



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PAMUKLU TEKSTİL ATIKLARINDAN  
SELÜLOZ ELDESİ, METİL SELÜLOZ SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE KULLANIM  
ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

**ALİ KOÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KAHRAMANMARAŞ 2015**

**T.C.**  
**KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PAMUKLU TEKSTİL ATIKLARINDAN**  
**SELÜLOZ ELDESİ, METİL SELÜLOZ SENTEZİ,**  
**KARAKTERİZASYONU VE KULLANIM**  
**ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

**ALİ KOÇ**

**Bu tez,**  
**Kimya Anabilim Dalında**  
**YÜKSEK LİSANS**  
**derecesi için hazırlanmıştır.**

**KAHRAMANMARAŞ 2015**

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **Ali KOÇ** tarafından hazırlanan **“PAMUKLU TEKSTİL ATIKLARINDAN SELÜLOZ ELDESİ, METİL SELÜLOZ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI”** adlı bu tez, jürimiz tarafından 23/01/2015 tarihinde oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mustafa DOLAZ (DANIŞMAN)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,  
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş .....

Prof. Dr. Selahattin SERİN (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı,  
Çukurova Üniversitesi, Adana .....

Prof. Dr. Mehmet TÜMER (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı,  
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş .....

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü .....

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

**Ali KOÇ**

Bu çalışma KSÜ araştırma fonu tarafından ve T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı SANTEZ kapsamında desteklenmiştir.

BAP Proje No : 2013/2-10 YLS

SANTEZ Proje No : 021STZ2013-1

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**PAMUKLU TEKSTİL ATIKLARINDAN SELÜLOZ ELDESİ,  
METİL SELÜLOZ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI  
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**ALİ KOÇ**

**ÖZET**

Türkiye'deki kimya sektörü hammadde bakımından büyük bir oranda dışa bağımlıdır. Bu bağımlılığı azaltacak temel kimyasalların üretimi yönünde çalışmalar yapılmalıdır. Ülkemizdeki hammadde potansiyelini kullanarak teknolojik ve Ar-Ge çalışmalarına büyük önem verilmelidir.

Türkiye ve Dünya'daki tekstil fabrikalarında selüloz ihtiva eden atıklar bulunmaktadır. Havlu üreten tekstil fabrikalarında atık olarak ortaya çıkan kırpıntılar, tekrar katma değeri yüksek bir şekilde değerlendirilememektedir. Bu şekilde ortaya çıkan kırpıntılar NaOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile temizlenerek ağartılmıştır. Ağartılmış selüloz 0°C'de NaOH ile merseze edilmiştir. Sonra merseze selülozdan, dimetil sülfat (DMS) ile mikrodalga ışınli cihaz kullanılarak Metil selüloz (MC) sentezlenmiştir. Sentezlenen metil selülozun yapısı analitik ve spektroskopik (<sup>1</sup>H-, katı-<sup>13</sup>C-NMR, FT-IR) yöntemlerle aydınlatılmıştır. SEM analiziyle yüzey morfolojisi incelenmiştir. DTA-TG ve DSC analizleri ile metil selülozun termal davranışı incelenerek viskozitesi ve DS değerleri belirlenmiştir.

Ayrıca metil selülozun inşaat sektöründe kullanılabilirliği için, çimento pastasının hidrasyon (prizlenme) süresi üzerine etkisi araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Metil selüloz, mikrodalga ışını, atık selüloz, NMR, SEM, prizlenme süresi

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, Ocak / 2015

Danışman : Doç. Dr. Mustafa DOLAZ

Sayfa sayısı : 63

**SYNTHESIS OF CELLULOSE FROM COTTON TEXTILE WASTE,  
PREPARATION OF METHYL CELLULOSE, CHARACTERIZATION AND  
INVESTIGATION OF USES.**

**(M.Sc. THESIS)**

**ALİ KOÇ**

**ABSTRACT**

The chemical industry in Turkey depends on outside in a large quantity in terms of raw material. The efforts should be done to reduce for the basic chemical substances. Using the potential of raw materials in our country technological and research and development activities should be given great importance.

There are wastes containing cellulose in textile factories in Turkey and in the world. Towels emerged obtained as waste from textile factories, not to be re-assessed with high added value. In this way, the resulting bleached pulp were purified with NaOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The bleached cellulose was mercerized with sodium hydroxide solutions at 0°C. Methyl Cellulose (MC) was synthesized using dimethyl sulfate with the microwave irradiation. The structure of synthesized MC was characterised by analytical and spectroscopic methods (<sup>1</sup>H-, solid-<sup>13</sup>C-NMR, FT-IR). The surface morphology was investigated by SEM. The thermal behavior of the product was studied by DTA –TG and DSC analyses and the viscometric characteristic of MC was investigated.

Additionally, for the availability in the construction sector of methyl cellulose, the effect of the time of hydration (the starting time of the setting) on the cement paste was investigated.

**Keywords:** Methyl cellulose, microwave irradiation, waste linters, NMR, SEM, time of setting

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry, January / 2015

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

Page Numbers: 63

## TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek lisans eğitimim boyunca, tez çalışmalarım süresince bilgisini, tecrübesini, desteğini daima hep yanımda hissettiğim, çalışmalarımda beni yönlendiren değerli hocam, tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mustafa DOLAZ 'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans öğrenimim süresince bana emeği geçen bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Selahattin SERİN, Prof. Dr. Mehmet TÜMER ve Doç. Dr. Hanifi BİNİCİ hocalarıma teşekkürler ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Öğr. Gör. Cengiz Ayhan ZIBA'ya, Uzman Ferhat DİNCER'e, Arş. Gör. Sümeyye AKARSU'ya, sevgili arkadaşlarım Burcu ORHAN'a, Şeyma YILDIZ'a ve Yavuz Selim ÖZTÜRK'e ayrı ayrı teşekkürler ederim.

Ayrıca eğitimim boyunca benden sevgi ve desteklerini esirgemeyen, varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim aileme, sevgili eşime, oğluma ve kızıma sonsuz teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	x
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Tekstil Atıkları .....	1
1.1.1. Tekstil atıkları türleri .....	2
1.1.2. Tekstil atıklarını ayırma işlemleri .....	3
1.2. Selülozun Yapısı .....	4
1.2.1. Selülozun hidrojen bağı .....	7
1.2.2. Selülozun kristalinitesi .....	8
1.2.3. Selülozun modeli .....	9
1.3. Selüloz Türevleri .....	10
1.3.1. Selüloz esterleri .....	10
1.3.1.1. Selüloz asetat .....	10
1.3.1.2. Selüloz nitrat .....	11
1.3.1.3. Selüloz ksantat .....	11
1.3.1.4. Selüloz sülfat .....	11
1.3.2. Selüloz eterleri .....	11
1.3.2.1. Karboksimetil selüloz .....	14
1.3.2.2. Hidroksietil selüloz .....	15
1.3.2.3. Hidroksipropilmetil selüloz .....	15
1.3.2.4. Etil selüloz .....	16
1.3.2.5. Tritil selüloz .....	16
1.3.2.6. Siyanoetil selüloz .....	17
1.4. Selüloz Türevlerinin Kullanım Alanları .....	18
1.5. Metil Selüloz .....	20
1.5.1. İkame derecesi (DS) .....	20
1.5.2. Viskozite .....	23
1.5.3. Jelleşme .....	23
1.5.4. Çözünürlük .....	24
1.5.5. Metil selülozun endüstride kullanım alanları .....	24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	27
3. MATERYAL VE METOD .....	35
3.1. Materyal .....	35
3.1.1. Kullanılan kimyasallar .....	35
3.1.2. Kullanılan cihazlar .....	35



	<b><u>Sayfa No</u></b>
3.2. Metod .....	36
3.2.1. Temizleme .....	36
3.2.2. Ağartma .....	36
3.2.3. Metil selüloz sentezi .....	37
3.2.4. Viskozite ölçümü .....	39
3.2.5. Çimento pastasında prizlenme (hidratasyon) süresine metil selülozun etkisinin belirlenmesi .....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	46
4.1. Metil Selülozun FT-IR Spektrumunun İrdelenmesi .....	46
4.2. Metil Selülozun <sup>13</sup> C-NMR Spektrumunun İrdelenmesi .....	47
4.3. Metil Selülozun DS Değerinin Belirlenmesi .....	48
4.4. Metil Selülozun <sup>1</sup> H-NMR Spektrumunun İrdelenmesi .....	48
4.5. Metil Selülozun DSC Spektrumunun İrdelenmesi .....	49
4.6. Metil Selülozun DTA-TG Spektrumunun İrdelenmesi .....	50
4.7. Metil Selülozun SEM Görüntüleri .....	51
4.8. Metil Selülozun Viskozite Ölçümü .....	52
4.9. Çimento Pastasında Prizlenme (hidratasyon) Süresine Metil Selülozun Etkisinin Belirlenmesi .....	53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	55
KAYNAKLAR .....	56
ÖZGEÇMİŞ .....	63

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Glikoz halkası.....	5
Şekil 1.2. Alfa- ve beta- glikoz.....	5
Şekil 1.3. Nişasta yapı zinciri .....	5
Şekil 1.4. Selüloz yapı zinciri.....	6
Şekil 1.5. Sellobiyoz kimyasal yapısı .....	6
Şekil 1.6. Bitki hücre duvarında selüloz.....	7
Şekil 1.7. Selülozun hidrojen bağları .....	8
Şekil 1.8. Selülozun kristalinitesi .....	9
Şekil 1.9. Selülozun makromolekülleri .....	10
Şekil 1.10. Selüloz asetat.....	10
Şekil 1.11. Selüloz nitrat .....	11
Şekil 1.12. S <sub>N</sub> 2 mekanizması .....	12
Şekil 1.13. Selüloz ve merserize selülozun FT-IR spektrumu .....	13
Şekil 1.14. Williamson eter sentezinde mekanizma .....	13
Şekil 1.15. Suda çözünür selüloz türevi (R) .....	14
Şekil 1.16. Karboksimetil selüloz.....	15
Şekil 1.17. Hidroksietil selüloz.....	15
Şekil 1.18. Hidroksipropilmetil selüloz.....	16
Şekil 1.19. Etil selüloz.....	16
Şekil 1.20. Tritil selüloz .....	16
Şekil 1.21. Siyanoetil selüloz .....	17
Şekil 1.22. Metil selülozun kimyasal yapısı (R=CH <sub>3</sub> veya H) .....	20
Şekil 1.23. Metil selülozun FT-IR spektrumu .....	22
Şekil 1.24. Metil selülozun <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	22
Şekil 1.25. Metil selülozun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	23

Şekil 2.1. Metil selüloz için WAXD.....	29
Şekil 2.2. 2,6-di-O-methylcellulose.....	30
Şekil 2.3. 70°C’de DMSO-d <sub>6</sub> çözücü ortamında asetilenmiş MC’nin <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	31
Şekil 2.4. HPMC ve HPMCAA SEM grafikleri.....	32
Şekil 2.5. Atık gazeteden elde edilen selüloz ve metil selülozun FT-IR spektrumu.....	32
Şekil 2.6. 2,3-O-metilselüloz sentezi.....	33
Şekil 3.1. Atık havlu kırpıntısı .....	36
Şekil 3.2. Temizlenmiş selüloz.....	37
Şekil 3.3. NaOH ile muamele edilmiş selüloz.....	37
Şekil 3.4. Mikrodalga ışınına maruz kalmış merseze selüloz.....	38
Şekil 3.5. Metil selüloz.....	38
Şekil 3.6. Brookfield viskozimetresi ile MC’nin viskozitesinin belirlenmesi.....	39
Şekil 3.7. Çimento pastasının hazırlanması.....	40
Şekil 3.8. Pasta karışımlarının hazırlanması.....	41
Şekil 3.9. (A) Çimento pastası ile (B) 1/1000 (w/w) metil selüloz içeren pastanın görünümü .....	41
Şekil 3.10. Vicat düzeneği .....	43
Şekil 3.11. Prizlenme testi yapılmış çimento pastaları.....	44
Şekil 4.1. Selüloz, merseze selüloz ve metil selüloz FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.2. Metil selülozun katı- <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	48
Şekil 4.3. Metil selülozun <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.4. Metil selülozun DSC eğrisi .....	50
Şekil 4.5. Metil selülozun DTA-TG termal analizi .....	50
Şekil 4.6. 100X ve 1000X ağartılmış linter selülozun SEM görüntüsü .....	51
Şekil 4.7. Merseze selülozun SEM görüntüsü .....	52
Şekil 4.8. Metil selülozun SEM görüntüsü.....	52

**Sayfa No**

Şekil 4.9. Çimento pastası ile metil selülozun prizlenme süresi ..... 54

Şekil 4.10. Çimento pastası ile metil selüloz karışımının priz başlama ve bitişi ..... 54

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Çizelge 1.1 Türkiye'nin tarımsal atık potansiyeli .....	2
Çizelge 1.2. Suda çözünebilen selüloz eterleri .....	17
Çizelge 1.3. Suda çözünebilen karışık gruplu selüloz eterleri.....	18
Çizelge 1.4. Ticari olarak üretilmiş önemli selüloz eterleri ve esterleri.....	19
Çizelge 1.5. DS değerlerine göre metil selülozun çözünürlüğü .....	24
Çizelge 1.6. Metil selülozun uygulama alanları .....	25
Çizelge 3.1. Metil selüloz eklenen çimento pastasının prizlenmesi.....	45

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>°C</b>	: Derece Santigrat
<b>v</b>	: Frekans
<b>g</b>	: Gram
<b>δ</b>	: Kimyasal Kayma
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>mmol</b>	: Milimol
<b>cm</b>	: Santimetre
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>mPas</b>	: Milipaskal Saniye
<b>%</b>	: Yüzde
<b>EtOH</b>	: Etil alkol
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>THF</b>	: Tetrahidro furan
<b>DMAc</b>	: Dimetilasetamid
<b>DMS</b>	: Dimetilsülfat
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b>FT-IR</b>	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>XRD</b>	: X-ışını difraksiyonu
<b>DTA</b>	: Diferansiyel termal analiz
<b>TGA</b>	: Termal gravimetrik analiz
<b>DSC</b>	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
<b>MCC</b>	: Mikrokristalin Selüloz

<b>CMC</b>	: Karboksimetil Selüloz
<b>HEC</b>	: Hidroksietil Selüloz
<b>MC</b>	: Metil Selüloz
<b>HEMC</b>	: Hidroksietil Metil Selüloz
<b>HPMC</b>	: Hidroksipropil Metil Selüloz
<b>HEMCMC</b>	: Hidroksietilmetil Karboksimetil Selüloz
<b>HPC</b>	: Hidroksipropil Selüloz
<b>HPCMC</b>	: Hidroksipropil Karboksimetil Selüloz
<b>DS</b>	: İkame Derecesi
<b>DP</b>	: Polimerizasyon Derecesi
<b>MS</b>	: Molar Substitüsyon Derecesi
<b>N</b>	: Viskozite
<b>M<sub>n</sub></b>	: Moleküler Kütle
<b>K</b>	: Konsantrasyon Sabiti

## 1.GİRİŞ

Ahşap olmayan malzemelerin kullanımı Çinliler tarafından, kâğıt hamuru üretiminde kullanılmak amacıyla, selülozik ürünlerin icadı ile başlamıştır. Ahşap malzemelerin üretiminin kısıtlı olması sebebiyle selüloz türevlerinin yıllık yenilenebilir bitkilerden eldesi önem kazanmış ve sürekli yeni kaynaklar araştırılmaya başlanmıştır. Bu şekilde elde edilen kaynaklar sayesinde bu ürünlerin kullanım alanları da gelişmiştir.

Yıllık yenilenebilir bitkilerin selüloz oranının ahşaptan daha yüksek olması (McDougall ve arkadaşları, 1993; Atchison, 1996; Han, 1998), daha düşük lignin içeriği ve kâğıt hamuru eldesinde daha az enerji sarfiyatı gerektirdiğinden en çok tercih edilen kaynak olarak kabul edilmektedir.

Odun selülozu son yıllarda, enerji ve kimyasallar için alternatif doğal hammadde kaynağı olarak birçok Avrupa ülkesinde incelenmiştir. Bunun esas nedeni, 1983'ten bu yana petrol ve kömür rezervlerinin sınırlı olması, doğalgaz fiyatlarının yüksek olmasıdır (Lee, 2004). Bu sebeplerden dolayı sürdürülebilir kalkınmanın devam ettirilebilmesi için potansiyel sanayi ormanlarının ve yıllık bitkilerin, enerji ve kimyasal üretim için kullanımı araştırılmıştır (Hartley, 1990; Dinçer, 2000). Yıllık yenilenebilir bitkilerden selüloz elde etmek için uygun teknoloji ile yeterli miktarda kaynak bulunabilir ise ormanların tahribatı önlenir. Bu nedenle endüstriyel atıklar (tekstil ve kereste üretimi atıkları), orman tortuları, tarımsal atıklar (meyve atıkları, tahıl ürünleri, tekstil lifleri) ve kentsel atıklar kaynak olarak kullanılabilir (Barba, 2002).

### 1.1. Tekstil Atıkları

Türkiye, pamuk ekim alanı yönünden Dünya'da yedinci, birim alandan elde edilen lif pamuk verimi yönünden dördüncü, üretim miktarı yönünden altıncı, tüketim yönünden beşinci ve ithalat yönünden de dördüncü sırada yer almaktadır Türkiye'nin 2004 yılı yurtiçi elyaf tüketimi toplamı 2.750.000 tondur (Binici, 2010). Günümüzde enerji sarfiyatının maksimum düzeyde olduğu düşünülürse, atıkların geri kazanımı oldukça önem taşımaktadır. Türkiye'nin tarımsal atık potansiyeli Çizelge 1.1.'de gösterilmiştir.



Çizelge 1.1. Türkiye'nin tarımsal atık potansiyeli (Bolat, 2005)

<b>Tarımsal Artıklar</b>	<b>Yıllık üretim (milyon ton)</b>
Ayçiçek Saplari	2,7
Buğday Saplari	26,4
Arpa Saplari	13,5
Mısır Saplari	4,2
Pamuk Sap ve Kozalari	2,9
Şeker Pancari Saplari	2,3
Fındık Kabuklari	0,8
Yulaf Saplari	0,5
Çavdar Saplari	0,4

Pamuk işleyen dokuma ve iplik fabrikalarından alınan pamuklu kırpıntılar ve atıklar uzun yıllar kâğıt yapımında hammadde olarak kullanılmıştır. Ancak II. Dünya Savaşı'ndan sonra sentetik lif üretimi, tekstilde kullanılan boya ve diğer kimyasalların yapı ve özelliklerindeki hızlı değişim, pamuk işleyen tekstil fabrikaları atıklarının kâğıt yapımına uygunluğunu olumsuz yönde etkilemiştir (Dobo, 1957).

Türkiye'deki tekstil fabrikalarında pamuk ipliği işlenmesi sırasında iplik olmaya elverişsiz kısa lif yapılı selüloz ihtiva eden atıklar bulunmaktadır. Tekstil fabrikalarında bulunan havalandırmalar tarafından toplanan bu atıklar "klima tozu" olarak adlandırılmaktadır. İşletmelerde günlük üretimler esnasında sürekli bu atıklar ortaya çıkmakta ve tekrardan değerlendirilememektedir. Bu şekilde toplanan "klima tozu"nun geri dönüşümü ile doğal kaynakların gereksiz kullanımının önüne geçilecektir.

### **1.1.1. Tekstil atıkları türleri**

Tekstil atıkları üç ana grup altında toplanabilir.

- 1- Suni iplik fabrikalarından çıkan atıklar,
- 2- Tekstil imalatı atıkları,
- 3- Tüketicilerin tekstil atıklarıdır.

Yılda yaklaşık 7500 ton tekstil imalatı atığı ve 500.000 ton evlerden atılan tekstil atığı oluşmaktadır (Ağdağ, 1999). Tekstil atıkları hurdacılar tarafından toplanıp şekil, tip veya karışımlarına göre sınıflandırılır. Ayrıştırılmış olan tekstil atıkları tiftikleme makinesine atılarak keçe ve temizlik aracı yapılabilmektedir. Naylon, polyester gibi termoplastik lifler içeren tekstil atıkları eritme ve yumuşatma işlemiyle plastik kısım alındıktan sonra geri dönüştürülebilmektedir.

### **1.1.2. Tekstil atıklarını ayırma işlemleri**

Tekstil atıkları üç şekilde ayrıştırılır.

1. Sülfürik asit (ıslak işlem) veya hidrojen klorür (kuru işlem) yardımıyla kömürleşme işlemiyle selüloz liflerinin hayvansal liflerden ayrılması,
2. Sulandırılmış asit çözeltisinde hidroliz yoluyla polyester liflerinin ayrılması,
3. Elektrostatik yolla polyester liflerinin ayrılmasıdır (Bridgwater, 1980).

Tüm dünyada odun hammaddesinin her geçen gün azalması, yıllık bitkilerin yılda bir kez hasat edilmelerinden kaynaklanan depolama problemleri gibi nedenlerden ötürü bunların yerine hammadde olarak pamuk linterinin kullanımı çok cazip hale gelmiştir. Pamuk linter selülozu % 99  $\alpha$ -selüloza sahip olup kimya endüstrisi için önemli bir kaynaktır (Ward, 1965).

Odun, tahıl ve yağ gibi geri dönüşümü olan yenilenebilir hammaddeler, fosil kaynaklı hammaddelere alternatif olarak kullanımı dünya genelinde önem kazanmıştır. Yenilenebilir maddelerden elde edilen materyallerin dünyada yıllık tüketimi yaklaşık 6 milyon ton, bunların yaklaşık % 3'ü biyokütleden üretilmektedir (Eggersdorfer, 1994).

Dünya genelinde hacimsel olarak organik bileşiklerin önemli bir sınıfı karbonhidratlardır. Karbonhidratlar yıllık yenilenebilir biyokütlenin yaklaşık % 75'ini temsil etmektedir. Bunların yaklaşık sadece % 4 gibi küçük bir kısmı insanlar tarafından kullanılırken geri kalan kısmı çürür ve doğal yollarla geri dönüşmektedir.

Yıllık yenilenebilir karbonhidrat biyokütlesi polisakkaritlerdir. Bunlar ya olduğu gibi ya da basit esterleri ve eterleri şeklinde kullanılır. Gıda dışı kullanımları ise tekstil, kağıt ve kaplama endüstrisi ile sınırlıdır.

Buna göre, bu polisakkaritleri oluşturan yinelenen birimler

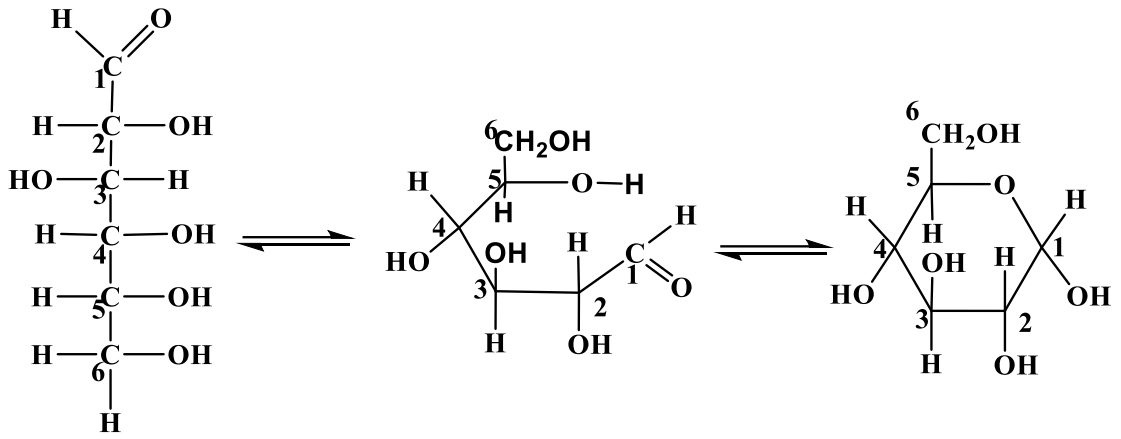
- glikoz (selüloz, nişasta),
- fruktoz (inulin),
- ksiloz (ksilan) vb. dir.

Polisakkaritler temel organik kimyasallar için pahalı olmayan, uygun ve bol miktarda bulunan karbonhidrat hammaddesidir.

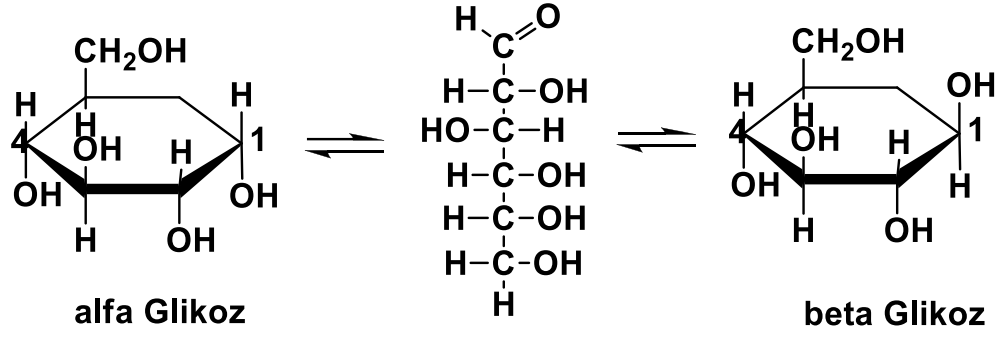
## 1.2. Selülozun Yapısı

1838 yılında Fransız kimyager Anselme Payen, çeşitli bitki dokularının asit ve amonyak ile muamelesinden sonra su, alkol ve eter ile ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir. Elde edilen dayanıklı katı lifleri “selüloz” olarak tarif etmiştir (Payen, 1838; Hess, 1938). Bu maddenin molekül formülü, elementel analiz yöntemiyle  $C_6H_{10}O_5$  olarak belirlenmiş ve nişasta ile izomer olduğu görülmüştür. Payen’in çalışmaları üzerine Fransız akademisi 1839 yılında "selüloz"u literatürlerde kullanmıştır (Brogniart, 1839).

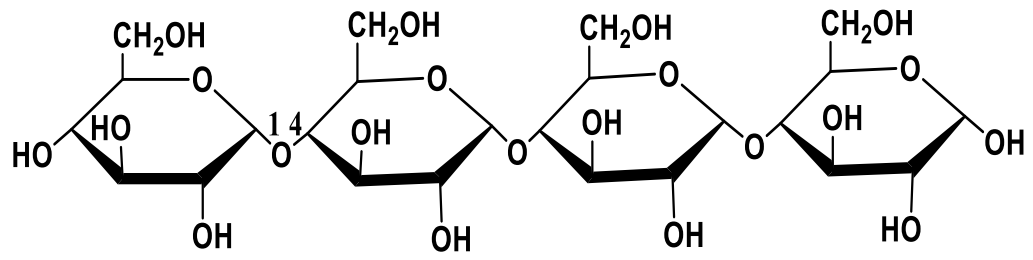
Selüloz, kimyasal formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  olan dallanmamış yapıdaki  $\beta$ -D-glikopiranoz üniteleri tarafından (1-4) glikozid bağı ile bağlanan yapılardır. Selüloz ana bileşen olarak yıllık yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen ve doğada en bol bulunan biyopolimerdir (Purves, 1954). Yıllık yenilenebilir kaynaklardan  $10^{11}$ - $10^{12}$  ton selüloz sentezlenmektedir (Krässig, 1993).  $^1H$ -NMR spektroskopisinde  $\beta$ -D glikopiranoz ünitesinde olan en düşük serbest molekülünün enerji konformasyonun  $^4C_1$  olduğu görülür. Böylece hidroksil gruplar ekvatorial halka düzleminde düzenlenmiş ve hidrojen atomları ekseninde dikey pozisyonadırlar (Krässig, 1993). Selülozun her bir glikoz ünitesi için üç adet hidroksil grubu C-2, C-3, C-6 numaralı atomlarda bulunur, burada oksijen atomları ile hidroksil gruplar arasında glikozid bağı oluşturacak şekilde her ikisi de etkileşir (Sarko, 1978; Osullivan, 1997). Bir selüloz molekülü içindeki glikoz birimlerinin sayısı polimerizasyon derecesi (DP) olarak ifade edilmektedir. Selüloz bir biyopolimer glikozdur (Krässig, 1993). Şekil 1.1’de glikozun yapısı, Şekil 1.2’de alfa- ve beta-glikoz, Şekil 1.3’de nişasta yapı zinciri ve Şekil 1.4’de ise selüloz yapı zinciri gösterilmiştir.



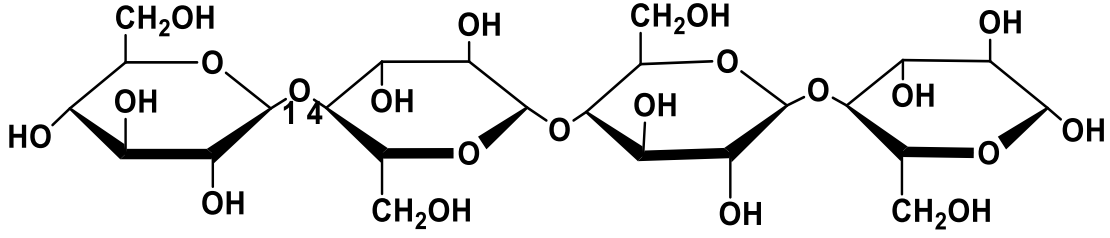
Şekil 1.1. Glikoz halkası



Şekil 1.2. Alfa- ve beta-glikoz

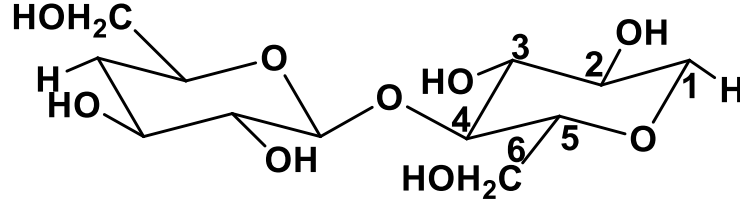


Şekil 1.3. Nişasta yapı zinciri



Şekil 1.4. Selüloz yapı zinciri

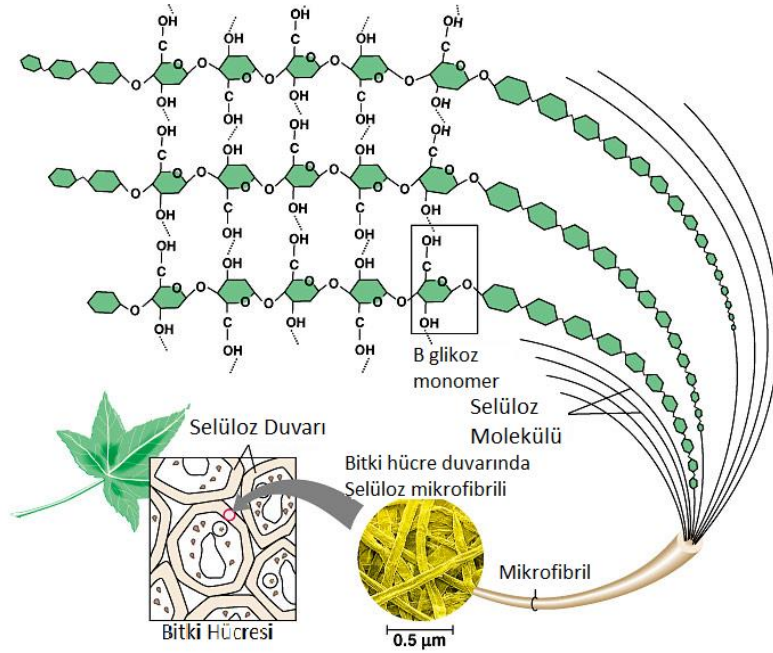
İki glikoz molekülü bir araya gelerek sellobiyoz oluşturur (Şekil 1.5) ki bunlar bazik kimyasal bir selüloz molekülü oluşturmuştur (Krässig, 1993).



Şekil 1.5. Sellobiyoz kimyasal yapısı

İki uç noktadaki karbonlar hariç olmak üzere, C2, C3 ve C6'daki her birim üç serbest hidroksil grubu ihtiva eder. Bu yapıdaki indirgeyici olmayan uç C4 ikincil alkol hidroksil grubunu temsil eder, indirgeyici uç ise C1 glikosidik hidroksil grubu, aldehittir. Gruptaki indirgeyici ucun dışında, bütün birimler, döngü şeklinde mevcuttur ve bunlar son derece kararlıdır. Selülozlar sert yapıları ve H- bağlarından ötürü suda çözünmezler.

Selüloz, hemen hemen bütün bitkilerde bulunan bir maddedir (Şekil 1.6). Bitkilere esnekliğini veren, yapılarında bulunan selülozdur. Bitkiye enerji veren, gelişmesini ve kendini onarmasını sağlayan besi suyundaki şekerin bir bölümü selüloza dönüşmektedir. Bu selüloz yeni oluşan hücrelerin çeperlerinde ve bitkinin zedelenen bölümlerinin onarımında kullanılmaktadır. Bir bitki öldükten ve bütün nemi kuruduktan sonra geriye selülozu kalır. Odunun % 50'sini, pamuğun % 90'ını selüloz oluşturmaktadır. Özellikle kâğıt ve dokuma sanayisinde çok kullanılan değerli bir hammaddedir. Pamuk, kumaş yapımının yanı sıra pamuk barutu adı verilen bir patlayıcının yapımında da kullanılır. Pamuk barutu yapmak için pamuk, nitrik asit ve sülfürik asit karışımıyla işleme sokulur. Selülozun kimyasal işlemlerden geçirilmesiyle birçok başka ürün de elde edilmektedir.



Şekil 1.6. Bitki hücre duvarında selüloz

Selülozun kimyasal ve fiziksel özellikleri sadece selüloz molekülünün katı haldeki kimyasal yapısı ve morfolojik özellikleri hakkında bilgi edinmeyle anlaşılabilir.

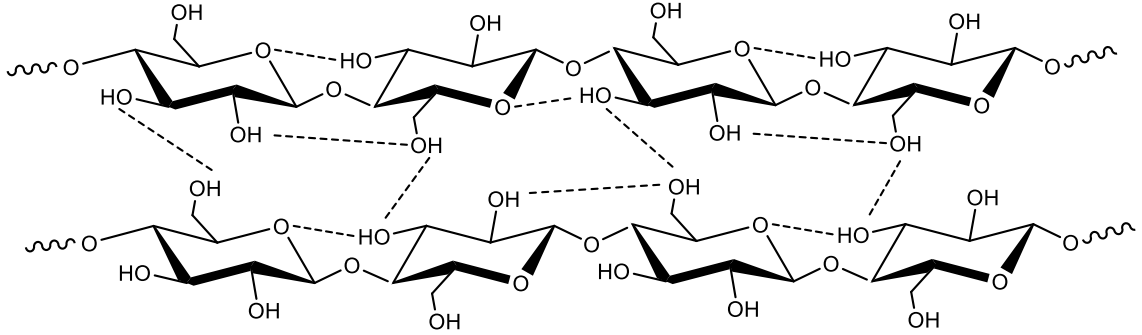
Doğal selülozun yapısal özelliklerinde bir takım farklılıklar vardır. Selülozun ikame derecesini bilmek, selüloz ve türevlerinin fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini anlamak için bir gerekliliktir. Her türlü makro molekül dikkate alındığında, ayırt edici Moleküler düzeyde, Supramoleküler ve Morfolojik olmak üzere üç yapısal seviyesi vardır.

Selüloz polimerinin zincir uzunluğu, selülozun kaynağına bağlı olarak değişir. Selülozun kimyasal özelliği, selülozun susuz glikoz ünitesi (AGU) reaktivitesi, glikoz ünitesinde yer alan OH gruplarının varlığı ile belirlenir. Bu hidroksil grupları, hem hücre içi hem de moleküller arası hidrojen bağımlı oluştururlar. Selüloz yaygın organik çözücülerde ve su içinde çözünmez. Selülozun çözünmesi için, geçerli olan hidrojen bağı şebekesi kırılmalıdır.

### 1.2.1. Selülozun hidrojen bağı

Selüloz içerisinde, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları vardır (Şekil 1.4). Hidrojen bağları O-3-H ve O-5 ile komşu glikopiranoz ünitesi arasında ve O-2-H ve O-6 selüloz kristalin arasında olduğu X-Ray kırınımı, NMR ve IR spektroskopisi ile gözlenmiştir (Krässig, 1993; Sarko ve Muggli, 1974). Molekül içi hidrojen bağları, selülozdaki şiddet ve tek zincir konformasyonu ile ilgilidir (Sarko 1978; Osullivan 1997).

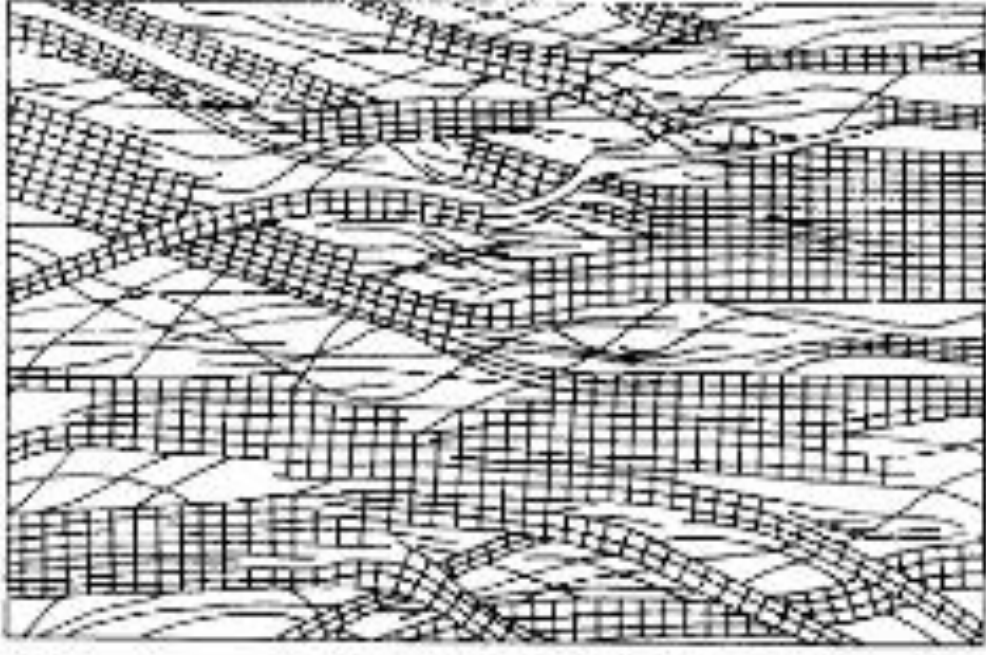
Moleküller arası hidrojen bağları, OH grupları ile C-6 ve C-3 komşu karbonları arasında, selüloz molekülleri içerisinde kafes düzlem şeklinde bulunur (Osullivan, 1997). Hidroksil C-3 grubu ve piranoz halkasının oksijen arasındaki molekül içi hidrojen bağları ilk olarak Liang, Marchessault ve Blackwell tarafından 1960 yılında tarif edilmiştir. C6-OH ve komşu zincirlerin C3-OH arasındaki moleküller arası hidrojen bağlayıcı selüloz yapısına önemli katkıda olduğu kabul edilir.



Şekil 1.7. Selülozun hidrojen bağları

### 1.2.2. Selülozun kristalinitesi

Güçlü hidrojen bağları ve kuvvetli vander walls bağları selülozda kristalin ve amorf şeklinde karışım halindedir (Şekil 1.8) (Meyer, 1928; Meyer, 1937). Amorf selüloz ve kristalin selüloz oranı veya kristalinite derecesi, proses ve selülozun türüne göre belirlenir (Fink, 1995). Valonya bitkisinin yaklaşık 600-1000 paralel mikro lif zinciri ve % 93 kristalli selüloz içerdiği bilinir (Osullivan, 1997). Bakteriyel selülozun % 75 kristalinite derecesi olup, 5-6 nm kristalit genişliği bulunmaktadır (Kulshreshta, 1973). Pamuk % 40-45 kristalinite derecesine sahiptir ve 4-5 nm kristalin genişliğindedir (Morosoff, 1974). Kristalin selülozun yoğunluğu her bir kristal için  $1.59 \text{ g/cm}^3$  'tür. Buna karşılık, saf doğal selüloz elyafın yoğunluğu sadece  $1.55 \text{ g/cm}^3$  'tür (Hermans, 1949).



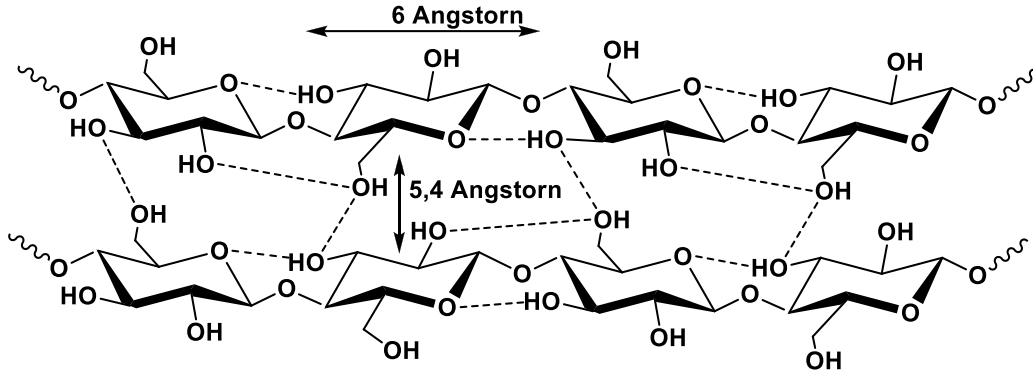
Şekil 1.8. Selülozun kristalinitesi

### 1.2.3. Selülozun modeli

Selülozun yapısını açıklamak için çeşitli modeller ileri sürülmüştür (Osullivan, 1997). Güçlü hidrojen bağları ve kuvvetli van der Waals bağları, bitişik selüloz zincirleriyle elementer lifleri oluşturur, kristalin ve amorf olarak her iki molekülü de ihtiva eder ve ortalama 3-5 nm arasında bir kalınlığa sahiptir (Fengel, 1984). Temel liflerin farklı uzunluklarda ve genişlikte olmaları selülozun kaynaklarına bağlıdır (Osullivan, 1997). Hemiselülozlar kapalı temel lifler içerisinde veya arasındadırlar. Hemiselülozlar temel liflere nazaran daha gevşek bir yapıya sahiptir. Bazı mikrolifler yaklaşık 30 nm çapında lifler oluşturmak üzere bir arada tutulur, hemiselülozu ve lignini bir matris içine alır (Fengel, 1984).

Selülozdaki makromoleküllerde, bireysel glikoz molekülleri arasındaki mesafe yaklaşık 6 angstromdur ve zincirleri arasındaki mesafe 5,4 angstrom durumundadır (Şekil 1.9) (Fengel, 1984).





Şekil 1.9. Selülozun makromolekülleri

### 1.3. Selüloz Türevleri

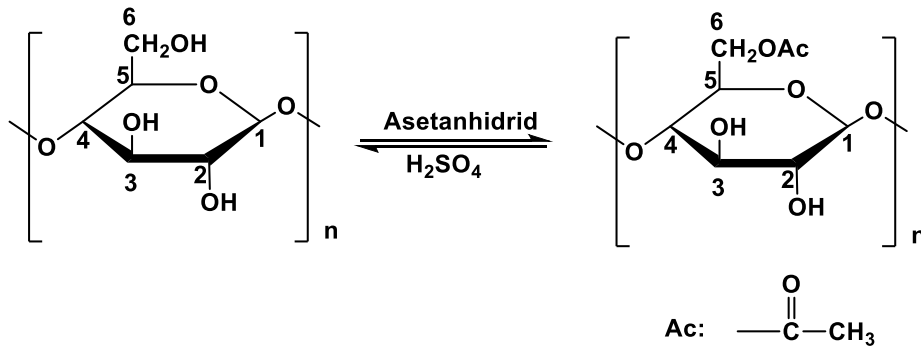
#### 1.3.1. Selüloz esterleri

Selüloz esterleri, organik ve inorganik asitler ya da bunların anhidridleri ile sentezlenmektedir. Selüloz, üç serbest hidroksil grubu ile polimerik üç değerli alkol olarak kabul edilebilir ki bunlar polar ve güçlü bir asit çözeltisi içinde nükleofilik bir grup ile ikame edilebilir (Balsler, 1986). Selüloz, yaklaşık % 67 kristalin selüloz ve % 33 amorf selüloz içeren katı bir maddedir.

Selüloz bütün yaygın çözücülerde çözünmediği için, esterleşmesi genellikle heterojen ortamda gerçekleştirilir. Selüloz liflerinin, hemen hemen bütün fibrilleri reaksiyona sokulur, böylece reaksiyon ilerledikçe, yeni reaktif merkezler oluşturulur. En önemli selüloz esterleri; selüloz asetat, selüloz nitrat, selüloz ksantat ve selüloz sülfattır.

##### 1.3.1.1. Selüloz asetat

Selüloz asetatlar, katalizör olarak sülfürik asit veya perklorik asit varlığında asetanhidrid ile selülozun reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 1.10).

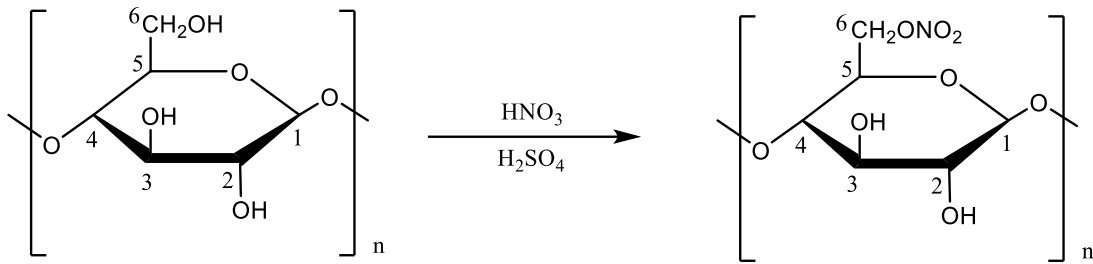


Şekil 1.10. Selüloz asetat

Selüloz asetat, tekstilde parlaklık verme ve buruşmazlık özelliğinden dolayı oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ayrıca sinema filmleri, çeşitli lak yapıştırıcılar, plastik borular, profil levhalar gibi çok çeşitli mamullerin yapımında kullanılmaktadır.

### 1.3.1.2. Selüloz nitrat

Selüloz nitrat selülozun değişik amaçlar için üretilen en önemli esterlerinden birisi olup, selülozun inorganik asitlerle reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Selülozun nitrik asit ve sülfürik asit ile nitronlanması sonucunda elde edilir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Selüloz nitrat

Nitrolanma seviyesine bağlı olarak selüloz nitrat, plastikler (selüloid), vernikler, yapıştırıcılar ve patlayıcıların (dumansız barut, dinamit) yapımında kullanılmaktadır.

### 1.3.1.3. Selüloz ksantat

Selüloz NaOH ile muamele edilerek alkali selüloz hâline dönüştürülmektedir. Alkali selüloza, daha sonra karbon sülfür (CS<sub>2</sub>) ilave edilerek selüloz ksantat elde edilir. Selüloz ksantat, viskoz rayon ve selülozik film hazırlama proseslerinde büyük öneme sahip bir selüloz türevidir.

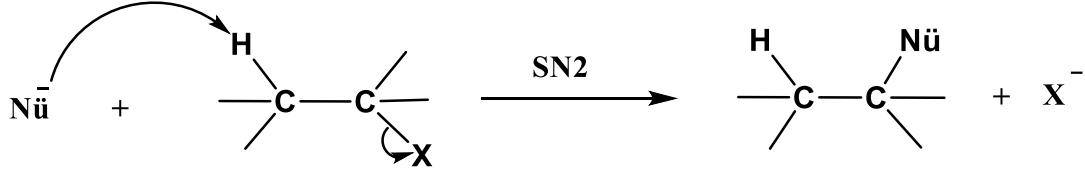
### 1.3.1.4. Selüloz sülfat

Selülozun sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele edilmesi sonucu düşük oranda selüloz sülfat esteri oluşmaktadır. Selüloz sülfatlar, polimerizasyon derecesi yüksek değilse suda ve dimetilformamid (DMF)'de çözünebilmektedir. Bunlar vernik ve baskı mürekkepleri için inceltici (tiner) olarak kullanılmaktadırlar.

### 1.3.2. Selüloz eterleri

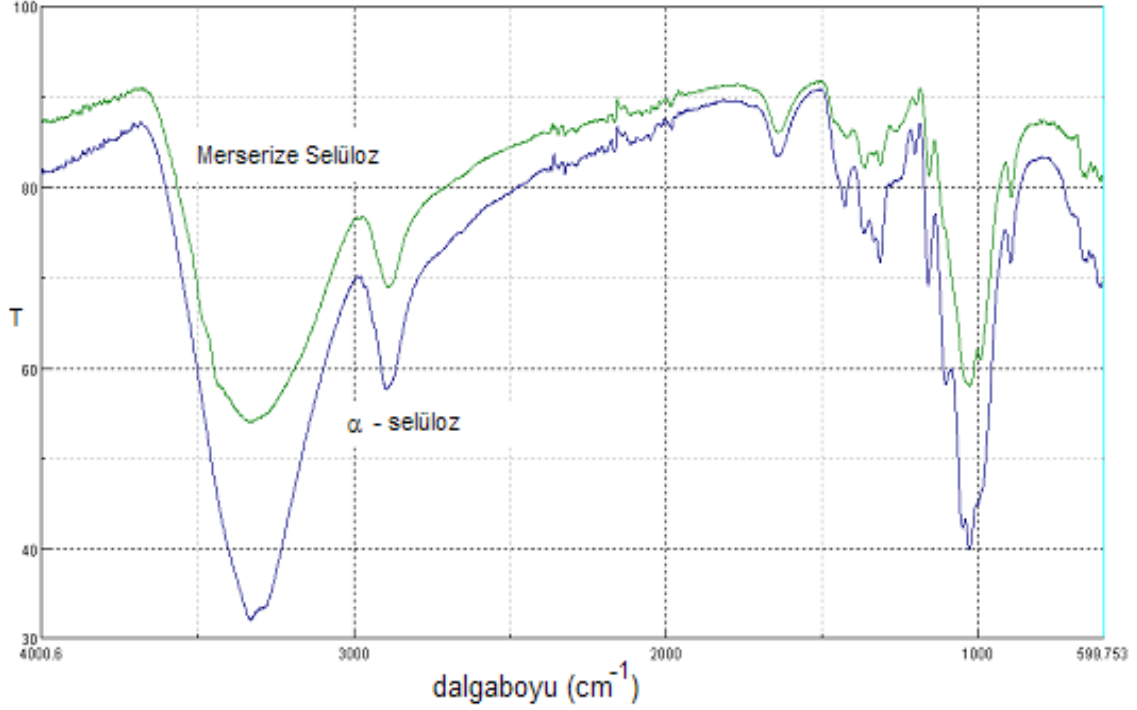
Selüloz eterleri genellikle iki aşamada (S<sub>N</sub>2) elde edilir. İlk olarak selüloz NaOH ile muamele edilerek merserizasyon yapılır. Alkali selüloz alkalın koşullar altında eterleşme reaksiyonuna tabi tutulmaktadır. Genellikle NaOH alkali olarak kullanılmaktadır (Krässig,

1993). Karışık eterler sentezlemek için, çeşitli reaktifler aynı anda ya da farklı aşamalarda selüloz ile reaksiyona sokulmaktadır (Brandt, 1986). İkinci aşamada ise istenilen türeve göre ilgili kimyasallarla etkileştirilirler. Eterifikasyon, heterojen ya da homojen sistemler içinde sürekli ya da kesikli reaksiyon olarak gerçekleştirilebilir. Heterojen sistem içinde selüloz eterleri Merserizasyon, Eterifikasyon ve Saflaştırma olmak üzere üç adımda elde edilebilmektedir (Brandt, 1986).



Şekil 1.12. S<sub>N</sub>2 mekanizması

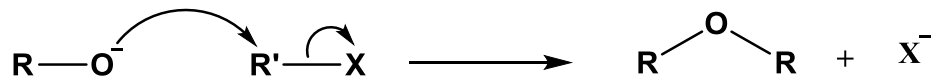
Merserizasyon; modern merserizasyon süreçlerinde % 30-70 NaOH çözeltisi kuru selüloz üzerine hızlı karıştırma esnasında püskürtülür. Eterleşme işlemi için alkali, susuz glikoz ünitesi molü başına en az 0.8 mol NaOH içermelidir. Bu işlem iyi ve homojen eterler üretmek için temel bir gerekliliktir. Düşük viskozitesi olan selüloz eterleri üretimi, genellikle alkalizasyon aşamasında ayarlanır (Şekil 1.13). Bu işlem yaşlanma süreci olarak ifade edilir. Yaşlanma sürecinde dikkatle tasarlanmış koşulların, ürünün nihai uygulamasına göre ayarlanması gerekmektedir. Optimum parametrelerde yaşlandırma süresi, sıcaklık ve NaOH konsantrasyonu (demir, kobalt ve manganez tuzlarının katalitik miktarda varlığı ile katalizlenerek) kontrol edilmektedir (Brandt, 1986).



Şekil 1.13. Selüloz ve merseze selülozun FT-IR spektrumu

**Eterleşme**; selüloz eterleri tercihen çözelti sisteminde sentezlenmektedir (Donges, 1990). Çoğu reaksiyon nihai bir çözelti oluşturmak için organik sistemler içinde gerçekleştirilir. Böylece katı eterler kolayca çözünebilir. Bunun nedeni, eterifikasyonun ekzotermik bir reaksiyon olmasıdır. Böyle bir çözeltide ısıtma ve soğutma kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Fazla alkali selüloz elde etmek ve reaktiflerin hazırlanması için organik çözücüler kullanılır. Alkali tüketimine bağlı olarak eterifikasyonun iki önemli türü vardır (Brandt, 1986).

**a) Williamson eter sentezi:** Bir alkali selülozun, reaktif organik halojenür ile eterifikasyon reaksiyonundan oluşmaktadır (Şekil 1.14). Safılaştırma aşamasında ham metil selülozun, içinde kalan alkali tuzları uzaklaştırmak için yıkanması gerekmektedir.



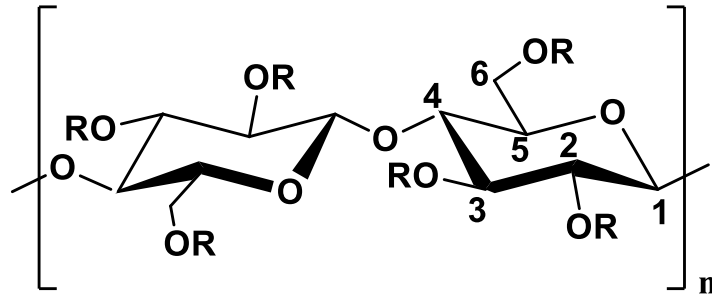
Şekil 1.14. Williamson eter sentezinde mekanizma

**b) Michael katılması:** Moleküllerdeki hidroksil gruplarına epoksitlerin katılması sırasında sodyum hidroksit gibi bazlar katalizör olarak işlev görmektedir. Bu tür

bazların, eterifikasyon işlemi süresince ortamda muhafaza edilmesi, saflaştırma aşamasından önce ise nötralize edilmesi gerekmektedir.

Eterifikasyon; bu işlem sırasında reaksiyona girmeyen sodyum hidroksitini, işlem sonrası nötralize edilmesi gerekmektedir. Sıcak suda çözünmeyen ham selüloz eterleri 80-90°C deki su ile yıkanır. Sıcak suda çözünen ham selüloz eterleri çözücü-su karışımı ile saflaştırılmaktadır. Selüloz eterlerinin görünüm, çözünürlük ve homojenliklerini iyileştirmek için, katkı madde ilavesinin yanı sıra, nihai olarak kurutma, öğütme ve eleme işlemleri yapılmaktadır (Donges, 1990).

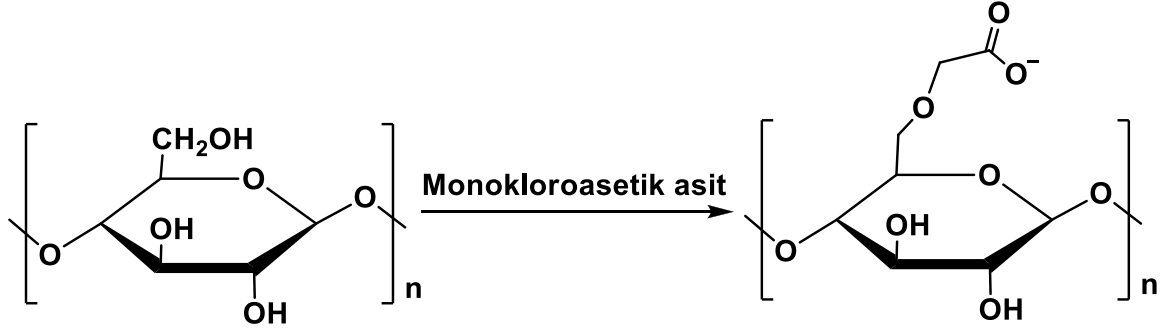
Selülozlar suda çözünmezler. Selüloz türevleri, su ya da organik çözücülerde çözünürler ve bu özellikleri sayesinde selüloz eter ve esterleri birçok uygulama alanında kullanılır (Greminger, 1979; Fengel, 1984; Coffey, 1995; Zhang, 2001). Her bir glikoz ünitesindeki serbest üç hidroksil grubu (Şekil 1.15), çeşitli fonksiyonel gruplarla (R) tepkimeye girerler. Oluşan fonksiyonel gruplar, selülozda molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağlarını rahatsız ederek, çok sayıda hidroksil grubunun hidrofilik karakterini azaltırken hidrofobikliğini artırır. Böylece belirleyici ester ve eter grupları tamamen selüloz zincirlerinden ayrılır ve lif yapısı değişmiş ya da bozulmuş olur.



Şekil 1.15. Suda çözünür selüloz türevi (R)

### 1.3.2.1. Karboksimetil selüloz

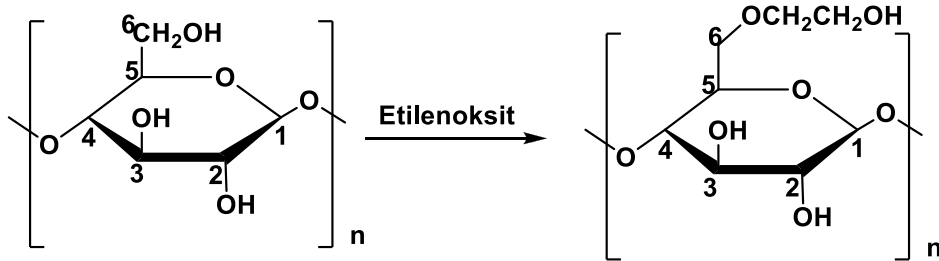
Karboksimetil selüloz (CMC) üretimi alkali selüloz ile monokloroasetik asit veya Na-monokloroasetatın reaksiyonu sonucu üretilmektedir (Şekil 1.16). CMC tek başına veya nişasta ile birlikte pamuklu ve sentetik ipliklerin haşılانmasında, çimento ve seramik sanayisinde, duvar kâğıdı yapıştırıcısında, lateks yapıştırıcılarda, koyulaştırıcı ve su tutucu olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.16. Karboksimetil selüloz

### 1.3.2.2. Hidroksietil selüloz

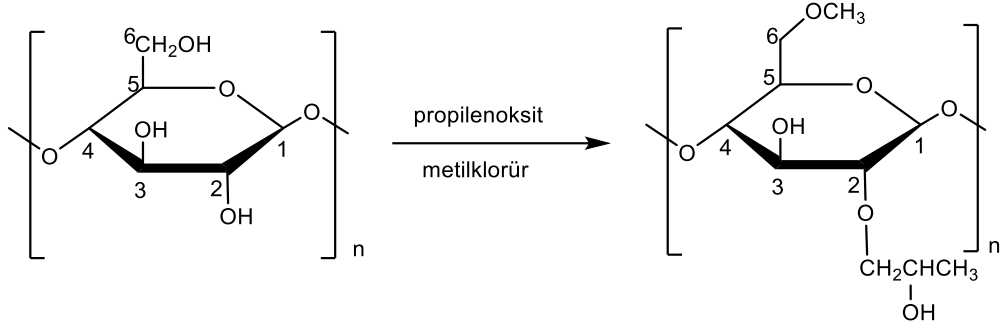
Selülozun eterlerinin en önemlileri arasında hidroksietil selüloz (HEC) ve hidroksipropil selüloz (HPC) bulunmaktadır. Bu türevler merserize selüloz ile gaz haldeki etilenoksit ve propilenoksidin etkileşmesi sonucu elde edilmektedir (Şekil 1.17). Hidroksialkil selülozlar suda, seyreltik alkolde veya organik çözücülerde çözünebilir. HEC, cilt için gerekli nemin sağlanması ve ter kokusunu engelleyici özellikli kremlerin içeriğinde bulunmaktadır. Sağlık sektöründe tabletlerin yapıştırılmasının yanı sıra su bazlı boyaların içerisinde de akışkanlık giderimi için kullanılır.



Şekil 1.17. Hidroksietil selüloz

### 1.3.2.3. Hidroksipropilmetil selüloz

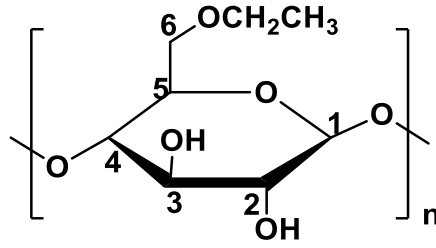
HPMC selülozun eterlerinden en önemlilerindendir. Merserize selüloz ile gaz haldeki propilenoksidin ve metil klorür etkileşmesi sonucu elde edilmektedir (Şekil 1.18). Hidroksialkil selülozlar suda, seyreltik alkolde veya organik çözücülerde çözünebilir. HPMC endüstride ilaç, deterjan, boya, inşaat ve tekstil sektöründe bol miktarda kullanılmaktadır.



Şekil 1.18. Hidroksipropilmetil selüloz

#### 1.3.2.4. Etil selüloz

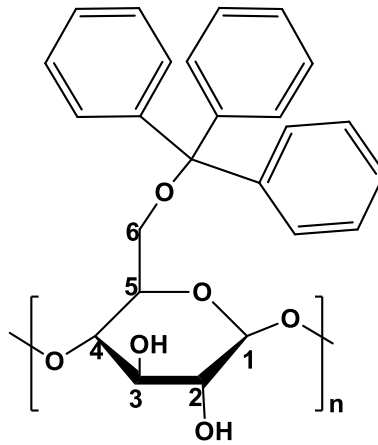
Selüloz eteri olup bu yöntemle elde edilen plastikler yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır. Bunun yanı sıra bazı otomobil parçalarında kullanılır (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Etil selüloz

#### 1.3.2.5. Tritil selüloz

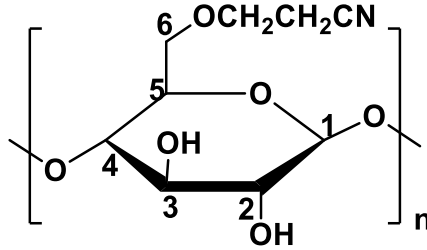
Tritilselüloz (Trifenilmetil selüloz), selülozun piridin içerisinde trifenilmetil klorür ile ısıtılmasıyla elde edilen bir üründür (Şekil 1.20).



Şekil 1.20. Tritil selüloz

### 1.3.2.6. Siyanoetil selüloz

Siyanoetil selüloz, NaOH varlığında selülozun akrilonitril ile reaksiyonu sonucu sentezlenir (Şekil 1.21). Çözünürlüğü süstitüsyon derecesine bağlı olup, tümüyle süstitüte olan siyanoetil, asetonda çözünebilir.



Şekil 1.21. Siyanoetil selüloz

Suda çözünebilen selüloz eterleri Çizelge 1.2 ve 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1.2. Suda çözünebilen selüloz eterleri (CM: karboksimetil, HE: hidroksietil, HP: hidroksipropil, M: metil, SE: sülföetil, C: selüloz)

Selüloz eterleri	R
Karboksimetilselüloz (CMC)	-CH <sub>2</sub> COONa
Sülföetilselüloz (SEC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na
Metilselüloz (MC)	-CH <sub>3</sub>
Etilselüloz (EC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Hidroksietilselüloz (HEC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Hidropropilselüloz (HPC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Siyanoetilselüloz (CyEC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN



Çizelge 1.3. Suda çözünebilen karışık gruplu selüloz eterleri

Karışık gruplu selüloz eterleri	R
Metilkarboksimetil selüloz (MCMC)	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> COONa
Hidroksietilkarboksimetil selüloz (HECMC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH, -CH <sub>2</sub> COONa
Hidroksietilmetilkarboksimetil selüloz (HEMCMC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH, -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> COONa
Sülfoetilkarboksimetil selüloz (SECMC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na, -CH <sub>2</sub> COONa
Hidroksietil hidroksipropilselüloz (HEHPC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH
Hidroksietilmetil selüloz (HEMC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH, -CH <sub>3</sub>
Hidroksietiletilselüloz (HEEC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH, -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Hidroksietilpropilselüloz (HEPC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Hidroksietiletilsülfoetilselüloz (HESEC)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na

#### 1.4. Selüloz Türevlerinin Kullanım Alanları

Selüloz türevleri, üretim süreçlerine ve fonksiyonel gruplarına göre sınıflandırılır. En önemli selüloz türevleri Çizelge 1.4’de gösterilmiştir (Nikitin, 1962; Greminger, 1979; Hinck, 1985; McGinnins, 1990; Baehr, 1991). Selüloz türevleri genellikle odun ve pamuk hamuru ile ön hidroliz işleminden sonra, hamurlaştırma işlemi ve ağartma yoluyla mümkün olduğu kadar düşük bir lignin içeriği ile üretilmektedir. Bu hamurda lignin ve hemiselüloz açısından yüksek saflıkta selüloz vardır. Bazı araştırmacılar bitkilerden doğrudan selüloz türevlerinin sentezlenmesine çalışmışlardır. Selüloz türevleri ağırlıklı olarak çimento, kozmetik, diyet, tekstil arıtma, boya katkı maddeleri, ambalaj malzemeleri, ilaç bileşenleri ve membran malzemeleri gibi ince özel kimyasallarda katkı maddesi olarak kullanılırlar (Balsler, 1986; Brandt, 1986).

Çizelge 1.4. Ticari olarak üretilmiş önemli selüloz eterleri ve esterleri (Heinze, 2001)

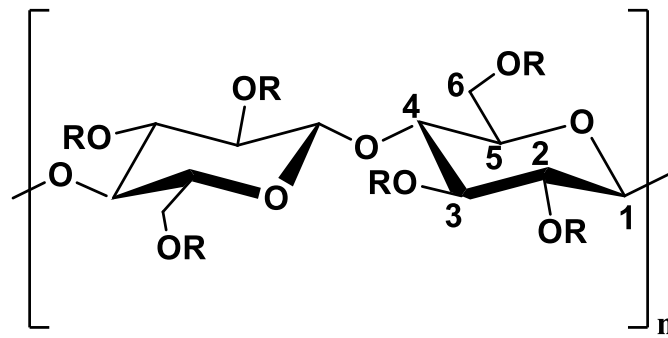
Uygulamalar	Selüloz türevleri	Fonksiyonları
İnşaat malzemeleri (alçı-astar, dolgular, yapıştırıcı pasta)	MC, HEMC, HPMC, CMC, HEMCMC	Su tutucu, stabilizatör, yapıştırma
Boyalar	CMC, HEC, HEMC, HPMC, HEMCMC	Süspansiyon stabilitesi, kıvamlaştırıcı, film oluşturma, ıslatma
Kâğıt üretimi	CMC, HEC, HEMC, HPMC	Bağlama ve askıda maddeler için ajan, boyutlandırma ve stabilizatör
Tekstil endüstrisi (tutkal, baskı boyama)	CMC, MC, HPMC, CMSEC	Yapıştırıcı ve film oluşturu özellik, kıvamlaştırıcı, kir çıkarmada
Polimerleşme işleminde	HEC, HPC, HPMC	Koruyucu koloit, yüzey aktivitesi
Maden, kazı ve sondaj endüstrisi	CMC, CMSEC, HEC, HPC HPCMC	Su tutma, akış özellikleri, yüzey aktivitesi
Deterjanlar	CMC, HEMC, HPMC	Kirin yüzeye yeniden yapışmasını engelleme, ıslatma yeteneği, emülsifiye ve süspansiyon edici
Mühendislik (kalıptan çıkarma, elektrot yapımı, seramik sinterleme)	MC, HPC, HPMC	Sürtünmeyi azaltma, su emülgatörü, gelişmiş ateşleme sistemlerinde
Kozmetikler (kremler, şampuanlar, farmasötikler, merhemler, jeller, tabletler, tablet kaplamalar)	CMC, MC, HEC, HEMC, HPMC	Kıvamlaştırıcı, bağlayıcı, emülgatör ve stabilizatör, film oluşturu, tablet parçalayıcılar
Gıda malzemeleri (soslar, süt çeşitleri, ekmek çeşitleri)	CMC, HPMC, MC	Kıvamlaştırıcı, bağlayıcı, emülgatör ve stabilizatör

Selüloz eterleri önemli selüloz türevleridir. Bunlar, suda ve organik çözücüler içinde çözünebilir. Örneğin gıda endüstrisi, yağların geri kazanımı, kâğıt, kozmetik, eczacılık, yapıştırıcı, tarım, seramik, tekstil ve inşaat gibi birçok sektörde kullanılır. Selüloz eterleri toplam üretimi günümüzde yüksek miktarlara ulaşmıştır (Donges, 1990).

Selülozun eter türevlerinde başlıca endüstriyel öneme sahip olanları; metil selüloz (MC), karboksimetil selüloz (CMC), hidroksetil selüloz (HEC), hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) ve etil selüloz (EC).

### 1.5. Metil Selüloz

Metil selüloz ilk kez Suida tarafından sentezlenmiştir (Şekil 1.22) (Suida, 1905; Croon, 1963). Metil selüloz iyodometan, klorometan ve dimetil sülfat kullanılarak Williamson eterfikasyonu ile sentezlenmektedir (Nikitin, 1962; Greminger, 1979; Fengel, 1984; Brandt, 1986; Donges, 1990; Just, 1985; Hon, 1991; Krassig, 1993; Coffey, 1995).



Şekil 1.22. Metil selülozun kimyasal yapısı (R= CH<sub>3</sub> veya H)

#### 1.5.1. İkame derecesi (DS)

İkame derecesi, bağlanılmak istenen substitute grup ile reaksiyona girmiş anhidroglükoz birimi üzerindeki hidroksil gruplarının ortalama sayısını belirtir. Selüloz molekülünün her anhidroglükoz birimi üç hidroksil grubuna sahip olduğu için DS'nin en yüksek değeri üçtür (DS=3).

Sentezlenen metil selüloz iki türdür:

- Suda çözünür metil selüloz 1.3 - 2.0 arasında değişen substitüsyon derecesine (DS) sahiptir,
- Alkali ortamda çözünebilen metil selüloz ise 0.25 - 1.0 arasında değişen daha düşük substitüsyon derecesine sahip olup % 2-8 sulu NaOH çözeltisi içinde çözünmektedir.

Metil selülozun farklı DS değerlerinde ve farklı viskozitedeki ürünleri çeşitli uygulamalarda kullanılır. Selülozun, konsantre NaOH çözeltisi ile mersezyasyonunda selülozun kristallik derecesinin azalmasıyla metil halojenür ile reaksiyona girmektedir. Alkali selüloz ve metil halojenür reaksiyonu, her bir susuz glikoz ünitesi birimindeki üç

adet hidroksil grubu üzerinden oksonyum sodyum hidroksit kompleksleri ile etkileşerek nükleofilik bir substitüsyon ile gerçekleşmektedir (Krässig, 1993).

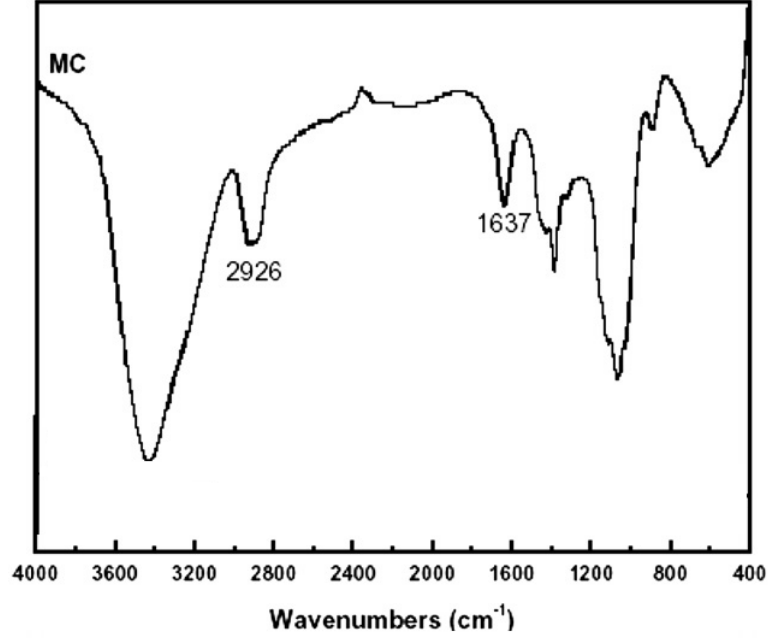
Sentezlenen metil selülozda sık sık metoksi grubunun homojen olmayan bir dağılıma sahip olması nedeniyle metil selüloz ve tuzlarını oluşturmaktadır. Metil selülozun substitüsyon derecesi ve polimerizasyon derecesi, susuz glikoz ünitesi birimindeki metoksi grubunun molekül zinciri üzerindeki dağılımına bağlıdır. Metil selülozun substitüsyon derecesi 1.3 ve 2.0 arasında olanlar soğuk su içinde çözünmektedir (Croon, 1963). Metil selülozda substitüsyon derecesi, moleküler ağırlık ve çözünürlük uygulama için önemli bir faktördür (Timell, 1951).

Yüksek viskoziteye sahip metil selüloz, pamuk linterlerinden oda sıcaklığında, % 2 sulu çözelti içinde, 10.000 ile 50.000 mPas arasındaki yüksek polimerleşme derecesine sahip olarak elde edilmektedir. Düşük viskozitede metil selüloz, sülfitle işlenmiş odun hamurlarından üretilmektedir. Metil selüloz üretimi için ligninin son derece saf ve % 86'dan daha fazla selüloz içeriğine sahip olması gerekmektedir. Sülfatla işlenmiş odun hamurlarının kullanımı pek yaygın değildir (Brandt, 1986). Metil selüloz ayrıca yıllık bitki hamurlarından da elde edilebilmektedir (Ye, 2003).

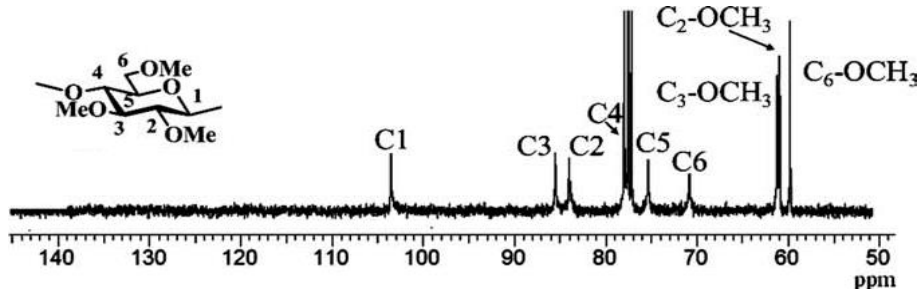
Metil selülozun moleküler ağırlığının dikkatli bir prosesle ve hammadde parametreleri seçilerek belirli bir aralıkta tutulması gerekmektedir. Mevcut araştırmalarda, metil selüloz bitki sapsarı ve ağartılmış hamurlardan hazırlanmıştır. Deneysel işlemler, hamur ağartma, merserizasyon ve metilasyon işlemlerinden oluşur. Farklı bitkilerin selüloz hamurunda farklı morfolojik özellikleri ve kimyasal bileşimleri vardır (Hon ve Rowell, 1996). Bu yüzden farklı türlerden metil selüloz eldesinde metilasyon koşulları aynı olsa bile farklı özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu nedenle, metil selüloz üretimi içinde en önemli faktör hamurun cinsidir. Hamurlaştırma koşullarında hamurun özelliklerinin (lignin içeriği, polimerizasyon derecesi, erişilebilirlik ve kristalinite derecesi) ayarlanması çok önemli bir rol oynamaktadır. Heterojen koşullardaki metilasyon sırasında, parlatma ve metilasyon koşulları da büyük ölçüde sentezlenen metil selülozun moleküler ağırlığını etkilemektedir (Ye, 2005; Krässig, 1993; Brandt, 1986).

Metil selüloz beyaz veya kirli beyaz renginde, lifli ya da granüler toz halindedir. Metil selülozun özellikleri substitüsyon dereceleri (DS) yani kendi moleküler özelliklerine göre moleküler ağırlıklarının, moleküler ağırlık dağılımının, polimerizasyon (DP) ve glikoz ünitesinin, polimer zinciri boyunca metoksi gruplarının dağılımına bağlıdır. Metillenme

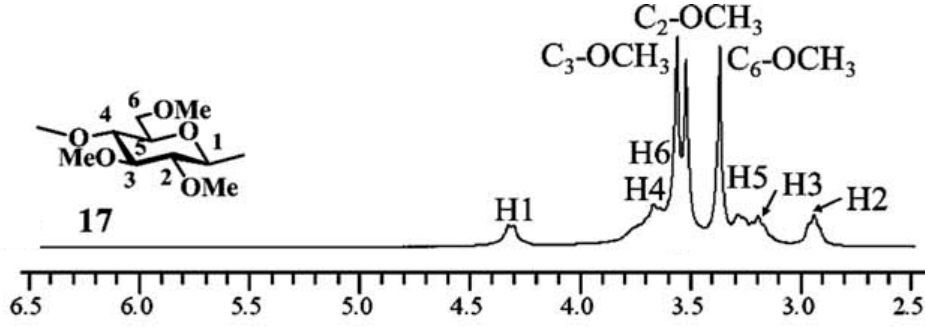
koşulları kuvvetle, selülozun özelliklerine ve davranışlarına bağlıdır. Selülozun özellikleri bitki türüne, kağıt hamuru ağartma koşullarına ve hatta bitki hasat şekline bağlıdır. Metil selülozun FT-IR spektrumu Şekil 1.23’de,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 1.24’de,  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ise Şekil 1.25’de görülmektedir.



Şekil 1.23. Metil selülozun FT-IR spektrumu (Zhou, 2008)



Şekil 1.24. Metil selülozun  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Nakagawa, 2011)



Şekil 1.25. Metil selülozun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (Nakagawa, 2011)

### 1.5.2. Viskozite

Viskozite akışkanlığa karşı gösterilen direnç olarak tanımlanır. Akışkanların gösterdiği bu dirence viskozluk denir ve genellikle  $\eta$  ile simgelenir. Viskozluğun tersi olan niceliğe akıcılık denir ve genellikle  $\phi$  ile simgelenir. Akıcılık ve viskozluk  $\phi = 1/\eta$  eşitliğine göre ters orantılıdır. Viskozitesi yüksek olan sıvının akışkanlığı düşüktür.

Viskozite metil selülozun uygulamalarında kullanılan en önemli özelliktir. Viskozite, çözeltinin konsantrasyonuna, sıcaklığına, metoksi grubunun substitüsyon derecesine (DS), diğer kimyasal maddeler ilavesine bağlıdır. Staudinger-Mark-Houwink denkleminde göre, bu ilişki, gerçek vizkozite ( $n$ ), moleküler kütle ( $M_n$ ) olarak ifade edilir.

$$[n] = K \times M_n^a$$

Burada K ve a polimerin özellik konsantrasyonudur.

Metil selüloz için bu denklem  $[n] = 2,8 \times 10^{-3} \times M_n^{0,63}$  dür.

Metil selülozun viskozitesi pH=2-12 arasında kararlıdır. Sıcaklık yükseldiğinde jelleşme noktasından önce viskozitesini azaltmaktadır (Brandt, 1986).

### 1.5.3. Jelleşme

Suda çözünen metil selülozun jelleşme sıcaklığı substitüsyon derecesine göre artmaktadır (Brandt, 1986; Haque, 1993). DS değeri 1.8 olan metil selüloz 54-56 °C de jelleşmektedir (Hirrien, 1996). Substitüsyon derecesi jelleşmeyi belirli sıcaklığa kadar artırır, ancak çözeltide viskozite bir miktar azalır. Tuzlar, su ve polimer arasındaki her iki hidrojen bağlarını keserek sulu yapıları yok etmektedir (Levy, 1958; Brandt, 1986; Haque, 1993). Metil selüloz ve bazı katkı maddeleri ile birlikte jelleşme sıcaklığını artırarak çözelti içinde daha fazla çözünür kararlı kompleksler oluşturmaktadır (Kundu, 2003). Metil

selüloz bazı katkı maddeleri ile uyumlu olan düşük konsantrasyonda çözünmeyen kompleksler oluşturmaktadır (Levy, 1958; Brandt, 1986).

#### 1.5.4. Çözünürlük

Metil selüloz ilk olarak 1905 yılında Suida tarafından dimetil sülfat ile sentezlenmiştir. Birkaç yıl sonra klorometanın bir metilasyon ajanı olarak kullanıldığı patent, bağımsız bir şekilde yayınlanmıştır. Metil selüloz DS değerine göre farklı çözücülerde çözünür (Çizelge 1.5). Metil selülozun DS değeri 2,1'den fazla olduğunda, etanol içinde çözünmektedir. Eğer DS değeri 2,4 üzerinde ise aynı zamanda, aseton ya da etil asetat gibi çözücüler içinde çözünmektedir. DS değeri 2,7'nin üzerindeyken metil selüloz (benzen, toluen) gibi bir hidrokarbon içinde bile çözünür. Molekül ağırlığı, üretim süreçleri, fonksiyonel grup substitüsyonu ve dağılımı gibi diğer faktörler de çözünürlüğü etkilemektedir (Croon, 1963).

Çizelge 1.5. DS değerlerine göre metil selülozun çözünürlüğü

DS değeri	0,1 – 1,0	1,4 – 2,0	2,4 – 2,8
Su	şişer	çözünür	çözünmez
% 4 NaOH çözeltisi	çözünür	şişer	çözünmez
Aseton	çözünmez	çözünmez	çözünür
Ethanol	çözünmez	çözünmez	çözünür
THF	çözünmez	çözünmez	çözünür
Kloroform	çözünmez	çözünmez	çözünür
DMSO	kısmen çözünür	çözünür	kısmen çözünür
DMAc	kısmen çözünür	çözünür	kısmen çözünür

#### 1.5.5. Metil selülozun endüstride kullanım alanları

Selüloz eterleri önemli selüloz türevleridir. Bunlar, su ya da organik çözücüler içinde çözünebilir. Gıda endüstrisi, yağların geri kazanımı, kâğıt, kozmetik, eczacılık, yapıştırıcı, tarım, seramik, tekstil ve inşaat gibi birçok sektörde kullanılır (Donges, 1990). Metil selülozun DS değerine göre endüstride bir çok kullanım alanı mevcuttur. Çizelge 1.6'de yaygın kullanım alanları gösterilmiştir.

Çizelge 1.6. Metil selülozun uygulama alanları

Uygulamalar	Selüloz türevleri	Fonksiyonları
İnşaat malzemeleri (alçı-astar, dolgular, yapıştırıcı pasta)	MC	Su tutucu, stabilizatör, yapıştırma
Mühendislik (kalıptan çıkarma, elektrot yapımı, seramik sinterleme)	MC	Sürtünmeyi azaltma, su emülgatörü, gelişmiş ateşleme sistemlerinde
Kozmetikler (kremler, şampuanlar, farmasötikler, merhemler, jeller, tabletler, tablet kaplamalar)	MC	Kıvamlaştırıcı, bağlayıcı, emülgatör ve stabilizatör, film oluşturucu, tablet parçalayıcılar
Gıda malzemeleri (soslar, süt çeşitleri, ekmek çeşitleri)	MC	Kıvamlaştırıcı, bağlayıcı, emülgatör ve stabilizatör

Gıda endüstrisinde; metil selüloz gıdada yağ, su gibi birbiri ile karışmayan en az iki fazın homojen bir karışım oluşturmasını veya oluşan homojen karışımın sürekliliğini sağlaması ve kıvam arttırıcı olarak kullanılır. Dünya Sağlık Örgütü Gıda Standartlarında (GSFA Online) belirtildiği gibi süt tozları, krema tozları ve diğer toz türevleri, peynir ve türevleri, konserveler, çorbalar, et suları, sos türevleri, kahvaltı gevrekleri ve dondurma türevleri bu alanlara örnek olarak gösterilebilir.

Boya endüstrisinde; boya endüstrisinde selüloz eterleri kıvamlaştırıcı, koruyucu koloit, pigment süspansiyon yardımcıları olarak, viskozite kararlılığını ve su esaslı emülsiyon boyaların çözünürlüğünü geliştirmek için kullanılırlar.

Kozmetik sektöründe; deterjanlarda yıkama tozları, macunları ve sabunlarda yüzey aktif madde olarak kullanılırlar. Kozmetik sektöründe losyon, şampuan ve diş macunu üretiminde kıvamlaştırıcı, disperse edici ve emülgatör olarak kullanılırlar.

Eczacılık sektöründe; metil selüloz ilaç endüstrisine merhem ve kremler için dispersiyon ajanı, emülgatör, alçı bandajlarda bağlayıcı, tabletlerde sıkıştırma yardımcısı ve kaplama ajanı olarak kullanılırlar.

Yapıştırıcı sektöründe; yapıştırıcı tutkalını kıvamlaştırmak ve yapışkan dispersiyonlarda film oluşturmak için kullanılır.



Tekstil sektöründe; tekstil fabrikalarında kumaşın üzerine yapılacak olan boya baskı macunlarında ve lateks kaplamalarda bağlayıcı olarak kullanılır.

Tarım sektöründe; sprey böcek öldürücülerin bağlayıcı ve yapışkanlık özelliğini destekleyici yardımcıları olarak kullanılır.

İnşaat sektöründe; yapı kimyasalları, inşaat sektöründe kullanılan yardımcı malzemeler olarak bilinmektedir. İnşaatte kullanılan ve son teknoloji ile üretilen yapı kimyasalları geleneksel yapıştırıcıların, klasikleşmiş güçlendirme tamir malzemelerinin yerine kullanılmaya başlamıştır.

Yapı kimyasalları tamir harçları, yapısal güçlendirme ürünleri, su ve ısı yalıtım ürünleri, endüstriyel zemin ürünleri, beton katkıları, yapıştırma ve derz ürünleri olarak gruplandırılmaktadır.

İnşaat sektöründe metil selülozun yapı kimyasalları alanında duvar sıva harçları, kalebodur yapıştırıcıları, hazır beton, fayans ve seramik yapıştırıcıları gibi çok geniş kullanım alanları mevcuttur.

Metil selülozun en büyük özelliği bünyesinde su tutmasıdır. Böylece buldukları ortamda suyu çekerler ve belirli bir süre için bünyesine hapsederler. Metil selülozlar harç yapımında kullanıldıklarında suyu bünyesine hapsettiği için harcın çalışma süresinin ayarlanabilmesine imkân verir. Harcın kıvamını geliştirerek taraklama işlemini kolaylaştırırlar. Harcın kayma direncini artırarak zemine yapışma mukavemetini güçlendirmiş olurlar.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Lorand (1939), alkil ve aralkil eylemli selüloz eterifikasyon mekanizmasını alkali selüloz üzerinden tarif etmiştir. En önemli faktörlerden biri alkali selülozun kompozisyon bileşenleri (selüloz, sodyum hidroksit, su), çeşitli oranlardaki homojenlik, yan etkilerin karakterini ve hızını etkilediği gözlemiştir.

Savage (1957), suda çözünür selüloz eterlerinin sıcaklık-viskozite ilişkilerini incelemiştir. Japonya'da yapılan son araştırma ve teknolojik gelişmeleri ile selülozun kimya endüstrisindeki üretiminin değişimi, selülozik lifler ve selüloz türevleri araştırılmıştır (Matsuzaki, 1977).

Koschella ve ark. (2001), 2,6-Di-O-korumalı silüselüloz vasıtasıyla 3-O-fonksiyonlu selüloz eterlerinin birincil sentezini açıklamışlardır. Bu malzeme, 100° C'de 24 saat heksildimetilchlorosilan ve imidazol ile N,N-dimetilasetamid/LiCl çözelti içinde selülozun reaksiyona sokulması ile elde edilmiştir.

Heinze ve Liebert (2001), selüloz türevlerinin hazırlanması için çeşitli sentez yolları sunarak, türevlendirme için aktive edici maddeleri, N,N-disikloheksilkarbodiimid, N,N-karbonildiimidazol ve p-toluensülfonil klorür gibi yeni sentez araçlarını inceleyerek, selüloz türevlerinin yapı-özellik ilişkileri üzerine yorumlarını yapmışlardır.

Zhang ve ark. (2001), NaOH/Üre sulu çözeltinde pamuk linterinden hazırlanan rejenere selüloz filmlerinin yapısını ve özelliklerini incelemişlerdir. Selüloz yapısı, şeffaflık ve rejenere selüloz filmlerin mekanik özelliklerini, çözünme, <sup>13</sup>C-NMR, ultraviyole ve kızılötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı ve sağlamlık testi ile incelemişlerdir. Rejenere selüloz filmlerin kristal formu ve 800 nm' de % 85 ışık geçirgenliği ile homojen bir yapı sergilediğini gözlemişlerdir. Daha sonraki yıllarda selüloz ve türevleri ağırlıkça % 6 NaOH / % 4 Üre çözeltisi ile çözülerek, selüloz bir NaOH/Üre çözeltisi içinde seyreltilmiş ve çözelti sistemi içindeki davranışı lazer ışık saçılması ve viskozimetreyle incelenmiştir (Zhou ve Zhang, 2003).

Pothasta ve ark. (2003), yapmış oldukları bir çalışmada hidrolitik işlemler ve selüloz N,N-dimetilasetamid/lityum klorür çözücü sistemi içinde yoğunlaşma reaksiyonlarını incelemişlerdir.

Zhou ve ark. (2003), 25 °C'de ağırlıkça % 6 NaOH ve % 4 Üre çözeltilerinde, başlangıç maddesi olarak selüloz ve hidroksipropil selüloz (HPC)'dan yüksek verimle metilselüloz (MC) sentezlemiş ve incelemişlerdir.

Cai ve ark. (2004), NaOH / Üre sulu selüloz çözeltisinden yeni elyaflar hazırlayarak oluşturulan yeni selüloz liflerin çapraz kesit SEM mikrografiklerini incelemişlerdir.

Sun ve ark. (2004), şeker kamışından selülozun izolasyonu ve karakterizasyonunu üç farklı yöntem ile karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir.

Ye ve Farriol (2005), yıllık bitkilerinden metil selüloz sentezinde erişilebilirlik ve selülozların tepkimeye girme yatkınlıkları incelemişlerdir. Ön işlemlerle (15 bar ve buhar basınç altında su ile ıslatma, ön-merserize, merserize) ağartılmış keten, kenevir, sisal keneviri, abaka ve jüt hamurlarından metil selüloz sentezinde selülozun erişilebilirlik ve reaktifliğini geliştirmek için çalışmışlardır. Kristallik derecesini X-ışını difraksiyonu (XRD) spektrumları ile belirlemişlerdir.

Ye ve ark. (2005a), yıllık kardoon ve juvenile okaliptüs bitkisinden metil selüloz sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir.

Ye ve ark. (2005b), *Miscanthus sinensis* adlı bitkiden metilselüloz sentezlemiş ve karakterizasyonunu incelemiştir. *M.sinensis* selüloz hamuru hidrojen peroksit buharı kullanılarak beyazlatılmıştır.

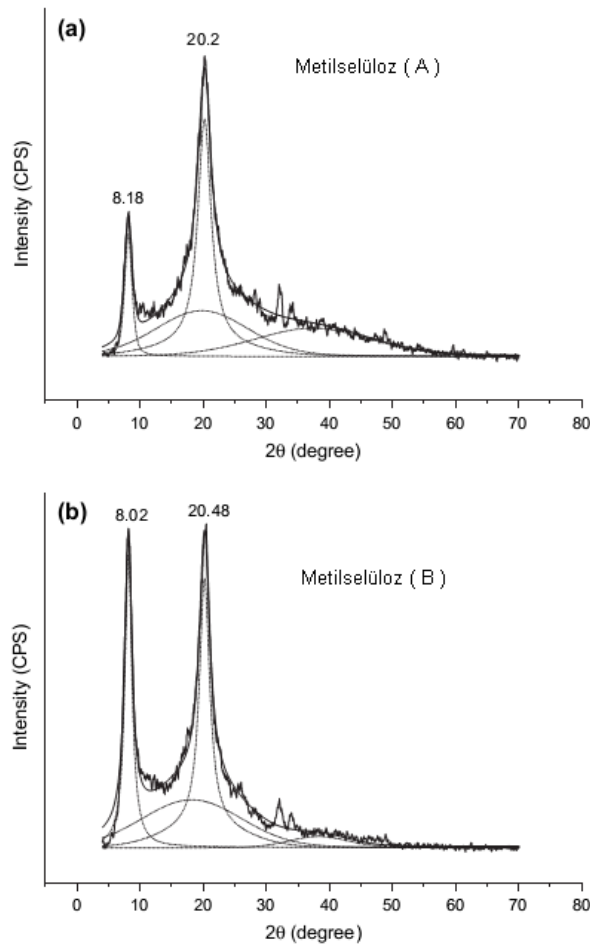
Ye ve Farriol (2006), yıllık bitkilerden (kenger otu ve *Miscanthus* cinslerinin sapları, manila, hintkeneviri, sisal, kenevir, keten bitkileri) ve juvenil okaliptüsten elde edilen selülozdan metil selüloz sentezleyerek, bu farklı türlere ait bitkilerin dölleme zamanları, kış ve yaz dönemlerinde elde edilen selülozün farklılıkları yanında deney koşullarının metil selülozün moleküler ağırlığına etkilerini incelenmişlerdir.

Ye ve Farriol (2007), bazı yıllık bitkilerin, kenevir, keten, jüt ve sisal gibi selüloz hamurlardan metil selüloz sentezlemek için iyodo metan kullanmışlardır.

Nadagouda ve Varma (2007), sulu ortamda karboksimetil selülozun sodyum tuzu ve metal tuzları ile etkileştirerek, biyolojik olarak parçalanabilen CMC kullanıp, oda sıcaklığında Fe, Cu, Ag ve In gibi geçiş metalleri içeren nanokompozitleri oluşturmuşlardır. Elde edilen nanokompozitler taramalı elektron mikroskopu, transmisyon elektron mikroskopu, kızılötesi spektroskopisi, UV-Görünür Bölge spektroskopisi, X-ışını haritalaması, enerji dağılımlı analizi ve termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir.

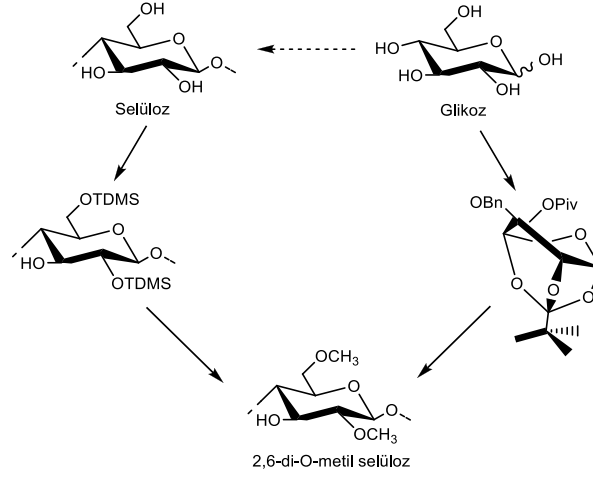
Viera ve ark. (2007), şeker kamışı selülozundan dimetilsülfat kullanarak metil selüloz sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir.

Filho ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada şeker kamışındaki selülozdan üretilen metil selülozun karakterizasyonu, kristalinitesi ve termal özellikleri incelenmiştir. Şeker kamışı küspesinden elde edilen metilselüloz FT-IR, WAXD, DTA ve TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir. Burada iki farklı metotla metil selüloz elde edilmiştir. Süreçteki fark ise metil selüloz birinin hazırlanması sırasında yeni reaktant eklenmesi olmuş, diğerinde olmamıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Metil selüloz (a) A için WAXD ve (b) B için WAXD

Kamitakahara ve ark. (2008), 2,6-Di-O-metil doğal ve sentetik selülozlar hazırlamışlardır. Doğal selüloz 3-mono-O-alil-2, 6-di-O-metil, sonra da 2,6-di-O-toksildimetilsililselüloza dönüştürülmüş ve 2,6-di-O-metil elde edilmiştir. Alternatif olarak, 2,6-di-O-metil-selüloz sentetik olarak sentezlenmiştir. Selüloz yapısı ve türevleri NMR spektroskopisi ile tespit edilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. 2,6-di-O-methylcellulose

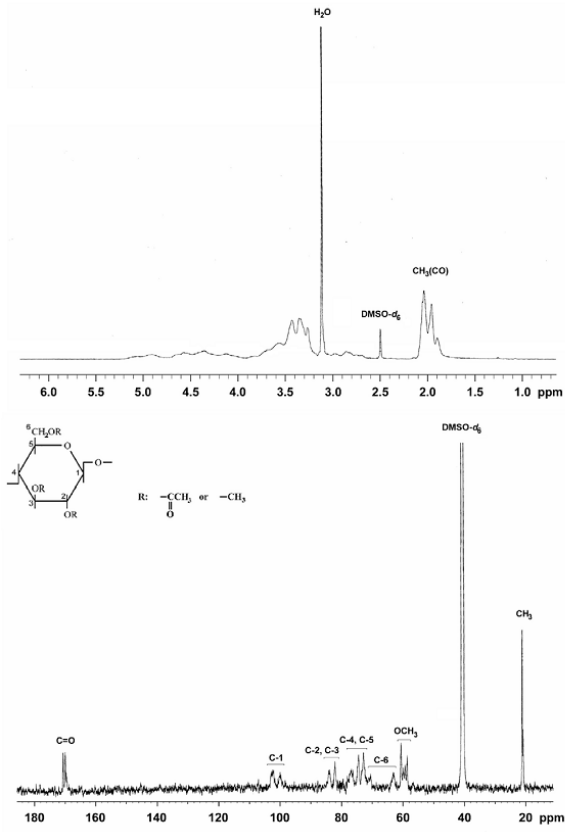
Ejikeme (2008), tarımsal atıklardaki selüloz mikrokristalinin fizikokimyasal özelliklerinin incelemiş, turuncu orta tabaka oluşturulduktan sonra çıkarılan malzemenin kimyasal ve toz özelliklerini değerlendirmiştir. Mikrokristalin selülozun su emilim profili incelenmiştir.

Schupper ve ark. (2008), fiziksel polimer jelleşmenin olgunlaşmadaki çoklu aşamaları incelemiştir. Bu makalede metilselülozun (MC) fiziksel bir polimer jel olarak yaşlanma dinamikleri incelenmiştir.

O'Connell ve ark. (2008), ağır metal adsorbanlarını selüloz modifikasyonları kullanarak hazırlamışlardır. Atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için selüloz, türevleri ve bunların etkinliği konusunda bir araştırma yapmışlardır. Bu modifiye edilmiş selüloz malzemelerin ağır metal adsorpsiyon kapasitelerini araştırmışlardır.

Song ve ark. (2008), NaOH / üre sulu çözeltilerde akrilamid ile selülozun homojen modifikasyonunu araştırmışlardır. Asilamino ve karboksil grupları içeren selüloz polielektrolitlerin bir dizisi, homojen NaOH / üre sulu çözeltilerde akrilamid ile selülozdan sentezlemiştir. Polielektrolitlerin yapısı ve çözelti özellikleri elementel analiz, FTIR, NMR, viskozimetre ve zeta potansiyel ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

Zhou ve ark. (2008), metil selülozun mikroyapısı ve agregasyon davranışını incelemek için NaOH/Üre sulu çözeltilerini kullanmıştır. Metil selülozun seyreltik çözeltideki özellikleri SEC-LLS, DLS ve viskozimetre ile, mikro yapıları IR, GC / MS, NMR ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.3).



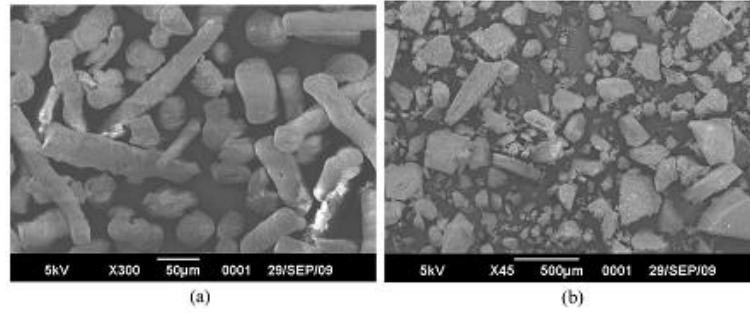
Şekil 2.3. 70 °C’de DMSO-d<sub>6</sub> çözücü ortamında asetilenmiş MC’nin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Nada ve ark. (2009), mikrokristalin selülozun (MCC) hazırlanması ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Kızılötesi spektroskopisi ve termik analiz, üretilmiş mikrokristalin selülozun moleküler yapısı üzerine hidroliz etkisini izlemek için kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskop ve x-ışını difraksiyonu da kristalinite, lif uzunluğu, parçacık boyutu ve üretilen mikrokristalin selüloz şekli incelenmiştir.

Kamitakahara ve ark. (2009), 2,6-Di-O-etil, 2-O-etil-6-O-metil ve 6-O-etil-2-O-metil-selülozları glikoz ortopivalate türevlerinin halka-açma polimerizasyonu vasıtasıyla sentezlemiş ve bunların farklı çözücülerde çözünürlüklerini incelemişlerdir.

Leppanen ve ark. (2009), çeşitli ağaç türleri, pamuk ve ketenden, selüloz ve selüloz mikrokristalin yapısını X-ışını dağılımı ile incelemişlerdir. Pamuk linterinden hafif asit hidrolizi ile yapılmış mikrokristalin selülozun (MCC) yapısı, başlangıç malzemelerinin yapısı ile karşılaştırılmıştır. Morfolojik farklılıklar taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir.

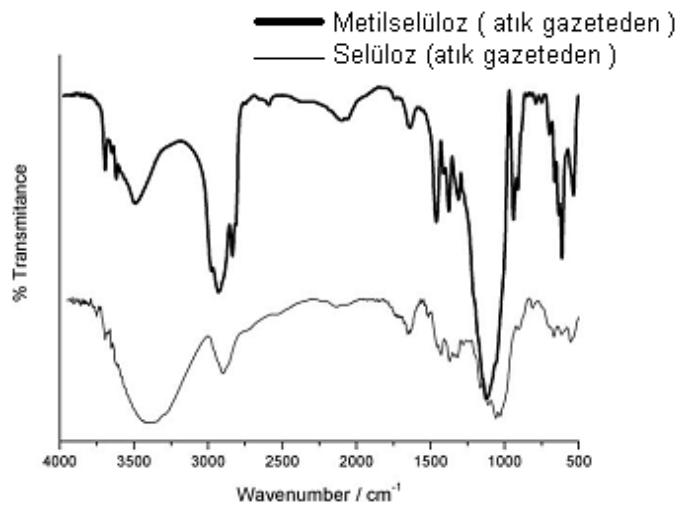
Roy ve ark. (2010), hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) ve akrilol klorürün esterleşme işlemi ile yeni hidroksipropilmetil selüloz akrilat (HPMCAA) sentezlemiştir. Polimerler, fourier transform infrared (FTIR) spektrofotometri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), X-ışınları kırınımı (XRD) ve hemokompatibilite çalışmaları ile karakterize edilmiştir. HPMC ve HPMCAA tozları mikro taramalı elektron mikroskop altında incelenmiştir (Şekil 2.4). Elde edilen sonuçlar HPMC'den farklı özelliklere sahip yeni bir ürün olan HPMCAA oluşumu göstermiştir.



Şekil. 2.4. (a) HPMC ve (b) HPMCAA SEM grafikleri

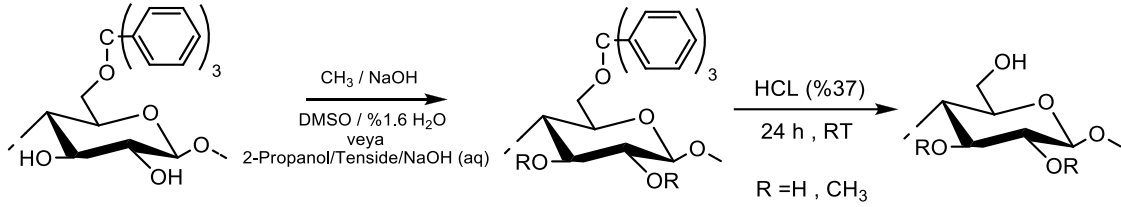
Habibi ve ark. (2010), nano selüloz kristallerinin kimyasal yapısı ve uygulama alanlarını incelemiştir.

Oliveira ve ark. (2010), atık kâğıtları kullanarak metilselüloz sentezleyip çimento harcındaki kullanımını incelemiştir. Atık gazete kağıdından elde edilen selüloz ile metilselüloz sentezlemek için dimetilsülfat kullanılmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Atık gazeteden elde edilen selüloz ve metil selülozun FT-IR spektrumu

Petzold ve ark. (2010), 2,3-*O*-metilselüloz sentezi ve yapı karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Tritil selüloz başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve C-2 ve C-3 konumunda metil selüloz sentezi yapılmıştır. Substitüsyon derecesi (DS) ve metil gruplarının dağılımında metilasyon koşullarının etkileri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. 2,3-*O*-metilselüloz sentezi

Nagela ve ark. (2010), odun hamurundan elde edilen sülfite selülozu (ortalama polimerizasyon sayısı 620) % 8'lik LiOH.H<sub>2</sub>O karışımı ve % 12'lik ürenin sulu çözeltisi içinde çözülerek dimetil sülfat (DMS) ortamında sentezlenme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı, mol oranları, süre parametreleri değiştirilerek sübstitasyon derecesi (DS) 1.07 ila 1.59 arasında değişen ürünler elde edilmiştir. Metil selülozun kimyasal yapısı FT-IR ve <sup>1</sup>C-NMR ile aydınlatılmıştır.

Sakakibara ve ark. (2011), heterojen dağılımlı metil selüloz modelinin kopolimerlerinin sentezini incelemişlerdir. Tam ticari metil selülozun karakteristik özelliklerini aydınlatmak amacıyla çeşitli bileşim oranına sahip 2,3,6-tri-*O*-metilanhidroglikoz ve 2-*O*-metilanhidroglikoz birimler içeren *O*-metil modeli kopolimerlerine denk gelen, glikoz orto-ester türevlerinin katyonik bir halka açma kopolimerizasyonu ile metilasyonunu incelemişlerdir.

Fox ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada selülozun regioselektif esterleşme ve eterleşmesini gözden geçirmişlerdir. Selüloz türevlerinin sentezi ve bunların yapı-özellik çalışmalarına etkilerini incelemişlerdir.

Kar ve ark. (2011), adipatlar ve diğer bir ester grubu içeren selüloz esterlerini adipoilklorürün monoester benzil ile ticari olarak mevcut bulunan selüloz esterlerinin reaksiyona sokmak suretiyle sentezlemiştir. Ürünler Pd-katalizli hidrojenasyon ile selüloz adipat türevlerine dönüştürülmüştür.



Chenga ve ark. (2011), selüloz asetat propiyonat (CAP), selüloz asetat butirat (CAB) gibi pamuk yan ürünlerinin karışık selüloz esterlerine dönüşümünü incelemişlerdir. Ürün ester oranları ve ikame derecesi  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopi ile belirlenmiştir.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Pamuklu tekstil atıkları (Denizli havlu fabrikalarındaki kırpıntılar), sodyum hidroksit (NaOH), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), dimetil sülfat ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH), portland çimento CEM II 42,5.

##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

Mikrodalga Cihazı: Milestone's Start Synth ACT38, Kimya Laboratuvarı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş.

Infrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş.

Nükleer Magnetik Rezonans: (<sup>1</sup>H-NMR) Spektrofotometresi: Bruker Biospin 300 MHz NMR Spektrometresi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Nükleer Magnetik Rezonans: (katı-<sup>13</sup>C-NMR) Spektrofotometresi: Bruker Superconducting FT. NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): JEAL/NEOSCOPE JCM-5000 SEM, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş.

Termal analiz yöntemleri (TG/DTA): SEIKO II TG-DTA, Kahramanmaraş Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Pekkin Elmer DSC 800, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş.

Viskozimetre: Brookfield Digital Viskozimetre Prime DV-I, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş.

### 3.2. Metod

Pamuklu tekstil atıkları Denizli’de havlu üreten fabrikalardan kırpıntılar olarak temin edilmiştir (Şekil 3.1). Metil selüloz temizleme, ağartma, merserizasyon ve dimetil sülfat ile reaksiyonu olmak üzere 4 aşamada sentezlenmiştir.



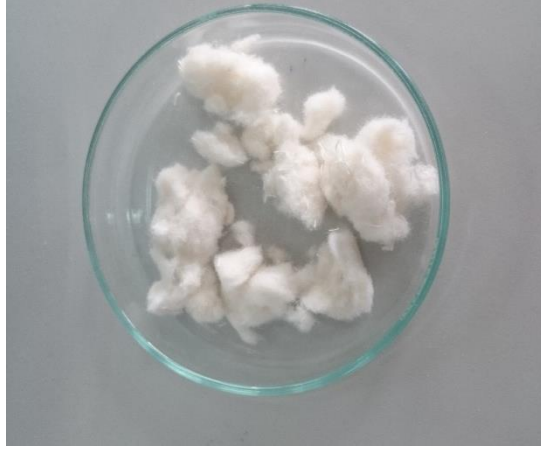
Şekil 3.1. Atık havlu kırpıntısı

#### 3.2.1. Temizleme

70 gram “pamuklu tekstil atığı” 1L % 17,5 NaOH çözeltisi ile 90 °C de 1 saat pişirilmiştir. Oda sıcaklığına getirilen çözeltinin pH’sı nötr olana kadar musluk suyu ile yıkanmıştır. Bu işleminden sonra kurutma yapılmadan ağartma işlemine tabii tutulmuştur.

#### 3.2.2. Ağartma

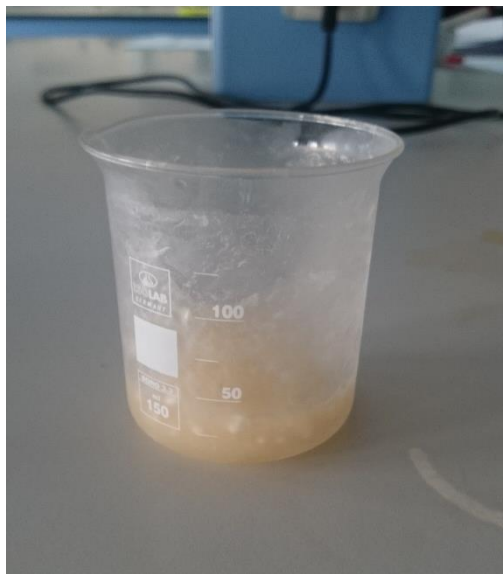
Genel anlamda bu işlem için yukarıdaki temizlenme basamadığındaki 70 gram “pamuklu tekstil atığı” 1L % 1,7 NaOH çözeltisiyle 30 dakika muamele edilerek üzerine % 50’lik 20 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmiştir. Karışım 1 saat boyunca 90 °C’de kaynatılmıştır. Oda sıcaklığına gelen karışım saf su ile yıkanarak pH nötr yapılmıştır. Bu işlem sonrasında istenilen beyazlık elde edilene kadar ağartma 2-3 kez tekrarlanmıştır. Hidrojen peroksitin zayıf karakterli asit olmasından dolayı proses tekrarında selüloz lifleri herhangi bir zarar görmeden istenilen sonuca ulaşılmıştır (Şekil 3.2).



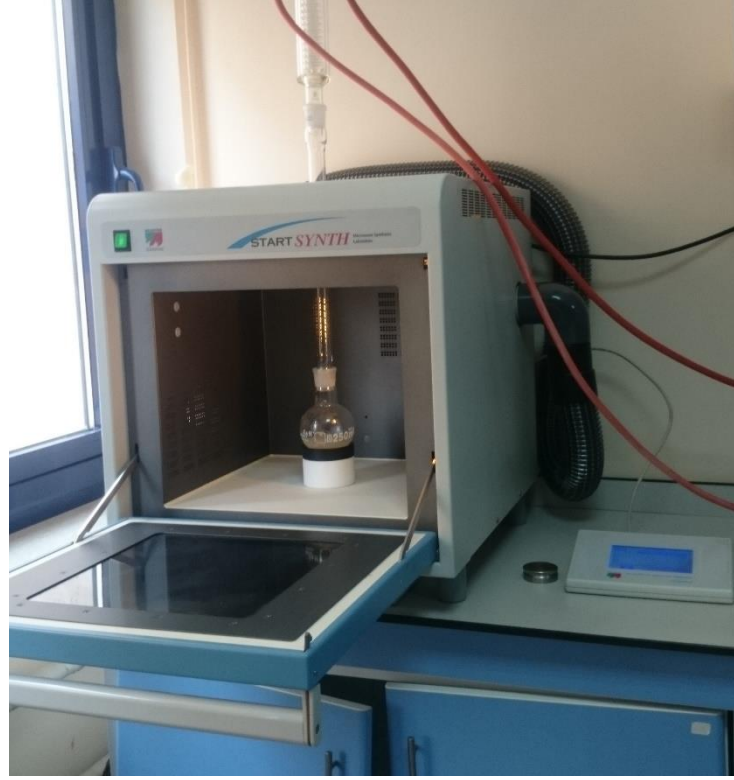
Şekil 3.2. Temizlenmiş selüloz

### 3.2.3. Metil selüloz sentezi

Tekstil atığı olan havlu kırıntılarından elde edilen 1 g ağartılmış selüloz, 26 mL su, ve 2.5 g NaOH ile 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 0 °C'de 6 saat boyunca merserize edilmiştir (Şekil 3.3). Donmuş karışımda oluşan jeller parçalanarak oda sıcaklığına getirilmiştir. Sonra bu karışım üzerine 20 mL su ve 2.5 g dimetil sülfat ilave edilerek 20 dakika boyunca 75 °C'de mikrodalga ışınına karıştırılarak maruz bırakılmıştır (Şekil 3.4). Sıcaklık 40 °C'ye gelene kadar soğutularak reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen ürün % 10'luk 50 mL asetik asit ile nötrale edilerek 20 mL su ilave edilip karıştırılmıştır. Çözelti, 60 °C'ye kadar ısıtılmış ve çöken metil selüloz (Şekil 3.5) sıcak su ile 3 kez yıkanarak süzölmüştür. Ürün, 80 °C vakumda kurutulmuştur (Biswas, 2013).

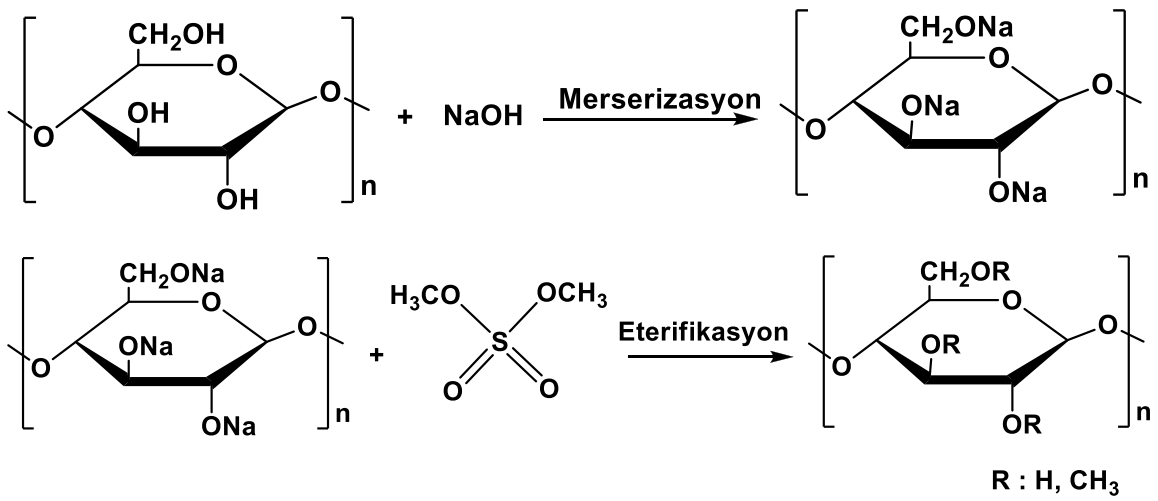


Şekil 3.3. NaOH ile muamele edilmiş selüloz



Şekil 3.4. Mikrodalga ışınına maruz kalmış merserize selüloz

Elde edilen ürünün analitik ve spektroskopik (FT-IR,  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR,) yöntemlerle yapısı karakterize edilmiştir. Yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle incelenmiştir. Termal bozunma çalışmaları (DTA-TG ve DSC) araştırılmıştır. Ayrıca Brookfield viskozimetresi ile viskozitesi tayin edilmiştir.



Şekil 3.5. Metil selüloz

### 3.2.4. Viskozite ölçümü

MC'nin viskozitesi ASTM D2364 standardına göre Brookfield viskozimetresi ile belirlenmiştir. Bunun için 400 mL'lik bir beherde, 1 g MC 250 mL distile suda çözülmüştür. 25°C'ye gelen çözeltinin viskozitesi (20 rpm, spindle 2 ile) 400 cP olarak bulunmuştur (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Brookfield viskozimetresi ile MC'nin viskozitesinin belirlenmesi

### 3.2.5. Çimento pastasında prizlenme (hidratasyon) süresine metil selülozun etkisinin belirlenmesi

Priz, çimento ve alçı gibi bağlayıcı maddelerin su ile karıştırılıp bir hamur haline geldikten bir süre sonra yapısındaki suyu kaybederek (kimyasal birleşim, buharlaşma vb.) katılaşması olayıdır. Betonun beklenmedik bir biçimde, öngörülen süreden önce prize girmesine “ani priz” denir. Ani prizın geri dönüşümü yoktur ve mukavemeti düşük, kalitesiz beton oluşmasına neden olur. Bu nedenle beton kuruma esnasında suyu tutması ve hidratasyonunun düşük olması istenmektedir. Metil selülozun çimento pastası karışımında prizlenmeye olan etkinin araştırılması için “vicat deneyi” yapılmıştır.

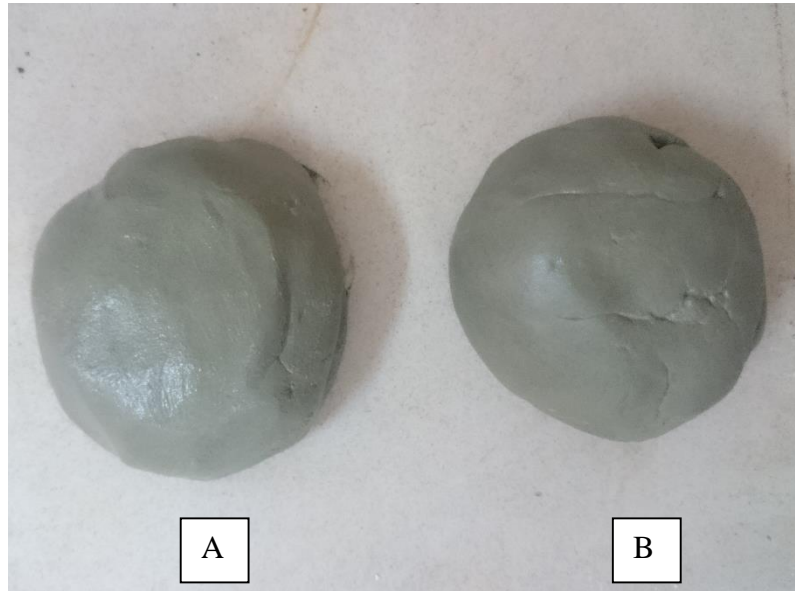
Vicat deneyi; vicat deneyi çimento pastasının donma süresini belirlemek için yapılan deneydir. Standart deneyde başlangıçta 500 g CEM II 42,5' luk portland çimento ve 135 g su hamur haline getirilmiştir (Şekil 3.7,8). Bu kıvamda hazırlanan çimento hamuruna vicat aleti ile 10 dakika aralıkla serbest düşürülerek priz başlama ve bitiş süreleri hesaplanmıştır. Sonraki adımda diğer numunelerin (Şekil 3.9) içerisine belirli oranlarda *metil selüloz* ilave edilerek aynı deney tekrar edilerek prizlenme tablosu oluşturulmuştur.



Şekil 3.7. Çimento pastasının hazırlanması



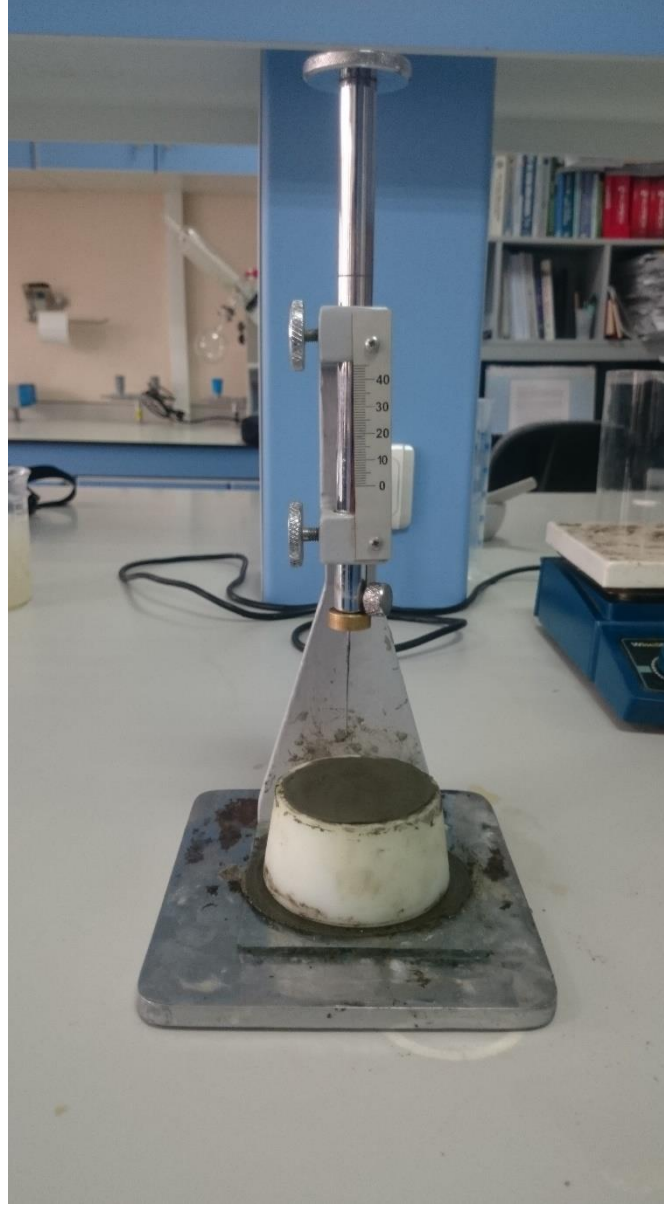
Şekil 3.8. Pasta karışımlarının hazırlanması



Şekil 3.9. (A) Çimento pastası ile (B) 1/1000 (w/w) metil selüloz içeren pastanın görünümü



Priz başlama süresinin tayini; deney için Vicat cihazına (Şekil 3.10) takılmış olan iğne taban plâkasının üzerine indirilerek ve iğneli Vicat cihazı taksimatlı gösterge üzerinde sıfıra ayarlanmıştır. Sonra iğne yukarı kaldırılarak duruş pozisyonuna alınmıştır. Vicat kalıbı, standart kıvamdaki çimento pastası ile doldurulmuş ve düzlenmiştir. Doldurulmuş Vicat kalıbı taban plâkası ile birlikte rutubet odasına veya rutubet dolabına yerleştirilerek uygun bir süre sonra Vicat cihazında iğnenin altına yerleştirilmiştir. İğne, pasta ile temas edinceye kadar yavaşça indirilmiştir. Hareket eden parçaların hızla inmesini önlemek için iğne bu durumda (1-2) saniye tutulmuştur. Sonra hareket eden parçalar birden bırakılarak iğnenin düşey olarak pastanın içine girmesi sağlanmıştır. İğnenin pastaya batması tamamlandıktan sonra veya iğnenin serbest bırakılmasından 30 saniye sonra (hangisi daha önce olmuşsa) taksimatlı göstergede okuma yapılmıştır. İğnenin ucu ile taban plâkası arasındaki mesafeyi veren bu değer, sıfır anından itibaren geçen süre ile birlikte kaydedilmiştir. İğnenin aynı numuneye batırılma işlemi, iğnenin pastaya batırıldığı noktalar arasındaki veya kalıp kenarından en az 10 mm mesafe olacak şekilde ve 10 dakikalık uygun zaman aralıkları ile tekrarlanmıştır. Her batırma işleminden sonra Vicat iğnesi hemen temizlenmelidir. Sıfır olarak kabul edilen başlangıç zamanından itibaren iğne ile taban plâkası arasındaki mesafe ( $4 \pm 1$ ) mm oluncaya kadar geçen süre priz başlangıç süresi olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.10. Vicat düzeneği

Priz sonu süresinin tayini; taban plâkasının üzerinde bulunan priz başlama süresinin tayininde kullanılmış dolu kalıp, priz sonu süresi tayini bitene kadar kullanılmıştır. Pastaya batırma işlemi 10 dakika aralıklarla yapılmıştır. Her batırma işleminden sonra Vicat iğnesi hemen temizlenmiştir. İğnenin en fazla 0,05 mm kadar battığı an sıfır olarak kabul edilerek deney sonlandırılmıştır. Sonunda bu süre “priz sonu süresi” olarak kaydedilmiştir (Şekil 3.11).

Prizlenme başlangıç ve bitiş süreleri, ilave edilen MC miktarı Çizelge 3.1’de verilmiştir. Tabloya göre 3.1’e göre; her 10 dakikada vicat düzeneğinin iğnesinin numuneye sapanma değerleri milimetre (mm) cinsinden verilmiştir. İlk değer en derin

olduğu için sıfır kabul edilir. Sonra her geçen süreyle saplanma değerleri giderek artmaktadır. Bu lmler için 1 adet şahit ve 5 adet 1000 gramlık imento numunesi içerisine 0.5, 1, 2, 3, 4 gram metil selüloz ilave edilerek hazırlanmıştır. Nihai kurumuş numuneler şekil 3.11' verilmiştir.



şekil 3.11. Prizlenme testi yapılmış imento pastaları

Çizelge 3.1. Metil selüloz eklenen çimento pastasının prizlenmesi

Süre (dk)	Şahit (mm)	0,5/1000 (mm)	1/1000 (mm)	2/1000 (mm)	3/1000 (mm)	4/1000 (mm)
10	16	16	16	16	16	16
20	16	16	16	16	16	16
30	16	16	16	16	16	16
40	16	16	16	16	16	16
50	16	16	16	16	16	16
60	16	16	16	16	16	16
70	16	16	16	16	16	16
80	16	16	16	16	16	16
90	16	16	16	16	16	16
100	<b>17</b>	16	16	16	16	16
110	19	16	16	16	16	16
120	21	<b>18,5</b>	<b>18</b>	16,5	16	16
130	28	21	21	<b>18</b>	16	16
140	32	26	25	19	<b>18,5</b>	<b>18</b>
150	38	31	28	22	20	20
160	41	33	31	26	24	22
170	43,5	36	34	31	29	26
180	<b>45</b>	40	37	34	32	30
190		43,5	41	38	36	35
200		<b>45</b>	44	41	38	37
210			<b>45</b>	<b>45</b>	41	40
220					<b>45</b>	43
230						<b>45</b>

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, havlu üreten tekstil fabrikalarının atık % 100 pamuk kırıntılarından metil selüloz sentezlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca elde edilen metil selülozun inşaat sektöründe kullanılabilmesi için çimento pastasının hidrasyon (prizlenme) süresi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Atık tekstil kırıntılarının temizlenmesi amacıyla, doğal pamuktaki tüm safsızlıklar (yağ, vaks, yaprak, toz gibi) NaOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile muamele ederek uzaklaştırılmıştır. Oksidasyon prosesi vasıtasıyla renkli maddelerin yok edilmesi amaçlanmış, yani pamuk ağartılmıştır. Bunun için hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) bazik ortamda havlu fabrikalarından temin edilen kırıntılara direkt uygulanmıştır. Selülozun ağartılması için alkali ve peroksit çözeltileri safsızlıkların uzaklaştırılmasında büyük ölçüde birlikte kullanılır. Bu aşamada kullanılan baz, asıl ağartma işlemini yapacak olan hidrojen peroksitin aktive olması için uygun pH aralığını sağlamakla görevlidir. Ağartma çözeltisinin hazırlanması için standart bir çözelti konsantrasyonu vermek uygun değildir. Çünkü atık selülozun içermiş olduğu mevcut safsızlıkların yapısı ve miktarı değişkendir.

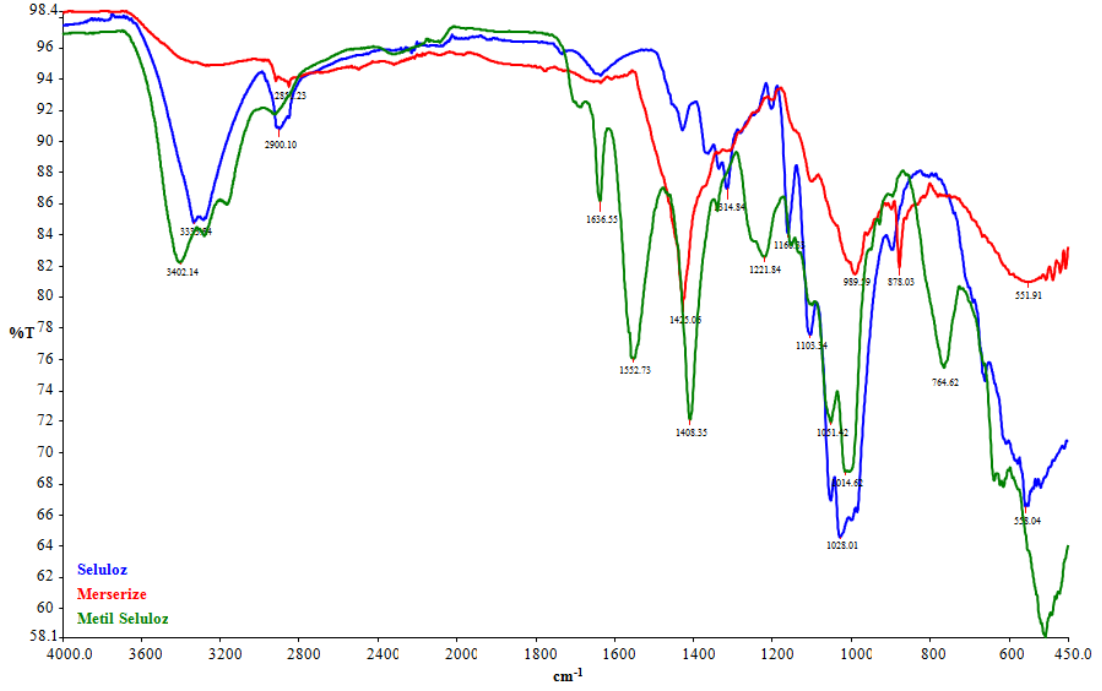
Elde edilen selüloz ve metil selüloz saflaştırıldıktan sonra analitik ve spektroskopik (FT-IR, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR) yöntemlerle yapısı aydınlatılmıştır. Ayrıca yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle izlenerek termal bozulmaları (DTA-TG ve DSC) incelenmiştir. Elde edilen spektrumların deneysel sonuçlar ve literatürler ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

##### 4.1. Metil Selülozun FT-IR Spektrumunun İrdelenmesi

Selülozun, merserize selülozun ve metil selülozun FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu spektrumlardan da görüldüğü gibi selüloza ait karakteristik OH gruplarına ait 3335 cm<sup>-1</sup>'deki titreşim bantlarının merserize selülozun FT-IR spektrumunda kaybolduğu anlaşılmaktadır. Bu durum merserize selülozun NaOH ile etkileştiğine atfedilmektedir.

MC'nin FT-IR spektrumunda bu O-H gruplarının titreşim bantları su pikleri ile örtüşerek 3402 ila 3250 cm<sup>-1</sup> aralığında geniş ve yayvan olarak görülmektedir. Bu şekilde OH gruplarının varlığı halkadaki bazı hidroksil gruplarının tamamen reaksiyona girmediğinden kaynaklanmaktadır. Karakteristik metoksi (-OCH<sub>3</sub>) gruplarındaki C-H gerilme bantları ise 3000-2850 cm<sup>-1</sup> aralığında görülmüştür. Glikoz halkasındaki C-O

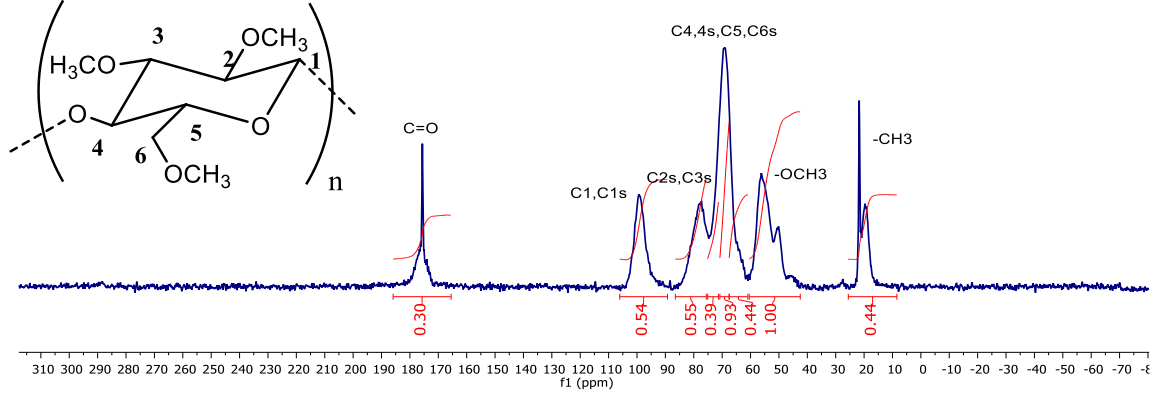
gerilmeleri  $896\text{ cm}^{-1}$  ila  $1163\text{ cm}^{-1}$  arasında görülmektedir.  $1574\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen bant doğal olarak emilen suyun bandına tekabül etmektedir (Bridgwater, 1980).



Şekil 4.1. Selüloz, merserize selüloz ve metil selülozun FT-IR spektrumu

#### 4.2. Metil Selülozun $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumunun İrdelenmesi

MC'in katı- $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Şekil 4.2) incelendiğinde selüloz iskeletindeki karbon atomlarına ait sinyallerin  $99.33\text{ ppm}$  ( $\text{C}_1, \text{C}_{1s}$ ),  $77.79\text{ ppm}$  ( $\text{C}_{2s}, \text{C}_{3s}$ ),  $69.44\text{ ppm}$  ( $\text{C}_4, \text{C}_{4s}$ ),  $69\text{ ppm}$  ( $\text{C}_5$ ),  $67.52\text{ ppm}$  ( $\text{C}_{6s}$ ),  $56.19\text{ ppm}$ 'de ( $-\text{OCH}_3$ ) olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.1). Ayrıca nötralizasyon sırasında ortamda kalan asetik asite ait  $\text{C}=\text{O}$  piki  $175.59\text{ ppm}$ 'de,  $-\text{CH}_3$  grubu piki ise  $21.72\text{ ppm}$ 'de  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda açıkça görülmektedir. MC'in katı- $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunun literatürler ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Nakagawa, 2011).



Şekil 4.2. Metil selülozun katı-<sup>13</sup>C NMR spektrumu

### 4.3. Metil Selülozun DS Değerinin Belirlenmesi

Sentezlenen metil selülozun DS değeri katı-<sup>13</sup>C-NMR spektrumuna göre hesaplanmıştır. Serbest hidroksi grupları ile C-6 karbonunun şiddetli rezonans pikleri *O*-metil karbonlarının C-2, C-3 ve C-6 pozisyonları ile çakışmaktadır. Bireysel hidroksi gruplarının DS değerleri C<sub>1</sub>,C<sub>1s</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>4s</sub> ve C<sub>6s</sub> karbonlarının piklerinin şiddeti ile belirlenebilir, çünkü birbirinden ayrı karbonların toplamı birbirine eşit olmalıdır ve metillenme kolaylığı C-6 ≈ C-2 > C-3 olarak gözlenmiştir (Takahaski, 1986).

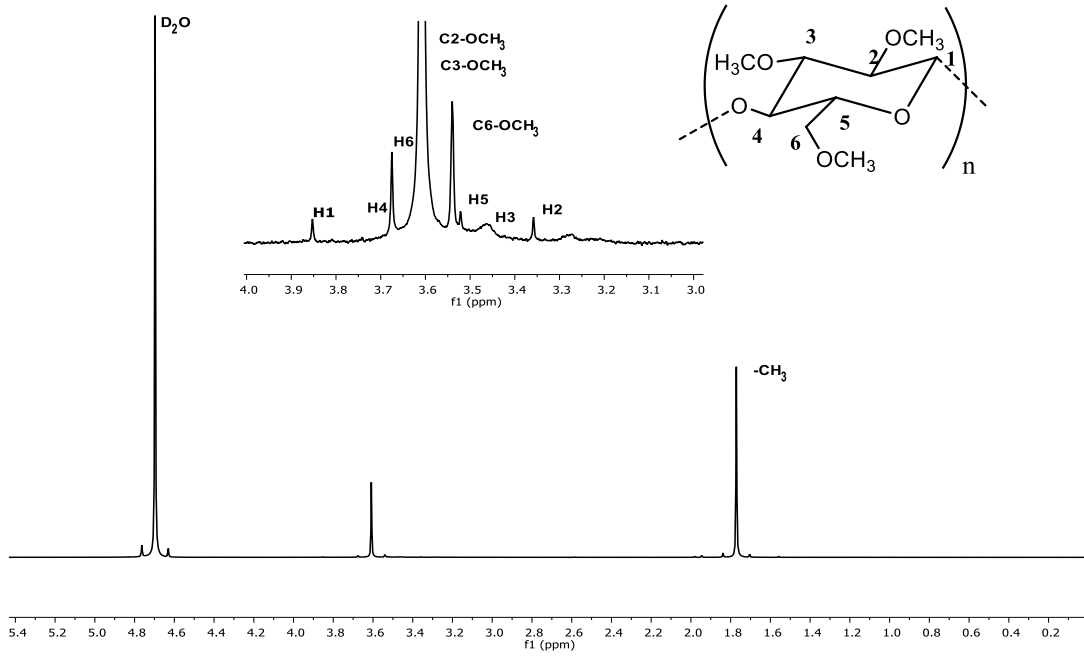
$$DS = C_{1,1s} + C_{4,4s} + C_{6s} = 0.54 + 0.39 + 0.44 = 1.37$$

C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> = selüloz iskeleti üzerindeki substitute olmayan hidroksil grupları

C<sub>1s</sub>, C<sub>4s</sub>, C<sub>6s</sub> = selüloz iskeleti üzerindeki substitute olan hidroksil grupları

### 4.4. Metil Selülozun <sup>1</sup>H-NMR Spektrumunun İrdelenmesi

MC'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu D<sub>2</sub>O çözücü ortamında alınmıştır. MC'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda görüldüğü gibi metoksi grubu (-OCH<sub>3</sub>) proton sinyalleri 3.61 ppm'de, selüloz iskeletine ait halka protonlarla 3.85 – 3.36 ppm aralığında bir biriyle üst üste gelerek pikin şiddetini arttırmaktadır (Şekil 4.3). MC'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu literatürler ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir (Nakagawa, 2011). Asetik asite ait -CH<sub>3</sub> gruplarının protonlarına ait sinyaller 1.77 ppm'de açıkça görülmektedir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda asetik asitin karbon atomlarına ait pikler gözlenirken, <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda ise metil grubunun protonlarına ait pik görülmektedir.



Şekil 4.3. Metil selülozun  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

#### 4.5. Metil Selülozun DSC Spektrumunun İrdelenmesi

Metil selülozun termal stabilitesini incelemek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile termogravimetrik analiz çalışmaları yapılmıştır.

Metil selüloza ait DSC çalışmaları 20-500 °C sıcaklık aralığında dakikada 20 °C'lik artışlar ile yapılmıştır. Metil selülozun yumuşama sıcaklığı 46.9 °C'dir. 126.49 °C'deki endotermik pik bileşiğin erime noktasını göstermektedir. 242.16 °C'de gözlenen yayvan endotermik pik ise polimerin bozunmasını göstermektedir (Şekil 4.4).

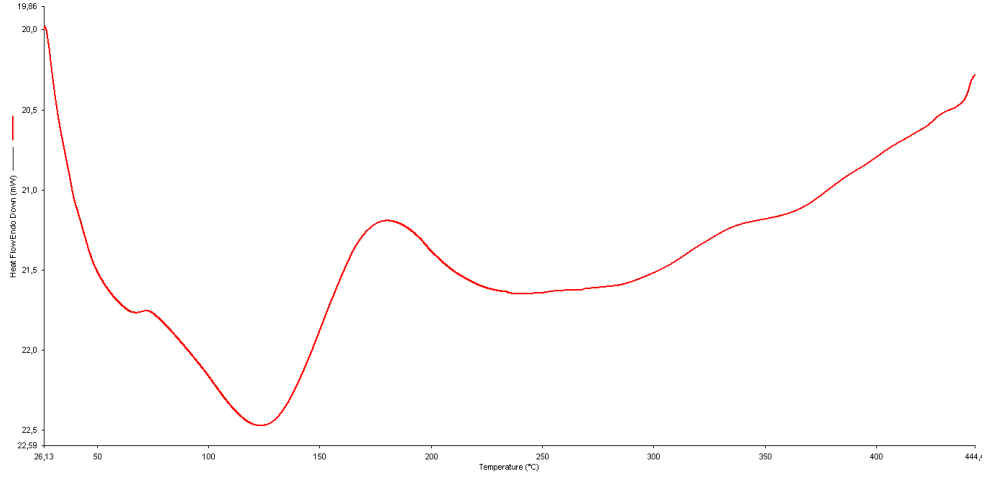
Metil selüloz'un entalpi değerleri;

$$1-) 50 - 100 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ aralığında} = \Delta\text{H} ( 12,1125 \text{ j/g})$$

$$2-) 100 - 150 \text{ } ^\circ\text{C} = \Delta\text{H} ( 39,8466 \text{ j/g})$$

$$3-) 200 - 400 \text{ } ^\circ\text{C} = \Delta\text{H} ( 36,7069 \text{ j/g})$$

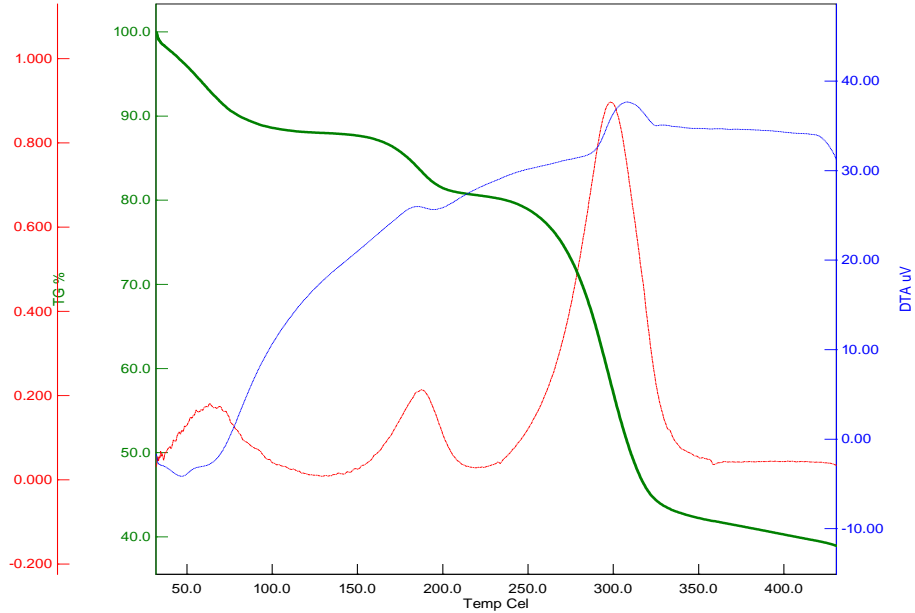




Şekil 4.4. Metil selülozun DSC eğrisi

#### 4.6. Metil Selülozun DTA-TG Spektrumunun İrdelenmesi

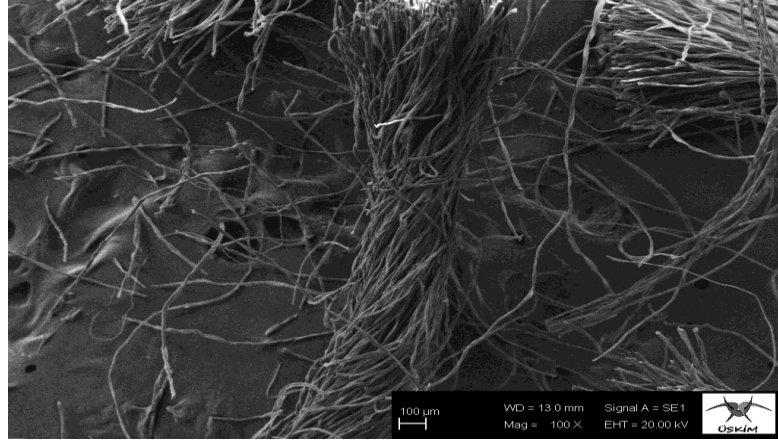
Metil selülozun termal davranışı 30 ile 500 °C sıcaklık aralığında TG-DTA analizi ile incelenmiştir. MC'nin % 9.5'lik ilk kütle kaybı suyun fiziksel desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır (moleküller arası ve molekül içi dehidrasyon). 160 °C'de başlayıp 220 °C'ye kadar devam eden % 8.1'lik kütle kaybında -OCH<sub>3</sub> gruplarının ayrıldığı görülmektedir. Son olarak 220 °C'den 370 °C'ye kadar gerçekleşen % 39.1'lik kütle kaybı ise MC'nin bozunma sıcaklığı olarak gözlenmiştir (Şekil 4.5).



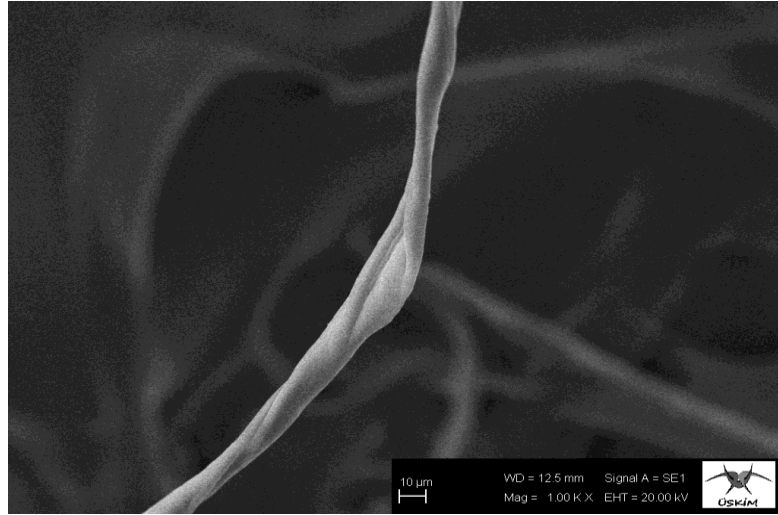
Şekil 4.5. Metil selülozun DTA-TG termal analizi

#### 4.7. Metil Selülozun SEM Görüntüleri

Aşağıda ağartılmış selülozun (Şekil 4.6), merserize selülozun (Şekil 4.7) ve MC'nin (Şekil 4.8) yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.6'da ağartılmış linterin SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi lifler bozulmadan kalmıştır. Şekil 4.7'de merserize selülozun yüzeyindeki değişimler ayırt edilmektedir. Dimetil sülfat ile reaksiyona giren linterin yapısında bozulmalar meydana gelmiştir (Şekil 4.8).

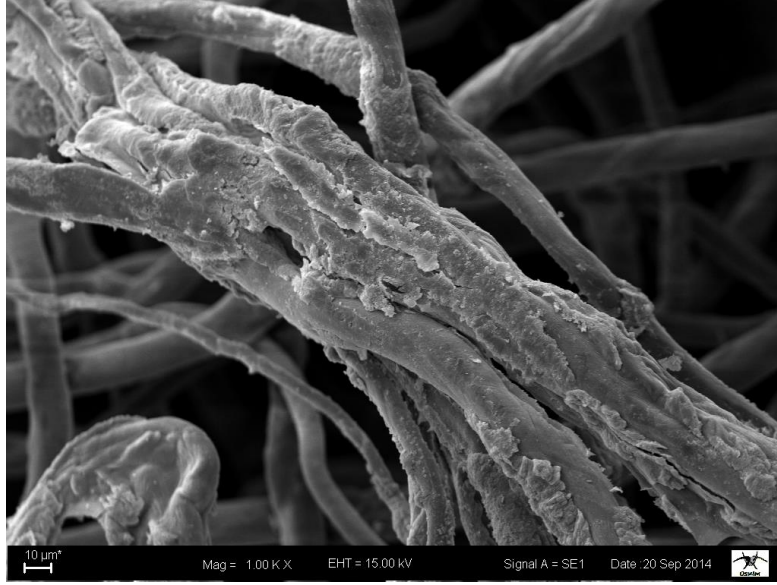


(A)

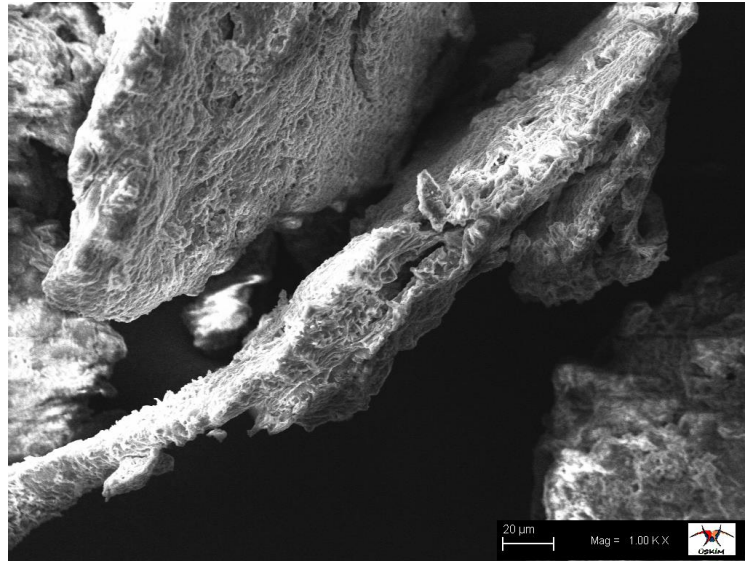


(B)

Şekil 4.6. (A) 100X ve (B) 1000X ağartılmış linter selülozun SEM görüntüsü



Şekil 4.7. Mercerize selülozun SEM görüntüsü (1000X)



Şekil 4.8. Metil selülozun SEM görüntüsü

#### 4.8. Metil Selülozun Viskozite Ölçümü

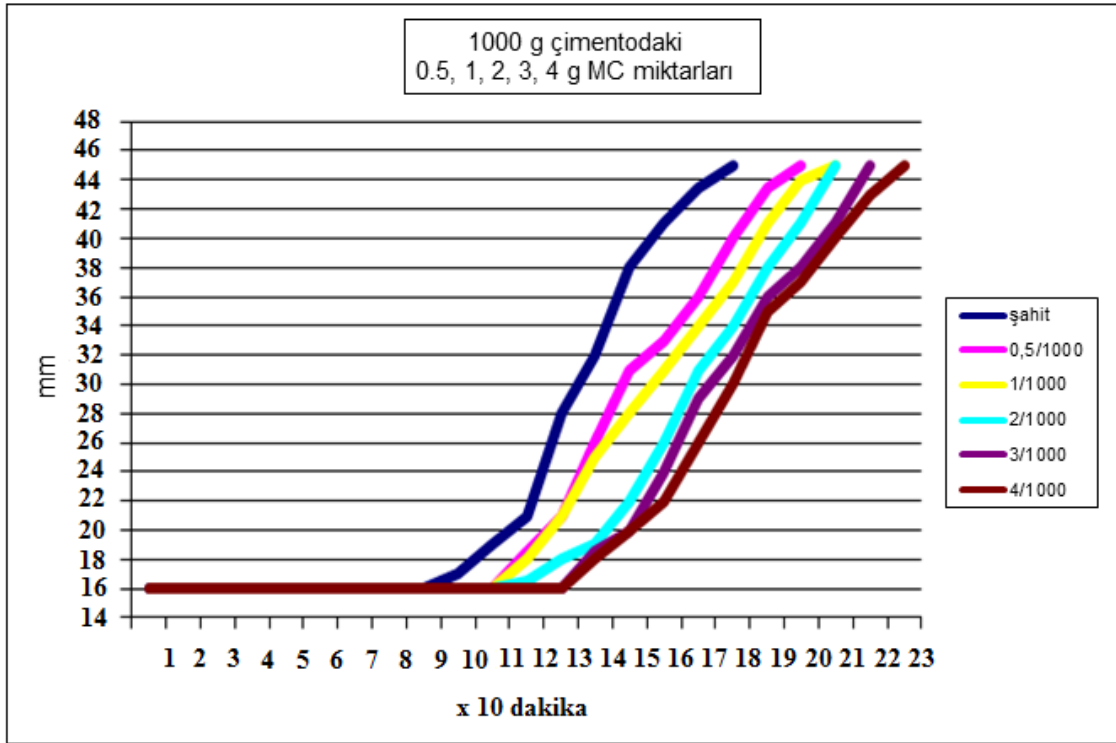
MC'un viskozimetresi ASTM D2364 standartlarına göre ölçülmüştür. 1 g MC numunesi 250 mL distile su içerisinde çözülerek 20 rpm'de 2 nolu spindle ile 25°C'de Brookfield DV-I prime cihazıyla viskozitesi 400 cP olarak bulunmuştur.

#### **4.9. Çimento Pastasında Prizlenme (Hidratasyon) Süresine Metil Selülozun Etkisinin Belirlenmesi**

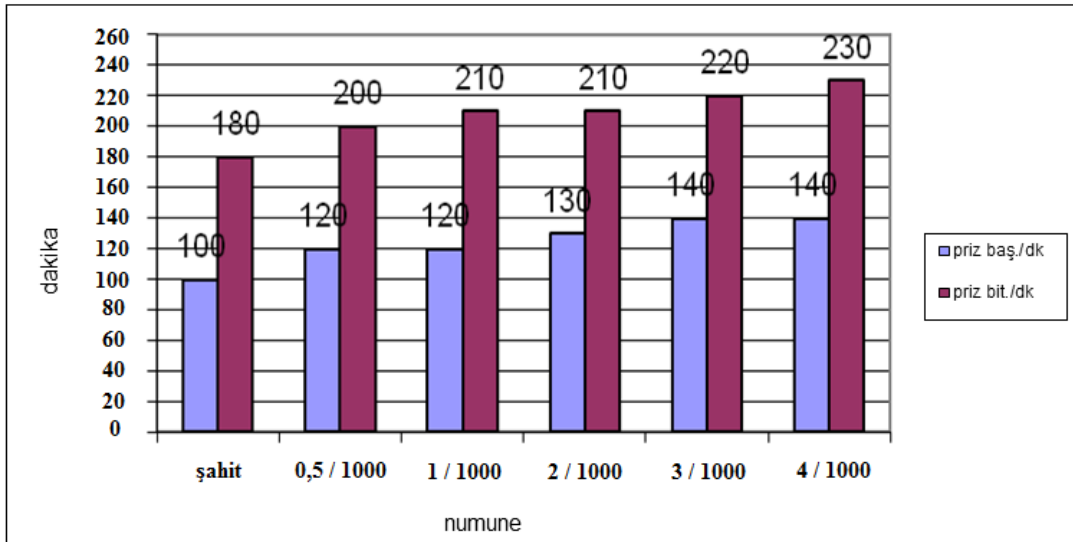
Metil selüloz bünyesinde su tutma özelliğinden ötürü inşaat sektöründe yapı kimyasallarında harcın çalışma süresinin ayarlanabilmesi, harcın kıvamını geliştirerek taraklama işlemini kolaylaştırması, harcın kayma direncini arttırması ve zemine yapışma mukavemetlerini artırmasından ötürü son zamanlarda sık sık kullanıldığı gözlenmiştir. Metil selülozun bir diğer kullanım yeri de çimento pastasının hidratasyon (prizlenme) süresine etkisidir.

Priz, çimento ve alçı gibi bağlayıcı maddelerin su ile karıştırılıp bir hamur haline geldikten bir süre sonra yapısındaki suyu kaybederek (kimyasal birleşim, buharlaşma vb.) katılaşması olayıdır. Priz süresi ortam koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Normal koşullar altında priz işlemi 1-10 saat arasında tamamlanır. Aşırı olmamak koşulu ile artan sıcaklık altında katılaşma hızlanır. Betonun beklenmedik bir biçimde, öngörülen süreden önce prize girmesine ani priz denir. Ani priz sırasında yüksek derecede hidratasyon ısısı oluşur. Ani prizın geri dönüşümü yoktur ve mukavemeti düşük, kalitesiz beton oluşmasına neden olur. Bu nedenle beton kuruma esnasında suyu tutması ve hidratasyonun düşük olması istenmektedir. Metil selülozun çimento pastası karışımında prizlenmeye olan etkisinin araştırılması için *vicat deneyi* yapılmıştır.

Vicat deneyi sonuçlarından da anlaşıldığı üzere (Şekil 4.9), çimento pastasına ilave edilen MC oranına paralel olarak priz başlama süresi ve priz bitiş süresini şahit numuneye nazaran her iki noktada da uzattığı görülmüştür (Şekil 4.10). Bunun sonucu olarak da, MC'nin kullanılmasıyla, yukarıdaki problemlerin önüne kısmen geçilmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Çimento pastası ile metil selüloz karışımının prizlenme süresi (1000 g çimento içerisindeki 0,5, 1, 2, 3, 4 g MC miktarları)



Şekil 4.10. Çimento pastası ile metil selüloz karışımının priz başlama ve bitişi

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünyada selüloz ve türevlerinin eldesi için orman ağaçları her geçen gün kesilerek azalmaktadır. Bu durumun önüne geçmek için yıllık yenilenebilir bitkilerden ve pamuklu atıklardan selüloz eldesi cazip hale gelmektedir.

Yüksek lisans tez çalışması olarak sunduğumuz bu projede, havlu fabrikalarından atık olarak çıkan tamamen pamuklu kırpıntılardan selüloz elde edilerek selüloz eterlerinden biri olan metil selüloz sentezlenmiştir. Elde edilen metil selülozun yapısı analitik ve spektroskopik yöntemler ile aydınlatılarak SEM görüntüleriyle yüzey morfolojileri, termal analizlerle ise kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca DS değeri hesaplanarak viskozitesi belirlenmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen metil selülozun endüstriyel olarak birçok kullanım alanları mevcuttur. Bu alanlardan en yaygın olanı inşaat sektörüdür. Bu bağlamda proje kapsamında metil selülozun çimento pastasında prizlenme süresi (hidratasyon) üzerine etkisi araştırılmıştır.

Çimento pastasında kullanılan metil selüloz oranının artırılması ile çimentonun prizlenmeye başlama süresinin ve prizlenme bitiş süresinin arttığı gözlenmiştir. Böylece sıcak havalarda beton dökülmesi, beton karıştırma ve yerleştirme işlemleri arasındaki sürenin uzun olduğu durumlarda; kütle betonlarında peş peşe iki döküm arasında soğuk derz oluşmasını önleyeceği ve döşemelerde kalıp deformasyonlarından meydana gelebilecek beton çatlaklarını bertaraf edeceği anlaşılmıştır. Ayrıca baraj inşaatı gibi büyük miktardaki beton dökümlerinde ortamda betonun iç ısısının fazla artışı, aşırı hidratasyona (su kaybına) neden olacağından ortama metil selüloz ilavesi ile hidratasyonun azalacağı ve daha kaliteli beton elde edileceği görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Ağdağ, O.N., Kırımhan, Denizli, S., 1999. Organize Sanayi Bölgesi'nde Endüstriyel Katı Atık Durumu ve Geri Kazanımı. *DEÜ Fen ve Müh. Dergisi*. Cilt: 1 Sayı: 2, s.47-58.
- Atchison, J.E., 1996. Twenty-Five Years Of Global Progress in Nonwood Plant Fiber Repulping. *TAPPI Journal*, 79: 87-95.
- Baehr, M., Führer, C., Puls J., 1991. Molecular Weight Distribution, Hemicellulose Content and Batch Conformity of Pharmaceutical Cellulose Powders. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 37 (3): 136-141.
- Balsler, K., Hoppe, L., Eicher T., Wendel, M., Astheimer, A.J., 1986. Cellulose Esters. (Editorler: Gerhartz, W., Yamamoto Y.S., Champbell, F.T., Pferrerkom, R., Rounsaville, J.F.). Ullmann's Enyclopedia Of Industrial Chemistry, 5th ed. Weinheim, New York: VCH. A5 419-461.
- Barba, C., 2002. Synthesis of Carboxymethyl Cellulose From Annual Plants Pulps. PhD Dissertation. Rovira i Virgili University. Spain.
- Belitz, H.D., Grosch, W., 1992. Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 4th ed. Berlin: Springer verlag.
- Bigat, T.K., Birecikli, Ü., 1976. Seka Linters Selülozundan Selüloz Asetat Üretimi. TÜBİTAK Kimya Araştırma Ünitesi, Gebze-Kocaeli.
- Binici, H., Gemci, R., Aksogan, O., Kaplan, H., 2010. Insulation Properties Of Bricks Made With Cotton And Textile Ash Wastes. *International Journal Of Materials Research*, 101: 894-899.
- Biswas, A., Kim, S., Selling, G.W., Cheng, H.N., 2013. Microwave-Assisted Synthesis of Alkyl Cellulose in Aqueous Medium. *Carbohydrate Polymers*, 94: 120-123.
- Bolat, M., 2005. Use of Biomass Sources for Energy in Turkey and a View to Biomass Potential. *Biomass and Bioenergy*, 29: 32-41.
- Brandt, L., 1986. Cellulose Ethers. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- Bridgwater, A., Mumford, C., 1980. Waste Recycling and Pollution Control Handbook. Van Nostrand Reinhol Company, U.S.A.
- Brogniart, A., Pelonze, A.B., Dumas, R., 1839. Report on a Memoir of M. Payen, on the Composition of the Woody Nature. *Comptes Rendus*, 8: 51-53. Burchard, W., ed., 1995. Polysaccharide, Berlin: Springer.
- Cai, J., Zhang, L., Zhou, J., Li, H., Chen, H., Jin, H., 2004. Novel Fibers Prepared from Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Macromol. Rapid Commun.*, 25: 1558-1562.
- Chenga, H.N., Dowda, M.K., Shogrenb, R.L., Biswas, A., 2011. Conversion of cotton byproducts to mixed cellulose esters. *Carbohydrate Polymers*, 86: 1130-1136.

- Clasen, C., Kulicke, W.M., 2001. Determination of Viscoelastic and Rheo-Optical Materyal Functions of Water-Soluble Cellulose Derivatives. *Progress in Polymer Science*, 26: 1839-1919.
- Coffey, D.G., Bell, D.A., 1995. Cellulose and Cellulose Derivatives. In Food Polysaccharides and Their Applications. Alistar M. Stephen. Marcel Dekker Inc. 123-153.
- Croon, I., Manley, R. St.J., 1963. O-Methylcellulose. In Whistler, R. L. Methods in Carbohydrate Chemistry. Academic Press, New York and London. 271-288.
- Dobo, E.,J., Kobe, K.A., 1957. *Tappi*. 40 (7) 573.
- Domsch, A., 1992. Die Kosmetischen Präparate. Augsburg: Verlag Für chemische Industrie.
- Donges, R., 1990. Non-Ionic Cellulose Ethers. *British Polymer Journal*, 23: 315-326.
- Eggersdorfer, M., 1994. Use of Renewable Raw Materials in the Chemical Industry, *VDLUFA Schriftenreihe*, 38: 55-68.
- Ejikeme, P.M., 2008. Investigation of the Physicochemical Properties of Microcrystalline Cellulose From Agricultural Wastes I: orange mesocarp. *Cellulose*, 15: 141–147.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. Wood. Chemistry, Ultrastructure and Reactions. Walter de Gruyter. Berlin/NewYork.
- Filho, G.R., Vieira, J.G., Julia, G., Meireles, C.S., Cerqueira, D.A., Barud, H.S., Ribeiro, S.J.L., Messaddeq, Y., 2007. Characterization of Methylcellulose Produced From Sugar Cane Bagasse Cellulose: Crystallinity and Thermal Properties. *Polymer Degradation and Stability*, 92: 205-210.
- Fink, H.P., Hofman D., Philipp, B., 1995. Some Aspects of Lateral Chain Order in Cellulosics From X-Ray Scattering. *Cellulose*, 2: 51-70.
- Fox, S.C., Li, B., Xu, D., Edgar, K.J., 2011. Regioselective Esterification and Etherification of Cellulose: A Review. *Biomacromolecules*, 12: 1956-1972.
- Gilbert, R.D. (Editör), 1994. Cellulosic Polmers, München: Carl Hanser.
- Greninger, G.K, 1979. Cellulose Derivatives Ethers. Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberg, C.G., Seaborg, G.T. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol V. A Wiley Interscience Publication. 143-161.
- Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J., 2010. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly and Applications Chem. Revvol, 110: 3479–3500.
- Han, J.S. Rowell, J.S., 1996. Chemical Composition of Fibers, in Paper and Composites from Agro-Based Resources, CRC Press., 83-134.
- Han, J.S., 1998. Properties of Nonwood Fibers. 1998 Proceedings Of The Korean Society Of Wood Science And Technology Annual Meeting, 3-12.



- Haque, A., Morris, E.R., 1993. Thermogelation of Methylcellulose. Part I: Molecular Structures and Processes. *Carbohydrate Polymers*, 22 (3): 161-173.
- Heinze, T., Liebert, T., 2001. Unconventional Methods in Cellulose Functionalization. *Progress in Polymer Science*, 26: 1689–1762.
- Hermans, P.H., 1949. Physics and Chemistry of Cellulose Fibres. New York: Elsevier. 13-20.
- Hess, K., 1938. *Zellst. Pap.*, 18: 302–305.
- Hink, J.F., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., 1985. Dissolving Pulps Manufacture. A Sulfite Science and technology. (Editörler: Ingruber, O.V. Kokurek, M. J., Wong, A.). TAPPI, Atlanta.
- Hirrien, M., 1996. Comportement des Méthylcelluloses en Relation Avec Leur Structure. Tesis Doctoral. CERMAV-CNRS. Grenoble, Francia.
- Hon, D.N.S., Shiraishi, N., 1991. Wood and Cellulose Chemistry. Marcel Dekker Inc. New York.
- Just, E.K., Majewicz, T.G., 1985. Cellulose Ethers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 3. Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberg, C. G. and Menges, G. John Wiley and Sons. New York. 226-269.
- Kamitakahara, H., Funakoshi, T., Takano, T., Nakatsubo, F., 2009. Synthesis of 2,6-O-alkyl celluloses: influence of methyl and ethyl groups regioselectively introduced at O-2 and O-6 positions on their solubility. *Cellulose*, 16: 1167–1178.
- Kamitakahara, H, Koschella, A., Mikawa, Y., Nakatsubo, F., Heinze, T., Klemm, D., 2008. Syntheses and Comparison of 2,6-Di-O-methyl Celluloses from Natural and Synthetic Celluloses. *Macromol. Biosci.*, 8: 690–700.
- Kar, N., Liu, H., Edga,r K.J., 2011. Synthesis of Cellulose Adipate Derivatives. *Biomacromolecules*, 12: 1106–1115.
- Kern, W., 1959. Methyl- and Carboxymethyl-Cellulose in the Gastrointestinal Tract. *Pharm Ind.*, 21: 45-50.
- Koschella, A., Heinze, T., Klemm, D., 2001. First Synthesis of 3-O-Functionalized Cellulose Ethers via 2,6-Di-O-Protected Silyl Cellulose. *Macromol. Biosci.*, 1: 49–54.
- Krässig, H., Schurz, J., Steadman, R.G., Schliefer, K., Albert, W., 1992. Cellulose. (Editör : Gerhartz, W.). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Weinheim: Wiley-VCH. A: 275-418.
- Krässig, H.A., 1993. Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity. Gordon and breach science publishers. *Polymer Monographs*, 11.

- Kulicke, W.M., Arendt, O., Berger, M., 1998. Characterization of Hydroxypropyl-Methylcellulose-Stabilized Emulsions, Part I: Particle Size Determination. *Colloid Polym Science*, 276: 1019-1023.
- Kulicke, W.M., Kötzt, J., Bogen, I., Heinze, U., Heinze, T., Klemm, D., Lange, S., 1998. Kolloideigenschaften Statistisch, Blockartig u. Regioselektiv Substituierter Carboxymethylcellulosen. *Das Papier.*, 12: 704-12.
- Kulshreshtha, A.K., Dweltz, N.E., 1973. Paracrystalline Lattice Disorder in Cellulose I. Reappraisal of Application of 2-phase Hypothesis to Analysis of Powder X-ray Diffractograms of Native and Hydrolyzed Cellulosic Materials. *J. Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 11: 487-497.
- Kundu, P.P., Kundub, M., Sinhaa, M., Choec, S. Ve Chattopadhyayd, D., 2003. Effect of Alcoholic, Glycolic, and Polyester Resin Additives on the Gelation of Dilute Solution (1%) of Methylcellulose. *Carbohydrate Polymers*, 51 (1): 157-161.
- Leppanen, K., Andersson, S., Torkkeli, M., Knaapila, M., Kotelnikova, N, Serimaa, R., 2009. Structure of Cellulose and Microcrystalline Cellulose From Various Wood Species, Cotton and Flax Studied by X-ray Scattering. *Cellulose*, 16: 999–1015.
- Levy, G., Schwarz, T.W., 1958. The Effect of Certain Additives on the Gel Point of Methylcellulose. *J. Am Pharm Assoc Am Pharm Assoc (Baltim)*, 47 (1): 44-46.
- Lorand, E.J., 1939. Preparation of Cellulose Ethers. *Industrial and Engineering Chemistry*, 317: 891-897.
- Matsuzaki, K., 1977. Recent Research and Technological Development of Cellulose in Japan. Doi: 10.1021.
- McDougall, G.J., Morrison, I.M., Stewart, D., Weyers, J.D.B., Hillman, J.R., 1993. Plant FIBRES: Botany, Chemistry and Processing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 62: 1-20.
- McGinnins, G.D., Shafizadeh, F., 1990. Celulosa y hemicelulosa. In: *Pulpa y papel. Química y tecnología del papel.*, Vol I., de J.P. Casey, Noriega Limusa, México. 29-64.
- Melzer, Y.L., 1978. *Water Soluble Polymers, Development Since 1978*. New Jersey: Noyes Data Corp.
- Meyer, K.H., Mark, H., 1928. The Structure of the Crystallized components of Cellulose. *Berichte der Deutschen Chemica Gesellschaft*, 61B: 593-614.
- Meyer, K.H., Misch, L., 1937. Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose. *Helvetica Chimica Acta*, 20: 232-245.
- Morosoff, N., 1974. Never dried cotton fibres. Crystallinity and crystallite size. *Journal of Applied Polymer Science*, 18: 1837-1854.
- Nada, A.M.A., El-Kady, M.Y., El-Sayed, E.S.A., Amine, F.M., 2009. Preparation and Characterization of Microcrystalline Cellulose (MCC). *BioRes.*, 4 (4): 1359-1371.

- Nadagouda, M.N., Varma, R.S., 2007. Synthesis of Thermally Stable Carboxymethyl Cellulose/Metal Biodegradable Nanocomposites for Potential Biological Applications. *Biomacromolecules*, 8 (9): 2762-2767.
- Nagela, M.C.V., Koschella, A., Voiges, K., Mischnick P., Heinze, T., 2010. Homogeneous Methylation of Wood Pulp Cellulose Dissolved in LiOH/urea/H<sub>2</sub>O. *European Polymer Journal*, 46: 1726–1735.
- Nikitin, N. I., 1962. Cellulose Ethers. In: *The Chemistry of Cellulose and Wood*, 307-358.
- O’Connell, D.W., Birkinshaw, C., O’Dwyer, T.F., 2008. Heavy Metal Adsorbents Prepared From the Modification of Cellulose: A review. *Bioresource Technology*, 99: 6709–6724.
- Oliveira, G.C., Filho, G. R., Vieira, J.G., Nascimento, R. M., Meireles, C.S., Cerqueira, D.A., Oliveira, R.J., Silva, W.G., Motta, L.A.C., 2010. Synthesis and Application of Methylcellulose Extracted from Waste Newspaper in CPV-ARI Portland Cement Mortars. *Journal of Applied Polymer Science*, 118: 1380–1385.
- Osullivan, A.C., 1997. Cellulose: The structure slowly unravels. *Cellulose*, 4: 173–207.
- Payen, A., Hebd, CR., 1838. Seances Acad. Sci., a) 7: 1052 (1838); b) 7: 1125.
- Petzold, K., Kotteritzsch, M., Heinze, T., 2010. 2,3-O-Methyl cellulose: Studies on Synthesis and Structure Characterization. *Cellulose*, 17, 449–457.
- Potthasta, A., Rosenau T., Sartoria J., Sixtab H., Kosma P., 2003. Hydrolytic Processes and Condensation Reactions in the Cellulose Solvent System N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. Part 2: *Degradation of Cellulose. Polymer*, 44: 7–17.
- Purves, C.B., 1954. Chemical Nature of Cellulose and its Derivatives. In: *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Part 1, Spurlin, H.M., Grafflin, M.W., Eds., Interscience: New York. 29-98.
- Roy, S., Pal, K., Thakur, G., Prabhakar, B., 2010. Synthesis of Novel Hydroxypropyl Methyl Cellulose Acrylate-A Novel Superdisintegrating Agent for Pharmaceutical Applications. *Materials and Manufacturing Processes*, 25: 1477–1481.
- Sakakibara, K., Takano, T., Nakatsubo, F., 2011. Synthesis of Methylcellulose Model Copolymers With Heterogeneous Distribution And Their Solution Properties. *Cellulose*, 18: 105–115.
- Sarko, A., Muggli, R., 1974. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. III. Valonia Cellulose and Cellulose II. *Macromolecules*, 7: 486-494.
- Sarko, A., 1978. What is the crystalline structure of cellulose. *TAPPI Journal*, 61 (2): 59-61.
- Savage, A.B., 1957. Temperature-Viscosity Relationships for Water-Soluble Cellulose Ethers. *Industrial and Engineering Chemistry*, 49 1.

- Schupper, N., Rabin, Y., Rosenbluh, M., 2008. Multiple Stages in the Aging of a Physical Polymer Gel. *Macromolecules*, 41: 3983-3994.
- Song, Y., Zhou, J., Zhang, L., Wu, X., 2008. Homogenous Modification of Cellulose With Acrylamide in NaOH/urea aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 73: 18–25.
- Suida, W., 1905. *Monatsh.*, 26 413.
- Sun, J.X., Sun, X.F., Zhao, H., Sun, R.C., 2004. Isolation and Characterization of Cellulose From Sugarcane Bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, 84 : 331-339.
- Timell, T.E., Purves, C.B., 1951. A Study of the Initial Stages of the Methylation of Cellulose. *Svensk Papperstidning. årg.*, 54 (9) 15: 303-332.
- Viera, R.G.P., Filho, G.R., Assunc, R.M.N., Meireles, C.S., Vieira, J.G., Oliveira, G.S., 2007. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67: 182–189.
- Ward, K., Voelker, M.H., 1965. Maclaurdn, *D.J. Tappi*, 48 (11): 657.
- Ye, D., Farriol, X., 2003. Preparation of Methylcellulose From Miscanthus, Cardoon and Eucalyptus. Abstract of Papers, The First Workshop on Regenerated Cellulose and Cellulose Derivatives. Karlstad, Sweden, November.
- Ye, D., Farriol, X., 2006. Factors Influencing Molecular Weights of Methylcelluloses Prepared from Annual Plants and Juvenile Eucalyptus. Wiley Periodicals, Inc. 100: 1785–1793.
- Ye, D., Farriol, X., 2005. Improving Accessibility and Reactivity of Celluloses of Annual Plants for the Synthesis of Methylcellulose. *Cellulose*, 12: 507–515.
- Ye, D., Farriol, X., 2007. Preparation and Characterization of Methylcelluloses From Some Annual Plant Pulps. *Industrial Crops and Products*, 26: 54–62.
- Ye, D., Montane, D., Farriol, X., 2005a. Preparation and Characterisation of Methylcellulose From Annual Cardoon and Juvenile Eucalyptus. *Carbohydrate Polymers*, 61: 446–454.
- Ye, D., Montane, D., Farriol, X., 2005b. Preparation and Characterisation of Methylcelluloses from *Miscanthus sinensis*. *Carbohydrate Polymers*, 62: 258–266.
- Zhang, L., Ruan, D., Zhou, J., 2001. Structure and Properties of Regenerated Cellulose Films Prepared from Cotton Linters in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (25): 5923–5928.
- Zhang, L.M., 2001. New Water-Soluble Cellulosic Polymers: A review. *Macromol. Mater. Eng.*, 286: 267-275.
- Zhou, J., Xu, Y., Wang, X., Qin, Y., Zhang, L., 2008. Microstructure and Aggregation Behavior of Methylcelluloses Prepared in NaOH/urea Aqueous Solutions. *Carbohydrate Polymers*, 74: 901–906.

Zhou, J., Zhang, L., 2003. Solubility of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Polymer Journal*, 32: 866-870.

Zhou, J., Zhang, L., Deng, Q., Wu, X., 2003. Synthesis and characterization of Cellulose Derivatives Prepared in NaOH/Urea aqueous Solutions. Wiley Periodicals. *Inc. J Polym Sci Part A: polymer chemistry*.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Ali KOÇ  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 30.11.1980 Akyazı  
Medeni hali : Evli  
Tel : 0 544 264 4967  
E-posta : alikoc4@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSU/Kimya Bölümü	2015
Lisans	KSU/Kimya Bölümü	2005
Lise	Sakarya Akyazı Lisesi	2001

### İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
2005-2015	KOÇKAR Mak. Kim. San A.Ş.	Genel Koordinatör

### Yabancı Dil

İngilizce

### Bildiriler

1. Pamuklu tekstil atıklarından selüloz eldesi, **metil** selüloz sentezi, karakterizasyonu ve kullanım alanlarının araştırılması, A. Koç, B. Orhan, Ş. Yıldız, M. Dolaz, 7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Kahramanmaraş, 2014.
2. Pamuklu tekstil atıklarından selüloz eldesi, **hidroksietil** selüloz sentezi, karakterizasyonu ve kullanım alanlarının araştırılması, B. Orhan, A. Koç, Y. S. Öztürk, M. Dolaz, 7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Kahramanmaraş, 2014.
3. Fosfonat grubu içeren schiff bazları ve bunların Cu (II), La (III), VO (IV) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, B. Taşçı, A. Koç, C. A. Zıba, M. Dolaz, 7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Kahramanmaraş, 2014.
4. Atık tekstil materyallerinden hidroksi etil selüloz türevi sentezi, B. Orhan, F. Dincer, A. Koç, C. A. Zıba, KSÜ. MMF. II. Arge Proje Pazarı, Kahramanmaraş, 2013.
5. Tekstil yan ürünlerinden metil selüloz türevi sentezi, C. A. Zıba, A. Koç, B. Orhan, KSÜ. MMF. II. Arge Proje Pazarı, Kahramanmaraş, 2013.