

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**NaCMC SUBSTİTÜSYON ANALİZİNDE KULLANILAN
ASTM D – 1439 STANDARTI METOTLARININ
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEMİLE ÇETİN TOSUN

DENİZLİ, OCAK - 2025

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**NaCMC SUBSTİTÜSYON ANALİZİNDE KULLANILAN
ASTM D – 1439 STANDARTI METOTLARININ
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEMİLE ÇETİN TOSUN

DENİZLİ, OCAK - 2025

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

CEMİLE ÇETİN TOSUN

ÖZET

NaCMC SUBSTİTÜSYON ANALİZİNDE KULLANILAN ASTM D – 1439 STANDARTI METOTLARININ GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEMİLE ÇETİN TOSUN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. EMİN KARAPINAR)

DENİZLİ, OCAK - 2025

Selülozun sodyum hidroksit ile alkali hale getirilmesi ve sonrasında monokloroasetik asit ya da sodyum tuzu ile eterleşmesi sonucu oluşan sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC), en yaygın kullanılan selüloz türevlerinden bir tanesidir. Reaksiyon sonucu yan ürün olarak oluşan sodyum klorür ve sodyum glukolatın uzaklaştırıldığı ürün grupları saf tip NaCMC olarak adlandırılırken, herhangi bir saflaştırma işleminin yapılmadığı grup teknik tip NaCMC olarak adlandırılır. Eterleşme reaksiyonunda yer değiştiren grupların sayısını belirten sübstitüsyon derecesi (SD), NaCMC'nin nihai özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. SD değerinin ölçülmesi için kabul görmüş uluslararası standartlar IS 3520:1992 (2019) ve ASTM D – 1439 (2022) Metot-A ve Metot-B standartlarıdır. IS metodu tekrarlanabilirlik oranının düşük olması sebebiyle, son dönemde uluslararası dönemde popülerliğini yitirmiş ve yerini ASTM D-1439 metotlarına bırakmıştır. Kendi içinde iki farklı metoda ayrılan ASTM D-1439 Standardı'na göre Metot-A ile teknik tip ve SD değeri 0,85' e kadar olan NaCMC türleri analiz edilebilirken, Metot-B ile saf tip ve tüm SD değerine sahip CMC türleri analiz edilebilmektedir. Metot A ile sınırlı bir SD değeri ölçülebiliyorken aynı zamanda metot içerisinde el ile geri titrasyon olması sebebi ile tekrarlanabilirliği düşük sonuçlar elde edilmektedir. Bu noktada ticari olarak geniş kullanım alanına sahip, SD değeri 0,85' ten yüksek olan NaCMC türleri için yeni ve tekrarlanabilirliği yüksek bir metot ihtiyacı oluşmaktadır. Bu çalışmada amaçlanan, belirtilen ihtiyaçları giderecek bir metot geliştirmek ve geliştirilen bu metodun teknik ve saf türdeki NaCMC'lerin tüm SD değerlerini yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik oranı ile analiz edilebilmektir. Bu çalışmada toplam 375 adet SD analizi gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Eterleşme Derecesi, Sodyum Karboksimetil Selüloz, NaCMC, Sübstitüsyon derecesi, Standart ASTM D-1439, Potansiyometrik Titrasyon

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF DEGREE OF ETHERIFICATION METHODS İN ASTM D-1439 FOR NaCMC

MSC THESIS

CEMİLE ÇETİN TOSUN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMİSTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. EMİN KARAPINAR

DENİZLİ, JANUARY 2025

Sodium carboxymethyl cellulose (NaCMC), which is formed by alkalizing cellulose with sodium hydroxide and then etherifying it with monochloroacetic acid or sodium salt, is one of the most widely used cellulose derivatives. The product groups from which sodium chloride and sodium glycolate, which are formed as by-products as a result of the reaction, are removed are called pure-type NaCMC, while the group from which no purification process is performed is called technical-type NaCMC. The degree of substitution (SD), which indicates the number of groups displaced in the etherification reaction, is one of the most important parameters affecting the final properties of NaCMC. The internationally accepted standards for measuring the SD value are IS 3520:1992 (2019) and ASTM D-1439 (2022) Method-A and Method-B standards. Due to its low reproducibility rate, the IS method has recently lost its popularity internationally and has been replaced by ASTM D-1439 methods. According to ASTM D-1439 Standard, which is divided into two different methods, technical type and NaCMC types with SD value up to 0.85 can be analyzed with Method-A, while pure type and all types with SD value can be analyzed with Method-B. While a limited SD value can be measured with Method A, at the same time, low repeatability results are obtained due to manual back titration in the method. At this point, a new and highly repeatable method is needed for NaCMC types with SD value higher than 0.85, which has a wide commercial usage area. The aim of this study is to develop a method that will meet the specified needs and to analyze all SD values of technical and pure type NaCMCs with high accuracy and repeatability rate with this developed method. In this study, 375 SD analysis were performed.

KEYWORDS: Degree of Etherification, Sodium Carboxymethyl Cellulose, NaCMC, Degree of Substitution, Standart ASTM D-1439, Potantiometric Titration

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL ve KISALTMA LİSTESİ	x
ÖNSÖZ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. SELÜLOZ	4
2.1 Selüloz Kaynakları	4
2.2 Selüloz Üretim Yöntemleri.....	7
2.3 Selülozun Yapısı.....	9
2.3.1 Selülozun Moleküler Yapısı	9
2.3.2 Hidrojen Bağı.....	11
2.3.3 Selülozun Kristal Yapısı	12
3. SELÜLOZ TÜREVLERİ	16
3.1 Selüloz Esterleri	18
3.1.1 Selüloz Asetat	18
3.1.2 Selüloz Ksantat	18
3.1.3 Selüloz Nitrat	18
3.2 Selüloz Eterleri	19
3.2.1 Metil Selüloz.....	21
3.2.2 Etil Selüloz.....	22
3.2.3 Hidroksietil Selüloz	22
3.2.4 Hidroksipropil Selüloz.....	23
3.2.5 Sodyum Karboksimetil Selüloz	23
3.2.5.1 Sodyum Karboksimetil Selüloz Üretim Yöntemi	24
3.2.5.2 CMC' nin Özelliklerini Etkileyen Reaksiyon Faktörleri.....	28
3.2.5.2.1 Çözücü Sistemlerinin Etkisi.....	28
3.2.5.2.2 Eterleşme Sıcaklığı	29
3.2.5.2.3 Eterleştirici Ajanın Dozu	29
3.2.5.2.4 Alkali Konsantrasyonu	30
3.2.5.3 CMC için Standart Test Metotları.....	32
3.2.5.3.1 Nem İçeriği	32
3.2.5.3.2 Aktif Madde (%CMC)	32
3.2.5.3.3 Sodyum Klorür İçeriği	33
3.2.5.3.4 Sodyum Glukolat İçeriği.....	33
3.2.5.3.5 Viskozite	33
3.2.5.3.6 Yığın Yoğunluğu	37
3.2.5.3.7 Sübstitüsyon Derecesi (SD).....	37
3.2.5.3.7.1 SD Etkileyen Faktörler.....	38
3.2.5.3.7.1.1 Selüloz Kaynağı	38
3.2.5.3.7.1.2 Reaktiflerin Konsantrasyon Aralığı.....	38
3.2.5.3.7.1.3 Reaksiyon Türü, Süresi ve Sıcaklığı	38
3.2.5.3.7.1.4 Selüloz Parçacık Boyutu	39

3.2.5.3.7.2	SD Ölçüm Metotları.....	39
3.2.5.3.7.2.1	Test Metodu A – ASTM D-1439 (2022).....	39
3.2.5.3.7.2.1.1	Geri Titrasyon.....	39
3.2.5.3.7.2.2	Test Metodu B–ASTM D–1439(2022)	40
3.2.5.3.7.2.2.1	Susuz Asit-Baz Titrasyonu	40
3.2.5.3.7.2.2.1.1	Potansiyometrik Titrasyon	41
3.2.5.3.7.2.3	SD Değerinin Belirlenmesi-IS3520–1992(2019) 47	
3.2.5.4	CMC Kullanım Alanları.....	47
3.2.5.4.1	Gıda Sektörü	47
3.2.5.4.2	Diş Macunu Sektörü	48
3.2.5.4.3	Deterjan Sektörü	48
3.2.5.4.4	Seramik Sektörü.....	48
3.2.5.4.5	Sondaj Sektörü.....	49
3.2.5.4.6	Kâğıt Sektörü	49
3.2.5.4.7	Tekstil ve Baskı Sektörü.....	50
3.2.5.4.8	Maden ve Peletleme Sektörü	50
3.2.5.4.9	Yapıştırıcı ve Tutkal Sektörü.....	50
3.2.5.4.10	Su Bazlı Boya ve Yapı Sektörü	51
3.2.5.4.11	Pil Sektörü.....	51
3.2.5.4.12	İlaç ve Kozmetik Sektörü	51
3.2.5.4.13	Diğer Sektörler.....	51
4.	MATERYAL ve YÖNTEM.....	52
4.1	Kullanılan Kimyasallar.....	52
4.2	Kullanılan Ekipmanlar	53
4.3	Kullanılan Metotlar	54
4.3.1	Indian Standarts 3520:1992 (2019).....	54
4.3.1.1	Aktif Madde İçeriğinin Belirlenmesi (CMC, %)	54
4.3.1.2	SD Değerinin Belirlenmesi	55
4.3.2	ASTM D – 1439 (2022).....	56
4.3.2.1	Aktif Madde İçeriğinin Belirlenmesi (CMC, %)	57
4.3.2.2	Test Metodu A – Asit Yıkama – ASTM D-1439	58
4.3.2.3	Test Metodu B – Susuz Titrasyon – ASTM D – 1439.....	60
5.	DENEYSEL BÖLÜM	62
5.1	Kullanılan Metotların Değerlendirilmesi	63
5.1.1	IS 3520:1992 Metodunun Referans Numune İçin Uygulanması. 63	
5.1.2	IS 3520:1992 Metodunun Teknik ve SD<0,85 Türler için Uygulanması.....	63
5.1.3	IS 3520:1992 Metodunun Teknik ve SD>0,85 Türler için Uygulanması.....	64
5.1.4	IS 3520:1992 Metodunun Saf ve Farklı SD Aralığındaki CMC Türleri için Uygulanması.....	65
5.1.5	ASTM D-1439 Metot A - Asit Yıkama Metodunun Teknik ve SD<0,85 Türler için Uygulanması.....	66
5.1.6	ASTM D-1439 Metot A - Asit Yıkama Metodunun Teknik ve SD>0,85 Türler için Uygulanması.....	66
5.1.7	ASTM D-1439 Metot B Susuz Titrasyon Metodunun Referans Numune için Uygulanması	67
5.1.8	ASTM D-1439 Metot-B Susuz Titrasyon Metodunun Saf ve Farklı SD Aralığındaki CMC Türleri için Uygulanması	70
5.2	Geliştirilecek Olan Metot Değerlendirilmesi	71

5.2.1	Teknik ve Saf Tip SD Değeri Karşılaştırması	71
5.2.2	Geliştirilen Metodun Referans Numune için Uygulanması.....	72
5.2.3	Geliştirilen Metodun Teknik Tip ve $SD > 0,85$ CMC Türlerine Uygulanması	73
5.2.4	Geliştirilen Metodun Teknik Tip ve $SD < 0,85$ CMC Türlerine Uygulanması	73
5.2.5	Geliştirilen Metodun Saf Tip ve Farklı SD Değerlerine Uygulanması	74
5.2.6	Geliştirilen Metodun Nötr Olmayan Teknik ve Saf Tip Farklı SD Aralıklarına Uygulanması.....	75
5.2.7	Geliştirilen Metot Nötrleşme Basamağının Aktif Madde Değerine Etkisi	76
5.2.8	Geliştirilen Metotla Saf ve Teknik Tüm SD Aralıkları için Yapılan Analizler.....	77
6.	ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA	79
6.1	Kullanılan Metotların Sonuçları	79
6.1.1	IS 3520:1992 Metodunun Referans Numune İçin Uygulanması.....	79
6.1.2	IS 3520:1992 Metodunun Teknik ve $SD < 0,85$ Türler için Uygulanması	80
6.1.3	IS 3520:1992 Metodunun Teknik ve $SD > 0,85$ Türler için Uygulanması	81
6.1.4	IS 3520:1992 Metodunun Saf ve Tüm SD Değerleri için Uygulanması	82
6.1.5	ASTM D-1439 Metot-A Asit Yıkama Metodunun Teknik ve $SD < 0,85$ Türler için Uygulanması.....	83
6.1.6	ASTM D-1439 Metot-A Asit Yıkama Metodunun Teknik ve $SD > 0,85$ Türler için Uygulanması.....	84
6.1.7	ASTM D-1439 Metot B Susuz Titrasyonun Referans Numune İçin Uygulanması.....	85
6.1.8	ASTM D-1439 Metot-B Susuz Titrasyon Metodunun Saf ve Farklı SD Aralığındaki CMC Türleri için Uygulanması	85
6.2	Geliştirilecek Olan Metot Değerlendirilmesi	86
6.2.1	Teknik ve Saf Tip SD Değeri Karşılaştırması	87
6.2.2	Geliştirilen Metodun Referans Numune İçin Uygulanması	87
6.2.3	Geliştirilen Metodun Teknik Tip ve $SD > 0,85$ CMC Türlerine Uygulanması	88
6.2.4	Geliştirilen Metodun Teknik Tip ve $SD < 0,85$ CMC Türlerine Uygulanması	89
6.2.5	Geliştirilen Metodun Saf Tip ve Farklı SD Değerlerine Uygulanması	90
6.2.6	Geliştirilen Metodun Nötr Olmayan Teknik ve Saf Tip Farklı SD Aralıklarına Uygulanması.....	91
6.2.7	Geliştirilen Metot Nötrleşme Basamağının Aktif Madde Değerine Etkisi	92
6.2.8	Geliştirilen Metotla Saf ve Teknik Tüm SD Aralıkları için Yapılan Analizler.....	93
7.	SONUÇ VE ÖNERİLER:.....	95
8.	KAYNAKLAR.....	97
9.	ÖZGEÇMİŞ.....	101

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Önemli selüloz kaynaklarının seçimi: a) Sert ağaç (kayın ağacı), b) Bambu, c) Pamuk, d) Sisal, e) Tunikin, f) Gluconacetobacter xylinum (Heinze 2015).....	5
Şekil 2.2: Basitleştirilmiş bir gösterimde, bitki hücre duvarı, hemiselüloz ve lignin ile kaplanmış kristal slüloz mikrofibrillerinin bir koleksiyonu (Moran 2013).....	7
Şekil 2.3: Ahşabın delignifikasyonu (Klemm ve diğ. 1998).....	8
Şekil 2.4: β 1-4 glikozidik bağı ve zincir içi hidrojen bağı gösteren bir selüloz ünitesinin moleküler yapısı (Poletto ve diğ. 2013).	9
Şekil 2.5: Selülozun moleküler yapısı (Klemm ve diğ. 1998).	10
Şekil 2.6: Hidrojen bağı sistemi a) Selüloz I, b) Selüloz II (Heinze 2015).....	12
Şekil 2.7: X-ray kırınım modelleri a) Selüloz I _B , b) Selüloz III _I , c) Selüloz IV _I , d) Selüloz II, e) Selüloz III _{II} , f) Selüloz IV _{II} (Heinze 2015).....	12
Şekil 2.8: Katı hal 13 C-NMR spektrumları a) Selüloz I _B , b) Selüloz III _I , c) Selüloz IV _I , d) Selüloz II, e) Selüloz III _{II} , f) Selüloz IV _{II} (Heinze 2015).....	13
Şekil 2.9: Modeller a) Selüloz I _B , b) Selüloz II, c) Selüloz III _I , d) selüloz IV _I (Heinze 2015).....	14
Şekil 3.1: Selüloz türevlerinin sınıflandırılması: a) Selülozun türevlerine kimyasal dönüşüm prosedürleri, b) Selüloz türevlerinin kimyasal yapısı (Seddiqi ve diğ 2020).....	17
Şekil 3.2: Selüloz türevlerine dönüşüm reaksiyonu (Feller ve Wilt 1990).	19
Şekil 3.3: Selüloz eterleri sentezi kimyasal adımları (Feller ve Wilt 1990).	20
Şekil 3.4: Selüloz ve karboksimetil selüloz arasındaki temel yapısal fark (Rahman ve diğ. 2021).....	23
Şekil 3.5: Merserizasyon (alkalizasyon) reaksiyonu (Almlöf 2010).	25
Şekil 3.6: Eterifikasyon reaksiyonu (Almlöf 2010).	25
Şekil 3.7: Yan reaksiyon (Almlöf 2010).	25
Şekil 3.8: CMC üretmek için alkalizasyon ve eterifikasyon reaksiyon sıcaklıkları (Almlöf 2010).....	25
Şekil 3.9: Çeşitli kaynaklardan CMC üretiminin şematik gösterimi (Rahman ve diğ 2021).	27
Şekil 3.10: Sıfırlanmış CMC için proses akış diyagramı (Stigsson ve diğ. 2004).....	27
Şekil 3.11: Merzerizasyon sırasında solvent etkisi (Almlöf 2010).	28
Şekil 3.12: Brookfield viskozimetre	35
Şekil 3.13: Fann viskozimetre.....	35
Şekil 3.14: Höppler viskozimetre.....	36
Şekil 3.15: Ford cup viskozimetre	36
Şekil 3.16: Sıkıştırılmış yoğunluk ölçer.....	37
Şekil 3.17: Elektrokimyasal hücre (https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/behicey/133411/potansiyometri.pdf).	42
Şekil 3.18: Potansiyometrik titrasyon eğrisi (Beşergil 2002)	44
Şekil 3.19: Potansiyometrik titrasyon eğrisinin birinci türevi (Beşergil 2002).	44
Şekil 3.20: Potansiyometrik titrasyon eğrisinin ikinci türevi (Beşergil 2002).....	45

Şekil 3.21: Otomatik potansiyometrik titratör	46
Şekil 5.1: Referans CMC ASTM D-1439 Metot B uygulanması titrasyon raporu – analiz 4.....	68
Şekil 5.2: Referans CMC ASTM D-1439 Metot B uygulanması titrasyon raporu – analiz 1.....	69
Şekil 6.1: Teknik ve $SD < 0,85$ CMC türleri için IS 3520:1992 metodu uygulanması sonuçları.....	80
Şekil 6.2: Teknik ve $SD > 0,85$ CMC türleri için IS 3520:1992 metodu uygulanması sonuçları.....	81
Şekil 6.3: Saf tip ve tüm SD değerleri için IS 3520:1992 metodu uygulanması sonuçları.....	82
Şekil 6.4: Teknik ve $SD < 0,85$ türleri için ASTM D-1439 Metot A uygulanması sonuçları.....	83
Şekil 6.5: Teknik ve $SD > 0,85$ CMC türleri için ASTM D-1439 Metot A uygulanması sonuçları.....	84
Şekil 6.6: Saf ve farklı SD aralığındaki CMC numuneleri ASTM D-1439 Metot B uygulanması sonuçları	86
Şekil 6.7: Teknik CMC ve saflaştırılma sonrası SD değerleri	87
Şekil 6.8: Teknik ve $SD > 0,85$ CMC türlerine geliştirilen metodun uygulanması sonuçları.....	89
Şekil 6.9: Teknik ve $SD < 0,85$ CMC türlerine geliştirilen metodun uygulanması	90
Şekil 6.10: Saf tip ve farklı SD aralığındaki CMC türlerine geliştirilen metodun uygulanması sonuçları.....	91
Şekil 6.11: Nötralleştirilen ve nötralleştirilmeyen CMC geliştirilen metot SD sonuçları	92
Şekil 6.12: Nötralleştirme basamağının %CMC analizine etkisi.....	93
Şekil 6.13: Teknik ve saf tip farklı SD aralıkları için geliştirilen metot analiz sonuçları.....	94

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Ticari açıdan önemli selüloz ester ve eterleri (Granström 2009). ...	16
Tablo 3.2: Selüloz eterleri, eterleşme ajanları, yan ürünler (Feller ve Wilt 1990).	21
Tablo 3.3: Karboksimetil selüloz (CMC) sınıfları ve tipik uygulamaları (Adden 2009).	26
Tablo 3.4: Dönme elemanları ve hızları (ASTM D – 1439).	34
Tablo 4.1: Kullanılan kimyasallar	52
Tablo 4.2: Kullanılan ekipmanlar	53
Tablo 5.1: Referans CMC analiz raporu	62
Tablo 5.2: Referans CMC numunesi IS 3520:1992 metodu sonuçları	63
Tablo 5.3: Teknik ve $SD < 0,85$ CMC türleri için IS 3520:1992 metodu sonuçları	63
Tablo 5.4: Teknik ve $SD > 0,85$ CMC türleri için IS 3520:1992 metodu sonuçları	64
Tablo 5.5: Saf ve farklı SD değerlerine IS 3520:1992 metodu uygulanması sonuçları	65
Tablo 5.6: Teknik ve $SD < 0,85$ CMC türleri için ASTM D-1439 Metot A sonuçları	66
Tablo 5.7: Teknik ve $SD > 0,85$ CMC türlerine ASTM D-1439 Metot A uygulanması sonuçları	67
Tablo 5.8: Referans CMC numunesi ASTM D-1439 Metot B uygulanması sonuçları	67
Tablo 5.9: Saf ve farklı SD aralığındaki CMC türlerine ASTM D-1439 Metot B uygulanması sonuçları	70
Tablo 5.10: Teknik ve $SD < 0,85$ olan CMC türleri ve laboratuvarda saflaştırılmaları sonrası % CMC ve SD sonuçları	71
Tablo 5.11: Referans CMC aktif madde çökeleği aktif madde sonuçları	72
Tablo 5.12: Referans CMC numunesine geliştirilen metodun uygulanması	72
Tablo 5.13: Referans CMC geliştirilen metot ve ASTM D-1439 Metot B sonuçları	73
Tablo 5.14: Teknik tip ve $SD > 0,85$ CMC türleri için geliştirilen metodun uygulanması sonuçları	73
Tablo 5.15: Teknik tip ve $SD < 0,85$ CMC türlerine geliştirilen metodun uygulanması sonuçları	74
Tablo 5.16: Saf tip ve farklı SD değerlerindeki CMC türlerine geliştirilen metodun uygulanması sonuçları	75
Tablo 5.17: Nötralleştirilen ve nötralleştirilmeyen CMC numunelerine geliştirilen metodun uygulanması sonuçları	76
Tablo 5.18: Nötralleştirme basamağının aktif madde değerine etkisi sonuçları	77
Tablo 5.19 : Teknik ve saf tip farklı SD aralıklarına geliştirilen metodun uygulanması sonuçları	78
Tablo 6.1: Referans CMC numunesi IS 3520:1992 uygulanması ölçüm yüzde farkları	79

Tablo 6.2: Referans CMC ASTM D-1439 Metot B uygulanması	
ölçüm yüzde farkları.....	85
Tablo 6.3: Referans CMC geliştirilen metot uygulanması ölçüm	
yüzde farkları.....	88
Tablo 7.1: Manuel ve otomatik titrasyon farkları	95

SEMBOL ve KISALTMA LİSTESİ

NaCMC	:	Sodyum Karboksimetil Selüloz
CMC	:	Karboksimetil Selüloz
CMC %	:	Yüzde Karboksimetil Selüloz
PAC	:	Polianyonik Selüloz
API	:	Amerikan Petrol Enstitüsü
SD	:	Sübstütüsyon Derecesi
AGU	:	Anhidroglikoz
MCA	:	Monokloroasetik Asit
SMCA	:	Sodyum Monokloro Asetat
NaMCA	:	Monokloroasetik Asit Sodyum Tuzu
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
ASTM	:	Amerikan Test ve Malzeme Derneği
IS	:	Indian Standart
Ag/AgCl	:	Gümüş / Gümüş Klorür
Cu	:	Bakır
Cd	:	Kadmiyum
EtOH	:	Etil Alkol
IPA	:	İzopropil Alkol
HCl	:	Hidroklorik Asit
mL	:	mililitre
g	:	gram
MET	:	Monotonik Ekvivalens Noktası Titrasyonu
DET	:	Dinamik Ekvivalens Noktası Titrasyonu
SET	:	Önceden Belirlenmiş DönümNoktası Titrasyonu
EP₁	:	Eşdeğerlik Noktası – 1
Nm	:	Nanometre
β	:	Beta
°C	:	Celcius
Na⁺	:	Sodyum iyonu
OH⁻	:	Hidroksit iyonu
C2	:	2. Karbon
C3	:	3. Karbon
C6	:	6. Karbon
Na⁺	:	Sodyum iyonu
OH⁻	:	Hidroksit iyonu

ÖNSÖZ

Öncelikle tez konusu seçerken isteklerimi göz önünde bulundurup bana yardımcı olan, bilgi birikimi ve deneyimlerinden faydalandığım, aynı zamanda lisans tezimi de yönetmiş olan tez danışmanım Prof. Dr. Emin Karapınar' a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın hayata geçirilmesi sürecinde her aşamada yanımda olan, karşılaştığım tüm sorunlarda çözümleriyle yoluma ışık tutan, her anlamda desteğini esirgemeyen ve değerli yorumları ile tezimi şekillendirmeme yardımcı olan eşim Yük. Kimyager Onur Tosun' a teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca beni hep destekleyen ve bana olan sonsuz güvenleri için annem Ayşe Vural ve dedem Ethem Vural' a sonsuz şükranlarımı sunar ve teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca kaynak anlamında çalışmama imkân tanıyan ve uygun ortamı sağlayan DENKİM yöneticilerine teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Her anhidroglukoz ünitesinin birbirine β -(1,4) glikozit bağı ile bağlı olduğu selüloz, doğada en yaygın bulunan polimerdir. Selüloz, her bir anhidroglukoz biriminde üç adet hidroksil grubuna sahiptir. Bu hidroksil gruplarının gerekli reaksiyon unsurları ile aktive edilmesiyle farklı selüloz türevlerine dönüşümü sağlanır.

Sodyum karboksimetil selüloz, selüloz türevleri arasında yaygın bir kullanım oranına sahip olmakla birlikte teknik ve saf tip olmak üzere iki farklı üretim tekniği ile üretilmektedir. Üretim aşamalarında ilk basamak; yüzey alanını küçülterek reaksiyon verimini arttırmak amacıyla selülozun öğütülmesidir. İkinci basamakta, öğütülen selüloz belirli konsantrasyonlardaki sodyum hidroksit ile muamele edilerek alkalizasyon işlemi gerçekleştirilir. Bazı durumlarda alkalizasyon verimini arttırmak amacıyla etil alkol, izopropil alkol gibi farklı solventler kullanılabilir. Alkali selülozun eterleşme ajanı olarak kullanılan monokloroasetik asit veya soydum tuzu ile Williamson eter sentezine göre eterleştirilmesi sonrasında sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC) elde edilir. Elde edilen ürün, istenilen fiziksel özelliklere göre farklı tip kurutma sistemlerinde kurutulur. Eterleşme reaksiyonunda oluşan yan ürünler olan sodyum klorür ve sodyum glukolatı barındıran CMC teknik tip olarak adlandırılırken, yan ürünlerin belirli konsantrasyondaki etil alkol çözeltisi ile uzaklaştırılması sonucu elde edilen CMC ise saf tip olarak adlandırılmaktadır. Teknik ve saf tip NaCMC arasındaki fark, yan ürünlerin varlığıdır. Ulaşılan CMC değeri aktif madde olarak tanımlanır ve elde edilen ürünün saflığını belirtir.

CMC için farklı kullanım alanlarına göre öne çıkan çözünürlük, çözelti berraklığı, kararlılık ve tuz toleransı gibi faktörleri etkileyen en önemli kimyasal parametrelerden birisi ise süstitüsyon derecesi (SD) değeridir. SD değeri hidroksil gruplarının karboksimetil grupları ile süstitüe edilmelerinin ortalama sayısı olarak tanımlanmaktadır.

Literatür taraması yapıldığında SD ölçümü ile ilgili bazı yöntemlere rastlanmıştır ve bu yöntemler şu şekilde özetlenebilir:

Conner ve Eyler (1950) yaptığı çalışmada yer alan bakır tuzu yöntemi, karboksimetil gruplarının tuz iyonlarıyla etkileşimi sonucu polimerin bakır tuzu ile niceliksel çökmesine ve Cu iyonlarının fazlasının geri titrasyonuna dayanmaktadır. Fakat SD değeri test koşulları altında bakırla çökelti oluşturacak herhangi bir tuzun varlığından etkilendiği için bu metot sadece saf tip CMC türlerine uygulanmaktadır. Saf türler için analiz uzunluğu sebebiyle (6-8 saat) kalite kontrol laboratuvarı uygulaması olarak kullanılması tavsiye edilmemekte ve sadece kontrol tipi olmayan analitik çalışmalarda kullanımı gerçekleştirilmektedir. Öte yandan Şahin (2018) yaptığı çalışmada, bu yöntemin bakır kullanımı sebebiyle çözünmeyen polimerik tuzların oluşumuna sebep olması ve ek laboratuvar atık yükü getirmesi sebebiyle çevre dostu bir metot olmadığını vurgulamıştır.

Markovic ve diğ. (2007) yaptığı çalışmada ise SD ölçümü için gaz kromatografisi ile bir prosedür geliştirilmiştir. Prosedür, CMC' nin hidrolizine ve triflorobis (trimetilsilil) asetamid vasıtasıyla sililasyona dayanmakta olup, elde edilen şekerlerin kromatografik analizine ve bu sayede CMC' nin SD değerinin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntemde gaz kromatografisinin karbonhidratlara uygulanması, diğer organik bileşik sınıflarına kıyasla daha zordur. Çünkü ana sorun, polar bileşiklerin zayıf uçuculuğu ve bunların niceliksel miktarlarda buharlaşabilir bileşiklere kolayca dönüştürülememesi olarak ifade edilmiştir. Fakat yine aynı çalışmada altmışlı yılların başlarında karbonhidratların türetilmesi için reaktifler geliştirilmeye başlandığı için bu sorunların ortadan kalktığına değinilmiştir. Bu yöntem basit ve hızlı bir yöntem olmasına karşın mutarotasyon nedeniyle şekerde birden fazla tepe noktası ortaya çıktığı için karbonhidratlarda uygulaması zordur. Ayrıca ekipmanın pahalı olması bu metodun CMC kalite kontrol laboratuvarlarında uygulanabilirliğini nerdeyse imkânsız kılmaktadır.

Heinze ve diğ. (1993) yaptıkları çalışmada ise SD modellemesi için en yaygın metotların ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopileri olduğundan bahsetmiş ve SD değeri için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanarak yeni bir prosedür geliştirmişlerdir. Bu çalışma, CMC' nin SD deseninin ve toplam SD değerinin belirlenmesi için hızlı ve kullanışlı yeni bir yöntem sunar. Fakat ekipman pahalı olduğu için kalite kontrol laboratuvarlarında uygulanabilirlik yönünden çok tercih edilmemektedir.

Shakun ve diğ. (2013) çalışmalarında SD ölçümü ve dağılımı üzerine gradient sıvı adsorpsiyon kromatografisi kullanarak bir prosedür geliştirmişlerdir. Fakat ekipmanın maliyeti nedeniyle sektörde uygulanması oldukça zordur.

Yu. ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada SD değeri ve dağılımı için selüloz enzimi ile enzimatik hidroliz tekniği kullanmışlardır. Bu teknik ile SD değerinin yanı sıra ıslanabilirlik, hidrofillik ve SD düzeni hakkında yorum yapmışlardır. SD değerini ölçmekten ziyade diğer parametreleri de yorumlamak açısından kullanılan bir metot olarak özetlenebilir.

Literatür taramalarıyla bu prosedür ve yöntemleri arttırmak mümkündür fakat uluslararası anlamda kabul görmüş SD ölçüm metotları Indian Standart (IS) 3520:1992 ve American Society for Testing and Materials (ASTM) D-1439(2022) standartlarıdır. Fakat IS metodunun tekrarlanabilir sonuçlar vermemesi sebebiyle son dönemlerde ASTM metodu daha çok tercih edilmektedir. ASTM Metot A ile teknik tip ve SD değeri 0,85 sınırına kadar ölçüm yapılabilirken, ASTM Metot B ile saf tiplerin tüm SD değerleri için ölçüm yapılabilir. Fakat bu metottaki eksiklik, teknik tip ve SD değeri 0,85 üzeri olan CMC'ler için bir ölçüm metodunun bulunmaması ve bu değerdeki CMC türlerinin sektörde oldukça yaygın kullanılmasıdır. Bu çalışmada ana amaç, teknik tip ve SD değeri 0,85 üzeri olan türler için SD metodu geliştirmektir. Sonuçlar incelendiğinde, amaçlanan bu hedefe ulaşılmıştır. Buna ek olarak, geliştirilen metot sayesinde teknik veya saf tip fark etmeksizin tüm SD aralığındaki değerlerin ölçümü tek bir metoda indirgenmiş ve değişen türler için farklı metotlara ihtiyaç kalmamıştır.

Bu sayede kişiye bağlı olmayan, tekrarlanabilirlik ve hassasiyet oranı yüksek, sadece bir adet potansiyometrik titratör ve bir adet elektrot türünün yeterli olduğu, sisteme entegre veriler sayesinde veri izlenebilirliğinin kolay olduğu, otomasyona sahip olan bir metot ortaya çıkmıştır. Bu çalışma sayesinde oluşturulan metot ile CMC kalite kontrol laboratuvarlarındaki SD ölçümünü; daha az zaman, işçilik, sarfiyat ve maliyet harcayarak gerçekleştirmek mümkün olmuştur.

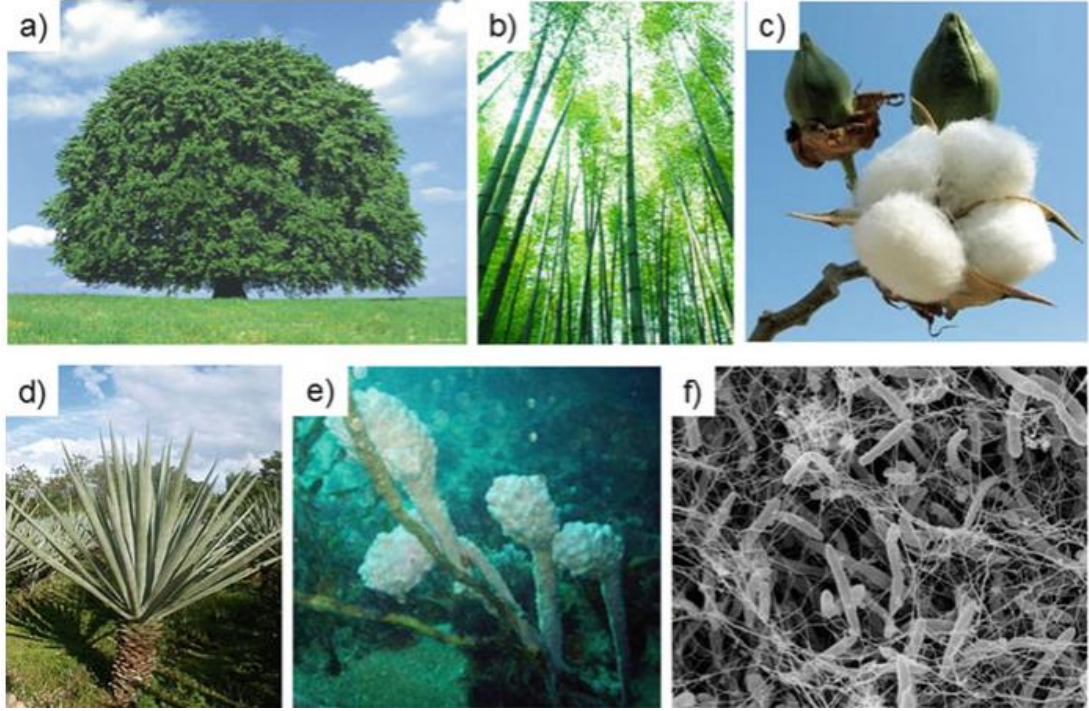
2. SELÜLOZ

Selüloz ilk kez 1838 yılında Fransız kimyager Anselme Payen tarafından yeşil bitkilerden sentezlenmiş ve dört yıl sonra elementel bileşimi rapor edilmiştir. Dünyadaki en yaygın organik polimer olan selüloz, toplam yıllık biyokütle üretiminin yaklaşık $1,5 \times 10^{12}$ tonunu temsil eder ve neredeyse tükenmez bir hammadde kaynağı olarak kabul edilir. Büyüleyici bir yapıya sahip olmasının yanı sıra yenilenebilirlik, kullanılabilirlik, toksik olmama, düşük maliyet, çevre dostu olma, biyoyumluluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik, termal, kimyasal stabilite ve türetilebilirlik gibi birçok etkileyici özelliğe sahiptir. Selülozun çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle çok yönlü yapılandırılması; kâğıt, tekstil, film, dolgu maddeleri, inşaat malzemeleri, kompozitler vb. gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamıştır (Qi 2017).

2.1 Selüloz Kaynakları

Selüloz doğada; bitkilerde, hayvanlarda, alglerde, mantarlarda ve minerallerde bulunmaktadır. Ancak selülozun ana kaynağı bitki lifidir. Selüloz, bitkilerdeki karbon fraksiyonuna yaklaşık %40 oranında katkıda bulunur ve hücre duvarlarının karmaşık yapısı içerisinde yapılandırıcı bir unsur olarak görev yapar. Selüloz, bitkilerde saf formda bulunabilir, ancak ona genellikle hemiselülozlar, ligninler ve nispeten küçük miktarlarda ekstraktif maddeler eşlik eder. Odun, ağırlıkça yaklaşık %40-%50 oranında selüloz içerir. Karşılaştırılabilir miktarlar küspe (ağırlıkça %35-%45), bambu (ağırlıkça %40-%55), saman (ağırlıkça %40-%50) ve hatta keten (ağırlıkça %70-%80), kenevir (ağırlıkça %75-%80), jüt (ağırlıkça %60-%65), kapok (ağırlıkça %70-%75) ve rami (ağırlıkça %70-%75) selüloz içerir. Pamuk, ağırlıkça %90'dan fazla selüloz içeren oldukça saf bir selüloz kaynağıdır. Her yıl çok yüksek miktarda selüloz üretilir. Bu üretim sadece ağaçlardan elde edilen ağaç liflerinden değil (yaklaşık 1.750.000 kt dünya üretimi), aynı zamanda bambu (10.000 kt), pamuk lifi (18.450 kt), jüt (2.300 kt), keten (830 kt), sisal (378 kt), kenevir (214 kt) ve rami (100 kt) gibi yıllık bitkilerden de oluşmaktadır. Ek olarak; çeşitli mantarlar ve yeşil algler selüloz üretir (örneğin, *Valonia ventricosa*, *Chaetamorphia melagonicum*, *Glaucocystis*) ve ascidians gibi bazı deniz hayvanların dış zarlarında selüloz bulunur. Ayrıca *Gluconacetobacter*,

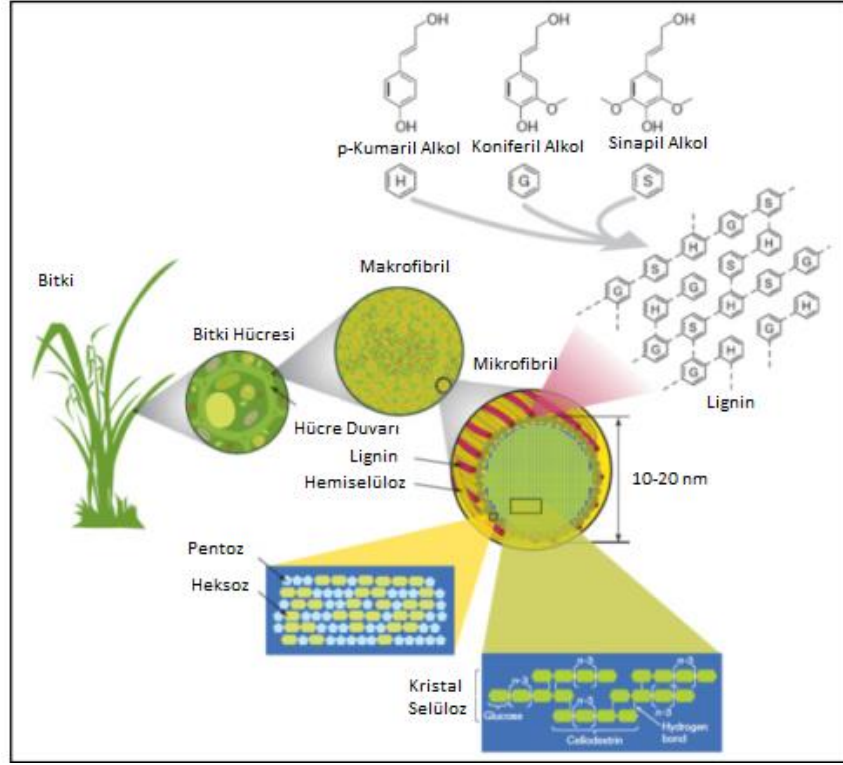
Agrobacterium, Pseudomonas, Rhizobium ve Sarcina cinsi bakteriler glikozdan ve diğer çeşitli karbon kaynaklarından bakteriyel selüloz sentezleyebilir. Doğrudan lifli bir ağ olarak üretilen bakteriyel selüloz; lignin, pektin, hemiselüloz veya diğer biyojenik ürünleri içermez; çok yüksek derecede kristal yapıya ve yüksek derecede polimerizasyona (PD) sahiptir (Heinze 2015).



Şekil 2.1: Önemli selüloz kaynaklarının seçimi: a) Sert ağaç (kayın ağacı), b) Bambu, c) Pamuk, d) Sisal, e) Tunikin, f) *Gluconacetobacter xylinum* (Heinze 2015).

Bitkiler, içlerinde bulunan farklı miktarlardaki proteinler, lipitler ve yapısal polimerler ile (örneğin polisakkaritler ve polifenolik bileşikler) yansıtılan farklı fiziksel özelliklere sahip çeşitli hücrelerden oluşur. Tüm bitki hücrelerinin ortak özelliklerinden biri; sadece hücreye şeklini, mekanik gücünü ve patojen direncini sağlamakla kalmayıp aynı zamanda bitkilere değişken ortamlarda büyümelerini sağlayan önemli bir etkileşim olan, hücreden hücreye yapışmaya da katılan sert bir hücre duvarının (kalınlıkları 0,1 μm -10 μm arasında değişen) varlığıdır. Bitki hücre duvarlarının yapısı; orta lamel, birincil hücre duvarı ve ikincil hücre duvarı olarak adlandırılan üç katmanla tanımlanır. Bu katmanlar bileşimlerine, hücre büyümesi sırasındaki rollerine ve gerilme veya basınç kuvvetlerine direnme kabiliyetlerine göre karakterize edilmiştir. Bitki hücre duvarları genel olarak selüloz, hemiselüloz ve pektik

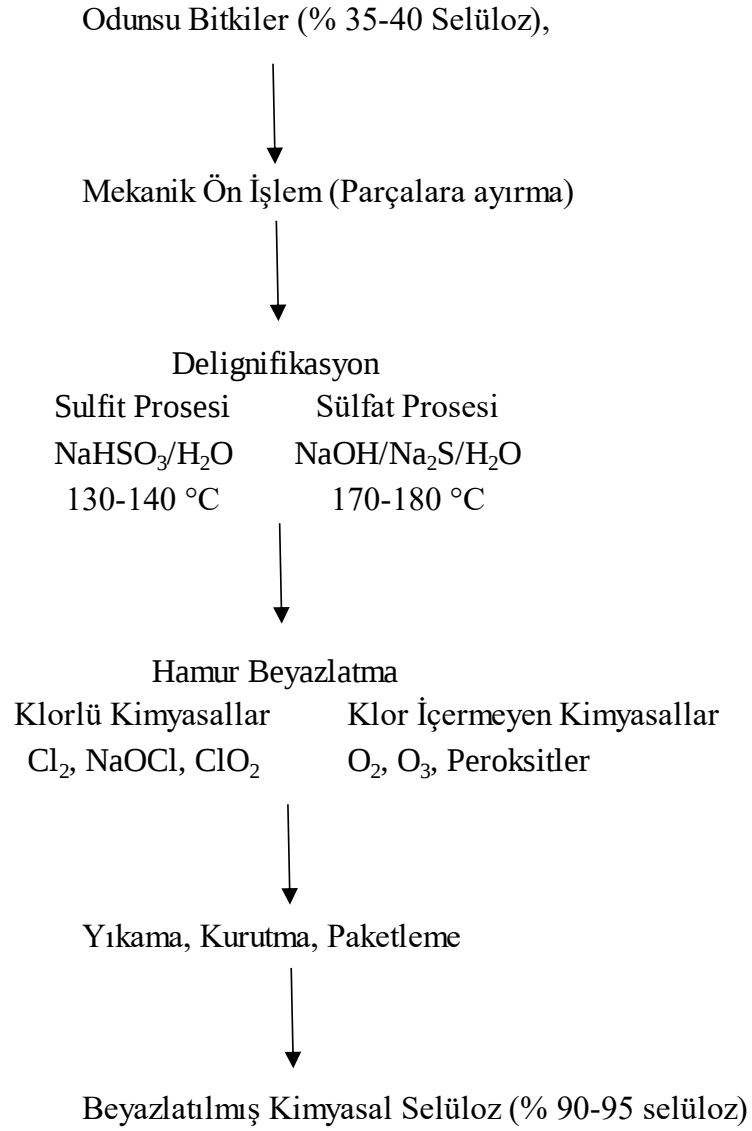
polisakkaritler olarak gruplandırılabilen (Şekil 2.2) ve nispi oranları bitki türüne, spesifik dokuya ve büyüme aşamasına bağlı olan çeşitli polisakkaritlerin bir kombinasyonundan oluşur. Hücre duvarlarında en bol bulunan yapısal polisakkarit olan selüloz (bitki biyokütlesinin kuru ağırlığının %15-%50'sini oluşturur), β -(1,4) glikozidik bağlarla kovalent olarak bağlanmış glikoz birimlerinin doğrusal bir polimeridir. Selüloz glukoz zincirleri, hidrojen bağı ve piranoz halka istiflenmesi yoluyla, tüm bitki hücre duvarlarının temel iskeleti olan sıkıca paketlenmiş kristal temel mikrofibriller (2 nm ile 20 nm çapında) halinde toplanır. Hücre duvarlarının en bol bulunan ikinci bileşeni olan hemiselülozlar (kuru ağırlığa göre %10-%35), genel olarak ksilanlar, mananlar, β -glukanlar ve ksiloglukanlar olarak sınıflandırılabilen pentoz ve heksozların oldukça dallanmış hetero polimerleridir. Bu dallanmış polisakkaritler, hidrojen bağları yoluyla mikrofibrillerle birleşir ve pektik polisakkaritlerle birlikte mikrofibrillerin kristal selüloz çekirdeğini saran gözenekli bir matris (gözenekler > 10 nm) oluşturur. Odunsu biyokütlerde hücre duvarı, hemiselüloza kovalent olarak bağlanmış fenil propanoid birimlerinden oluşan üç boyutlu bir polimer olan lignin (kuru ağırlığa göre %5-%30) ile daha da güçlendirilmiştir. Lignin polimerlerini oluşturan ana bileşenler; p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkoldür ve bunların oransal dağılımı bitki türlerine ve doku tipine göre değişir. Lignin, selüloza su ve enzim erişimini sınırlandıran koruyucu bir bariyer oluşturarak doğal bir tutkal gibi davranır ve bitkilere patojen saldırısına ve biyokütlenin bozulmasına karşı daha fazla direnç kazandırır. Farklı tür ve dokulara ait bitki hücre duvarlarındaki yapısal unsurların bileşim ve göreceli oranlarındaki değişkenlik, bitki biyomateriyallerinin yüksek derecede fiziksel ve biyokimyasal karmaşıklığına neden olur. Bu durum, bitki biyokütlesinin fizikokimyasal karakterizasyonu için bir zorluk oluşturur (Moran 2013).



Şekil 2.2: Basitleştirilmiş bir gösterimde, bitki hücre duvarı, hemiselüloz ve lignin ile kaplanmış kristal selüloz mikrofibrillerinin bir koleksiyonu (Moran 2013).

2.2 Selüloz Üretim Yöntemleri

Odunsu bitkilerden elde edilen selüloz, yüzyılı aşkın süredir büyük ölçüde kimyasal süreçler ile izole edilmektedir. Lignin ve hemiselülozlar kombine bir kimyasal dönüşüm ve bölünme yoluyla çözülmekte ve selüloz bileşeni bir miktar bozulmuş durumda katı olarak bırakılmaktadır. Odunsu bitkilerin delignifikasyonu genellikle çok adımlı bir işlem olarak gerçekleştirilir ve çözünecek bileşenlerle etkileşimin özgüllüğü adım adım artar. Sülfat ve sülfid prosesleri gibi farklı delignifikasyon işlemleri ile ligninin büyük bir kısmı liginosülfonik asit, alkali veya tiyolignin olarak ortamdan uzaklaştırılır. Sonrasında, elde edilen hamur yapısında klor ya da peroksit bulunduran farklı tip ajanlarla beyazlatılarak yıkanır ve kurutulur..



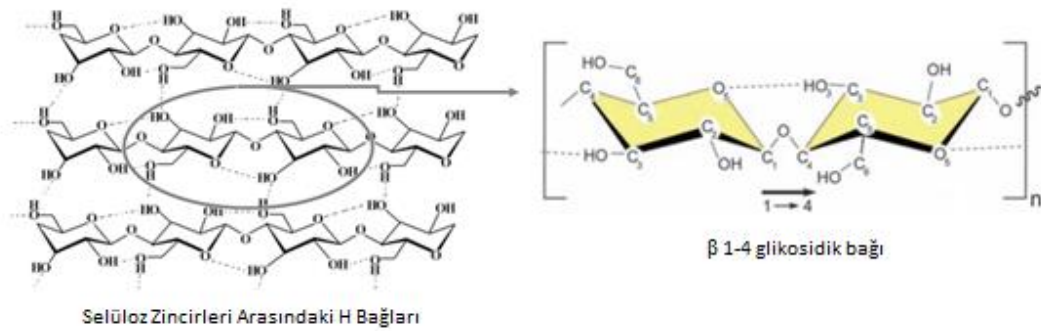
Şekil 2.3: Ahşabın delignifikasyonu (Klemm ve diğ. 1998).

Elde edilen odun hamurunun saflığı ve ortalama zincir uzunluğu, delignifikasyon ve ağartma aşamalarının parametreleri tarafından kontrol edilir ve amaçlanan son kullanıma uyarlanması gerekir. Delignifikasyon sonucu elde edilen selülozun, farklı kullanım amaçlarına göre istenilen saflıkta üretilmesi gerekmektedir. (Klemm ve diğ. 1998).

2.3 Selülozun Yapısı

2.3.1 Selülozun Moleküler Yapısı

Selüloz, halkalı glikoz moleküllerinden oluşan doğal bir polimerdir. Selüloz polimerindeki tekrar eden birim sellobiyoz olarak adlandırılır. Sellobiyoz, iki anhidroglikoz molekülünün $(C_6H_{10}O_5)_n$ kondenzasyon reaksiyonu sonucunda birbirlerine β -(1,4) glikozidik bağı ile bağlanması sonucu oluşur. Polimerizasyon derecesi, n; 10 000 ile 15 000 arasında değişir, burada “n” selülozun elde edildiği kaynağa bağlıdır.

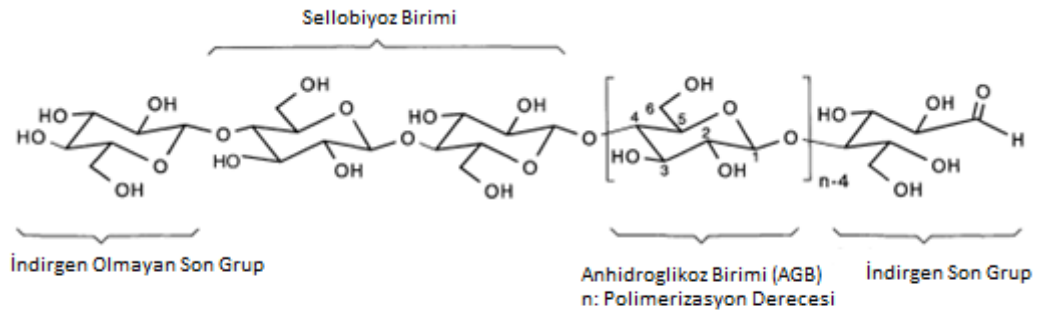


Şekil 2.4: β 1-4 glikozidik bağı ve zincir içi hidrojen bağı gösteren bir selüloz ünitesinin moleküler yapısı (Poletto ve diğ. 2013).

Şekil 2.4 'te görülebileceği gibi, her tekrar eden birim üç hidroksil grubu içerir. Bu hidroksil grupları ve bunların selüloz zincirleri arasında hidrojen bağı kurma kabiliyetleri selülozun fiziksel özelliklerini yönetir. Hidroksil grupları ve bitişik halka moleküllerinin oksijenleri arasındaki zincir içi hidrojen bağı, bağlantıyı stabilize eder ve selüloz zincirinin doğrusal konfigürasyonu ile sonuçlanır. Selüloz oluşumu sırasında, hidroksil grupları ve bitişik moleküllerin oksijenleri arasındaki Van der Waals ve moleküller arası hidrojen bağları, fibriller oluşturan çoklu selüloz zincirlerinin toplanmasını teşvik eder. Zincir içi ve zincirler arası hidrojen bağı ağı, selülozu göreceli olarak kararlı bir polimer haline getirir ve selüloz fibrillerine yüksek eksenel sertlik kazandırır. Bu fizikokimyasal etkileşimlerden kaynaklanan yüksek kohezif enerji, selülozun neden sıvı halde olmadığını ve bu selüloz fibrillerinin ağaç ve bitkilerdeki ana takviye unsuru olduğunu açıklamaktadır. Bu selüloz fibrilleri

içerisinde selüloz zincirlerinin yüksek düzende kristal yapıda düzenlendiği bölgeler ve düşük düzende düzenlediği bölgeler (amorf bölgeler) bulunmaktadır (Poletto ve diğ. 2013).

Selüloz, β -(1,4) glikozidik bağları ile birbirine bağlanan D-anhidroglikopiranoz birimlerinden (AGU) oluşan doğrusal bir sindiyotaktik homopolimerdir. Dimer sellobiyozu temel birim olarak alırsak, selüloz; sellobiyozun izotaktik bir polimeri olarak düşünülebilir (Şekil 2.5). D-Glikoz, sulu asitle uygun bir hidrolitik işlemten sonra selülozdan neredeyse kantitatif bir verimle geri kazanılabilir. AGU'ların her biri primer ve sekonder alkoller için bilinen tipik reaksiyonlara girebilen 2. karbon (C-2), 3. karbon (C-3) ve 6. karbondaki (C-6) bulunan hidroksi gruplarına sahiptir. İkincil hidroksi grupları tipik bir glikol yapısını temsil eder. Selüloz zincirinin her iki ucundaki hidroksi grupları farklı davranışlar gösterir. 1. karbon ucu indirgeyici özelliklere sahipken, serbest bir hidroksi grubuna sahip 4. karbon glikoz uç grubu indirgeyici değildir. Köprüleme ve halka oksijen atomu ağırlıklı olarak molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerde, özellikle hidrojen bağlarında ve bozunma reaksiyonlarında yer alır (Klemm ve diğ. 1998).



Şekil 2.5: Selülozun moleküler yapısı (Klemm ve diğ. 1998).

2.3.2 Hidrojen Bağı

Selüloz, özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan çeşitli hidrojen bağ sistemlerine sahiptir. Örneğin çoğu çözücüdeki sınırlı çözünürlük, hidroksil gruplarının reaktivitesi ve kristal yapıdaki selüloz örneklerinin güçlü hidrojen bağlanma sistemlerinden kaynaklanmaktadır. Selüloz, ayrıca çözünürlük de dâhil olmak üzere genel özellikler üzerinde belirli bir etkiye sahip olan hidrofobik alanlar (C atomları çevresinde) içerir.

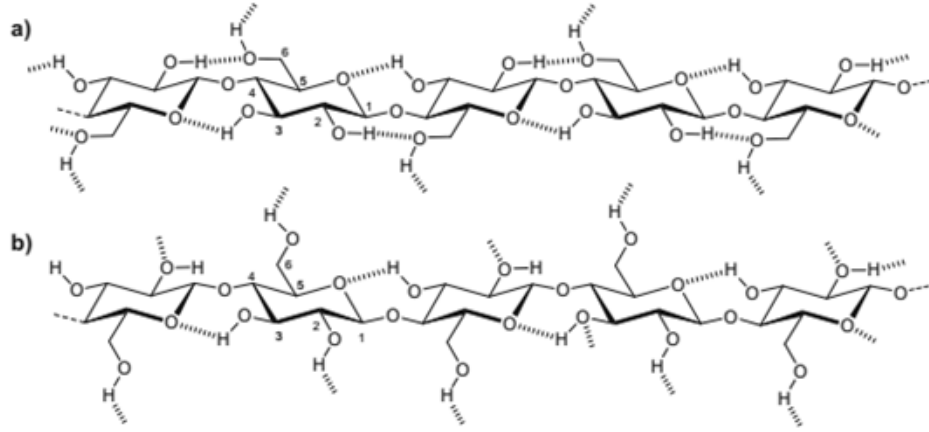
AGU'nun üç hidroksil grubu, D-glukopiranoz halkasının oksijen atomları ve glikozidik bağlantı; molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturarak zincir içinde birbirleriyle veya başka bir selüloz zinciriyle etkileşime girer. Hidrojen bağları çeşitli üç boyutlu düzenlemelere yol açar.

Kızılötesi (IR) ve katı hal ^{13}C -NMR spektroskopisi, C3'teki OH grubunun ve AGU birimlerinin bitişik eter oksijeninin, C6'daki hidroksil grubundaki oksijen atomları ve C2'ye bağlı komşu hidroksiller arasındakilerle birlikte molekül içi bağlar oluşturduğunu ortaya çıkarmıştır. β -glikozidik kovalent bağla birlikte molekül içi hidrojen bağları, selüloz polimerinin sertliğinden veya katılığından sorumludur. Sonuç olarak, α -glikozidik bağlantılarla bağlanan eşdeğer polisakkaritlerden elde edilenlere göre selülozdan yüksek viskoziteli çözeltiler üretilir. Bu aynı zamanda kristalleşme veya fibriler yapı oluşturma eğiliminin yüksek olmasına da yol açar.

Selüloz zincirleri arasındaki güçlü etkileşimden moleküller arası hidrojen bağı sorumludur. Bağlar; selüloz I'in (doğal selüloz) kristal kafesindeki (002) düzlemi boyunca yer alan bitişik selüloz makro molekülleri arasında, esas olarak C3'teki oksijen atomu ile C6'da yer alan OH arasında üretilir. Hidrojen bağları, zayıf C-H-O bağları ve hidrofobik etkileşimler, senkrotron X-ışını ve nötron kırınım deneyleriyle açıklandığı gibi, selülozun katmanlar halinde birleşmesinden sorumludur.

Selüloz II farklı bir hidrojen bağlama sistemi gösterir. Başka bir zincirin C6 ve C2-OH grupları arasında moleküller arası bir hidrojen bağının varlığı nedeniyle, C2'deki OH' in moleküller arası bağlanmasından kaçınılır ve bir sonraki zincirin OH-C2'den OH-C2'ye moleküller arası bir hidrojen bağı oluşur. Selüloz I ile karşılaştırıldığında, selüloz II molekülleri daha yoğun bir şekilde paketlenir ve güçlü

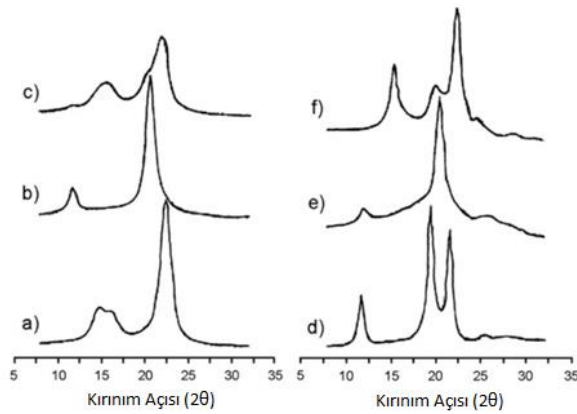
bir şekilde birbirine bağlanır ve bu nedenle; yaygın olarak gözlemlendiği gibi, selüloz II daha az reaktiftir. Şekil 2.6'da selüloz I ve II'deki hidrojen bağlama sisteminin şeması görülmektedir (Heinze 2015).



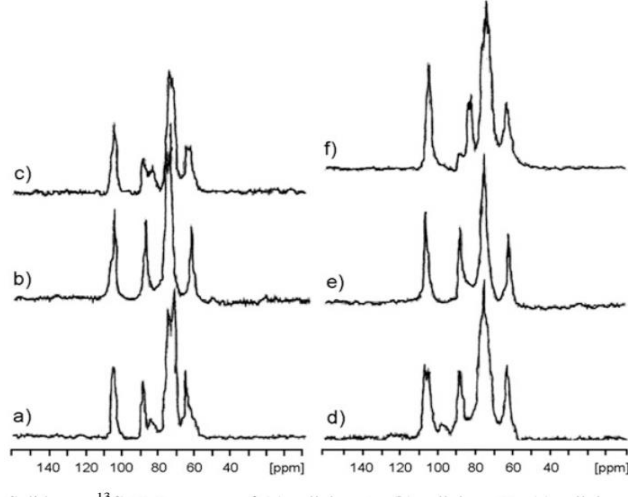
Şekil 2.6: Hidrojen bağı sistemi a) Selüloz I, b) Selüloz II (Heinze 2015).

2.3.3 Selülozun Kristal Yapısı

Selülozun düzenli yapısı, onun kristallik derecesini ortaya çıkaran X-ışını kırınım modellerine yol açar. Belirli işlemlerden sonra farklı selüloz modifikasyonları için açıklanan kristal yapıda birtakım tutarsızlıklar vardır. X-ışını ve NMR deneyleri dimorfizmi doğrulamıştır. X-ışını kırınım desenleri ve katı hal ^{13}C -NMR, ayrıntılı kristal yapıyı ve çeşitli allomorflardaki dönüşümün temelini aydınlatmak için kullanılan selüloz konformasyonlarını (Şekil 2.7 ve 2.8) ortaya çıkarmıştır.



Şekil 2.7: X-ray kırınım modelleri a) Selüloz I β , b) Selüloz IIII, c) Selüloz IVI, d) Selüloz II, e) Selüloz IIIII, f) Selüloz IVII (Heinze 2015).



Şekil 2.8: Katı hal ^{13}C -NMR spektrumları a) Selüloz I $_{\beta}$, b) Selüloz III $_I$, c) Selüloz IV $_I$, d) Selüloz II, e) Selüloz III $_{II}$, f) Selüloz IV $_{II}$ (Heinze 2015).

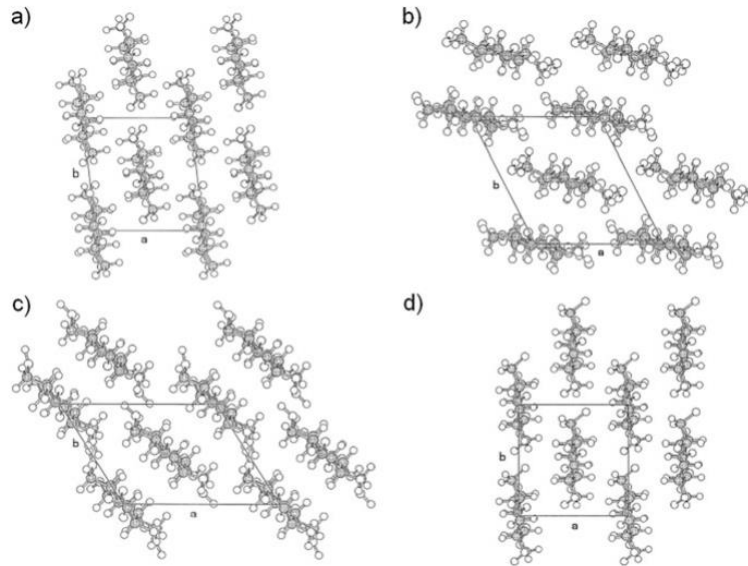
Farklı kaynaklardan elde edilen selülozlar karşılaştırılabilir kristallığe sahiptir (yani selüloz I' in modifikasyonları). Ancak katı hal ^{13}C -NMR çalışmaları, selülozun, selüloz I $_{\alpha}$ ve I $_{\beta}$ olarak adlandırılan iki farklı fazın değişen oranlarıyla kristalleşebildiğini ortaya çıkarmıştır. Bitki selülozu, esas olarak selüloz I $_{\beta}$ 'dan oluşurken, ilkel organizmalar tarafından üretilen selüloz, I $_{\alpha}$ fazında kristalleşir. P2 $_1$ uzay grubuna sahip selüloz I $_{\alpha}$ 'nın mono klinik birim hücresi, her biri paralel bir şekilde 002 köşe düzleminde ve 002 merkez düzleminde bir sellobiyoz birimi içeren iki selüloz molekülünden oluşur. Selüloz I $_{\beta}$, Şekil 2.9 a'da şematik olarak gösterildiği gibi, birim hücrede bir zincir içeren P $_1$ uzay grubuyla triklinik simetriye karşılık gelir.

Selüloz I, çözünmüş halden rejenerasyon veya meriserizasyon yoluyla selüloz II' nin termodinamik olarak kararlı kristal formuna dönüştürülebilir.

Merserize selüloz II, selülozun ağırlıkça >%18 konsantrasyonlarda alkali ile muamele edilmesi ve ardından iyice yıkanmasıyla kolayca elde edilebilir. Selüloz II'ye geri dönüşümsüz geçiş, doğal liflerin ve ipliklerin kalitesini artırmak için kullanılır. Ayrıca, selülozun sulu alkali (esas olarak sulu sodyum hidroksit) ile muamelesi, özellikle ticari eterifikasyon için heterojen kimyasal modifikasyondan önce polimerin aktive edilmesi için anahtar adımdır. Selüloz II'nin yapısı nötron fiber difraksiyon analizi ile revize edilmiştir. İki selüloz zinciri monoklinik hücrenin 2 $_1$ eksenini üzerinde anti paralel olarak yer alırken (Şekil 2.9 b), zincirler birbirlerine göre AGU'nun yaklaşık dörtte biri kadar yer değiştirmiştir.

Selüloz I ve II'nin sıvı amonyak ve bazı aminlerle muamelesi, aynı birim hücreye sahip sırasıyla selüloz III_I ve III_{II} oluşumuyla sonuçlanır. Bu yapılar hafif ısıtma ile kolayca selüloz I veya II'ye dönüştürülebilir. Selüloz III_I'in kristal yapısı tek zincirli birim hücre ve P2₁ uzay grubu olarak tanımlanabilir; selüloz zinciri eksenini hücrelerin 2₁ vida ekseninden birinde yer alır. Tek bir selüloz III_I zinciri, bir selüloz II kristalinde bulunan iki zincirden birine benzer.

Selüloz III, kullanılan başlangıç maddelerine bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda gliserol içinde selüloz IV_I veya IV_{II} 'ye dönüştürülebilir. Bununla birlikte, dönüşüm asla nicel değildir, bu da kristalliğin tam analizini zorlaştırır. Her iki yapı için de P₁ uzay grubu varsayılmıştır.



Şekil 2.9: Modeller a) Selüloz I_β, b) Selüloz II, c) Selüloz III_I, d) selüloz IV_I (Heinze 2015).

Kristal alanlara ek olarak, selülozda selülozların fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen amorf veya kristal olmayan bölgeler de vardır. Katı selüloz ile su, enzimler ve reaktif veya adsorptif maddeler arasındaki etkileşimler, ilk olarak kristal olmayan amorf bölgelerde veya selüloz kristallerinin yüzeyinde meydana gelir. Tüm amorf selüloz numuneleri; selülozun bilyeli öğütülmesi, selüloz asetatın sulu olmayan alkali koşullar altında deasetilasyonu veya sulu olmayan selüloz çözeltilerinden sulu olmayan ortama çökertilmesi yoluyla hazırlanabilir. Bununla birlikte, amorf yapılar genellikle su varlığında kararsızdır ve kısmen kristalin selüloz II oluşturur. İlginç bir

şekilde, amorf ve yüksek kristalli selüloz IV_{II} 'nin Raman ve katı hal ¹³CNMR spektrumlarının neredeyse aynı olduğu bulunmuştur. Bu da iki selüloz tipinin ikincil yapılarının benzerliğini doğrulamaktadır.

Selülozun kullanımı ve kimyasal türevlendirilmesi ile ilgili olarak, selüloz I ve II'nin kristal yapıları önemlidir. Literatürde belirtildiği gibi, başka kristal yapıları kullanan veya bunlara sahip olan hiçbir teknik süreç veya selüloz bazlı ürün bulunmamaktadır (Heinze 2015).

3. SELÜLOZ TÜREVLERİ

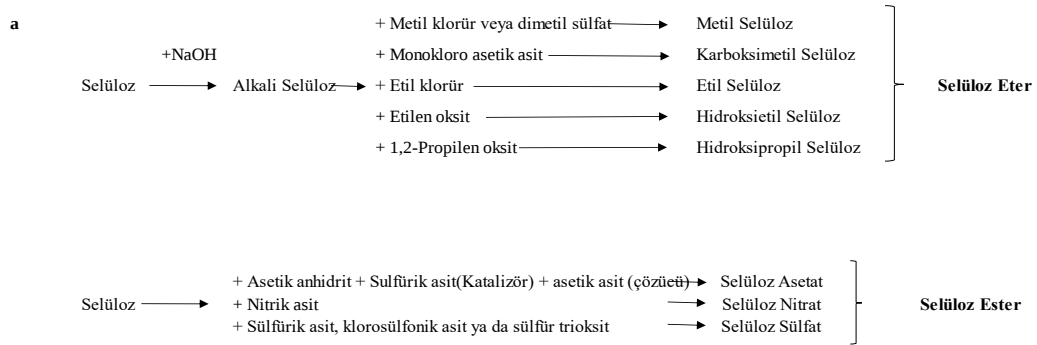
Selüloz, çeşitli uygulamalar için çok yönlü bir başlangıç malzemesidir. Selüloz geleneksel bir şekilde, kâğıt ve karton ürünleri için yapısal bir malzeme olarak kullanıldığı kâğıt endüstrisiyle doğrudan bağlantılıdır. Ancak, selülozun şu anki ana kullanımı bu olsa da bu son derece çok yönlü ve uyarlanabilir malzemenin kullanımı için yalnızca çok sınırlı bir kullanım alanıdır. Selüloz, geleneksel uygulamalara ek olarak farklı endüstriyel sektörlerde yaygın olarak kullanılan türevler üretmek için kimyasal olarak değiştirilebilir. Örneğin, 2003 yılında, selüloz türevlerine ek olarak rejenerasyon lifleri ve filmlerin üretiminde 3,2 milyon ton selüloz hammadde olarak kullanılmıştır. Selüloz türevleri ayrıca kaplamalar, laminasyonlar, optik filmler ve emicilerin üretildiği sektörlerde kullanılır. Ek olarak, selüloz türevleri yapı malzemelerinde, ilaç, gıda ve kozmetik ürünlerinde katkı maddesi olarak bulunabilir. Tablo 3.1, endüstriyel ve ticari açıdan önemli selüloz türevlerini ve uygulama sektörlerini özetlemektedir (Granström 2009).

Tablo 3.1: Ticari açıdan önemli selüloz ester ve eterleri (Granström 2009).

Ürün	Yıllık Global Üretim Miktarı	Fonksiyonel Grup	Süstitüsyon Derecesi (SD)	Çözünürlük	Uygulama
Selüloz Asetat	900.000	-OAc	0,6 – 0,9 1,2 – 1,8 2,2 – 2,7 2,8 – 3,0	Su 2-Metoksi Etanol Aseton Kloroform	Kaplama ve membranlar
Selüloz Nitrat	200.000	-NO ₂	1,8 – 2,0 2,0 – 2,3 2,2 – 2,8	Etanol Metanol, Aseton Aseton	Membran ve patlayıcılar
Selüloz Ksantat	32.000.000	-C(S)SNa	0,5 – 0,6	NaOH/Su	Tekstil
Karboksimetil Selüloz	300.000	-CH ₂ COONa	0,5 – 2,9	Su	Kaplama, boya, deterjan, tutkal, sondaj, gıda ve ilaç endüstrisi
Metil Selüloz	150.000	-CH ₃	0,4 – 0,6 1,3 – 2,6 2,5 – 3,0	% 4 NaOH (aq) Soğuk Su Organik Çözücüler	Filmler, tekstil, gıda ve tütün endüstrisi
Etil Selüloz	4000	-CH ₂ CH ₃	0,5 – 0,7 0,8 – 1,7 2,3 – 2,6	% 4 NaOH (aq) Soğuk Su Organik Çözücüler	İlaç Endüstrisi
Hidroksietil Selüloz	50.000	-CH ₂ CH ₂ OH	0,1 – 0,5 0,6 – 1,5	% 4 NaOH (aq) Su	Boya, kaplama, film ve kozmetik

Ticari selüloz esterleri ve eterleri; asitler ve asit anhidritleri reaktif olarak kullanarak heterojen reaksiyon koşulları altında üretilir. Öte yandan, eterler için ana sentetik yol Williamson eter sentezidir. Heterojen faz reaksiyonlarının başlıca dezavantajları; sınırlı reaksiyon hızları ve belirli reaksiyonlarda regioselektivite (bölgesel seçicilik) eksikliğidir. Bu dezavantajların sonuçları, selülozun serbest hidroksil gruplarının erişilebilirliğinin seçicilik ve SD için belirleyici faktör olmasıdır. Buna karşılık, homojen çözeltilerde reaksiyonlar gerçekleştirilirken reaksiyonun bölgesel seçiciliği, erişilebilirlikleriyle değil, selüloz moleküllerindeki serbest hidroksil grupları arasındaki reaktivite farklılıkları tarafından belirlenir. Reaksiyonun kontrol edilebilir seçiciliğine ek olarak SD değerleri, düşük SD türevlerinden yüksek oranda ikame edilmiş bileşiklere kadar ayarlanabilir. Bu nedenle, elde edilen selüloz türevinin malzeme özellikleri de istenen şekilde düzenlenebilir (Granström 2009).

Şekil 3.1’de selüloz türevlerinin sınıflandırılması, türevlerin kimyasal dönüşüm prosedürleri ve kimyasal yapıları özet şekilde görülmektedir (Seddiqi ve diğ. 2020).



Selüloz Türevleri

Selüloz Eterleri	R	Selüloz Esterleri	R
Metil Selüloz	H veya CH ₃	Selüloz Asetat	H veya (C=O)CH ₃
Karboksimetil Selüloz	H veya CH ₂ COOH	Selüloz Nitrat	H veya NO ₂
Etil Selüloz	H veya CH ₂ CH ₃	Selüloz Sülfat	H veya SO ₃ H
Hidroksietil Selüloz	H veya CH ₂ CH ₂ OH		
Hidroksipropil Selüloz	H veya CH ₂ CH(OH)CH ₃		

Şekil 3.1: Selüloz türevlerinin sınıflandırılması: a) Selülozun türevlerine kimyasal dönüşüm prosedürleri, b) Selüloz türevlerinin kimyasal yapısı (Seddiqi ve diğ 2020).

3.1 Selüloz Esterleri

3.1.1 Selüloz Asetat

Selüloz asetat, genellikle pamuk veya odun hamurundan çıkarılan saflaştırılmış selülozdan üretilir. Daha sonra asetik anhidrit ve asetik asitle reaksiyona sokulur ve ardından asetonda çözülür. Daha sonra iplikçikler aracılığıyla filamentler halinde ekstrüzyonla selüloz asetat lifleri oluşturulur (Sid ve diğ. 2021).

3.1.2 Selüloz Ksantat

Selüloz ksantat, selüloz hamurunun önce sulu sodyum hidroksit içine daldırılmasıyla ve alkali selüloza dönüştürülmesiyle hazırlanır. Daha sonra alkali selüloz, karbon disülfürde ksantasyon öncesinde alkali selülozun polimerizasyon derecesini kontrol etmek için depolimerize edilir. Selüloz ksantat daha sonra seyreltik sodyum hidroksit içinde çözülerek "viskoz" çözeltisi oluşturulur ve bu çözelti daha sonra sülfürik asit, sodyum sülfat ve çinko sülfat içeren bir koagülasyon banyosunda ıslak olarak döndürülür. Üçlü koagülasyon sistemi, sodyum selüloz ksantatı asitleştirmek, çözeltiyi hızla lif formuna koagüle etmek ve selüloz makro moleküllerini çapraz bağlamak için gereklidir. Daha sonra lifler, lif eksenine boyunca kristal yönelimini artırmak için çekilir. Tuz kalıntılarını ve safsızlıkları gidermek için yıkanır (Bunsell 2018).

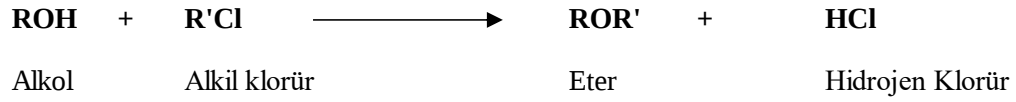
3.1.3 Selüloz Nitrat

Nitroselüloz, sülfürik ve nitrik asit karışımı kullanılarak hazırlanan bir selüloz esteridir. Bu reaksiyon hidroksil gruplarını (-OH) nitro gruplarıyla (-NO₂) değiştirir. Selülozdan türetilen tüm ester bileşikler, nitroselüloz hariç organiklerdir. Nitroselüloz, pamuğa benzeyen beyaz bir görünüme sahip, kokusu veya tadı olmayan katı bir polimerdir. Büyük bir yoğunluğa sahiptir. %28-%30 oranında ıslatıcı madde içeren nitroselüloz pamuğa benzer. Selüloz lifleri, bambu lifleri, bagas lifleri ve diğer sapsız

bitkilerden türetilen selüloz da yukarıda açıklanan benzer işlemler kullanılarak rafine selüloz ve nitroselüloz üretmek için kullanılabilir (Mattar ve diğ. 2020).

3.2 Selüloz Eterleri

Hidroksil gruplarının varlığı, kimyagerlere selülozun eterifikasyon yoluyla yararlı türevlere dönüştürülebileceğini kolayca düşündürmüştür. Bu reaksiyon aşağıdaki şekilde ifade edilir:

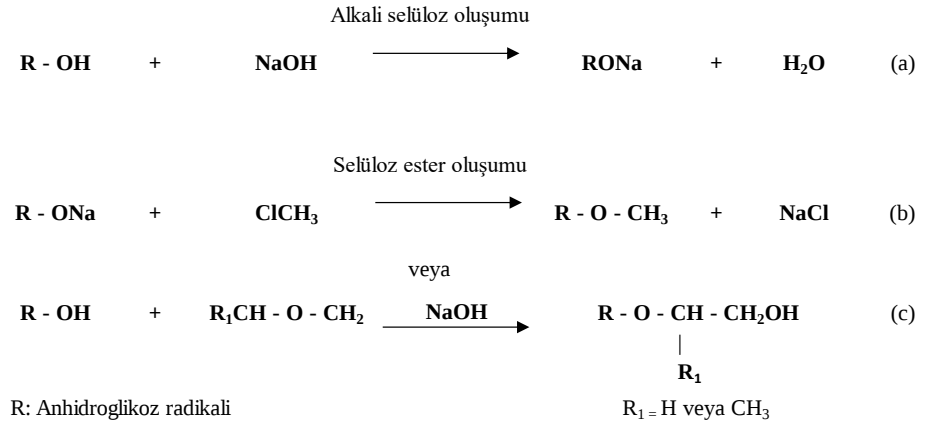


Şekil 3.2: Selüloz türevlerine dönüşüm reaksiyonu (Feller ve Wilt 1990).

Burada R, metil (CH₃-), etil (C₂H₅-) gibi organik bir radikal veya daha karmaşık bir yapıdır. ROH, bir AGU'daki üç OH grubundan birini temsil eder. 1912 ve 1913 yıllarında selülozun metil ve etil türevleri üzerinde ilk deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bunu kısa süre sonra karboksimetil selüloz ve hidroksietil selüloz üreten araştırmalar takip etmiştir. Selüloz eterleri 1920'lerde Almanya'da ve 1930'larda Amerika Birleşik Devletleri'nde ticari olarak üretilmiştir. Selüloz eterlerine olan ilgi İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra iyice yaygınlaşmıştır.

Selüloz eterlerin üretim sürecinde birçok olası varyasyon vardır. Genel olarak, odun, pamuk veya ilgili hurda malzemelerden elde edilen saflaştırılmış selüloz, “alkali selüloza” dönüştürülür. Ardından metil klorür gibi bir eterleştirici reaktif ile reaksiyona sokulur. Alkali selülozun konsantre sodyum hidroksit ile hazırlanması ve ardından eterleştirilmesi sırasında, moleküller arası hidrojen bağının bozulması nedeniyle selülozun kristal bölgeleri genellikle büyük ölçüde kaybolur.

Selüloz eterlerin hazırlanması için basitleştirilmiş genel denklemler Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3: Selüloz eterleri sentezi kimyasal adımları (Feller ve Wilt 1990).

Etil hidroksietil selüloz gibi karışık bir eter üretilecekse, iki reaktif- etil klorür ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) ve etilen oksit ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)- ardışık olarak ya da karışım halinde eklenebilir. Ortaya çıkan ürünün niteliği, iki eterleştirici maddenin molar oranına (birinin molekül sayısının diğerine oranı) ve ekleme yöntemine bağlıdır.

Genel olarak, organik yan ürünler oluştuğu için istenen ikame derecesi için gereken stokiyometrik orandan fazla eterleştirici madde kullanılmalıdır. Aşağıdaki Tablo 3.2 bazı tipik reaktiflerin ve yan ürünlerin bir listesini sunmaktadır. Etilen oksit veya propilen oksit ile eterifikasyonda, sodyum klorür gibi önemli bir yan ürün oluşmaz, çünkü alkali (NaOH) sadece bir katalizördür. Her durumda, kullanılan alkali her zaman hidroklorik veya asetik gibi bir asitle nötralize edilmeli ve ortaya çıkan tuz reaksiyon ürününden uzaklaştırılmalıdır. Bu, minimum kül (inorganik) içeriği için bir spesifikasyonun genellikle ürün tanımlarında bulunmasının temel nedenlerinden biridir (Feller ve Wilt 1990).

Tablo 3.2: Selüloz eterleri, eterleşme ajanları, yan ürünler (Feller ve Wilt 1990).

Selüloz Eteri	Eterleşme Ajanı	1. Yan Ürün	2. Yan Ürün
Metil (MC)	CH_3Cl	NaCl	Metanol, CH_3OH Dimetil eter, CH_3OCH_3
Etil (EC)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	NaCl	Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Dietil eter, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
Hidroksietil (HEC)	Etilen oksit	-	Etilen glikol, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ Ve bunların polimerleri
Hidroksipropil (HPC)	Propilen oksit	-	Propilen glikol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ ve bunların polimerleri
Karboksimetil (CMC)	Monokloro asetik asit ClCH_2COOH	NaCl	Glikolik asit, HOCH_2COOH

Çoğu selüloz eteri üretimi birbirine benzediği ve yukarıda bu üretim yöntemleri özetlendiği için birkaç tanesi kısaca açıklanacaktır. Karboksimetil selüloz ise tez konusu ile direkt ilgili olması sebebiyle tüm detaylarıyla daha kapsamlı anlatılacaktır.

3.2.1 Metil Selüloz

Metil selüloz, genel olarak karboksimetil selüloz gibi diğer selüloz eterlerinin üretiminde kullanılan yöntemlerle üretilmiştir. Daha spesifik olarak, metil selüloz; ham selüloz malzemesinin, büyük miktarda su ve sodyum hidroksit gibi aşırı miktarda alkali metal hidroksit içeren sulu bir alkali çözeltiye daldırılması ve karıştırılması adımlarını içeren yöntemle üretilmiştir. Bu çözelti ortamında selüloz alkali hale getirilerek aktive edilir. Daha sonra elde edilen alkali selüloz metil klorür ile eterleşme reaksiyonuna sokularak metil selüloz eldesi gerçekleştirilir. Elde edilen ürünlerdeki

tuzlar nötralleştirilerek uzaklaştırıldıktan sonra, yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulur (Okutsu 2010).

3.2.2 Etil Selüloz

Etil selüloz üretimi, selüloz eterlerinin hazırlanması için kullanılan klasik yöntemleri takip eder. Pamuk veya odun gibi istenilen herhangi bir kaynaktan elde edilen selüloz, sodyum hidroksitin derişik bir çözeltisiyle işlenerek alkali selüloza dönüştürülür. Hazırlanan alkali selüloz, etil klorür reaktifi ile alkile edilir. Bu alkilasyonun gerçekleştirildiğı sıcaklık, hem selülozun hem de alkilasyon ajanının istenmeyen bozunmasını önlemek için kontrol edilmelidir. Eterleştirme tamamlandıktan sonra, fazla reaktifler ve yan ürünler yıkama ve damıtma yoluyla uzaklaştırılır. Etil selülozun saflaştırılması basit bir işlemdir ve esas olarak ürünü çözünebilir maddelerden arındırmaktan oluşur (Koch 1937).

3.2.3 Hidroksietil Selüloz

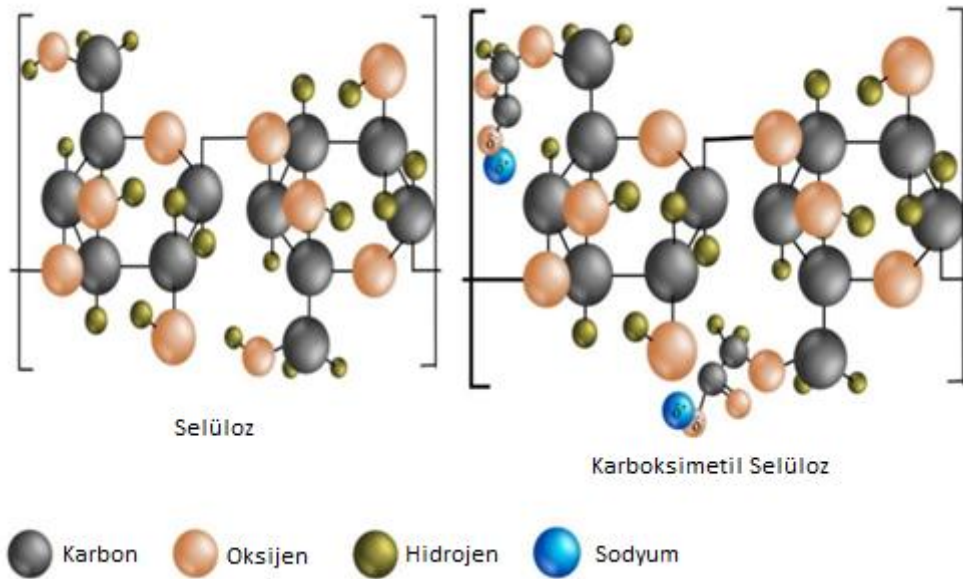
Hidroksietil selüloz, suda çözünür ve iyonik olmayan başka bir selüloz türevidir. İki aşamalı bir işlemle ağartılmış/delignifikasyonlu selülozik substrattan hazırlanır. Hidroksietil selülozun endüstriyel üretimi, aktif alkali selüloz oluşumunu (kontrollü fiziko kimyasal koşullar altında sodyum hidroksitle işlenerek) ve ardından gaz halindeki etilen oksitle reaksiyonu içerir. Bu reaksiyon, hidroksil gruplarının hidroksietil gruplarına dönüştürülmesiyle bir dizi eterifikasyonla sonuçlanır. Bu, genel molekölü suda çözünür hale getirir. Hidroksietilasyon, yüksek etilen oksit konsantrasyonlu (selülozun %200 ağırlık/ağırlık), selülozun daha yüksek alkali yükü (>%20) varlığında, oldukça yüksek bir sıcaklıkta (100°C) ve genellikle yüksek basınç altında işlenmesiyle tek bir adımda da yapılabilir (Basu ve diğ. 2021).

3.2.4 Hidroksipropil Selüloz

Alkali selülozun propilen oksitle yüksek sıcaklık ve basınçlarda reaksiyona sokulmasıyla yapılır. Bu koşullarda, propilen oksit ile selüloz zincirinin her glikoz monomer biriminin üç reaktif hidroksil grubundan bir veya daha fazlası arasında bir eter bağlantısı oluşabilir. İkame derecesi genellikle 1 ile 3 arasında değişir, ancak yan zincirdeki ikincil hidroksil grubu propilen oksitle reaksiyona girerse ikame derecesi 3'ten büyük olabilir (Berardi ve diğ. 2020).

3.2.5 Sodyum Karboksimetil Selüloz

Karboksimetil selüloz (CMC), anhidroglikozun doğrusal bir polisakkariti olan selülozun anyonik, suda çözünür bir türevidir. Tekrarlayan birimler β -1,4 glikozidik bağlarla bağlanır. Moleküler düzeyde, CMC ile selüloz arasındaki en büyük fark; CMC yapısındaki yalnızca bazı anyonik karboksimetil gruplarıdır (yani, $-\text{CH}_2\text{COOH}$) ve bunlar saf selüloz altyapısında bulunan bazı hidroksil gruplarından hidrojen atomlarının yerini alır. CMC ilk olarak 1918 yılında sentezlenmiştir. Ancak, bu çok önemli polimerik malzemenin ticari üretimi ilk olarak 1920'lerin başında Almanya'da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Selüloz ve karboksimetil selüloz arasındaki temel yapısal fark (Rahman ve diğ. 2021).

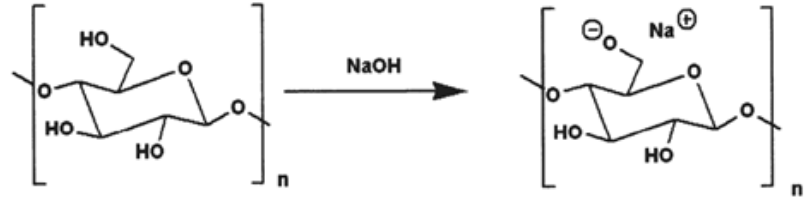
Başlangıçta, orijinal selülozlar çoğunlukla doğal olarak yüksek oranda selüloz lifleri içeren odunsu ve diğer bitki bazlı öncüllerden elde edildiğinden, CMC üretimini nihai olarak bu tür spesifik odunsu bitkilere bağlıydı. Ancak gün geçtikçe selüloz içeren materyaller, bu bağlamda etkili alternatif adaylar olarak literatürde birçok araştırmacı tarafından tanıtılmıştır. Bunlar arasında bazı bitki bazlı öncüler (örn, sago palmyesi, mısır koçanı, mısır kabuğu, mısır sapı, Eucalyptus globulus posası, portakal kabuğu, ananas kabuğu, şeker kamışı küspesi, Asparagus officinalis sap ucu vb.) ve bazı atık malzemeler (atık kâğıt çamuru, atık kâğıt, örme paçavra, atık tekstil, çırçır atıkları ve tekstil endüstrilerinden atık pamuk linterleri vb.) CMC'nin toplu veya ticari üretimini için uygulanmak üzere araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Rahman ve diğ. 2021).

3.2.5.1 Sodyum Karboksimetil Selüloz Üretim Yöntemi

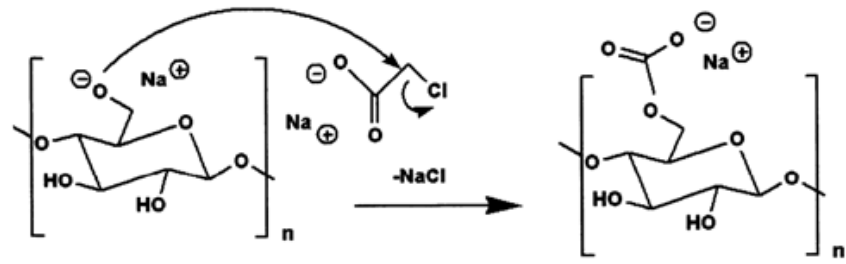
CMC 'nin hazırlanması iki reaksiyon aşamasını içerir: merserizasyon (alkalizasyon) ve eterifikasyon. Bu reaksiyonlar genellikle bulamaç prosesi denilen su-alkol karışımlarında, %10 katı madde içeriği ile gerçekleştirilir. Bulamaç prosesi iyi bir karıştırma verimliliği ve dolayısıyla homojen bir reaksiyon sağlar, aynı zamanda selüloz zincirinde düşük düzeyde bir bozulmaya yol açar.

CMC prosesinin ilk adımında, öğütülen selüloz 20-30°C' de bir su-alkol karışımı içinde NaOH ile muamele edilir; burada alkol genellikle etanol veya izopropanoldür. Bu işlem bir şişirme ve emdirme adımı olarak işlev görür ve NaOH' in selülozun yapısına iyi bir şekilde nüfuz etmesini sağlar. Üretilen “alkali selüloz”, ikinci adımda serbest asit, MCA veya sodyum tuzu (NaMCA) olarak eklenen eterleşme ajanına karşı reaktiftir. Alkali selüloz ve eterifikasyon ajanı arasındaki eterleşme reaksiyonu yaklaşık 60-70°C' de gerçekleştirilir. NaOH, MCA ve alkali selüloz ile eş zamanlı olarak reaksiyona girerek iki yan ürün olan sodyum glukolat ve sodyum klorür oluşturur.

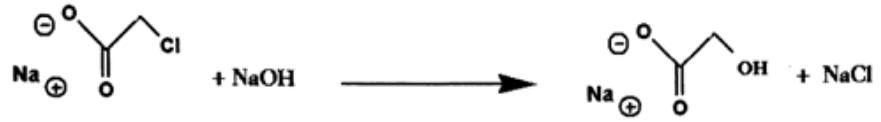
CMC, aşağıdaki reaksiyonlara göre sulu-alkollü bir sistemde Williamson eterifikasyonu ile üretilir (Almlöf 2010).



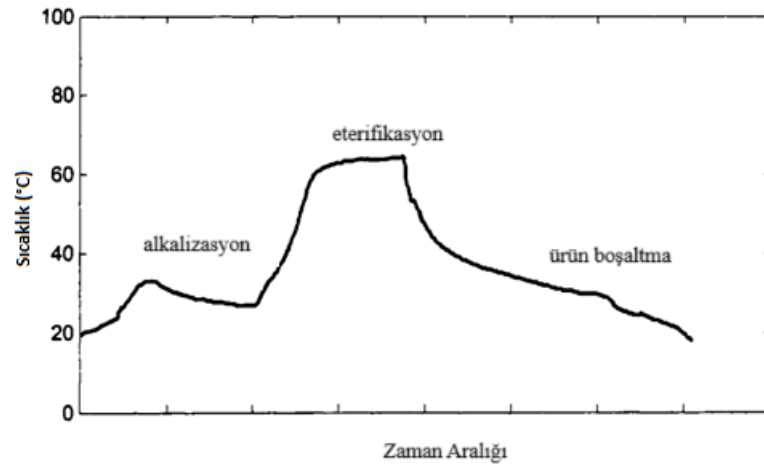
Şekil 3.5: Mercerizasyon (alkalizasyon) reaksiyonu (Almlöf 2010).



Şekil 3.6: Eterifikasyon reaksiyonu (Almlöf 2010).



Şekil 3.7: Yan reaksiyon (Almlöf 2010).



Şekil 3.8: CMC üretmek için alkalizasyon ve eterifikasyon reaksiyon sıcaklıkları (Almlöf 2010).

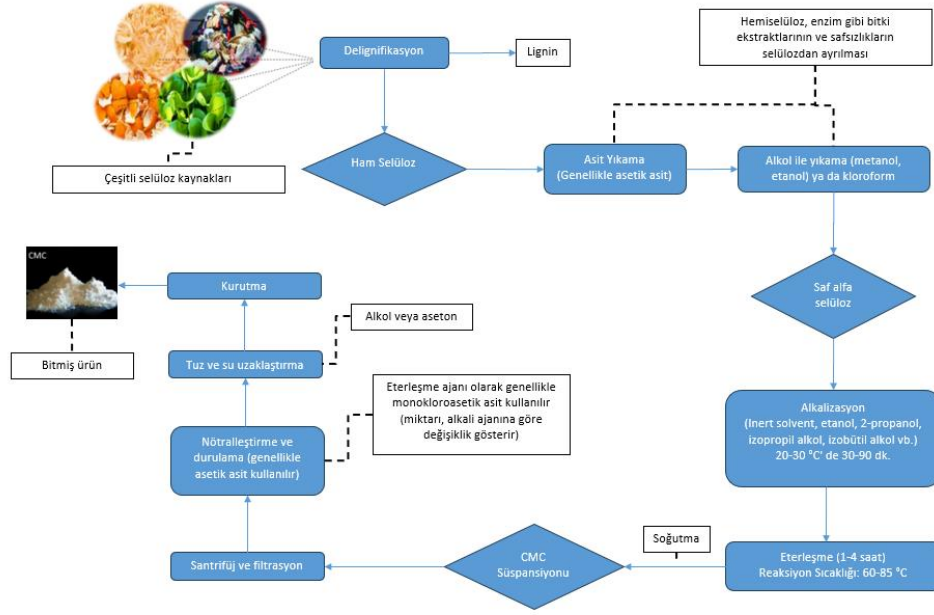
Yan ürünler olarak çıkan sodyum klorür ve sodyum glukolat içeren CMC, teknik tip CMC olarak adlandırılmaktadır. Teknik tip CMC' nin aktif madde değeri genel olarak 50%-75% arasında değişkenlik gösterir. Teknik tip CMC içerisindeki tuzların belirli derişimlerdeki etil alkol çözeltisi ile uzaklaştırılması ile yarı saf, saf, ekstra saf tip CMC elde edilebilmektedir. Kullanım alanına göre aktif madde dereceleri gruplanarak önem kazanmaktadır.

Tablo 3.3: Karboksimetil selüloz (CMC) sınıfları ve tipik uygulamaları (Adden 2009).

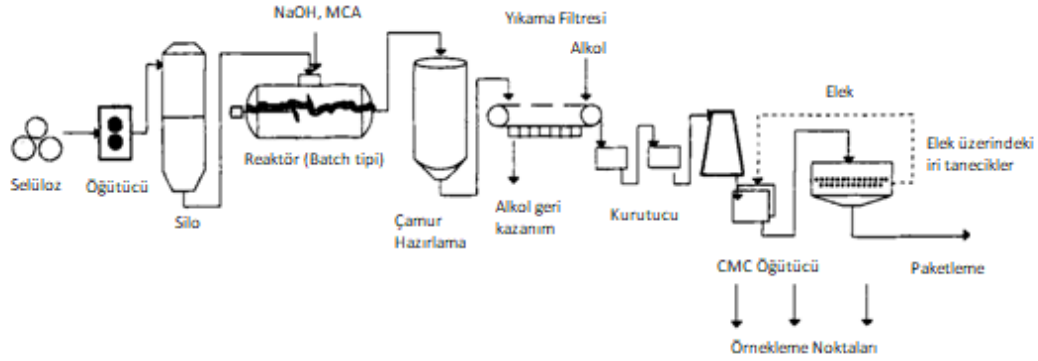
Kalite (Saflık)	Kullanım Alanı	CMC İçeriği (%)	Toplam Tuz İçeriği (%)
Teknik	Deterjan, maden flotasyonu	< 75	> 25
Yarı saf	Petrol ve gaz sondaj çamurları	75 – 85	15 – 25
Saf	Seramik, tekstil	> 98	< 2
Ekstra saf	Gıda, diş macunu, ilaç	> 99,5	< 0,5

CMC neredeyse her zaman sodyum tuzu formundadır, ancak uzun adı olan sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC) yerine genellikle basitçe karboksimetil selüloz (CMC) olarak adlandırılır. Bu tezde CMC veya karboksimetil selüloz, NaCMC veya sodyum karboksimetil selüloz için kısa bir isim olarak kullanılmıştır.

CMC üretiminin şematik gösterimi ve sonrasında saflaştırılmış CMC'nin endüstriyel üretimi için basitleştirilmiş bir proses akış şeması aşağıda Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da gösterilmiştir (Rahman ve diğ. 2021).



Şekil 3.9: Çeşitli kaynaklardan CMC üretiminin şematik gösterimi (Rahman ve diğ. 2021).



Şekil 3.10: Saflaştırılmış CMC için proses akış diyagramı (Stigsson ve diğ. 2004).

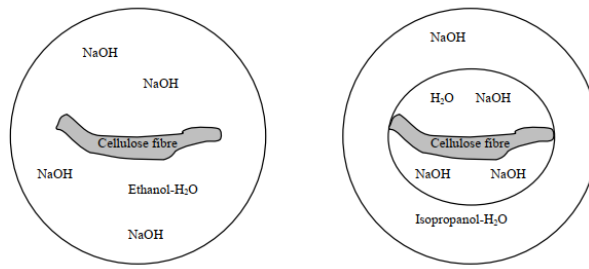
Şekil 3.10'da yer alan akış diyagramında yardımcı ekipmanlar (buhar, vakum, soğutma suyu ve alkol geri kazanımı) ayrıntılı olarak gösterilmemiştir, fakat ürün maliyetinin hesaplanması için kullanıldığından dolayı işletme ekonomisi için çok önemlidir (Stigsson ve diğ. 2004).

3.2.5.2 CMC'nin Özelliklerini Etkileyen Reaksiyon Faktörleri

3.2.5.2.1 Çözücü Sistemlerinin Etkisi

Karboksimetilasyon makro heterojen bir reaksiyondur; sadece erişilebilir hidroksil gruplarında meydana gelir ve ardından düzenli yüzeylere yavaşça nüfuz eder. Heterojen bir alkali ortamda selüloz reaktivitesi sadece moleküler, süper moleküler veya morfolojik seviyelerdeki selüloz yapısına değil, aynı zamanda kullanılan reaksiyon ortamına da bağlıdır. Etanolün sodyum hidroksiti çözmede daha iyi olması nedeniyle etanoldeki reaksiyon hızının izopropanoldekinden daha düşük olduğu bilinmektedir. Selülozun kristallliği ve polimorfizmi merserizasyon adımı sırasında değişir; organik çözücü şişmeyi kısıtlayıcı bir madde olarak hareket eder ve selüloz zincirinin tam hidrasyonuna izin vermez.

İzopropanol, sodyum hidroksit için etanole kıyasla daha zayıf bir çözücüdür ve bu nedenle iki fazlı bir sistem oluşur. Düşük polaritesinden ötürü izopropil alkol fazında sadece az miktarda Na^+ ve OH^- iyonları bulunacağından, selülozun yakınında daha yüksek bir NaOH konsantrasyonu oluşturur. Bu da merserizasyon sırasında önemli ölçüde kristalleşme ve polimorfizmin selülozdan Na-selüloza değişmesiyle sonuçlanır.



Şekil 3.11: Merzerizasyon sırasında solvent etkisi (Almlöf 2010).

Ayrıca farklı çözücü sistemlerinin CMC'nin üretimi sırasında özelliklerini etkilediği de bildirilmiştir. Örneğin merserizasyon aşamasında izopropanol mevcut olduğunda, ikame daha düzensizdir; üçlü ikameli birimler oluşur ve C6 karbonundaki ikame artar (Almlöf 2010).

3.2.5.2.2 Eterleşme Sıcaklığı

Eterleştirme işleminin sıcaklığı, SD, polimerizasyon derecesi (PD) ve son ürünün viskozitesi, şişme davranışı, tiksotropi vb. gibi diğer fizikokimyasal özelliklerinde önemli bir rol oynar. Ürünün en iyi SD değeri yalnızca belirli bir sıcaklıkta elde edilir. Bu kaynakta belirtilen çalışmaların birinde ürünlerinin en yüksek SD değerini (0,821) 45°C reaksiyon sıcaklığında elde etmişlerdir. Bu sıcaklığın üstünde ve altında, SD değeri önemli ölçüde azalmıştır. Diğer bir örnekte ise şeker kamışı küspesinden türetilen CMC ürünlerinin en iyi SD değerini, 30°C ila 70°C arasındaki farklı sıcaklıklarda düzinelerce reaksiyon gerçekleştirdikten sonra 57,85°C' de elde etmişlerdir.

Benzer şekilde, mısır koçanından türetilen CMC ürünlerinin en yüksek SD değerini yalnızca 60°C sıcaklıkta bildirmişlerdir.

Reaksiyon sıcaklığının kaju ağacı zambından elde edilen selülozun karboksimetilasyonu üzerindeki etkisi araştırıldığında ise karboksimetillenmiş ürünlerin SD değeri, reaksiyon sıcaklığı 30°C' den 70°C' ye çıkarıldığında önemli ölçüde azalmıştır (0,75'ten 0,16'ya), ancak reaksiyon verimi aynı çevre koşullarında %32'den %57'ye artmıştır. Bu nedenle, optimum sıcaklığın her karasal veya diğer selülozik öncüller için aynı olmadığı vurgulanmıştır. Fakat reaksiyon optimizasyon eğilimlerinin çoğunun karasal selüloz öncülleri için 50°C –60°C' de olduğu ortaya koyulmuştur. Öte yandan, CMC'nin öncüsü olarak çeşitli biyolojik olmayan atık malzemeler kullanılırken karboksimetilasyon için optimum sıcaklık 70°C'yi geçmiştir. Bu olgu, sıcaklığın optimizasyon noktasına yükseltilmesiyle karboksimetilasyonun ileri reaksiyon kinetiğinin kolaylaştırılmasıyla ilişkilendirilmiştir. En iyi üretim verimini elde etmek için; karboksimetilasyonda optimum sıcaklık, selüloz öncüsüne bağlıdır ve reaksiyon sıcaklığını düzgün bir şekilde korumak çok önemlidir (Rahman ve diğ. 2021).

3.2.5.2.3 Eterleştirici Ajanın Dozu

Eterleştirici maddenin dozajı, nihai ürünün fizikokimyasal özellikleri ve SD değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu kaynakta adı geçen bir çalışmada

öncül olarak *Gluconacetobacter xylinus* türünün kullanıldığı bakteriyel selülozdan oldukça saflaştırılmış bir CMC sentezlemiştir. Araştırmacılar, mol AGU başına bir eterleştirici maddenin (NaMCA) dozajını kademeli olarak artırırken, SD değerinde önemli bir iyileştirme gözlemlemişlerdir. Ancak, belirli bir noktadan sonra (NaMCA: AGU = 2:1), SD değeri düşmeye başlamıştır. Benzer sonuçlar bazı diğer araştırmacılar tarafından da bulunmuştur. Diğer bir araştırmada eterleştirici madde olarak 0,11 M NaMCA kullanarak ürünlerinin en yüksek SD değerini 1,07 olarak bulmuşlardır. Daha sonra, bu değer civarındaki reaktifin (0,11 M) hem daha yüksek hem de daha düşük konsantrasyonlarının kullanılması, CMC'nin SD'sini önemli ölçüde azalttığını gözlemlemişlerdir. Sago atıklarından (sago nişastası üretim endüstrilerinin bir yan ürünü) CMC sentezlerken, eterleştirici ajan olarak öncülün gramı başına 6 g NaMCA kullanarak sentezlenen CMC' nin maksimum SD değerini 0,77 elde etmişlerdir. Bu noktadan sonra NaMCA dozajının yükseltilmesi veya azaltılması SD değerini düşürmüştür. Böyle bir sonuç, eterleştirici maddenin dozajının optimum noktaya kadar artırılmasının selüloz hidroksillerinin yakınında asit moleküllerinin mevcudiyetini arttırdığı ve böylece karboksimetilasyonu kolaylaştırdığı gerçeğine bağlanabilir. Bununla birlikte fazla miktarda kullanılan NaMCA, ortamda bulunan merseze edici madde (NaOH) ile reaksiyona girererek bir yan ürün olan sodyum glukolatı oluşturur. Yan ürün oluşumu, ana karboksimetilasyon reaksiyonunun hızını azaltır (Rahman ve diğ. 2021).

3.2.5.2.4 Alkali Konsantrasyonu

Selülozun mersezeasyonu için kullanılan alkanin (NaOH) konsantrasyonu da nihai ürünün SD' sinin belirlenmesinde hayati bir rol oynamaktadır. Kâğıt endüstrisi atıklarından elde edilen kısa selüloz liflerini kullanarak teknik sınıf bir CMC sentezlemişlerdir. NaOH konsantrasyonunun 7,0 g/mL'den 10,5 g/mL'ye yükseltildiğinde nihai ürünün hem SD değerinde hem de veriminde önemli bir düşüş yaşamışlardır. Benzer sonuçlar diğer bazı araştırmacılar tarafından da gösterilmiştir. Örneğin, alkali dozajları 20 g arttırdığında karboksimetillenmiş ürünlerinin SD değerinin 0,56'dan 0,46'ya düştüğünü bildirilmiştir.

Ayrıca, reaksiyon verimliliğinde de gözle görülür bir düşüş yaşanmıştır. Daha spesifik olarak, NaOH dozajı sırasıyla 30 g'dan 50 g'a çıkarıldığında reaksiyon verimliliği %20,12'den %16,39'a düşmüştür. Başka bir çalışmada NaOH konsantrasyonunun belirli bir miktara kadar (%25) artırılmasının sago atığından elde ettikleri CMC' nin SD değerini artırdığını bildirmişlerdir. Bununla birlikte, bu konsantrasyondan sonraki artışlar SD'de önemli bir azalmaya neden olmuştur. Diğer bir çalışmada bakteriyel (*Gluconacetobacter xylinus*) selüloz türevli CMC örneğinde artan bir SD elde ederken, merserizasyon aşamasında alkali konsantrasyonunu optimize edici bir noktaya kadar arttırmıştır. Benzer sonuçlar pigra türevli CMC filmleri ve tozları için de rapor edilmiştir. Ürünlerinin SD değeri %50 NaOH konsantrasyonuna kadar önemli ölçüde artmış olsa da daha yüksek alkali konsantrasyonlarından itibaren aniden düşmeye başlamıştır.

Ancak bu olguların arkasındaki kilit faktör, reaksiyon prosedüründe uygulanan alkali : eterleştirici madde oranıdır. Sadece alkali (NaOH) ve eterleştirici madde arasındaki belirli bir oranda en yüksek SD değeri ve en iyi fizikokimyasal ve mekanik özellikler (örneğin, çekme mukavemeti, su tutma kapasitesi, viskozite, uzama, vb.) elde edilir. Bunun, belirli bir selülozik öncülün optimize edilmiş oranı olduğu belirtilmiştir. Merserize edici veya eterleştirici maddelerin ilgili dozajı arttığında veya azaldığında, bu iki reaktif arasındaki rekabetçi bir yan reaksiyon ana reaksiyona baskın gelir. Sonuç olarak, daha az polimer bozunmasına ve yeni fonksiyonel grupların selüloz yapılarına ikame edilmesine yol açan istenmeyen bir yan ürün (yani sodyum glukolat) oluşur. Ayrıca, NaOH ve eterleştirici maddelerin konsantrasyonu da karboksimetillenmiş ürünün viskozite, su tutma kapasitesi gibi diğer fizikokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Bir çalışmada istilacı bir ottan (*Mimosa pigra*) CMC filmleri sentezlemiştir. Merserizasyon aşamasında farklı NaOH konsantrasyonları kullanılarak sentezlenen filmlerin her biri, deneysel koşullarda (örneğin, 25°C, iki gün, üretilen film alanı 28,27 cm²) su buharı iletim hızı ve su buharı geçirgenliğinde önemli farklılıklar sergilemiştir. Her iki özellik de NaOH konsantrasyonundaki artışla birlikte artmıştır. Diğer bir çalışmada ise lantana camara'dan (zararlı bir ot) elde ettikleri karboksimetillenmiş ürünün viskozitesinin, merserize edici maddenin (NaOH) konsantrasyonları belli bir noktaya kadar arttıkça arttığını göstermiştir. Ancak, alkali konsantrasyonları arttıkça sonradan oluşan artış azalmıştır. Benzer sonuçlar başka çalışmalar tarafından da rapor edilmiştir. Bu olgu, karboksimetil fonksiyonel

gruplarının selüloz yapısına girmesinin ürünün hidrodinamik hacmini artırması ve bunun da viskozitesinin kademeli olarak artmasına neden olmasıyla açıklanabilir. SD (yani karboksimetil gruplarının selüloza girmesi), büyük ölçüde NaOH konsantrasyonuna bağlıdır. Dolayısıyla NaOH konsantrasyonunun artırılması ürünün viskozitesini artırır. Ancak, belirli bir noktadan sonra, CMC'nin hidrodinamik hacmi maksimum sınırını aştığında, daha fazla NaOH dozu uygulamak veya konsantrasyonunu artırmak selüloz yapısının bozulmasına neden olur. Bu nedenle, geleneksel eterifikasyon prosesinden en iyi sonuçları elde etmek için alkali ve eterleştirici ajan konsantrasyonlarının ve oranlarının optimize edilmesi öncelikli olmalıdır (Rahman ve diğ 2021).

3.2.5.3 CMC için Standart Test Metotları

Bu bölümde bahsi geçen test metotları ASTM D-1439 (2022) standartından alıntılanarak yazılmıştır.

3.2.5.3.1 Nem İçeriği

Bu test yöntemi, sodyum karboksimetil selülozun uçucu içeriğinin belirlenmesini kapsar. Bu testin sonuçları, numunedeki toplam katıların hesaplanması için kullanılır. 105°C test sıcaklığında uçucu olan tüm malzemeler nem olarak adlandırılır.

CMC'nin higroskopik bir malzeme olması sebebiyle, endüstriyel üretimde nem değerlerinin ölçülmesi, paketlenme ve depolama şartlarını doğrudan etkileyeceğinden önemli bir yere sahiptir.

3.2.5.3.2 Aktif Madde (%CMC)

Reaksiyonlar sonrasında oluşan CMC içeriğinin tuzlardan arındırılması sonucu gravimetrik yöntemle hesaplanan saf CMC içeriğidir. Aktif madde içeriği tayini için uluslararası alanda en çok ASTM D-1439 standardı kullanılmaktadır ve bu standart,

saflığın kritik bir özellik olmadığı uygulamalar için sodyum karboksimetil selülozu test etmede kullanılmak üzere tasarlanmıştır. %98'den fazla saflık gerekiyorsa, bireysel safsızlıklar (sodyum klorür ve sodyum glukolat) için analiz şarttır.

3.2.5.3.3 Sodyum Klorür İçeriği

Reaksiyonlar sonucunda oluşan sodyum klorür içeriği için uluslararası ASTM D-1439 standardı kullanılmaktadır. Bu analizde CMC suda çözülür ve potansiyometrik bir uç noktaya kadar standart bir gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilir. Çözeltinin viskozitesi yüksek ise azaltmak için hidrojen peroksit eklenir.

Bu analiz elle titrasyon yöntemi ile de yapılmaktadır fakat keskin bir dönüm noktası vermediği için kişiden kişiye değişen, tekrarlanabilir olmayan sonuçlar vermektedir. Elle titrasyon yöntemi sadece tuz içeriği hakkında yaklaşık bir değer bilinmesi istenen durumlarda uygulanabilir.

3.2.5.3.4 Sodyum Glukolat İçeriği

Reaksiyonlar sonucunda oluşan sodyum glukolat içeriği için uluslararası ASTM D-1439 standardı kullanılmaktadır. Bu test yöntemi, %2,0'den fazla sodyum glukolat içermeyen sodyum karboksimetil selülozun sodyum glukolat içeriğinin belirlenmesini kapsar. Sodyum karboksimetilselüloz asetik asitte (%50) çözülür, aseton ve sodyum klorürle çökeltir ve çözünmeyen madde süzülür. Sodyum glukolat (glikolik asit olarak) içeren süzüntü, asetonu uzaklaştırmak için işlenir ve 2,7-dihidroksi naftalinle reaksiyona sokulur. Elde edilen renk, bilinen çözeltilerle kalibre edilmiş bir spektrofotometre ile 540 nm'de ölçülür.

3.2.5.3.5 Viskozite

Viskozite bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür ve hareket eden sıvının iç sürtünmesini tanımlar. CMC polimerik bir malzeme olduğundan ve su içerisindeki yüksek çözünürlüğü nedeniyle sulu ortamda viskoz bir çözelti sağlar.

Viskozite, CMC kullanılan birçok sektörde en önemli kalite kontrol kriterlerinin başında gelmektedir.

Viskozite ölçümü, istenilen konsantrasyon oranları için yapılır ve bu ölçümler için genellikle Brookfield viskozimetreler kullanılır. Tüm ölçümler genellikle nem değeri hesap edilmeden kuru bazdaki NaCMC baz alınarak gerçekleştirilir. ASTM D-1439 standardında, Tablo 3.4'te gösterildiği şekilde belirli viskozite aralıkları için kullanılacak olan dönme elemanları (spindle numarası) ve hızları (rpm) belirtilmiştir.

Tablo 3.4: Dönme elemanları ve hızları (ASTM D – 1439).

Rotasyonel Eleman ve Hızları				
Viskozite Aralığı (mPa.s)	Uzunluk (mm)	Çap (mm)	Hız (devir/dk)	Tork Ölçek Çarpanı
10 – 100	19	65	60	1
100 – 200	19	65	30	2
200 – 1000	10	54	30	10
1000 – 4000	5,9	43	30	40
4000 – 10000	3,2	31	30	200

Kullanılacak olan alana göre ayrıca farklı viskozimetreler de kullanılmaktadır. Düşen top metodu (Höppler viskozimetre), genellikle boya sektörü için kullanılmaktadır. Sondaj sıvıları reoloji ölçümleri için ise birçok dönüş hızı bulunan, doğrudan göstergeli Fann viskozimetreler kullanılmaktadır. Tekstil sektöründe ise haşılama işleminin laboratuvar ölçekli uygulaması olan Ford Cup viskozimetreleri (farklı çaplarda) kullanılarak sıvı akış hızına göre viskoziteye geçiş yapılmaktadır.



Şekil 3.12: Brookfield viskozimetre



Şekil 3.13: Fann viskozimetre



Şekil 3.14: Höppler viskozimetre



Şekil 3.15: Ford cup viskozimetre

3.2.5.3.6 Yığın Yoğunluğu

Bu analiz için ASTM D-1439 standardı kullanılmaktadır. Tartılmış miktarda sodyum karboksimetilselüloz 100 mL'lik dereceli bir silindire aktarılır ve tozun yerleşmesi için titreştirilir. Sonrasında belirli olan hacim ve CMC miktarından yoğunluğa geçiş yapılır.

Bazı sektörlerde proseste kullanımı, depolama ve sevkiyat için önemli bir kalite kontrol kriteridir.



Şekil 3.16: Sıkıştırılmış yoğunluk ölçer

3.2.5.3.7 Sübstitüsyon Derecesi (SD)

CMC, anhidroglikoz ünitesindeki C2, C3 veya C6 pozisyonlarındaki hidroksil gruplarındaki hidrojen atomlarının bir kısmının bir karboksimetil grubu ile değiştirildiği bir selüloz eteridir. Bir CMC örneğinin SD'si, anhidroglikoz ünitesi başına düşen ortalama karboksimetil grubu sayısıdır. CMC'nin en önemli özelliklerinden biridir ve sudaki çözünürlüğünü belirler. SD değerinin teorik maksimum değeri 3,0'dür, ancak ticari olarak temin edilebilen CMC sınıfları için SD aralığı genellikle 0,4-1,5 aralığındadır. Sudaki çözünürlük, SD'nin artırılmasıyla artar;

CMC' nin 0,6'nın üzerinde iyi bir su çözünürlüğü vardır. Düşük SD 'li, yani 0,2'den az olan karboksimetil selüloz, başlangıç malzemesinin lifli karakterini korur ve suda çözünmez. CMC' nin SD'si çok adımlı bir reaksiyonla artırılabilir. Tek adımlı bir reaksiyon uygulanması, yaklaşık 1,3-1,5'lik bir maksimum SD verir. Sulu CMC çözeltilerinin reolojik özelliklerinin ikame derecesine ve selülozun reaktivitesine bağlı olduğu bulunmuştur. Hidrokolloid zincir boyunca meydana gelen ikame işlemi, hazırlanması sırasında kullanılan koşullara bağlı olarak eşit veya eşit olmayan şekilde ikame edilebilen bir CMC oluşumu ile sonuçlanır. Eşit olmayan şekilde dağılmış bir CMC veya düşük SD'li bir CMC, özellikle CMC jel formunda olduğunda üç boyutlu bir ağ yapısının oluşumuna sebep olabilir (Almlöf 2010).

3.2.5.3.7.1 SD Etkileyen Faktörler

3.2.5.3.7.1.1 Selüloz Kaynağı

Selüloz kaynağının kristal ve amorf bölge oranları direkt olarak SD değerini etkilemektedir. Kristal bölgelere erişimin çok olmasıyla birlikte daha iyi bir alkalizasyon ve sonrasında daha iyi bir eterleşme ile SD değerinin yüksek olması beklenir. Selüloz kaynağının alfa selüloz oranı da dolaylı olarak SD değerini etkileyen bir parametredir. Artan safsızlık oranıyla birlikte reaktantların selüloz ile etkileşimi azalabilir ve buna bağlı olarak SD değerinde düşme meydana gelebilir.

3.2.5.3.7.1.2 Reaktiflerin Konsantrasyon Aralığı

NaOH, MCA ve alkol çeşitlerinin konsantrasyon değerleri ile oynanarak SD değerinde düzenlemeler yapılabilir.

Artan SMCA oranı ile SD değerinde belirli bir değere kadar artış olmakla birlikte yan ürün oluşumu da artacağı için burada önemli olan üretilmek istenen ürünün tüm özelliklerini sağlamak ve ona göre en ideal reaksiyon oranını belirlemektir. Bu ideal oran NaOH oranı ve konsantrasyonu, kullanılan alkol türü ve oranına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir.

3.2.5.3.7.1.3 Reaksiyon Türü, Süresi ve Sıcaklığı

Tek basamaklı reaksiyonlarda ideal reaktant oranlarında SD değeri bir noktaya kadar çıkabilir ve bu değerden daha fazlası istenildiğinde bazı durumlarda iki basamaklı reaksiyon ile istenilen değere çıkılabilir.

Reaksiyon süresi ve sıcaklığı da yukarıda bahsi geçen parametrelere bağlı olmakla birlikte kapasite, işçilik ve enerji anlamında en ideal süre ve sıcaklık seçilmektedir.

3.2.5.3.7.1.4 Selüloz Parçacık Boyutu

Selüloz parçacık boyutunun SD değeri ile ilişkili olduğu araştırmalarda görülmektedir. En yüksek SD daha küçük selüloz parçacık boyu ile bulunmakla birlikte bunun sebebi yüzey alanına bağlanmıştır. Artan yüzey alanı ile birlikte reaksiyon verimi artarak SD değerine katkı sağlamaktadır.

3.2.5.3.7.2 SD Ölçüm Metotları

Araştırmalarda birçok farklı SD ölçüm metodu görülmekle birlikte uluslararası kabul edilebilir ve tekrarlanabilir sonuçlar veren standart ASTM D-1439 (2022) standardıdır. Bu standartta SD ölçümü iki farklı grup için iki farklı metot içermektedir. Ayrıca uluslararası anlamda kabul görmüş olan ikinci bir standart olan Indian Standards 3520:1992 (2004) kullanılmaktadır. Fakat bu metot tekrarlanabilirliği düşük sonuçlar vermektedir.

3.2.5.3.7.2.1 Test Metodu A – ASTM D-1439 (2022)

SD değeri 0.85'e kadar olan teknik tip sodyum karboksimetilselüloz sınıfları için bu metot kullanılmaktadır ve SD değeri 0.85'in üzerinde ise biraz düşük sonuçlar vermektedir.

Bu metodu özetlemek gerekirse, suda çözünen sodyum karboksimetilselüloz, çözünmeyen asit formuna dönüştürülür, yıkanarak saflaştırılır, kurutulur ve daha sonra tartılan numune, ölçülen miktarda sodyum hidroksit içeren sodyum tuzuna yeniden dönüştürülür. Geri titrasyon yapılarak gerekli hesaplamalarla SD değerine ulaşılır.

3.2.5.3.7.2.1.1 Geri Titrasyon

Miktarı tayin edilecek çözeltiye ayarlı çözeltinin reaksiyona girdikten sonra artacak şekilde fazlası eklenir. Ayarlı çözeltinin kalanı ikinci bir ayarlı çözelti ile titre edilir ve sonrasında analiz edilecek madde ile reaksiyona giren miktarı bulunur.

Geri titrasyon yöntemine; titrasyon reaksiyonun hızının düşük olduğu durumlarda, direkt titrasyon için uygun indikatörün bulunmadığı durumlarda, söz konusu maddenin uçucu olduğu durumlarda, maddenin havadan etkilendiği durumlarda, ayarlı çözeltinin kararsız olduğu durumlarda başvurulur.

Geri titrasyona dayalı yöntemler oldukça deneyimli personel ve ince ayarlı düşük konsantrasyonlarda kimyasalların kullanımını gerektirdiği için uygulama anlamında paralel sonuçlar elde etmek açısından güçlük yaratmaktadır.

3.2.5.3.7.2.2 Test Metodu B-ASTM D-1439(2022)

Tüm SD derecelerindeki saflaştırılmış sodyum karboksimetilselüloz sınıfları için uygulanır. Teknik tipler için kullanılmaz.

Bu ölçüm, susuz asit-baz titrasyonuna dayanır. Numune glasiyel asetik asitle geri soğutulur ve elde edilen sodyum asetat, dioksan içindeki standart bir perklorik asit çözeltisiyle potansiyometrik bir son noktaya kadar titre edilir. Alkali sodyum içeren safsızlıklar da bu koşullar altında titre edilir. Sodyum klorür etkileşmez. Titre edilirken potansiyometrik titratör kullanılır.

3.2.5.3.7.2.2.1 Susuz Asit-Baz Titrasyonu

Susuz asit-baz titrasyonu numunenin doğası gereği sulu ortam titrasyonunun mümkün olmadığı durumlarda tercih edilir. Bu durumlar; ilgilenilen maddenin suda çözünmemesi, ilgilenilen maddenin katı veya sıvı yağlar olması, asit veya baz karışımlarının bileşenlerinin titrasyonla ayrı ayrı belirlenmesinin istendiği durumlardır. Bu durumlarda numuneyi çözmek için su yerine uygun bir organik çözücü kullanılmaktadır. Bu organik çözücü numuneyi çözmeli ve reaksiyona girmemeli, bir karışımdaki bileşenlerin belirlenmesine izin vermeli, mümkünse toksik olmamalıdır. En sık kullanılan çözücüler arasında etanol, metanol, izopropanol, toluen ve glasiyel asetik asit (veya bunların bir karışımı) bulunmaktadır. Titrantlar su ile değil solvent içinde hazırlanmaktadır. Sıklıkla kullanılan, sulu olmayan bazik titrantlar, izopropil alkol içinde potasyum hidroksit veya etanol içinde sodyum hidroksit, yaygın bir susuz asidik titrant ise glasiyel asetik asit içinde perklorik asittir. Bu çalışmada glasiyel asetik asit içinde perklorik asit kullanılmıştır (Rastogi 2018).

Susuz ortam solventleri, doğalarından dolayı normalde zayıf iletkenlerdir ve iyi tamponlanamazlar. Bu durum indikasyonu biraz zorlaştırmaktadır, çünkü elektrotun bu tür numune türleri için uygun olması gerekmektedir. Bu nedenle bazı firmalar susuz ortam titrasyonları için özel olarak geliştirilen elektrotlar sunmaktadır. Bu pH elektrotlar, standart bir pH elektroduna göre aşağıdaki avantajları sunmaktadır:

- Zayıf tamponlanmış çözeltilerde bile doğru okuma için geniş membran yüzeyi ve küçük membran direncine sahiptir.
- Yağlı veya yapışkan numunelerle kirlendiğinde bile kolayca temizlenebilen esnek bir topraklama bağlantı diyaframı ve olağanüstü tekrarlanabilirlik için simetrik elektrolit akışı sunmaktadır.
- Elektrot korumalıdır ve bu nedenle elektrostatik girişimlere karşı daha az duyarlıdır.
- Etanolde lityum klorür gibi herhangi bir susuz ortam elektroliti ile birlikte kullanılabilir (Metrohm).

3.2.5.3.7.2.2.1.1 Potansiyometrik Titrasyon

Potansiyometri, uygun bir renkli indikatörün mümkün olmadığı (örneğin, koyu renkli, bulanık veya çok seyreltik çözeltilere) ya da indikatörün bulunduğu ortamda bozulduğu hallerde uygulanabilen elektrokimyasal bir analiz yöntemidir. Bu yöntem aynı zamanda iki veya daha farklı bileşenlerin analizinde de kullanılabilir (<https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=53227>).

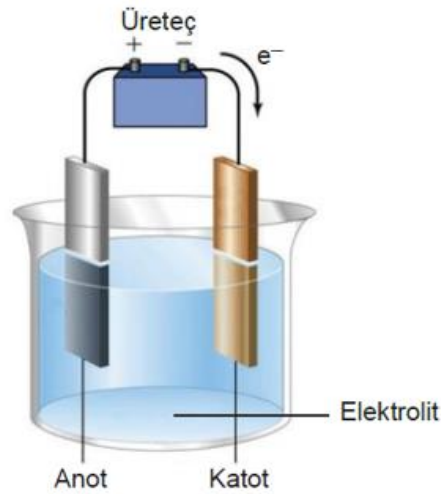
Bir karşılaştırma (referans) elektrotu ve uygun bir çalışma (indikatör) elektrotu ile oluşturulan elektrokimyasal hücrede, ölçülen potansiyel değerleri kullanılarak hücrenin çözeltisindeki iyonların nicel analizine potansiyometri denir. Elektrot potansiyelleri mutlak olarak ölçülemez ancak referans elektrotun potansiyeli ile karşılaştırılarak bulunabilir. Potansiyometrik ölçümlerde mutlaka bir referans ve bir indikatör elektrot bir araya getirilerek bir hücre oluşturulur ve aradaki potansiyel fark ölçülür. Elektrokimyasal Hücreler;

Galvanik Hücreler: İçerisinde kimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik akımı meydana gelen hücreler

Elektrolitik Hücreler (Elektroliz Hücreleri): Dışarıdan elektrik akımı uygulanması sonucunda içerisinde kimyasal reaksiyonların meydana geldiği hücrelerdir

(<https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/behicey/133411/potansiyometri.pdf>).

Her hücre, indirgenmenin ve yükseltgenmenin olduğu iki yarı hücreden meydana gelir. Yarı hücrelerin her birine elektrot adı verilir. İndirgenmenin olduğu elektrot katot, yükseltgenmenin olduğu elektrot ise anot olarak adlandırılır. Bir anot veya bir katot reaksiyonu hiçbir zaman tek başına yürümez; bir indirgenme varsa karşılığında bir yükseltgenme veya bir yükseltgenme varsa karşılığında bir indirgenme vardır. Ancak bu şekilde bir elektron akımı doğabilir. Bir hücreden akım geçebilmesi için elektrotların dışarıdan bir metalik iletken ile birbirine bağlanmaları ve iki hücrenin içerisindeki çözeltilerin de temasta olmaları gerekir ki bu, tuz köprüsü ile sağlanır (<https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/behicey/133411/potansiyometri.pdf>).



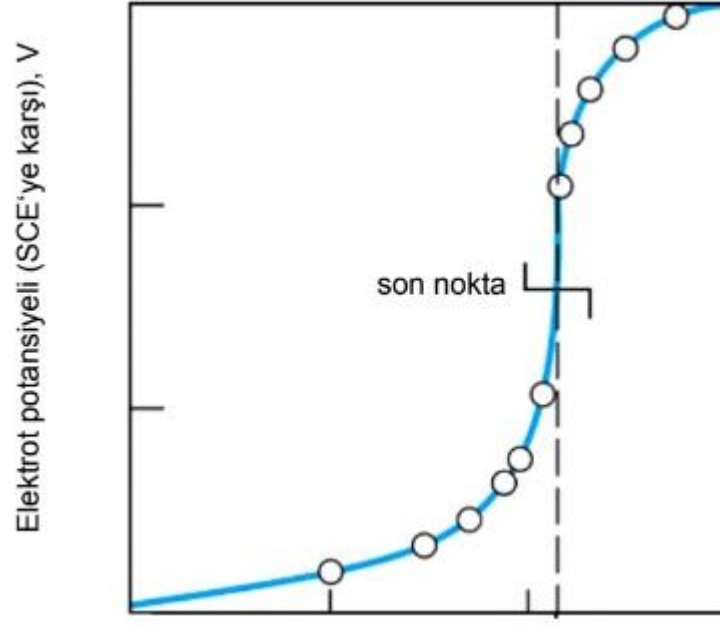
Şekil 3.17: Elektrokimyasal hücre
(<https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/behicey/133411/potansiyometri.pdf>).

Potansiyometride potansiyel ölçümleri esas olduğu için elektrotlar önemlidir. Bir potansiyel ölçümünde; referans elektrot (potansiyeli analiz sırasındaki bileşim değişimlerine bağlı olmayan elektrot), indikatör elektrot (potansiyeli çözelti bileşim değişimlerine bağlı olarak değişen elektrot) kullanılır. Referans elektrotun potansiyeli sabittir ve uygulanan dış potansiyelden etkilenmez. Aynı zamanda ideal bir referans

elektrot; tersinirdir, Nerst eşitliğine uyar, zamanla değişmeyen bir potansiyeli olmakla birlikte ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner, sıcaklık değişiminden etkilenmemelidir. Kalomel ve Ag/AgCl gibi elektrotlar bu gruba örnektir. İndikatör elektrotların potansiyeli çözelti bileşimine bağlı olarak değişir ve referans elektrotla beraber kullanılır. Elektrodun potansiyeli, uygulanan dış potansiyelden etkilenir ve değişir. Membran elektrotlar (cam elektrot, iyon seçici elektrotlar v.b) ve metal elektrotlar bu sınıfa örnektir. Metal elektrotlar tersinir olarak yükseltgenerek iyonlarını oluşturan Ag, Cu, Cd gibi elementler kendi iyonlarının tayininde kullanılır. Membran elektrotlar ise belli iyonlara karşı duyarlı olan elektrotlardır. Bunlardan en önemlisi cam elektrottur. Cam elektrot; H^+ iyonlarına duyarlı elektrottur ve pH ölçümünde kullanılır (Skoog ve diğ. 2004).

Potansiyometrik titrasyon kategorisine giren asit-baz titrasyonu, redoks titrasyonu, kompleksometrik titrasyon ve çökelti tirasyonu olmak üzere dört tip titrasyon vardır. Asit-baz titrasyonunda, belirli bir asit/bazın konsantrasyonunu, konsantrasyonu bilinen bir baz/asit çözeltisi ile nötrleştirerek belirlemek için kullanılır. Redoks titrasyonu ise bir elektronun bir vericiden bir alıcıya transferini içerir. Bu tür potansiyometrik titrasyon, redoks reaksiyonuna giren bir analit ve titrant içerir. Kompleksometrik titrasyonda, analit içindeki metal iyonlarının konsantrasyonu belirlenir ve bu tip titrasyon şelatometri olarak da adlandırılabilir. Bu yöntemde, titrasyonun son noktasını gösteren renkli bir kompleks oluşur. Bu yöntem, belirli bir çözeltideki metal iyonlarının bir karışımını belirlemek için kullanılır. Çökelti titrasyonu ise verilen analit ile titrant arasında çözünmeyen bir çökeltinin oluştuğu bir reaksiyonu içerir. Bu titrasyonun son noktası, titrantın eklenmesinin artık bir çökelti oluşturmadığı zamandır (Fasial ve diğ. 2010).

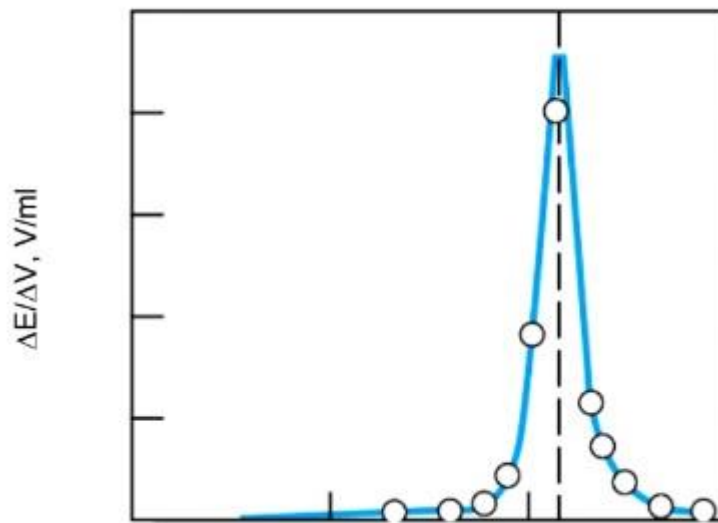
Potansiyometrik titrasyonda; ölçülen potansiyel veya pH, titre edicinin hacmine karşı grafiğe geçirilir. pH veya potansiyeldeki ani sıçrayış eşdeğerlik noktasını gösterir. Eşdeğerlik noktasının daha net belirlenebilmesi için titrasyon eğrisinin birinci ve ikinci türevleri hesaplanır. 1.türev eğrisinde meydana gelen pikin maksimumu, 2. türev eğrisinde ise meydana gelen eğrinin x eksenini kestiği nokta eşdeğerlik noktasına kadar harcanan titre edici hacmini göstermektedir (Fasial ve diğ. 2010).



Şekil 3.18: Potansiyometrik titrasyon eğrisi (Beşergil 2002)

Yapılan deneyin sonucunda öncelikle ilave edilen titrant hacmine karşılık okunan pH değeri grafiğe geçirilir. Ama bu grafikten dönüm noktası hassas olarak okunamaz. Bu nedenle türevi alınır (Beşergil 2002).

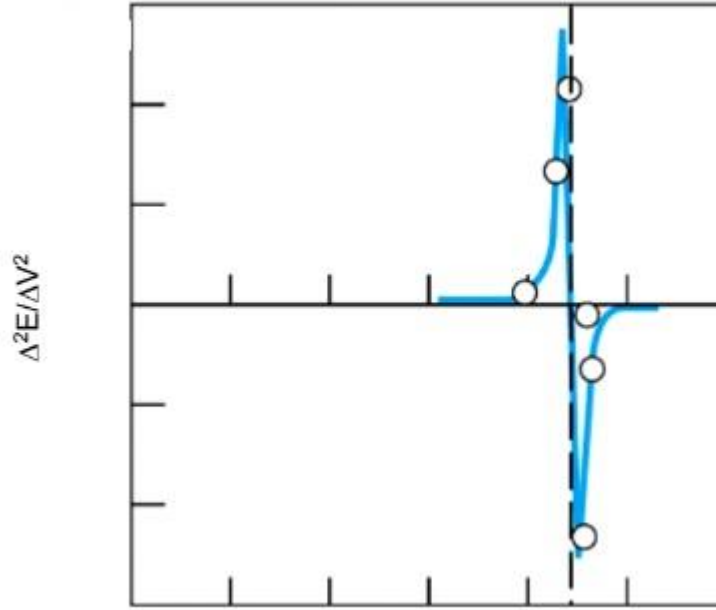
$$\frac{\Delta pH}{\Delta v} = \frac{pH_2 - pH_1}{V_2 - V_1}, \text{ e karşı kullanılan titrant hacim (V) grafiğidir.}$$



Şekil 3.19: Potansiyometrik titrasyon eğrisinin birinci türevi (Beşergil 2002).

Bu grafikten de eşdeğerlik noktası yine net olarak belirlenemeyebilir. Bazen dik bir eğri yerine daha yayvan bir eğri de elde edilebilir ve dönüm noktası yine saptanamaz. Bu nedenle ikinci defa daha türev alınması gerekir.

$\frac{\Delta pH/\Delta V}{\Delta V} = \frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$, e karşı kullanılan titrant hacim(V) grafiğidir.



Şekil 3.20: Potansiyometrik titrasyon eğrisinin ikinci türevi (Beşergil 2002).

Eşdeğerlik (ekivalens) noktası titrant ile analit arasındaki reaksiyonun tamamlandığı noktadır. Dönüm noktası ise titrasyonun tamamlandığı noktadır ve bir renk, pH değişimi ya da başka bir gösterge dönüm noktasını işaret etmektedir. Dönüm noktası ile eşdeğerlik noktası mümkün olduğunca yakın değerler olmalıdır.

Çeşitli firmalar, potansiyometrik titrasyonlar için otomatik titratörler geliştirmiştir. Bu titratörlerin bazılarında referans ve indikatör elektrotlar birleştirilerek kombine hale getirilmiştir ve bu sebeple tek elektrot ile titrasyon işlemi gerçekleşmektedir. Bu titratörleri kullananların numuneyi ön hazırlık aşaması varsa hazırladıktan sonra, titrasyon kabına koyarak titrasyonun başlaması için bir düğmeye basması yeterlidir. Cihaz titrant ilavesini, hacme karşı potansiyel kaydını ve numunedeki analit derişimini tayin için veri analizlerini kendisi yapar. İstenilen sonuç, eşdeğerlik noktası, harcanan titrant hacmi ekranda görülebilmekte ve kayıt altına alınabilmektedir.

Bu tez çalışmasında analizler Metrohm marka, model 916 Oil Ti-Touch otomatik potansiyometrik titratör ile gerçekleştirilmiştir. Bu titratörde elektrot türü olarak Elektrot, 854 Iconnect, iSolvotrode ve ayrıca tuz köprüsü olarak Elektrolid TEABr (0.4 mol/L) (Tetra Etil Amonyum Bromid) kullanılmıştır.

Kullanılan potansiyometrik titratörde MET, SET, DET şeklinde üç farklı ölçüm yöntemi bulunmaktadır. Bu çalışmada ölçüm yöntemi olarak DET kullanılmıştır.

MET: Reaktifin sabit hacimlerle eklendiği monotonik eşdeğerlik noktası titrasyonudur.

SET: Önceden belirlenen değere göre belirtilen bir ya da iki uç noktada uç nokta titrasyonudur.

DET: Reaktifi değişken hacimli adımlarla eklendiği dinamik eşdeğerlik noktası titrasyonudur.



Şekil 3.21: Otomatik potansiyometrik titratör

Otomatik potansiyometrik titratörler geleneksel titrasyona göre daha hızlı, daha güvenilir, daha tekrarlanabilir ve daha hassasiyeti yüksek sonuçlar vermesi sebebiyle endüstride sık sık tercih edilmektedir. Bu cihaz ile kişiye bağlı analiz hataları azaltılarak aynı zamanda hafızasında oluşturulan metotlarla gereksiz titrant harcanması önlenmekte ve zamandan tasarruf sağlanmaktadır. Sonuç olarak hatalı kalite kontrol analiz sonucu verilmesinin önüne geçilmektedir.

3.2.5.3.7.2.3 SD Değerinin Belirlenmesi-IS 3520-1992 (2019)

CMC'den elde edilen aktif bileşen, asidimetrik olarak belirlenen bir sodyum karbonat çökeltisi bırakmak üzere yakılır. Malzemedeki sodyum karboksimetil gruplarının miktarıyla doğrudan ilişkili olan sodyum karbonat miktarı, anhidroglikoz birimi başına bu tür grupların sayısı cinsinden hesaplanır ve SD değeri olarak ifade edilir.

Bu metotta uygulanan titrasyon soğan kabuğu rengine dönüşüm olması sebebiyle tekrarlanabilirlik açısından uygulanmasında genellikle kişiden kişiye değişen farklı sonuçlar vermektedir.

3.2.5.4 CMC Kullanım Alanları

Sodyum karboksimetil selüloz, soğuk ve sıcak suda maksimum verimle ve kolayca çözünebilen, tüm selüloz türevleri arasında en yaygın ve rahat kullanılan bir tür selüloz eteridir. Kullanım alanlarına ilişkin kısa detaylar aşağıda verilmektedir.

3.2.5.4.1 Gıda Sektörü

Gıda sektöründe kullanabilmesi için CMC'nin uygun gıda güvenliği gerekliliklerini karşılayarak ve aktif madde değeri %99,5'tan yüksek üretilmelidir. Gıda tipi kullanımda CMC, dondurulmuş gıdalardaki kristallerin boyutunu kontrol edebilir. Ayrıca yağ ile su arasındaki tabakalaşmayı önleyebilir.

E466 kodu ile kullanılan gıda sınıfı CMC'nin temel işlevi koyulaştırıcı, dengeleyici, dayanıklı su tutma maddesi, emülgatör, süspansiyon, film oluşturma gibi

görevlerdir. E466 genellikle dondurma, meyve suyu, reçeller, süt ürünleri, bira, şarap, laktik asitli içecekler, yoğurt, şuruplar, fırın ürünleri, soslar, baharat, et ürünleri ve benzerinde kullanılır (<https://www.sdfchem.com/solutions/faq/>).

3.2.5.4.2 Diş Macunu Sektörü

Bu türde kullanılabilmesi için de gerekli üretim şartları sağlanarak %CMC değeri 99,5 değerinden yüksek üretilmelidir. CMC diş macunu içerisindeki önemli içeriklerden birisidir. Diş macunu içerisindeki katı ve sıvı içeriklerin eşit şekilde karıştırılması, parlaklığı ve pürüzsüzlüğünü koruması görevlerini üstlenmektedir.

3.2.5.4.3 Deterjan Sektörü

Bu sektörde genellikle teknik tür CMC kullanılır. Bu tip kullanımda eğer söz konusu kullanım toz deterjan ve katı katı karışım şeklindeyse beyazlık – sarılık değeri, elek analizi gibi fiziksel analizler ön plana çıkmaktadır. Krem ya da sıvı deterjan türü bir kullanım söz konusu ise viskozite, çözünürlük faktörünü etkileyen SD değeri önemli rol oynamaktadır. Deterjan sektöründe CMC'nin genel işlevi; anti-redeposition (yani kirin tekrar yüzeye yapışmasının önlenmesi), köpüğü stabilize etmesi, deterjana gerekli kıvamı vermesi gibi özelliklerdir.

3.2.5.4.4 Seramik Sektörü

Bu sektör için genellikle saf tip CMC tercih edilmekle birlikte bazı durumlarda çözünürlüğü yüksek teknik ürünler de maliyeti ucuzlatabilmek adına kullanılabilir. Bu sektörde en önemli detay, çözünürlüğün yüksek olması yani SD değerinin yüksek olmasıdır. Viskozite değerleri istenilen aralığa göre ayarlanabilir. Seramik sektöründe sırlama işleminde kullanılarak bağlayıcı olma, askıya alma, dağılma ve su tutma rollerini üstlenmektedir.

3.2.5.4.5 Sondaj Sektörü

Bu sektör için sondaj kuyusunun özelliğine göre teknik, yarı saf ve saf ürünler tercih edilmektedir. Genellikle SD değeri yüksek CMC olarak piyasada yer etmiş olan Polianyonik Selüloz (PAC) bu sektörde en yaygın kullanılan türdür. Uluslararası alanda kullanılan API 13A standardı bu sektördeki ürünler için kılavuz metot görevi görmektedir ve bütün anlaşmalar genellikle bu standart üzerinden yürümektedir. Bu standartta her ürün tipi için bazı performans testleri (su kaybı, reolojik özellikler) belirlenmiştir. Sondaj sektöründe CMC'nin birçok faydası vardır ve bu faydalar şu şekilde sıralanabilir.

- Sondaj çamurunun reolojik özelliklerinin ayarlanmasına katkı sağlamaktadır.
- Sondaj sıvısının filtrasyon kaybı ve kekine azaltıcı yönde olumlu etkisi vardır.
- Tatlı sulardan tuzlu sulara kadar geniş aralıktaki sondaj sıvıları için kullanılabilir.
- Sıcaklığa ve tuza karşı mükemmel özellik göstermektedir.
- Sondaj hızını arttırmaktadır.
- Üst düzey süspansiyon gücü sayesinde sondaj kırıntılarını etkili bir şekilde temizlemektedir.

3.2.5.4.6 Kâğıt Sektörü

Bu sektörde genellikle müşteri isteğine göre gerekli viskozite aralığı ayarlanan CMC kullanılmaktadır. Kâğıt yapım sürecinde CMC; mukaveti arttırması, baskı kalitesini iyileştirmesi, kâğıt hamurunun viskozitesinin ayarlanmasına yardımcı olması, liflerin kâğıt hamuru içerisinde homojen dağılmasına yardımcı olarak kâğıt makinesinin üretim kapasitesini arttırması, kâğıt hamurunun nem değerinin azaltılmasına katkı sağlaması gibi birçok işlev göstermektedir. Ayrıca CMC biyo bozunabilir olması sebebiyle kâğıt yapımında ortaya çıkan atık su içerisindeki kimyasal kirleticilerin emisyonunu azaltır ve bu sebeple çevre koruma gereklilikleri arttıkça tercih edilen bir ürün olmaktadır.

3.2.5.4.7 Tekstil ve Baskı Sektörü

Bu sektörde kusursuz film yapma özelliği sebebiyle CMC sık olarak kullanılmaktadır. Düzenli ya da yüksek SD değerlerine sahip ve istenilen Ford cup viskozite değerini sağlayan CMC türleri tercih edilmektedir. CMC tekstil sektöründe; iplik haşıllama esnasında ipliklerin etrafında film oluşturarak ipliğin aşınma direncini arttırır. CMC'nin soğuk suda çözünmesi sebebiyle, haşıllama prosesi esnasında enerji maliyetlerinde tasarruf sağlamak ve yine bu sebeple haşıllama işlemi sonrası haşıl sökümü için sadece soğuk su kullanılarak enzim veya ısıl bir işleme gerek duyulmadan haşıl sökme işlemi sağlanmaktadır. Baskı sektöründe ise rengin homojen dağılmasını sağlayarak tek tip görüntü oluşmasına ve baskı boyasının akışkan özelliklerinin kontrol altına alınmasına yardımcı olur.

3.2.5.4.8 Maden ve Peletleme Sektörü

Bu sektörde kullanılan CMC için viskozite ve fiziksel özellik (elek analizi) önemlidir. CMC maden sektöründe flotasyonu sağlayan organik bir baskılayıcı olması sebebiyle değersiz mineralleri adsorplar ve hirdofobik mineralleri hidrofilik mineral haline getirerek etkin bir şekilde ayırır. Ayrıca bağlayıcı olarak peletleme işleminde de bentonite alternatif olarak yüksek basınç ve yüksek çatlama sıcaklığına sahip pelet oluşumuna katkı sağlamaktadır. Düşük miktarlarda kullanım sağlaması, çevre dostu olması ve düşük enerji kullanımı gibi avantajları sebebiyle bu sektörde son dönemlerde sıkça tercih edilmektedir (www.denkim.com.tr).

3.2.5.4.9 Yapıştırıcı ve Tutkal Sektörü

Bu sektörde kullanılan CMC kullanım oranına göre istenilen viskozitede üretilmektedir ve yapışmayı etkin sağlaması için SD değerinin yüksek olmasına dikkat edilmelidir. Genellikle duvar kâğıdı yapıştırıcısı olarak kullanılmakla birlikte halı arkası yapıştırma işleminde de kullanılmaktadır.

3.2.5.4.10 Su Bazlı Boya ve Yapı Sektörü

Bu sektörde de genellikle viskozite ve SD değeri önem kazanmaktadır. Boyalarda kıvam verici olarak kullanılmakla birlikte ahşap parke dolgusu, boya altı sıva macunu ve donma noktası geciktirici özelliğinden dolayı ve çimento ve alçı harçlarında da kullanılmaktadır.

3.2.5.4.11 Pil Sektörü

Pil sektöründe genellikle saf tip CMC kullanılmaktadır ve viskozite parametresi önemlidir. Bu sektörde CMC bağlayıcı olarak görev yapmakla birlikte pilin şarj ve deşarj özelliklerini de iyileştirmektedir.

3.2.5.4.12 İlaç ve Kozmetik Sektörü

Bu sektörde kullanılacak olan CMC sınıfı ekstra gereklilik şartlarını sağlayan üretim tesislerinde gerekli belgeler ve denetimlerin tamamlanmasıyla yapılmaktadır ve yüksek saflık gerektirmektedir. Yüz kremleri, el losyonları gibi kozmetik ürünlerde baz ve dengeleyici olarak görev yapmakla birlikte sıcak ve soğuk suda etkin çözünme özellikleri sayesinde ilaç sektöründe de yaygın bir kullanıma sahiptir.

3.2.5.4.13 Diğer Sektörler

CMC yukarıdaki sektörlerin yanında son zamanlarda sıklıkla oda kokusu jelleri ve buz torbaları sektöründe yapımında reolojik ajan olarak, kaynak elektrotlarında, refrakterlerde, briket ve sinek kovucu sektöründe bağlayıcı ve yapıştırıcı ajan olarak kullanılmaktadır.

4. MATERİYAL ve YÖNTEM

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Tezde kullanılan kimyasal maddelerin temini Merck, Metrohm ve benzeri firmalardan sağlanmıştır. Aşağıda kimyasal adı ve CAS numaraları ile kullanılan tüm kimyasallar listelenmektedir.

Tablo 4.1: Kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	CAS Numarası
Etil Alkol - %96	64-17-5
Hidroklorik asit - 1 N	7647-01-0
Sodyum Hidroksit - 1 N	1310-73-2
Fenolftalein	77-09-8
Dietil eter	60-29-7
Metil Kırmızısı	493-52-7
Sülfürik Asit - 0,1 N	7664-93-9
Nitrik Asit - %69 (sp gr 1,42)	7697-37-2
Difenilamin reaktifi	122-39-4
Sülfürikasit - (%95-%97)	7664-93-9
Metanol - analiz tipi	67-56-1
Hidroklorik asit - 0,5 N	7647-01-0
Sodyum Hidroksit - 0,5 N	1310-73-2
Asetik Asit (Glacial) - %100	64-19-7
Perklorik Asit - 0,1 N	7601-90-3
Volumetrik Standart Potasyum Hidrojen Ftalat	877-24-7
Elektrolit TEABr(0.4 mol/L) (Tetra Etil Amonyum Bromid)	71-91-0
1-4 Dioksan - Emplura	123-91-1
Moleküler Sieve 0.3 nm	1318-02-1
Saf Su	7732-18-5

4.2 Kullanılan Ekipmanlar

Tezde kullanılan ekipmanların temini Metrohm, ISOLAB, Borucam ve benzeri firmalardan sağlanmıştır. Aşağıda marka ve model numaraları ile kullanılan tüm ekipmanlar listelenmektedir.

Tablo 4.2: Kullanılan ekipmanlar

Ekipman Adı	Marka	Model
Hassas Terazı - 3 dijıt	ISOLAB	I.602.31.002
Manyetik Karıştırıcı	ISOLAB	613.03.001
Gooche Kroze	BORUCAM	Por 3
Desikatör	ISOLAB	Vakumsuz 200 mm
Vakum Pompası - Yağısız	CLS SCIENTIFIC	Dr Vac-600
Etüv	NÜVE	KD 200
Kül Fırını	NÜVE	MF100
Elektrikli Isıtıcı	LUXELL	LX-6331 (HF-6331)
Su Banyosu	MEMMERT	WB-14
Potansiyometrik Titratör	METROHM	916 Ti-Touch 2.916.3010
Elektrot, 854 İconnect , İSolvotrode	METROHM	6.0279.300 Ph 0...14 / 0 ...70°C LiCl sat. İn EtOH Elektrolid TEABr(0.4 mol/L) (Tetra Etıl Amonyum Bromid)
Dosino	METROHM	28000010
Dosing Unit, 20 ml	METROHM	63032220
Condenser (PP water connector-NS 29/32) 400 mm)	ISOLAB	S.033.16.403.001
Kıskaç-2 çeneli nivolu	ISOLAB	045.04.001
Cam balon, 250 ml	BORUCAM	NS 29/32
Balon Isıtıcı	ELEKTROMAG	MX 625
Saf Su Cihazı	PA-E REVERSE OSMOSIS	Reçine : PUROLITE MB400 Su Depolama Tankı: RO-132

4.3 Kullanılan Metotlar

Kullanılan metotlar ilgili standartlar olan ASTM D-1439 (2022) ve IS 3520:1992 (2019)'den alınmıştır. Sadece geliştirilen metot ASTM D-1439 Metot B ve ASTM D-1439 CMC% belirlenmesi ile ilgili olması sebebiyle bu analizlere ilgili eklemeler yapılmıştır ve ilgili maddelerde belirtilmiştir.

4.3.1 Indian Standarts 3520:1992 (2019)

Bu standartta SD tayini için başlangıç maddesi olarak kullanılacak ürün aktif madde sonrası oluşan çökektir ve bu sebeple öncelikle aktif madde analizi açıklanmaktadır. Sonrasında SD analizi anlatılacaktır.

4.3.1.1 Aktif Madde İçeriğinin Belirlenmesi (CMC, %)

Bu yöntem gravimetrik bir yöntemdir ve sodyum karboksimetil selüloz, %80'lik etanol içerisinde çökme esasına dayanır. Sonrasında kurutulup tartılarak numunedeki aktif madde içeriğine ulaşılır. Sırasıyla şu adımlar takip edilerek analiz gerçekleştirilir.

1. Kuru bazda yaklaşık 1 gram numune tartılır ve 250 mL'lik bir behere konulur.
2. 10 mL 1 N HCl asit eklenir ve manyetik karıştırıcı çalıştırılır. 10 dakika karıştırılır.
3. 20 mL su eklenir ve 10 dakika daha karıştırmaya devam edilir.
4. Fenolftalein indikatörü kullanılarak 1 N NaOH çözeltisi ile çözelti nötralleştirilir.
5. Nötralleşme sonrası 0,2 mL 1 N NaOH fazladan ilave edilir ve 10 dakika karıştırılır.
6. Çözeltiye 160 mL %95'lik etil alkol (EtOH) eklenir. Bu ekleme işlemi çökelek oluşumu başlayana kadar yavaş yavaş yapılmalıdır. Aksi takdirde CMC jelleşerek sonrasında hatalı analiz sonucuna sebebiyet verebilir.

7. Ekleme işlemi bittikten sonra karıştırıcı 15 dakika çalıştırılır ve kapatılır.
8. Çökeleğin dibe çökmesi ve üstte berrak sıvının kalması beklenir. Eğer berrak sıvı oluşmazsa su banyosunda biraz bekletilerek üstte kalan sıvının berraklaşması sağlanabilir.
9. Çözelti ve çökelek G3 gözenekliliğe sahip (Por 3 kroze), kuru, sinterlenmiş ve sabit tartıma getirilmiş cam krozeye aktarılır ve vakum yoluyla süzme işlemi gerçekleştirilir.
10. Beher içerisinde kalanlar %80'lik EtOH ile temizlenir ve krozeye aktarılır.
11. Sonrasında çökelek %95'lik EtOH ile yıkanır.
12. Bir miktar eter ile alkol yer değiştirilir.
13. Kroze biraz havalandırıldıktan sonra 105°C'deki etüve yerleştirilir ve 2 saat kurutulur.
14. 2 saat sonrası sabit tartıma getirilerek tartım işlemi gerçekleştirilir.
15. Aşağıdaki formülle aktif madde içeriğine ulaşılır.

$$\text{Aktif Madde içeriği, \% CMC} = W_1 \cdot 100 / W_2$$

W_1 : kuru çökeltinin gram cinsinden ağırlığı

W_2 : kuru bazda alınan numune miktarı

4.3.1.2 SD Değerinin Belirlenmesi

Bu deney NaCMC'nin kül edilerek Rcell-O-CH₂-COONa molekülündeki sodyumun Na₂O haline getirilmesi esasına dayanır. Fakat titrasyon işleminde spesifik bir renk dönüşümü olmadığı için kişiden kişiye değişen renk dönümleri harcanan titrant miktarını etkileyerek tekrarlanabilir olmayan SD sonuçları vermektedir. Bu kısım deneysel bölümde sonuçlarla birlikte gösterilmektedir.

Deney aşamaları aşağıda sıralanmaktadır.

1. Aktif madde tayininde elde edilen çökelek 0,5 gram hassas terazide tartılarak porselen kroze eklenir.

2. 600°C- 650°C ayarlı kül fırınında 30 dakika yakılır.
3. Kroze içerisinde kalan kısım desikatörde soğutulur.
4. Soğutulan kısım saf su ile çözülerek behere aktarılır.
5. Metil kırmızısı indikatörü damlatılır ve açık sarı renk alır.
6. Renk soğan kabuğu rengini alıncaya kadar 0,1 N H₂SO₄ ile titre edilir.
7. Bu çözelti kaynatılarak CO₂'nin ayrılması sağlanır ve kaynama sonrası çözelti soğutulur.
8. Soğuyan çözelti ile tekrar renk değişene kadar titrasyona devam edilir ve toplam sarfiyat bulunur.
9. Sonuç aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\text{Substitusyon Derecesi} = (0,162 \times B) / [1 - (0,08 \times B)]$$

$$B = (0,1 \times a) / G$$

a = Sülfirik asit sarfiyatı

G = Saf CMC'nin ağırlığı

4.3.2 ASTM D – 1439 (2022)

Bu standartta SD tayini için geliştirilen metotta başlangıç maddesi olarak kullanılacak ürün aktif madde analizi sonrası oluşan çökelektir ve bu sebeple öncelikle aktif madde analizi açıklanacaktır. Sonrasında SD analizleri anlatılacaktır. İlk SD metodu teknik ve SD değeri 0,85 değerine kadar kullanılmakla birlikte, ikinci SD metodu saf CMC için tüm SD ölçümlerinde kullanılmaktadır. Fakat piyasada geniş uygulamalarda kullanılan teknik ve SD değeri 0,85 olan CMC türleri için bu standartta bir ölçüm yöntemi bulunmamaktadır. Bu tez bu türler için bir metot geliştirilmesi üzerine yapılmış bir çalışmadır. Ayrıca bu tezde; geliştirilen metodun tüm CMC türleri içinde kullanılabildiği görülmektedir.

4.3.2.1 Aktif Madde İçeriğinin Belirlenmesi (CMC, %)

Bu test yöntemi, ham sodyum karboksimetil selüloz içindeki aktif bileşenin saflığının veya yüzdesinin belirlenmesini kapsar. 3 g'lık bir numune, 60-65°C'lik bir sıcaklıkta iki adet 150 mL' lik EtOH ile (%80 hacim) bir beherde 15 dakika boyunca mekanik olarak karıştırılır. Üstteki sıvı, her işlemde sonra bir filtreleme işlemine tabi tutulur. Çözünmemiş madde, krozeye kantitatif olarak aktarılır, kurutulur, tartılır ve sodyum karboksimetilselüloz yüzdesi olarak hesaplanır. Süzme sırasında etanolün sıcaklığının yakından kontrol edilmesi gerekmez, ancak etanolün konsantrasyonu yakından kontrol edilmelidir. Deney yapılış aşamaları aşağıdaki şekildedir.

1. Numunenin nem oranı belirlenir.
2. Yaklaşık 3 g numune hassas olarak tartılır, 400 mL behere koyulur.
3. Üzerine su banyosunda 55-60°C sıcaklığa getirilen 150 mL %80 EtOH ilave edilir ve karıştırmaya devam edilir.
4. Geliştirilen SD metoduna devam edebilmek için CMC çökeleğinin nötr olması gerekmektedir. Bu aşamada fenolftalein indikatörü damlatılır, pembe rengini alır. Renk kaybolana kadar 1 N HCl ile titre edilir. Standardın gerçeğinde nötrleşme işlemi yoktur fakat numune içerisindeki sodyum hidroksit miktarı SD değerini etkilemesi ihtimaline karşın bu aşama eklenmiştir. Çünkü sodyum hidroksit potansiyometrik titrasyon sırasında kullanılacak perklorik asit miktarını arttıracak ve bu durumda SD değerinin hatalı çıkmasına sebep olacaktır. Nötrleşme işleminin aktif madde içeriği üzerine olan etkisi ise incelenmiş olup sonuçları ciddi oranda etkilememiştir. Bu detaylar deneysel kısımda sonuçlarla birlikte verilecektir.
5. 15 dakika karıştırılır. Daha sonra tekrar su banyosundaki sıcak %80'lik EtOH 150 mL daha ilave edilir, 15 dakika karıştırılır.
6. Sabit tartıma getirilmiş filtreli cam krozedden süzülür.
7. Behere 250 mL %80'lik sıcak (55-60°C) EtOH alınıp içindeki CMC kırıntıları temizlenip süzülür.
8. Çökelek 50 mL %96'lık EtOH ile yıkanır.
9. Çökelek filtreli cam kroze ile birlikte 105°C'deki etüvde 2 saat kurutulup, sabit tartıma getirilip üç basamaklı hassas terazide tartılır.

10. Sonuç aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\% \text{NaCMC} = A \times 10000 / B \times (100 - C)$$

A = Kurutmadan sonraki miktar

B = Numune miktarı

C = Numunedeki nem miktarı

4.3.2.2 Test Metodu A – Asit Yıkama – ASTM D-1439

Bu metot teknik tip ve $SD < 0,85$ CMC türlerine uygulanmaktadır. $SD > 0,85$ olduğunda hatalı sonuçlar verebilmektedir. Saf tip CMC türlerine uygulanmaz.

Deney yapılış aşamaları aşağıdaki şekildedir.

1. 4 gram numune 250 mL’lik behere tartılır.
2. 75 mL %95’lik EtOH eklenir.
3. Karışım iyi bir bulamaç elde edene kadar hava tahrikli bir karıştırıcı ile karıştırılır.
4. 5 mL HNO_3 eklenir ve 1-2 dakika daha karıştırmaya devam edilir.
5. Sonrasında çözelti ısıtılır ve 5 dakika kaynatılır.
6. Ateş kapatılır ve 10 – 15 dakika daha karıştırmaya devam edilir.
7. Çökelti içermeyen sıvı süzülür. Süzme işlemi için Buchner Hunisi, 75 mm, 70 mm ince dokulu filtre kağıdıyla donatılmış veya 60 mm orta gözenekli, fritli cam huni de kullanılabilir.
8. Çökelti 50 mL – 100 mL %95’lik ETOH ile süzülür.
9. Çökelti tüm asit uzaklaşana kadar 60°C ’deki %80’lik EtOH ile yıkanır.
10. Filtreden bir damla asit karboksimetilselüloz bulamacının beyaz bir nokta plakası üzerinde bir damla difenilamin reaktifi ile karıştırılmasıyla asit ve tuzların (kül) giderilmesini test edilir. Mavi renk nitratin varlığını ve daha fazla yıkamanın gerekliliğini gösterir. Reaktifin ilk damlası mavi renk üretmezse, reaktifin fazlalığı bilinene kadar daha fazla damla eklenmeli ve her damladan sonra renk not edilmelidir. Genellikle dört ila altı yıkama nitrat için negatif bir test vermek için yeterli olacaktır.

11. Son olarak, çökeltiyi az miktarda susuz metanol ile yıkanır ve alkol tamamen çıkana kadar içinden hava çekilir. Çökelti bir kapakla donatılmış cam veya alüminyum tartım kabına aktarılır. Alkol kokusu artık algılanamayana kadar (fırındaki metanol dumanlarından kaynaklanan yangınları önlemek için) açık kap bir buhar banyosunda ısıtılır, ardından kap ve içindekiler 105°C 'de 3 saat boyunca açıkta kurutulur.
12. Sonrasında kap üzerine kapağı yerleştirilir ve bir desikatörde oda sıcaklığına soğutulur.
13. 500 mL'lik bir Erlenmeyer şişesine, yaklaşık 1 ile 1,5 g arası kurutulmuş asit karboksimetilselüloz tartılır. Karıştırırken 100 mL su ve 25 mL 0,5 N NaOH çözeltisi eklenir. Çözeltiyi kaynama noktasına kadar ısıtılır ve 15 ile 30 dakika arası kaynatılır.
14. Çözelti sıcakken fazla NaOH 0,5 N HCl ile fenolftalein ile dönüm noktasına kadar titre edilir.
15. Aşağıdaki hesaplama ile SD değerine ulaşılır.

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

$$G = 0,162A / (1 - 0,0584A)$$

A= gram numune başına tüketilen asit miktarı

B= eklenen NaOH, mL

C= NaOH normalitesi

D= fazla NaOH titrasyonu için gerekli HCl, mL

E= HCl normalitesi

F= kullanılan asit karboksimetil selüloz, g

162= selülozun anhidroglikoz ünitesinin moleküler kütlesi

58= Her karboksimetil grubu ikame edildiğinde anhidroglikoz ünitesinin moleküler kütlesindeki net artış.

4.3.2.3 Test Metodu B – Susuz Titrasyon – ASTM D – 1439

Bu metot saf CMC türlerine uygulanan bir metottur. Bu tez çalışmasında ise teknik türlere uygulanması amaçlanmıştır. Teknik türler için geliştirilen metotta aktif madde çökeleği kullanılmaktadır. Çünkü aktif madde analizinde tüm yan ürünler uzaklaştırılarak aktif CMC içeriği bulunmaktadır. CMC saflaştırıldığında ise SD değeri değişiklik göstermemesi sebebiyle teknik ürünün aktif madde çökeleğine saf ürün muamelesi yapılarak SD değerine ulaşılmaktadır. Bu detaylara ait gerekli analizler deneysel bölümde açıklanmaktadır. Deneyin yapılış aşamaları aşağıdaki şekildedir.

1. Eğer ürün teknik bir CMC ise aktif madde tayininde oluşan çökelek yani aslında saflaştırılmış CMC kullanılır. Saf ürün ise direkt ürün kullanılarak analize başlanır.
2. 0,2 gram CMC hassas olarak tartılır ve 250 mL’lik balon içerisine konulur.
3. 75 mL asetik asit eklenir ve su ile soğutulan kondensere bağlanarak ısıtıcı üzerinde bulunan balon 2 saat reflüks edilir.
4. Sonrasında çözelti soğutulur ve 50 mL asetik asit ile 250 mL’lik behere alınır.
5. Potansiyometrik titratör prize takılır ve cihaz arkasında bulunan açma kapama düğmesinden cihaz açılır.
6. Açılan ekrandan belirlenen şifre girilir.
7. Elektrot ve dozajlama büreti elektrot tutucuya yerleştirilir. Elektrot dozaj ucundan uzak yere yerleştirilmelidir.
8. Elektrot probunun ucu karıştırıcının pervanesine çarpmaması için pervanenin üst kısmında olmasına dikkat edilmelidir.
9. Uygulanacak olan metot için ‘Load Method’ seçeneğine basılır.
10. Gelen ekrandan ‘International Memory’ seçeneğine basılır.
11. ‘Main Group’ ekranından yapılacak olan tayin seçilir.
12. Main Group ekranından analizi yapılacak ürüne göre ‘Süstitüsyon Derecesi Düşük’ veya ‘Süstitüsyon Derecesi Yüksek’ olan seçenek seçilir, ‘Load’ tuşuna basılır.
13. Gelen ekrana numune adı veya numarası, nem, numune gramı girilir.

14. Ekran üzerindeki yeşil başlatma düğmesine basılır.
15. Açılan kontrol ekranından numune adı ve gramı kontrol edildikten sonra 'Continue' tuşuna basılır.
16. Potansiyometrik titratör ile dönüm noktasına kadar 0,1 N Perklorik Asit ile titre edilir.
17. Analiz başladığında U(mV) – V(mL) eğrisi ekrana gelir ve çıkan grafik takip edilir. 'EP1' yani dönüm noktası ekranda belirdiğinde kendi kontrolümüzde titrasyonu bitirme tuşuna basarak durdurabiliriz. Durdurma yapmayacaksak önceden ayarlanan titrant hacmi bitene kadar analiz devam eder. Analiz bittikten sonra kullanılan titrant hacmi, elektrovolt değeri ve süstitüsyon değeri ekranda gözüktür. Ana ekrana dönmek için ev tuşuna basılır.
18. Sonuç aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$M = (AN \times 100) / (G \times (100 - B))$$

$$H = 0,162 M / (1.000 - (0.080M))$$

M: gram numune başına tüketilen milieşdeğer asit

A: harcanan HClO₄ hacmi, mL

N: HClO₄ normalitesi

G: kullanılan numune miktarı, g

B: kullanılan numune nemi,

162: anhidroglikoz ünitesi molekül ağırlığı, g

80: eklenen her sodyum karboksimetil grubu için bir anhidroglikoz biriminin molekül kütlesindeki net artış

5. DENEYSEL BÖLÜM

Bu bölümde sırası ile amaçlanan hedef doğrultusunda yapılanlar anlatılacaktır. Öncelikle kullanılan metotlar ve sonrasında geliştirilen metot değerlendirilecektir. Geliştirilen metoda ait istisnai durumların değerlendirmesi ve sonrasında geliştirilen metodun farklı türdeki CMC türlerine uygulanmasıyla bölüm sonlandırılacaktır.

Metotların doğruluğunu kontrol etmek için kullanılan referans CMC numunesi Çin’ den tedarik edilmiştir ve analiz raporu mevcuttur. Analiz değerleri Tablo 5.1’de görülmektedir. Analiz raporuna göre SD değeri 0,99’dur.

Tablo 5.1: Referans CMC analiz raporu

Tip	Referans CMC	
	Spesifikasyon	Analiz Sonucu
Kimyasal Özellikler		
Görünüm	Toz	Toz
Nem	$\leq 10,0$	6.7
S.D	$\geq 0,95$	0,99
% CMC	$\geq 98,0$	98,4

Teknik ve $SD < 0,85$ olan CMC türleri, teknik ve $SD > 0,85$ olan CMC türleri, saf ve farklı SD aralığındaki CMC türleri olarak 3 kategoriye analizler uygulanmıştır. Teknik tip olanların aktiflik değerleri %50 ile %75 arasında değişirken, saf tiplerin aktiflik değerleri %85 ile %98 arasında değişmektedir. CMC numuneleri 1’den başlayarak sıra ile numaralandırılmıştır. Analiz grupları ise isminin yanına gelen rakam sırası ile takip edilmektedir ve ilgili tablolarda uygulanan analiz sayısı net olarak görülmektedir.

5.1 Kullanılan Metotların Değerlendirilmesi

5.1.1 IS 3520:1992 Metodunun Referans Numune İçin Uygulanması

Referans CMC numunesine IS 3520:1992 metodu farklı zamanlarda beş adet uygulanmıştır. Aşağıdaki tabloda SD sonuçları görülmektedir.

Tablo 5.2: Referans CMC numunesi IS 3520:1992 metodu sonuçları

Deney Kodu	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4	Analiz - 5
CMC Referans	1,12	1,14	1,2	1,04	1,15

5.1.2 IS 3520:1992 Metodunun Teknik ve SD<0,85 Türler için Uygulanması

IS 3520:1992 metodu beş farklı CMC numunesine (aktiflik ve SD değerleri farklı) farklı zamanlarda uygulanmıştır ve sonuçlar aşağıdaki Tablo 5.3'te görülmektedir.

Tablo 5.3: Teknik ve SD<0,85 CMC türleri için IS 3520:1992 metodu sonuçları

Analiz / Numune Kodları	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4
CMC - 1	0,45	0,48	0,5	0,46
CMC - 2	0,52	0,58	0,51	0,5
CMC - 3	0,62	0,68	0,69	0,6
CMC - 4	0,72	0,73	0,79	0,67
CMC - 5	0,81	0,85	0,84	0,79

5.1.3 IS 3520:1992 Metodunun Teknik ve $SD>0,85$ Türler için Uygulanması

IS 3520:1992 metodu beş farklı CMC numunesine (aktiflik ve SD değerleri farklı) farklı zamanlarda uygulanmıştır ve sonuçlar aşağıdaki Tablo 5.4'te görülmektedir.

Tablo 5.4: Teknik ve $SD>0,85$ CMC türleri için IS 3520:1992 metodu sonuçları

Analiz / Numune Kodları	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4
CMC - 6	0,96	1,34	1,35	1,01
CMC - 7	1,49	1,43	1,47	1,08
CMC - 8	0,88	0,93	0,9	0,84
CMC - 9	0,84	1,16	0,78	1,15
CMC - 10	1,06	1,34	1,19	1,05

5.1.4 IS 3520:1992 Metodunun Saf ve Farklı SD Aralığındaki CMC Türleri için Uygulanması

IS 3520:1992 metodu on farklı CMC (aktiflik ve SD değerleri farklı) numunesine farklı zamanlarda uygulanmıştır ve sonuçlar aşağıdaki Tablo 5.5'te görülmektedir.

Tablo 5.5: Saf ve farklı SD değerlerine IS 3520:1992 metodu uygulanması sonuçları

Analiz / Numune Kodları	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4
CMC - 11	0,52	0,59	0,5	0,55
CMC - 12	0,7	0,6	0,69	0,62
CMC - 13	0,71	0,7	0,78	0,74
CMC - 14	0,89	0,82	0,82	0,93
CMC - 15	0,9	0,91	0,98	0,94
CMC - 16	1,01	1,05	1,05	1,17
CMC - 17	1,09	0,99	1,1	1
CMC - 18	1,14	1,34	1,23	1,15
CMC - 19	1,27	1,26	1,18	1,24
CMC - 20	1,23	1,38	1,35	1,47

5.1.5 ASTM D-1439 Metot A - Asit Yıkama Metodunun Teknik ve SD<0,85 Türler için Uygulanması

ASTM D-1439 Metot B beş farklı CMC numunesine (aktiflik ve SD değerleri farklı) farklı zamanlarda uygulanmıştır ve sonuçlar aşağıdaki Tablo 5.6'da görülmektedir.

Tablo 5.6: Teknik ve SD<0,85 CMC türleri için ASTM D-1439 Metot A sonuçları

Analiz / Numune Kodları	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4
CMC - 1	0,45	0,46	0,49	0,51
CMC - 2	0,49	0,5	0,5	0,54
CMC - 3	0,62	0,68	0,63	0,6
CMC - 4	0,74	0,74	0,78	0,71
CMC - 5	0,83	0,84	0,78	0,81

5.1.6 ASTM D-1439 Metot A - Asit Yıkama Metodunun Teknik ve SD>0,85 Türler için Uygulanması

ASTM D-1439 Metot B beş farklı CMC numunesine (aktiflik ve SD değerleri farklı) farklı zamanlarda uygulanmıştır ve sonuçlar aşağıdaki Tablo 5.7'de görülmektedir. "N/A" olarak gösterilen sonuçlarda analizler gerçekleştirilememiştir. Sonuç bölümünde detaylandırılacaktır.

Tablo 5.7: Teknik ve SD>0,85 CMC türlerine ASTM D-1439 Metot A uygulanması sonuçları

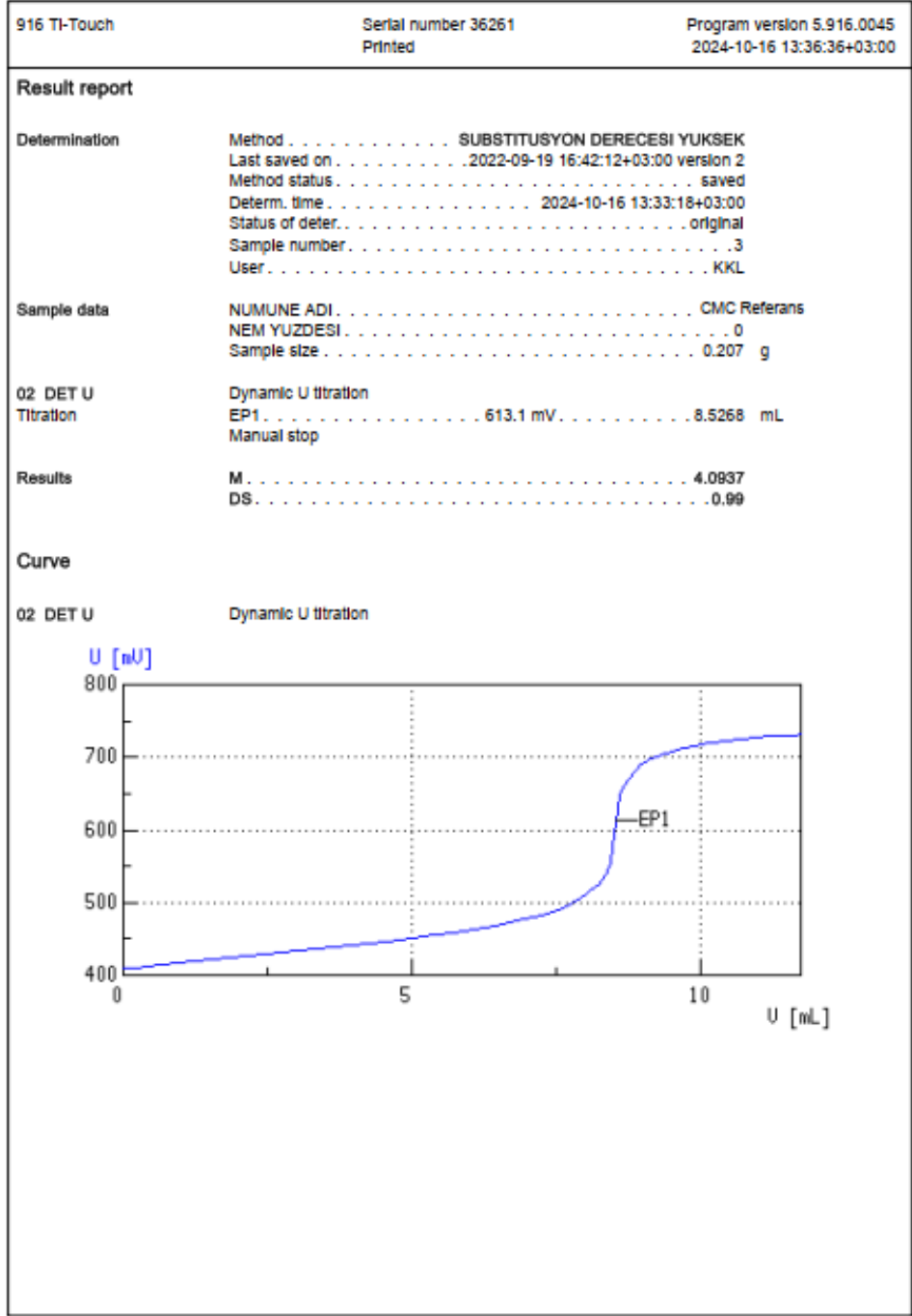
Analiz / Numune Kodları	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4
CMC - 6	N/A	0,86	0,86	N/A
CMC - 7	1,02	1,18	N/A	N/A
CMC - 8	0,91	0,88	0,97	N/A
CMC - 9	N/A	0,81	0,82	0,98
CMC - 10	1,14	N/A	N/A	1,02

5.1.7 ASTM D-1439 Metot B Susuz Titrasyon Metodunun Referans Numune için Uygulanması

Referans numunenin Tablo 5.1’de görülen analiz raporunda gerçek SD değeri 0,99’ dur. Bu metot farklı zamanlarda uygulandığında çıkan sonuçlar aşağıda Tablo 5.8’de gösterilmektedir. Ayrıca analiz sonuçlarına ait iki adet titrasyon raporu açıklama amacıyla eklenmiştir. Otomatik titratörün veri belleğinden çekilen raporlarda kullanılan metot, analiz tarihi, EP₁ noktası, grafiği, hesaplamalar için gerekli olan veriler ve SD değeri bulunmaktadır.

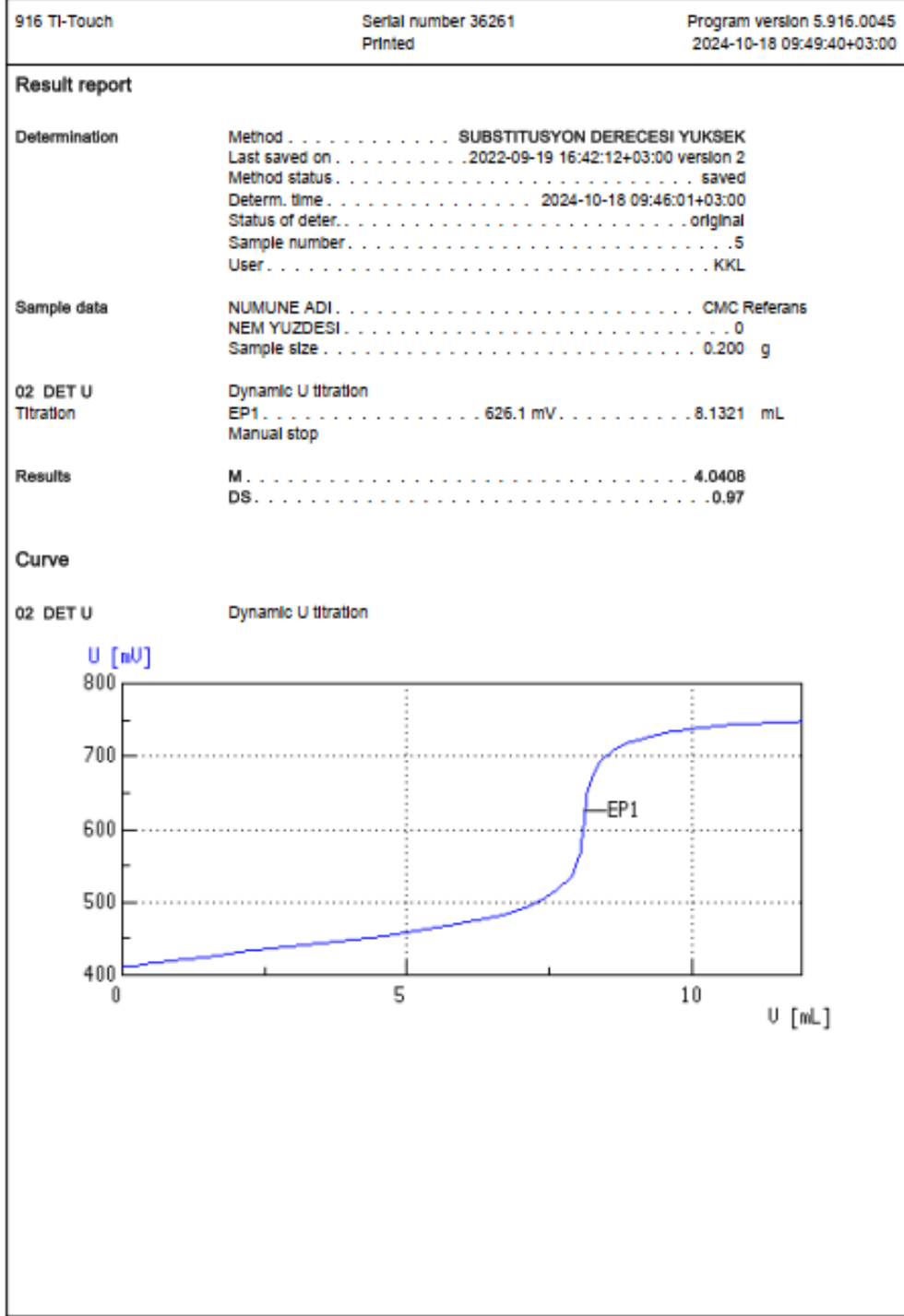
Tablo 5.8: Referans CMC numunesi ASTM D-1439 Metot B uygulanması sonuçları

Deney/ Numune Kodu	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4	Analiz - 5
CMC Referans	0,97	0,98	0,97	0,99	0,99



Page 1 of 1

Şekil 5.1: Referans CMC ASTM D-1439 Metot B uygulanması titrasyon raporu – analiz 4



Page 1 of 1

Şekil 5.2: Referans CMC ASTM D-1439 Metot B uygulanması titrasyon raporu – analiz 1

5.1.8 ASTM D-1439 Metot-B Susuz Titrasyon Metodunun Saf ve Farklı SD Aralığındaki CMC Türleri için Uygulanması

Standartta tarif edildiği üzere saf ve tüm SD aralıkları için susuz titrasyon metodu uygulanmıştır. Analizler farklı zamanlarda gerçekleştirilmiş olup sonuçlar aşağıdaki tabloda toplu olarak görülmektedir.

Tablo 5.9: Saf ve farklı SD aralığındaki CMC türlerine ASTM D-1439 Metot B uygulanması sonuçları

Analiz / Numune Kodları	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4
CMC - 11	0,55	0,56	0,55	0,55
CMC - 12	0,62	0,62	0,63	0,63
CMC - 13	0,7	0,71	0,71	0,71
CMC - 14	0,85	0,84	0,84	0,84
CMC - 15	0,91	0,91	0,9	0,9
CMC - 16	1,04	1,04	1,05	1,05
CMC - 17	1,1	1,1	1,1	1,09
CMC - 18	1,14	1,15	1,15	1,15
CMC - 19	1,26	1,26	1,25	1,25
CMC - 20	1,33	1,34	1,34	1,34

5.2 Geliştirilecek Olan Metot Değerlendirilmesi

Bu bölümde geliştirilecek olan metot üzerine yapılan tüm çalışmalar anlatılacaktır. Şu ana kadar çalışılan tüm metotlar içerisinde en güvenilir, tekrarlanabilir ve paralel sonuçlar veren metot ASTM D-1439 Metot B olması sebebiyle geliştirilecek olan metot bu metot üzerinden ilerleyecektir.

5.2.1 Teknik ve Saf Tip SD Değeri Karşılaştırması

Bu kısımda teknik tip olan nötr CMC türleri $SD < 0,85$ olarak seçilmiş ve ASTM D-1439 Metot A uygulanmış olup sonuçlar reçete değerlerine ve her bir tanesinin gerçekleştirilen farklı analizlerinin ortalama değerine göre karar verilmiştir. Sonrasında 1:10 etil alkol (%70 (w/w)) oranı ile laboratuvar ortamında saflaştırılma işlemi yapılmış ve içerisindeki yan ürünler uzaklaştırılmıştır. Teknik ve saflaştırılan tiplerin aktif madde analizleri gerçekleştirilerek saflaşma durumu kontrol edilmiştir ve Tablo 5.10'da %CMC olarak değerler listelenmektedir. Teknik türler için ASTM D-1439 Metot A ve saflaştırılmış ürün için ASTM D-1439 Metot B uygulanarak SD değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki şekildedir.

Tablo 5.10: Teknik ve $SD < 0,85$ olan CMC türleri ve laboratuvarında saflaştırılmaları sonrası % CMC ve SD sonuçları

Analiz / Numune Kodları	Teknik % CMC	Teknik SD ASTM D- 1439 Metot A	Saf % CMC	Saf SD ASTM D- 1439 Metot B
CMC - 1	70,15	0,46	98,25	0,46
CMC - 2	68,42	0,51	97,12	0,5
CMC - 3	64,78	0,63	96,45	0,63
CMC - 4	60,07	0,74	95,17	0,74
CMC - 5	58,16	0,82	94,78	0,81

5.2.2 Geliştirilen Metodun Referans Numune için Uygulanması

Tablo 5.10’da yer alan sonuçlara istinaden teknik bir ürünün saflaştırılınca aktif madde değeri artarken SD değerinin değişmediği ispatlanmıştır. Bu noktadan hareketle aktif madde analizi sonrası elimizde kalan çökeleğin de aslında teknik olan CMC numunesinin saflaştırılmış hali olduğu düşünülmüştür. Çünkü aktif madde analizinde de yan ürünler ortamdan uzaklaştırılarak gravimetrik yöntemle aktif madde oranına geçiş yapılmaktadır. Öncelikle bunu ispatlamak için referans CMC aktif madde çökeleğine tekrar aktif madde analizi uygulanarak sonuçlar Tablo 5.11’de gösterilmiştir.

Tablo 5.11: Referans CMC aktif madde çökeleği aktif madde sonuçları

Deney / Numune Kodu	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3
CMC Referans aktif madde çökeleği	99,12	98,99	99,54

Aktif madde analizinin çökeleği saf CMC olması sebebiyle ve SD analizinin başlangıç materyali olarak düşünülmesi sonrası ASTM D-1439 Metot B’nin bu numuneye uygulanabileceği düşünülmüştür. Referans numuneye aktiflik analizi uygulanmış ve elimizde kalan çökeleğe ASTM D-1439 Metot B uygulanmıştır ve sonuçlar Tablo 5.12’de görülmektedir. Karşılaştırma için ise zaten önceden elimizde ASTM D-1439 Metot B uygulanmış sonuçlar (Tablo 5.8) ile birlikte bir tablo olan Tablo 5.13 eklenmiştir. Referans numunenin Tablo 5.1’de görülen analiz raporunda gerçek SD değeri 0,99’ dur.

Tablo 5.12: Referans CMC numunesine geliştirilen metodun uygulanması

Deney / Numune Kodu	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4	Analiz - 5
CMC Referans	0,98	0,99	1	0,99	0,99

Tablo 5.13: Referans CMC geliştirilen metot ve ASTM D-1439 Metot B sonuçları

Deney / Numune Kodu	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4	Analiz - 5	Kullanılan Metot
CMC Referans	0,98	0,99	1	0,99	0,99	Geliştirilen Metot
	0,97	0,98	0,97	0,99	0,99	ASTM D-1439 Metot B

5.2.3 Geliştirilen Metodun Teknik Tip ve $SD > 0,85$ CMC Türlerine Uygulanması

Geliştirilen metot bu grup CMC türleri için bir standart olmaması sebebiyle öncelikle bu gruba uygulanmıştır. SD analizleri için kullanılan CMC numunelerinin aktif madde çökelekleri üzerinde uygulanmıştır ve aşağıda Tablo 5.14’de sonuçlar görülmektedir.

Tablo 5.14: Teknik tip ve $SD > 0,85$ CMC türleri için geliştirilen metodun uygulanması sonuçları

Analiz / Numune Kodları	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4
CMC - 6	1,34	1,33	1,33	1,33
CMC - 7	1,46	1,46	1,46	1,45
CMC - 8	0,88	0,88	0,88	0,88
CMC - 9	0,92	0,91	0,92	0,92
CMC - 10	1,05	1,04	1,04	1,04

5.2.4 Geliştirilen Metodun Teknik Tip ve $SD < 0,85$ CMC Türlerine Uygulanması

Bu grup CMC türleri için ASTM D-1439 Metot A kullanılmaktadır ve Tablo 5.6’da sonuçlar görülmektedir. Sonuçlara göre metot geri titrasyon içermesi nedeniyle yüksek hassasiyet gerektirmektedir ve bu sebeple otomatik titratörle yapılması daha tekrarlanabilir sonuçlar açısından önerilmiştir.

Geliştirilen metot bu tür CMC grubuna uygulanarak bir adet potansiyometrik titratörle tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlara ulaşmak hedeflenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.15’de listelenmektedir.

Tablo 5.15: Teknik tip ve SD<0,85 CMC türlerine geliştirilen metodun uygulanması sonuçları

Analiz / Numune Kodları	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4
CMC - 1	0,46	0,45	0,46	0,46
CMC - 2	0,5	0,51	0,51	0,51
CMC - 3	0,63	0,62	0,63	0,62
CMC - 4	0,74	0,74	0,74	0,73
CMC - 5	0,83	0,83	0,82	0,82

5.2.5 Geliştirilen Metodun Saf Tip ve Farklı SD Değerlerine Uygulanması

Saf tip ve tüm SD değerlerini kapsayan metot olmasına rağmen; geliştirilen metot doğruluğunu kontrol etmek amacıyla Tablo 5.9’da analiz için kullanılan CMC türlerine de uygulanmıştır ve sonuçlar aşağıdaki Tablo 5.16’da listelenmektedir.

Tablo 5.16: Saf tip ve farklı SD değerlerindeki CMC türlerine geliştirilen metodun uygulanması sonuçları

Analiz / Numune Kodları	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4
CMC - 11	0,55	0,55	0,55	0,54
CMC - 12	0,63	0,63	0,63	0,63
CMC - 13	0,71	0,71	0,71	0,71
CMC - 14	0,85	0,83	0,84	0,84
CMC - 15	0,91	0,91	0,91	0,9
CMC - 16	1,05	1,04	1,05	1,05
CMC - 17	1,1	1,11	1,1	1,1
CMC - 18	1,14	1,15	1,15	1,15
CMC - 19	1,25	1,25	1,25	1,25
CMC - 20	1,34	1,33	1,32	1,34

5.2.6 Geliştirilen Metodun Nötr Olmayan Teknik ve Saf Tip Farklı SD Aralıklarına Uygulanması

Bu aşamaya kadar gerçekleştirilen tüm analizler nötr CMC türleri için yapılmıştır. Fakat CMC kullanım alanına göre özellikle deterjan sektörü olmak üzere bazı sektörlerde pH 8,5-10,5 aralığında üretilmektedir. Bu durumlar için üretilen CMC nötrleşme işlemine tabi tutulmadığından ötürü içeriğindeki fazla NaOH ürün içerisinde kalmaktadır. Ürün içerisindeki NaOH aktif madde analizinde çökelek üzerinde kalması sebebiyle fazla titrant harcanmasına sebep olmaktadır ve bu durum SD

sonucunu etkilemektedir. Bu sebeple aktif madde analizine CMC içerisindeki fazla NaOH bertaraf etmek için nötrleştirme basamağı eklenmiştir ve numune aktif madde analizi esnasında fenolftalein eşliğinde ayarlı HCl çözeltisi ile nötrleştirilmiştir. Aşağıda nötrleştirme işlemi yapılan ve yapılmayan saf ve teknik tip CMC numuneleri SD sonuçları listelenmektedir.

Tablo 5.17: Nötrleştirilen ve nötrleştirilmeyen CMC numunelerine geliştirilen metodun uygulanması sonuçları

Deney Kodu	Saf SD(Nötrleştirme Yok)	Saf SD (Nötrleştirildi)
CMC - 21 (% 0,5 NaOH)	1,28	1,1
CMC - 22 (% 0,8 NaOH)	1,37	1,18
CMC - 23 (% 1,1 NaOH)	1,5	1,2
CMC - 24 (% 1,5 NaOH)	0,84	0,59
CMC - 25 (% 1,8 NaOH)	1,32	1,09

5.2.7 Geliştirilen Metot Nötrleştirme Basamağının Aktif Madde Değerine Etkisi

Geliştirilen metotta eklenen nötrleştirme basamağı NaOH fazlasını HCl ile yok etmesi sebebi ile NaCl oluşmasına sebep olmaktadır ve bu durum aktif madde değerinin düşmesine sebep olacaktır. Aşağıdaki analizler de farklı aktiflik ve NaOH değerlerindeki CMC türlerinde nötrleştirme basamağının aktif madde değerine etkisi incelenmiştir.

Tablo 5.18: Nötrleştirme basamağının aktif madde değerine etkisi sonuçları

Deney Kodu	% CMC (Nötrleştirme Yok)	% CMC (Nötrleştirildi)
CMC - 21 (% 0,5 NaOH)	98,14	98,02
CMC - 22 (% 0,8 NaOH)	96,45	95,99
CMC - 23 (% 1,1 NaOH)	90,3	90,6
CMC - 24 (% 1,5 NaOH)	70,78	70,43
CMC - 25 (% 1,8 NaOH)	64,8	63,98

5.2.8 Geliştirilen Metotla Saf ve Teknik Tüm SD Aralıkları için Yapılan Analizler

Geliştirilen metodun doğruluğunu ve uygulanabilirliğini test etmek adına saf ve teknik tip, farklı SD değerine sahip numunelere farklı zamanlarda uygulanmıştır ve Tablo 5.19’da sonuçlar listelenmektedir.

Tablo 5.19 : Teknik ve saf tip farklı SD aralıklarına geliştirilen metodun uygulanması sonuçları

Numune Kodu	%CM C	SD- Analiz 1	SD - Analiz 2	SD- Analiz 3	SD- Analiz 4
CMC - 26	50,12	0,85	0,86	0,85	0,85
CMC - 27	55,41	1,02	1,03	1,03	1,04
CMC - 28	58,45	0,98	0,98	0,97	0,98
CMC - 29	60,78	0,92	0,91	0,91	0,90
CMC - 30	61,15	0,88	0,87	0,87	0,87
CMC - 31	62,45	0,89	0,89	0,90	0,89
CMC - 32	65,49	0,45	0,45	0,46	0,45
CMC - 33	67,18	0,78	0,77	0,77	0,77
CMC - 34	70,02	1,02	1,01	1,01	1,01
CMC - 35	70,28	0,50	0,51	0,50	0,51
CMC - 36	72,23	0,96	0,97	0,97	0,97
CMC - 37	73,87	1,11	1,10	1,11	1,12
CMC - 38	75,48	0,69	0,68	0,70	0,70
CMC - 39	76,89	0,4	0,39	0,39	0,39
CMC - 40	80,69	1,12	1,12	1,13	1,12
CMC - 41	85,47	1,32	1,31	1,31	1,32
CMC - 42	88,47	1,09	1,09	1,08	1,07
CMC - 43	90,79	0,69	0,71	0,70	0,70
CMC - 44	91,23	0,85	0,86	0,85	0,85
CMC - 45	95,38	0,94	0,95	0,95	0,95
CMC - 46	96,14	0,88	0,89	0,89	0,89
CMC - 47	97,23	1,05	1,04	1,05	1,05
CMC - 48	98,15	0,78	0,77	0,77	0,77
CMC - 49	98,74	1,06	1,06	1,06	1,05
CMC - 50	98,74	0,64	0,64	0,65	0,64

6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel bölümde yapılan çalışmaların sonuçları açıklanarak yorumlanacaktır.

6.1 Kullanılan Metotların Sonuçları

6.1.1 IS 3520:1992 Metodunun Referans Numune İçin Uygulanması

Tablo 5.2 sonuçlarından görüldüğü üzere bu metotla farklı zamanlarda gerçekleştirilen SD analizleri gerçek değere yakınlık göstermemektedir. Doğruluğu ve tekrarlanabilirliği düşük sonuçlar çıkmıştır. Aşağıdaki Tablo 6.1’de referans numune ile ölçüm farkları yüzde olarak verilmektedir. IS 3520:1992 metodunda saf ve teknik, tüm SD değerlerine uygulanabileceği vurgusu yapılsa da sonuçlar bu durumu desteklememektedir.

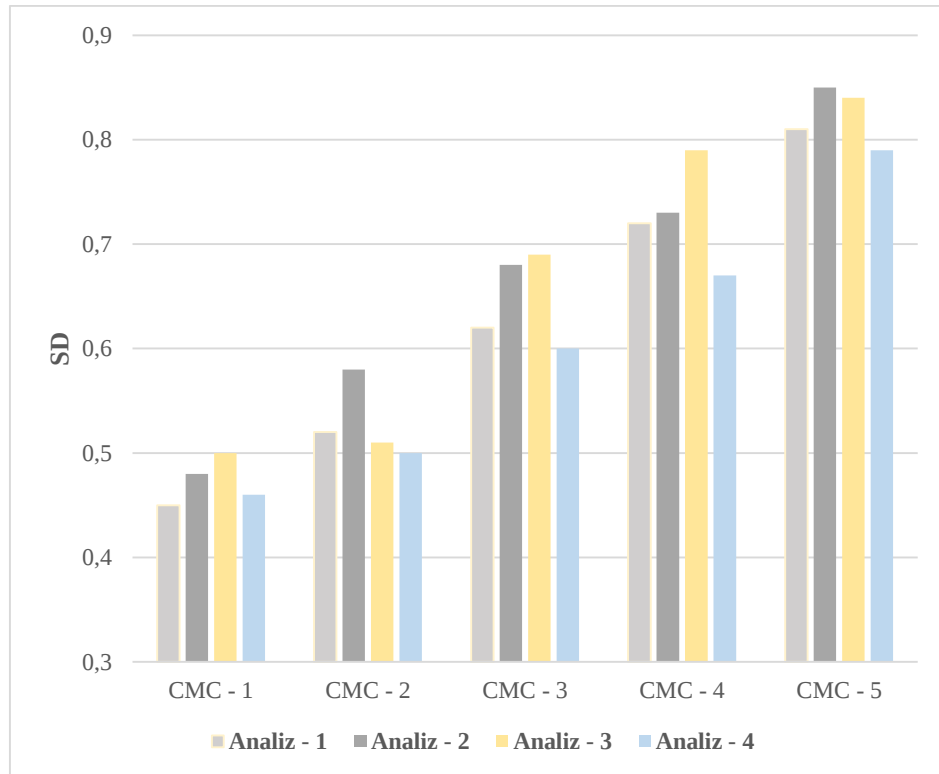
Tablo 6.1: Referans CMC numunesi IS 3520:1992 uygulanması ölçüm yüzde farkları

Deney Kodu	Deney - 1	Deney - 2	Deney - 3	Deney - 4	Deney - 5
Referans ile Ölçüm Farkı, %	<u>13,1%</u>	<u>15,2%</u>	<u>21,2%</u>	<u>5,1%</u>	<u>16,2%</u>

Elle titrasyon esnasında soğan kabuğu rengi dönüşümü her seferinde farklı tonlarda renk dönüşümü yaratmaktadır. Bu durum farklı hacimlerde titrant harcanmasına sebep olarak SD değerlerinin farklı çıkmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple IS uluslararası anlamda uygulanabilirlik anlamında eksik kalmaktadır ve ASTM metoduna geçilmesi bu sebeple düşünülmüştür.

6.1.2 IS 3520:1992 Metodunun Teknik ve $SD < 0,85$ Türler için Uygulanması

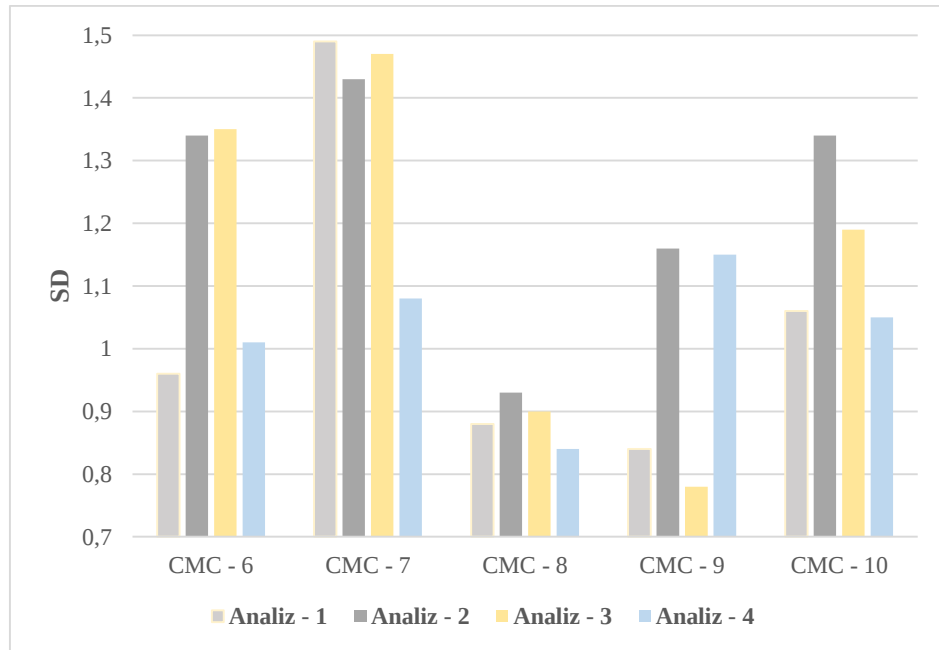
IS 3520:1992 metodu bu gruba uygulandığında sonuçların tekrarlanabilir olmadığı Tablo 5.3'ten anlaşılmaktadır. Aşağıdaki Şekil 6.1'de ise sonuçların özet hali incelendiğinde tek bir analizle gerçek SD değerine karar vermenin güç olduğu görülmektedir. Doğru sonuca ulaşmak için birden fazla analiz yapılması gerekmektedir. Analiz 7-8 saat gibi uzun bir zaman diliminde sonuçlanmaktadır. Bu durum kalite kontrol analizlerinde zaman kaybı sebebiyle uygulanmaz olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca ekstra işçilik gerektirmesi ekonomik yönden, ekstra kimyasal harcanması ise hem ekonomik hem de kimyasal atık oluşturması sebebiyle çevre açısından avantajlı bir durum değildir. Bu metot yapılacak olan özel analitik çalışmalarda tercih edilebilir. Kalite kontrol için kullanılacaksa titrasyon otomatik yapılarak sonuçların tekrarlanabilirliği artırılabilir.



Şekil 6.1: Teknik ve $SD < 0,85$ CMC türleri için IS 3520:1992 metodu uygulanması sonuçları

6.1.3 IS 3520:1992 Metodunun Teknik ve $SD > 0,85$ Türler için Uygulanması

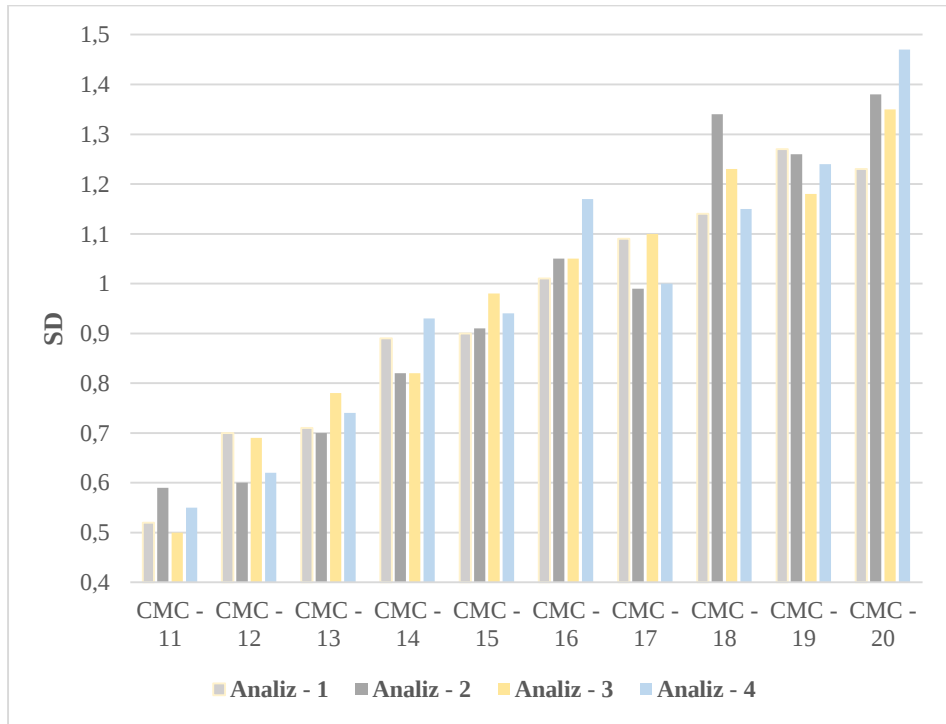
IS 3520:1992 metodu bu gruba uygulandığında sonuçların tekrarlanabilir olmadığı Tablo 5.4'ten anlaşılmaktadır. Aşağıdaki Şekil 6.2'de ise sonuçların özet hali incelendiğinde tek bir analizle gerçek SD değerine karar vermenin güç olduğu görülmektedir. Doğru sonuca ulaşmak için birden fazla analiz yapılması gerekmektedir. Analiz 6-8 saat gibi uzun bir zaman diliminde sonuçlanmaktadır. Bu durum kalite kontrol analizlerinde zaman kaybı sebebiyle uygulanmaz olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca ekstra işçilik gerektirmesi ekonomik yönden, ekstra kimyasal harcanması ise hem ekonomik hem de kimyasal atık oluşturması sebebiyle çevre açısından avantajlı bir durum değildir. Bu metot yapılacak olan özel analitik çalışmalarda tercih edilebilir. Kalite kontrol için kullanılacaksa titrasyon otomatik yapılarak sonuçların tekrarlanabilirliği artırılabilir



Şekil 6.2: Teknik ve $SD > 0,85$ CMC türleri için IS 3520:1992 metodu uygulanması sonuçları

6.1.4 IS 3520:1992 Metodunun Saf ve Tüm SD Değerleri için Uygulanması

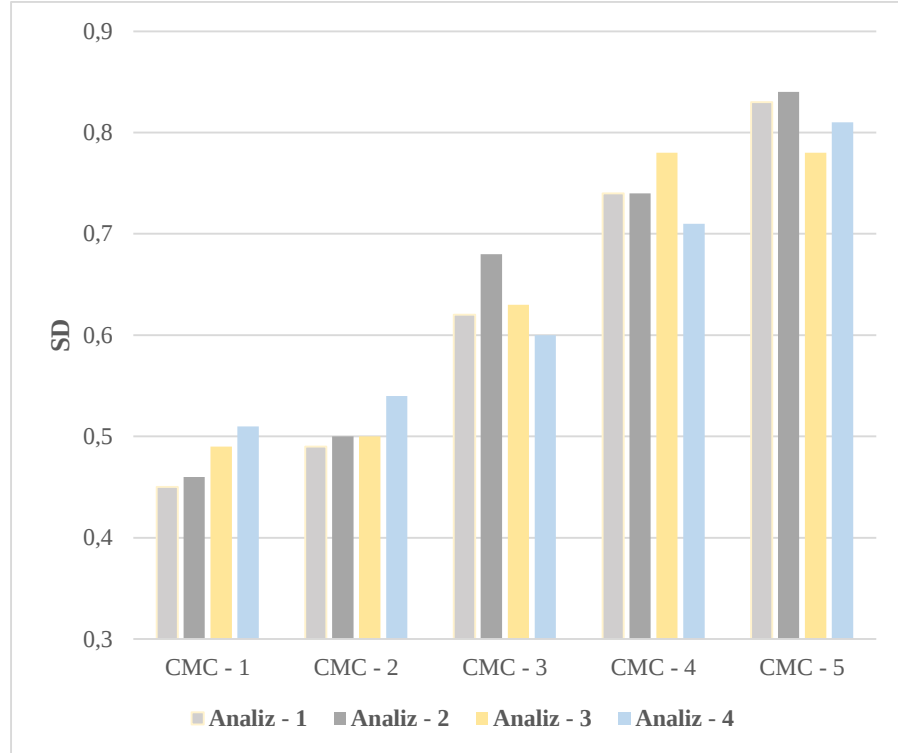
IS 3520:1992 metodu bu gruba uygulandığında sonuçların tekrarlanabilir olmadığı Tablo 5.5'ten anlaşılmaktadır. Aşağıdaki Şekil 6.3'de ise sonuçların özet hali incelendiğinde tek bir analizle gerçek SD değerine karar vermenin güç olduğu görülmektedir. Doğru sonuca ulaşmak için birden fazla analiz yapılması gerekmektedir. Analiz 6-8 saat gibi uzun bir zaman diliminde sonuçlanmaktadır. Bu durum kalite kontrol analizlerinde zaman kaybı sebebiyle uygulanmaz olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca ekstra işçilik gerektirmesi ekonomik yönden, ekstra kimyasal harcanması ise hem ekonomik hem de kimyasal atık oluşturması sebebiyle çevre açısından avantajlı bir durum değildir. Bu metot yapılacak olan özel analitik çalışmalarda tercih edilebilir. Kalite kontrol için kullanılacaksa titrasyon otomatik yapılarak sonuçların tekrarlanabilirliği artırılabilir



Şekil 6.3: Saf tip ve tüm SD değerleri için IS 3520:1992 metodu uygulanması sonuçları

6.1.5 ASTM D-1439 Metot-A Asit Yıkama Metodunun Teknik ve $SD < 0,85$ Türler için Uygulanması

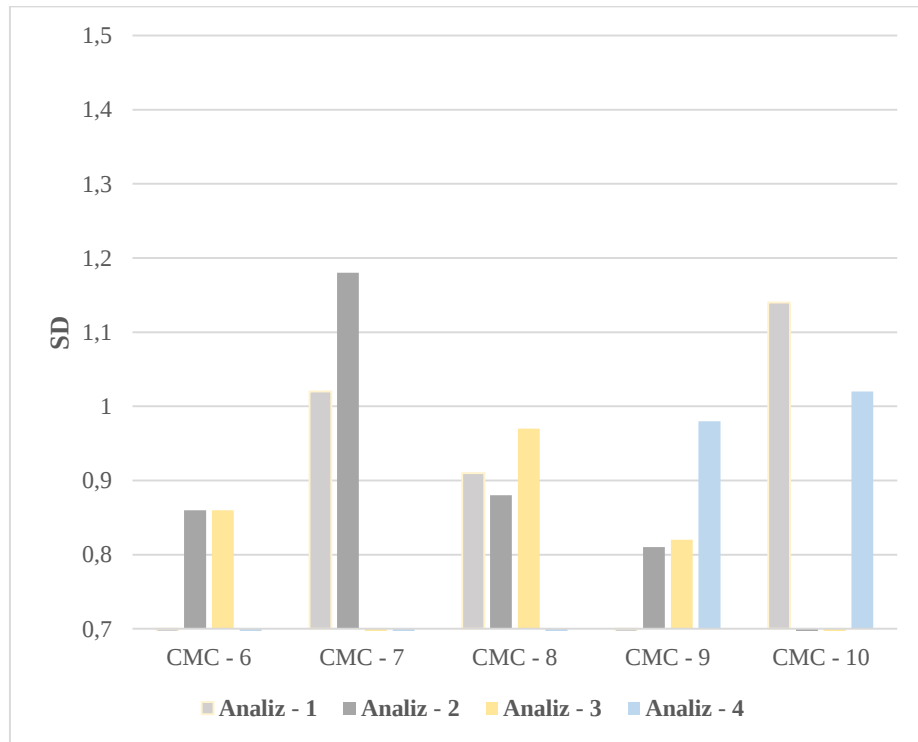
ASTM D-1439 standartı Metot A asit yıkama metodu teknik ve $SD < 0,85$ olan CMC türleri için kullanılmaktadır. Tablo 5.6'da yer alan sonuçlara göre metodun IS 3520:1992 metoduna göre daha tekrarlanabilir sonuçlar verdiği görülmektedir. Şekil 6.4'e göre sonuçlarda genel olarak tekrarlanabilirlik gözlemlense de arada farklılık olan durumlarda görülmektedir. Bu metot geri titrasyon içermesi sebebiyle düşük konsantrasyonda çözeltiler ile çalışılmaktadır ve küçük titrant hacmi farkları SD değerinde büyük farklılıklara yol açmaktadır. Tecrübeli personel ve aşırı hassasiyet gerektirmesi sebebiyle kalite kontrol analizlerinde tercih edilecekse de geri titrasyonun manuel değil otomatik hale getirildiği bir sistem düşünülebilir.



Şekil 6.4: Teknik ve $SD < 0,85$ türleri için ASTM D-1439 Metot A uygulanması sonuçları

6.1.6 ASTM D-1439 Metot-A Asit Yıkama Metodunun Teknik ve $SD > 0,85$ Türler için Uygulanması

Bu standarda göre bu gruptaki CMC türlerine bu metot uygulandığında biraz düşük sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir. Metot bu gruba uygulandığında bazı analizlerde numune hazırlama aşamasında jelleşme olması sebebiyle süzme işlemi gerçekleştirilemediğinden analize devam edilememiştir ve bu analizler Tablo 5.7’de “N/A” şeklinde belirtilmiştir. Şekil 6.5’te yer alan toplu sonuçlarda da “N/A” şeklinde gerçekleştirilemeyen analizler için “0” değeri ile belirtilmiştir. Gerçekleşen analizlere göre sonuçlar olması gerekenden düşük çıkmıştır ve bu metodun bu gruba uygulanması mümkün değildir.



Şekil 6.5: Teknik ve $SD > 0,85$ CMC türleri için ASTM D-1439 Metot A uygulanması sonuçları

6.1.7 ASTM D-1439 Metot B Susuz Titrasyonun Referans Numune İçin Uygulanması

Tablo 5.8’de yer alan sonuçlardan görüldüğü üzere bu metotla farklı zamanlarda gerçekleştirilen analizler gerçek değere yakınlık göstermektedir. Ayrıca sonuçlar tekrarlanabilirliği yüksek ve güvenilir sonuçlar çıkmıştır. Tablo 6.2’de referans numune gerçek değeri ile ölçüm farkları yüzde olarak verilmektedir.

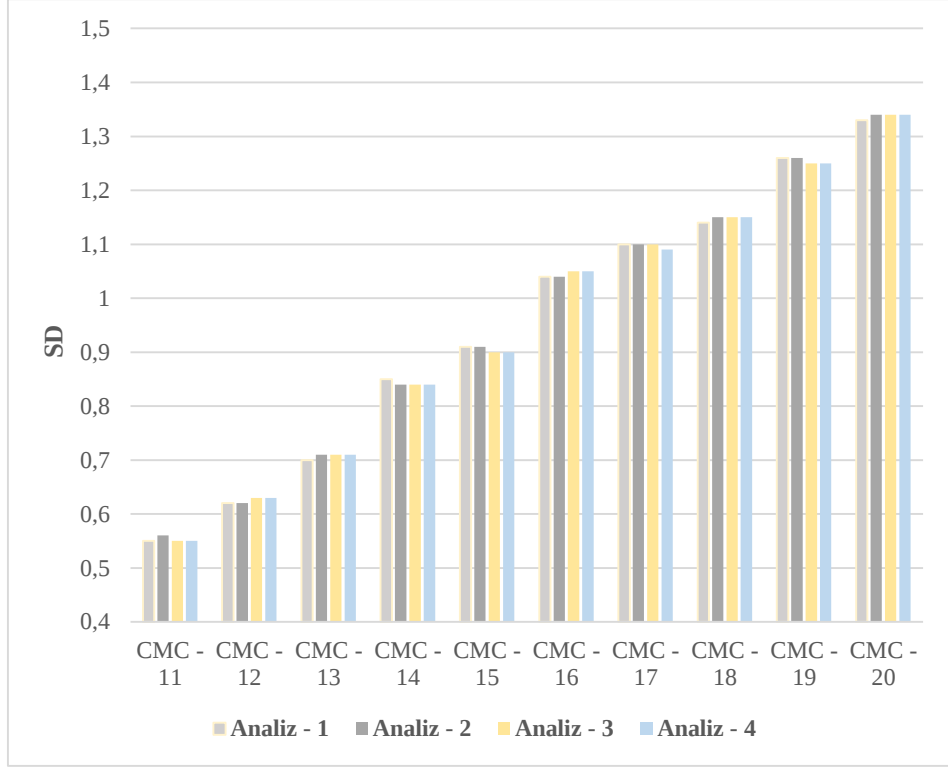
Tablo 6.2: Referans CMC ASTM D-1439 Metot B uygulanması ölçüm yüzde farkları

Deney / Numune Kodu	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4	Analiz - 5
Referans ile Ölçüm Farkı, %	<u>-2,0%</u>	<u>-1,0%</u>	<u>-2,0%</u>	<u>0,0%</u>	<u>0,0%</u>

Ölçüm yüzde farklarına göre bu metot şu ana kadar kullanılan metotlar içerisinde en güvenilir olan metottur.

6.1.8 ASTM D-1439 Metot-B Susuz Titrasyon Metodunun Saf ve Farklı SD Aralığındaki CMC Türleri için Uygulanması

Tablo 5.9’da görüldüğü üzere bu metot bu grup CMC numunelerinde de şu ana kadar çalışılan tüm metotlara göre daha çok tekrarlanabilir ve paralel sonuçlar göstermektedir. Şekil 6.6’da bu durum daha net görülmektedir. Bu durumda kullanılması güvenli bir metottur.



Şekil 6.6: Saf ve farklı SD aralğındaki CMC numuneleri ASTM D-1439 Metot B uygulanması sonuçları

Şu ana kadar üzerine çalışılan metotlar içerisinde en tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçları vermesi, numune hazırlama şeklinin basit olması, potansiyometrik titrasyon işleminin otomatik olarak gerçekleştirilmesi sebebiyle kişiye bağlı hataları azaltması, SD sonucuna çok kısa bir süre içerisinde ulaşılması ve hassasiyeti yüksek olan bir metot olması sebebiyle; geliştirilecek olan metot bu metot üzerinden ilerlemiştir.

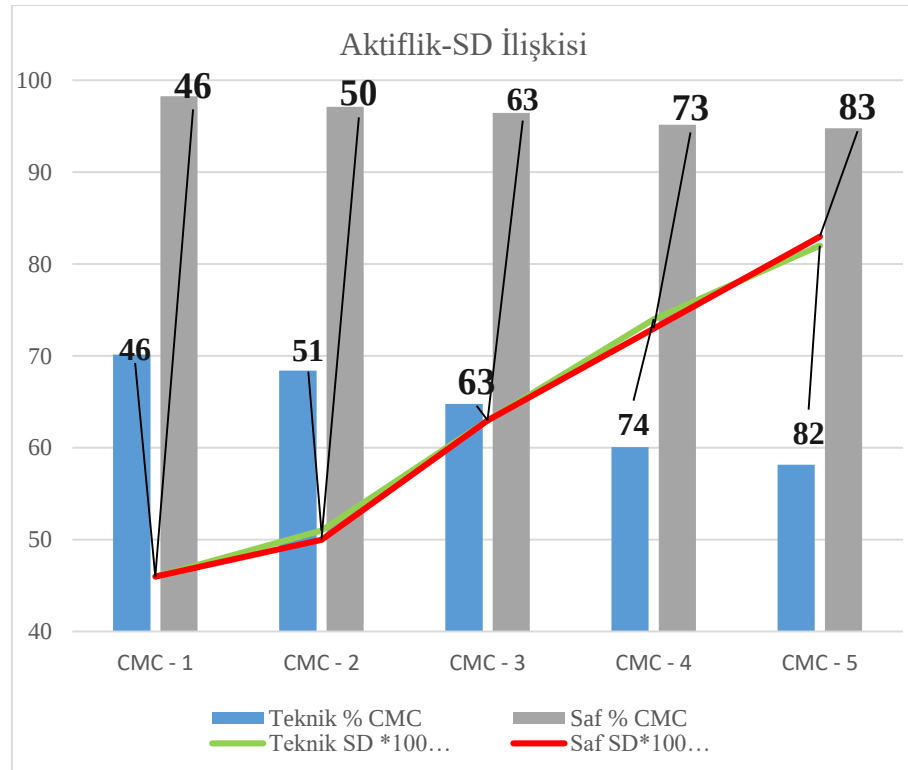
6.2 Geliştirilecek Olan Metot Değerlendirilmesi

Bu bölümde geliştirilen metot adım adım incelenerek istisnai durumlar için yapılan eklemelerin sonuçları anlatılacaktır.

6.2.1 Teknik ve Saf Tip SD Değeri Karşılaştırması

Saflaştırma işlemi sadece yan ürünlerin uzaklaştırılmasına dayalı bir işlem olması sebebiyle saflaştırma işlemi sonrası SD değeri değişmez. Yan ürün olan tuzların uzaklaşması sebebiyle ise aktif madde değerinde artış gözlenir. Bu durum Tablo 5.10’da sonuçlarla gösterilmektedir. Şekil 6.7’de görüldüğü üzere aktif madde oranları artarken teknik ve saf SD değerleri birbirine yakın çıkarak bu durumu desteklemiştir. Tablo 6.7’de SD değerlerinin daha net görünmesi adına grafiğe geçirilirken SD sonuçları 100 ile çarpılarak değerlendirilmiştir.

Bu açıklama, geliştirilecek olan metodun ana fikri olmakla birlikte bir sonraki aşamada açıklanacaktır.



Şekil 6.7: Teknik CMC ve saflaştırılma sonrası SD değerleri

6.2.2 Geliştirilen Metodun Referans Numune İçin Uygulanması

Geliştirilen metot ile aktif madde çökeleği SD analizinin başlangıç materyali olarak düşünülmektedir. Tablo 5.11’de görüldüğü üzere referans CMC aktif madde

ökeleğine aktiflik analizi uygulanınca sonuçlar saf CMC değerlerinde gelmiştir. Burada ispatlanmak istenen bir CMC numunesinin aktif madde analizi sonrası kalan çökeleği o CMC numunesinin saflaştırılmış halidir. şekil 6.7’de görüldüğu üzere saflaştırılan bir ürünün SD değeri de değişmemektedir. Bu yöntemle teknik bir CMC numunesinin aktif madde çökeleği o numunenin saf hali olmaktadır ve saf hali olması da ASTM D-1439 Metot B’yi uygulanabilir hale getirmektedir. ASTM D-1439 ise en güvenilir ve tekrarlanabilir metottur.

Tablo 6.3’te görüldüğu üzere referans CMC numunesine geliştirilen metot uygulandığında sonuçlar analiz raporu değerine olan 0,99 değerine çok yakın ve ölçüm farkı yok denecek kadar azdır.

Tablo 6.3: Referans CMC geliştirilen metot uygulanması ölçüm yüzde farkları

Deney / Numune Kodu	Analiz - 1	Analiz - 2	Analiz - 3	Analiz - 4	Analiz - 5
CMC Referans	0,98	0,99	1	0,99	0,99
Referans ile Ölçüm Farkı, %	<u>-1,0%</u>	<u>0,0%</u>	<u>1,0%</u>	<u>0,0%</u>	<u>0,0%</u>

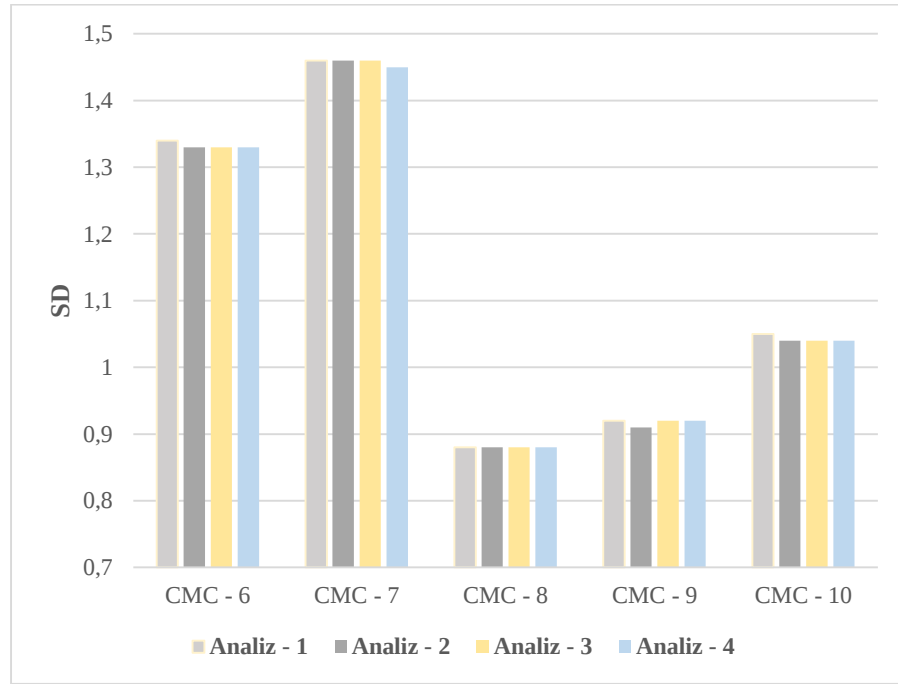
Bu sonuçlar aynı zamanda Tablo 5.8 ile karşılaştırıldığında yine aynı tekrarlanabilirlik ve güvenilirliği göstermektedir.

6.2.3 Geliştirilen Metodun Teknik Tip ve $SD > 0,85$ CMC Türlerine Uygulanması

Geliştirilen metodun öncelikle bu gruba uygulanmasının sebebi; ASTM D-1439 standardında bu grup CMC türleri için bir metot olmamasıdır. IS 3520:1992 ise tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar vermemektedir. Bu grup CMC türleri de sektörde

sık olarak kullanılmasından ötürü tezin ana amacı bu gruptaki CMC türleri için bir metot geliştirmektir.

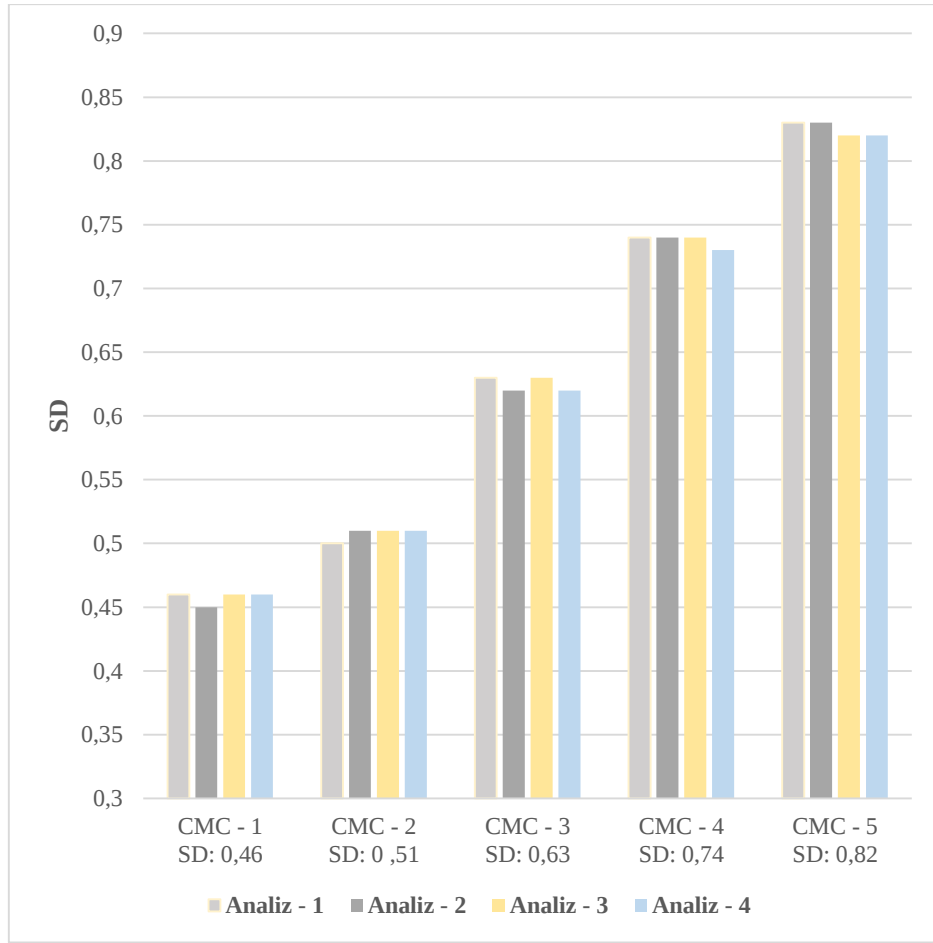
Geliştirilen metot teknik tip ve SD değeri $>0,85$ olan CMC türlerine uygulandığında sonuçların Tablo 5.14’de görüldüğü üzere tutarlı ve tekrarlanabilir olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.8’de bu durum toplu olarak görülmektedir.



Şekil 6.8: Teknik ve $SD > 0,85$ CMC türlerine geliştirilen metodun uygulanması sonuçları

6.2.4 Geliştirilen Metodun Teknik Tip ve $SD < 0,85$ CMC Türlerine Uygulanması

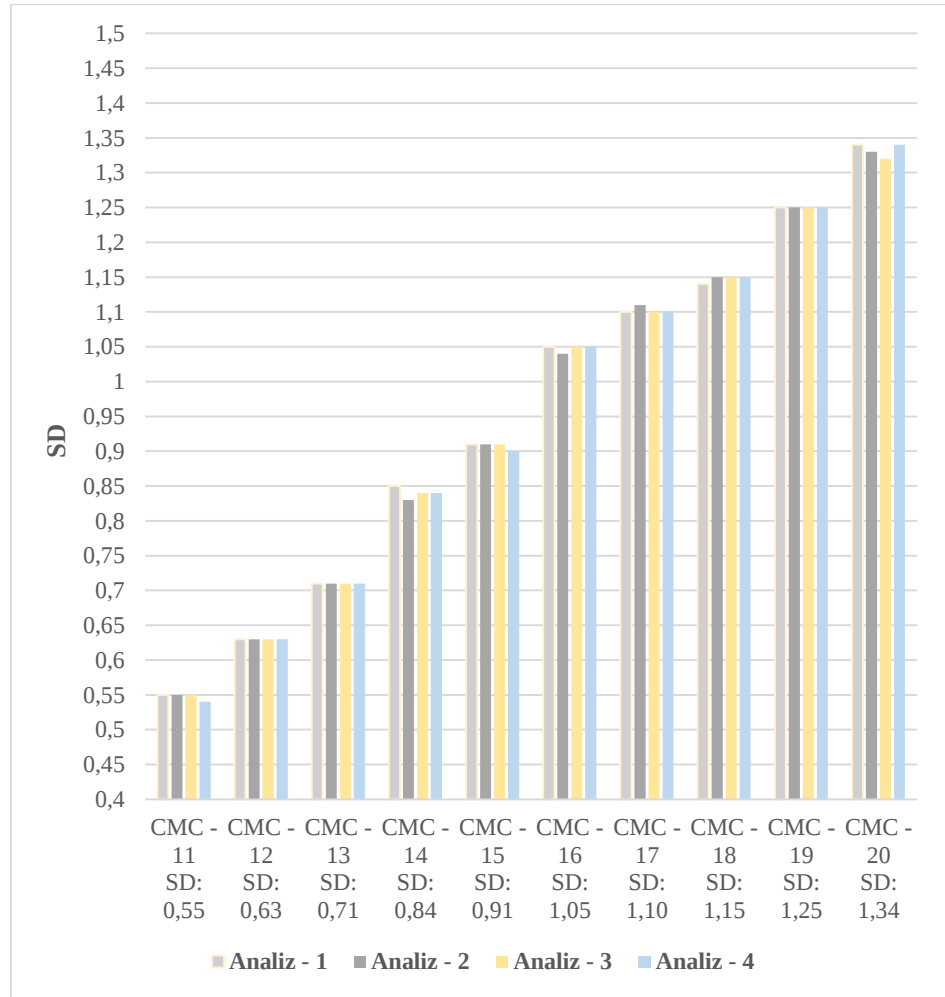
Geliştirilen metodun bu grup CMC türlerine uygulanmasıyla Tablo 5.15’te görülen sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar tekrarlanabilir, güvenilir ve gerçek değere paralel çıkmıştır. Bu durumda geliştirilen metodun bu grup CMC türlerine de uygulanabilirliği görülmektedir. Bu sayede tek tip potansiyometrik titratör ve elektrotla teknik tip tüm SD aralıklarına bakılması mümkün olmaktadır. Aşağıdaki Şekil 6.9’da çıkan sonuçların tekrarlanabilirliği ve gerçek değere yakınlığı görülmektedir. Gerçek değerler yatay eksen adında belirtilmiştir.



Şekil 6.9: Teknik ve SD<0,85 CMC türlerine geliştirilen metodun uygulanması

6.2.5 Geliştirilen Metodun Saf Tip ve Farklı SD Değerlerine Uygulanması

Geliştirilen metot hem doğruluğunu kontrol etmek; hem de bu grup CMC türlerinde de kullanılabilir bir metot olup olmadığını anlamak için uygulanmış olup Tablo 5.16’da yer alan sonuçlar değerlendirilmiştir. Sonuçların ASTM D-1439 Metot B yani gerçek SD değeri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum geliştirilen metodun doğrulanabilirliğini kanıtlamaktadır. Şekil 6.10’da sonuçların tekrarlanabilirliği ve gerçek değere yakınlığı görülmektedir. Gerçek değerler yatay eksen adında belirtilmiştir.



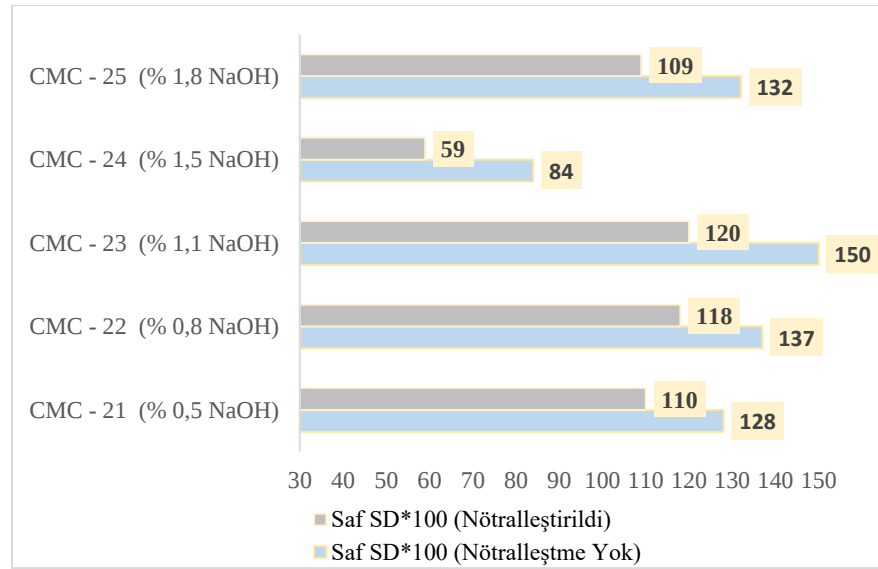
Şekil 6.10: Saf tip ve farklı SD aralığındaki CMC türlerine geliştirilen metodun uygulanması sonuçları

Bu durumda geliştirilen metod teknik tipler farklı SD aralıkları için uygulanabilir iken saf tipler farklı SD aralıkları için de uygulanabilir olmaktadır. Bu durumda tek SD metodu ile teknik ya da saf fark etmeksizin tüm CMC tipleri ve tüm SD değerlerine tekrarlanabilir ve güvenilir bir şekilde bakılabilen tek metod oluşturulmuştur. Bu durumun avantajlarından sonuç ve öneriler kısmında bahsedilecektir.

6.2.6 Geliştirilen Metodun Nötr Olmayan Teknik ve Saf Tip Farklı SD Aralıklarına Uygulanması

Tablo 5.17’de yer alan sonuçlar incelendiğinde bahsi geçen fazla NaOH titrasyon esnasında fazla titrant harcanmasına yol açtığı için SD analizlerinin yüksek

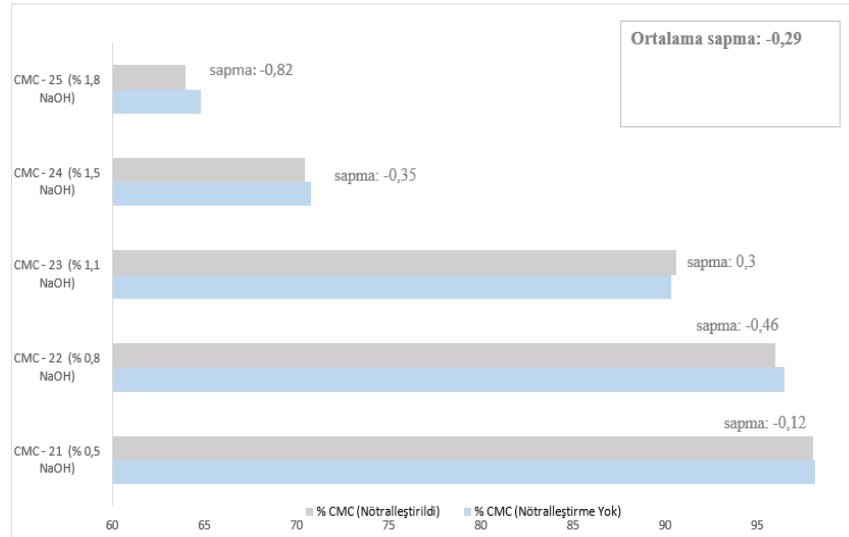
ıkmasına sebep olmuştur. Aynı tabloda yer alan aktif madde analizinde ntralleştirme yapılarak elde edilen SD sonuçları ise doğru değerlerdir. Bu sebeple geliştirilen metot kısmına aktif madde analizinde ntralleştirme basamağı eklenerek doğru değerlere ulaşılmaları sağlanmıştır. Şekil 6.6’da ntralleştirilen ve ntralleştirmeyen sonuçların arasındaki fark görülmektedir. SD değerleri daha kolay yorumlamak adına yatay eksenle 100 ile çarpılarak verilmiştir ve dikey eksenle CMC numuneleri ismi ile birlikte NaOH yüzdeleri de belirtilmiştir.



Şekil 6.11: Nötralleştirilen ve ntralleştirmeyen CMC geliştirilen metot SD sonuçları

6.2.7 Geliştirilen Metot Nötralleşme Basamağının Aktif Madde Değerine Etkisi

Tablo 5.18’de yer alan sonuçlar incelendiğinde geliştirilen metoda eklenen ntralleştirme basamağı aktif madde değerlerinde kayda değer bir değişikliğe sebep olmamıştır. Sapma değerleri ve ortalama sapma değeri Şekil 6.12’de görülmektedir.

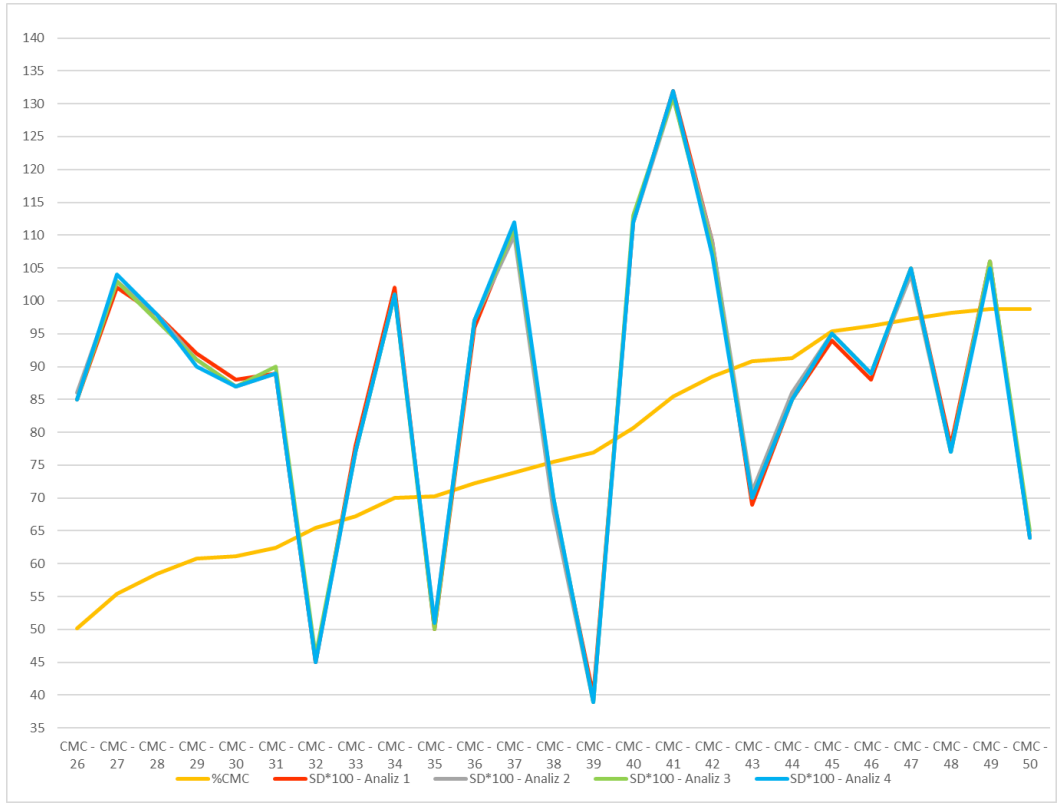


Şekil 6.12: Nötrleştirme basamağının %CMC analizine etkisi

Sonuçlara göre geliştirilen metot için aktif madde analizine nötrleştirme basamağının eklenmesinde herhangi bir sakınca görülmemesi sebebiyle bu basamak eklenmiştir.

6.2.8 Geliştirilen Metotla Saf ve Teknik Tüm SD Aralıkları için Yapılan Analizler

Tablo 5.19’da listelenen sonuçlara göre geliştirilen metot ile teknik ve saf tip tüm SD aralıkları yüksek tekrarlanabilirlikli sonuçlar vermiştir. Şekil 6.13’te yorumlamayı kolaylaştırmak adına şekil üzerinde de açıklandığı üzere SD değerleri 100 ile çarpılarak verilmiştir. Görüldüğü üzere farklı aktiflik ve SD değerlerinde sonuçlar paralel çıkmıştır. Bu durum metodun tüm CMC türleri ve SD değerleri için uygulanabilir olduğunu kanıtlamaktadır. Tüm tip ve SD derecelerindeki CMC türleri için uygulanabilen ve tekrarlanabilirliği yüksek, güvenilir sonuçlar veren için bir adet SD metodu geliştirilmiştir.



Şekil 6.13: Teknik ve saf tip farklı SD aralıkları için geliştirilen metot analiz sonuçları

7. SONUÇ VE ÖNERİLER:

Sunulan bu yüksek lisans tezi çalışmasında ana amaç; teknik tip ve SD değeri 0,85' ten büyük olan CMC türleri için bir metot olmaması sebebiyle bu türler için uygun bir metodun geliştirilmesidir ve tüm sonuçlar incelendiğinde amaçlanan ana hedefe ulaşıldığı görülmektedir. Ana hedefe ulaşılmasının yanı sıra bazı kazanımlarda elde edilmiştir ve bu kazanımlar aşağıda listelenmektedir:

- Geliştirilen metotta aktiflik analizi çıktısı SD analizi başlangıç materyali olarak kullanılması sebebiyle zaman, işçilik, kimyasal, ekipman anlamında olumlu etkiler sağlamıştır.
- Geliştirilen metot otomatik potansiyometrik titratöre dayalı ölçüm yapması sebebiyle analiz sonuçları daha güvenilir ve tekrarlanabilir çıkmıştır. Bunun sebebi aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo 7.1: Manuel ve otomatik titrasyon farkları

Parametre	Manuel Titrasyon	Otomatik Titrasyon
Titrant eklenmesi	Analist ile yapılmaktadır ve hacim okumalarında paralaks hatası oluşması durumlarında sonuçlar hatalı çıkabilir.	Otomatik büret ile yapılmaktadır ve her sene kalibrasyonu yapılan büretlerde hacim okuma hatası olmamaktadır.
Dozaj yoğunluğu	0,1 ml Bazı titrasyonlarda küçük hacim değerleri farkı bile sonuçlarda büyük farklılıklara sebep olabilmektedir.	25 µm Elle titrasyona göre hacim farkı çok azdır.
Kontrol	Analist tarafından yapıldığı için inisiyatife bağlı bir durumdur.	Sisteme veya yazılıma entegre olduğu için inisiyatifsiz bir durumdur.
Hesaplama		
Veri İzlenebilirliği	Veri izlenebilirliği olmaması sebebiyle rutin kalite kontrol laboratuvarlarında sonuç kayıtlarının takibi oldukça zordur.	Veri izlenebilirliği olması sebebiyle rutin kalite kontrol laboratuvarlarında sonuç kayıtlarının takibi oldukça kolaydır.
Otomasyon imkânı	Otomasyon imkânı yoktur ve hatalar birleşerek sonucu etkileyebilir.	Otomasyon imkânı vardır ve hata oranı en aza indirgenerek sonuçlara ulaşılır.
Hava Kabarcığı	Analistin dikkat etmesi halinde önlenabilir bir hata olabilir.	Otomatik titratörler analiz öncesi hava kabarcığının giderilmesi için boruyu otomatik temizleme seçeneği sunar.
Sıcaklık	Analistin dikkat etmesi halinde önlenabilir bir hata olabilir.	Sıcaklık sensörleri çoğu otomatik titratöre bağlanabilmekte ve böylece sıcaklığın otomatik olarak takibi yapılabilmektedir.
Ekivalens Noktası	Analist tarafından indikatörün renk değişimi ile belirlenmektedir.	Sensör kullanılarak nokta tespiti yapılması sebebiyle analistin bireysel algısına gerek kalmamaktadır.

- Geliştirilen metot ile sadece teknik tip ve SD değeri 0,85 ‘ten büyük CMC türlerine değil, 0,85’ ten küçük SD değerlerine ve saf tiplerin tüm SD değerlerine bakılabilmektedir. Yani bu durumda saf ve teknik tiplerin tüm SD değerleri için tek ve güvenilir bir metot geliştirilmiştir.
- Geliştirilen metodun tüm CMC türleri için kullanılması sebebiyle bir otomatik titratör ile tek tip bir elektrot analiz için yeterli olmakta ve bu durum ekonomik anlamda avantaj sağlamaktadır.
- Geliştirilen metodun tüm SD ve CMC türlerinde kullanılması sebebiyle; teknik tip ve $SD < 0,85$ türleri için kullanılan ASTM D-1439 Metot A hem numune hazırlama süreci hem de geri titrasyon içermesi sebebiyle dezavantajlı bir konuma geçmektedir. Çünkü geri titrasyonda çok düşük konsantrasyonlar ile çalışıldığından ve titrant okumada küçük farkların sonuçta büyük farklılık yaratması tekrarlanabilirlik oranını düşük kılmaktadır. Bu noktada geri titrasyon metodu kullanılacaksa otomatik titratör ve uygun elektrot ile yapılması önerisi verilebilir.
- Geliştirilen metodun numune hazırlama süreci sonrası çok kısa süre içerisinde sonuç vermesi sebebiyle rutin kalite kontrol analizlerinde kullanılması uygundur.
- Geliştirilen metot ile numune hazırlama aşamasını tamamlamış pek çok numune peş peşe analiz edilebilir.
- Geliştirilen metot analiz sonuçlarına müdahale edilmeksizin sistem üzerinden istenildiği zaman yetkili kişiler tarafından görüntülenen güvenilir ve şeffaf bir kalite kontrol analizi için avantaj sağlamaktadır.

Yapılan çalışma ile Amerikan Test ve Malzeme Derneği ile iletişime geçilerek standartın yeniden düzenlenmesi için yön verilebilecektir. Çalışmanın bilimsel olarak yayınlanmasıyla birlikte karboksimetil selüloz sektörüne fayda sağlayacağı düşünülmektedir. Geliştirilen bu metot yeni bir standart haline getirilerek kullanılabilir.

8. KAYNAKLAR

Adden, A., “Substitution Patterns in and over Polymer Chains – New Approaches for Carboxymethyl Cellulose”, *Ph. D, Von der Fakultät für Lebenswissenschaften der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina*, Braunschweig, 8, (2009).

Almlöf, H., “Extended Mercerization Prior to Carboxymethyl Cellulose Preparation”, Licentiate thesis, Karlstad University Faculty of Technology and Science, Karlstad, 10-13, (2010).

American Society for Testing and Materials, ASTM D-1439-22 (last updated: Dec 20, 2022), Standard Test Methods for Sodium Carboxymethylcellulose.

Basu, S., Malik, S., Joshi, G., Gupta, P. K. and Rana, V., “Utilization of bio-polymeric additives for a sustainable production strategy in pulp and paper manufacturing: A comprehensive review”, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2 (100050), 4, (2021).

Berardi, A., Perinelli, D. R., Merchant, H. A., Bisharat, L., Basheti, I. A., Bonacucina, G., Cespi, M. and Palmieri, G. F., “Hand sanitisers amid Covid-19: A critical review of alcohol-based products on the market and formulation approaches to respond to increasing demand”, *International Journal of Pharmaceutics*, 584 (119431), 7, (2020).

Beşergil, B., *Enstrümental Analiz Temel İlkeler*, Ankara: Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., (2002).

Bunsell, A.R., *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*, United Kingdom: Woodhead Publishing, (2018).

Conner, A.Z., and Eyler, R.W., “Analysis of Sodium Carboxymethyl Cellulose Copper Salt Precipitation Method for Determining Assay Value and Degree of Substitution”, *Hercules Experiment Station*, 22 (9), 1130-1132, (1950) .

Faisal, E. and Jassim, E., *Analytical chemistry*, AL-Mustaqbal University college Department of medical physics: Ministry of higher education and scientific research, (2010).

Feller, F. L. And Wilt, M., *Evaluation of Cellulose Ethers for Conversation*, 3, United States of America: The Getty Conversation Institute, 11-13, (1990).

Granström, M., *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*, Helsinki: Helsinki University Printing House, 37-40, (2009).

Heinze, T., “Sources of Cellulose”, (ed: O.J.Rodas), *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, USA: Springer International Publishing Switzerland, 3-4, (2015).

Heinze, T., “Structure of Cellulose”, (ed: O.J.Rodas), *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, USA: Springer International Publishing Switzerland, 5-6, (2015).

Heinze, T., “Structure of Cellulose”, (ed: O.J.Rodas), *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, USA: Springer International Publishing Switzerland, 6-8, (2015).

Heinze, T., Erler, U., Nehls, I. and Klemm, D., “Determination of the substituent pattern of heterogeneously and homogeneously synthesized carboxymethyl cellulose by using high-performance liquid chromatography”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 215, 94-104, (1993) .

Indian Standards, IS 3520:1992 (reaffirmed 2019), Water Soluble Sodium Carboxymethyl Cellulose Specification.

Klemm, D. , Philipp, B. , Heinze, T. , Heinze, U. , Wagenknecht, W. , *Comprehensive Cellulose Chemistry Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods*, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, 1-2, (1998).

Klemm, D. , Philipp, B. , Heinze, T. , Heinze, U. , Wagenknecht, W. , *Comprehensive Cellulose Chemistry Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods*, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, 9-10, (1998).

Koch, W., “Properties and Uses of Ethylcellulose”, *Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 1, (1937).

Markovic, Z. , Markovic, S. and Zlatanovic, S., “Gas Chromatographic Determination of the Degree of Substitution of CMC”, *Acta Agriculturae Serbica*, 12 (24), 63-66, (2007) .

Mattar, H., Baz, Z., Salch, A., Shalaby, A. S. A., Azzay, A. E., Salah, H. and Ismail, I.,” Nitrocellulose: Structure, Synthesis, Characterization, and Applications”, *Wat.Ener.Food.Env.J*, 3, 2, (2020).

Moran, J., “Advanced-Microscopy Techniques for the Characterization of Cellulose Structure and Cellulose-Cellulase Interactions”, (eds: T. Ven and L. Godbout), *Cellulose Fundamental Aspects*, Croatia: InTech, 1-2, (2013).

Qi, H., “Introduction”, (ed: J.Kacprzyk), *Novel Functional Materials Based on Cellulose*, Poland: Springer Briefs in Applied Sciences and Technology,1, (2017).

Okutsu, M., “Method for Producing Methyl Cellulose”, *United States Patent Application Publication*, US 2010/0298555 A1, 1, (2010).

Poletto, M., Pistor, V., Zattera, A., “Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose”, (eds: T. Ven and L. Godbout), *Cellulose Fundamental Aspects*, Croatia: InTech, 57-59, (2013).

Rahman, S., Hasan, S., Nitai, A. S., Nam, S., Karmakar, A. K., Ahsan, S., Shiddiky, M. J. and Ahmed, M. B., “Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose”, *Polymers*, 13, (8), 1-2, (2021).

Rahman, S., Hasan, S., Nitai, A. S., Nam, S., Karmakar, A. K., Ahsan, S., Shiddiky, M. J. and Ahmed, M. B., “Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose”, *Polymers*, 13, (8), 12-14, (2021).

Rastogi, P.K., “Theory of Volumetric and Gravimetric Analysis”, *GLA*, 1, 6-8, (2018).

Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L., Bacabac, R., Nulend, J., “Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications”, *Springer*, 28, 1893-1931, (2020).

Shakun, M., Heinze, T. and Radke, W., “Determination of the DS distribution of non-degraded sodium carboxymethyl cellulose by gradient chromatography”, *Carbohydrate Polymers*, 98, 943-950, (2013) .

Sid, S.,Mor, S.S., Kishore A. and Sharanagat,V.S., “Bio-sourced polymers as alternatives to conventional food packaging materials:A review”, *Trends in Food Science & Technology*, 115, 94, (2021).

Skoog, D.A., West, D.M., Hollar, F.J. and Crouch, S.R., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, IIX, USA, (2004).

Stigsson, V., Wilson, D. I. and Germgard, U., *Dev. Chem. Eng. Mineral Process*, 12, Sweden Karlstad : Dept of Chemical Engineering, Karlstad University, 219 - 220, (2004).

Şahin, U.K., “An Easy and Accurate Method for Determining Degree of Substitution on Carboxymethylated Cootn Fabric”, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 28 (2), 120, (2018) .

Yu, P., Hou, Y., Zhang, H., Zhang, W., Yang, S. and Ni, Y., “Characterization and Solubility Effects of the Distribution of Carboxymethyl Substituents Along the Carboxymethyl Cellulose Molecular Chain, *Bioresouces*, 14 (4), 8923-8932, (2019) .

<https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=122063>, 25.11.2024 , 22:54

https://www.metrohm.com/tr_tr/discover/blog/20-21/nonaqueous-acid-base-titrations---common-mistakes-and-how-to-avo.html#what-is, 21.06.2024, 08:35

<https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/behicey/133411/potansiyometri.pdf>, 30.07.2024, 10:45

<https://denkim.com.tr/sektor.html>, 02.08.2024, 15:47

.