

## Tekstil Atıklarından Selüloz Eldesi, Metil Selüloz Sentezi, Karakterizasyonu ve Çimento Pastasında Kullanımı

Ali Koç<sup>1</sup>, Cengiz Ayhan Zıba<sup>1</sup>, Sümeyye Akarsu<sup>2</sup>, Burcu Orhan<sup>1</sup>, Mustafa Dolaz<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye.

<sup>2</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Kahramanmaraş, Türkiye.

**ÖZET:** Bu çalışmada, Denizli’de havlu üreten tekstil fabrikalarında atık olarak ortaya çıkan kırpıntılardan, selüloz elde edilmiştir. Bu kırpıntılar NaOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile temizlenerek ağartılıp 0 °C’de NaOH ile mercerize edilmiştir. Sonra dimetil sülfat (DMS) ile mikrodalga ışını altında Metil selüloz (MC) sentezlenmiştir. Metil selülozun yapısı <sup>1</sup>H-, katı-<sup>13</sup>C-NMR ve FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılarak DS değeri 1,37 ve viskozitesi 400 cP bulunmuştur. SEM analiziyle yüzey morfolojisi, DTA-TG ve DSC analizleri ile termal davranışı incelenmiştir. Ayrıca MC’un çimento pastasının hidrasyon (prizlenme) süresi üzerine etkisi araştırılmıştır. Standart numunede 100’üncü dakikada prizlenme başlarken, MC ilavesiyle bu süre 140’ıncı dakikaya kaymıştır. Hidrasyon bitişi standart numunede 180’inci dakikada gerçekleşirken 4/1000 (w/w) oranında MC ilavesiyle 230’uncu dakikaya uzadığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** *Atık selüloz, metil selüloz, mikrodalga ışını, NMR, prizlenme süresi*

## Synthesis and Characterization of Methylcellulose from Cellulose Obtained from Textile Waste for Use as a Cement Additive

**ABSTRACT:** In this study, cellulose obtained from cotton waste in textile factories produced towel in Denizli, Turkey. In this way, the resulting pulp, purified with NaOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were bleached. The bleached cellulose was mercerized with sodium hydroxide solutions at 0°C. Then, Methyl Cellulose (MC) was synthesized by dimethyl sulfate (DMS) under the microwave irradiation. The structure of synthesized MC was characterized by analytical and spectroscopic methods (<sup>1</sup>H-, solid-<sup>13</sup>C-NMR, FT-IR). In addition, MC, found viscosity of 400 cP and DC value of 1.37, was investigated the surface morphology by SEM and the thermal behavior by DTA –TG and DSC analyses. Besides, the effect of the time of hydration (the starting time of the setting) on the cement paste was investigated. While the starting time of the setting in standard sample by the 100th minute, this time has shifted to 140th minute with the addition of MC. It was observed that the addition of MC at 4/1000 (w / w) increased to 230 minutes when the time of hydration was carried out at 180th minutes in the standard sample.

**Keywords:** *Waste cellulose, methyl cellulose, microwave irradiation, NMR, time of setting*

### 1. GİRİŞ

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.

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 [1,2]. Bu maddenin molekül formülü, elementel analiz yöntemiyle C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> olarak belirlenmiş ve nişasta ile izomer olduğu

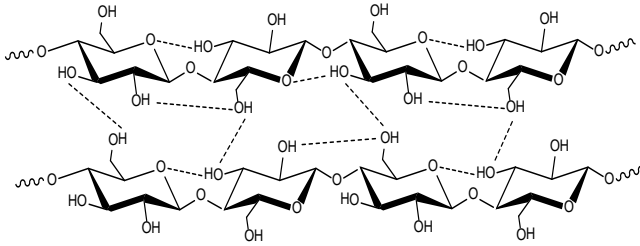
görülmüştür. Payen’in çalışmaları üzerine Fransız akademisi 1839 yılında "selüloz"u literatürlerde kullanmıştır [3].

Selüloz, kimyasal formülü (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> olan dallanmamış yapıdaki β-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 [4]. Yıllık yenilenebilir kaynaklardan 10<sup>11</sup>-10<sup>12</sup> ton selüloz sentezlenmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisinde β-D glikopiranoz ünitesinde olan en düşük serbest molekülünün enerji konfor-masyonun <sup>4</sup>C<sub>1</sub> olduğu görülür. Böylece hidroksil gruplar ekvatorial halka düzleminde düzenlenmiş ve hidrojen atomları ekseninde dikey pozisyonadadırlar [5]. Selülozun her bir glikoz ünitesi için üç adet hidroksil grubu C-2, C-3, C-6 numaralı atomlarda bulunur, burada oksijen

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

atomları ile hidroksil gruplar arasında glikozid bağı oluşturacak şekilde her ikisi de etkileşir [6,7]. Bir selüloz molekülü içindeki glikoz birimlerinin sayısı polimerizasyon derecesi (DP) olarak ifade edilmektedir.

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 bağı oluştururlar (Şekil 1). Selüloz yaygın organik çözücülerde ve su içinde çözünmez [5-8].



Şekil 1. Selülozda hidrojen bağları

Güçlü hidrojen bağları ve vander walls bağları selülozda kristalin ve amorf şeklinde karışım halindedir [9,10]. Amorf selüloz ve kristalin selüloz oranı veya kristalinite derecesi, proses ve selülozun türüne göre belirlenir [11]. Pamuk % 40-45 kristalinite derecesine sahiptir ve 4-5 nm kristalin genişliğindedir [12]. 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 [13].

Suda çözünmeyen selüloz türevleri, su ya da organik çözücülerde çözünürler ve bu özellikleri sayesinde selüloz eter ve esterleri birçok uygulama alanında kullanılır [14-17]. Selüloz eterleri genellikle iki aşamada ( $S_N2$ ) elde edilir. İlk olarak selüloz NaOH ile muamele edilerek meriserizasyon yapılır. Alkali selüloz alkalın koşullar altında eterleşme reaksiyonuna tabi tutulmaktadır. Genellikle NaOH alkali olarak kullanılmaktadır. İkinci aşamada ise istenilen türeve göre ilgili kimyasallarla etkileştirilirler. Eterifikasyon, heterojen ya da homojen sistemler içinde sürekli ya da kesikli reaksiyon olarak gerçekleş-tirilebilir [18,19].

Selüloz türevleri, üretim süreçlerine ve fonksiyonel gruplarına göre sınıflandırılır. Selüloz türevleri ağırlıklı olarak çimento, seramik, tarım, gıda, kozmetik, eczacılık, diyet, tekstil, boya katkı maddeleri, ambalaj malzemeleri, ilaç bileşenleri ve membran malzemeleri gibi ince özel kimyasallarda katkı maddesi olarak kullanılırlar [14,18-23].

Metil selüloz (MS) ilk kez Suida tarafından sentezlenmiştir [24,25]. Metil selüloz iyodometan, klorometan ve dimetil sülfat kullanılarak Williamson eterifikasyonu ile sentezlenmektedir [14,15,18-20,26,27]. İkame derecesi (DS), bağı olarak kullanılan alanları ve amaçları değişmektedir. Bağlanılmak istenen substitute grup ile reaksiyona girmiş anhidroglükoz birimi üzerindeki hidroksil gruplarının ortalama sayısı DS

değerini vermektedir. Selüloz molekülünün her bir anhidroglükoz birimi üç hidroksil grubuna sahip olduğu için DS'nin en yüksek değeri üçtür (DS=3). MS'ler suda çözünür metil selüloz (1,3 – 2,0 arasında değişen substitüsyon derecesine (DS) sahip), alkali ortamda çözünebilir metil selüloz (0,25 – 1,0 arasında değişen DS değerli) ve % 2-8 sulu NaOH çözeltisi içinde çözünebilir daha düşük substitüsyon derecesine sahip olan metil selüloz olmak üzere ayrılmaktadır [25].

Selülozun, konsantre NaOH çözeltisi ile meriserizasyonunda 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 [28].

Metil selülozun en büyük özelliği bünyesinde su tutmasıdır. Böylece buldukları ortamda suyu çekerler ve belirli bir süre suyu bünyesinde hapsederler. Metil selülozlar harç yapımında uygulanma süresinin ayarlanabilmesine imkân vermektedir. Harcın kıvamını geliştirerek taraklama işlemini kolaylaştırmaktadır. Harcın kayma direncini artırarak zemine yapışma mukavemetini güçlendirmektedir.

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 prizinin geri dönüşümü yoktur ve mukavemeti düşük, kalitesiz beton oluşmasına neden olur. Bu nedenle beton kuruma esnasında suyu tutması ve hidrasyonunun düşük olması istenmektedir. Metil selülozun çimento pastası karışımında prizlenmeye olan etkinin araştırılması için "vicat deneyi" yapılmıştır.

Bu çalışmada tekstil fabrika-larında ortaya çıkan havlu kırpıntıları temizlenerek ağırtılıp MC sentezlenmiştir. Yapısı aydınlatılan MC'un çimento patasında su tutarak prizlenme süresine etkisi araştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Pamuklu tekstil atıkları (Denizli havlu fabrikalarındaki kırpıntılar), sodyum hidroksit (NaOH), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), dimetil sülfat ( $(CH_3)_2SO_4$ ), asetik asit ( $CH_3COOH$ ), portland çimento CEM II 42,5.

#### 2.1.2. Kullanılan Cihazlar

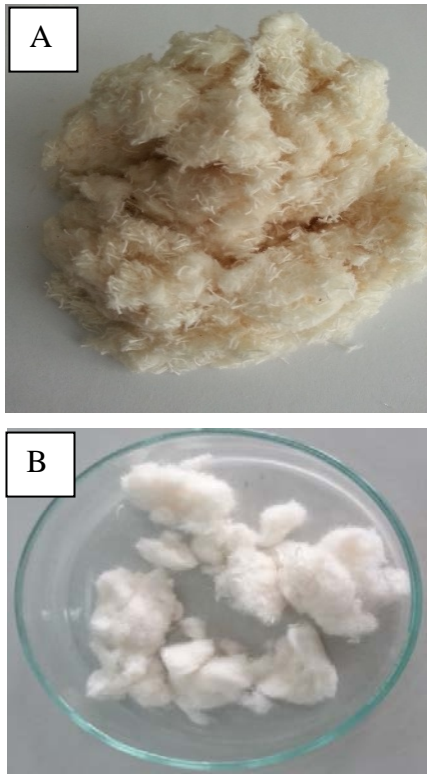
Nükleer Magnetik Rezonans: ( $^1H$ -NMR) Spektrofotometresi: Bruker Biospin300 MHz NMR Spektrometresi ve Nükleer Magnetik Rezonans: (katı-

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

Mikrodalga Cihazı: Milestone's Start Synth ACT38 ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Pekkin Elmer DSC 800, KSÜ, Kimya Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş. 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 KSÜ, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş. Viskozimetre: Brookfield Digital Viskozimetresi Prime DV-I, KSÜ, Çevre Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş.

## 2.2. Metod

Pamuklu tekstil atıkları Denizli'de havlu üreten fabrika kırıntıları olarak temin edilmiştir. Metil selüloz ağartma, merserizasyon ve dimetil sülfat ile reaksiyonu olmak üzere 3 aşamada sentezlenmiştir (Şekil 2) [29].



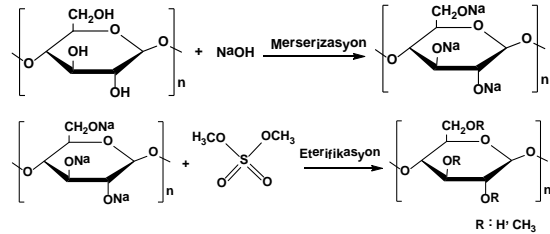
Şekil 2. Atık havlu kırıntısı (A) ve ağartılmış selüloz (B).

### 2.2.1. Metil Selülozun Sentezi

Tekstil atığı 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. Donmuş karışımda oluşan jeller parçalanarak oda sıcaklığına getirilmiştir. Sonra bu

karışım üzerine 20 mL su ve 2.5 g dimetil sülfat (DMS) ilave edilerek 20 dakika boyunca 75 °C'de mikrodalga ışınına karıştırılarak maruz bırakıldı. 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 sıcak su ile 3 kez yıkanarak süzüldü. Ürün, 80 °C vakumda kurutuldu (Şekil 3) [30].

Elde edilen ürünün analitik ve spektroskopik (FT-IR, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR,) yöntemlerle yapısı karakterize edildi. Yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle, termal bozunma DTA-TG ve DSC analizleriyle incelenerek viskozitesi Brookfield viskozimetresi ile belirlendi.



Şekil 3. Merserizasyon ve Metil selülozun sentezinin kimyasal reaksiyonu

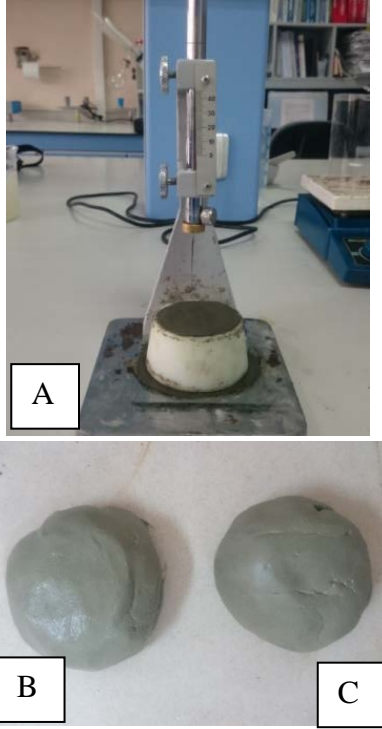
### 2.2.2. Viskozite Ölçümü

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

### 2.2.3. Çimento Pastasında Prizlenme (Hidrasyon) Süresine Metil Selülozun Etkisinin Belirlenmesi

Vicat deneyi; vicat deneyi çimento pastasının donma süresini belirlemek için yapılan deneydir. Standart deneyde başlangıçta 500 g CEM II 42,5'lük portland çimento ve 135 g su hamur haline getirilmiştir (Şekil 4). Bu kıvamda hazırlanan çimento hamuruna vicat aleti ile 10 dakika aralıkla serbest düşürülerek priz başlama ve bitiş süreleri hesaplanmıştır. Sonraki adımda diğer numunelerin içerisine belirli oranlarda MC ilave edilerek deney tekrar edilip prizlenme süresi belirlenmiştir.

Prizlenme başlangıç ve bitiş süreleri, ilave edilen MC miktarı (Tablo 1)'de verilmiştir. Tablo 1'e göre; her 10 dakikada vicat düzeneğinin iğnesinin numuneye saplanma değerleri milimetre (mm) cinsinden verilmiştir.



Şekil 4. Vicat düzeneği (A), çimento pastası (B), 1/1000 (w/w) metil selüloz içeren pasta (C) görünümü

İlk iğne en derinde olduğundan skalada en küçük değer sıfır olarak okunur. Sonra her geçen süreyle saplanma değerleri skalada giderek artmaktadır. Bu ölçümler için 1 adet standart ve 5 adet 1000 gramlık çimento numunesi içerisine 0,5; 1; 2; 3; 4 gram metil selüloz ayrı ayrı numunelere ilave edilerek hazırlanmıştır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, % 100 pamuk içerikli havlu üreten tekstil fabrikalarının atık 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. 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 içerdiği mevcut safsızlıkların yapısı ve miktarı değişkendir.

Tablo 1. Metil selüloz eklenen çimento pastasının prizlenme sürelerine göre skala değerleri

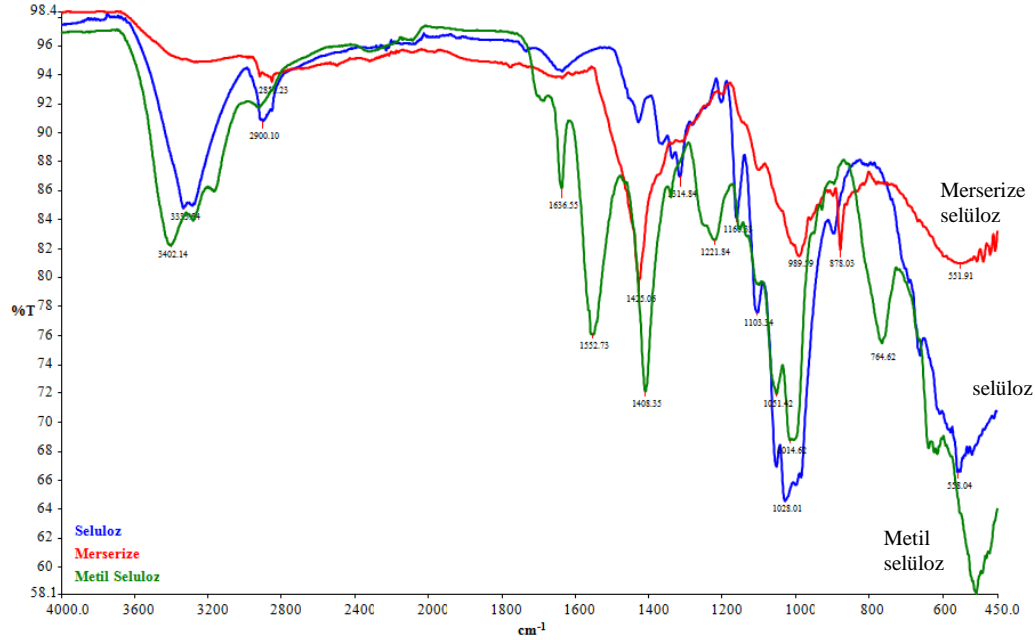
Süre (dk)	Standart (mm)	0,5/1000 (mm)	1/1000 (mm)	2/1000 (mm)	3/1000 (mm)	4/1000 (mm)
10	16	16	16	16	16	16
20	16	16	16	16	16	16
30	16	16	16	16	16	16
40	16	16	16	16	16	16
50	16	16	16	16	16	16
60	16	16	16	16	16	16
70	16	16	16	16	16	16
80	16	16	16	16	16	16
90	16	16	16	16	16	16
100	<b>17</b>	16	16	16	16	16
110	19	16	16	16	16	16
120	21	<b>18,5</b>	<b>18</b>	16	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>

Ağartılan selülozun merseziyasyonundan sonra mikro dalga ışınları altında MC sentezlenerek FT-IR, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ile yapısı aydınlatılmıştır. Ayrıca yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle, termal bozulmaları ise DTA-TG ve DSC analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen MC'un spektrumlarının deneysel sonuçlar ve literatürler ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Selülozun, merseziye selülozun ve metil selülozun FT-IR spektrumu Şekil 5'de verilmiştir. Bu spektrumlardan da görüldüğü gibi selüloza ait karakteristik OH gruplarına ait 3335 cm<sup>-1</sup>'deki titreşim bantlarının merseziye selülozun FT-IR spektrumunda kaybolduğu anlaşılmaktadır. Bu durum merseziye selülozun NaOH ile etkileşimine atfedilmektedir. MC'nin FT-IR spektrumunda etkileşimden kalan bu O-H gruplarının titreşim bantları su pikleri ile örtüşerek 3402 ila 3250 cm<sup>-1</sup> aralığında geniş ve yayvan olarak görülmektedir. Bu OH gruplarının varlığı halkadaki bazı hidroksil gruplarının tamamen reaksiyona girme-

diğinden kaynaklanmaktadır. Karakteristik metoksi (-OCH<sub>3</sub>) gruplarındaki ve selüloz ünitesindeki C-H gerilme bantları ise 3000-2850 cm<sup>-1</sup> aralığında görülmüştür. Glikoz halkasındaki C-O gerilmeleri 896 cm<sup>-1</sup> ile 1163 cm<sup>-1</sup> arasında görülmektedir. 1574 cm<sup>-1</sup> civarında

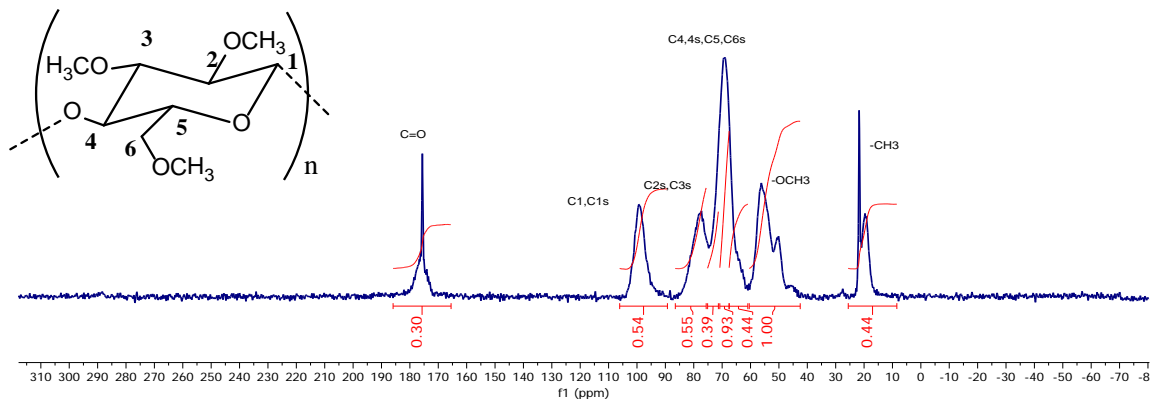
gözlenen band, doğal olarak emilen suyun titreşimine tekabül etmektedir [31].



Şekil 5. Selüloz, merserize selüloz ve metil selülozun FT-IR spektrumu

MC'in katı-<sup>13</sup>C-NMR spektrumu (Şekil 6) incelendiğinde selüloz iskeletindeki karbon atomlarına ait sinyallerin 99.33 ppm (C<sub>1</sub>, C<sub>1s</sub>), 77.79 ppm (C<sub>2s</sub>, C<sub>3s</sub>), 69.44 ppm (C<sub>4</sub>, C<sub>4s</sub>), 69 ppm (C<sub>5</sub>), 67.52 ppm (C<sub>6s</sub>), 56.19 ppm'de (-OCH<sub>3</sub>) olduğu gözlenmiştir (Şekil 6). Ayrıca

nötralizasyon sırasında ortamda kalan asetik asite ait C=O piki 175.59 ppm'de, -CH<sub>3</sub> grubu piki ise 21.72 ppm'de <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda açıkça görülmektedir. MC'in katı-<sup>13</sup>C-NMR spektrumunun literatürler ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir [32].



Şekil 6. Metil selülozun katı-<sup>13</sup>C NMR spektrumu

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 [33].

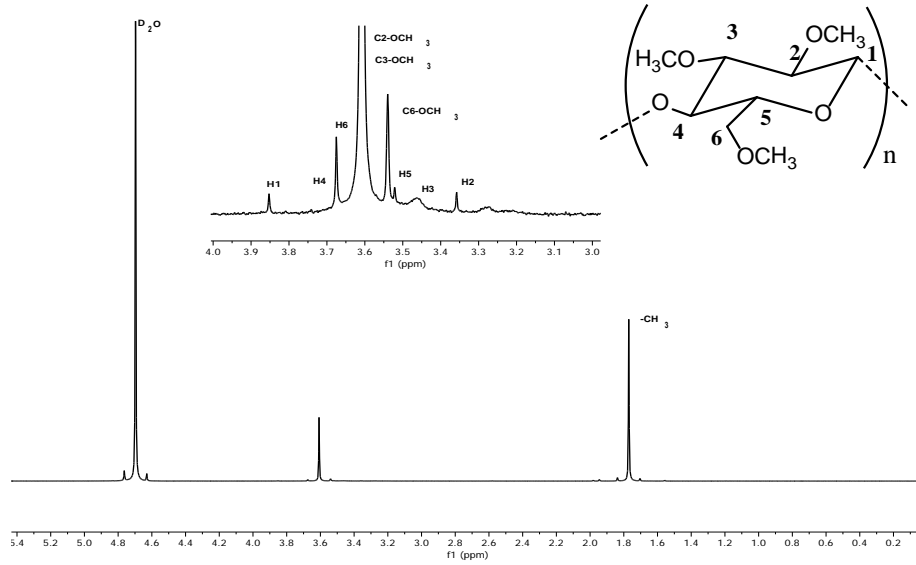
$$\begin{aligned} DS &= C_{1,1s} + C_{4,4s} + C_{6s} \\ &= 0.54 + 0.39 + 0.44 \\ &= 1,37 \end{aligned}$$

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 üzerin-deki substitute olan hidroksil grupları

MC'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu D<sub>2</sub>O çözücü ortamında alınmıştır. MC'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda

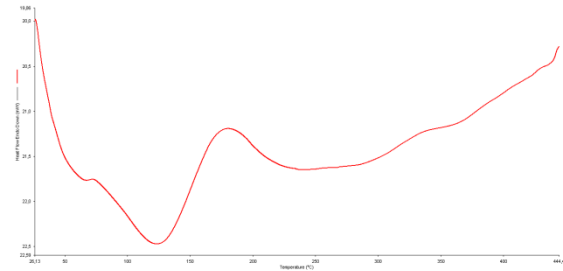
görüldüğü gibi metoksi grubu (-OCH<sub>3</sub>) proton sinyalleri 3.61 ppm'de, selüloz iskeletine ait halka protonlarla 3.85 – 3.36 ppm aralığında bir biriyle üst üste gelerek pikin şiddetini arttırmaktadır (Şekil 7). MC'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu literatürler ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir [32]. 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 7. Metil selülozun <sup>1</sup>H NMR spektrumu

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 8).

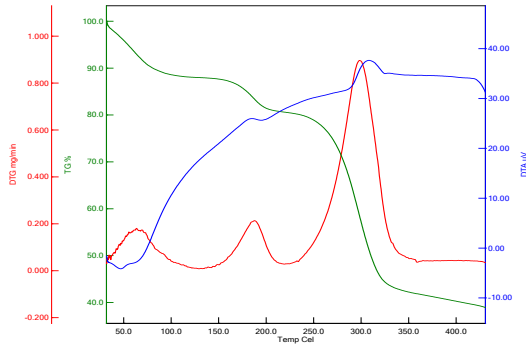


Şekil 8. Metil selülozun DSC eğrisi

#### Metil selüloz'un entalpi değerleri:

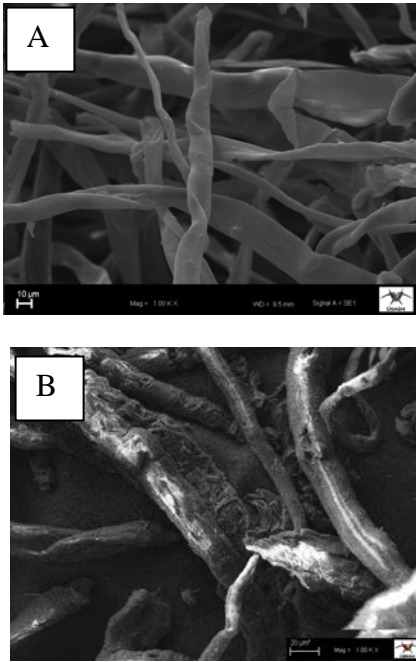
- 1-) 50 – 100 °C aralığında = ΔH ( 12,1125 j/g)
- 2-) 100 - 150 °C = ΔH ( 39,8466 j/g)
- 3-) 200 – 400 °C = ΔH ( 36,7069 j/g)

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 9).



Şekil 9. Metil selülozün DTA-TG termal analizi

Aşağıda ağartılmış, merserize selülozün ve MC'nin yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri görülmektedir (Şekil 10). Ağartılmış linterin SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi lifler bozulmadan kalmıştır. Merserize selülozün yüzeyindeki değişimler ayırt edilmektedir. Dimetil sülfat ile reaksiyona giren linterin yapısında bozulmalar meydana gelmiştir.



Şekil 10. Havlu kırıntısı (A) ve MC'un (B) 1.00KX SEM görüntüsü

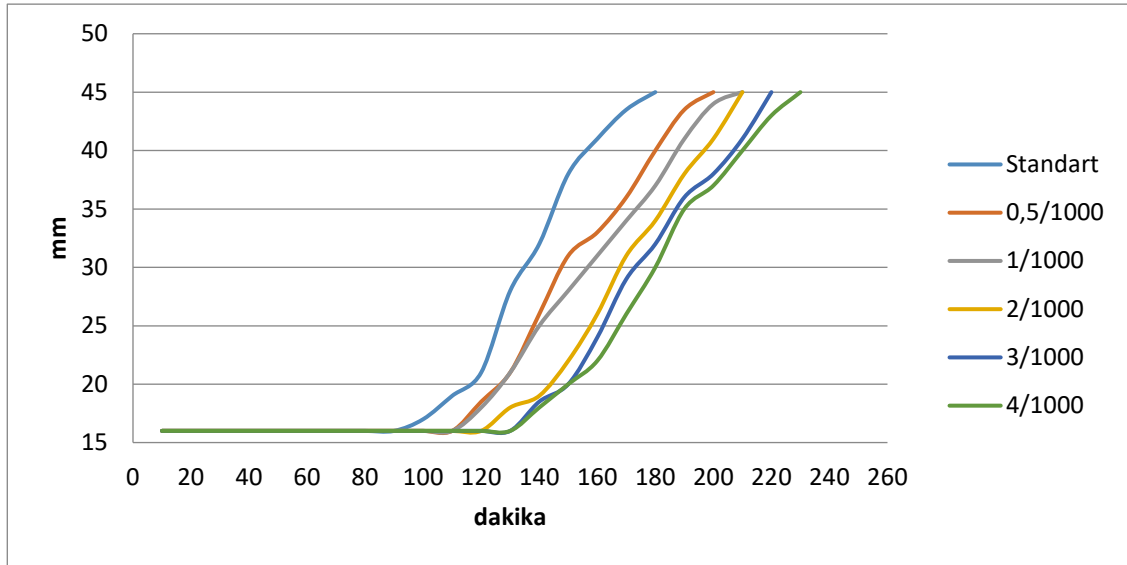
### 3.1. Çimento Pastasında Prizlenme (Hidratasyon) Süresine Metil Selülozün Etkisinin Belirlenmesi

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. 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 ısı 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 istenmemektedir. Metil selülozün çimento pastası karışımında prizlenmeye olan etkisinin araştırılması için *vicat deneyi* yapılmıştır.

Vicat deneyi sonuçlarından da anlaşıldığı üzere çimento pastasına ilave edilen MC oranına paralel olarak priz başlama süresi ve priz bitiş süresini standart numuneye nazaran her iki noktayıda uzattığı görülmüştür. Standart numune 100'üncü dakikada prizlenmeye başlarken, MC ilavesiyle bu süre 140'üncü dakikaya kaymıştır. Hidratasyon bitiş standart numunedeki 180'üncü dakikada gerçekleşirken 4/1000 oranında MC ilavesiyle 230'üncü dakikaya uzadığı görülmüştür (Şekil 11). Bunun sonucu olarak, MC'nin çimentoya ilavesi uygulama alanlarında kullanım kolaylığı sağlamaktadır.

## 4. SONUÇLAR

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. Bu bağlamda, havlu fabrikalarından atık olarak çıkan kırıntılardan selüloz eterlerinden biri olan metil selüloz mikrodalga ışını altında kısa zamanda sentezlenmiştir. Elde edilen metil selülozün yapısı analitik ve spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Ayrıca SEM görüntüleriyle yüzey morfolojileri, termal analizlerle ise kararlılıkları incelenmiştir. MC'un DS değeri  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan 1,37 hesaplanarak viskozitesi 400 cP olarak ölçülmüştür.



Şekil 11. Çimento pastası ile metil selüloz karışımının prizlenme süresi (1000 g çimento içerisindeki 0.5, 1, 2, 3, 4 g MC miktarları)

Bu çalışma kapsamında MC'un çimento pastasında prizlenme süresi (hidratasyon) üzerine etkisi araştırılmıştır. Çimento pastasında kullanılan metil selüloz oranının artırılması ile çimentonun prizlenmeye başlama süresinin ve prizlenme bitiş süresinin uzadığı gözlenmiştir. Böylece sıcak havalarda beton dökülürken, karıştırılma ve yerleştirme işlemleri arasındaki sürenin uzun olduğu durumlarda, 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 hidrasyona (su kaybına) neden olacağından MC ilavesi ile hidrasyonun azalacağı ve daha kaliteli beton elde edileceği görülmüştür.

## 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma KSÜ araştırma fonu tarafından BAP Projesi ve No:2013/2-10YLS kodu ile desteklenmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1]. Payen, A., Hebd, CR., 1838. Seances Acad. Sci., a) 7: 1052 (1838); b) 7: 1125.
- [2]. Hess, K., 1938. *Zellst. Pap.*, 18: 302–305.
- [3]. 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.
- [4]. 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.
- [5]. Krässig, H.A., 1993. Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity. Gordon and Breach science publishers. *Polymer Monographs*, 11.
- [6]. Sarko, A., 1978. What is the crystalline structure of cellulose. *TAPPI Journal*, 61 (2): 59-61.
- [7]. Osullivan, A.C., 1997. Cellulose: The structures lowly unravels. *Cellulose*, 4: 173–207.
- [8]. Sarko, A., Muggli, R., 1974. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. III. Valonia Cellulose and Cellulose II. *Macromolecules*, 7: 486-494.
- [9]. Meyer, K.H., Mark, H., 1928. The Structure of the Crystallized components of Cellulose. *Berichte der Deutschen Chemica Gesellschaft*, 61B: 593-614.
- [10]. Meyer, K.H., Misch, L., 1937. Positions des atomes dans le nouveau mode de spatial de la cellulose. *Helvetica Chimica Acta*, 20: 232-245.
- [11]. Fink, H.P., Hofman D., Philipp, B., 1995. Some Aspects of Lateral Chain Order in Cellulosics From X-Ray Scattering. *Cellulose*, 2: 51-70.
- [12]. Morosoff, N., 1974. Never dried cotton fibres. Crystallinity and crystallite size. *Journal of Applied Polymer Science*, 18: 1837-1854.
- [13]. Hermans, P.H., 1949. Physics and Chemistry of Cellulose Fibres. New York: Elsevier. 13-20.
- [14]. Greminger, 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.
- [15]. Fengel, D., Wegener, G., 1984. Wood. Chemistry, Ultrastructure and Reactions. Walter de Gruyter. Berlin/New York.



- [16]. 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.
- [17]. Zhang, L.M., 2001. New Water-Soluble Cellulosic Polymers: A review. *Macromol. Mater. Eng.*, 286: 267-275.
- [18]. Brandt, L., 1986. Cellulose Ethers. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [19]. Donges, R., 1990. Non-Ionic Cellulose Ethers. *British Polymer Journal*, 23: 315-326.
- [20]. Nikitin, N. I., 1962. Cellulose Ethers. In: The Chemistry of Cellulose and Wood, 307-358.
- [21]. 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.
- [22]. 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.
- [23]. 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.
- [23]. 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.
- [24]. Suida, W., 1905. *Monatsh.*, 26 413.
- [25]. 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.
- [26]. 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.
- [27]. Hon, D.N.S., Shiraishi, N., 1991. Wood and Cellulose Chemistry. Marcel Dekker Inc. New York.
- [28]. Krassig, 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.
- [29]. Koç, A., 2015. Pamuklu Tekstil Atıklarından Selüloz eldesi, Metil-selüloz sentezi, Karakterizasyonu ve kullanım alanlarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- [30]. 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.
- [31]. Bridgwater, A., Mumford, C., 1980. Waste Recycling and Pollution Control Handbook. Van Nostrand Reinhold Company, U.S.A.
- [32]. 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.
- [33]. Ye, D., Farriol, X., 2007. Preparation and Characterization of Methylcelluloses From Some Annual Plant Pulps. *Industrial Crops and Products*, 26: 54-62.