

Limon Kabuğundan Elde Edilen Selüloz ve Karboksimetil Selülozun Reolojik Özellikleri

Ayşegül AYTEN¹, Nurhan ARSLAN^{1*}

Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ

*narslan2@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 2.03.2016; Kabul/Accepted: 01.06.2016)

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 selülozunun karboksimetilasyonu ile elde edilen karboksimetil selüloz çözeltilerinin reolojik özellikleri, farklı sıcaklıklarda (20-50°C) ve konsantrasyonlarda (15-35 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.

Anahtar kelimeler: Limon Kabuğu, Selüloz, Karboksimetil Selüloz, Reoloji.

Rheological Properties of Cellulose and Carboxymethylcellulose from Lemon Peel

Abstract

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 °C) and concentration levels (1, 2, 3, 4, 6, 8 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 obtained by carboxymethylation of lemon peel cellulose was studied at different temperatures (20-50 °C) and concentrations (15-35 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.

Key words: Lemon Peel, Cellulose, Carboxymethylcellulose, Rheology.

1. Giriş

Bitkilere esneklik özelliği veren selüloz en çok bitkilerde bulunan bir polisakkarittir. 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 [1].

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 [2, 3]. Selülozun karboksimetilasyonu ile üretilen karboksimetil selüloz; 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 [4]. Akışkanların akmaya karşı gösterdiği direnç olan viskozite; molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesi, çözücü gibi parametrelerden etkilenir. Viskozite ayrıca sıcaklık ve konsantrasyon ile de değişir.

Akışkanların akış davranışının bilinmesi proses ve kalite kontrol için oldukça önemlidir [5-7]. Selüloz ve CMC çözeltilerinin karıştırılması, pompalanması, ısıtılması ve soğutulması gibi işlemlerin tasarımında selüloz ve CMC çözeltilerinin reolojik özelliklerinin bilinmesi gerekir [8-10].

Akışkanların reolojik özelliklerini tarif etmek için Newtonian model [11-15]. Bingham modeli [14, 16], Power-law veya Ostwald-de Waele modeli [13, 14, 17-20] kullanılmaktadır.

Bu çalışmada; limon kabuğundan elde edilen selülozdan hazırlanan selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi ile selülozun karboksimetilasyonu ile elde edilen karboksimetil selüloz çözeltilerinin reolojik özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

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. Limon kabuğunun bileşimini belirlemek amacıyla nem, kül, protein ve yağ tayini yapıldı [21]. Karbonhidrat miktarı, farktan hesaplandı.

2.1. 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 uzaklaşmaya 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 uzaklaşmaya kadar destile su ile yıkandı ve 1 gün süreyle etüvde 50 °C' de kurutularak selüloz elde edildi [1, 22].

2.2. Selülozun viskozitesinin 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 ceketli içine daldırılmış Ubbelohde viskozimetresiyle 20, 30, 40, 50 °C'de çözeltilerin akma süreleri ölçüldü ve aşağıdaki eşitliklerden kinematik viskozite ve dinamik viskozite hesaplandı. Yoğunluk ölçümleri piknometre ile yapıldı.

2.3. Karboksümetil selüloz üretimi

Limon kabuğu selülozundan karboksümetil 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 izobütül 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 kısmılık bir ağırlığa gelinceye kadar süzülme ve blenderde karıştırıldı. 1/1.5 selüloz/sodyumklorasetat oranında klor asetik asit sodyum tuzu ilave edildi ve karışım 70 °C de 360 dk süreyle yukarıda anlatılan sistemde mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon süresi sonunda reaksiyon içeriği % 90' lık asetik asit ile nötralize edildi ve süzülme. Kek, yan ürün tuzlarını uzaklaştırmak amacıyla % 70'lik metanol ile yıkandı, süzülme ve 70 °C' de kurutuldu [1, 4, 22].

2.4. Karboksümetil 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, süzülme 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.

2.5. Karboksümetil selülozun sulu çözeltilerinin akış özellikleri

Limon kabuğundan elde edilen karboksümetil 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 karboksümetil 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 (2.1) yardımıyla hesaplandı.

$$-dV_{\phi}/dr=0.22N \quad (2.1)$$

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 (2.2) kullanılarak bulundu.

$$f=R/100 \quad (2.2)$$

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 (2.3) kullanılarak bulundu.

$$\eta_a=f (\% \text{ Tork}) \quad (2.3)$$

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

Kayma gerilimi $\tau_{r\phi}$ değerleri, Eşitlik (2.4) kullanılarak bulundu.

$$\tau_{r\phi}=\eta_a(-dV_\phi/dr) \quad (2.4)$$

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

2.6. Verilerin analizi

Deneysel viskozite değerlerinin Eşitlik (3.6), (3.7) ve (3.8)'de verilen power law, Bingham ve Casson modellerine uygunluğu araştırıldı [18, 23] ve deneysel viskozite verileri kullanılarak hesaplanan model parametreleri dikkate alınarak CMC çözeltileri için en uygun akış modeli belirlendi. Model katsayıları STATISTICA for Windows programı kullanılarak non-linear regresyon analizi ile belirlendi.

$$\text{Power law modeli: } \tau_{r\phi}=m(-dV_\phi/dr)^n \quad (2.5)$$

$$\text{Bingham modeli: } \tau_{r\phi}=\tau_B+\eta_B(-dV_\phi/dr) \quad (2.6)$$

$$\text{Casson modeli: } \tau_{r\phi}^{0.5}=\tau_C+\eta_C(-dV_\phi/dr)^{0.5} \quad (2.7)$$

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.

2.7. İstatistiksel testler

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

Hata karelerinin ortalama karekökü :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{hi} - X_{di})^2}{N}} \quad (2.8)$$

RMSE= Hata karelerinin ortalama karekökü

X_{di} = Deneysel değer

X_{hi} = Modelden hesaplanan değer

N = Ölçüm sayısı

Khi-kare :

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{hi})^2}{N - n} \quad (2.9)$$

χ^2 = Khi-kare

X_{di} = Deneysel değer

X_{hi} = Modelden hesaplanan değer

N= Ölçüm sayısı

n = Modeldeki parametre sayısı

3. Bulgular ve Tartışma

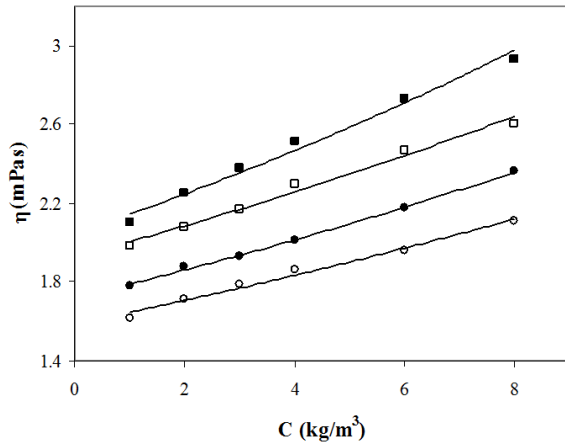
3.1. Limon kabuğunun bileşimi

% 92 oranında nem içeriğine sahip limon kabuğunun kül, protein, yağ ve karbonhidrat içeriği kuru maddede % olarak sırasıyla % 2.98, % 5.96, % 1.98 ve % 89.08 olarak bulunmuştur. 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.

3.2. 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 [1] 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 1' de gösterilmiştir.



Şekil 1. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi

(Sıcaklık (°C): ■ 20, □ 30, ● 40, ○ 50)

Bir çözeltinin viskozitesi; moleküller arası kuvvetlere, konsantrasyon ve sıcaklığa bağlıdır. Şekil 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 direncin azalması beklenir [24]. Çözeltinin sıcaklığının artması ile moleküllerin termal enerjisi ve ısıl genleşme nedeniyle moleküllerarası uzaklık artmış ve böylece viskozite azalmıştır [25, 26].

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 [12, 27].

Sıvıların viskozitesine sıcaklığın etkisi Arrhenius tipi eşitlik ve Andrade eşitlikleri ile ifade edilir [28, 29].

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a/RT) \quad (3.1)$$

$$\ln \eta = A + B/T + C/T^2 \quad (3.2)$$

$$\ln \eta = A + B/T + CT \quad (3.3)$$

$$\log \eta = A/T - B \quad (3.4)$$

$$\eta = A - B \log T \quad (3.5)$$

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 [12, 27]. Power tip eşitlikte konsantrasyon ile viskozite aşağıdaki şekilde değişmektedir.

$$\eta = K_1(C)^{A_1} \quad (3.6)$$

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

$$\eta = K_2 \exp(A_2C) \quad (3.7)$$

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 (3.1)' deki E_a , η_0 ve eşitlik (3.2-3.5)' deki A , B , C sabitlerinin konsantrasyon ile ilişkileri üs ve üstel olarak aşağıdaki eşitlikler ile verilir.

$$\eta_0 = K_3(C)^{A_3} \quad (3.8)$$

$$\eta_0 = K_4 \exp(A_4C) \quad (3.9)$$

$$E_a = K_5(C)^{A_5} \quad (3.10)$$

$$E_a = K_6 \exp(A_6C) \quad (3.11)$$

$$A = K_7(C)^{A_7} \quad (3.12)$$

$$A = K_8 \exp(A_8C) \quad (3.13)$$

$$B = K_9(C)^{A_9} \quad (3.14)$$

$$B = K_{10} \exp(A_{10}C) \quad (3.15)$$

$$C=K_{11}(C)^{A_{11}} \quad (3.16)$$

$$C=K_{12}\exp(A_{12}C) \quad (3.17)$$

Arrhenius eşitliğinin lineer şekli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + E_a/RT \quad (3.18)$$

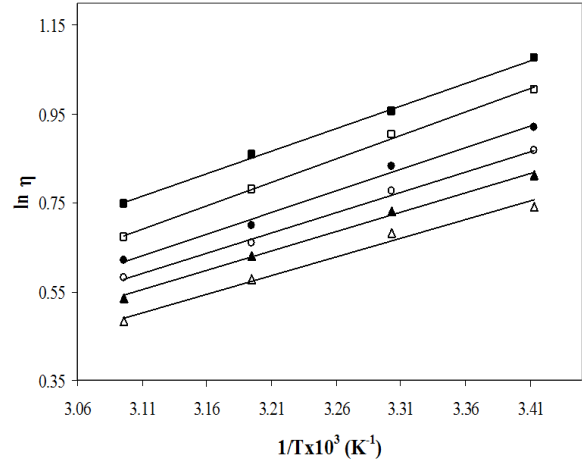
Arrhenius eşitliğinin lineer şeklini veren Eşitlik (3.18)' deki $1/T$ ' ye karşı belli bir konsantrasyondaki deneysel viskozite değerleri grafiğe geçirilerek doğruların eğim ve kaymalarından E_a ve η_0 değerleri hesaplanmıştır. 1, 2, 3, 4, 6, ve 8 kg/m^3 'lük selüloz konsantrasyonları için Arrhenius grafiği Şekil 2'de gösterilmiştir.

1, 2, 3, 4, 6, ve 8 kg/m^3 'lük selüloz konsantrasyonları için, akış aktivasyon enerjisi (E_a) ve η_0 değerleri Tablo 1' de verilmiştir. Tablo 1'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 [30]. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisini ifade etmek amacıyla, viskozite-sıcaklık ve viskozite-konsantrasyon ilişkilerini veren (3.1-3.5) ve (3.8-3.17) eşitliklerinin birleştirilmesiyle 28 farklı eşitlik türetilmiştir. Eşitlik (3.1)' deki E_a ve η_0 yerine eşitlik (3.8-11)' de verilen eşitlikler yazılarak 4 eşitlik, Eşitlik (3.2) ve (3.3)' deki A,B,C sabitleri yerine, bu sabitleri konsantrasyona bağlayan eşitlikler (3.12-3.17) kullanılarak 16 eşitlik, eşitlik (3.4) ve (3.5)' deki A ve B sabitleri yerine eşitlik (3.12-3.15)' de verilen eşitlikler yazılarak 8 eşitlik olmak üzere toplam 28 farklı teorik model türetilmiştir. 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 ile K_{3-12} ve A_{3-12} sabitleri ve birimleri Tablo 2' de verilmiştir.

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.



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

Tablo 1. 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 2. Seltüloz 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 $\eta = K_4 \exp(A_4 C) \exp(K_6 \exp(A_6 C) / RT)$ $K_4 = 1.810051 \text{ mPas}$ $A_4 = -0.470303 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_6 = 18.7234 \text{ (J/mol)}$ $A_6 = 117.578 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 1.0000$	Model 5 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9} / T + K_{11} C^{A_{11}} / T^2$ $K_7 = -2.146531 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -1.141806 [-]$ $K_9 = 883.806 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 24.1841 [-]$ $K_{11} = -10000 \text{ K}^2(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.003150 [-]$ $r^2 = 0.9798$	Model 6 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9} / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T^2$ $K_7 = -0.190453 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -2.282319 [-]$ $K_9 = 819.034 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 24.2369 [-]$ $K_{12} = -1.850778$ $A_{12} = 9.187629 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9795$
Model 7 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{11} C^{A_{11}} / T^2$ $K_7 = -2.388876 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.018988 [-]$ $K_{10} = 916.489 \text{ K}$ $A_{10} = 0.009033 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{11} = 35.7023 \text{ K}^2(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 1.297339 [-]$ $r^2 = 0.9938$	Model 8 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T^2$ $K_7 = -2.391022 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = -0.018759 [-]$ $K_{10} = 917.013 \text{ K}$ $A_{10} = 0.009304 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{12} = 1.375227 \text{ K}^2$ $A_{12} = -13.55967 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9938$	Model 9 $\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_9 C^{A_9} / T + K_{11} C^{A_{11}} / T^2$ $K_8 = 2.80946 [-]$ $A_8 = 7.010313 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_9 = 197.999$ $K_9 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.112029 [-]$ $K_{11} = 48.3760 \text{ K}^2(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 2.553926 [-]$ $r^2 = 1.0000$
Model 10 $\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_9 C^{A_9} / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T^2$ $K_8 = -2.321127 [-]$ $A_8 = -94.74033 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_9 = 159.259 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.084379 [-]$ $K_{12} = 10000 \text{ K}^2$ $A_{12} = 0.139803 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.7272$	Model 11 $\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{11} C^{A_{11}} / T^2$ $K_8 = 0.583938 [-]$ $A_8 = -0.336198 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 42.33202 \text{ K}$ $A_{10} = 7.129693 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{11} = 0.277102 \text{ K}^2(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.015219$ $r^2 = 1.0000$	Model 12 $\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T^2$ $K_8 = 0.583938 [-]$ $A_8 = -0.336198 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 42.33202 \text{ K}$ $A_{10} = 7.129693 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{12} = 0.277102 \text{ K}^2$ $A_{12} = 0.007588 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 1.0000$
Model 13 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9} / T + K_{11} C^{A_{11}} / T$ $K_7 = 2.181676 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.236345 [-]$ $K_9 = 171.274 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.170636 [-]$ $K_{11} = -0.006871 \text{ K}^{-1}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.175692 [-]$ $r^2 = 0.9966$	Model 14 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_9 C^{A_9} / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T$ $K_7 = 4.048936 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.008346 [-]$ $K_9 = -34.56627 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.127126 [-]$ $K_{12} = -0.010882 \text{ K}^{-1}$ $A_{12} = -0.008673 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9912$	Model 15 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{11} C^{A_{11}} / T$ $K_7 = 1.12391 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.316059 [-]$ $K_{10} = 331.385 \text{ K}$ $A_{10} = 0.001030 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{11} = -0.005132 \text{ K}^{-1}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.190072$ $r^2 = 0.9965$
Model 16 $\ln \eta = K_7 C^{A_7} + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T$ $K_7 = 3.973477 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.007551 [-]$ $K_{10} = -32.91457 \text{ K}$ $A_{10} = -0.179062 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_{12} = -0.010694 \text{ K}^{-1}$ $A_{12} = -0.007535 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9920$	Model 17 $\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_9 C^{A_9} / T + K_{11} C^{A_{11}} / T$ $K_8 = 7.869457 [-]$ $A_8 = 0.004380 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_9 = -708.552 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.089590 [-]$ $K_{11} = -0.016173 \text{ K}^{-1}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.032350 [-]$ $r^2 = 0.9965$	Model 18 $\ln \eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_9 C^{A_9} / T + K_{12} \exp(A_{12} C) / T$ $K_8 = 3.219643 [-]$ $A_8 = 0.061148 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $K_9 = -2.847573 \text{ K}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 1.859669 [-]$ $K_{12} = -0.008645 \text{ K}^{-1}$ $A_{12} = 0.047730 (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9964$

Tablo 2. Selüloz çözeltilerinin viskozitesine konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisi

Model 19	Model 20	Model 21
$\ln\eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{11} C^{A_{11}} T$ $K_8 = 3.888209 [-]$ $A_8 = 0.013202 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{10} = -169.701 \text{ K}$ $A_{10} = -0.496792 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{11} = -0.009680 \text{ K}^{-1} (\text{kg/m}^3)^{-A_{11}}$ $A_{11} = 0.063501 [-]$ $r^2 = 0.9966$	$\ln\eta = K_8 \exp(A_8 C) + K_{10} \exp(A_{10} C) / T + K_{12} \exp(A_{12} C) T$ $K_8 = 3.853826 [-]$ $A_8 = 0.020447 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{10} = -94.22169 \text{ K}$ $A_{10} = -0.161953 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{12} = -0.009698 \text{ K}^{-1}$ $A_{12} = 0.021501 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9964$	$\log\eta = K_7 C^{A_7} / T - K_9 C^{A_9}$ $K_7 = 77.33 \text{ K} (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.220132 [-]$ $K_9 = -0.021150 (\text{kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -3.601415 [-]$ $r^2 = 0.6742$
Model 22	Model 23	Model 24
$\log\eta = K_7 C^{A_7} / T - K_{10} \exp(A_{10} C)$ $K_7 = 407.195 \text{ K} (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.015042 [-]$ $K_{10} = 1.06957$ $A_{10} = -0.012160 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9931$	$\log\eta = K_8 \exp(A_8 C) / T - K_9 C^{A_9}$ $K_8 = 398.254 \text{ K}$ $A_8 = 0.009304 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_9 = 1.03841 (\text{kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.018759 [-]$ $r^2 = 0.9838$	$\log\eta = K_8 \exp(A_8 C) / T - K_{10} \exp(A_{10} C)$ $K_8 = 406.736 \text{ K}$ $A_8 = 0.004452 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 1.065502$ $A_{10} = -0.011546 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9901$
Model 25	Model 26	Model 27
$\eta = K_7 C^{A_7} - K_9 C^{A_9} \log T$ $K_7 = 13.61252 \text{ mPas} (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.071926 [-]$ $K_9 = 14.11552 \text{ mPas} (\text{kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = 0.0741849 [-]$ $r^2 = 0.9869$	$\eta = K_7 C^{A_7} - K_{10} \exp(A_{10} C) \log T$ $K_7 = 40.34185 \text{ mPas} (\text{kg/m}^3)^{-A_7}$ $A_7 = 0.001264 [-]$ $K_{10} = -15.48227 \text{ mPas}$ $A_{10} = -0.001961 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9780$	$\eta = K_8 \exp(A_8 C) - K_9 C^{A_9} \log T$ $K_8 = 40.09661 \text{ mPas}$ $A_8 = 0.001894 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_9 = 15.39291$ $\text{mPas} (\text{kg/m}^3)^{-A_9}$ $A_9 = -0.001189 [-]$ $r^2 = 0.9787$
Model 28		
$\eta = K_8 \exp(A_8 C) - K_{10} \exp(A_{10} C) \log T$ $K_8 = 28.99986 \text{ mPas}$ $A_8 = 0.077483 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $K_{10} = 10.92881 \text{ mPas}$ $A_{10} = 0.079564 (\text{kg/m}^3)^{-1}$ $r^2 = 0.9939$		

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

3.3. Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Reolojisi

Süstitüsyon derecesi (DS), 100 glukoz ünitesindeki ester (karbonil) gruplarının miktarı veya bir ünitedeki süstitüentün ağırlık yüzdesidir [4]. 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 [4]. 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 3' te gösterilmiştir.

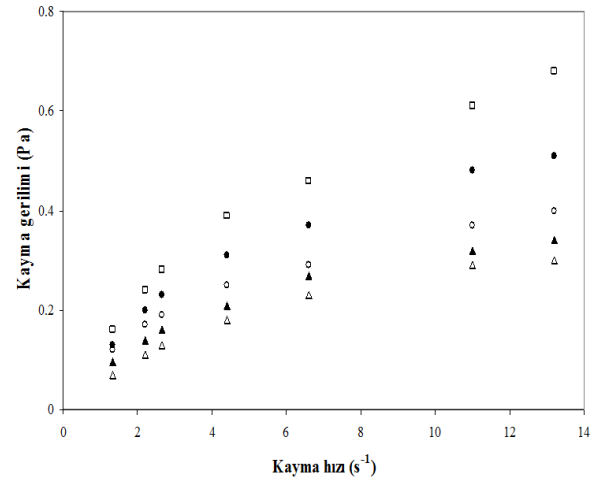
Akışkanlık sabiti m ve akış davranış indeksi n, power law modeldeki tipik reolojik parametrelerdir. Akışkanlık indeksi n değerlerinin tüm konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde 1'den küçük olması pseudoplastikliği gösterir. CMC makromoleküllerinde kayma gerilimi yönünde dizilirken meydana gelen yönelme pseudoplastikliğe neden olur ve pseudoplastiklik arttığı zaman n değeri azalır [31]. 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.

Tablo 3. Power Law, Bingham ve Casson model parametreleri

T (°C)	C (kg/m ³)	1. Power law modeli			2. 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

Abdelrahim ve Ramaswamy [9], % 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 [32] 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 [31]. Şekil 3'de 30°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. Diğer sıcaklıklar

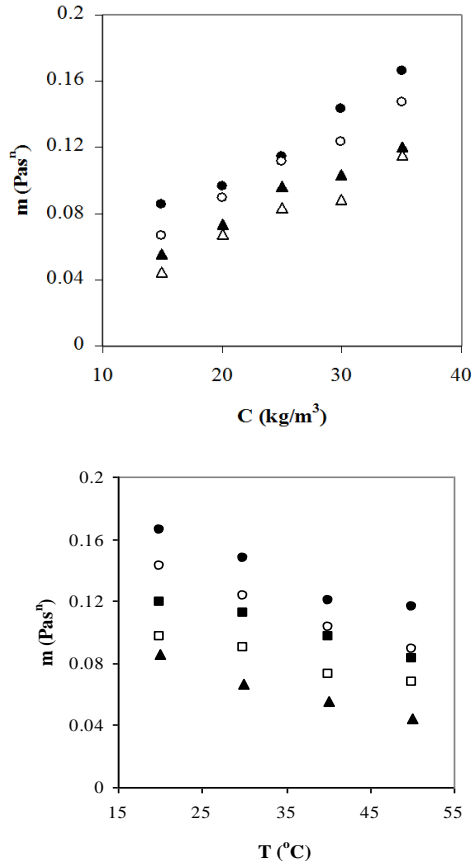
için de benzer eğilimler gözlenmiştir (Şekiller verilmedi).



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

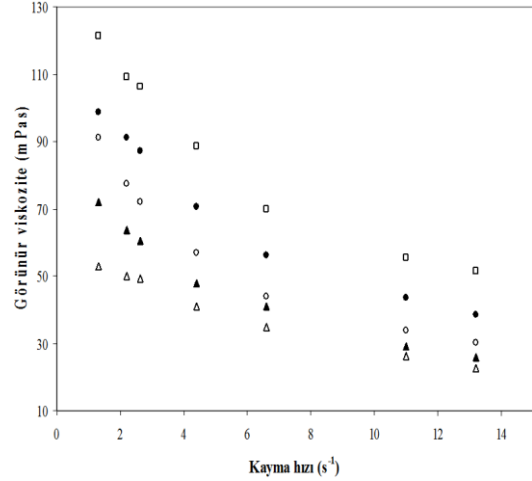
Power law modelindeki akışkanlık sabiti m ' in artan kayma hızları için hesaplanmış değerlerinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimi Şekil 4' de verilmiştir.

Akışkanlık sabiti m , konsantrasyon ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Akış davranış indeksi n ise polimer çözeltinin konsantrasyon ve sıcaklığından bağımsızdır [33, 34]. Akışkanlık sabiti m değerlerinin sıcaklıktaki artış ile azaldığı, konsantrasyondaki artış ile ise arttığı Şekil 4' de görülmektedir. Abdelrahim ve Ramaswamy [9]. '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 [17]. Akış davranış indeksi n değerleri ile konsantrasyon ve sıcaklık arasında herhangi bir ilişki gözlenmemiştir.



Şekil 4. Power model parametresi m değerlerinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimi (Sıcaklık (°C): ●20, ○30, ▲40, △50); (Konsantrasyon (kg/m³): ●15, ○20, ■25, □30, ▲35)

Verilen herhangi bir kayma hızında, kayma gerilimi-kayma hızı oranı görünür viskozite olarak adlandırılır. 30 °C'de ve 15-35 kg/m³ konsantrasyon aralığında CMC çözeltilerinin görünür viskozite değerlerinin kayma hızı ile değişimi Şekil 5' de verilmiştir. Diğer sıcaklıklar için de benzer eğilimler gözlenmiştir. Görünür viskozite sıcaklıktaki artış ile düşmüştür (Şekiller verilmedi).



Şekil 5. 30 °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 moleküller dizilim, moleküllerin birbiri üzerinde daha kolay bir şekilde akmasına neden olur. Akışa karşı moleküllerarası direnç ve böylece görünür viskozite azalır [35]. 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 [36]. Farklı türlerde CMC çözeltilerinin reolojik davranışlarının pseudoplastik akış davranışı sergiledikleri ifade edilmiştir [37-39]. Kayma hızının artması ile karboksümetil selüloz çözeltilerinin viskozitelerindeki azalma makromoleküler agregatların kırılmasına

atfedilebilir [40]. CMC'nin tipi, sıcaklık ve özellikle konsantrasyon CMC çözeltilerinin reolojik davranışlarını önemli ölçüde etkiler [41]. Kulicke ve ark. [42] 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 [9, 32, 37]. Ghannam ve Esmail [43] 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. [44] 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. [45], 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. [46], gıda maddelerinin diyet viskozitesinin az miktarlarda CMC ilavesi ile artırılabilirliği ifade etmişlerdir.

Görünür viskozitenin, konsantrasyon arttıkça arttığı Şekil 5' de görülmektedir. Daha düşük CMC konsantrasyonlarında parçacıklar arasındaki etkileşim azaldığından dolayı yüksek CMC konsantrasyonlarına kıyasla viskozite azalır. Valenza ve ark. [47], hidrofik olarak modifiye edilmiş CMC'nin akış eğrilerinin pseudoplastik davranış sergilediğini ve CMC konsantrasyonunun artması ile görünür viskozitenin arttığını ifade etmişlerdir. Choi ve ark. [48], CMC çözeltilerinin viskozitesine elektron ışınlamasının etkisini incelemişler ve ışınlama dozunun artmasıyla CMC çözeltilerinin viskozitesinin azaldığını bulmuşlardır.

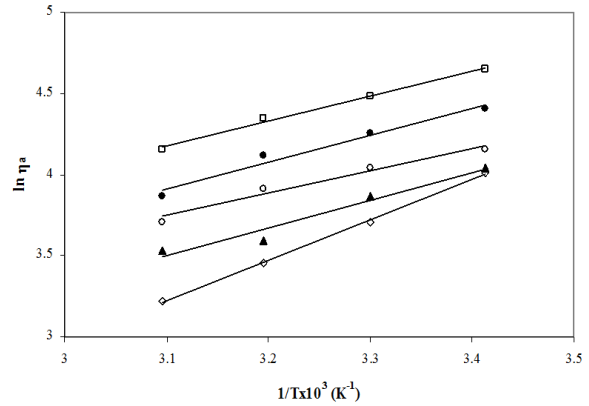
Endüstriyel uygulamalarda ürün farklı kayma hızlarına maruz kaldığı için, cihazları yeterince tasarlamak için bu kayma hızlarında viskozitenin sıcaklık ile nasıl değiştiğini bilmek önemlidir. Düşük sıcaklıklarda görünür viskozite değerleri daha yüksektir ve böylece boşluk yaratmak için

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 [20, 49]. Non-Newtonian akışkanlar için belli bir kayma hızında viskozite yerine görünür viskozite kullanılır. Görünür viskozite için için Arrhenius eşitliğinin logaritmik şekli aşağıdaki gibi yazılabilir [50, 51].

$$\ln \eta_a = \ln \eta_o + E_a/RT \quad (3.19)$$

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 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. Arrhenius grafiği (rotor devir sayısı=20 dev/dk) (CMC 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' te verilmiştir.

Tablo 4' te her bir rotor devir sayısı için, 15-35 kg/m³ konsantrasyon aralığındaki 5 farklı konsantrasyon için belirlenen akış aktivasyon enerjilerinin en düşük ve en yüksek değerleri görülmektedir.

Tablo 4. 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

Akış aktivasyon enerjisi viskozitenin sıcaklık değişimine duyarlılığını gösterir [52]. 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 [28].

$$\eta_a = \eta_o \exp(E_a/RT) \quad (3.20)$$

$$\eta_o = \delta(C)^\varepsilon \quad (3.21)$$

$$\eta_o = \delta_1 \exp(\varepsilon_1 C) \quad (3.22)$$

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 (3.20)'deki η_o yerine Eşitlik (3.21) ve (3.22) yazılarak Eşitlik (3.23) ve (3.24) türetilmiştir.

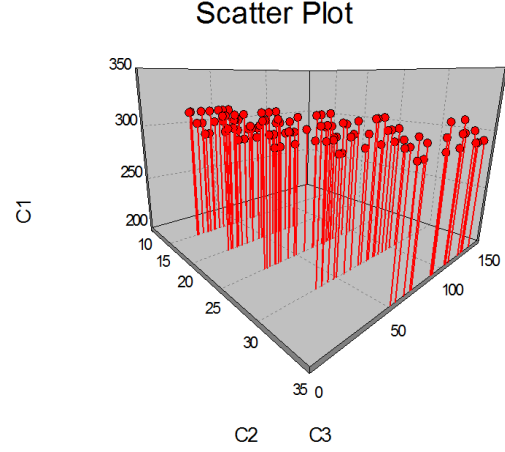
$$\eta_a = \delta(C)^\varepsilon \exp(E_a/RT) \quad (3.23)$$

$$\eta_a = \delta_1 \exp(\varepsilon_1 C) \exp(E_a/RT) \quad (3.24)$$

Farklı kayma hızı, sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deneysel görünür viskozite değerlerinin dağılımı Şekil 7' gösterilmiştir.

Eşitlik (3.23) ve (3.24) 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 (3.23) ve (3.24)'e uydurularak ve STATISTICA for Windows programı kullanılarak belirlendi. RMSE ve χ^2 gibi istatistiksel testler kullanılarak model eşitliklerinin güvenilirliği araştırıldı ve istatistiksel testler yardımıyla deneysel viskozite

değerleri ile modellerden hesaplanan viskozite değerlerinin uyumu belirlendi. Sonuçlar Tablo 5 ve 6'da verilmiştir.



Şekil 7. Farklı kayma hızı, sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deneysel görünür viskozite değerlerinin dağılımı
C1: Sıcaklık (K), C2: Konsantrasyon (kg/m³); C3: Görünür viskozite (mPas)

Düşük kayma hızlarında Eşitlik (3.23) için r^2 değerleri daha yüksek, RMSE ve χ^2 değerleri daha düşük bulunmuştur. Yüksek kayma hızlarında Eşitlik (3.24) 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 (3.23) ve (3.24)'den hesaplanan görünür viskozite değerleri ve deneysel görünür viskozite verileri kullanılarak yapılan istatistiksel testler sonucu düşük kayma hızlarında görünür viskoziteyi belirlemek için Eşitlik (3.23)'ün, yüksek kayma hızlarında görünür viskoziteyi belirlemek için ise Eşitlik (3.24)'ün daha uygun olduğu Tablo 5 ve 6'dan görülmektedir. Tablo 5 ve 6'dan görüldüğü gibi, sıcaklık ve konsantrasyonu birlikte içeren modellerdeki akış aktivasyon enerjisi değerlerinin Tablo 5'de verilen akış aktivasyon enerjilerinin en düşük ve en yüksek değerleri arasında kaldığı görülmektedir.

Eşitlik (3.23) ve (3.24)'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.

Tablo 5. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi (Eşitlik 3.23)

Kayma hızı (s ⁻¹)	$\eta_a = \delta(C)^{\epsilon} \exp(E_a/RT)$			
	$\delta \times 10^3$ mPas(kg/m ³) ^{-ϵ}	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 6. Karboksimetil selüloz çözeltilerinin görünür viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisi (Eşitlik 3.24)

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; $\chi^2=6.868$ $r^2=0.9721$

6. Kaynaklar

1. Kirk, R.E., Othmer, D.F. (1967). Cellulose. *Encyclopedia of Chemical Technology*, **4**, 593-683.
2. Rajput, G., Pandey, I. P., & Joshi, G. (2015). Carboxymethylation of cassia angustifolia seed gum: Synthesis and rheological study. *Carbohydrate Polymers*, **117**, 494-500.
3. Taubner, T., Synytsya, A., & Copikova, J. (2015). Preparation of amidated derivatives of carboxymethylcellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, **72**, 11-18.

4. Far, B.S. (1992) Karboksimetilselüloz Üretimi ve Üretimdeki Gelişmeler, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
5. 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.
6. 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.

7. Fischer, P., Windhab, E.J. (2011) Rheology of Food Materials. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **16**, 36-40.
8. Dial, R.V., STeffe, J.F. (1990). Rheological Characterization of Cross-Linked Waxy Maize Starch Solutions under Low Acid Aseptic Processing Conditions Using Tube Viscometry Techniques. *Journal of Food Science*, **55**, 1660-1665.
9. Abdelrahim, K. A., Ramaswamy, H. S. (1995) High Temperature/ Pressure Rheology of Carboxymethyl Cellulose (CMC). *Food Research International*, **28** (3), 285-290.
10. Merle, L. Caharpentier, D., Mocanu, G., Chapelle, S. (1999). Comparison of the Distribution Pattern of Associative Carboxymethylcellulose Derivatives. *European Polymer Journal*, **35**, 1-7.
11. 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.
12. Ibarz, A., Gonzalez, C., Esplugas, S. (1994). Rheology of Clarified Fruit Juices III: Orange Juices. *Journal of Food Engineering*, **21**, 485-494.
13. 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.
14. Yanes, M., Duran, L., Costell, E. (2002). Rheological and Optical Properties of Commercial Chocolate Milk Beverages. *Journal of Food Engineering*, **51**, 229-234.
15. Kim, C., Yoo, B. (2006). Rheological Properties of Rice Starch-Xanthan Gum Mixtures. *Journal of Food Engineering*, **75**, 120-128.
16. Fichtali, J., Van de Voort, F. R., Doyon, G.J. (1993). A Rheological Model for Sodium Caseinate. *Journal of Food Engineering*, **19**, 203-211.
17. 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.
18. Sopade, P.A., Kiaki, K. (2001). Rheology and Microstructure of Sago Starch from Papua New Guinea). *Journal of Food Engineering*, **50**, 47-57.
19. Ojo, A., Akanbi, J.T. (2006). Rheology of Soy-Ogi: Effect of Concentration and Temperature. *Journal of Food Engineering*, **72**, 141-146.
20. Maceiras, R., Alvarez, E., Cancela, M.A. (2007). Rheological Properties of Fruit Purees: Effect of Cooking. *Journal of Food Engineering*, **80**, 763-769.
21. Pearson, D. (1970). The Chemical Analysis of Foods, 6th Edition, London, T.A Constable Ltd.
22. Kirk, R.E., Othmer, D.F. (1970). Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21, Second Edition, 593-683.
23. Latha, R.B., Bhat, K.K., Bhattacharya, S. (2002). Rheological Behaviour of Steamed Rice Flour Dispersions. *Journal of Food Engineering*, **51**, 125-129.
24. Howard, D.W. (1991). A Look a Viscosity. *Food Technology*, **45**, 82-84.
25. Bayındırlı, L., Özsan, O. (1992). Modeling of Thermophysical Properties of Sour Cherry Juice. *Gıda*, **17** (6), 405-407.
26. Abramovic, H., Klofutar, L. (1998). The Temperature Dependence of Dynamic Viscosity for Some Vegetable Oils. *Acta Chim. Slov.*, **45**(1), 69-77.
27. Ibarz, A., Gonzalez, C., Esplugas, S., Vicente, M. (1992). Rheology of Clarified Fruit Juices I: Peach Juices. *Journal of Food Engineering*, **15**, 49-61.
28. Rao, M., Cooley, M. J., Vitali, A. A. (1984). Flow Properties of Concentrated Juices at Low Temperatures. *Food Technology*, **38** (3), 113-119.
29. Uzomah, A., Ahiligwo, R.N. (1999). Studies on the Rheological Properties and Functional Potentials of achi (*Brachystegea eurycoma*) and ogbono (*Irvingia gabonensis*) Seed Gums. *Food Chemistry*, **67**, 217-222.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. Wanchoo, R.K., Sharma, S.K., Bansal, R. (1996). Rheological Parameters of Some Water-Soluble Polymers. *Journal of Polymer Materials*, **13**, 49-55.
34. Hassan, B.H., Hobani, A.I. (1998). Flow Properties of Roselle (*Hibiscus subdariffa* L.) Extract. *Journal of Food Engineering*, **35**, 459-570.
35. 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.
36. 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.
37. Cheng, H.N., Takai, M., Ekong, E.A. (1999). Rheology of Carboxymethylcellulose Made from Bacterial Cellulose. *Macromolecules*, **140**, 145-153.

38. 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.
39. Yaseen, E.I., Herald, T.J., Aramouni, F.M., Alavi, S. (2005). Rheological Properties of Selected Gum Solutions. *Food Research International*, **38**, 111-119.
40. 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.
41. Pilizota, V., Subaric, D., Lovric, T. (1996). Rheological Properties of CMC Dispersions at Low Temperatures. *Food Technology and Biotechnology*, **34**, 87-90.
42. 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.
43. Ghannam, M.T., Esmail, M.N. (1997). Rheological Properties of Carboxymethylcellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, **64**(2), 289-301.
44. 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.
45. Bayarri, S., Tomas, L.G., Costell, E. (2009). Viscoelastic Properties of Aqueous and Milk Systems with Carboxymethyl Cellulose. *Food Hydrocolloids*, **23**, 441-450.
46. Fledderus, J., Bikker, P., Kluess, J.W. (2007). Increasing Diet Viscosity Using Carboxymethylcellulose in Weaned Piglets Stimulates Protein Digestibility. *Livestock Science*, **109**, 89-92.
47. Valenza, D.C., Merle, L., Mocanu, G., Picton, L., Muller, G. (2005). Rheological Properties of Hydrophobically Modified Carboxymethylcelluloses. *Carbohydrate Polymers*, **60**, 87-94.
48. 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.
49. 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.
50. Grigelmo, N. M., Ibarz, A., R., Martin, O. B. (1999). Rheology of Peach Dietary Fibre Suspensions. *Journal of Food Engineering*, **39**, 91-99.
51. 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.
52. Bhandari, B., D'arcy, B., Chow, S. (1999). Rheology of Selected Australian Honeys. *Journal of Food Engineering*, **41**(1), 65-68.