



# Kahramanmaraş Sütçü İmam University Journal of Engineering Sciences



## Klima Tozundan Hidroksipropilmetil Selüloz (HPMC) Sentezi ve Karakterizasyonu

### Synthesis and Characterization of Hydroxypropylmethyl Cellulose from “Air Particle Vacuum Dust”

Cengiz Ayhan Zıba<sup>1,3</sup>, Sümeyye Akarsu<sup>2</sup>, Nuran Çelikçi<sup>3,4</sup>, Mustafa Dolaz<sup>\*3,4</sup>

<sup>1</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Göksun Meslek Yüksek Okulu, Türkiye

<sup>2</sup>Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Türkiye

<sup>3</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Türkiye

<sup>4</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Üniversite Sanayi İşbirliği Merkezi (ÜSKİM), Kahramanmaraş, Türkiye

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mustafa DOLAZ, [mdolaz@ksu.edu.tr](mailto:mdolaz@ksu.edu.tr)

#### ÖZET

Bu çalışmada, Kahramanmaraş'ta bulunan tekstil fabrikalarında atık olarak çıkan ve “klima toz”u (APVD) olarak adlandırılan selüloz içerikli iplik olmaya elverişsiz pamuk lifleri değerlendirilmiştir. Bu amaçla, ilk olarak atık klima tozu musluk suyu ile yığın halinde yıkanarak % 17,5'luk NaOH ile 90 °C'de pişirilmiştir. Bu yığın kurutulmadan NaOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 90 °C'de ağartılmıştır. Sonra elde edilen selüloz NaOH ile soğuk ortamda merserize edilmiştir. Daha sonra selülozunun, propilenoksit (PO) ve metilklorür ile heterojen reaksiyonundan, yüksek (HPMC-H), orta (HPMC-M) ve düşük (HPMC-L) sübsitasyon derecesine sahip üç farklı hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) sentezlenmiştir. Sentezlenen HPMC'lerin yapıları FT-IR ve XRD spektroskopisi ile aydınlatılarak DTA-TG ile termal davranışları, SEM ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. HPMC örneklerinin viskoziteleri tayin edilip en yüksek değer 820 cP olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Klima tozu, atık pamuk, hidroksipropilmetil selüloz, DTA-TG.

#### ABSTRACT

In this study, in cotton factories located in Kahramanmaraş, waste cotton fibers which are not suitable for cellulose fiber yarns called “air particle vacuum dust” (APVD) have been evaluated. For this purpose, the waste was firstly washed with tap water and then, boiled at 90 °C with 17.5% NaOH. This batch was bleached at 90 °C by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in basic solution without drying. The cellulose obtained was then mercerized by NaOH in cold temperature. Hydroxypropylmethyl cellulose which has three different substitution degree [high (HPMC-H), medium (HPMC-M) and low (HPMC-L)] was then synthesized with propyleneoxide (PO) and methylchloride in the heterogeneous reaction media. The structures of the synthesized HPMCs were characterized by FT-IR and XRD. Thermal behaviors of HPMCs were investigated by the DTA-TG method and their surface morphology was analyzed by the SEM method. The viscosities of HPMCs samples were determined and to be the highest 820 cP.

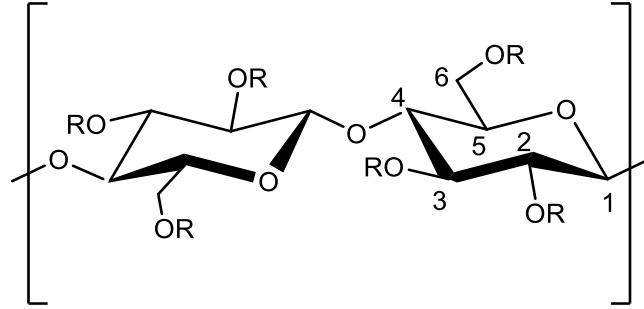
**Keywords:** air particle vacuum dust, waste cotton, hydroxypropylmethyl cellulose, DTA-TG.

## 1. GİRİŞ

Dünyada en bol bulunan bitkisel kaynaklı doğal polimerler geri dönüşümü olan yenilenebilir hammadde kaynaklarından biridir. Bu maddeler enerji ve hammadde için fosil kaynaklı hammaddelere alternatif olarak dünya genelinde büyük önem kazanmaktadır (Nevell, 1985; Prabhu, 2015). Türkiye'de tekstil fabrikalarında bol miktarda selüloz içeren atıklar ortaya çıkmaktadır. Tekstil fabrikalarından atık olarak çıkan “klima toz”ları (APVD) yüksek oranda α-selüloz içermektedir. Bu “klima toz”ları, defolu ürünler, eski-yeni pamuklu kumaşlar veya iplikler tekrardan katma değeri yüksek bir şekilde değerlendirilmesi son zamanlarda gündeme gelmektedir.

Selüloz bütün bitkilerde yaygın olarak bulunmaktadır ve ilk olarak Anselme Payen tarafından keşfedilerek 150 yıldan beri kullanılmaktadır. Selüloz, β-1,4-glikozid bağı ile bağlanmış susuzglikopranoz halkalarından oluşmuş lineer bir zincir yapı göstermektedir. Her bir susuzglikopranoz monomer ünitesi, kimyasal olarak etkileşebilecek 3 tane hidroksil grup (C3, C2 ve C6 nolu karbonlara bağlı OH grupları) içermektedir. Bu hidroksil grupları aynı halka içerisindeki oksijen atomu ve başka bir zincirdeki oksijen atomları ile etkileşerek molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağı oluşturmaktadır. Bu bağ sayesinde muntazam sıkı sıkıya paketlenmiş doğrusal zincirler kristalin bölgeleri oluşturmaktadır. Aynı zamanda bu sıkı etkileşime nazaran daha gevşek kalmış veya düzensiz kısımlar ise amorf bölgeleri oluşturmaktadır (Varshney, 2011).

Selülozun kimyasal değişikliklere uğraması sonucu oluşturduğu ürünlere selüloz türevleri denilmektedir. Selüloz, türevlerine dönüşürken hidroksil grupları üzerinden reaksiyona girmektedir (Şekil 1). Böylelikle inorganik ve organik asitlerle esterleri, bazı alkollerle eterleri, bazlar ile alkolatları ve asitlerle oksidasyon ürünlerini oluşturmaktadırlar. Ayrıca halojenürler, aminler ve bazı metal bileşikleri ile de etkileşime girmektedirler.



Şekil 1. Bazı selüloz türevleri (R= H veya Tablo 1'deki R grupları)

Tablo 1. Ticari olarak üretilen önemli bazı selüloz esterleri ve eterleri

Ürün	Fonksiyonel Gruplar (R)	Süstitüsyon Derecesi (DS)	Çözücüler
Selüloz asetat	-C(O)CH <sub>3</sub>	1.2-1.8 2.2-2.7 2.8-3.0	2-metoksi etanol aseton kloroform
Selüloz asetopropinat	-C(O)CH <sub>3</sub> / -C(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.4/0.2	aseton, etilasetat
Selüloz acetobutyrate	-C(O)CH <sub>3</sub> / -C(O)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.2/2.7 1.1/1.6	aseton, diisobütillketon aseton
Selüloz Nitrat	-NO <sub>2</sub>	1.8-2.0 2.0-2.8	etanol metanol, aseton
Selüloz Ksantat	-C(S)SNa	0.5-0.6	sulu NaOH
Karboksimetil Selüloz	-CH <sub>2</sub> COONa	0.5-2.9	su
Metil Selüloz	-CH <sub>3</sub>	0.4-0.6 1.3-2.6 2.5-3.0	% 4 sulu NaOH soğuk Su organik çözücüler
Etil Selüloz	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.5-0.7 0.8-1.7 2.3-2.6	% 4 sulu NaOH soğuk Su organik çözücüler
Hidrosietil Selüloz	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.1-0.5 0.6-1.5	% 4 sulu NaOH su
Hidrosipropilmetil Selüloz	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	0.5-2.9	su

Bu çalışmada, Kahramanmaraş tekstil fabrikalarında atık olarak ortaya çıkan “klima toz”u (APVD) değerlendirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak klima tozu yığın halinde yıkanarak NaOH ile pişirilip bazik ortamda hidrojen peroksit ile ağartılmıştır. Elde edilen selüloz merserize edilerek propilenoksit ve metilklorürün reaksiyonundan hidropropilmetilselüloz (HPMC) sentezlenmiştir. Sentezlenen HPMC’lerin yapıları FT-IR ve XRD spektroskopisi ile aydınlatılarak DTA-TG ile termal davranışları, SEM ile yüzey morfolojileri incelenmiştir ve viskoziteleri tayin edilmiştir. Suda çözünebilir HPMC, başlıca kıvam artırıcı, yapıştırıcı, emülsifiye edici, film oluşturucu ve büyük miktarlarda su tutucu özelliğinden dolayı gıda, ilaç, kozmetik, tekstil, kağıt ve inşaat gibi daha birçok alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Tablo 2).

**Tablo 2.** Selüloz türevlerinin endüstriyel uygulamaları (CM: karboksimetil, HE: hidroksietil, HP: hidroksipropil, M: metil, SE: sülföetil, C: selüloz) (Burdock, 2007)

Uygulamalar	Selüloz türevleri	Fonksiyonları
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
Kağıt üretimi	CMC, HEC, HEMC, HPMC	Bağlama ve askıda maddeler için ajan, boyutlandırma ve stabilizatör
Tekstil (tutkal, baskı boyama)	CMC, MC, HPMC, CMSEC	Yapıştırıcı ve film oluşturucu özellik, kıvamlaştırıcı, kir çıkarmada
Polimerleşme işleminde	HEC, HPC, HPMC	Koruyucu koloit, yüzey aktivitesi
Maden, kazı ve sondaj edüstrisi	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
Kalıptan çıkarma, elektrot yapımı, seramik sinterleme	MC, HPC, HPMC	Sürtünmeyi azaltma, su emülgatörü, gelişmiş ateşleme sistemlerinde
Kremler, losyonlar, şampuanlar, farmasötikler, merhemler, jeller, tabletler, tablet kaplamalar	CMC, MC, HEC, HEMC, HPMC	Kıvamlaştırıcı, bağlayıcı, emülgatör ve stabilizatör, film oluşturucu, tablet parçalayıcılar
Soslar, süt çeşitleri, ekmek çeşitleri	CMC, HPMC, MC	Kıvamlaştırıcı, bağlayıcı, emülgatör ve stabilizatör

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Kullanılan kimyasallar

Klima tozu (Kahramanmaraş Has Dokuma iplik fabrikasından ücretsiz temin edildi), sodyum hidroksit (NaOH), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), asetik asit ( $CH_3COOH$ ) teknik olarak ve metil klorür ( $CH_3Cl$ ), propilen oksit (PO) ticari olarak yurtdışından temin edildi.

#### 2.1.2. Kullanılan cihazlar

X-ışını Difraksiyon Spektrofotometresi (XRD): Philips X'Pert PRO, Infrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): JEAL/ NEOSCOPE JCM-5000 SEM ve Termal analiz yöntemleri (TG/DTA): SEIKOII TG-DTA analizleri, KSÜ, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş. Viskozimetre: Brookfield Digital Viskozimetre Prime DV-I, KSÜ, Çevre Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş.

### 2.2. Metod

#### 2.2.1 Klima tozundan selüloz eldesi

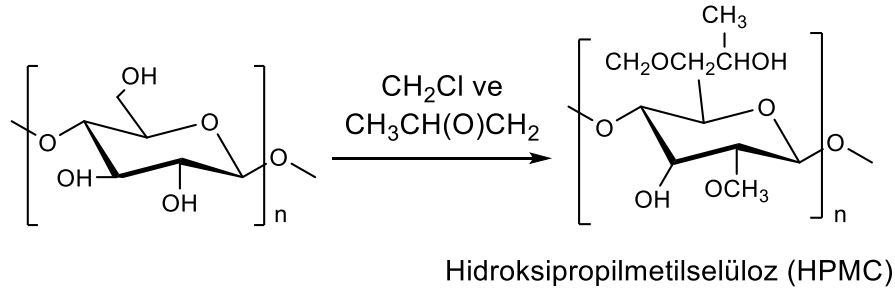
100 g klima tozu (APVD, Şekil 2), inorganik safsızlıklarından arındırılmak üzere yığın halinde musluk suyu ile defalarca yıkandı. Bu yığın kurutulmadan 1 L %17,5'lik NaOH ile 90 °C'de 1 saat süreyle pişirildi. Oda sıcaklığına getirilen bu karışım musluk suyu ile nötr pH'ya kadar yıkandı. Temizlenmiş bu selüloz 1 L % 1,7'lik NaOH ve 15 mL % 30'luk  $H_2O_2$  karışımında 1 saat süreyle 90 °C'de ağartıldı. Oda sıcaklığına getirilen selüloz yığını kurutuldu. Sonra lif uzunluğunu kısaltmak için değirmende öğütülerek toz haline getirildi.



Şekil 2. Klima tozu

### 2.2.2 HPMC sentezi

50 g (0.3 mol) toz haline getirilen selüloz, 100 mL % 50'lik NaOH çözeltisinde 5 °C'de bir gece buz dolabında merserize edildi. Merserize edilen bu karışım 200 mL İPA içeren basınçlı reaktöre alınarak üzerine 21 g (0,36 mol) HPMC-L için, 43 g (0,74 mol) HPMC-M için ve 64 g (1,11 mol) HPMC-H için PO ayrı ayrı ilave edilerek N<sub>2</sub> gazı ile ortam basıncı 2 bar'a çıkartılıp 1 saat 5 °C'de karıştırıldı. Sonra bu basınçlı ortama 19 g (0,36 mol) HPMC-L için, 37 g (0,74) HPMC-M için ve 56 g (1,11 mol) HPMC-L için metilklorür ayrı ayrı ilave edilerek 1 saat aynı sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra sıcaklık 60 °C'ye çıkartılarak 2 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen ürün (Şekil 3) süzülde, önce % 90'lık, sonra % 100'lük metanol ile yıkandı ve 50 °C'de kurutuldu. Elde edilen HPMC örneklerinin viskozitelerinin tayini, 1 g HPMC 250 mL distile su içerisinde çözülerek 20 rpm'de 2 nolu spindle ile 25 °C'de Brookfield DV-I prime cihazıyla yapıldı.

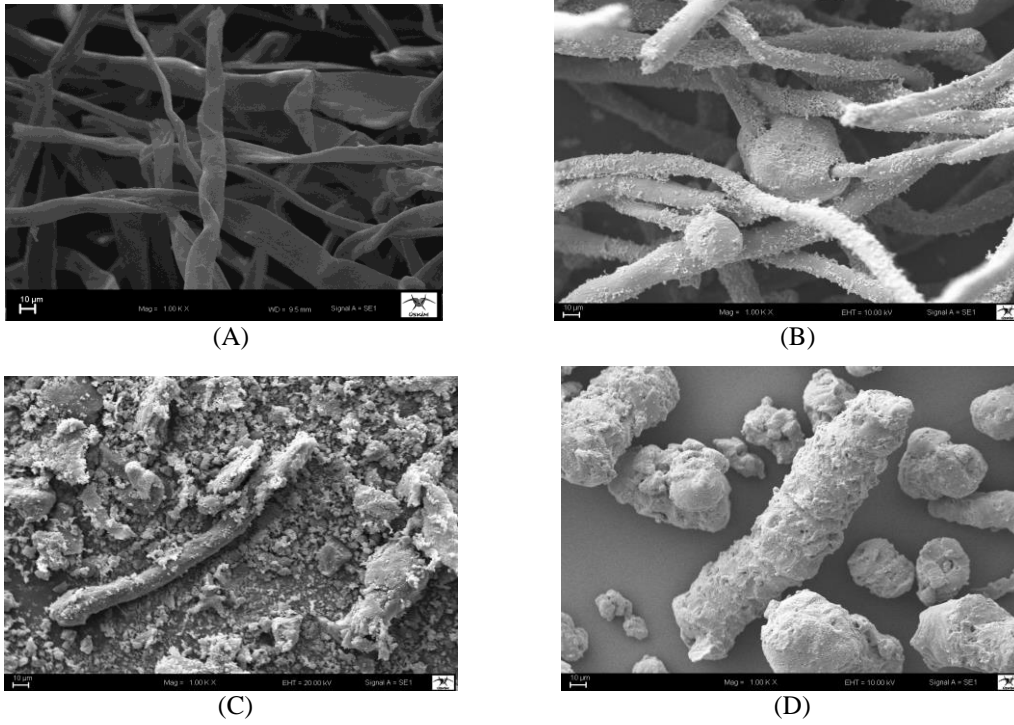


Şekil 3. HPMC

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

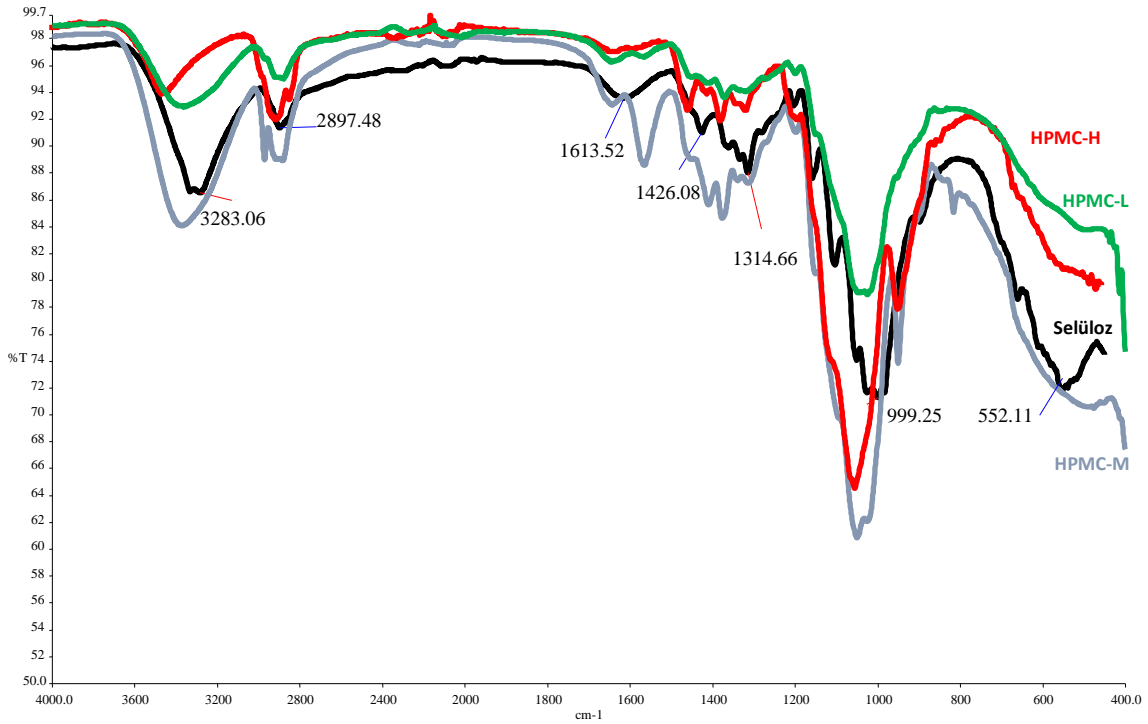
Fabrikalarda iplik üretilirken elverişsiz kısa boylu lifler ortama savrulmaktadır. Bu savrulan lifler tozlarla birlikte hem fabrika zemininden hem de ortamından vakumlu sistemler yardımıyla toplanmaktadır. Biriktirilen bu atığa "klima tozu" denilmektedir.

Bu çalışmada, klima tozunda bulunan selüloz liflerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla klima tozundan selüloz elde edilerek HPMC'nin sentezi gerçekleştirilmiştir. Fabrika ortamından gelen atık klima tozunun içerisinde bulunan safsızlıklar ve doğal pamuğun yapısında bulunan yağ, vaks, yaprak ve toz gibi selüloz haricindeki bütün bu yabancı maddeler NaOH ile uzaklaştırılarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi ile bazik ortamda ağartılmıştır. Selülozun bulunduğu pamuklu atıklarda safsızlık oranı ve yapısı belli olmadığı için, temizleme ve ağartma çözeltileri fazla miktarlarda kullanılmıştır. Saflaştırılan bu selülozdan HPMC sentezlenmiştir. HPMC'lerin yapısı FT-IR ve X-ışınları Difraksiyonu (XRD) spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Buna ilaveten yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle, termal bozulmaları ise DTA-TG analiz metodları ile incelenerek viskoziteleri tayin edilmiştir. HPMC'lerin viskozite sonuçları; HPMC-L için 470 cP, HPMC-M için 650 cP ve HPMC-H'de 820 cP olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi sentezlenen HPMC'lerin DS değerleri artıka viskozite değerlerinde arttığı görülmüştür.



Şekil 4. Selüloz (A), HPMC-L (B), HPMC-M (C) ve HPMC-H'un (D) SEM görüntüleri (1.0 KX)

Selüloz ve HPMC'lerin yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir. Selüloz liflerinin görüntüleri HPMC liflerinin görüntüleri ile kıyaslandığında boyut açısından daha düzenli olduğu görülmektedir. HPMC'lerin SEM görüntülerinde ise selüloz liflerinin parçalanarak çoğu 50-100µm çapında (özellikle HPMC-H'de) silindirik ve deforme olmuş yapıda olduğu gözlenmektedir. Selüloz liflerinin morfolojisindeki değişiklikler yeni ürünlerin yani HPMC'lerin oluştuğunu göstermektedir (Roy, 2010).

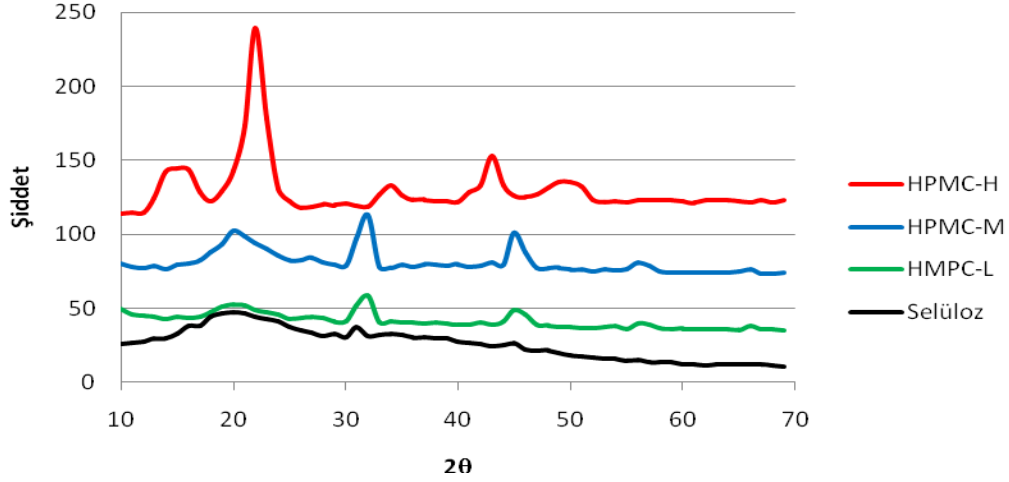


Şekil 5. Selüloz ve HPMC'lerin FTIR spektrumları

Selülozun ve hidroksipropilmetil selülozun (HPMC-L, HPMC-M, HPMC-H)'un FT-IR spektrumları Şekil 5'de verilmiştir. HPMC spektrumlarından görüldüğü gibi O-H gruplarının titreşim bantları, su pikleri ile örtüşerek 3500 ila 3300  $\text{cm}^{-1}$  aralığında geniş ve yayvanlaşmıştır. Metil ve hidroksipropil gruplarındaki  $\nu(\text{C-H})$  simetrik gerilmesi, 2932  $\text{cm}^{-1}$ 'de

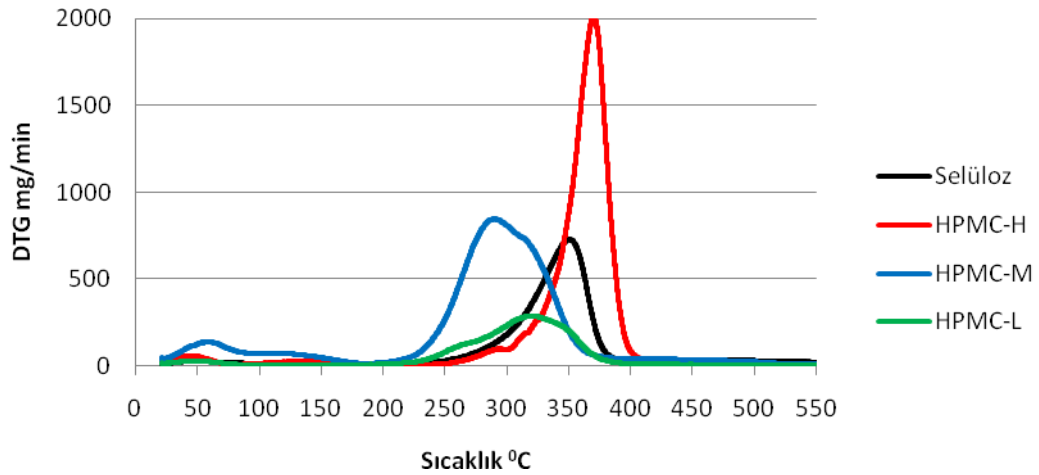


görülmektedir. 1630 ve 1590  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bantlar, glikoz halkasındaki  $\nu(\text{C-O})$  grubunun gerilme titreşiminin varlığından kaynaklanmaktadır. Metoksi ( $-\text{OCH}_3$ ) grubunun asimetrik bükülme titreşimleri 1500 ila 1450  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkmaktadır. 1400 ila 1350  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bantlar siklik anhidritdeki  $\nu(\text{C-O-C})$  grubundan ve 1300 ila 1250  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise siklik epoksitten kaynaklandığı söylenebilmektedir. 1100 ila 1000  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bant, eterik  $\nu(\text{C-O-C})$  gruplarından kaynaklanmaktadır. 1000 ila 950  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler ise glikoz halkasındaki titreşimlere atfedilebilir (Roy, 2010; Wang, 2007).

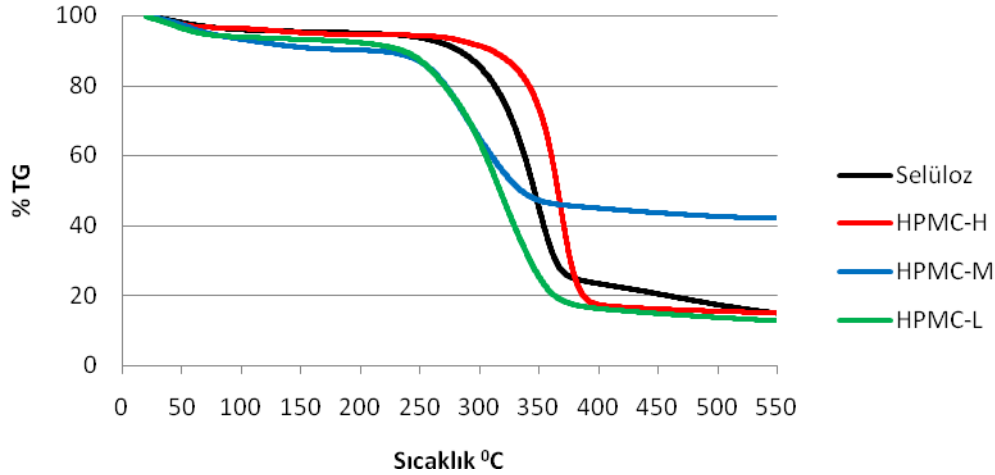


Şekil 6. Selüloz ve HPMC'lerin XRD kırınımları

Selüloz ve HPMC örneklerinin XRD kırınımları Şekil 6'da verilmiştir. Selülozun yığın yapısındaki heterojenlikten dolayı, selülozda bulunan hidroksil gruplarının reaksiyonları, öncelikle daha erişilebilir amorf bölgelerde gerçekleşmektedir. Daha sonra da erişilebilir ve erişilemeyen bölgeler ortaya çıktığı iyi bilinmektedir. HPMC örneklerinin XRD kırınım desenleri diğer doğal polimerler gibi kısmi kristalin ve amorf bölgeleri bulundurmaktadır (Wang, 2007). Selülozda bulunan kristaliniteden farklı olarak, HPMC örneklerinde, sübsitasyon derecesine bağlı olarak farklı şiddette yeni kristalin bölgeler meydana geldiği görülmüştür. Bu durum en fazla en yüksek sübsitasyon derecesine sahip HPMC-H kodlu örnekte açıkça görülmektedir (Ciolacu, 2011; Park, 2010).



Şekil 7. Selüloz ve HPMC'lerin DTG termogramları



Şekil 8. Selüloz ve HPMC'lerin TG termogramları

Selülozun ve Hidroksipropilmetil selülozun (HPMC-L, HPMC-M, HPMC-H)'un termal eğrilerinden (Şekil 7,8) görüldüğü gibi, su ve çözücü kaybı 50-150 °C arasında görülürken, HPMC-L, HPMC-M ve HPMC-H'deki selüloz iskeletindeki piroliz 370 °C'de gerçekleşmektedir (Amin, 2017; Wang, 2007). HPMC örnekleri su kaybı ve selüloz eterlerinin parçalanarak zincir yapısının bozunması şeklinde iki aşamalı kütle kaybına uğramaktadır. Stabilitesi en yüksek HPMC-L iken, en düşük termal kararlılığa HPMC-H sahip olduğu görülmektedir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, klima tozu temizlenip ağırtılarak selüloz elde edilmiştir. Sonra elde edilen selüloz NaOH ile soğuk ortamda merseze edilmiştir. Merseze selülozunun, propilenoksit (PO) ve metilklorür ile heterojen reaksiyonundan, üç farklı sübsitasyon derecesine sahip hidroksipropilmetil selüloz sentezlenmiştir. Sentezlenen HPMC'lerin yapıları FT-IR ve XRD spektroskopisi ile aydınlatılarak DTA-TG ile termal davranışları, SEM ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. Ayrıca HPMC örneklerinin viskoziteleri tayin edilerek sudaki çözünürlüklerinden dolayı kıvam artırıcı, su tutucu ve film oluşturucu gibi özelliklerinden dolayı yaygın birçok uygulama alanlarında kullanılabileceği anlaşılmıştır.

## 4. KAYNAKLAR

- Amin M., Hussain M.A., Batool Bukhari S.A., Sher M., Shafiq Z. (2017). Green Synthesis And Isoconversional Thermal Analysis Of HPMC Acetate: A Potent Matrix For Drug Delivery, *Cellulose Chemistry and Technology*, 51 (3-4), 245-252.
- Burdock G.A. (2007). Safety Assessment Of Hydroxypropyl Methylcellulose As A Food Ingredient, *Food and Chemical Toxicology*, 45, 2341-2351.
- Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I. (2011). Amorphous Cellulose – Structure And Characterization, *Cellulose Chemistry and Technology*, 45 (1-2), 13-21.
- Nevell T.P, Zeronian S.H. (1985). *Cellulose Chemistry And Its Applications*. New York: Halsted Press, John Wiley, 22–26.
- Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Johnson D.K. (2010). Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques And Their Impact On Interpreting Cellulase Performance, *Biotechnology for Biofuels*, 3, 1-10.
- Prabhu D.M., Li W.J. (2015). The Most Abundant And Natural Source: Cellulose And Its Derivatives And Their Applications. In: Mondal IH, editor. *Cellulose and Cellulose Derivatives: Synthesis, Modification and Applications*. New York: Nova Science Publishers Inc., 3-16.
- 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.
- Wang L., Dong W., Xu Y. (2007). Synthesis And Characterization Of Hydroxypropyl Methylcellulose And Ethyl Acrylate Graft Copolymers, *Carbohydrate Polymers*, 68, 626-636.
- Varshney V.K., Naithani S. (2011). Chemical Functionalization Of Cellulose Derived From Nonconventional Sources. In: Kalia S, editor. *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 43-60.