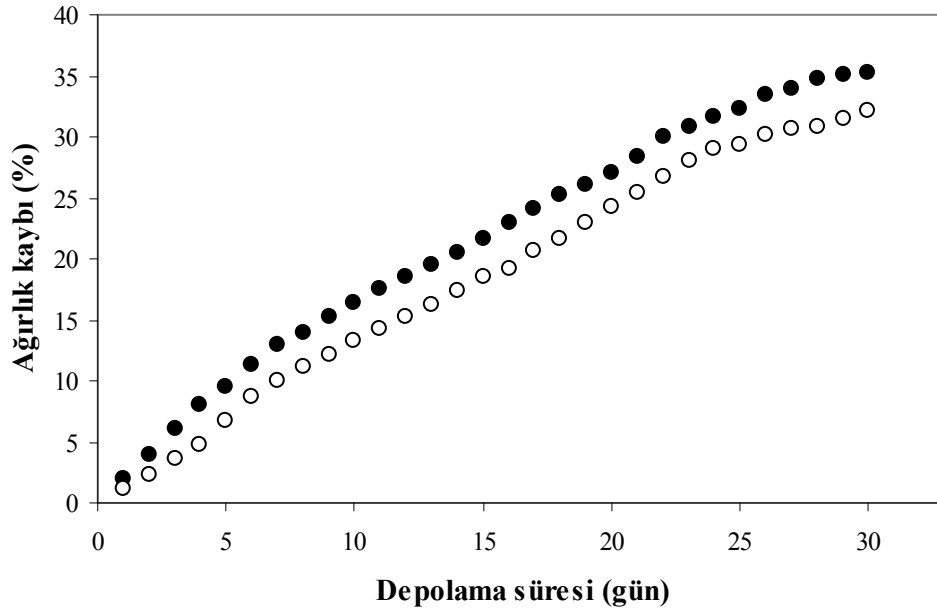
CMC içeren koruyucu film tabakası ile kaplanmış elma, armut ve mandalınanın ağırlık kayıplarının depolama süresiyle değişimi Şekil 4.15-4.17' de verilmiştir.



Şekil 4.15. Koruyucu film tabakası ile kaplanmış elmanın ağırlık kaybının depolama süresiyle değişimi (● kaplanmamış elma, ○ kaplanmış elma)



Şekil 4.16. Koruyucu film tabakası ile kaplanmış armutun ağırlık kaybının depolama süresiyle değişimi (● kaplanmamış armut, ○ kaplanmış armut)



Şekil 4.17. Koruyucu film tabakası ile kaplanmış mandalinaların ağırlık kaybının depolama süresiyle değişimi (● kaplanmamış mandalina, ○ kaplanmış mandalina)

Şekil 4.15’den görüldüğü gibi kaplama yapılan elmadaki ağırlık kaybı kaplanmamış elmaya kıyasla daha az olmuştur. 50. günün sonunda kontrol olarak kullanılan kaplanmamış elmada % 7.0 oranında, kaplanmış elmada ise elmanın koruyucu film tabakası ile kaplanması ile nem transfer hızı azaldığından dolayı % 3.9 oranında ağırlık kaybı gerçekleştiği gözlenmiştir. 5. günden sonra kaplanmamış ve kaplanmış elmanın ağırlık kaybı (%) arasındaki fark açılmıştır. Ağırlık kaybının büyük bir kısmını depolama sırasında meyveden transfer olan su, çok az bir kısmını ise solunumla parçalanmış karbonhidratlar nedeniyle oluşan su oluşturmaktadır. Zamanla oluşan bu kayıp film kaplaması ile kısmen azaltılırken tamamen önlenememektedir.

Şekil 4.16’den de görüldüğü gibi kaplama yapılan armuttaki ağırlık kaybı kaplanmamış armutlara kıyasla daha az olmuştur. Kaplanmamış armutun 21. gündeki ağırlık kaybı % 6.42 iken, kaplanmış armutun 21. gündeki ağırlık kaybı % 4.51 olmuştur. Armutun koruyucu film tabakası ile kaplanması ile nem transfer hızı, dolayısıyla % ağırlık kaybı azalmıştır. Depolama süresinin artması ile kaplanmamış ve kaplanmış armut için ağırlık kaybı (%) arasındaki farklar daha da belirginleşmiştir.

Şekil 4.17’den de görüldüğü gibi kaplama yapılan mandalinalardaki ağırlık kaybı kaplanmamışlara kıyasla daha az olmuştur. Kaplanmamış mandalinaların 30. gündeki ağırlık kaybı % 35.21 iken, kaplanmış mandalinaların 30. gündeki ağırlık kaybı % 32.11

olmuştur. Kaplanan meyveler içinde raf ömrünü azaltmak için film emülsiyonların etkisi en az mandalinada gözlenmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış mandalinada gözlenen % ağırlık kayıpları arasındaki fark tüm günler için diğer meyvelere kıyasla daha az olmuştur. Kaplama yapılmasına rağmen en fazla ağırlık kaybının mandalinada gözlenmesi, kabuğunun kalın olmasına rağmen elma ve armuta kıyasla daha fazla gözenekli kabuğa sahip olmasına atfedilebilir.

Elma için zamanla (gün) % ağırlık kaybının (%AK) değişimini ifade eden eşitlikler ve eşitliklerdeki katsayılar Tablo 4.8 ve Tablo 4.9’ da verilmiştir.

Tablo 4.8. Nem kaybı modelleri (kaplanmamış elma)

Lineer	$\% AK = 0.1426 t + 0.8808$	$r^2 = 0.9530$
Üs	$\% AK = 0.2484 t^{0.9062}$	$r^2 = 0.9773$
Üstel	$\% AK = 1.1049 e^{0.047 t}$	$r^2 = 0.7064$
Logaritmik	$\% AK = 2.2915 \ln t - 2.2877$	$r^2 = 0.9156$
Polinomik	$\% AK = -0.0024x^2 + 0.2635x - 0.1667$	$r^2 = 0.9968$

Tablo 4.9. Nem kaybı modelleri (kaplanmış elma)

Lineer	$\% AK = 0.0816 t + 0.2527$	$r^2 = 0.9863$
Üs	$\% AK = 0.1323 t^{0.8933}$	$r^2 = 0.9897$
Üstel	$\% AK = 0.5435 e^{0.0486 t}$	$r^2 = 0.7878$
Logaritmik	$\% AK = 1.251 \ln t - 1.3826$	$r^2 = 0.8634$
Polinomik	$\% AK = -0.0006x^2 + 0.111x - 0.0022$	$r^2 = 0.9945$

Armut için zamanla (gün) % ağırlık kaybının (%AK) değişimini ifade eden eşitlikler ve eşitliklerdeki katsayılar Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’ da verilmiştir.

Tablo 4.10. Nem kaybı modelleri (kaplanmamış armut)

Lineer	% AK=0.3176 t+0.6264	r ² =0.9572
Üs	% AK=0.4572 t ^{0.9258}	r ² =0.9878
Üstel	% AK=1.0202 e ^{0.1089 t}	r ² =0.7873
Logaritmik	% AK=2.3797 ln t-1.0229	r ² =0.9333
Polinomik	% AK=-0.0120x ² + 0.5805x -0.3817	r ² =0.9967

Tablo 4.11. Nem kaybı modelleri (kaplanmış armut)

Lineer	% AK=0.2245 t+0.3137	r ² =0.9752
Üs	% AK=0.3125 t ^{0.9191}	r ² =0.9939
Üstel	% AK=0.6750 e ^{0.1105 t}	r ² =0.8279
Logaritmik	% AK=1.6487 ln t-0.7800	r ² =0.9135
Polinomik	% AK=-0.0060x ² + 0.3562x -0.1914	r ² =0.9955

Mandalina için zamanla (gün) % ağırlık kaybının (%AK) değişimini ifade eden eşitlikler ve eşitliklerdeki katsayılar Tablo 4.8 ve Tablo 4.9’ da verilmiştir.

Tablo 4.12. Nem kaybı modelleri (kaplanmamış mandalina)

Lineer	% AK=1.1333 t+4.0446	r ² =0.9858
Üs	% AK=2.4219 t ^{0.8116}	r ² =0.9932
Üstel	% AK=6.1594 e ^{0.0701 t}	r ² =0.7936
Logaritmik	% AK=11.3000 ln t-6.5096	r ² =0.9146
Polinomik	% AK=-0.0159x ² + 1.6270x + 1.4113	r ² =0.9975

Tablo 4.13. Nem kaybı modelleri (kaplanmış mandalina)

Lineer	% AK=1.0967 t+1.5944	r ² =0.9897
Üs	% AK=1.3290 t ^{0.9682}	r ² =0.9931
Üstel	% AK=4.0433 e ^{0.0837 t}	r ² =0.7946
Logaritmik	% AK=10.776 ln t-8.2237	r ² =0.8917
Polinomik	% AK=-0.0122x ² + 1.4735x -0.4152	r ² =0.9970

Tablo 4.8-4.13'den ve görüldüğü gibi, dehidratasyon nedeniyle elma, armut ve mandalananın ağırlıklarında meydana gelen değişimi ifade eden modeller içinde, regresyon katsayılarına (r^2) bakıldığında, en yüksek regresyon katsayısı polinomik eşitlikte olduğundan polinomik modelin deneysel verilere en iyi uyduğu söylenebilir.

Sonuç olarak; limon kabuğundan elde edilen karboksimetil selüloz içeren koruyucu bir film tabakası ile elma, armut ve mandalina gibi bazı meyvelerin kaplanması ile nem transfer hızının azaltılabilmesi mümkündür.

5. KAYNAKLAR

- Abdelrahim, K. A., Ramaswamy, H. S.,** 1995, High Temperature/ Pressure Rheology of Carboxymethyl Cellulose (CMC), Food Research International, 28 (3), 285-290.
- Abramovic, H., Klofutar, L.,**1998, The Temperature Dependence of Dynamic Viscosity for Some Vegetable Oils, Acta Chim. Slov., 45(1), 69- 77.
- Abu-Jdayil, B.,** 2003, Modelling the Time-Dependent Rheological Behavior of Semisolid Foodstuffs, Journal of Food Engineering, 57, 97-102.
- Abu-Jdayil, B., Azzam, M.O.J., Al-Malah, K.I.M.,** 2001, Effect of Glucose and Storage Time on the Viscosity of Wheat Starch Dispersions, Carbohydrate Polymers, 46, 207-215.
- Abuin, A.G., Diaz, D.G., Navaza, J.M., Riveiro, L.C.Q.,** 2010, Viscosimetric Behaviour of Carboxymethyl Cellulose-Arabic Gum Mixtures: A New Step to Modelling, Carbohydrate Polymers, 80, 26-30.
- Almeida, A. R., Dias, M. L.,** 1997, Comparative Study of Shear Degradation of Carboxymethylcellulose and Poly (ethylene oxides) in Aqueous Solution, Polymer Degradation and Stability, 56, 331-337.
- Ayfer, M., Türk, R.,** 1982, Meyvelerin Soğukta Depolanması, SAGEM- Soğuk Tekniği ve Gıda Sanayiinde Uygulanması Sempozyumu, Bursa.
- Ayfer, M., Köksal, İ., Türk, R.,** 1982, Yaş Meyve Muhafazasının Temel İlkeleri, Soğuk Tekniği ve Gıda Sanayiinde Uygulanması Sempozyumu, Ekim, Bursa.
- Barai, B. K., Singhal, R. S., Kulkarni, P. R.,** 1997, Optimization of a Process for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Water Hyacinth (Eichornai Crassipes), Carbohydrate Polymers, 32, 229-231.
- Bayarri, S., Tomas, L.G., Costell, E.,** 2009, Viscoelastic Properties of Aqueous and Milk Systems with Carboxymethyl Cellulose, Food Hydrocolloids, 23, 441-450.
- Bayındırlı, L., Özsan, O.,** 1992, Modeling of Thermophysical Properties of Sour Cherry Juice, Gıda, 17 (6), 405-407.
- Bhandari, B., D'arcy, B., Chow, S.,** 1999, Rheology of Selected Australian Honeys, Journal of Food Engineering, 41(1), 65-68.

- Bifani, V., Ramirez, C., Ihl, M., Rubilar, M., Garcia, A., Zaritzky, N.,** 2007, Effects of Murta (*Ugni Molinae* Turcz) Extract on Gas and Water Vapor Permeability of Carboxymethylcellulose-Based Edible Films, *LWT*, 40, 1473-1481.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E. N.,** 1960, Transport Phenomena, John Willey and Sons Inc., New York.
- Bourne, M.C.,** 2002, Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement, Food Science and Technology International Series, Academic Pres, San Diego.
- Brandrup, J., Immergut, E.M.,** 1975, Polymer Handbook, 2 nd Edition, John Wiley and Sons, New York.
- Brenda, M., Bhandari, B., D'Arcy, B., Caffin, N.,** 2000, Use of an Arrhenius Model to Predict Rheological Behaviour in Some Australian Honeys, *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 33, 545-552.
- Cancela, M.A., Alvarez, E., Maceiras, R.,** 2005, Effects of Temperature and Concentration on Carboxymethylcellulose with Sucrose Rheology, *Journal of Food Engineering*, 71, 419-424.
- Casas, J. A., Mohedano, A. F., Ochoa, F. G.,** 2000, Viscosity of Guar Gum and Xanthan/ Guar Gum Mixture Solutions, *J. Sci. Food Agric.*, 80, 1722-1729.
- Casey, J.P.,** 1960, Selüloz, Kağıt Kimyası ve Teknolojisi. Cilt I, Interscience Publishers, Inc., New York (Tercüme: Türkiye Selüloz ve Kağıt Fab. İşletmesi Genel Müd.)
- Cemeroğlu, B., Acar, J.,** 1986, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Yayın No: 6, Ankara.
- Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A., Özkan, M.,** 2001, Meyve ve Sebzelerin Bileşimi, Soğukta Depolanmaları, Gıda Tek. Derneği Yayınları, Yayın No: 24, Ankara, 345.
- Cheng, H.N., Takai, M., Ekong, E.A.,** 1999, Rheology of Carboxymethylcellulose Made from Bacterial Cellulose, *Macromolecules*, 140, 145-153.
- Cheng, L.H., Abd Karim, A., Norziah, M.H., Seow, C.C.,** 2002, Modification of the Microstructural and Physical Properties of Konjac Glucomannan-Based Films by Alkali and Sodium Carboxymethylcellulose, *Food Research International*, 35, 829-836.
- Choi, J.I., Lee, H.S., Kim, J.H., Lee, K.W., Chung, Y.J., Byun, M.W., Lee, J.W.,** 2008, Effect of Electron Beam Irradiation on the Viscosity of Carboxymethylcellulose Solution, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266, 5068-5071.

- Choppe, E., Puaud, F., Nicolai, T., Benyahia, L.,** 2010, Rheology of Xanthan Solutions as a Function of Temperature, Concentration and Ionic Strength, Carbohydrate Polymers, 82, 1228-1235.
- Constella, D. T., Lozano, J. E., Crapiste, G. H.,** 1989, Thermophysical Properties of Clarified Apple Juice as a Function of Concentration and Temperature, Journal of Food Science, 54 (3), 663-668.
- Cottrell, C.I.L., Pass, G., Philips, G.O.,** 1980, The Effect of Stabilizers on the Viscosity of an Ice Cream Mix, Journal of the Science of Food and Agriculture, 31, 1066-1070.
- Dak, M., Verma, R.C., Jaaffrey, S.N.A.,** 2007, Effect of Temperature and Concentration on Rheological Properties of ''Kesar'' Mango Juice, Journal of Food Engineering, 80, 1011-1015.
- Davis, S.S.,** 1973, Rheological Properties of Semi-Solid Foodstuffs , Journal of Texture Studies, 4, 15-40.
- DeButts, E.H., Hudy, J.A., Elliott, J.H.,** 1957, Rheology of Sodium Carboxymethylcellulose Solutions, Industrial and Engineering Chemistry, 49(1), 94-98.
- Dee Kee, D., Code, R.K., Turcotte, G.,** 1983, Flow Properties of Time-Dependent Foodstuffs, Journal of Rheology, 27, 581-604.
- Dial, R.V., STteffe, J.F.,** 1990, Rheological Characterization of Cross-Linked Waxy Maize Starch Solutions under Low Acid Aseptic Processing Conditions Using Tube Viscometry Techniques, Journal of Food Science, 55, 1660-1665.
- Diaz, D.G., Navaza, J.M.,** 2003, Rheology of Aqueous Solutions of Food Additives Effect of Concentration, Temperature and Blending, Journal of Food Engineering, 56, 387-392.
- Doraiswamy, D.,** 2000, The Rheology of Non-Newtonian Fluids, Boca Raton: CRC Pres LLC.
- El Ghzaoui, A., Trompette, J.L., Cassanas, G., Bardet, L., Fabregue, E.,** 2001, Comparative Rheological Behavior of Some Cellulosic Ether Derivatives, Langmuir, 17, 1453-1456.
- Erbil, H. Y., Müftügil, N.,**1987, Şeftali Yüzeyinin Hidrofob Emülsiyonla Kaplanması Suretiyle Bozulma Süresinin Geciktirilmesi, Gıda, 12(2),121-127.

- Erbil, H. Y., Teoman, P.,** 1995, Meyve ve Sebze Yüzeylerinin Koruyucu Film ile Kaplanarak Bozulmalarının Geciktirilmesi, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü , Yayın No: 159.
- Escudier, M.P., Gouldson, I.W., Pereira, A.S., Pinho, F.T., Poole, R.J.,** 2001, On the Reproducibility of the Rheology of Shear-Thinning Liquids, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 97, 99-124.
- Far, B.S.,** 1992, Karboksimetilselüloz Üretimi ve Üretimdeki Gelişmeler, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Feller, R.L., Wilt, M.,** 1990, Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation. The Getty Conversation Institute.
- Fichtali, J., Van de Voort, F. R., Doyon, G.J.,** 1993, A Rheological Model for Sodium Caseinate, *Journal of Food Engineering*, 19, 203-211.
- Fischer, P., Windhab, E.J.,** 2011, Rheology of Food Materials, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 16, 36-40.
- Fledderus, J., Bikker, P., Kluess, J.W.,** 2007, Increasing Diet Viscosity Using Carboxymethylcellulose in Weaned Piglets Stimulates Protein Digestibility, *Livestock Science*, 109, 89-92.
- Ghannam, M.T., Esmail, M.N.,** 1997, Rheological Properties of Carboxymethylcellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, 64(2), 289-301.
- Giner, J., Ibarz, A., Garza, S., Xhian-Quan, S.,** 1996, Rheology of Clarified Cherry Juices, *Journal of Food Engineering*, 30, 147-154.
- Grigelmo, N. M., Ibarz, A., R., Martin, O. B.,** 1999, Rheology of Peach Dietary Fibre Suspensions, *Journal of Food Engineering*, 39, 91-99.
- Guerrero, S. N., Alzamora, S. M.,** 1997, Effect of pH, Temperature and Glucose Addition on Flow Behavior of Fruit Purees I. Banana Puree, *Journal of Food Engineering*, 33, 239-256.
- Hassan, B.H., 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., Thielking, H.,** 1999, Enzyme-Aided Characterization of Carboxymethylcellulose, Carbohydrate Polymers, 40, 1-7.
<http://www.hammaddeler.com>
<http://www.mhilmieren.com/endorganik2.doc>
<http://www.uskcmc.com>
<http://www.sbu.ac.uk/water/hycmc.html>
- Howard, D.W.,** 1991, A Look a Viscosity, Food Technology, 45, 82-84.
- Ibarz, A., Gonzalez, C., Esplugas, S., Vicente, M.,** 1992, Rheology of Clarified Fruit Juices I: Peach Juices, Journal of Food Engineering, 15, 49-61.
- Ibarz, A., Gonzalez, C., Esplugas, S.,** 1994, Rheology of Clarified Fruit Juices III: Orange Juices, Journal of Food Engineering, 21, 485-494.
- Keller, J.D.,** 1997, Sodium Carboxymethylcellulose (CMC). In A. Imeson, Thickening and Gelling Agents for Food (vol. III).
- Khalil, K. E., Ramakrishna, P., Nanjundaswamy, A. M., Patward-Han, M. V.,** 1989, Rheological Behaviour of Clarified Banana Juice: Effect of Temperature and Concentration, Journal of Food Engineering, 10, 231-240.
- Kirk, R.E., Othmer, D.F.,** 1970, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21, Second Edition, 593-683.
- Kulicke, W.M., Kull, A.H., Thielking, H., Engelhardt, J., 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.
- 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.
- Karakaya, M., Caner, C., Sarıçoban, C.,** 2001, Ambalaj Materyali Olarak Yenilebilir Filmler ve Kaplamalar, Standard, Mayıs, 71-77.
- Karazhiyan, H., Razavi, S.M.A., Phillips, G.O., Fang, Y., Al-Assaf, S., Nishinari, K., Farhoosh, R.,** 2009, Rheological Properties of *Lepidium Sativum* Seed Atract as a Function of Concentration, Temperature and Time, Food Hydrocolloids, 23, 2062-2068.
- Keskin, H.,** 1981, Besin Kimyası Cilt I, İstanbul Üni. Yayınları, No: 2888, İstanbul.

- Kester, J.J., Fennema, O.R.**, 1986, Edible film and coatings: A review. *Food Technology*, 40(12), 47-53.
- Kim, C., Yoo, B.**, 2006, Rheological Properties of Rice Starch-Xanthan Gum Mixtures, *Journal of Food Engineering*, 75, 120-128.
- Kirk, R.E., Othmer, D.F.**, 1967, Cellulose, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4, 593-683.
- Koelsch, C.M., Labuza, T.P.**, 1992, Functional, Physical and Morphological Properties of Methylcellulose and Fatty Acid-Based Edible Barriers, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 25, 401-411.
- Krochta, J.M., de Mulder-Johnston, C.**, 1997, Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities, *Food Technology*, 51(2), 61-74.
- Lai, H.M., Padua, G.W.**, 1998, Water Vapour Barrier Properties of Zein Films Plasticized with Oleic Acid, *Cereal Chemistry*, 75, 194-199.
- Latha, R.B., Bhat, K.K., Bhattacharya, S.**, 2002, Rheological Behaviour of Steamed Rice Flour Dispersions, *Journal of Food Engineering*, 51, 125-129.
- Lefebvre, J.**, 2009, Nonlinear Time-Dependent Shear Flow Behaviour, and Shear-Induced Effects in Wheat Flour Dough Rheology, *Journal of Cereal Science*, 49, 261-271.
- Lindberg, J.J., Sirvio, H., Martinmaa, J.**, 1987, Rheological Studies on CMC, *Cellulose Chemistry and Technology*, 21, 379-385.
- Maceiras, R., Alvarez, E., Cancela, M.A.**, 2007, Rheological Properties of Fruit Purees: Effect of Cooking, *Journal of Food Engineering*, 80, 763-769.
- Macosko, C.W.**, 1994, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, VCH Publishers, Inc., New York.
- Magerramov, M.A., Abdulagatov, A.I., Azizov, N.D., Abdulagatov, I.M.**, 2007, Effect of Temperature, Concentration, And Pressure on the Viscosity of Pomegranate and Pear Juice Concentrates, *Journal of Food Engineering*, 80, 476-489.
- Mate, J.I.**, 1996, Mass Transfer Properties of Whey Protein Films and Their Effects on The Rancidity Process of Dry Nuts. *DAI-B 56/11*, May 1996, 5860-5870.
- McHugh, T.H.**, 2000, Protein-Lipid Interactions in Edible Films and Coatings, *Nahrung*, 44, 148-151.
- Melander, M., Vuorinen, T.**, 2001, Determination of the Degree of Polymerisation of Carboxymethyl Cellulose by Size Exclusion Chromatography, *Carbohydrate Polymers*, 46, 227-233.

- Merle, L. Caharpentier, D., Mocanu, G., Chapelle, S.,** 1999, Comparison of the Distribution Pattern of Associative Carboxymethylcellulose Derivatives, *European Polymer Journal*, 35, 1-7.
- Min,Q., Duan, Y.Y., Wang, X.D., Liang, Z.P., Lee, D.J., Su, A.,** 2010, Spreading of Completely Wetting, Non-Newtonian Fluids with Non-Power-Law Rheology, *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, 250-254.
- Miner, P.E.,** 1993, Emulsion Rheology: Creams and Lotions. In: Laba D, ed. *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*. New York: Marcel Dekker Inc, 313-370.
- Nguyen,Q.D., Jenfen, C.T.B., Kristensen, P.G.,** 1998, Experimental and Modeling Studies of the Flow Properties of Maize and Waxy Maize Starch Pastes, *Chemical Engineering Journal*, 70, 165-171.
- Nunes, M.C.N., Brecht, J.K., Morais, M.B., Srgent, S.A., 1998.,** Controlling temperature and water loss to maintain ascorbic acid levels in strawberries during postharvest handling. *Journal of Food Science*, 63(6), 1033-1036.
- O'Donnel, H.J., Butler, F.,** 2002, Time-Dependent Viscosity of Stirred Yoghurt. Part I: Couette Flow, *Journal of Food Engineering*, 51, 249-254.
- Ojo, A., Akanbi, J.T.,** 2006, Rheology of Soy-Ogi: Effect of Concentration and Temperature, *Journal of Food Engineering*, 72, 141-146.
- Ott, E.,** 1946, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, High Polymers, Interscience Publishers, Inc., New York.
- Park, J. W., Weller, C.L., Vergano, P.J., Testin, R.F.,** 1993, Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *Journal of Food Science* 58(6), 1361-1364.
- Parvar, S.H.H., Merino, L.M., Goh, K.K.T., Razavi, S.M.A., Mortazavi, S.A.,** 2010, Steady Shear Flow Behavior of Gum Extracted from *Ocimum Basilicum* L. Seed: Effect of Concentration and Temperature, *Journal of Food Engineering*, 101, 236-243.
- Pearson, D.,** 1970, *The Chemical Analysis of Foods*, 6th Edition, London, T.A Constable Ltd.
- Penna, A.L.B., Sivieri, K., Oliveira, M.N.,** 2001, Relation Between Quality and Rheological Properties of Lactic Beverages, *Journal of Food Engineering*, 49, 7-13.
- Phatak, L., Chang, K.C., Brown, G.,** 1988, Isolation and Characterization of Pectin in Sugar-Beet Pulp, *Journal of Food Science*, 53 (3), 830-833.

- Pilizota, V., Subaric, D., Lovric, T.,** 1996, Rheological Properties of CMC Dispersions at Low Temperatures, *Food Technology and Biotechnology*, 34, 87-90.
- Quintas, M., Brandao, T.R.S., Silva, C.L.M., Cunha, R.L.,** 2006, Rheology of Supersaturated Sucrose Solutions, *Journal of Food Engineering*, 77, 844-852.
- Rao, M., Cooley, M. J., Vitali, A. A.,** 1984, Flow Properties of Concentrated Juices at Low Temperatures, *Food Technology*, 38 (3), 113-119.
- Rao, M.A., Anatheswaran, R. C.,** 1982, Rheology of Fluids in Food Processing, *Food Technology*, 36, 116-126.
- Sopade, P.A., 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.
- Stuchell, Y.M., Krochta J.M.,** 1994, Enzymatic Treatments and Thermal Effects on Edible Soy Protein Films. *Journal of Food Science*, 59(6), 1332-1337.
- Taşdelen Ö., Bayındırlı, L.,** 1998, Controlled atmosphere storage and edible coating effects on storage life and quality of tomatoes. *Journal of Food Processing Preservation*, 22, 303-320.
- Temic, P., Marn, J., Zunic, Z.,** 2006, Non-Newtonian Fluid Flow through a Planer Symmetric Expansion: Shear-thickening Fluids, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 135(2-3), 136-148.
- Tharanathan, R.N.,** 2003, Biodegradable Films and Composite Coatings: Past, Present and Future, *Trends in Food Science and Technology*, 14, 71-78.
- Tiu, C., Boger, D.V.,** 1974, Complete Rheological Characterization of Time-Dependent Food Products, *Journal of Texture Studies*, 5, 329-338.
- Toğrul, H.,** 2002, Şeker Pancarı Küspesi Selülozundan Karboksimetil Selüloz Üretimi ve Meyvelerin Bozulmalarının Geciktirilmesinde Koruyucu Film Tabakası Olarak Kullanılması, F.Ü: Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- Tong, Q., Xiao, Q., Lim, L.T.,** 2008, Preparation and Properties of Pullulan-Alginate-Carboxymethylcellulose Blend Films, *Food Research International*, 41, 1007-1014.
- Uslu, M. K.,** 2001, Protein Bazlı Yenilebilir Filmler ile Bazı Meyvelerin Kaplanması , Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Müh. Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Uysal, B.Z.,** 2006, Akışkanlar Mekaniği, Alp Yayıncılık, Ankara.

- Uzomah, A., Ahiligwo, R.N.,** 1999, Studies on the Rheological Properties and Functional Potentials of achi (*Brachystegia eurycoma*) and ogbono (*Irvingia gabonensis*) Seed Gums, Food Chemistry, 67, 217-222.
- Ün H.,** 2007, Malzeme Bilgisi, Reoloji, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Valenza, D.C., Merle, L., Mocanu, G., Picton, L., Muller, G.,** 2005, Rheological Properties of Hydrophobically Modified Carboxymethylcelluloses, Carbohydrate Polymers, 60, 87-94.
- Villalobos, R., Munoz, P.H., Chiralt, A.,** 2006, Effect of Surfactants on Water Sorption and Barrier Properties of Hydroxypropyl Methylcellulose Films, Food Hydrocolloids, 20, 502-509.
- Vitali, A. A., Roig, S. M., Rao, M. A.,** 1974, Viscosity Behaviour of Concentrated Passion Fruit Juice, Confructa, 19 (5), 201-206.
- Vitali, A.A., Rao, M. A.,** 1982, Flow Behaviour of Guava Puree as a Function of Temperature and Concentration, Journal of Texture Studies, 13, 275-289.
- Wanchoo, R.K., Sharma, S.K., Bansal, R.,** 1996, Rheological Parameters of Some Water-Soluble Polymers, Journal of Polymer Materials, 13, 49-55.
- Yanes, M., Duran, L., Costell, E.,** 2002, Rheological and Optical Properties of Commercial Chocolate Milk Beverages, Journal of Food Engineering, 51, 229-234.
- Yaseen, E.I., Herald, T.J., Aramouni, F.M., Alavi, S.,** 2005, Rheological Properties of Selected Gum Solutions, Food Research International, 38, 111-119.
- Yazan, Y.,** 2002, Reoloji ve Kozmetolojideki Yeri, Kozmetoloji Dergisi, Anadolu Üniv. Eczacılık Fak., 3(2), Eskişehir.
- Zitko, V., Biahop, C. T.,** 1965, Fractionation of Pectins from Sunflowers, Sugar Beets, Apples and Citrus Fruits, Canadian Journal Chemistry, 43, 3206-3214.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Malatya’ da doğdu. İlk, Orta ve Lise eğitimini Malatya’da tamamladı. 2004 yılında girdiği Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılından itibaren Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.