

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL ATIK MATERYAL LİGNİNİNDEN  
YÜZEY AKTİF MADDE ELDESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Burcu KANGAL BÜYÜKDERE**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Kimya**

**OCAK 2011**



**DOĞAL ATIK MATERYAL LİGNİNİNDEN  
YÜZEY AKTİF MADDE ELDESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Burcu KANGAL BÜYÜKDERE  
(509071203)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.12.2010**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 27.01.2011**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. OYA ATICI (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet AKAR (İTÜ)  
Doç.Dr. Beraat ÖZÇELİK (İTÜ)**

**OCAK 2011**



## ÖNSÖZ

Tez çalışmamda maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım, değerli hocam Prof.Dr. Oya ATICI'ya sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca Araş. Gör. H. Cüneyt ÜNLÜ'ye de bilimsel katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme, bana her zaman anlayış ve sabır gösterip yanımda olan eşim Ender BÜYÜKDERE'ye sonsuz teşekkür ederim

Çalışmalarım sırasında bana gerekli maddi destek sağlayan İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve değerli hocalarıma, teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2011

Burcu KANGAL BÜYÜKDERE



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                        |      |
|------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                             | iii  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                      | v    |
| KISALTMALAR .....                                                      | vii  |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                   | ix   |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                     | xi   |
| ÖZET.....                                                              | xiii |
| SUMMARY .....                                                          | xvii |
| 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....                                                  | 1    |
| 2. TEORİK KISIM.....                                                   | 3    |
| 2.1 Ligninin Yapısı.....                                               | 3    |
| 2.2 Lignin Eldesi ve Çeşitleri.....                                    | 6    |
| 2.2.1 Analitik ligninler .....                                         | 6    |
| 2.2.2 Endüstriyel ligninler.....                                       | 8    |
| 2.3 Ligninin Endüstriyel Kullanım Alanları .....                       | 10   |
| 2.3.1 Bağlayıcı olarak lignin .....                                    | 10   |
| 2.3.2 Emülsiyonlayıcı ve dispers edici olarak lignin .....             | 12   |
| 2.3.3 Akışkanlaştırıcı olarak lignin .....                             | 14   |
| 2.3.4 Kenetleyici olarak lignin .....                                  | 15   |
| 2.4 Ligninin Yüzey Aktif Madde Olarak Kullanımı .....                  | 16   |
| 2.4.1 Yüzey aktif madde nedir? .....                                   | 16   |
| 2.4.2 Ligninden Yüzey Aktif Madde Elde Edilmesi.....                   | 19   |
| 2.4.2.1 Ligninden anyonik yüzey aktif madde elde edilmesi.....         | 19   |
| 2.4.2.2 Ligninden katyonik yüzey aktif madde elde edilmesi.....        | 23   |
| 2.4.2.3 Ligninden noniyonik yüzey aktif madde elde edilmesi .....      | 28   |
| 3. DENEYSEL KISIM .....                                                | 31   |
| 3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....                               | 31   |
| 3.2 Kullanılan Cihaz ve Yöntemler.....                                 | 32   |
| 3.3 Çay Atığından Lignin Eldesi.....                                   | 32   |
| 3.3.1 Çay atığının ekstraksiyonu .....                                 | 32   |
| 3.3.2 Çay lignininin elde edilmesi .....                               | 33   |
| 3.4 Çay Ve Mısır Lignininin Hidroksimetilasyon Reaksiyonu.....         | 34   |
| 3.5 Hidroksimetillenmiş Çay ve Mısır Ligninin MAN ile reaksiyonu ..... | 34   |
| 3.6 MAN Modifiye Çay Ligninin NaHSO <sub>3</sub> ile Reaksiyonu .....  | 34   |
| 3.7 Maddelerin Molekül Ağırlığı Tayini.....                            | 35   |
| 3.8 Hidroksi Tayini .....                                              | 35   |
| 3.9 Çift Bağ Belirleme Testi (Brom Katılması) .....                    | 36   |
| 3.10 Yüzey Aktif Maddenin Cinsinin Tayini.....                         | 36   |
| 3.11 Köpüklenme Kabiliyeti tayini .....                                | 37   |
| 3.12 Yüzey Geriliminin Belirlenmesi (Du Nouy metodu).....              | 38   |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....                                          | 39   |
| 4.1 Çaydan Lignin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu .....              | 39   |

|                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2 Çay ve Mısır Ligninlerinin Hidroksimetilasyonu .....                    | 45        |
| 4.3 Hidroksimetillenmiş Çay ve Mısır ligninlerinin MAN ile reaksiyonu ..... | 50        |
| 4.4 MAN Çay lignininin NaHSO <sub>3</sub> ile Reaksiyonu.....               | 54        |
| 4.5 Sentezlenen Ürünlerin Karakterizasyonu .....                            | 57        |
| 4.5.1 Çift bağ belirleme testi (Br katılması).....                          | 57        |
| 4.5.2 Molekül ağırlığı ve hidroksi tayini.....                              | 59        |
| 4.5.3 Reolojik analizler .....                                              | 61        |
| 4.5.4 Yüzey aktif madde cinsinin tayini.....                                | 63        |
| 4.5.5 Köpüklenme kabiliyeti tayini .....                                    | 65        |
| 4.5.6 Yüzey geriliminin belirlenmesi (Du Nouy metodu) .....                 | 65        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>                                         | <b>67</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                       | <b>69</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                        | <b>75</b> |



## **KISALTMALAR**

|              |                                      |
|--------------|--------------------------------------|
| <b>DMSO</b>  | : Dimetil sülfoksit                  |
| <b>FA</b>    | : Formaldehit                        |
| <b>FTIR</b>  | : Fourier Transform Infra Red        |
| <b>H-NMR</b> | : Hidrojen nükleer manyetik rezonans |
| <b>HCl</b>   | : Hidroklorik asit                   |
| <b>İPA</b>   | : İzopropil alkol                    |
| <b>THF</b>   | : Tetra hidro furan                  |



## ÇİZELGE LİSTESİ

|                                                                                                  | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 2.1: Yüzey aktif maddelerin kimyasal olarak sınıflandırılması.....                       | 18           |
| Çizelge 3.1: Sentetik yüzey aktif maddelerin kalitatif tayinleri .....                           | 36           |
| Çizelge 4.1: Atık çaydan lignin çekilmesi sonuçları .....                                        | 41           |
| Çizelge 4.2: Çay ve mısır ligninlerinin hidroksimetilasyon reaksiyon koşulları ve sonuçları..... | 47           |
| Çizelge 4.3: Hidroksimetillenmiş çay ve mısır ligninlerinin MAN ile reaksiyon sonuçları.....     | 51           |
| Çizelge 4.4: MAN çay ligninlerinin NaHSO <sub>3</sub> ile reaksiyon sonuçları .....              | 55           |
| Çizelge 4.5: Hidroksi miktarı ve molekül ağırlığı ilişki tablosu .....                           | 60           |
| Çizelge 4.6: Reoloji analizleri sonuçları.....                                                   | 62           |
| Çizelge 4.7: Sentetik yüzey aktif maddelerin kalitatif tayinleri .....                           | 63           |
| Çizelge 4.8: Yüzey gerilimi analiz sonuçları.....                                                | 66           |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1: Çimento parçacıklarının zeta potansiyeli .....                                                   | 15 |
| Şekil 2.2: Düşürülmüş yüzey gerilimi .....                                                                  | 16 |
| Şekil 3.1: Çay lignininin çekilmesi.....                                                                    | 33 |
| Şekil 3.2: Köpüklenme kabiliyeti ölçme cihazı.....                                                          | 37 |
| Şekil 3.3: Dereceli kapla köpük tayini.....                                                                 | 37 |
| Şekil 3.4: Du Nouy gerilim ölçer.....                                                                       | 38 |
| Şekil 4.1: Çay ve mısır ligninlerinin FTIR spektrumları.....                                                | 43 |
| Şekil 4.2: Lç (DMSO) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....                                                     | 44 |
| Şekil 4.3: Hidroksimetillenmiş mısır ligninlerine ait FTIR spektrumları.....                                | 48 |
| Şekil 4.4: Hidroksimetillenmiş çay ligninlerine ait FTIR spektrumları .....                                 | 48 |
| Şekil 4.5: HmLç (DMSO) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....                                                    | 49 |
| Şekil 4.6: Maleikanhidrit modifiye çay ve mısır ligninlerine ait FTIR spektrumları .....                    | 52 |
| Şekil 4.7: MANç (DMSO) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....                                                   | 53 |
| Şekil 4.8: NaHSO <sub>3</sub> ile reaksiyon sonrası çay ve mısır ligninlerine ait FTIR<br>spektrumları..... | 56 |
| Şekil 4.9: Sİfç <sup>1</sup> H-NMR (DMSO) spektrumu.....                                                    | 58 |
| Şekil 4.10: Lç ve bromlama reaksiyonu sonrası FTIR spektrumları.....                                        | 58 |
| Şekil 4.11: HmLç ve bromlama reaksiyonu sonrası FTIR spektrumları .....                                     | 58 |
| Şekil 4.12: MANç ve bromlama reaksiyonu sonrası FTIR spektrumları .....                                     | 59 |
| Şekil 4.13: Newtonian ve Non-Newtonian akışeğrileri .....                                                   | 61 |
| Şekil 4.14: Hidroksimetillenmiş ürünün yüzey aktif madde cinsi tayin analizi .....                          | 63 |
| Şekil 4.15: Maleikanhidrit modifiye ürünün yüzey aktif madde cinsi tayini .....                             | 64 |
| Şekil 4.16: Sülfolanmış ürünün yüzey aktif madde cinsi tayin analizi .....                                  | 64 |
| Şekil 4.17: Köpük miktarı tayini sonucu ürünlerin köpük miktarları analizi .....                            | 65 |



## **DOĞAL ATIK MATERYAL LİGNİNİNDEN YÜZEYAKTİF MADDE ELDESİ**

### **ÖZET**

Ülkemizde her yıl önemli oranda değişik özelliklere sahip endüstriyel atıklar ortaya çıkmaktadır. Bitkisel ya da odunsu atık materyallerin yapısında ağırlıklı olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunmaktadır. Bu atıkların yapısal özellikleri göz önüne alınarak yapıya farklı fonksiyonellere kazandırılıp değerlendirilmesi ve endüstride kullanılabilir maddelere dönüştürülmesi ile, endüstride ana ve yardımcı materyel olarak kullanımı günümüzün en gözde çalışmaları arasındadır. Grubumuz doğal atıkların geri dönüşümüyle çalıştığı için bu çalışma doğal atıkların geri dönüşümü üzerinedir.

Kullanılmış çay ve mısır koçanı da birer endüstriyel atıktır. Yapıları incelendiğinde ortalama olarak, çayda %20 hemiselüloz, %30 selüloz, %40 lignin mısır koçanında ise %10 lignin, %30 ksilan, %35 selüloz, %10 nişasta ve %10 protein olduğu görülmüştür. Çay atığı ve mısır koçanın bileşen türlerine ve bu türlerin bulunma yüzdelerine bakılarak, lignin miktarının kullanılmaya değer oranlarda olduğu, geri dönüşümlerinin hem çevre hem de endüstri açısından büyük fayda sağlar.

Yüzey aktif maddeler iyi çözünme, emülsüye etme, dispers etme, temizleme, köpük verme vb. özelliklerinden dolayı birçok endüstri alanında kullanılan önemli bir maddedir. Atık materyallerin modifiye edilerek yüzey aktif maddelere dönüştürülmesi, günümüzün gözde çalışmalarındandır. Yüzey aktif madde fonksiyonelliteli ligninlerin kozmetik, boya, yapı kimyasalları, temizlik ürünleri vb. endüstriyel alanlarda kullanıldıkları bilinmektedir. Bu nedenle atık materyel bileşenlerinden yüzey aktif madde elde edilmesi hem atık materyalin değerlendirilmesi hem de biyoyüzey aktif madde elde edilmesi yönünden önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, çay ve mısır koçanı atık materyallerinden lignin elde edilmesi, elde edilen ligninin hidrosimetilasyonla suda çözünür hale getirilmesi, hidrosimetillenmiş ligninin maleikanhidritle reaksiyona sokularak hem yeni fonksiyonelite kazandırılması hem de noniyonik yüzey aktif madde elde edilmesi ve

son olarak da maleik anhidritli maddeye sodyum bisülfid katılması yapılarak anyonik yüzey aktif madde elde etmektir

Atık çayın organik çözücülerde çözünen kısımları ve boyar maddelerinden arındırmak amacıyla 2:1 oranında toluen:etanol karışımıyla Soxhlet cihazı ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. İşlem sonunda atık çay açık havada kurutuldu. Ekstraksiyon yapılmış kurutulmuş çaya daha sonra NaOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltilerinde parçalama reaksiyonu gerçekleştirildi. En uygun koşul %67 NaOH, %27 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 60°C ve 0,5 saat olarak bulundu. Reaksiyon sonunda çay çözeltisi süzülüp çözelti kısmı selulozik katıdan ayrıldı. 4N HCl ile çözelti kısmının pH'ı 5'e getirilip çözelti hacminin üç katı kadar İPA eklenerek hemiselülozun çökmesi sağlandı. Çöken hemiselüloz, santrifüj ile ayrılıp çözelti kısmı dekante edildi. Kalan çözelti içerisindeki İPA destilasyon ile ayrıldı. Son olarak kalan çözeltinin pH'ı 4N HCl çözeltisiyle 1,5'e indirilerek ligninin çökmesi sağlandı ve santrifüj ile çöktürülerek çözücü kısmından ayrılıp freeze dryer ile kurutuldu. En yüksek lignin eldesi verimi %15 olarak bulundu. Mısır koçanı lignini grubumuzca yapılan önceki çalışmalardan elimizde olduğu için mısırdan lignin elde edilmedi. Elde edilen çay lignini ve elimizde bulunan mısır ligninleri spektral analizlerle doğrulandı. FTIR spektrumlarında ligninin karakteristik pikleri olan 1720 cm<sup>-1</sup> çay/1709 cm<sup>-1</sup> mısır konjuge olmayan karbonil pikleri, 1655 cm<sup>-1</sup> çay/1648 cm<sup>-1</sup> mısır konjuge karbonil pikleri, 1531 cm<sup>-1</sup> çay/1513 cm<sup>-1</sup> mısır aromatik titreşimleri görüldü. Aynı şekilde <sup>1</sup>HNMR spektrumlarında da karakteristik sinyaller görüldü.

İkinci adımda ligninin molekülünün üzerindeki OH sayısını arttırarak, hem lignin çözünürlüğünü hemde bir sonraki adımda oluşturulacak olan maleik anhidrit modifikasyonun yapılabilirliğinin artırılması düşünüldü. Bu amaçla formaldehit (FA) NaOH çözeltisi içinde hidroksi metilasyon kondenzasyon reaksiyonu yapıldı. En uygun koşul atık çay için 1,23 mol/L NaOH, 0,72 FA, 60 °C ve 2 saat; mısır koçanı için 2,48 mol/L NaOH, 0,36 mol/L FA, 60°C ve 2 saat olarak bulundu. En yüksek verimler atık çay lignini için %48, mısır koçanı içi %85 olarak belirlendi. Çay ve mısır lignini hidroksi metilasyon ürünleri spektral analizlerle doğrulandı. FTIR spektrumunda OH pik çeşitliliği; 3550 cm<sup>-1</sup> serbest OH, 3471 cm<sup>-1</sup> ve 3411 cm<sup>-1</sup> hidrojen bağı yapmış OH, 3236 cm<sup>-1</sup> ise enol hidroksileri reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı. Aynı şekilde <sup>1</sup>HNMR spektrumlarında da karakteristik sinyaller görüldü. Maddelerin hidroksi tayinlerine bakıldığında hidroksi metilenmiş



ligninlerin, lignine göre içerdiği hidroksi miktarının arttığı, molekül ağırlığının azaldığı görüldü. Hidroksi miktarının artması beklenen bir sonuçtur, molekül ağırlığının azalması ise yapının degradasyona uğradığını gösterir. Reolojik analizlerde ise maddenin dilatant yapıda olduğu, ve histerisis alandan da işlenebilirliğinin arttığı tespit edildi.

Üçüncü adım olarak maddemizin çözünürlüğünü biraz daha artırmak ve bir sonraki adımda yapacağımız sülf katılma reaksiyonu için yapıdaki çift bağların artırılması hedeflendi. Ayrıca bu reaksiyon sonucu noniyonik yüzey aktif madde oluşması da söz konusudur. Bu amaçla tetrahidrofuran (THF) çözücüsünde maleikanhidrit (MAN) ile esterleşme reaksiyon kuruldu. En uygun koşul maleikanhidrit mısır lignini için 0,1 mol/L MAN, 80°C ve 2 saat, maleikanhidrit çay lignini için 0,1 mol/L MAN 60°C ve 3 saat olarak bulundu. En yüksek verimler maleikanhidrit çay lignini için %40, maleikanhidrit mısır lignini içi %41 olarak belirlendi. Maleikanhidrit çay ve mısır ligninleri ürünleri spektral analizlerle doğrulandı. <sup>1</sup>HNMR spektrumunda, 4,3 ppm'de görülen geniş ester karbonil protonu (-OCO-CH), 3,6 ppm'deki OH proton piki yapımızda oluşması beklenen ester ve asitlerin varlığını ispatlamaktadır. Aynı şekilde FTIR spektrumlarında da karakteristik sinyaller görüldü. Maddelerin hidroksi tayinlerine bakıldığında maleikanhidritli ligninlerin, hidroksimetillenmiş ligni ve lignine göre molekül ağırlığının ve içerdiği hidroksi miktarının arttığı görüldü. Molekül ağırlığının artması yapıya farklı bir molekül girdiğinden beklenen bir sonuçtur, hidroksi miktarının artması ise beklenmemektedir çünkü reaksiyon hidroksimetil hidroksilinden gerçekleşeceği ve hidroksi miktarının azalması gerektiği düşünüldü. Hidroksi miktarının yükselmesi, oluşan üründe asit meydana gelmesinden ve asit moleküllerinin hidroksi gruplarının, hidroksi miktarının fazla görülmesine sebep olmasından olabilir. Reolojik analizlerde ise maddenin dilatant yapıda olduğu ve histerisis landan da işlenebilirliğinin arttığı tespit edildi.

Son adım olarak maleik anhitli lignin yapısı üzerindeki çift bağlara NaHSO<sub>3</sub> ile bisülfite katılması yapıldı. Böylece anyonik yüzey aktif madde yapımı amaçlandı. Bu amaçla NaOH çözücüsünde NaHSO<sub>3</sub> ile reaksiyon kuruldu. En uygun koşul maleikanhidrit çay lignini için %5 NaOH, 0,05 mol/L NaHSO<sub>3</sub> 60°C ve 2 saat olarak bulundu. En yüksek verim ise %48 olarak bulundu. sülfolanmış lignin ürünleri spektral analizlerle doğrulandı. FTIR spektrumlarında, 1160 cm<sup>-1</sup> civarında SO<sub>2</sub>-O piki göze çarparken, 1043 cm<sup>-1</sup> civarlarında ise sülfonik grubunu belirleyen S=O piki

rahatlıkla görülmektedir. Aynı şekilde  $^1\text{HNMR}$  spektrumlarında da karakteristik sinyaller görüldü. Molekül ağırlığı tayinin bakıldığında, sülfolan ürünün molekül ağırlığının diğer maddelere göre arttığı görülmektedir, bu da yapıya yeni sülfogrupları katıldığından normaldir.

Atık çaydan elde edilen ligninin siringil yapıda, mısır koçanından elde edilen lignininin guasil ağırlıklı olduğu, ligninin kolaylıkla endüstriyel olarak kullanılabilecek şekilde fonksiyonlandırılabilirdi ancak bu yapı farklılığının lignine fonksiyonalite katılmasını zorlaştırdığı belirlenmiştir.

Reoloji analizleriyle maddenin dilatant yapıda olduğu ve işlenebilirliğin ve viskozitenin arttığı belirlenmiştir.

Yüzey aktif karakterizasyon deneyleri hidroksi metilenmiş ve maleikanhidrit modifiye ürünlerin noniyonik yüzey aktif madde, sülfolanmış ürünün ise anyonik yüzey aktif madde olduğunu göstermiştir.

Köpük miktarı tayininde maddelerin köpük verme özelliği olduğu ve yüzey gerilimi tayininde ise maddelerin çözücülerinin yüzey gerilimlerini düşürdükleri belirlenmiştir.

# **SYNTHESIS OF SURFACE ACTIVE AGENT FROM NATURAL WASTE LIGNIN**

## **SUMMARY**

In our country every year high proportion of different characteristics of industrial wastes is emerging Vegetable waste materials or woody structure, includes mainly cellulose, hemicellulose and lignin. The conversion of waste materials in industry is among today's most popular works. Our group has worked for the natural recycling of wastes, this study focuses on the recycling of natural waste.

Tea and corn cob are in industrial waste and their structure contain %19,9 hemcellulose, %30,2 cellulose, %40,0 lignin for tea waste; %10 lignin, %30 xylan, %35 cellulose, %10 starch and %10 protein for corn cob. By looking lignin's presence percentage rates in tea and corn cob, thought to be used for. Therefore, tea waste and corn cob were studied with. Surface active agents are important ingredient used in many industries due to the good dissolution, emulcifier, disperse, cleaning, foam making and so on. Modified and converted to surface active agents of waste materials are today's popular study. The lignins which are involve surface active agent functionality used in industrial areas; cosmetics, construction chemicals, cleaning products and so on. There for intended to obtain surface active agent from lignin.

The purpose of this study obtain of lignin from tea and corn cob wastes, making hydroxymethylation reaction to tea and corn cob lignin so as to dissolve in water, hydroxymethylated lignin reacted to maleicanhydride to obtain new functionalities and to make surface active agent, and finally lignin involving maleic anhydride to participate in substance by sodium bisulfite so as to obtain surface active agent.

To obtain soluble lignin, firstly, lipid compounds in tea were eliminated by reaflex with an organic solvent such as toluene:ethanol in Soxhlet. Then, the cleaned, dried teas were dissolveld in an aqueous solution of NaOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The optimum conditions were found as %67 NaOH, %27 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 60°C ve 0,5 hours. After the process the solution was filtered in order to remove the insoluble parts which are

cellulose then the solution was precipitated with hydrochloric acid at pH 5, and hemicellulose was collapsed by adding three times volume IPA of solution. After the process, the keratin solution was filtered in order to remove the insoluble parts and dried by lyophilizer. IPA solution was left with distillation. Last in the solution was precipitated with hydrochloric acid at pH 1,5, and lignin was collapsed. The lignin solution was filtered in order to remove the insoluble parts and dried by lyophilizer. The maximum yield was 15 %. Lignin was confirmed by spectral analysis. Characteristic non-conjugated carbonyl groups regions  $1720\text{ cm}^{-1}$  tea/ $1709\text{ cm}^{-1}$  corn cob lignin, conjugated carbonyl groups regions  $1655\text{ cm}^{-1}$  tea/ $1648\text{ cm}^{-1}$  corn cob lignin, aromatic groups vibrations  $1531\text{ cm}^{-1}$  tea/ $1513\text{ cm}^{-1}$  corn cob lignin were observed in FTIR spectrum. Characteristic signals were seen in  $^1\text{H}$ NMR spectrum.

At the second step, lignin was condensed with formaldehyde in order to produce hydroxymethylation, for increasing OH number and making soluble. Formaldehyde /sodium hydroxide was used in reaction and formaldehyde used as condenser. The optimum conditions were found as 1,23 mol/L NaOH, 0,72 FA,  $60^\circ\text{C}$  and 2 hours for tea waste and . 2,48 mol/L NaOH, 0,36 mol/L FA,  $60^\circ\text{C}$  and 2 for corn cob. The maximum yield was 48 % tea waste and %85 for corn cob. Hydroxymethylated tea waste and corn cob lignin was confirmed by spectral analysis. Characteristic  $3550\text{ cm}^{-1}$  free OH,  $3471\text{ cm}^{-1}$  ve  $3411\text{ cm}^{-1}$  made H bonds OH,  $3236\text{ cm}^{-1}$  ise enol OH were observed in FTIR spectrum. Characteristic signals were seen in  $^1\text{H}$ NMR spectrum. Hydroxymethylated lignin was determined, its OH contained was increased and molecular weight was decreased according to lignin. According to rheological analysis results of hydroxymethylated tea waste and corn cob lignin, our matters are dilatant.

At the third step hydroxymethylated lignin was esterified with maleic anhydride in order to produce anhydritilation, for increasing double bonds and making soluble and nonionic surface active agent. Maleic anhydride /tetrahydrofuran was used in reaction and maleic anhydride used as esterifier. The optimum conditions were found as 0,1 mol/L MAN,  $80^\circ\text{C}$  and 2 hours for corn cob and . 0,1 mol/L,  $60^\circ\text{C}$  and 3 for tea waste. The maximum yield was 40 % for tea waste and %41 for corn cob. MAN lignin was confirmed by spectral analysis. Characteristic esterified carbonyl H 3,6 ppm. FTIR spectrum. Characteristic signals were seen in FTIR spectrum.

MAN tea waste and corn cob lignin was determined, its OH contained and molecular weight was increased according to HML lignin. According to rheological analysis results of MAN tea waste and corn cob lignin, our matters are dilatant.

The fourth step MAN lignin was sulfonated with in order to produce sulfonation, for making soluble and anionic surface active agent.  $\text{NaHSO}_3$  / $\text{NaOH}$  was used in reaction and  $\text{NaHSO}_3$  used as sulfonater. The optimum conditions were found as %5  $\text{NaOH}$ , 0,05 mol/L  $\text{NaHSO}_3$  60°C and 2 hours for tea waste. The maximum yield was 49 % for tea waste. Sulfonated lignin was confirmed by spectral analysis. Characteristic ( $\text{SO}_2\text{-O-}$ ) was observed at  $1160\text{ cm}^{-1}$  and  $\text{S=O}$  was observed at  $1043\text{ cm}^{-1}$  FTIR spectrum. Characteristic signals were seen in  $^1\text{HNMR}$  spectrum.

Rheology analysis of products determined their dilatant structure, increasing viscosity and workability.

The hydroxymethylated and maleicanhydride modified products's structures were determined nonionic and sulfonated product's structure was determined anionic surfactant by surface active agent characterization analysis.



## 1.GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemizde tarım sektöründe her yıl önemli oranda gerek tarımsal ürünleri işleyen, gerekse tarımsal aktivitede bulunan çeşitli sektörlerden her yıl önemli oranda ve değişik özelliklere sahip atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar çoğu zaman işletmelerin çalışma sahalarında büyük alan işgal ederek iş düzeninin aksamasına bile yol açabilmektedir. Bitkisel ya da odunsu atık metaryallerin yapısında ağırlıklı olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunmaktadır. Bu atıkların yapısal özellikleri gözönüne alınarak yapıya farklı fonksiyonellere kazandırılıp değerlendirilmesi ve endüstride kullanılabilir maddelere dönüştürülmesi ile endüstride ana ve yardımcı metaryel olarak kullanımı günümüzün en gözde çalışmaları arasındadır. Grubumuz doğal atıkların geri dönüşümüyle çalıştığı için bu çalışmada doğal atıkların geri dönüşümü üzerine olacaktır.

Doğu Karadeniz bölgesindeki devlete ait çay yaprağı işleyen fabrikalarda çok yüksek miktarlarda çay üretilmektedir. Örneğin, 2004 yılında bu fabrikalardaki yıllık üretim miktarı 155-160 bin tondur. Yurt içi tüketim miktarı, üretim miktarından daha fazla olduğundan (170 bin ton) geri kalan çay yurtdışından ithal edilmektedir. (Url 1). Endüstriyel tüketim sonucunda da bu miktara yakın çay atığı oluşmaktadır. Çayın yapısına bakıldığında %19,9 hemiselüloz, %30,2 selüloz, %40,0 lignin içerdiği görülmüştür (Demirbaş 2002). Aynı şekilde mısır koçanı da dünyada çok işlenen endüstriyel bitkilerden biridir. Yağ ve nişasta üretiminde her 100 kg mısır tahılından yaklaşık olarak 18 kg mısır koçanı atık olarak çıkmaktadır. Mısır koçanı ortalama olarak %10 lignin, %30 ksilan, %35 selüloz, %10 nişasta ve %10 protein içermektedir (Beall ve Eicker, 1970). Çay atığı ve mısır koçanın bileşen türlerine ve bu türlerin bulunma yüzdelerine bakılarak, lignin miktarının kullanılmaya değer oranlarda olduğu, geri dönüşümlerinin hem çevre hem de endüstri açısından büyük fayda sağlayacağı düşünüldükçe çalışmamızda çay ve mısır ligninlerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Endüstriyel açıdan oldukça önem kazanan bir diğer konu ise yüzey aktif maddelerdir. Yüzey aktif maddeler iyi çözünme, emülsüye etme, dispers etme, temizleme, köpük

verme vb. özelliklerinden dolayı birçok endüstri alanında kullanılan önemli bir maddedir. Atık materyallerin modifiye edilerek yüzey aktif maddelere dönüştürülmesi, günümüzün gözde çalışmalarındandır. Yüzey aktif madde fonksiyonliten ligninlerin kozmetik, boya, yapı kimyasalları, temizlik ürünleri vb. endüstriyel alanlarda kullanıldıkları bilinmektedir

Bu çalışmanın amacı, çay ve mısır koçanı atık materyallerinden lignin elde edilmesi, elde edilen ligninin hidroksimetilasyonla suda çözünür hale getirilmesi, hidroksimetillenmiş ligninin maleik anhidritle reaksiyona sokularak hem yeni fonksiyonelite kazandırılması hem de noniyonik yüzey aktif madde elde edilmesi ve son olarak da maleik anhidrit modifiye lignine sodyum bisüfit katılması yapılarak anyonik yüzey aktif madde elde etmesidir. Ayrıca çay ve mısır ligninin türleri ve onlardan elde edilen ürünlerin spektral, reolojik ve yüzey aktif madde özelliklerinin karşılaştırılması da yapılacaktır.

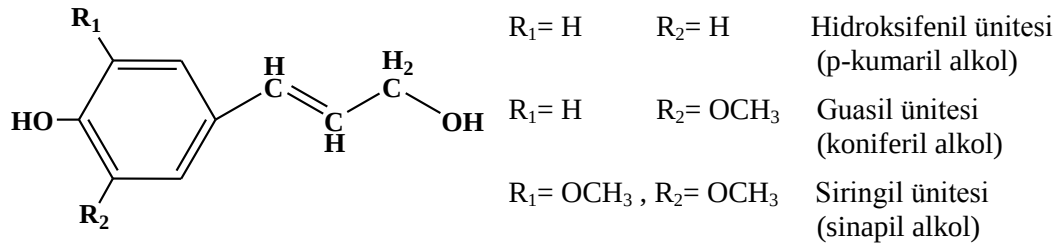


## 2. TEORİK KISIM

### 2.1 Ligninin Yapısı

Lignin, odunun nitrik asit ve alkali çözeltileriyle reaksiyonu sonucu 1838 yılında Anselme Payne tarafından keşfedilmiştir. Bu deneylerle Payne, selüloz denilen çözünmeyen bir fraksiyonla, çözünebilen bir fraksiyon elde etmiştir. Bu çözünebilen kısım daha sonra Schulze tarafından **lignin** olarak adlandırılmıştır (Schulze 1932). Lignin, bitkide kök ve gövdenin odunsu yapısını oluşturan madde, olarak bilinir. Odunun özü de denen su geçirmez bir yapıya sahiptir. Yaşlanmış ölü hücrelerin selüloz çeperleri üzerinde birikerek bitkiyi uygun olmayan çevre şartlarından korur (Martinez ve diğ., 2001).

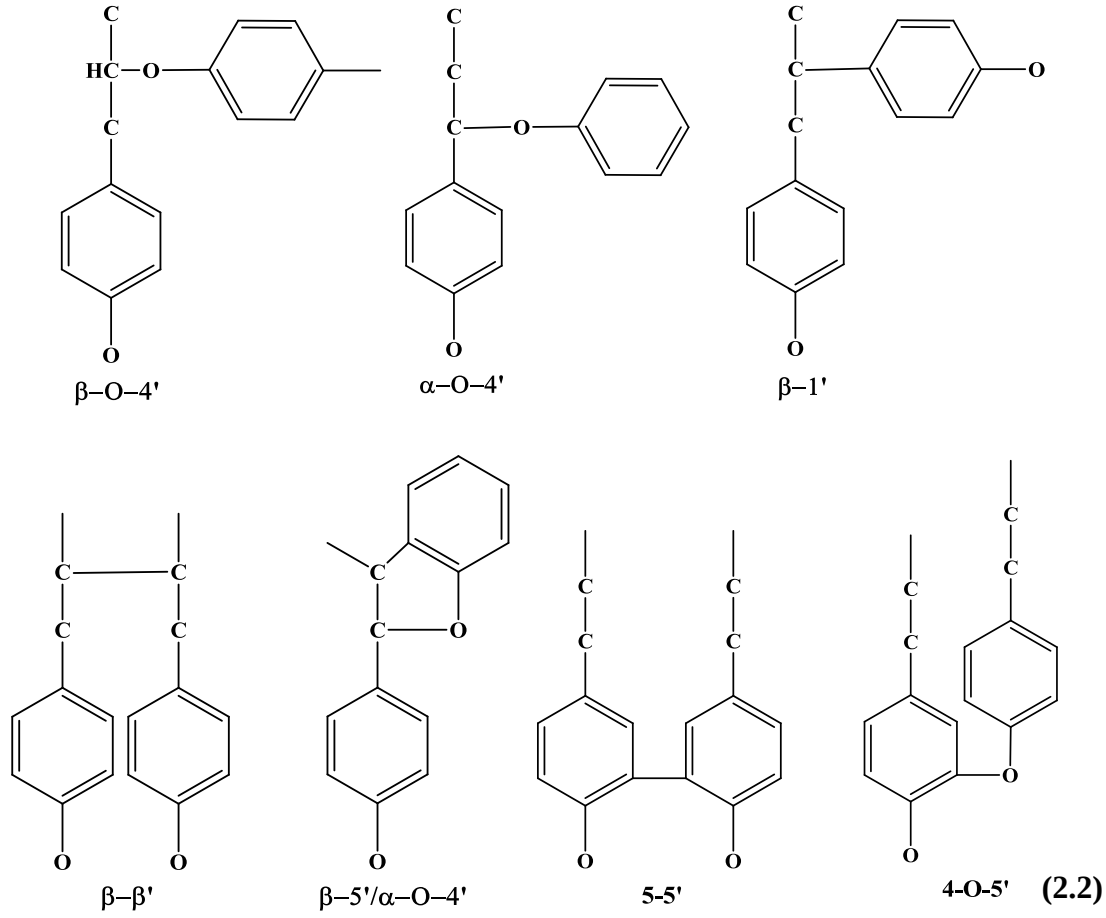
Lignin kompleks yapılu bir glukozittir, üç aromatik bileşiğin glukan, galaktan, ksilan, araban gibi karbonhidratlara glikozit bağlarıyla bağlanmasıyla oluşmuştur. Bu üç aromatik bileşik, hidroksifenil ünitesi içeren propenol (p-kumaril alkol), guasil ünitesi içeren propenol (koniferil alkol) ve siringil ünitesi içeren propenol (sinapil alkol)dür (2.1) İğne yapraklı ağaç odunları lignininden esas itibari ile “guasil” kalıntısı taşıyan parçalanma ürünleri elde edilmesine karşın, yapraklı ağaç odunu lignininden yukarıdaki ürünlerin yanı sıra aynı seri içinde “siringil” kalıntısı taşıyan ürünler de elde edilmektedir (Elke ve diğ., 1997)



(2.1)

Ligninin kompleks yapısı ve değişik yapıdaki bağların oluşumu bu monomerlerin fenoksi radikallerinin değişik şekillerde eşleşmesiyle meydana gelir. Bu radikallerin birbiriyle eşleşmesinden oluşan dimerler ve aralarındaki bağlar (2.2)’de görülmektedir. Oluşan bu dimerler tekrar oksitlenerek radikalleri oluşturur ve

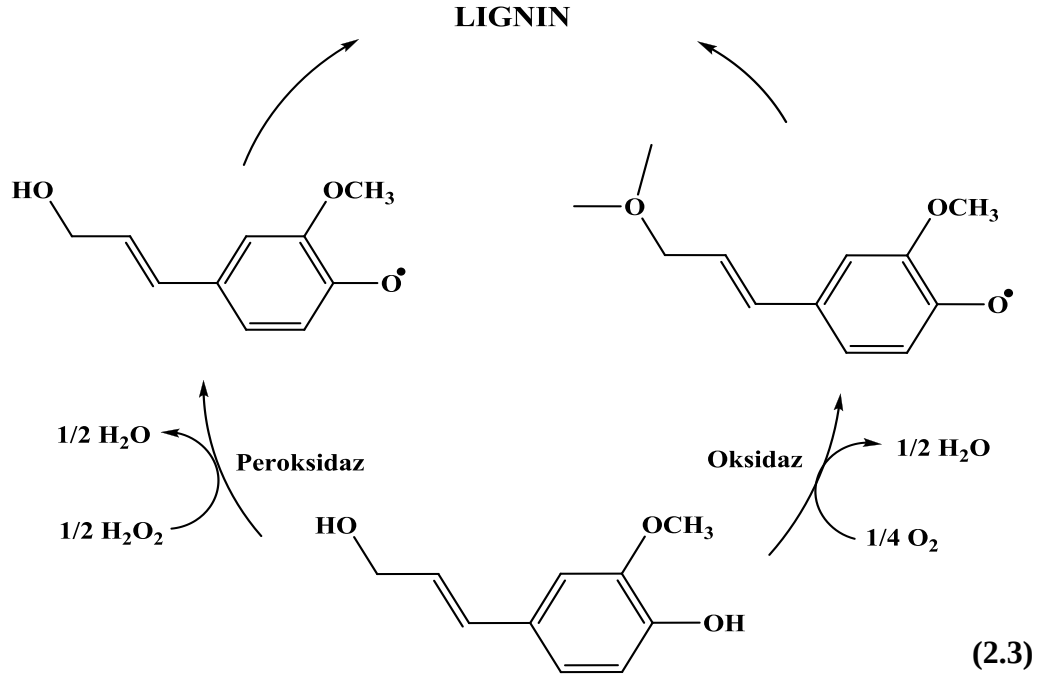
radikaller monomerlerle eşleştğinde daha büyük bir molekül meydana getirirler. Bu proses devam edip kompleks lignin yapısını oluşturur (Higuchi, 1999)



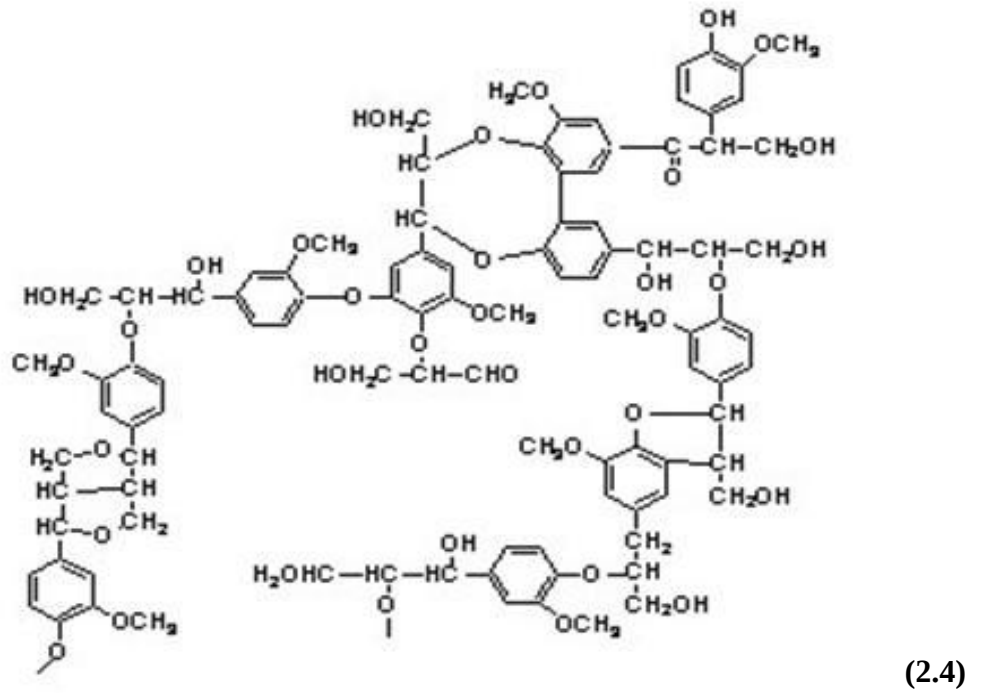
Alkol yapılarının polimerizasyonunda oluşan; 5-5' gibi aromatik karbonlar arasındaki bifenil karbon-karbon bağları,  $\beta\text{-1'}$  gibi bir alifatik ve aromatik karbon arasında oluşan alkil-aril karbon-karbon bağları, 4-O-5' gibi hidroliz dirençli eter bağları,  $\alpha\text{-O-4'}$  gibi nispeten zayıf ve hidroliz edilebilir  $\alpha$ -aril eter bağları, lignini bozunmaya karşı oldukça dirençli hale getirir (Hofrichter 2001).

Lignin biyosentezi sitozol içinde aminoasit fenilalanininden glikolize monolignollerin senteziyle başlar (2.3). İlk reaksiyonlar fenil propanoid yoluna dayalıdır. Glikozun atak etmesi onları suda çözünür ve daha az toksik hale getirir. Önce hücre duvarında apoplasta doğru taşınır, glikoz kaldırılır ve polimerizasyon başlar. (Boerjan ve diğ. 2003). Radikal-radikal bağlama (coupling) polimerizasyon adımı oksidatif enzimlerle katalizlenir. Çoğu peroksidaz ve lakkaz enzimleri bitki hücresi duvarlarında bulunur ve bu gruplarının birinin ya da ikisinin polimerizasyona katılıp katılmadığı bilinmemektedir. Moleküle düşük molekül kütleli oksidanlar da dahil olabilir. Oksidatif enzimler monolignol radikallerinin oluşumunu katalizler. Bu

radikallerin lignin oluşumunu engellemesi olasıdır fakat bu hipotez hala bir iddia durumundadır (Davin ve Lewis 2005).



Sonuç olarak kompleks bir polimerik yapıda olan lignin için net bir yapı belirlenememekle birlikte, alternatif yapılar sunulmaktadır (2.4).



## 2.2 Lignin Eldesi ve Çeşitleri

Lignin, bitkilerin odunsu hücrelerinin rijitliğini ve sağlamlığını veren fenolik polimer grubunu tanımlar. Bu bileşik, odunsu bitkilerde selülozdan sonra en fazla bulunan ikinci kimyasaldır.

Lignin terimi sadece odunsu hücrede yer alan polimerik maddeyi tanımlar. Odunsu bitkilerden lignini çekerken, her bitkinin türüne ve özelliklerine ve dolayısıyla içerdiği ligninin türlerine göre farklı ayırma ve saflaştırma yöntemleri uygulanmıştır. Sonuç olarak ligninin elde edildiği bitki kaynağı, ligninin bitkiden ayırmasında ve arıtımında kullanılan yöntemler, ligninin farklı yapıya ve özelliklere sahip olmasına neden olur. Ele geçen lignin ürünlerinin farklı kimyasal bileşimi (%), ligninin molekül ağırlığı ve yapısındaki fonksiyonel gruplarının farklılığı, farklı karbonhidrat içerikli ürünleri içermesi, bitkiye has madde farklılığı olması, içerdiği inorganik maddelerin farklılığı gibi farklılıkları nedeniyle her lignin ürününe özel bir ad verilmiştir ve bu adlar malzemeleri tanımlarken kullanılır. Bu farklılıklar nedeniyle lignin ürünlerinin elde edilme çeşitliliğine göre iki bölüme ayrılarak incelenmesine sebep olmuştur. Birincisi bitkilerden laboratuvar ortamında ayrılarak elde edilen **analitik lignin** olarak adlandırılan ligninler, ikincisi ise endüstride yapılan uygulamalar sonucu fazla sayıda endüstriyel işlem kullanılarak elde edilen **endüstriyel lignin** olarak adlandırılan ligninlerdir.

### 2.2.1 Analitik ligninler

Laboratuvar ortamında ayrılarak elde edilen ve analitik lignin olarak adlandırılan ligninler; esmer lignin, selülozik enzim lignin, dioksan asidoliz lignin, öğütülmüş odun lignini ve periodat lignin olmak üzere altı alt bölüme ayrılmaktadır.

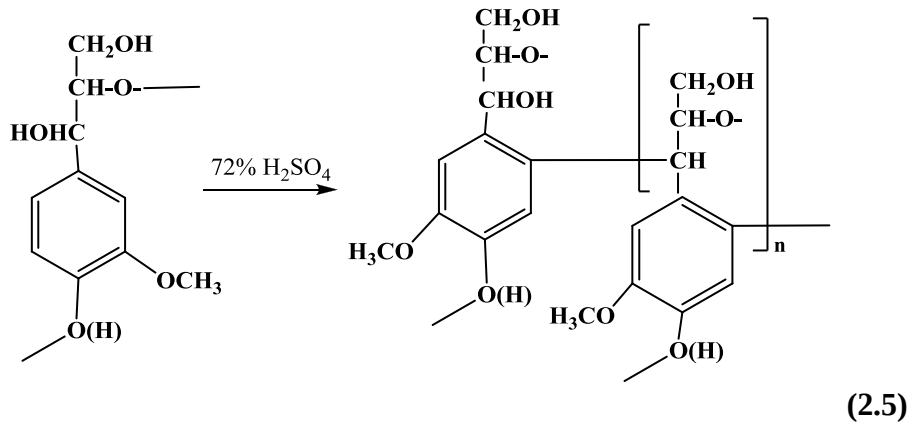
Laboratuvar ortamında odun hamurundan çözücü ile ekstraksiyon sonunda elde edilen lignin, doğal lignin olarak bilinir ve rengi dolayısıyla **esmer lignin** olarak adlandırılır. Bu işlemde lignin miktarı çok düşüktür (%2-3).

Odun hamurundan selülozik enzim işlemleriyle ayrılan ligninler **selülozik enzim lignin** olarak adlandırılır. Bu yöntem, yorucu bir işlem olmasına rağmen diğerlerine nazaran daha fazla lignin elde edilir.

**Dioksan asidoliz lignin** adı ile bilinen lignin, odunsu malzemeden HCl/dioksan karışımıyla ayrılmış bir lignin türüdür. Moleküler zincir bağlantısı bu yöntemle

gerçekleşir, bu nedenle ligninin yapısı da değişir. Örneğin Matsushita ve Yasuda (2004) odunsu metaryeli asitle hidroliz edip asidoliz lignin elde etmişler, daha sonra çözünürlüğünü ve reaktivitesini artırmak için fenolleme işlemi yapmış ayrıca dispersivitesini artırmak amacıyla sülfolayıp alçı hamurunda dispersant olarak kullanmışlardır. Uner (2003) de kraft hamurundan kalıntı ligninin izole edilmesinde HCl/dioksan karışımı kullanıp lignin elde etmiş ve yapısını incelemişlerdir.

İnce odun hamurunun arıtılması ve çözücü ile ekstraksiyon sonunda elde edilen lignin **öğütülmüş odun lignini** olarak bilinir. Bu yöntemle elde edilen toplam lignin oranı %25 civarındadır. Bu, hazırlanması mümkün olan ligninlerin içinde ağaçta bulunan lignini çıkaran en iyi yöntemdir. Bjorkman lignini olarak da bilinir. Marques ve arkadaşları (2006) köknar bitkisinden, Jin ve arkadaşları (2005) selaginella bitkisinden bu metodla Bjorkman lignini elde edip yapısını incelemişlerdir.



Odunsu malzemeden kuvvetli asit degradesyonu ile **klason lignini** olarak bilinen lignin elde edilir. Ligninin yapısı bu işlemin hazırlığında kullanılan koşullarla değişir (2.5). Ligninin odunsu malzenin kaynatıldıktan sonra sodyum periyodu ile çekilmesiyle oluştuğu metoda periodat lignin denir. Yüksek oranda klason lignin içerdiğinde klason lignin sınıfındadır. Bu yöntemden ligninden karbonhidratlar uzaklaştırılır (Url 2). Fahmi ve arkadaşları (2006) klason lignin elde edip termal bozunma ürünlerini incelemişlerdir. Jung ve arkadaşları (1999) klason lignin ve asit arıtıcı ligninlerini elde edip kalorimetri yöntemiyle özelliklerini incelemişlerdir.

Bir diğer analitik lignin çeşidi ise alkali ligninlerdir. Odunsu madde içinden lignin, NaOH çözeltisi gibi bazik ortamda çözündürülerek asit yardımıyla çöktürülür. Ünlü

(2009), Sun ve Tomkinson (2001), She ve arkadaşları (2010) vb. gibi yapılan birçok çalışmada lignini alkali ortamda elde edip çeşitli alanlarda kullanmışlardır.

### 2.2.2 Endüstriyel ligninler

Endüstriyel ligninler, odunsu malzemenin yapısını ince lifli, iplik şeklindeki malzeme veya kimyasallarla bozacak şekilde tasarlanmış işlemlerden yani endüstriyel işlem kullanılarak elde edilen, yeniden işleme ürünleridir. Sıklıkla bu malzemeler enerji üretimi için yakılır veya biyolojik sistemlerde kullanılırlar. Bütün bu lignin ürünleri çok miktarda lignin olmayan kimyasallar da içerirler. Bilinen endüstriyel ligninler beş alt bölüme ayrılmaktadır.

Alkol fermentasyonu için şeker üretiminde odunsu malzemenin kuvvetli asit hidrolizi yoluyla üretilen, **(asit) hidroliz lignin** olarak adlandırılan lignin suda çözünme özelliğine sahiptir. Elde edilen ligninin yapısı büyük ölçüde değiştirilmiştir ve yüksek miktarda şeker degradasyon ürünü, odun özü ve inorganik bileşimler içerir. Eski doğu blok ülkelerinde (SSCB) bu lignin türünden faydalı ürünler geliştirmede birçok başarı gösterilmiştir.

Ağaç malzemesinin 155-175°C sıcaklıkta, NaOH ve Na<sub>2</sub>S ile reaksiyonundan çıkarılan lignin **kraft lignin** olarak bilinir. Dünya çapındaki kimyasal küspe işleminin büyük çoğunluğu kraft küspelemeden (pulping) oluşmuştur. Bu işlemde elde edilen çoğu ligninin elektrik ve buhar üretimi veya pişmiş kimyasalların yeniden elde edilmesi amacıyla yakılmasına rağmen, küçük bir kısmı asidifikasyon, ultrafiltrasyon ve tuz yöntemiyle ayrılır. Suda çözünebilir bu ürün, yüksek düzeyde değiştirilmiş olduğu halde neredeyse tamamen lignindir. Kraft lignin pazarının büyük yüzdesini bir yüzey aktif madde (Bkz. Bölüm 2.4) olan suda çözünen sülfometilat çeşidi oluşturur.

Bir yüzey aktif madde çeşidi (Bkz. Bölüm 2.4) olan **lignosulfonatlar**; asit sülfite hamurundan, bisülfite hamurundan, nötr sülfite yarı kimyasal prosesinden ve alkaline sülfite hamurundan olmak üzere dört farklı yöntemle elde edilebilirler, elde edildikleri yöntemle birlikte ifade edilirler. Asit sülfite hamurundan lignosulfonatlar odunsu malzeme sülfürdioksit ve bir metal bisülfitiyle pH 1-2'de ve 125-145°C arasındaki sıcaklıkta reaksiyona girer. Suda çözünebilir lignosulfonatlar ve sulfonat lignin polimerleri şeker, şeker asitleri ve az miktarda odun özü ile inorganik bileşenler içerir. Ticari lignin ürünlerinin en büyük kaynağı olarak, her yıl bu yöntem ile üretilen yaklaşık 1

milyon ton lignosulfonat satılır. Bu ürünlerin büyük bir yüzdesi çok sayıda arıtma işlemi veya kimyasal reaksiyondan elde edilir. Lignosulfonatlar sodyum, kalsiyum, magnezyum ve amonyum tuzları olarak üretilirler ve baz değişim işlemleriyle diğer tuzlara çevrilebilirler. Bir lignosulfonat ürününün temelini değiştirmek genellikle ürünün performansını etkiler ve fiziksel özelliklerine önemli derecede etki eder. En çok bilinen iki lignosulfonat çeşidi, sodyum ve kalsiyum lignosulfonat tuzlarıdır. Bu tuzlar gıda sektörü, hayvan yemi üretimi vb. birçok farklı alanda bağlayıcı etmen olarak resmi kullanım iznine sahiptir. Bu iki lignosulfonat tuzu için ABD Gıda Kimyasalları Kodeksi (U.S. Food Chem. Codex) tarafından tanımlama spesifikasyonları yayınlanmıştır. Lignosulfonatların özellikleri çıkarıldıkları ağacın yumuşak odunlu, sert odunlu veya yapraklı olmasından da etkilenir. Örneğin sert odunlu ve yapraklı ağaçtan çıkarılan lignosulfonatlar, yumuşak odunlu olandan elde edilene göre genellikle daha düşük moleküler ağırlığına sahiptir.

Bisülfıt hamurundan elde edilen lignosulfonatlar, odunsu malzemenin pH 3-5 derecesinde, 150-175°C’de bir metal bisülfıt tuzuyla pişirilmesiyle oluşur ve %40-50 sulfonatlı lignin içeren, suda çözünebilir malzeme meydana gelir. Kalan kısım ise şeker polimerleri, şeker, şeker asitleri, odun özü ve çok miktarda inorganik bileşimden meydana gelir. Bu yöntemle elde edilen lignosulfonatlar ticari olarak pek kullanılmazlar.

Nötr sülfıt yarı kimyasal prosesinden elde edilen lignosulfonatlar, odunsu malzeme mekanik arıtım için pH 6-9’da bisülfıt/sülfıt tuzlarıyla işlenir. Üretilen suda çözünür madde %50’den az sulfonatlı ligninle şeker degradasyon ürünleri, odun özü ve yüksek miktarda inorganik bileşim içerir. Bu ürünler ticari olarak az tercih edilirler.

Antrakınon küspeleme olarak da bilinen alkalın-sülfıt lignosulfonatlar, odunsu malzemenin sodyum sülfıt ve katalitik miktarda antrakınon ile pH 9-13 arasında ve 160-180°C’de reaksiyonu sonucu oluşur. Elde edilen suda çözünür lignosulfonatlar, % 50’den az sulfonatlı lignin, yüksek miktarda odun özü, şeker asidi ile inorganik bileşim içerir. Ticari ürün değildirler.

Organik çözücülü sistemlerden elde edilen lignin ürünleri **orgonosolv ligninler** olarak bilinir. Bu sistemle üretilen maddeler, suda çözünebilir ve yüksek oranda lignin içerirler. Birçok modifiye edilmiş lignin ürünleri, suda çözünebilir sulfonatlanmış malzemeler de dahil olmak üzere orgonosolv ligninlerinden elde

edilmiştir. Alcell olarak bilinen etanol/su işlemi, ASAM olarak bilinen alkalisülfite/antrakinon/metanol işlemi, Acetosolv olarak bilinen asetik asit/HCl işlemi, Orgonocell olarak bilinen metanol/NaOH/antrakinon işlemi olmak üzere 4 çeşit orgonosolv işlemi bulunmaktadır. Bunlarda elde edilen lignin ürünleri satılmaz çünkü sistemde kullanılan küspeleme yöntemi ekonomik açıdan pek tercih edilmez.

Odunsu malzemenin buharla yüksek ısı/yüksek basınç altında liflerine ayrılmasıyla elde edilen lignin türüne **buhar patlaması lignini** denir. Buradan elde edilen lignin az oranda karbonhidrat ve odun özü içerir. Suda çözünabilen bu lignin, asit hidroliz reaksiyonu nedeniyle molekül ağırlığı düşüktür. Bu sistem genellikle fermantasyon için, şeker üretiminde, enzimatik hidrolizle birlikte kullanılır (Url 2).

## 2.3 Ligninin Endüstriyel Kullanım Alanları

Ligninin endüstride kullanım alanları oldukça fazladır. Analitik ligninlerin endüstride çok fazla kullanım alanı yoktur, endüstriyel ligninler tercih edilir. Birçok modifiye edilen lignin türü yüzey aktif madde (Bkz. 2.4.1) özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. Örneğin endüstride en çok kullanılan, endüstriyel lignin sınıfından aynı zamanda bir yüzey aktif madde olan, lignosülfonatlardır (Bkz. 2.4.2.1). Kullanılacağı formülasyonlarda en çok bağlayıcı, emülsiyer ve dispers edici, akışkanlaştırıcı ve kenetleyici özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır.

### 2.3.1 Bağlayıcı olarak lignin

Lignosülfonatlar çok etkili ve ekonomik bağlayıcılardır. Sıkıştırılmış metaryallerde veya granüllerde bağlayıcı madde ya da yapıştırıcı olarak rol alırlar. Lignosülfonatlar, asfaltlanmamış toprak yolların havadan gelen toz parçacıklarıyla bağlantısını azaltmada ve yol yüzeyini karalı hale getirmede kullanılırlar. Lignosülfonatların suya dayanıklılığını ve bağlayıcı özelliklerini yükseltmek üzere, tamamen kuru lignosülfonat maddesi %0,5-15 oranında katılaştırıcı ilave edilir. Bu bağlayıcılık yeteneği lignini; kömür briketleri, seramik, karbon-siyahı, suni gübre ve yabancı ot ilaçları, toz gidericiler, kontraplak ve sunta, hayvan yemi, fiberglas yalıtkanlar, linolyum tutkalı, toprak (nem) dengeleyicileri gibi alanlarda da kullanışlı bir unsur haline getirir.



Bunun yanında lignosulfonatlar, maddenin yıpranmasını azaltıp uygulanan işlemin hızını da artırır. Tipik olarak doz oranı %1,0-2,5'dir. Lignosulfonatlar genelde %50 sulu çözelti olarak, direkt püskürtme memesi kullanılarak uygulanır.

Lignosulfonatlar, mıcırly yol yapımında zerrecikleri bir arada tutma gücüne sahiptir.

Lignosulfonatlar dökme demir, çelik ve renkli dökümde, kalıplama ve demir çubukların karışımlarının üretiminde bağlayıcı madde olarak kullanılır. Lignosulfonatlar, toksik ve az bulunan malzemelerin örneğin fenol ispirotolar, karbamit formaldehit ve fenol formaldehit reçinelerinin yerine kullanılabilir. Lignosulfonat esaslı bağlayıcıların kullanılması, demir çubukların mukavemetini yükseltip tane dökümünü 0,05-0,08'e kadar azaltır, ısı katılaştırmanın derecesi ve zamanını azaltır, ayrıca hammadde maliyetini de düşürür.

Katılaştırıcı olarak silisyum florin sodyum, üç bazlı alüminyum tuzları ve klorlu kalsiyum kullanılır. Araştırmalar sonucunda suya en çok dayanıklı ürünün tamamen kuru lignosulfonata %5-10 oranında klorlu kalsiyum katılıp sonradan pH'ın 5,5-6,5'e kadar nötrleştirilmesiyle elde edildiği görülmüştür. Böylece lignosulfonatların eriyebilirliği 3-5 kat azalıp bağlayıcı kabiliyeti %10-50'ye yükselir.

Tanelendirme teknik karbon elde etme prosesinin son aşamasıdır. Tanelendirmenin amacı; hazır ürüne kolay taşınabilme ve ticari özellikler sağlanması ve ileri işleme aşamasında tozlanmanın azalması ile çalışma şartlarının iyileştirilmesidir. Bu özelliğin artırılması için ıslak tanelendirilmede bağlayıcı katkı kullanılmaktadır. Aslında daha önceleri sadece melas (şeker pekmezi) kullanılırdı. Melasın az bulunması ve teknik işlemlerde gıda ürünlerinin kullanılmasının azalması nedeniyle onun yerine lignosulfonat esaslı bağlayıcı katkı maddelerinin de kullanılabileceği yapılan araştırmalar sonucunda bulunmuştur.

Sunta ve ahşap panelleri elde edilirken kuvvetlendirici katkı maddesi olarak, az bulunan, pahalı ve toksik fenol formaldehit ya da karbamit formaldehit reçineleri kullanılır. Lignosulfonat esaslı katkı maddesiyle işlenmiş tahtaların toksikliği %50 azalır. Taş yünü levhaların üretiminde, 40 kg/m<sup>3</sup> miktarda lignosulfonat katılması sayesinde, fenol ispirotoların sarfiyatı düşer ve sonuç olarak havaya toksik organik püskürtme azalmış olur. Lignosulfonat katkısı ile üretilen paneller daha mukavemetli ve suya dayanıklı olur.

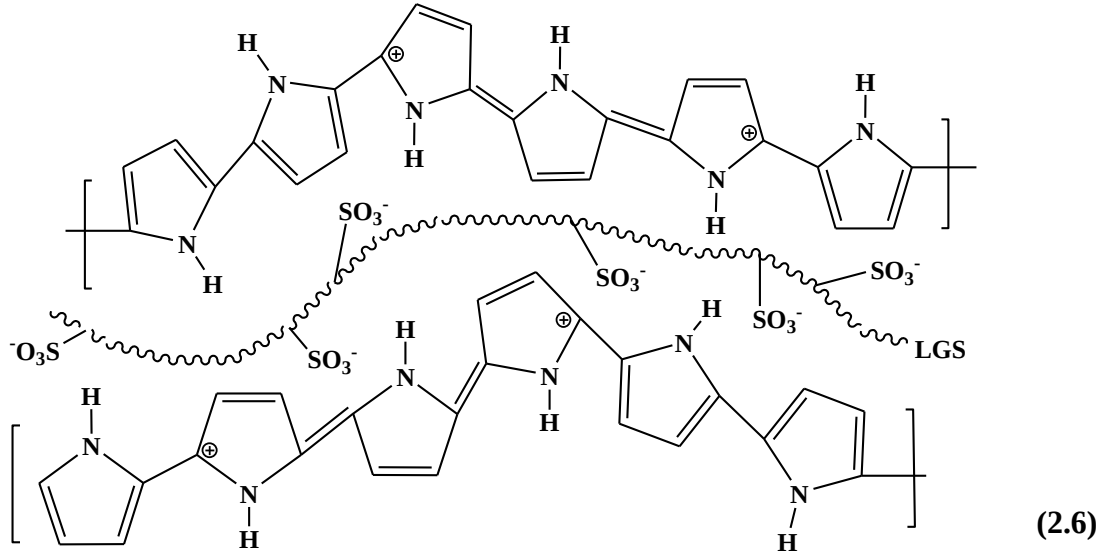
Lignosulfonat, çeşitli moleküler bileşen içeren yapısından dolayı yüksek bağlayıcı ve yapıştırıcı özelliğe sahiptir, bu nedenle kontrplak üretiminde kullanılmaktadır. Kontrplak fabrikalarında, ahşap kaplama paketini önceden soğuk presleme yapma metoduyla uygulanan yeni kontrplak üretim teknolojisi hızla yayılmaktadır. Preslenmiş paketlerin elde edilmesi için bağlayıcıda yüksek yapışkanlık kabiliyeti gereklidir. Bu yapışkanlık, karbamit formaldehit reçine esaslı tutkal bileşimine, %20'lik lignosulfonat katılarak elde edilmektedir. Lignosulfonat katıldığında yapışkanlık niteliği %40-60 yükselmiş olur (Url 2).

### **2.3.2 Emülsiyonlayıcı ve dispers edici olarak lignin**

Lignosulfonatlar, su ve yağ gibi karışmayan emülsiyonları tahribata karşı yüksek dayanım sağlayarak dengeler. Lignosulfonatlar emülsiyonlayıcı olarak; asfalt emülsiyonları, pigment ve boyalar, tarım ilaçları, vaks emülsiyonları alanlarında kullanılır. Bazı boyaların üretiminde suda çözünebilen, dağılan ve ucuz bir katkı olması gerekir. Lignosulfonatlar bu tip katkı için çok uygundur. Boyama işlemi iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada lignosulfonatların yüksek reaktiviteli ilkel boya bileşiği olarak elde edilmesi için kullanılan metot, kraft işlemiyle elde edilen ligninin sonradan sülfonatlanmasıdır. İkinci aşamada ise asit-bisülfatlardan elde edilen sodyum lignosulfonatlar uygun görülmüştür.

Zirai haşere öldürücü ilaçların bir kısmı suda pek fazla çözünmezler. Haşere öldürücü ilacın formülasyonuna lignosulfonatların az miktarda konulması karışımın suda çözünmesini sağlar.

Yang ve Liu (2008) su dispersantı, katı partikülleri düzenleyici olan lignosülfonatın, iletkenlik, oksijen dayanıklılığı, ısıya dayanıklılığı, sentez kolaylaştırıcı olması ve toksik olmaması özelliklerine sahip polipirolpolipirolün düşük sıcaklıklarda elektrik iletkenliğini nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Sulu ortamda polipirol ve lignosülfonat arasında kimyasal yükseltgenme sonunda birebir kompleks oluşturarak etkili olduğunu bulmuşlardır (2.6). Oluşum sırasında nanometaryallerin oluştuğu ve dispersiviteyi arttırdığı, nano partiküllerinin çaplarının lignosülfonatın artmasıyla 20-100 nm arası azalma gösterip, 10-150°C arasındaki tüm sıcaklıklarda polipirol/lignosülfonat iletkenliğinin sıcaklıkla ilişkili olduğunu bulmuşlardır.



Yang ve arkadaşları (2007) sodyum lignosülfonatın kömür atık suyunda dispersant özelliği üzerine çalışmış, lignosülfonatın moleküler kütlesinin kömür atık suyu viskozitesini düşürmedeki etkisi, adsorbsiyon davranışı ve kömür atık suyu içindeki zeta potansiyeli araştırmışlar. Farklı molekül kütleli, saflaştırılmış 5 ayrı sodyum lignosülfonat hazırlanmış, sülfonik ve karboksil grupları içeren kömür parçacıklarının, incelenen 5 ayrı grup içinde en yüksek zeta potansiyeline sahip oldukları görülmüş. Molekül ağırlığı 10.000-30.000 arasında değişen lignosülfonatların, çoğunlukla yüksek adsorbsiyon miktarına, kömür üzerinde yüksek zeta potansiyeline ve kömür atık suyu viskozitesini en iyi düşürme etkisine sahip olduğunu görmüşlerdir.

Grig ve Bai 2004 yılında kum taşı ayırması üzerinde kalsiyum lignosülfonatın adsorbsiyon ve desorbsiyonunu incelemişlerdir (Grigg, Bai 2004). Adsorbsiyon izotermelerini belirlemek ve adsorbsiyon yoğunluğu üzerine kalsiyum lignosülfonat konsantrasyonu, sıcaklık, tuzuluk, su sertliği, enjeksiyon hızı etkileri belirlenmek için çeşitli deneyler yapılmış ve kalsiyum lignosülfonat konsantrasyonundaki artış ve tuzluluk (salinity) kalsiyum lignosülfonatın adsorbsiyon yoğunluğunu artırdığı. sıcaklığın artmasının adsorbsiyon yoğunluğunu düşürmüştüğü, kalsiyum lignosülfonat çözeltisinin enjeksiyon hızının artırılması kalsiyum lignosülfonat adsorbsiyon yoğunluğunu hafifçe düşürdüğü, çözelti tuzluluğunun geniş bir etkisi olduğu tespit edilmiştir.

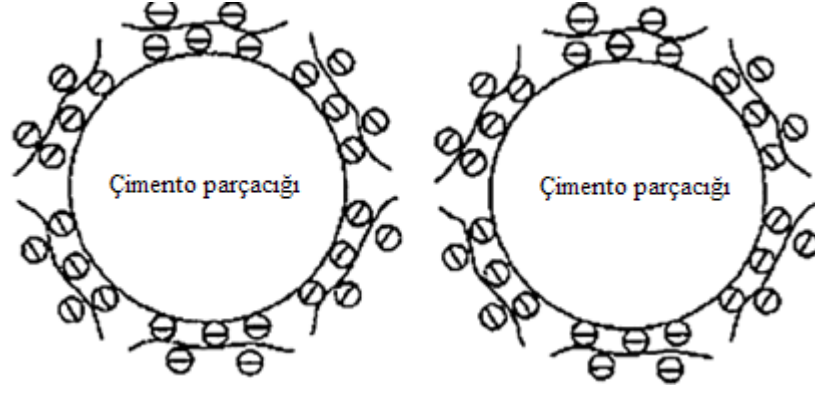
### 2.3.3 Akışkanlaştırıcı olarak lignin

Lignosulfonat süspansiyondaki erimemiş partiküllerin tortulaşmasını ve topaklanmayı önler. Partikül yüzeyine bağlanarak diğer partiküllerle birleşmesini engeller ve böylece ürünü daha etkili kullanabilmek için gereken su miktarını azaltır. Bu akışkanlaştırıcı özellik lignosulfonatları; çimento karışımları, seramik, boya pigmentleri, petrol sondaj çamurları, deri sepileme, beton katkıları, alçı panelleri, tarım ve böcek ilaçları alanlarında kullanışlı kılar.

Lignosulfonatlar tuğla, fayans, refraktör, çömlekçilik ve porselen eşyaları imalatlarında kil deflokulant olarak kullanılır. Lignosulfonatların, az miktarda ilavesi, viskozitesinin ayarlanmasını, yeşil ve kuru seramik ürünlerinin sertliğinin artırılmasını sağlar. Böylece fırınlanmadan önce kırılma ve çatlama yüzünden olan zarar azalmış olur.

Lignosulfonatların akışkanlaştırıcı ve çimentonun donma zamanını geciktirme özelliğinden dolayı çimento sarfiyatının %8-10 azaldığı, çimentonun katmanlarına ayrılmasının azaldığı, beton karışımının yoğunluğu yükseldiği, priz alma hızı kesildiği görülmüştür, betonun mukavemetini % 20-25 oranında, dona dayanıklılığını ise 3-4 kat yükseltebilir. Lignosulfonatlardan yapılan özel ürünler, yüksek ısılarda viskoziteyi, akış noktasını (esneklik sınırı), jel mukavemetini, tabaka dengelenmesini ve sıvı kaybetme kontrolünü arttırmak için kullanılır.

Ouyang ve arkadaşları (2006) kalsiyum lignosülfonatın yüzey aktif madde (Bkz. Bölüm 2.4) olarak davranarak oluşturduğu su inceltici özelliğini incelemişlerdir. Kalsiyum lignosülfonatın molekül ağırlığını artmasıyla çimento parçacıklarının yüzeyindeki adsorptif kapasite, yüzey aktivitesi ve köpük oluşumunun arttığı tespit edilmiştir. Buna rağmen düşük yada orta moleküler kütlelerde çimento parçacıklarının zeta potansiyeli ve yüzey yükü en yüksek değeri göstermektedir (Şekil 2.1).



(2.1)

**Şekil 2.1:** Çimento parçacıklarının zeta potansiyeli

Yapısındaki kalsiyum lignosülfonat oranı 0.5 wt% den küçük olan, molekül ağırlığı 10.000-30.000 olan kalsiyum lignosülfonat fraksiyonları çimento hamuru içinde maksimum akışkanlık verir. Yüksek molekül ağırlıklı kalsiyum lignosülfonat fraksiyonları güçlü hava sürükleyici etkiye sahip olduğu, bu nedenle beton basınç dayanımı düştüğü gözlenmiştir.

Endüstriyel ligninlerden lignosulfonatlar, 1880'lerde deri sepileme ve boya banyolarında uygulanan birlikte kullanmaya başlandı Lignosulfonatlar, deri tabaklamasında geleneksel tabaklama malzemesiyle birlikte, masrafları azaltıp derinin kalitesini yükselterek, yardımcı etmenler olarak hala kullanılmaktadır.

Lignosulfonatlar, delme sıvılarının işlenmesinde özelliklerini ayarlamak üzere, kimyasal reaktif maddelerinin temelindeki hammadde olarak kullanılmaktadır. Yıkama sularının özelliklerini kararlı hale getirdiği, killi süspansiyonların pıhtılaşmasını önlediği, pahalı doğal ürünlerin yerine kullanıldığı için reaktif maddeler sondaj yapımında çok önemlidir:

#### **2.3.4 Kenetleyici olarak lignin**

Lignosulfonatlar eriyikteki metal iyonlarını diğer bileşenlerle reaksiyona girmesini önleyerek ve çözünmezlik sağlayarak birbirine bağlar. Metal iyonları lignosulfonatlarla bağlanarak çözünmeden kalırlar.

Eriyikte çözünmeden kalan lignosulfonatlarla bağlanmış metal iyonları su sistemlerinde tortulaşma derecesini korur ve iyonların işlenebilirliğini muhafaza eder. Bu özelliklerinden dolayı bitki gübrelerinde, temizleyici bileşiklerde, ısıtma ve soğutma sistemlerinde su işlemci olarak kullanılmaktadır.

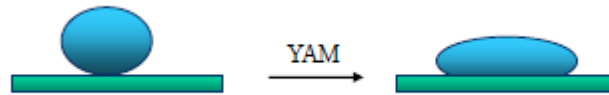
## 2.4 Ligninin Yüzey Aktif Madde Olarak Kullanımı

Endüstriyel olarak incelendiğinde, ligninin hidrofobik yapısından kaynaklı olarak çözünme güçlüğünden dolayı yalın haliyle kullanımı sözkonusu değildir. Ancak yüzey aktif madde (YAM) haline getirilmiş türleri daha geniş kullanım alanı bulmaktadır (Bkz. Bölüm 2.3). Lignin türevleri birçok endüstri alanında hem ana hem de yardımcı metaryel olarak kullanılır. Ayrıca son yıllarda alternatiflerine kıyasla ucuz olduğundan daha çok tercih edilmesine sebep olmaktadır.

Bu çalışmada yüzey aktif madde özellikli lignin elde edilmesi amaçlandığı için öncelikle yüzey aktif maddelerle ilgili kısa tanıtım yapılacaktır, daha sonra çeşitli lignin maddelerinin yüzey aktif maddeye dönüştürülmesi ile ilgili literatürde mevcut çalışmalar verilecektir.

### 2.4.1 Yüzey aktif madde nedir?

Suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif maddeler (YAM) denir. Şekil 2.2 (Atıcı, 1991).



Şekil 2.2: Düşürülmüş yüzey gerilimi

En az biri dağılım ortamı diğeri de küçük parçacıklar halinde dağılım fazı olmak üzere iki fazlı sistemlerdir. Bu sistemlere dispers (dağılıt) sistemleri denir. YAM bir dağılıt sistemidir. Bir maddenin yüzey aktif madde olarak değerlendirilmesi için aşağıdaki altı özelliği içermesi gerekir.

Maddede olması gereken ilk özellik **amfipatik yapı**dır. Amfipatik terimi aynı molekül veya iyonda ortaya çıkan zıtlaşmayı ifade eder.

(hidrofobik;su sevmeyen):(hidrofilik;su seven),

(lipofobik;yağ sevmeyen):(lipofilik;yağ seven),

(oleofobik;yağ sevmeyen):(oleofilik;yağ seven),

(nonpolar;~suda çözünmeyen):(polar;~suda çözünen)

gibi karşıt yapıların aynı maddede bulunduğu çok sayıda organik madde olduğundan, teorik olarak yüzbinlerce yüzey aktif madde bileşiği olasıdır. Yüzey aktif maddelerin yapılarını ve özelliklerinin genelleştirilmesi gereklidir. Sulu ve susuz fazların teorik bileşimlerinde oluşan olayların herbiri için genel araştırmalar yapılmıştır. Oluşan olaylar bilinmektedir. Su, ucuz olması ve kolay bulunabilirliğinden dolayı ticarî olarak önemi olan sistemlerin büyük bir kısmında çözücü olarak mevcuttur. Suda çözünen tipteki amfipatik grup çözünebilir grup olarak tarif edilir.

Bir maddenin yüzey aktif madde olması için gerekli ikinci özellik, **çözünebilirlik**dir. Madde, bir sıvı sisteminin hiç olmazsa bir fazında çözünmelidir. Bentonitik toprak yüzey aktif madde özelliği taşır, fakat çözünebilirlik özelliği yoktur. Bu nedenle yüzey aktif madde değildir. Yüzey aktif madde karışımındaki küçük değişimlerde bile, yüzey aktif maddenin çözünebilirliği dolayısı ile yüzey aktivitesinde değişimlere sebep olur.

Bir maddenin yüzey aktif madde olarak değerlendirilmesi için üçüncü önemli özellik **arayüzlerdeki yönelmedir**. Yüzey aktif madde molekülleri veya iyonları arayüz fazında yönelmiş tabakalar (monolayers) oluştururlar.

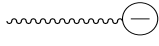
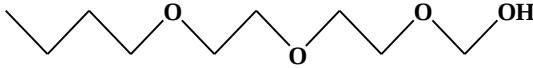
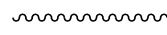
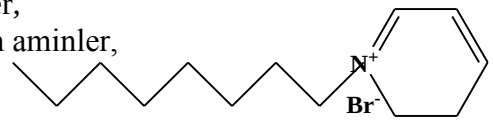
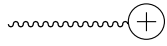
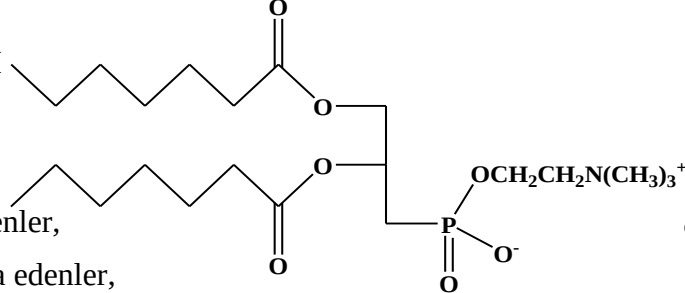
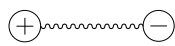
Arayüzdeki bir yüzey aktif maddenin denge derişimi, ana çözeltideki derişimden daha büyük olduğuanda **arayüzde absorbsiyon** oluşur. Dolayısı ile artan derişimlerinde yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler. Bir maddenin yüzey aktif madde olarak değerlendirilmesi için arayüzde absorbsiyon yapması gerekir.

Yüzey aktif maddelerin ana çözeltideki derişimi herbir çözünen-çözücü sisteminin karakteristiği olan limit değerini aştığı zaman, misel olarak adlandırılan molekül veya iyon kümeleri teşekkül eder. **Misel teşekkülü** o maddenin belli fonksiyonel özelliklerini gerçekteştirmesini yani yüzey aktif madde olarak davranmasını sağlar.

Son olarak yukarıda verilen beş özelliği gösterse bile madde çözeltilerinin, **fonksiyonel özellikler** olarak adlandırılan, örneğin; bir gazın sıvı içinde dağılması (köpük), bir sıvının diğer bir sıvı içinde dağılması (emülsiyon), bir katının (veya kirin) yüzeyden alınması (temizleme), bir sıvının veya gazın diğer bir yüzeyde dağılması (ıslatma) ve çözme gibi bazı fonksiyonel özelliklerin hiç olmasa birini az veya çok göstermesi gerekir.

Yüzey aktif maddeler hidrofilikleri veya çözünebilir grupları temel alınarak anyonik, noniyonik, katyonik ve amfoterik olarak dört sınıfta incelenmektedir. Çizelge 2.1’de organik gruplara göre sınıflandırma özetlenmiştir.

**Çizelge 2.1:** Yüzey aktif maddelerin kimyasal olarak sınıflandırılması

| Organik Grup                                                                                                                                                  | Örnek                                                                                | Kısaca Gösterimi                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Anyonik YAM<br>Karboksilatlar,<br>Sülfonatlar,<br>Sülfatlar<br>Fosfatlar                                                                                      |     |    |
| Noniyonik YAM<br>Alifatik alkol etoksilatlar,<br>Alkil fenol etoksilatlar,<br>Karboksilik esterler<br>Karboksilik amidler                                     |    |    |
| Katyonik YAM<br>Oksijen ihtiva etmeyen aminler,<br>Amid hariç oksijen ihtiva eden aminler,<br>Amid bağlı aminler<br>Kuarter amonyum tuzları                   |  |  |
| Amfoterik YAM<br>(Zwitteriyonik)<br>Alkil amino asit,<br>Betain ihtiva edenler,<br>İmidazolin ihtiva edenler,<br>Kükürt ihtiva edenler,<br>Lesitin ve benzeri |  |  |

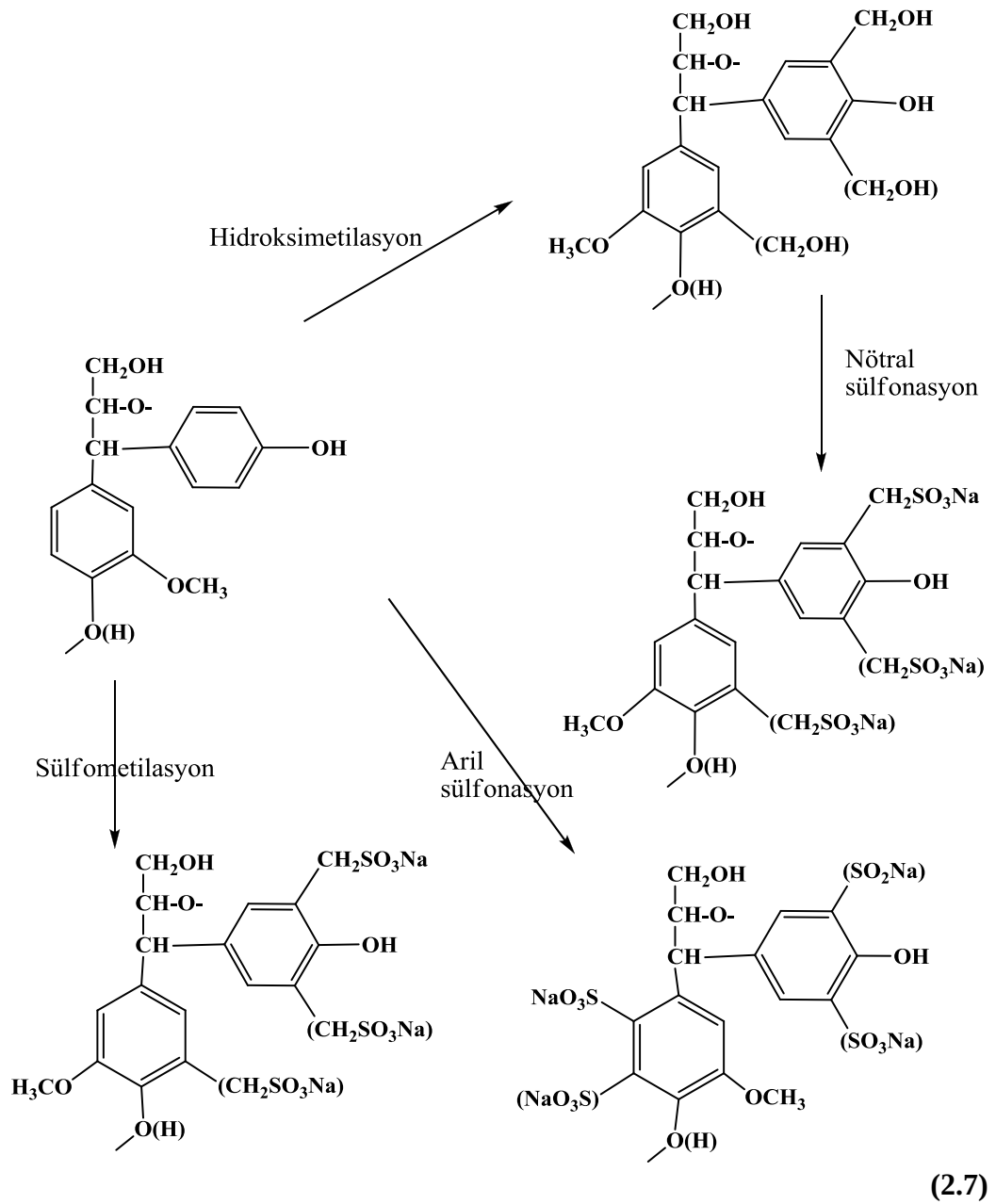
Tabloda görüldüğü gibi bu maddelerin hepsi organik bileşiler olup günümüzde biyolojik ve sentetik makromoleküllere uygulanıp değerlendirilmektedir. Bir makromolekül olan ligninle de böyle çalışmalar yapılmıştır.



## 2.4.2 Ligninden Yüzey Aktif Madde Elde Edilmesi

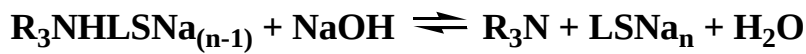
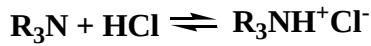
### 2.4.2.1 Ligninden anyonik yüzey aktif madde elde edilmesi

Matsushita ve Yasuda (2004) alçı hamuru için asit hidroliz ligninden dispersant olarak kullanmak üzere lignosülfonat hazırlamışlardır. İlk olarak guasil sülfirik asit ligninin çözünürlüğünü ve reaktivitesini artırmak için fenolleme işlemi yapılmış. Lignosülfonatlar fenollenmiş guasil sülfirik asit lignin den 3 metotla elde edilmiştir: Hidroksimetilasyonu takiben nötral sülfonasyon (iki adımlı yöntem), sülfometilasyon (tek adımlı yöntem), arilsülfonasyon (2.7).



Alçı hamuru içindeki katkı maddelerini tahminetmek için akış ölçümleri yapılmış ve alçı hamuru için hazırlanan tüm lignosülfonatların ticari lignosülfonatlardan %30 dan %70 e kadar daha yüksek dispersiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Lignosülfonatin dispersibilitesinin yüksek sülfür içeriği ve moleküler kütle ile artma gösterdiği görülmüştür.

Chakrabarty ve arkadaşları (2009), lignosülfonatin sıvı membran kullanarak sıvı çözeltisinden ekstraksiyonu ve yeniden eldesi üzerine çalışmışlardır. Lignosülfonatta çift taşıma üzerinden, sıvı membran yoluyla en iyi çözücü ayarlaması yapılmış, çalışma koşulları ve taşıma modunun Bulk sıvı membranda en iyi performansı sağladığı tespit edilmiştir (Chakrabarty ve diğ. 2009). Trioktilamin taşıyıcı olarak kullanılmış, lignosülfonat transferinde birklikte ve zıt taşıma modları ile çalışılmıştır (2.8). Çalışma koşullarının etkileri: pH, sıcaklık ve taşıyıcı konsantrasyonu, lignosülfonat için denge dağılımları, sıcaklık etkisi, sulu ve organik fazda karıştırma, karıştırma hızı, taşıyıcı konsantrasyonu, ilk besleme ve Bulk sıvı membran kullanarak lignosülfonat ayrılması üzerinde şerit faz konsantrasyonu incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, lignosülfonat transferinde birlikte taşıma modunun zıt taşıma modundan daha iyi olduğu bulunmuştur. Zıt taşıma yönteminde geri dönüşüm %5-10 civarlarındayken, birlikte taşıma modunda geri dönüşüm yaklaşık %70 olarak tespit edilmiştir.

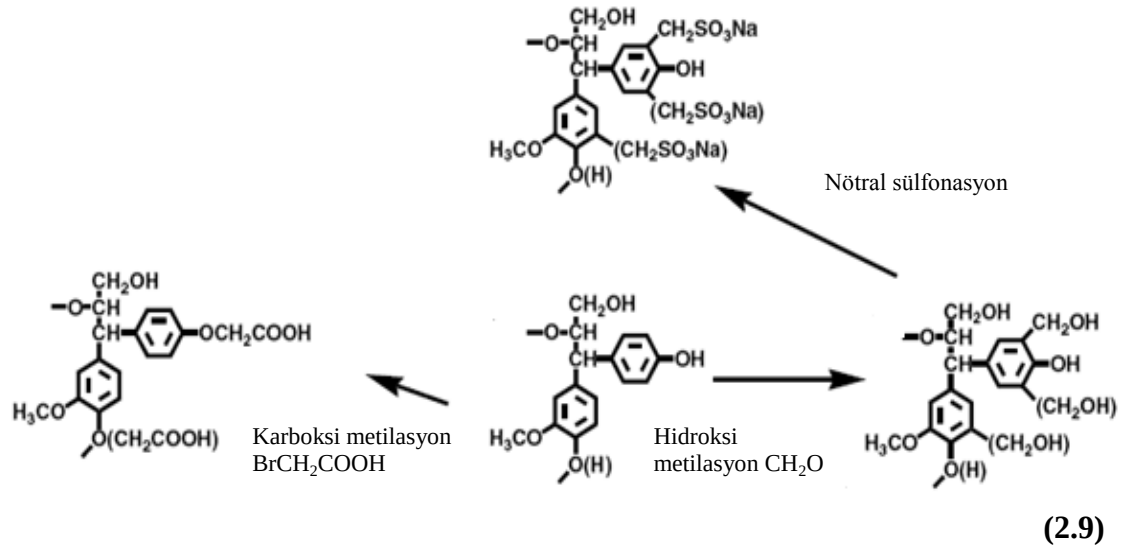


2008'de Fan ve Zhan küresel lignosülfonat reçinesinin sentezi ve yapısal karakteri üzerine çalışmışlardır. Kalsiyum lignosülfonat; ucuz, toksit olmama, dispers olma özelliklerinden dolayı, ters faz süspansiyon polimerizasyonu ile küresel lignosülfonat reçinesinin sentezinde kullanılmıştır. Optimum koşullar altında küreciklenme minimum 20 dk almış ve ürün mükemmel dairesel biçimli, dar parçacık boyutlu dağılmış, %61,2 su tutma kapasiteli, 0,83 mmol/ml toplam hacim değişim kapasiteli ve 3,46 mmol/g toplam değiş-tokuş (takas) kapasiteli olarak bulunmuştur. Elektron

mikroskobu taraması ve inceleme mikroskobu taraması sonuçları göstermiştir ki küresel lignosülfonat reçinesi jel iskelet içinde geçirgen (delikli) mikroyapılı, pürüzlü, sert bir yüzeye sahiptir. Kuru numunede ortalama gözenek büyüklüğü 10,5 nm olarak belirlenmiştir.

2008 yılında Matsushita ve arkadaşları sülfoligninin fonksiyonallite ve çözünürlüğü üzerine çalışma yapmışlardır. Odunsu biokütleden bioetanol üretimi esnasında ürün olarak oluşturulan sülfirik asit lignin, hidrotermal reaksiyonla çözündürülmüş ve işlevsellendirilmiştir (Matsushita ve diğ. 2008). Sülfirik asit lignin bu reaksiyonla orta bir alkali içinde ve özellikle NaOH çözeltisinde kolayca çözülebilmüş, reaksiyon ürünlerinin çözünebilir kısmı nötral pH'da da çözündürülebilmıştır. Ayrıca yüksek dispersiviteli bir dispersant üretmek için sülfonasyon oluşturulmuştur. Sülfirik asit ligninin IR spektrometrik analizleri, hidrofilik grupların reaksiyon esnasında sülfirik asit ligninin içine girdiğini ortaya koymuştur. Bu prosedürde ağaç biokütlesinden bioetanol üretimini destekleme yeteneğine sahip olduğu bulunmuştur.

Matsushita ve arkadaşları (2007) asit hidroliz ligninden hazırlanan, suda çözünebilir polimerlerin yüzey gerilimi ve endüstriyel performansı arasındaki ilişkiyi incelemiş, odunsu materyallerden bir sakkarifikasyon ürünü oluşturmuşlardır. Sülfirik asit ligninden suda çözünen anyonik ve katyonik polimerler hazırlanmış, bu polimerlerin yüzey gerilimi ve endüstriyel performansı arasındaki ilişki incelenmiştir (Matsushita ve diğ.2007). Çözünürlüğünü ve reaktivitesini artırmak için sülfirik asit lignin fenollenmiştir. Aminokarboksilik asitlerle sülfonasyon ve Mannich reaksiyonlarıyla suda çözünebilir anyonik polimerler ve yüksek dispersiviteli alçı hamuru (gypsum paste) oluşturulmuştur (2.9)



Yüzey gerilimi düşmesiyle dispersiyon verimliliğinin arttığı böylece alçı parçacıkları yüzeyinde polimer adsorpsiyonunun artmasıyla alçı hamuru akışkanlığı arttığı gözlenmiştir ayrıca hamur yüzeyi ve reçine arasında iyi tutunma özelliğinin olduğu saptanmıştır.

Mai ve arkadaşları (2000) Lignin ve akrilik bileşiklerden kemo-enzimatik sentez ve graft kopolimerlerin karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Ligninler aşılabilir ve %90 üzerinde bir verimle aşılabilir. Ürün ve enzimatik graft polimerlerin molekül ağırlıkları üzerine başlatıcı konsantrasyonu ve lignin/monomer oranının etkisi araştırılmıştır. Ca-lignosülfonat ve akrilik asit enzimatik graft ürünü içindeki homopolimer oranı % 63 den 5 e düşürülmüştür.

Lignosülfonat-yüzey aktif madde kompleks faz özellikleri Asvik ve arkadaşları (2000) tarafından incelenmiştir. Lignosülfonat ve katyonik yüzey aktif madde birlikteliğinin, konsantrasyonları yakın, konsantre jel fazda bir kompleks verdiği bulunmuştur. Lignosülfonatin sulu-yağ faz kısımlarından 7 değişken üzerinde çalışılmıştır. Lignosülfonatin moleküler kütesinin, pH ve iyonik grupların konsantrasyon oranları bölümlenmede belirleyici etkisi olduğu görülmüştür. Lignosülfonat/katyonik yüzey aktif madde yağ fazda disperse olmuş, yağda çözünebilir yüzey aktif maddeler aracılığıyla stabilite ve toplam boyut dağılımı fotosedimentasyonla incelenmiştir. Lignosülfonat: katyonik yüzey aktif madde adsorpsiyonundaki hidrofobik etkileşimlerde yüzey aktif madde yapı ve konsantrasyonunun önemli olduğu bulunmuştur.

Zhou ve arkadaşları (2006), buğday samanı alkali lignininden yeni tip yüksek performanslı kömür-su bulamacı dispersantı sentezi ve reaksiyonu etkileyen faktörleri belirleme, kömür-su bulamacı dispersantı hazırlamak için performans belirleme üzerine çalışmışlardır. Deneysel sonuçlarla içsel viskozite ve modifiye buğday samanı alkali ligninin sülfonik grup içeriğinin kömür-su bulamacı dispersantı dispersivitesini etkileyen ana faktör olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyonda; farklı içsel viskoziteler, sülfonik grup içerikleri, yüksek içsel viskoziteli modifiye buğday samanı alkali lignin, yüksek sülfonik grup içeriğiyle birlikte modifiye buğday samanı alkali lignin eldesinde reaktant kütle konsantrasyonu ve sülfonasyon ajan miktarı değiştirilmiştir ve kömür-su bulamacı dispersantı için mükemmel dispersiyon etkisi olduğu saptanmıştır. Son zamanlarda bu yeni dispersant türü, Çin'de çeşitli enerji santrallerinde uygulanmaktadır.

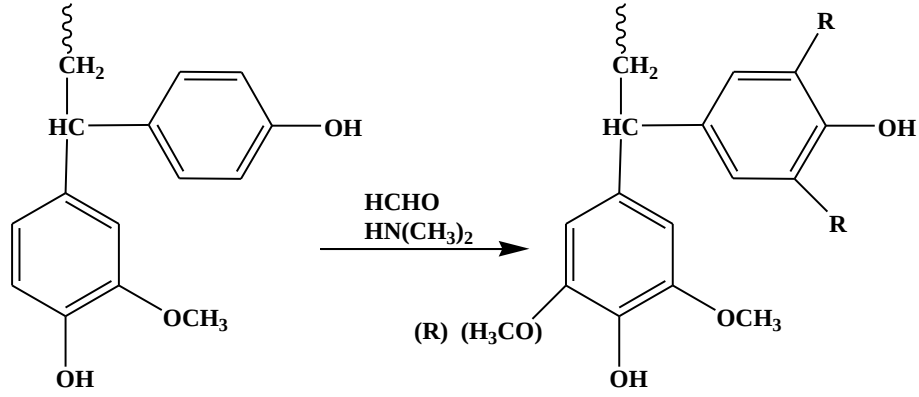
Shin ve Rowell 2005 yılında sülfonasyonla modifiye edilen lignoselülozik biyosorbent üzerinde, sudaki ağır metalleri kaldırmak amaçlı, kadmiyum iyon emilimi üzerine çalışma yapmışlardır. Ardıç ağacı su içindeki kadmiyum emilim kapasitesini artırmak için sülfonasyonla modifiye edilmiş, r. emilim davranışları ve yüzey fonksiyonel grup konsantrasyon değişimleri gözlemlenerek donanım kökeni incelenmiştir. Tüm ardıç ağacı biosorbentleriyle çalışılan kadmiyum emiliminin hızlı olduğu ve emilim kapasitesinin pH'ın düşmesiyle düştüğü gözlenmiş ayrıca diğer biosorbentler için de benzer sonuçlar bulunmuştur. Diğer ardıçlarla karşılaştırıldığında, sülfolanmış ardıçların sudan kadmiyum ayırma kapasitesinin en az iki kat daha fazla olduğu, pH'ın artmasıyla emilim kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir.

Kamoun ve arkadaşları (2002) sülfolanmış hasırotu (esparto) lignininin çimento için plastikleştirici/akışkanlaştırıcı-su azaltıcı performans değerlendirmesi üzerine çalışmış ve çimentonun su içeriğini azaltabildiği, harçların işlenebilirliği ve basınç dayanımını artırdığı belirlenmiştir Siyah likörden ligninin, soda (sodyum karbonat) ile ekstrakte edilmiş ve sonra sodyum sülfat ve formaldehitte sülfonasyon yapılarak sülfolanmış hasır otu lignini elde edilmiştir. Sülfolanmış hasır otu ligninin; yüksek performanslı boyut dışlama kromatografisi, tersinir faz kromatografisi, infrared spektrometri analiz ve karakterizasyonları yüksek sülfonasyon derecesine sahip olduğunu belirlenmiş, ayrıca sülfolanmış hasır otu lignininin, odun sülfat pulping proseslerinden elde edilen ticari ürünlerden daha homojen moleküler kütle dağılımına sahip olduğu gözlenmiştir.

#### **2.4.2.2 Ligninden katyonik yüzey aktif madde elde edilmesi**

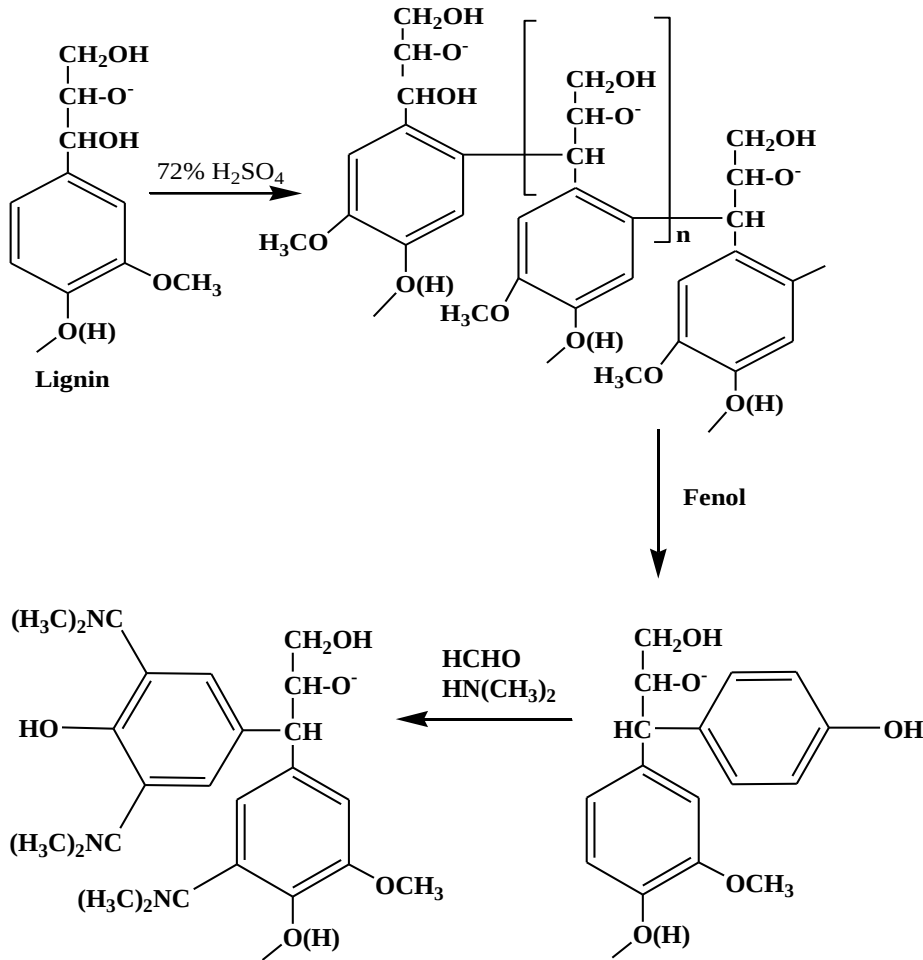
Matsushita ve Yasuda (2002) yoğunlaştırılmış lignin model bileşiğinin Mannich reaksiyonundaki reaktivitesi ve sülfirik asit ligninden katyonik yüzeyaktif madde hazırlanması üzerine çalışmışlardır. Sülfirik asit ligninden fenolize sülfirik asit lignin hazırlanmış (2.10) ve Mannich reaksiyonuyla yeni katyonik yüzeyaktif madde oluşturulmaya çalışılmıştır. Fenolize sülfirik asit ligninin Mannich reaksiyonundaki kimyasal reaktivitesini aydınlatmak için, 1-guasil-1-p-hidroksifeniletan basit fenolize sülfirik asit lignin model bileşiği olarak dimetil amin ve formaldehit reaksiyona sokulmuş, sülfirik asit ligninin dimetilamin ile Mannich reaksiyonu çözünabilir bir katyonik yüzeyaktif madde vermemiştir fakat fenolize sülfirik asit lignin ile kantitatif

bir ürün içinde suda çözünebilen katyonik yüzeyaktif madde üretilmiştir (2.11). Yüzey gerilimi ölçüm sonuçları, Mannich fenolize sülfirik asit ligninin yüzey gerilimindeki azalmanın ligninin ticari yüzeyaktif maddesi olan lignosülfonattan çok daha büyük olduğunu göstermektedir.



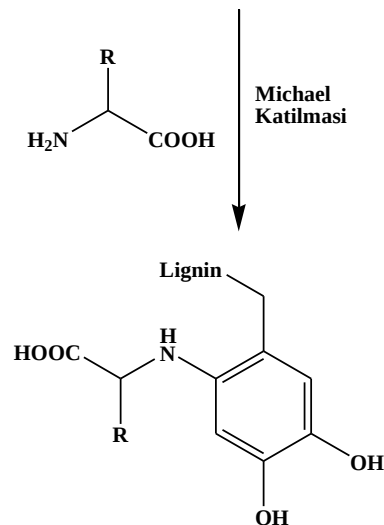
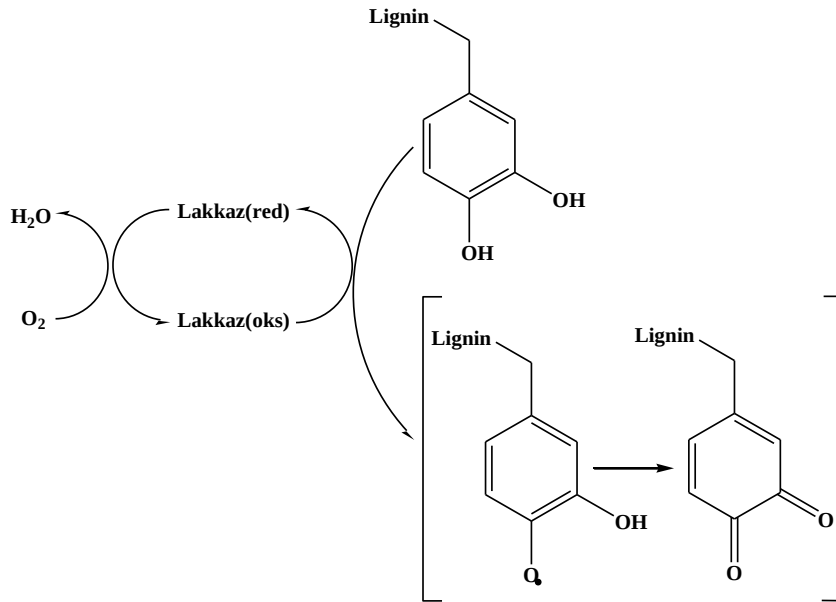
R= H ve/veya  $\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2$

(2.10)



(2.11)

Witayakran ve Ragauskas, çam lignininin lakkaz ve aminoasitlerle modifikasyonu üzerine çalışmışlardır (2008). Yapıdaki karboksil gruplarının artması çabasıyla iki aşamalı lakkaz aşılama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir; başlanıçta fiberler lakkazlarla işleme koyulur bunu takiben aminoasitlerle aşılama (graft) reaksiyonu yapılır (2.12). Bu reaksiyon için oda sıcaklığı ve pH'ın 7 olması gerekmektedir. Fiberlerde lakkaz-aminoasit denemesi sonucu karboksil grubu içindeki fiberlerde bir artış olur ki bu artış kağıt içeriği dayanım özelliklerini (çekme dayanımı, yırtılma direnci ve ıslak çekme dayanımı gibi) artırır. Zengin lignin içerikli atık fiberlerde, graft aminoasitlerin lakkaz seçiciliğini kullanabilme özelliği yeni ve özgün fiber modifikasyon teknolojisi sağlar ki bu özellik gelecekte birçok yeni fırsat oluşturacaktır.



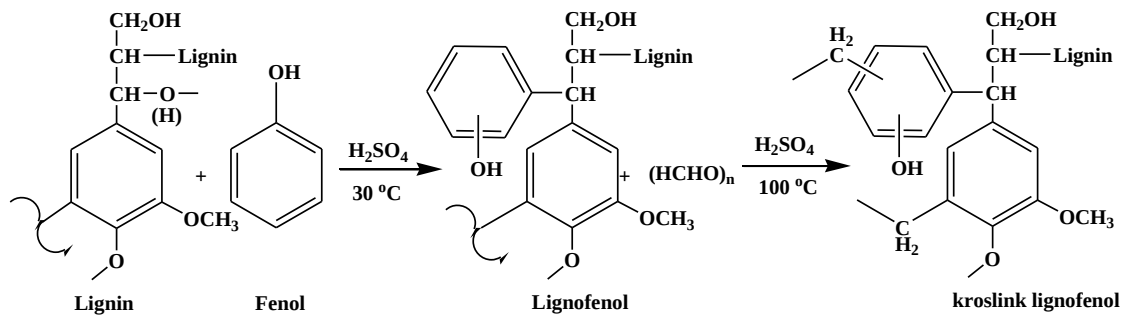
(2.12)

Dizhbite ve arkadaşları (1998) etanol dönüşümünden oluşan yan ürünlerden gelen lignoselülozik atıkların, sorbentler için hammadde olarak karakterize edip, bu kalıntıların fenollere ve nitrojen içerikli aromatikbileşiklere doğru yüksek emilim aktivitesi sergilediği saptamışlardır. Kuarterner amonyum yüzey aktif maddesiyle hidroliz atıklarının modifikasyonunun, onların emilim kapasitesini artırdığı, lignoselülozik atıkların epoksiamin ile epoksidasyonu ise onların ağır metallere doğru emilim aktivitesini artırdığı saptanmıştır

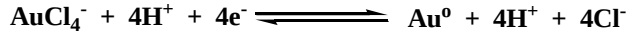
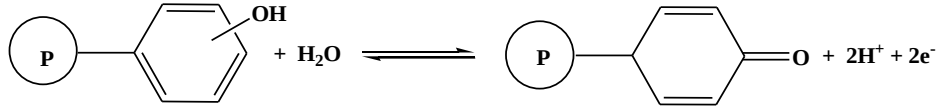
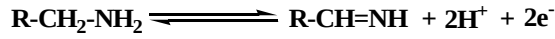
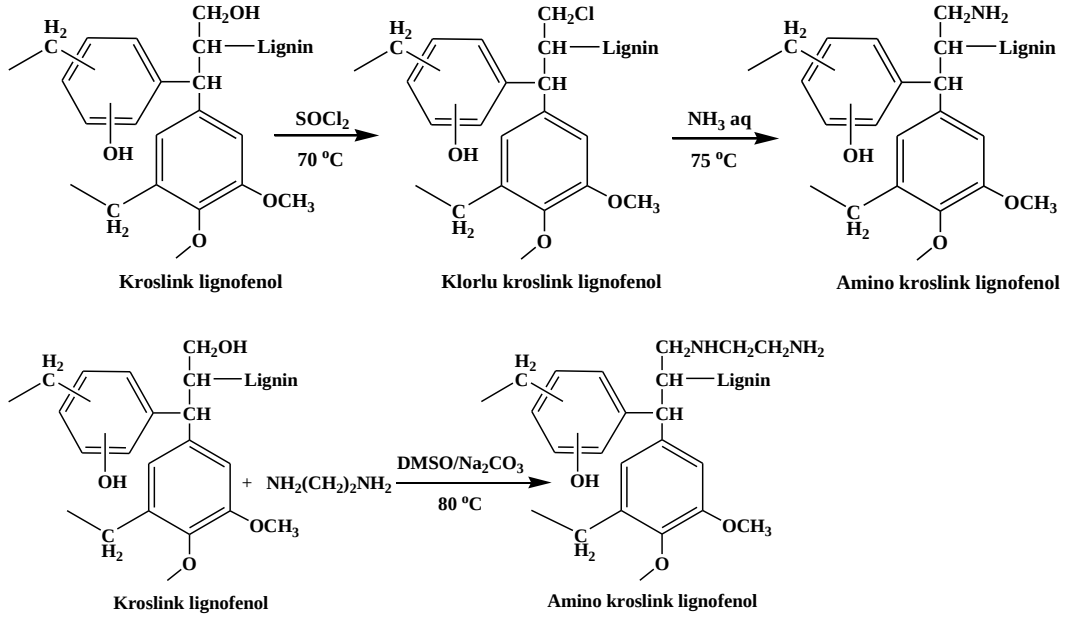
Lignosülfonat-yüzey aktif madde kompleks faz özellikleri Asvik ve arkadaşları (2000) tarafından incelenmiştir. Lignosülfonat ve katyonik yüzey aktif madde birlikteliğinin, konsantrasyonları yakın, konsantre jel fazda bir kompleks verdiği bulunmuştur (Bkz. 2.4.2.1, Sayfa 22).

Matsushita ve arkadaşları (2007), sülfirik asit ligninden suda çözünen anyonik ve katyonik polimerler hazırlanmış, bu polimerlerin yüzey gerilimi ve endüstriyel performansı arasındaki ilişki incelenmiştir (Bkz. 2.4.2.1, Sayfa 22).

2007 yılında Parajuli ve arkadaşları Klorür ortamında çeşitli metal iyonları için kroslink lignofenol jelin adsorbsiyon davranışları incelenmiş, lignofenol bileşikleri kullanarak kıymetli metallerin geri dönüşümünü sağlamışlardır.. Jelin sadece Au(III) için HCl'nin geniş bir konsantrasyon alanında seçicilik sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca etilen diamin gruplu immobilize lignofenol jelin, Pd(II) ve Pt(IV) ile birlikte çalışıldığında Au için geridönüşümünü artırdığı bulunmuştur. (Lignin odunsu metaryelden ekstrakte edilip para formaldehit ile kroslink lignofenol elde edilmiştir. Son olarak etilen diamin fonksiyonel gruplarıyla etilen diamin lignofenol jeli elde edilmiştir.) Asidik ortamda aminlenmiş kroslink lignofenolle altın geri dönüşüm reaksiyonu. (2.13)

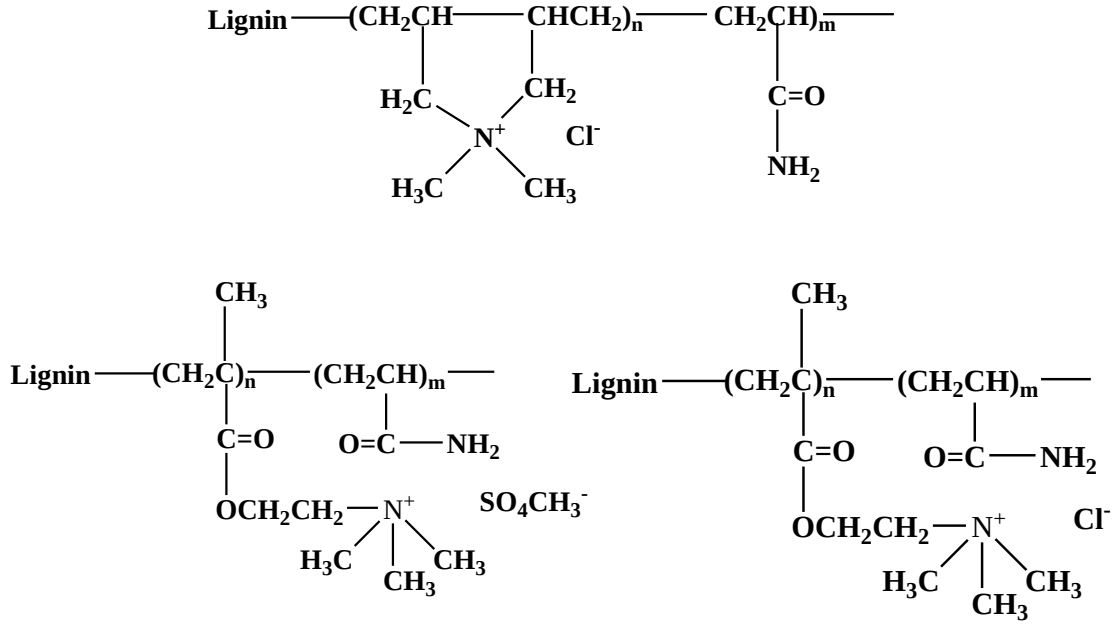






(2.13)

Meister ve Li (1991) lignininin graft yöntemi geliştirilmiş ve suda çözünen, katyon, graft (aşılı) lignin kopolimerleri senteyip özelliklerini incelemişlerdir. Aşılama yöntemi genellikle aprotik, polar, organik çözücü içinde çalışan bir çözelti polimerizasyonudur. Katyonik polimerler, dimetil dipropil-2-enilamonyum klorür, trimetilamonyum metil sülfat ya da trimetil amonyum klorür maddeleriyle kurulan reaksiyonlar sonucu elde edilmiştir (2.14). Lignin-propenamid propen klorid: Lignin dipropen klorür monomeriyle reaksiyona sokulmuş ve katyonik graft kopolimer oluşturulmuştur. Lignin-propenamid-hegza amonyum metil sülfat: Hegza amonyum metil sülfat monomeryle reaksiyon sonucu katyonik graft kopolimer oluşturulmuştur.



(2.14)

#### 2.4.2.3 Ligninden noniyonik yüzey aktif madde elde edilmesi

Thielemans ve Wool (2005), doymamış termoset polimer elde etmek için, sert ve yumuşak ağaç (hard wood-soft wood) ligninini polar olmayan çözücülerdeki çözünürlük karakterlerini değiştirmek için çeşitli anhidritlerle esterleştirmiş, lignin modifikasyonu ve çözünürlük modeli üzerine çalışmışlardır. Ester gruplarının karbon zincir uzunluğunun artması kraft ligninin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü artırdığı, butirat lignin ile stiren içinde tamamen çözünmesini sağladığı görülmüştür. Maleik anhidrit gibi doymamış gruplarla esterleşmenin, çözünürlüğü doymuş analoglardan daha az artırdığı tespit edilmiştir.

Grabber ve Hatfield 2009 yılında yaptıkları çalışmalarında nonlignifiye ve lignifiye mısır hücre duvarları içindeki pektik üronosillerin parçalanabilirliği üzerine metil esterifikasyonun farklı etkilerini araştırmışlardır. Pektik üronosillerin ve toplam şekerlerin, fungal enzimlerin hücre duvarlarından ayrılmasında metil esterinin nasıl etki ettiğini belirlemek için nonlignifiye hücre duvarları Zea mays hücre süspansiyonlarından pektin metilaz esteriyile ve pektin metilaz esteri olmadan inkübe edildi ve bir kısmı suni olarak lignifiye edildi. Pektin metilaz esteri tedavisi nonlignifiye hücre duvarlarında üronosil ayrılmasını yavaşça artırmış olsa da

enzimatik hidrolizle lignofiyeye hücre duvarlarından ayrılmasını zamanla düşürdüğü gözlenmiştir.

Johansson ve arkadaşları (2000), hidroforik parçacık modeli ve noniyonik lignin dispersantlar kullanarak de-mürekkep yüzdürme (flatasyon) çalışmaları yapmışlardır. Hidrofilik lipofilik balans değeri 11,1-12,5 aralığında olan bir seri noniyonik alkol etoksile yüzey aktif maddeler de-mürekkepleme formülasyonları içindeki nondispers hidroforik parçacıkların yüzdürmesi esnasında dispersant olarak kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli flotasyon deneyleri, temas açısı, dinamik yüzey gerilimi ve ince film drenaj deneyleri yapılmıştır. Hidroforik silika parçacıklarının üzerine noniyonik dispersantların absorbe edilmesi temas açısını azaltmıştır. Noniyonik yüzeyaktif maddelerle yapılan deneyler sonucunda, hava/solüsyon yüzeyi üzerinde en yüksek absorpsiyon oranı, azami su içeriğiyle köpük ve yüksek köpük hacmi, kontak açısı içinde en az küçülme ve en yüksek flatasyon etkinliği belirlenmiştir.

Matsushita ve arkadaşları (2007) asit hidroliz ligninden hazırlanan, suda çözünebilen polimerlerin yüzey gerilimi ve endüstriyel performansı arasındaki ilişkiyi incelemiş, bunu yaparken maddeye hem çözünürlük hem de fonksiyonalite kazandırmak amacıyla hidroksimetilasyon (2.7) ve karboksi metilasyon yaparak maddeyi aynı zamanda noniyonik yüzey aktif maddeye dönüştürmüşlerdir (Bkz. Sayfa 19).



### 3.DENEYSEL KISIM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

|                          |                                                                                                                          |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Atık çay                 | : Karadeniz bölgesinden elde edilen kullanılmış, açık havada kurutulmuş atık çay.                                        |
| Mısır lignini            | : Grubumuzca yapılan önceki çalışmalarda Adapazarı yöresinden alınmış mısır koçanlarından elde edilen lignin (Ünlü 2009) |
| Di etil eter             | : Teknik                                                                                                                 |
| Dötero dimetil sülfoksit | : Merck                                                                                                                  |
| Dötero su                | Merck                                                                                                                    |
| Etanol                   | : Tekel                                                                                                                  |
| Formaldehit              | : Merck, %37'lik sulu çözelti                                                                                            |
| Hidrojen peroksit        | : Teknik, %35'lik sulu çözelti                                                                                           |
| Hidroklorik asit         | : Fluka                                                                                                                  |
| İzopropil alkol          | : Teknik                                                                                                                 |
| Maleik anhidrit          | : MAN, Fluka                                                                                                             |
| Sodyum bi sülfid         | : Teknik                                                                                                                 |
| Sodyum hidroksit         | : Merck                                                                                                                  |
| Brom                     | Teknik                                                                                                                   |
| Tetra hidrofuran (THF)   | : Teknik                                                                                                                 |
| Karbon tetraklorür       | Merck                                                                                                                    |
| Toluen                   | : Merck                                                                                                                  |
| Asitanhidrit             | Merck                                                                                                                    |
| Piridin                  | Merck                                                                                                                    |
| Kloroform                | Merck                                                                                                                    |
| Brom fenol mavisi        | Merck                                                                                                                    |
| Metilen mavisi           | Merck                                                                                                                    |

### 3.2 Kullanılan Cihaz ve Yöntemler

|                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| FT-IR Spektrofotometresi              | : FT-IR spektrumları, Thermo Nicolet 380 cihazında %1'lik KBr diskleri ile kaydedilmiş dalga sayısı $\text{cm}^{-1}$ cinsinden verilmiştir.                                                                                                                                                                                                                           |
| NMR Spektroskopisi                    | : $^1\text{H}$ -NMR spektrumları, Bruker 250 MHz NMR Spektrometresi ile kaydedilmiştir. DMSO- $\text{d}_6$ ve $\text{D}_2\text{O}$ ortamında çekilmiştir.                                                                                                                                                                                                             |
| Reometre                              | : Reolojik ölçümler için Brookfield DV-III low-shear reometre kullanıldı. Ölçümler SC4-18 spindle kullanılarak $0\text{-}330\text{ s}^{-1}$ kayma hızı aralığında alındı. Görünür viskozite, histerezis alanı gibi reolojik parametreler kayma gerilimi-kayma hızı grafiklerinden dispersiyonların akış indisi ise logaritmik grafiklerden yararlanılarak hesaplandı. |
| Du Nouy Tensiyometre                  | Yüzey gerilimlerinin belirlenmesi için KSV marka 701 model du Nouy Gerilimölçer kullanıldı. Belli sıcaklıkta maddelerin yüzey gerilimleri hesaplandı.                                                                                                                                                                                                                 |
| Freeze Dryer                          | : Chirist, ALFA 1-4 model Laboratuvar tipi Lyofilizatör nem tutan numunelerdeki nemi uzaklaştırmada kullanılmıştır.                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Santrifüj                             | : Centurion Scientific Ltd. ile katı partiküller çöktürülmüştür.                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Termal kontrollü manyetik karıştırıcı | : AGE 10.0164, VELP Scientifica srl. ile stabil şartlarda reaksiyon kurulmuştur.                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Vakum Etüvü                           | : Shel-Lab, ürünlerdeki nemi uzaklaştırmada kullanılmıştır.                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Etüv                                  | : Heraeus. Maddeleri kurutmada kullanılmıştır.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |

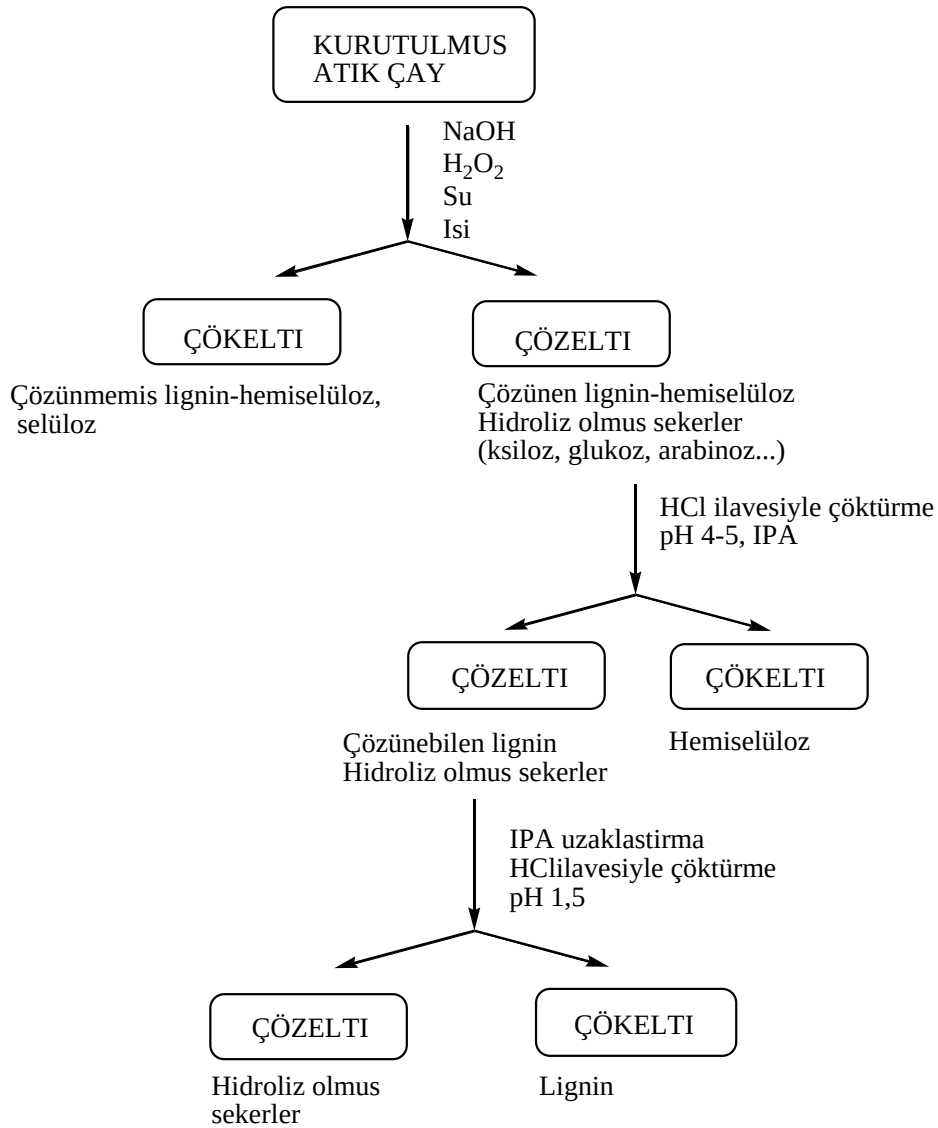
### 3.3 Çay Atığından Lignin Eldesi

#### 3.3.1 Çay atığının ekstraksiyonu

Atık çayın organik çözücülerde çözünen kısımları ve boyar maddelerinden arındırmak amacıyla 2:1 oranında toluen:etanol karışımıyla başta kahverengi olan çözücü rengi su gibi berraklaşınca kadar Soxhlet cihazı ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. İşlem sonunda atık çay açık havada kurutuldu.

### 3.3.2 Çay lignininin elde edilmesi

Ekstraksiyon yapıp kurutulmuş çaydan 10 g alınıp, 100 ml'lik cam balon içerisinde 2-0,7 M NaOH ve 0,5-0,3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeren çözelti içerisinde ve 9-0,5 saat süreyle, 60-25°C'de su banyosu içerisinde mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak parçalama reaksiyonu gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Reaksiyon sonunda çay çözeltisi süzülüp çözelti kısmı selülozik katısından ayrıldı. 4N HCl ile çözelti kısmının pH'ı 5'e getirilip çözelti hacminin üç katı kadar İPA eklenerek hemiselülozun çökmesi sağlandı. Çöken hemiselüloz, santrifüj ile ayrılıp çözelti kısmı dekante edildi. Kalan çözelti içerisindeki İPA destilasyon ile ayrıldı. Son olarak kalan çözeltinin pH'ı 4N HCl çözeltisiyle 1,5'e indirilerek ligninin çökmesi sağlandı ve santrifüj ile çöktürülerek çözücü kısmından ayrılıp freeze dryer ile kurutuldu.



Şekil 3.1: Çaydan lignin çekilmesi

### **3.4 ay Ve Mısır Lignininin Hidroksimetilasyon Reaksiyonu**

Karıştırıcı, geri soğutucu, termometreli, 100 ml'lik 2 boyunlu balona; 0,2-0,1 g çaydan elde edilen lignin (veya mısır koçanından elde edilen lignin) 40-20 ml %10-5'lik NaOH özeltisi, %37'lik 8-2 ml FA özeltisi koyularak, 30-80°C'da 8-2 saat süreyle reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonunda çözelti bir behere alınıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra 4N HCl özeltisi ile pH'ı 1,5'a düşürölerek hidroksi metillenmiş ligninin çökmesi sağlandı. Çözelti santrifüjlenerek katı kısım çözeltisinden dekante edildi. Son olarak katı ürün freezdryer ile kurutulup saklama kaplarına alındı.

### **3.5 Hidroksimetillenmiş ay ve Mısır Ligninin MAN ile reaksiyonu**

Manyetik karıştırıcı, nem tutucu silika başlık içeren geri soğutucu, termometreli azot girişı olan 3 boyunlu 100 ml'lik cam balon içerisinde 0,4-0,1 g hidroksimetillenmiş çay (veya mısır) lignini 40-20 ml tetrahidrofuran (THF)'de özölüp, 0,8-0,2 g maleik anhidrit (MAN) ilave edilerek, 80-30°C'da, 8-2 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Katalizör olarak 1 M HCl'den 1-2 damla eklenmiştir. Reaksiyon sonunda çözelti bir behere alınıp oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve üzerine 2-3 katı kadar dietileter eklenerek ürünün çökmesi sağlanmıştır. Çöken madde santrifüjle ayrılmış, çözeltisi dekante edilmiş daha sonra tektat eterle yıkanarak saflaştırılmış ve katı kısım freeze dryer ile kurutulmuştur.

### **3.6 MAN Modifiye ay Ligninin NaHSO<sub>3</sub> ile Reaksiyonu**

100 ml'lik, 2 boyunlu, karıştırıcı, geri soğutucu, termometreli cam balon içerisine; MAN ligninden 0,2-0,1 g, %10-1'lik 20 ml NaOH özeltisi, üzerine 0,2-0,1 g NaHSO<sub>3</sub> ilave edilerek 80-40°C'da 4-2 saat süreyle, reaksiyon kurulmuştur. Reaksiyon sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulup 4N HCl ile pH'ı 1,5 olana kadar asitlendirilmiştir. Karışım santrifüj ile öktürölüp sıvısı dekante edilmiş ve katı ürün freezdryer ile kurutulup saklama kabına alınmıştır.



### 3.7 Maddelerin Molekül Ağırlığı Tayini

Moleküler kütle hesabı termostatik su banyosu içinde  $25\pm 1^\circ\text{C}$ 'da Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak yapılmıştır. Yüzey aktif maddelerin molekül ağırlıkları ( $M_v$ ),  $25^\circ\text{C}$ 'da DMSO'da ligninin intristik viskozitesi ( $[\eta]$ ) üzerinden, Dong ve Fricke (1994) tarafından verilen molekül ağırlığı formülü kullanılarak bulunmuştur (3.1).

$$[\eta] = 1,2 \times 10^{-2} M_v^{0,15} \quad (3.1)$$

Yüzey aktif madde çözeltisi, 0,1 g maddemizden alınıp 10 ml DMSO'da çözülerek 1g/dl'lik konsantrasyonlu (C) çözelti olarak hazırlandı. İlk olarak sadece çözücünün Ubbelohde viskozimetresindeki iki çizgi arası geçiş süresi ölçüldü. Sonra maddelerle hazırlanan çözeltilerin geçiş süreleri ölçüldü. Herbir ölçüm 5'er kez tekrarlanıp ortalaması alındı. Madde çözeltilerinin geçiş süresinin (t) çözücü geçiş süresine ( $t_0$ ) oranı, relatif viskoziteyi ( $\eta_r$ ) verir (3.2). Relatif viskozite değerinde 1 çıkartılmasıyla spesifik viskozite  $\eta_{sp}$  elde edilir (3.3). Spesifik viskozitenin konsantrasyona oranının, yine spesifik viskozitenin 0,28 ile çarpılıp 1 ile toplanmış değerine bölünmesiyle intristik viskozite ( $[\eta]$ ) bulunur (3.4). İntristik viskoziteden de denklem 3.1 kullanılarak molekül hesabı yapılır.

$$\eta_r = t/t_0 \quad (3.2)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad \eta_{sp} = \text{spesifik viskozite} \quad (3.3)$$

$$[\eta] = (\eta_{sp}/C)/(1+0,28\eta_{sp}) \quad [\eta] = \text{intristik viskozite} \quad (3.4)$$

Excel programı kullanılarak veriler tablolaştırıldı ve maddelerin viskozitelerinden moleküler kütleleri hesaplandı.

### 3.8 Hidroksi Tayini

Bu tayin uluslar arası uygulanan hidroksi tayin metoduna uygun olarak yürütülmüştür (ASTM D2849-69). 127 ml asit anhidrit+1000 ml piridin karışımından 20 ml alınarak 100 ml'lik cam balon içine koyulmuş, içerisine 0,1 g madde ilave edilerek  $98^\circ\text{C}$ 'da manyetik karıştırıcı eşliğinde 2 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda çözelti üzerine 20-30 ml su eklenip oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra çözelti bir erlene alınarak 1 ml fenol ftalein çözeltisi eklenip 0,5 N NaOH çözeltisi ile 50 ml'lik büret yardımıyla titrasyon yapılmıştır.

Eklenen her 1 ml NaOH sonrasında çözelti pH'ı kaydedilmiştir. Ayrıca madde koyulmadan deney aynen tekrarlanarak kör deneme titrasyonu da yapılmıştır. Veriler kullanılarak excel programıyla titrasyon grafiği çizilerek dönüm noktası bulunmuş, gerekli formüller kullanılarak OH sayısı, OH yüzdesi ve eşdeğer gram hesaplaması yapılmıştır (3.5, 3.6 ve 3.7) (Lonescu, 2005).

$$\text{OH sayısı} = ((\text{NaOH}_{\text{kör}} - \text{NaOH}_{\text{örnek}}) \times C_{\text{NaOH}} \times 56,1) / 0,1 \quad (3.5)$$

$$\% \text{OH} = \text{OH sayısı} / 33 \quad (3.6)$$

$$\text{Eq} = 56100 / \text{OH sayısı} \quad \text{Eq} = \text{eşdeğer gram} \quad (3.7)$$

### 3.9 Çift Bağ Belirleme Testi (Brom Katılması)

Çift bağ tayini Hjertberg'in (1990) test metoduna uygun şekilde yapılmıştır. Cam test tüpleri içinde bulunan 0,5 g maddeler üzerine, 0,13 mol/L Br<sub>2</sub> içeren 10 ml CCl<sub>4</sub> çözeltisi çeker ocak içerisinde dikkatlice eklenir. Test tüplerinin kapakları kapatılarak birkaç dakika dikkatlice çalkalanır ve reaksiyonun gerçekleşmesi için en az 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilir. Reaksiyon süresi bittikten sonra karışım iyi bir filtre ile süzülür. Katı kısım sırayla 100'er ml CCl<sub>4</sub>, toluen, aseton ve di etil eter ile yıkanır. Yıkama işleminden sonra 60°C'da bir gece kurumaya bırakılır.

### 3.10 Yüzey Aktif Maddenin Cinsinin Tayini

Yüzey aktif madde cinsi belirleme tayininde (Atıcı, 1991) 0,004 g bileşik 20 ml suda çözülür. 0,1 ml, 1N HCl ve 1 ml, % 0,02 sulu metilen mavisi çözeltisi ile 10 ml test çözeltisi karıştırılır. Diğer 10 ml test çözeltisine 0,1 ml N NaOH çözeltisi ve 1 ml % 0,002 sulu bromfenol mavisi çözeltisi ilave edilir. Herbir çözelti 5 ml kloroform ile ekstrakte edilir ve organik fazın rengi Çizelge 8.1'e göre incelenerek yüzey aktif maddenin cinsi belirlenir.

**Çizelge 3.1:** Sentetik yüzey aktif maddelerin kalitatif tayinleri

| Aktivite  | Renk                                    |                |                   |
|-----------|-----------------------------------------|----------------|-------------------|
|           | Metilen mavisi-sodyum rezorsinol ftalat | Metilen mavisi | Bromofenol mavisi |
| Anyonik   | Koyu yeşil                              | Mavi           | Renksiz           |
| Katyonik  | Mavi                                    | Renksiz        | Mavi              |
| Noniyonik | Renksiz                                 | Soluk mavi     | Soluk mavi        |

### 3.11 Köpüklenme Kabiliyeti tayini

Köpüklenme kabiliyeti tayini için en çok, Şekil 3.2’de görülen köpük oluşturma test büreti ile ölçüm yapılan, ROSS-MILES metodu kullanılır (ASTM D1173 ve TSE’nin TS 6369 nolu standardı).

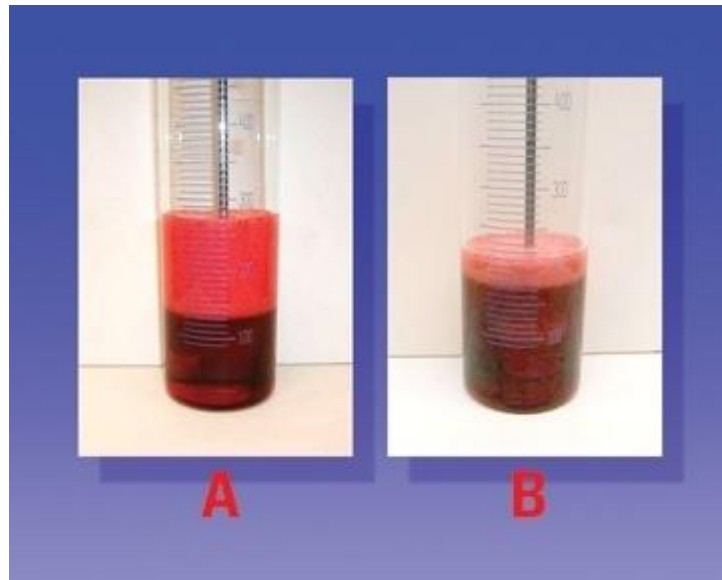


4 gram/lt madde bulunan 500 ml çözelti 450 mm yükseklikteki standart mesafeden geçirilir ve oluşan köpüğün yüksekliği kaydedilir.

Ayrıca köpüğün zamanla azalması incelenir. Köpük hacmine ve zamana göre değişimleri ilk hacmin yüzdesi olarak hesaplanır.

**Şekil 3.2:** Köpüklenme kabiliyeti ölçme cihazı

Köpük tayini, aynı konsantrasyonlardaki (örneğin 4 gram/lt) çözeltilerin aynı tür dereceli kaplarda belirli süre ve şiddette çaltalanmasıyla Şekil 3.3’de görüldüğü gibi de yapılabilir. Çalkalama sonrasında maddelerin köpük miktarları göreceli olarak ölçülerek tespit edilir.



**Şekil 3.3:** Dereceli kapla köpük tayini

### 3.12 Yüzey Geriliminin Belirlenmesi (Du Nouy metodu)

Bir sıvı içindeki bir molekül, onu çevreleyen tüm moleküller tarafından uygulanan bir kuvvete tabidir; p basıncı izotropiktir. Sıvı yüzeyinin bir sınır tabakası içinde bir molekül üzerinde etkili olan bileşke kuvvet sıfır değildir fakat sıvının iç kısmına doğru yönlenmiştir. Bir  $\Delta A$  değeri ile sıvı yüzeyini genişletmek için, bir mutlak  $\Delta E$  değeri olmalıdır (3.8).

$$\varepsilon = \Delta A / \Delta E \quad (3.8)$$

$\Delta A$  =Sıvı birim yüzey alanı,  $\Delta E$ =Sıvı birim yüzey enerjisi

$\varepsilon$  spesifik yüzey enerjisidir ve yüzey gerilimi ile özdeşdir.



Litrede 1 gram madde olacak şekilde her bir madde ile 20 ml'lik çözeltiler hazırlanıp belli bir derecede Du Nouy metoduyla maddelerin yüzey gerilimleri belirlenmiştir.

Yüzey gerilimlerinin belirlenmesi için KSV marka 701 model Du Nouy Gerilimölçer kullanıldı.

**Şekil 3.4:** Du Nouy gerilim ölçer

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

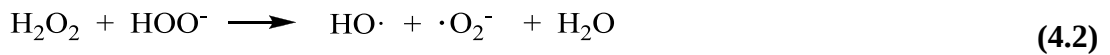
Bu çalışmada; atık çaydan ve mısır koçanından elde edilen ligninin, hidroksi metilasyon, maleik anhidrit ve sodium bi sülfitle sülfolama reaksiyonları ile oluşan modifiye ürünlerinin spektroskopik, reolojik ve yüzey aktif madde özellikleri incelenecek ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılacak ve değerlendirilecektir.

##### 4.1 Çaydan Lignin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu

Lignin, bitkisel maddelerden veya bu maddelerin endüstriyel olarak işlemdikten sonra geriye kalan atık kısımlarından hem asidik hem de alkali (bazik) ortamda ayrılabilir. Literatürde her iki elde etme yöntemiyle ilgili çeşitli preparatlar mevcuttur. Ancak çay bitkisi yumuşak (soft wood) odunsu olduğundan, yumuşak odunsu maddelerle genellikle alkali ortamda çalışıldığından, çalışmamda alkali ortamda lignin elde etmeyi tercih ettik. Alkali ortamda yapılan lignin ekstraksiyon reaksiyonlarında; hemiselüloz çözünürlüğünü arttırdığı, maddeyi beyazlattığı ve ligninin ayrımını kolaylaştırdığı için  $H_2O_2$  kullanılmasını tercih ettik. Peroksit bazik ortamda (pH 11.5) işlem sırasında, öncelikle hidroperoksit anyonu oluşturur (4.1) (Fang ve diğ. (2000)).



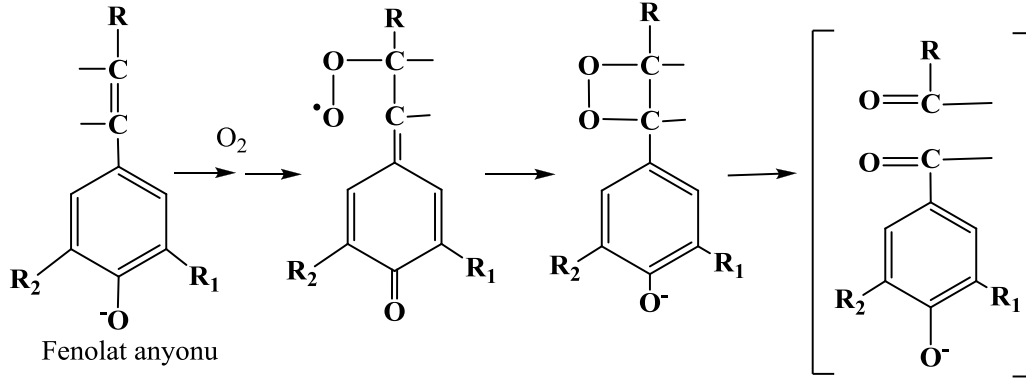
Ortam bazikliği uygunsa hidroperoksit anyonu, ligninin ayrılmasından sorumlu olan hidroksil radikallerini ( $HO\cdot$ ) ve süperoksit anyon radikallerini ( $O_2^{\cdot-}$ ) oluşturur (4.2).



Bu radikaller birbirleri ile reaksiyon verirler (4.3) ve ortam pH'nın yükselmesine neden olurlar.



Önerilen reaksiyon mekanizmasına göre fenolik lignin birimleri önce bazik ortamda fenolat anyonuna, sonra fenolat radikallerine dönüşür (Liitiä, 2002). Daha ileri reaksiyonla fenoksi radikalleri peroksit radikaline dönüşür (4.4).



$R_1, R_2 = \text{H veya } \text{OCH}_3$

$R = \text{H, Alk, Ar veya OAr}$

(4.4)

Bu radikallerin molekül içi nükleofilik reaksiyonları yapının  $C_\alpha$ - $C_\beta$  bağlarından parçalanarak kolayca okside olup ligninin bölünmesine ve karbonil yapılarının oluşumuna neden olurlar (Hettrich ve diğ., 2006; Petzold ve diğ., 2006; Ren ve diğ., 2007).

Lignin ekstraksiyonu denemelerine, çalışma grubumuzun yaptığı ksilan ekstraksiyon yöntemi temel alınarak başlandı (Ünlü 2009). Öncelikle atık çayın organik çözülerde çözünebilen kısmından ayrılması için 2:1 oranında toluen:etanol karışımı ilave edilerek ekstraksiyon işlemi yapıldı. Devaks çay atığı belirli derişimlerde NaOH ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözümlerinden belirli miktarlarda eklenerek belirlenen sıcaklıktaki su banyosunda reaksiyon sokuldu ve öncelikle seluloz ayrıldı. Ortam pH'ı ayarlanarak hemiselülozun çökmesi ve ikinci bir pH ayarlaması ile ligninin çökmesi sağlandı.

Verimin arttırılması amacıyla çay miktarına göre NaOH ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  oranları, sıcaklık ve zaman faktörleri değiştirilerek tekrarlandı. Reaksiyonlara ait veriler ve bu verilerin uygulanmasıyla elde edilen verimler Çizelge 4.1'de gösterilmiş, kayda değer olmayan denemeler tabloya eklenmemiştir.

Temel alınan mısır koçanından lignin elde edilme koşullarında yapılan ilk reaksiyonda (Lç1) oldukça düşük bir verim elde edildi (%5,2). Çay atığı miktarına düşen baz miktarının arttırılması verimde az da olsa bir artma sağlandı (Lç1 ve Lç6). Ancak uzayan reaksiyon süresi verimi büyük oranda azaldı (Lç6 ve Lç7).

**Çizelge 4.1 : Atık çaydan lignin çekilmesi sonuçları**

| Deney Kodu | Çay g/L | NaOH mol/L | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * mol/L | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Çay mmol/g | NaOH/Çay mmol/g | Zaman saat | Sıcaklık °C | Verim |
|------------|---------|------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------|------------|-------------|-------|
| Lç1        | 44,9    | 0,67       | 0,27                                  | 6,02                                      | 15              | 3          | 60          | 5,2   |
| Lç6        | 33,7    | 0,81       | 0,27                                  | 7,21                                      | 24              | 3          | 60          | 5,8   |
| Lç7        | 34,2    | 0,81       | 0,27                                  | 7,21                                      | 24              | 6          | 60          | 3,4   |
| Lç8        | 62,2    | 1,91       | 0,44                                  | 7,21                                      | 31              | 3          | 60          | 7,9   |
| Lç9        | 36,5    | 0,67       | 0,53                                  | 14,41                                     | 18              | 3          | 25          | 7     |
| Lç10       | 37,5    | 0,67       | 0,27                                  | 7,21                                      | 18              | 3          | 60          | 9,4   |
| Lç11       | 36,5    | 0,67       | 0,53                                  | 14,41                                     | 18              | 3          | 60          | 8,5   |
| Lç12       | 37,4    | 0,67       | 0,27                                  | 7,21                                      | 18              | 6          | 60          | 9,9   |
| Lç13       | 35,6    | 0,50       | 0,27                                  | 7,21                                      | 14              | 4          | 60          | 3,1   |
| Lç18       | 37,5    | 0,67       | 0,27                                  | 7,21                                      | 18              | 2          | 60          | 7,6   |
| Lç21**     | 37,5    | 0,67       | 0,27                                  | 7,21                                      | 18              | 3          | 60          | 10,6  |
| Lç25**     | 37,5    | 0,67       | 0,27                                  | 7,21                                      | 18              | 4          | 60          | 7,2   |
| Lç26**     | 37,5    | 0,67       | 0,27                                  | 7,21                                      | 18              | 1          | 60          | 12,4  |
| Lç27**     | 37,5    | 0,67       | 0,27                                  | 7,21                                      | 18              | 3          | 30          | 8,6   |
| Lç28**     | 37,5    | 0,67       | 0,27                                  | 7,21                                      | 18              | 0,5        | 60          | 15,2  |

\* Reaksiyonlarda %35'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır.

\*\* Ekstraksiyon işlemi uygulanmamış çaydan yapılmıştır

Çay başına düşen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarını değiştirmeyip NaOH miktarını arttırıldığında (Lç8) verim yükseldi fakat elde edilen maddenin FTIR analizinde ligninin ana yapısının bozulduğu gözlemlendi. Aynı zamanda çay başına düşen NaOH miktarının fazlalaşmasıyla yapıdaki bağ kırılmalarının arttığı tespit edildi. NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranının belli bir değeri aştığında molekülün degradasyona uğradığı, reaksiyonda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin %1 oranında olması gerektiği saptandı. Bu yüzden daha sonraki çalışmalarda NaOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin çay başına düşen miktarlarına dikkat edilerek koşullar değiştirildi. Bu tespit göz önünde bulundurularak çay başına düşen NaOH miktarı 18mmol/g'a düşürdüğümüzde ise verimin %9,4'a kadar yükseldiği gözlemlendi (Lç10). Çay başına düşen NaOH miktarı daha da azaldığında da (Lç13) verimde büyük bir düşüş tespit edildi. Verim artışına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin etkisini görmek için çay başına düşen miktarını artırdığımızda verimin düştüğü belirlendi (Lç10 ve Lç11). Sıcaklığın düşürülmesi ise verimin düşmesine sebep oldu (Lç9 ve Lç11). Yüksek verim elde edilen Lç10 deneyinin reaksiyon süresini 6 saate çıkardığımız (Lç12) verimin biraz daha yükseldiği tespit edildi. Süre azaltılarak yüksek verim elde edilebilir düşüncesiyle Lç18'de süreyi 2 saate düşürsek de yine Lç10'a kıyasla verimde azalma meydana

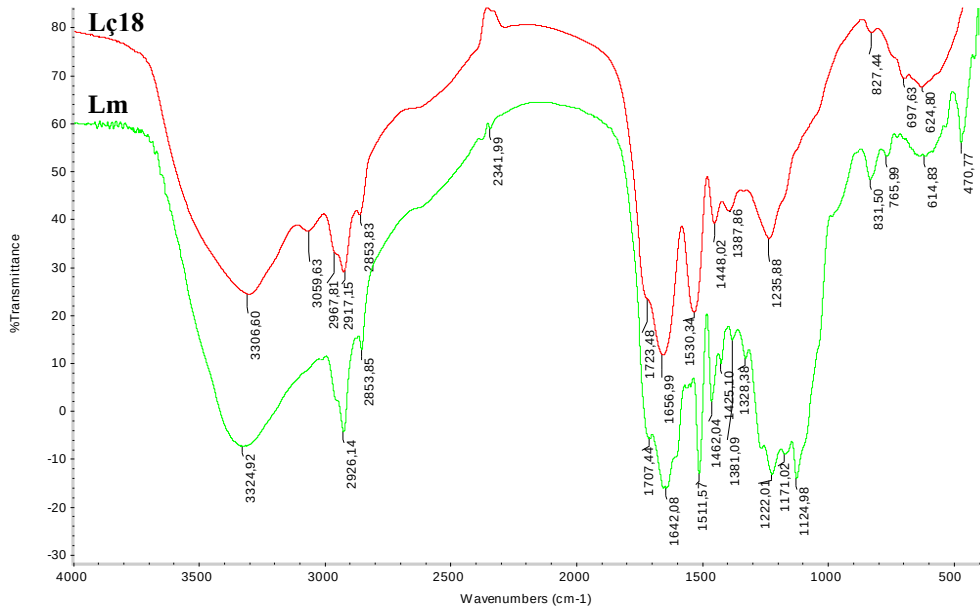
geldi. Sonuç olarak, aynı koşullar uygulandığında, ekstraksiyon yapılmış çay ile yapılan reaksiyonlarda reaksiyon süresi arttıkça göreceli olarak verimin arttığı (Lç10, Lç12, Lç18) tespit edildi.

Literatür araştırmalarına göre, çayda %40 oranında lignin vardır. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi atık çaydan elde edilen lignin verimleri, literatür verisine göre beklenenden daha düşük miktarda bulundu. Buna sebep olarak da literatürde çalışılan ligninin işlem görmemiş (kurutma, parçalama, demleme vb. işlemlere maruz kalmamış) taze çaydan elde edilmiş olması olasıdır. Ayrıca çay atık duruma gelene kadar da birçok işleme maruz kaldığından, ligninin bu işlemler esnasında da yapıdan uzaklaştığı düşünülebilir. Ayrıca atık çaya organik çözücülerde çözünen kısımlarından ve boyar maddelerinden arındırmak amacıyla 2:1 oranında toluen:etanol karışımıyla ekstraksiyon işlemi yapıldığında da bir miktar ligninin organik çözücülere geçmesi ihtimali olduğu düşünüldü. Ekstraksiyon işlemi yapılmamış atık çay ile denemeler yapılması düşünüldü. Nitekim en yüksek lignin verimi elde edilen deney, ekstraksiyon yapılmamış çay atığı lignini ile yapıldığında (Lç26 ve Lç28) lignin veriminin arttığı gözlemlendi. Sıcaklığın düşürülmesi verimin düşmesine (Lç21 ve Lç27), reaksiyon süresinin düşürülmesi verimin yükselmesine (Lç21, Lç25, Lç26 ve Lç28) sebep oldu.

Sonuç olarak, aynı koşullar uygulandığında, ekstraksiyon yapılmış çay ile yapılan reaksiyonlarda reaksiyon süresi arttıkça verimin arttığı (Lç10, Lç12, Lç18), ekstraksiyon yapılmamış çay ile yapılan reaksiyonlarda ise reaksiyon süresinin artmasıyla verimin düştüğü tespit edilmiştir (Lç21, Lç25, Lç26, Lç28).Çözeltideki peroksit yüzdesinin ve baz miktarlarının değiştirilmesinin verim üzerinde etkili olabileceği düşünülmektedir.

Deneyler sonucu oluşan her bir ürünün FTIR analizleri yapılmış ve ligninin karakteristik pikleri tespit edilmiştir. Çay ligninin ve elimizde hazır bulunan mısır ligninin FTIR analizleri incelenip farklılıkları tespit edilmeye çalışılmıştır.

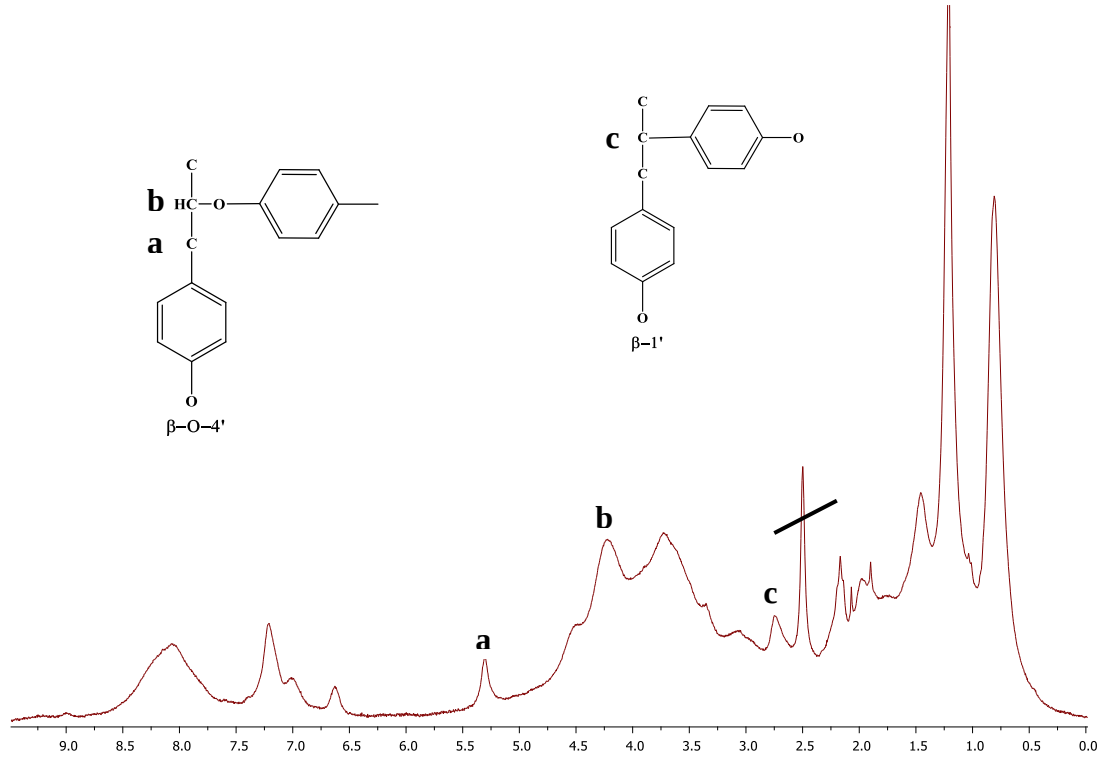




**Şekil 4.1:** Çay ve mısır ligninlerinin FTIR spektrumları

3300  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında görülen geniş pikler, fenolik ve alifatik yapılarıdaki hidroksil gruplarını göstermektedir. 2920 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  civarlarındaki pikler çoğunlukla alifatik C-H ve aromatik metoksil gruplarından kaynaklanan gerilmelerdir (She ve diğ. 2009). 1720  $\text{cm}^{-1}$  civarı pik (mısır lignininde 1709  $\text{cm}^{-1}$ ' de görülüyor) konjuge olmayan keton ve karboksil grup C=O gerilmelerini karşılarken, 1650  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik ise aromatik halkalarla konjuge karbonil C=O gerilmeleriyle ilişkilidir (Sun ve Tomkinson 2001). 1530 ve 1450  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler lignindeki aromatik iskelet vibrasyonlarını göstermektedir (Buta ve diğ. 1989). Alifatik  $\text{CH}_3$  içerisindeki C-H gerilimi 1370-1380  $\text{cm}^{-1}$  civarında küçük bir pik verir. 1327, 1270 ve 1220  $\text{cm}^{-1}$  C-O gerilmesiyle halka burulmaları belirtmektedir. Bu piklerin çay lignininde olmaması mısır ve çay ligninindeki kumaril-koniferil-siringil oranlarının farklılığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1270  $\text{cm}^{-1}$  koniferil üniteleri ile ilgili C-O gerilimlerini gösterirken 1220  $\text{cm}^{-1}$  ise guasil propan, siringil propan, hidroksifenil propan tipindeki ligninlerin sinapil ve p-kumaril ünitelerinin göstergesidir (Jung ve Himmelsbach 1989; Faix 1991). 1124-1134  $\text{cm}^{-1}$  siringil ve guasil tipindeki plan içi aromatik C-H deformasyon pikleridir (She ve diğ. 2009). 830  $\text{cm}^{-1}$  piki ise plan dışı aromatik C-H dan kaynaklanmaktadır (She ve diğ. 2009).

Şekil 4.2'de görülen  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda çay ligninine ait karakteristik pikler görülmektedir.



**Şekil 4.2:** Lç (DMSO)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

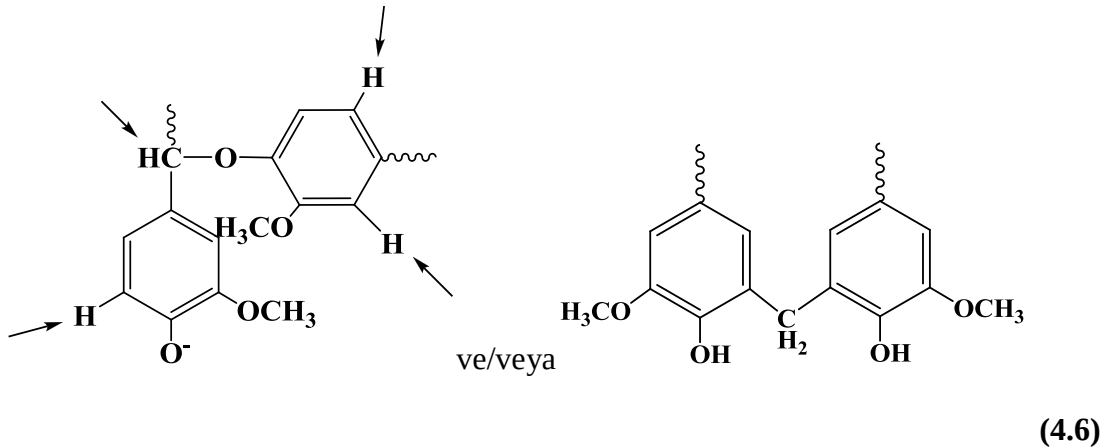
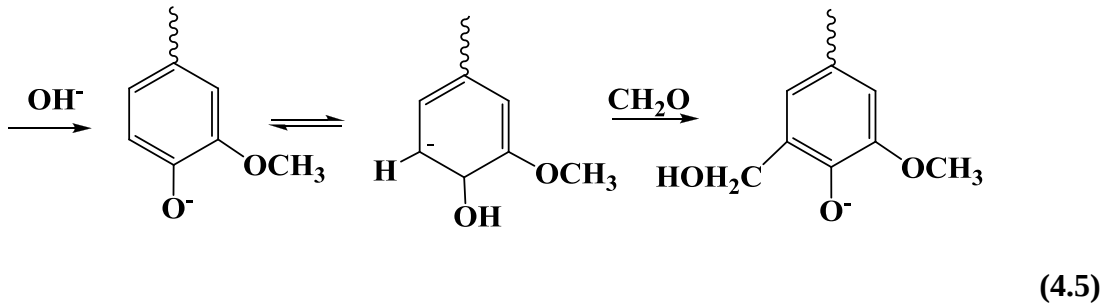
Çay atığından ekstrakte edilen lignine spektrumlar incelendiğinde 8,0 ppm'deki pik  $\text{C}_5$  substitue ya da bi fenil yapısındaki gibi kondense tip fenolik hidroksil gruplarını gösterir (Li ve Lundquist 1994). 7,0 ve 6,6 ppm'de guasil propan ve siringil propanın yapılarındaki aromatik protonları görülmektedir. 6,6 ppm pikinin 7,0 ppm pikinden daha büyük olması lignin yapısında siringil ünitelerinin daha fazla olduğunu göstergesidir (Faix, 1991). 7,2 ppm'deki pik ise  $\text{C}=\text{O}$  ile ilişkili yada  $\text{C}=\text{C}$  ile konjuge olan aromatik protonları göstermektedir (Seca ve diğ. 2010).  $\beta\text{-O-4'}$  yapısı içindeki  $\text{H}_\alpha$  ve  $\text{H}_\beta$  protonları 5,3 ve 4,2 ppm'de görülmektedir. Metoksil protonları ( $-\text{OCH}_3$ ) 3,7 ppm'de belirgin bir pik vermektedir. 3,3 ppm'deki belirgin pik ise DMSO içindeki suyun protonlarından kaynaklanmaktadır. 2,5 ppm'deki pik DMSO içindeki protonların göstergesidir. 2,7 ppm piki  $\beta\text{-1'}$ 'deki  $\text{H}_\beta$  protonunu göstermektedir (Li ve Lundquist 1994). Lignin yapısının doymuş yan zincir yapısı içindeki metil ve metilen protonları 0,8 ve 1,2 ppm'de pik vermektedirler (She ve diğ. 2009).

Yapılan FTIR ve  $^1\text{H}$  NMR analiz spektrumlarının incelenmesiyle, elde ettiğimiz maddenin lignin özelliklerini taşıdığı ve çay lignininin siringil yapıda olduğu belirlenmiştir.

#### 4.2 Çay ve Mısır Ligninlerinin Hidroksimetilasyonu

Lignin molekülünün üzerindeki OH sayısını arttırarak, hem lignin çözünürlüğünü hemde bir sonraki adımda oluşturulacak olan maleik anhidrit modifikasyonun yapılabilirliğinin artırılması düşünüldü. Ayrıca lignin molekülünün hidroksimetilasyonu sonunda oluşan ürünün, yüzey aktif madde olarak davranıp davranmadığı da kontrol edilecektir.

Literatürde daha önceden yapılmış olan birkaç hidroksimetilasyon çalışması (Benar ve diğ., 1997; Pang ve diğ., 2007) bize kuracağımız reaksiyon üzerinde yol göstermiştir. Reaksiyon sonunda ele geçmesi beklenen ürünler kondenzasyon reaksiyonu ile oluşur (4.5). Ligninin hidroksimetilasyonu esnasında, hidroksi metil grupları aromatik halkanın reaktif olan fenolik gruplarına göre orto pozisyonundan reaksiyona girerler ve lignin molekülü üzerinde bulunan farklı gruplardan dolayı benzeri reaksiyon diğer aktif hidrojenlerle de gerçekleşebilir (4.6).



Benar ve arkadaşları (1999) sıcaklığın artırılmasıyla, hidroksimetil grupları ligninin diğer ünitelerindeki metilol grupları ile etkileşerek (kroslink yapıp) metilen bağlarını verdiklerini belirtmişlerdir (4.6). Bu koşullar altında istenmeyen yan reaksiyonlar ise formaldehitin kendisiyle reaksiyon verdiği Cannizzarro reaksiyonudur (Alonso ve diğ. 2001).

Hidroksimetilasyon reaksiyonları elimizde hazırda bulunan mısır koçanı ligninden ve çaydan elde ettiğimiz ligninden olmak üzere iki koldan yürütüldü. Farklı koşullarda elde edilen ligninlerin reaksiyonu etkileyebileceği düşüncesiyle tüm çay ligninleri tek bir kapta karıştırılıp homojen bir lignin karışımı elde edildi ve hidroksimetilasyon reaksiyonlarında kullanıldı. Kullanılan ligninler bazik ortamda çözünen bir tür olduğundan, hidroksimetilasyon reaksiyonlarının alkali çözeltilerde yapılması tercih edildi.

Belirli miktarlarda alınan toz haldeki mısır ve çay ligninleri, yine belirli derişim ve hacimlerdeki NaOH çözeltilerinde çözüldü. Kurulan reaksiyon sisteminin sıcaklığı istenilen dereceye ulaştığında çözelti üzerine belirli miktarlarda %37'lik formaldehit (FA) damla damla eklendi ve manyetik karıştırıcı ile reaksiyon süresi boyunca belirli bir hızda karışması sağlandı. Reaksiyon süresi sona erdiğinde sistem kapatıldı ve oda sıcaklığına gelene kadar bekletildi. Daha sonra çözeltimiz bir behere alınıp, ürünümüz asidik ortamda çöktüğü için 4N HCl kullanılarak, pH metre yardımı ile pH'ı ile 1,5 olana kadar asitlendirildi. Karışım falcon tüplere alınarak santrifüj ile çöktürülerek çözelti kısmı dekante edildi. Çökelti ise freezdryer ile kurutularak elde edilen ürün analiz edildi. Hidroksimetillenmiş mısır ligninin (HmLm) ve çay lignininin (HmLç) reaksiyonlarına ait koşullar ve reaksiyon neticeleri Çizelge 4.2'de gösterilmiş, kayda değer olmayan denemeler tabloya eklenmemiştir.

Mısır lignininden yapılan çalışmalarda önce derişimler sabit tutularak sıcaklık üzerinde değişimler yapıldı. 90°C'de yapılan reaksiyonda iyi sayılabilecek bir verim elde edildi (HmLm7). Sıcaklık düşürüldüğünde verimin orantılı olarak daha arttığı (HmLm12, HmLm29), 60°C'den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise verimin düştüğü gözlemlendi (HmLm9) ve kritik sıcaklık 60°C olarak belirlendi. Aynı koşullarla yapılan reaksiyonlarda zamanın artmasıyla verimin düştüğü gözlemlendi (HmLm4, HmLm11, HmLm29).

Çay ligninde ise mısır lignini üzerinde yapılan çalışmaların sonuçları esas alınarak deneylere başlanmıştır. Mısır ligniniyle maksimum verimi elde edilen HmLm29 deneyinin koşulları çay ligninine uygulandığında (HmLç16), HmLm29'a göre çok daha düşük verim elde edildi. Ancak elde edilen sonuçların farklı olması, mısır lignini ile çay lignini yapısının birbirinden farklı olduğunu destekler niteliktedir.

**Çizelge 4.2:** Çay ve mısır ligninlerinin hidroksimetilasyon reaksiyon koşulları ve sonuçları

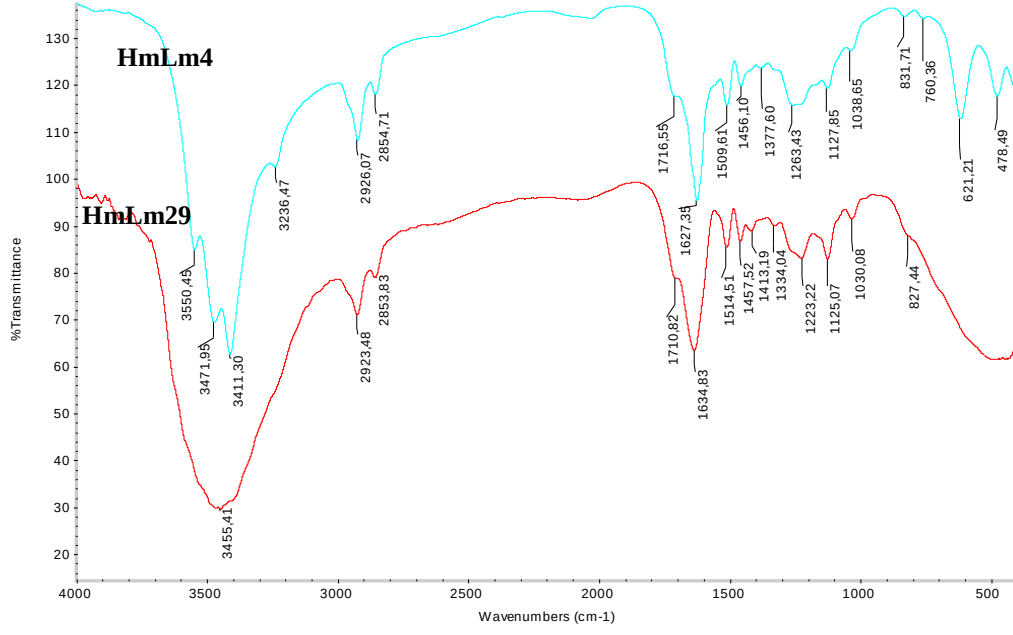
| Deney Kodu | Lignin g/L | NaOH mol/L | FA* mol/L | Lig:FA (g/g) | Sıcaklık °C | Zaman saat | Verim (%) |
|------------|------------|------------|-----------|--------------|-------------|------------|-----------|
| HmLm4      | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 60          | 3          | 63        |
| HmLm7      | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 90          | 2          | 64        |
| HmLm9      | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 50          | 2          | 52        |
| HmLm11     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 60          | 4          | 55        |
| HmLm12     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 80          | 2          | 73        |
| HmLm29     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 60          | 2          | 85        |
| HmLç14     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 30          | 4          | 39        |
| HmLç15     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 80          | 2          | 32        |
| HmLç16     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 60          | 2          | 30        |
| HmLç17     | 4,9        | 2,48       | 0,54      | 0,30         | 60          | 2          | 28        |
| HmLç18     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 60          | 4          | 44        |
| HmLç19     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 80          | 4          | 31        |
| HmLç20     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 60          | 6          | 29        |
| HmLç22     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 30          | 6          | 40        |
| HmLç25     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 30          | 2          | 36        |
| HmLç27     | 4,9        | 2,48       | 0,36      | 0,46         | 60          | 8          | 23        |
| HmLç35     | 9,8        | 1,23       | 0,72      | 0,46         | 60          | 2          | 48        |
| HmLç36     | 9,8        | 1,23       | 0,72      | 0,46         | 80          | 2          | 43        |

\*%37'lik FA çözeltisi kullanılmıştır.

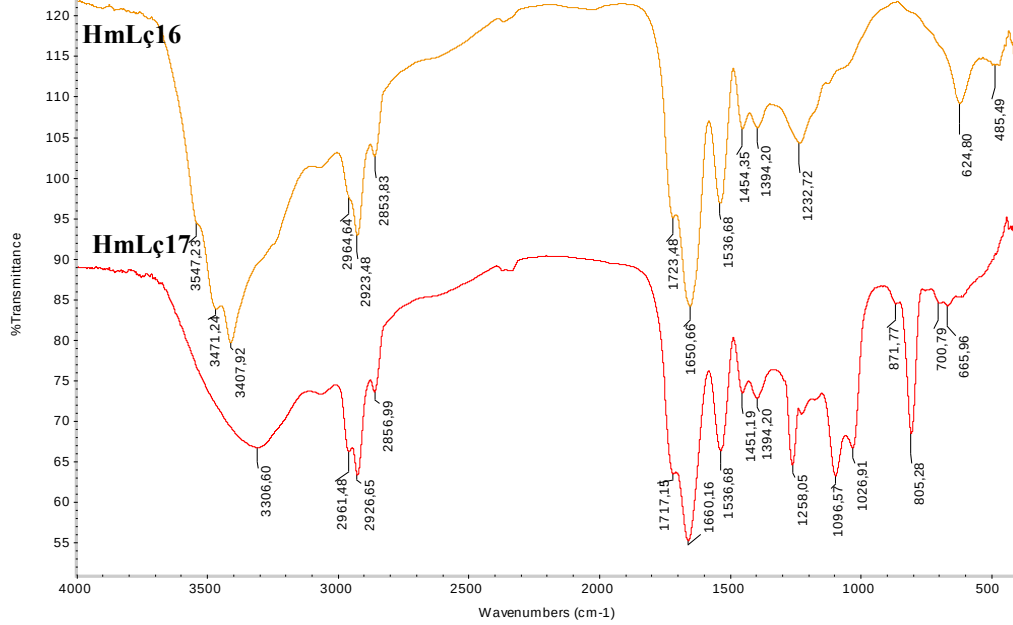
Koşullar değiştirilerek daha yüksek verim elde edilmeye çalışıldı. FA derişiminin artırılması (HmLç17) verimi daha da düşürdü. Reaksiyon zamanının artırıldığında (HmLç18, HmLç20, HmLç27) deneylerinde ise zaman arttıkça verimin düştüğü belirlendi. Lignin/FA oranı sabit tutularak NaOH derişimi azaltıldığında verimin (HmLç16 ve HmLç35) %60 oranında arttığı tespit edildi. Aynı koşullarda reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi reaksiyon veriminde düşüşe sebep oldu (HmLç15 ve HmLç25, HmLç18 ve HmLç19, HmLç35 ve HmLç36). Düşük sıcaklık koşullarında zamanı artırarak yapılan deneylerde (HmLç14, HmLç22, HmLç25) verimde az da olsa artma sağlandı.

Sıcaklık düşürölüp zaman artırıldığında çay lignininin hidroksimetilasyon verimi biraz daha yükselebilir.

Hidroksimetillenmiş mısır lignini örneklerinin FTIR analizlerine bakıldığında reaksiyonun gerçekleştiğini düşündüren sonuçlar ortaya çıkmıştır (Şekil 4.3, Şekil 4.4).



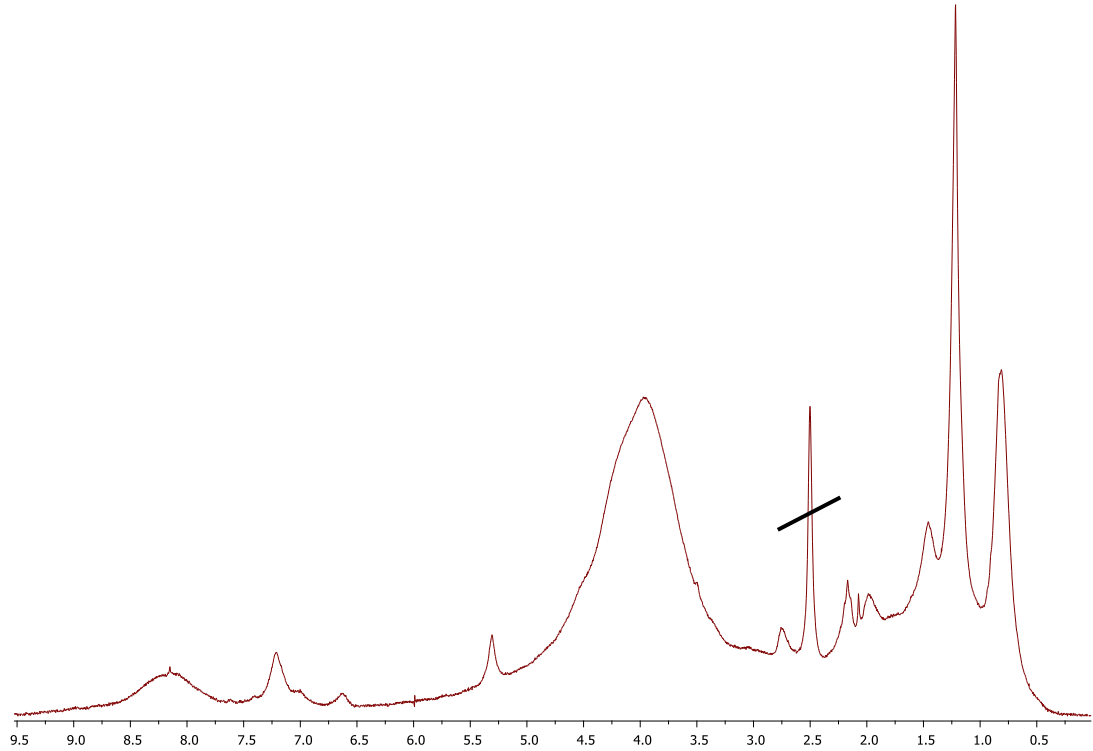
**Şekil 4.3:** Hidroksimetillenmiş mısır ligninlerine ait FTIR spektrumları



**Şekil 4.4:** Hidroksimetillenmiş çay ligninlerine ait FTIR spektrumları

Hidroksi metillenmiş mısır lignini örneklerinin FTIR analizlerine bakıldığında reaksiyonun gerçekleştiğini düşündüren sonuçlar ortaya çıkmıştır. 1513, 1459, 1270 ve 830  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin ligninde varken, hidroksi metillenmiş üründe olmaması ya da pik şiddetlerinin azalması reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Zoumpoulakis

ve Simitzis 2000). HmLm4'ün OH pik çeşitliliği açıkça görülmektedir. 3550  $\text{cm}^{-1}$  piki serbert OH, 3471 ve 3411  $\text{cm}^{-1}$  hidrojen bağı yapmış OH, 3236  $\text{cm}^{-1}$  ise enol hidroksi pikidir. 2926 ve 2854  $\text{cm}^{-1}$  ise tipik metoksi gruplarının C-H bağlarıdır. 1634 ve 1513  $\text{cm}^{-1}$  aromatik iskelet vibrasyonlarını göstermektedir. Asimetrik metil ve metilen kaynaklı C-H deformasyon bantları 1456  $\text{cm}^{-1}$  da görülmektedir. 1400-1000  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler hidroksi metil ya da eterden kaynaklanan C-O pikleridir (Malutan ve diğ. 2007) ve bizim spektrumlarımızla fazlaca bulunmaktadır.



Şekil 4.5: HMLç (DMSO)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Çay ligninin hidroksi metilasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün H-NMR analizlerinin, lignin  $^1\text{H}$ -NMR analizlerinden farklı olduğu görülmektedir. 3,97 ppm'deki geniş pik  $\text{CH}_2$ 'deki protonlarını göstermektedir. Bu pik çok geniş olduğundan 3,80 ppm civarlarında görülen  $-\text{OCH}_3$  proton pikleri ile beraber çıkmıştır (Yasuda ve diğ. 1997; Url 3). Lignindekinden farklı olarak tek başına 5,3 ppm'de görülen pik OH protonunu belirtmektedir. Ayrıca  $\beta$ -O-4 yapısı içindeki  $\text{H}_\alpha$  ve  $\text{H}_\beta$  protonları 5,3 ve 4,2 ppm'de görülmektedir. Ligninde bulunan 8,0 ppm'deki  $\text{C}_5$  substitue yada bifenil yapısındaki gibi kondense tip fenolik hidroksil gruplarını gösteren pik şiddeti azalmış, guasil ve siringil yapılarını belirten 7,0 ve 6,6 ppm pikleri belirsizleşmiştir. Bunun yanında 7,2 ppm'de aromatik H ları gösteren pik göze çarpmaktadır.

Lignindeki gibi 2,75 ppm de  $\beta$ -1 ve 1,46, 1,21 ve 0,81 ppm de metil ve metilen proton görülmektedir.

Çay lignininin siringil ağırlıklı yapıda olmasından dolayı düşük verimle hidroksi metilasyon ürünü elde edilirken, mısır lignini guasil ağırlıklı yapıda olduğundan hidroksimetilasyon verimi daha yüksektir.

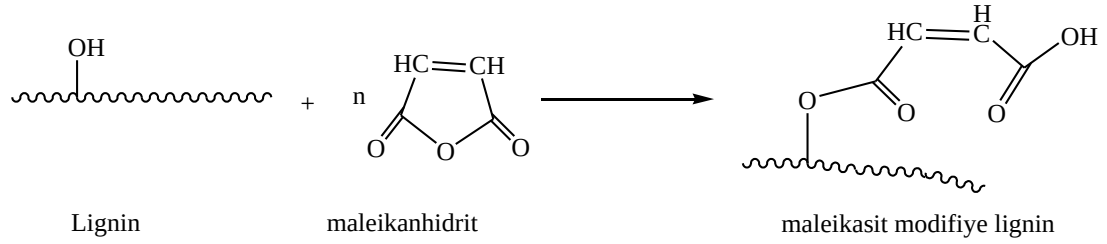
#### **4.3 Hidroksimetillenmiş Çay ve Mısır ligninlerinin MAN ile reaksiyonu**

Çay ve mısır ligninlerinden elde edilmiş hidroksi metillenmiş ligninler maleikanhidrit (MAN) ile farklı deney koşullarında reaksiyona sokulmuştur. Dünya literatüründe farklı bitkilerden ekstrakte edilen ligninler üzerine MAN ile reaksiyon kurulmuş, lignine çözünürlük ve dispersivite kazandırılıp noniyonik yüzey aktif madde oluşturulmuş ve kullanıma sunulmuştur (Kazayawoko ve diğ., 1997, Liu ve diğ., 2007, Rozman ve diğ., 2002). Ancak bizim yaptığımız türde hidroksi metillenmiş lignin üzerine MAN ile reaksiyon kurulmamıştır. Bu reaksiyon ile maddemizin çözünürlüğünü biraz daha artırmak ve bir sonraki adımda yapacağımız sülfö katılma reaksiyonu için yapıdaki çift bağların artırılması hedeflenmiştir. Ayrıca bu reaksiyon sonucu noniyonik yüzey aktif madde oluşması da söz konusudur.

Reaksiyon için mısır ve çay lignini olmak üzere iki çeşit ligninden elde edilmiş hidroksimetil lignin kullanılmıştır. Reaksiyonlarda termal sabitlenebilir ısıtıcı manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmış, reaksiyonlar nem tutucu silika başlık ve geri soğutucu içeren bir sistemde azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda çözücü olarak tetra hidro furan (THF) kullanılmıştır.

Belirli miktarlarda alınan toz haldeki hidroksimetillenmiş mısır ve çay ligninleri, yine belirli hacimlerdeki THF çözeltilerinde çözüldü. Kurulan reaksiyon sisteminin sıcaklığı istenilen dereceye ulaştığında çözelti üzerine belirli miktarlarda MAN ilave edildi ve belirli reaksiyon süresi boyunca belirli bir sıcaklıkta karışması sağlandı. Reaksiyonda katalizör olarak 1-2 damla 1M HCl kullanıldı. Reaksiyon süresi sona erdiğinde sistem kapatıldı ve oda sıcaklığına gelene kadar bekletildi. Daha sonra çözeltimiz bir behere alınıp üzerine di etil eter eklenerek ürünümüzün çökmesi sağlandı. Karışım falcon tüplere alındı ve katı kısım santrifüj ile çöktürülerek çözelti kısmı dekante edildi. Çökelti ise freezdryer ile kurutularak istenilen ürün elde edildi. Reaksiyon sonunda ele geçmesi olası ürünler denklemde gösterilmektedir (4.8).





(4.8)

Reaksiyon veriminin artırılması amacıyla sıcaklık, derişim ve zaman faktörleri değiştirilerek farklı denemeler gerçekleştirildi. Reaksiyonlara ait veriler ve bu verilerin uygulanmasıyla elde edilen verimler Çizelge 4.3’de gösterilmiş, kayda değer olmayan denemeler tabloya eklenmemiştir.

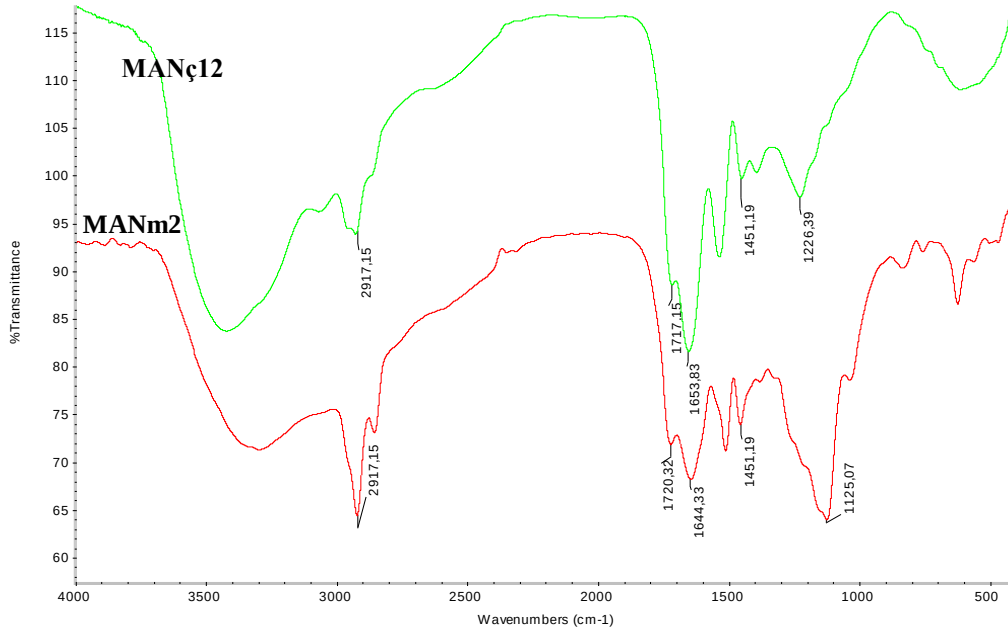
**Çizelge 4.3:** Hidroksimetillenmiş çay ve mısır ligninlerinin MAN ile reaksiyon sonuçları

| Deney Kodu | HML g/L | MAN mol/L | MAN/HmL g/g | Zaman saat | Sıcaklık °C | Verim % |
|------------|---------|-----------|-------------|------------|-------------|---------|
| MANm2      | 5       | 0,1       | 0,5         | 2          | 60          | 17,4    |
| MANm3      | 5       | 0,1       | 0,5         | 3          | 60          | 29,8    |
| MANm4      | 5       | 0,1       | 1,0         | 3          | 80          | 30,9    |
| MANm7      | 5       | 0,1       | 1,0         | 6          | 60          | 26,7    |
| MANm8      | 5       | 0,1       | 1,0         | 8          | 60          | 25,6    |
| MANm10     | 5       | 0,1       | 1,0         | 2          | 80          | 41,1    |
| MANç11     | 5       | 0,1       | 1,0         | 3          | 60          | 40,0    |
| MANç13     | 5       | 0,1       | 1,0         | 4          | 60          | 30,6    |
| MANç14     | 5       | 0,1       | 1,0         | 6          | 60          | 27,4    |
| MANç18     | 5       | 0,1       | 1,0         | 3          | 80          | 27,1    |
| MANç19     | 5       | 0,1       | 1,0         | 2          | 50          | 29,6    |
| MANç20     | 5       | 0,1       | 1,0         | 2          | 40          | 29,1    |
| MANç21     | 5       | 0,1       | 1,0         | 2          | 30          | 24,2    |

Yapılan ön denemelerle reaksiyon için uygun derişimler belirlendikten sonra zaman, MAN/HmL oranı ve sıcaklıklar üzerinde değişimler yapılarak verim artırılmaya çalışılmıştır. İlk denemeler mısır hidroksimetil ligninleriyle yapılmıştır. MAN/HmLm oranı düşük iken düşük sıcaklıkta, reaksiyon zamanı arttıkça verim yükseldi (MANm2 ve MANm3). MAN/HmLm oranı yükselince düşük sıcaklıkta, reaksiyon zamanı arttıkça verim düştü (MANm7 ve MANm8). Sıcaklık yüksek iken zaman düştükçe verimin arttığı gözlemlendi (MANm4 ve MANm10).

Çay hidroksimetil lignin(HmLç)'leriyle yapılan ön denemeler, hidroksi metilenmiş mısır lignini ile çay lignininin benzer sonuçlar verdiğini gösterdi. HmLç'ye farklı koşullar denenerek daha yüksek verim elde edilmeye çalışıldı. Düşük sıcaklıkta, reaksiyon zamanı arttıkça verim düştü (MANç11, MANç13 ve MANç14). Reaksiyon zamanı diğer deneylere göre düşük iken yüksek sıcaklıkta verim arttı (MANç19, MANç20 ve MANç21). Diğer deneylere göre zaman daha uzun iken sıcaklık yükseldikçe verimin düştüğü gözlemlendi (MANç11 ve MANç18).

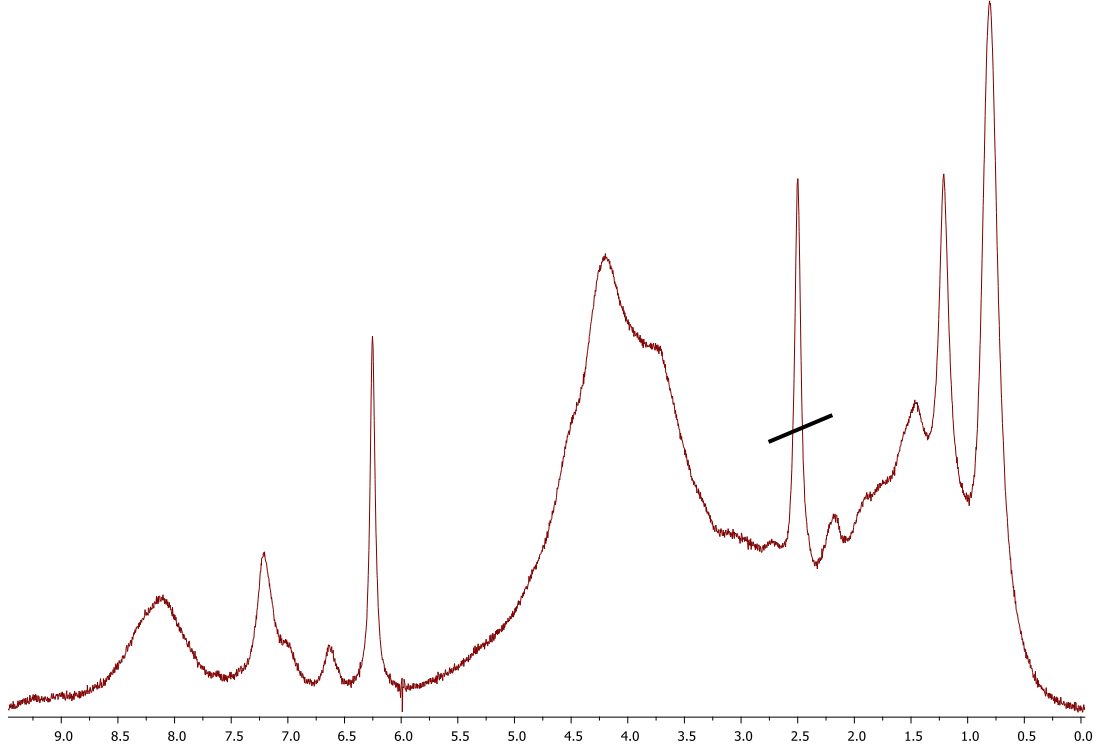
Reaksiyonlardan elde edilen sonuçlara göre zaman yüksek sıcaklıkta, düşük reaksiyon süresiyle MAN modifikasyonu en yüksek verimle elde edildi. Elde edilen en yüksek verimin %40 civarında olmasının, ürün çözünürlüğünün fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çöktürme işleminde farklı organik çözücüler denense de en fazla çökme dietil eter ile sağlanmıştır.



**Şekil 4.6:** Maleik anhidrit modifiye çay ve mısır ligninlerine ait FTIR spektrumları

Hidroksimetilasyon FTIR grafiklerinden farklı olarak maleik anhidrit reaksiyonu sonucu oluşan ürün grafiklerinde birkaç pik farklılaşması göze çarpmaktadır (Şekil 4.6).  $2918,58 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-H gerilme titreşim piklerinin daha da keskinleştiği görülmektedir (Kazayawoko ve diğ. 1997).  $1719,56 \text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil piklerinin belirginleşmesi yapıdaki C=O grubunun arttığının göstergesidir bu da maleik anhidritin bağlanmasıyla oluşan asit grubundan kaynaklanmaktadır (COOH). C=C çift bağları diğer piklerin altında kalmıştır. 1719 ve 1123 (MANç12'de 1227)  $\text{cm}^{-1}$

pikleri karakteristik MAN'dan gelen piklerdir (C=O ve C-O) ve bu da reaksiyon sonucu oluşması beklenen bir durumdur (Atta ve diğ. 2010). Brom katılma deneyleri ile yapıların çift bağ içerdikleri belirlenmiştir (Bkz. Bölüm 4.5.1)



**Şekil 4.7:** MANç (DMSO) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

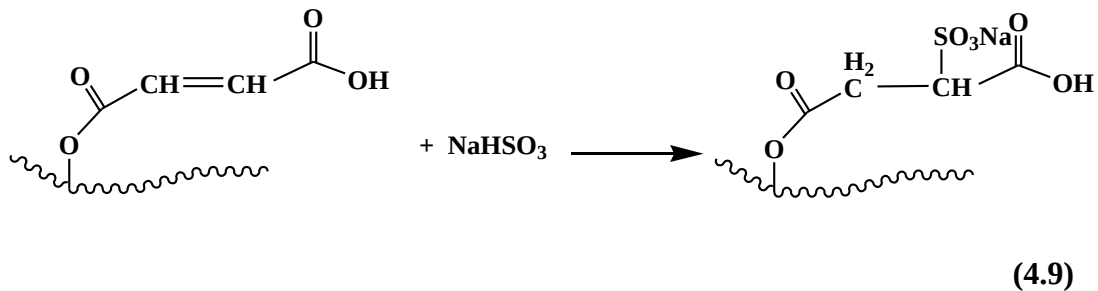
Hidroksimetilasyon yaptığımız çay lignini üzerine maleik anhidrit ile kurduğumuz reaksiyonda oluşan ürünün H-NMR grafiğinde (Şekil 4.7), 4,3 ppm'de görülen geniş ester grubunun protonu (-OCO-CH) ve 3,6 ppm'deki OH proton piki yapımızda oluşması beklenen ester ve asitlerin varlığını ispatlamaktadır (Atta ve diğ. 2010). Ayrıca 6,23-6,29 ppm'de görülmesi beklenen ve 6,25 ppm'de belirlediğimiz keskin pik ise yine maleik anhidritte bulunan CH=CH protonlarını göstermektedir (Suh ve diğ. 2010). 1,2 ve 0,80 ppm de görülen metil-metilen piklerinden metilen pikinin daha da keskinleştiği göze çarpmaktadır. 7,2 ppm'de aromatik H'lar ve 2,5 ppm'deki DMSO protonları da ayrıca korunmuştur. Spektrum olması beklenen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir

#### 4.4 MAN Çay ligninin NaHSO<sub>3</sub> ile Reaksiyonu

Maleik anhidrit ile reaksiyona sokulup yapı üzerinde çift bağlarını artırdığımız ürünü NaHSO<sub>3</sub> ile farklı deney koşullarında reaksiyona sokup çift bağlara bi sülfite katılması yapılmıştır. Yapılan literatür taramalarında farklı lignin tipleri üzerine sülfolama reaksiyonları yapıldığı görülmüştür fakat bunlar farklı bir kimyasalla ve öncesinde lignine farklı bir reaksiyon uygulamaksızın yapılmış çalışmalardır (Matsushita ve Yasuda 2004, Yang ve diğ. 2007). Bizim çalışmamız bu yapılanlardan çok farklıdır ve sodyum bi sülfitle yapılan ilk sülfolama çalışmasıdır. Burada çok iyi çözünen ve diğer anyonik yüzey aktif madde özelliklerini gösteren bir madde üretilmeye çalışılmış ve buna ulaşıldığı yapılan analizlerle ispatlanmıştır.

Bu reaksiyon için çay ligninden elde edilmiş MANç lignini kullanılmıştır. Reaksiyonlarda termal sabitlenebilir ısıtıcı, 3 boyunlu cam balon, manyetik karıştırıcı ve geri soğutucu içeren bir sistem kullanılmış, her reaksiyonda kararlı şartlar sağlanmıştır. Reaksiyonlarda çözücü olarak belirli derişimlerde NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Belirli miktarlarda alınan toz haldeki MAN çay ligninleri, yine belirli hacim ve derişimlerde NaOH çözeltisinde çözüldü. Kurulan reaksiyon sisteminin sıcaklığı istenilen dereceye ulaştığında çözelti üzerine belirli miktarlarda NaHSO<sub>3</sub> ilave edildi ve sistemin manyetik karıştırıcı ile reaksiyon süresi boyunca belirli bir hızda karışması sağlandı. Reaksiyon süresi sona erdiğinde sistem kapatıldı ve oda sıcaklığına gelene kadar bekletildi. Daha sonra çözeltimiz bir behere alınıp üzerine 4N HCl çözeltisi eklenerek pH'ı 1,5 civarına getirildi ve ürünün çökmesi sağlandı. Karışım falcon tüplere alınıp santrifüj ile katı partiküller çöktürülerek çözelti kısmı dekante edildi. Çökelti ise freezdryer ile kurutularak istenilen ürün elde edildi. Reaksiyonun 4.9'daki gibi yürüyeceği tahmin edilip, sonunda ele geçmesi olası ürünler görülmektedir.



Reaksiyon veriminin artırılması amacıyla sıcaklık, derişim ve zaman faktörleri değiştirilerek farklı denemeler gerçekleştirildi. Reaksiyonlara ait veriler ve bu verilerin uygulanmasıyla elde edilen verimler çizelge 4.4’de gösterilmiş, kayda değer olmayan denemeler tabloya eklenmemiştir.

**Çizelge 4.4:** MAN çay ligninlerinin NaHSO<sub>3</sub> ile reaksiyon sonuçları

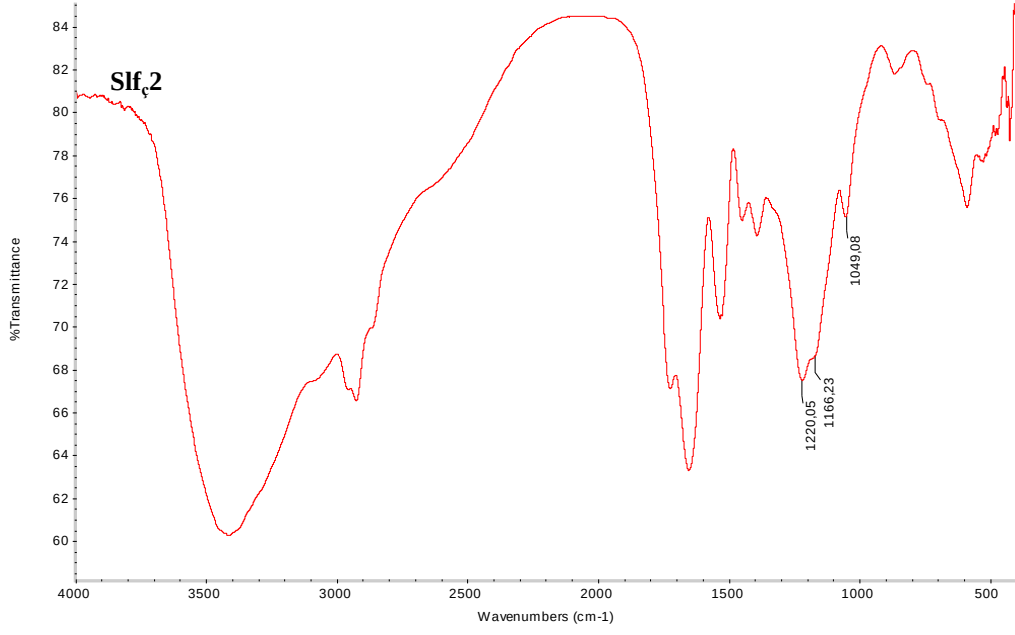
| Deney Kodu | MANç g/L | NaHS <sub>3</sub> mol/L | NaHSO <sub>3</sub> /MANç mol/g | NaOH % | NaOH ml | Sıcaklı k °C | Zama n saat | Ürün* % |
|------------|----------|-------------------------|--------------------------------|--------|---------|--------------|-------------|---------|
| Slfç1      | 5        | 0,05                    | 0,01                           | 10     | 20      | 60           | 2           | 39,3    |
| Slfç2      | 5        | 0,10                    | 0,02                           | 10     | 20      | 50           | 2           | 26,3    |
| Slfç3      | 5        | 0,10                    | 0,02                           | 10     | 20      | 60           | 2           | 25,2    |
| Slfç4      | 5        | 0,10                    | 0,02                           | 5      | 20      | 40           | 2           | 30,1    |
| Slfç5      | 5        | 0,10                    | 0,02                           | 5      | 20      | 60           | 2           | 27,4    |
| Slfç6      | 5        | 0,10                    | 0,02                           | 10     | 20      | 40           | 2           | 37,0    |
| Slfç8      | 5        | 0,05                    | 0,01                           | 5      | 20      | 60           | 2           | 48,8    |
| Slfç11     | 5        | 0,05                    | 0,01                           | 5      | 20      | 60           | 3           | 25,1    |
| Slfç13     | 5        | 0,05                    | 0,01                           | 3      | 20      | 60           | 2           | 26,6    |

\* Asitlendirilerek elde edilen ürünün verimi

Aynı koşullarda yapılan reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça verim azalmıştır (Slfç2, Slfç3ve Slfç6, Slfç4 ve Slfç5). NaOH konsantrasyonunun azaltılarak yapıldığı reaksiyonlarda, derişim azaldıkça önce verimin arttığı (Slfç1, Slfç8 ve Slfç13), belli bir değerden sonra ise azaldığı görölmüştür.

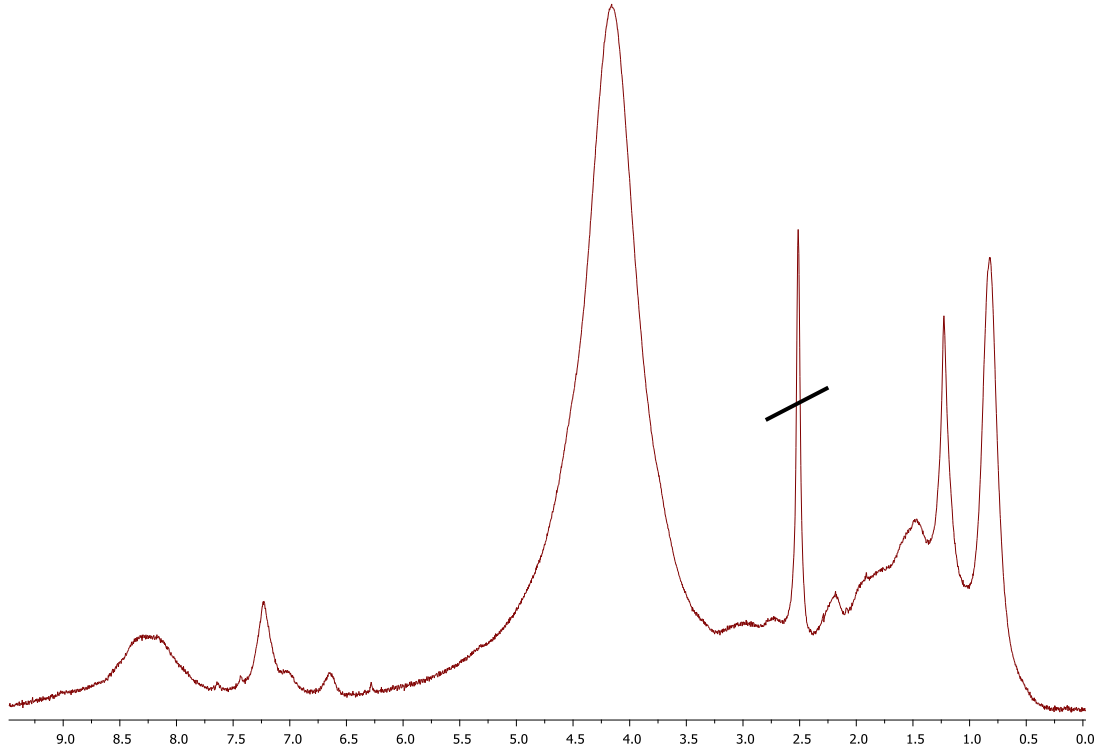
Yukarıda elde edilen sonuçlardan sıcaklığın artmasıyla reaksiyon veriminin düştüğü, NaOH derişiminin belli bir kritik değer olması gerektiğı saptanmıştır. Ürün verimi en fazla %50 civarındadır. Ürünün çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Ancak ürün asitlendirilerek çöktürülebilmıştır. Bu sonuçlardan da reaksiyonlarda elde edilen maddenin çözünürlüğünün fazla olduğı ve çöktürme problemi yaşandığı görölmektedir.

Sülfolama yapıp asitlendirilerek çöktürülen çay ligninine ait reaksiyonda oluşan ürünün FTIR grafiğı (Şekil 4.8)’de görölmektedir. 1160 cm<sup>-1</sup> civarında SO<sub>2</sub>-O- piki göze çarparken, 1043 cm<sup>-1</sup> civarlarında ise sülfonik grubunu belirleyen S=O piki rahatlıkla görölmektedir. Ayrıca 1220 cm<sup>-1</sup> civarında görölmesi beklenen -SO<sub>2</sub> pikinin de olduğı gözlenmektedir (Kamel 2006, Ouyang ve diğ. 2009). Yapılan FTIR analiz grafiklerinde, ligninin karakteristik pikleri ve bundan önce yapılan reaksiyonlarda oluşan piklerden farklı olarak sodyum bi sülfite reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerde birkaç pik farklılaşması göze çarpmaktadır.



**Şekil 4.8:** NaHSO<sub>3</sub> ile reaksiyon sonrası çay lignine ait FTIR spektrumu

Hidroksimetilasyon yaptığımız çay lignini üzerine maleik anhidrit ile kurduğumuz reaksiyonda oluşan ürünün H-NMR grafiğinde, olması beklenen reaksiyonun gerçekleştiğini ispatlayan pikler açıkça görülmektedir.



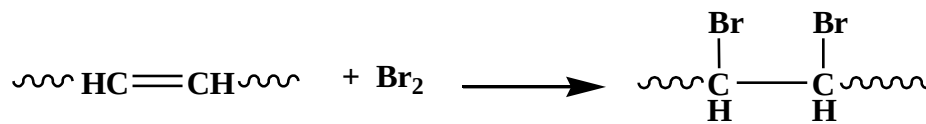
**Şekil 4.9:** Sİfç <sup>1</sup>H-NMR (DMSO) spektrumu

Sülfolama reaksiyonu sonucu  $^1\text{H}$ -NMR spektrumundaki pik farklılaşmaları reaksiyonun gerçekleştiğini doğrular niteliktedir. Bu reaksiyonda madde yapısında MAN ile oluşturulan çift bağlara ( $-\text{HC}=\text{CH}-$ ) sülfat katılması amaçlanmıştır. MAN reaksiyonunun NMR spektrumunda bu çift bağların göstergesi olan 6,25 ppm civarındaki keskin pikin yok olması katılma reaksiyonun gerçekleştiğini ispatlamaktadır. ayrıca 10 ppm civarında  $-\text{SO}_3\text{H}-$  gruplarını belirleyici bir pik vardır fakat bizim spektrumumuz 9 ppm'e kadar olduğundan bu pik görülememektedir (Canovas ve diğ. 2006). 7,8 ppm'de  $\text{SO}_3^-$  grubunun yanındaki H'dan kaynaklı zayıf bir pik gözlenir, bunu da 8,17 pp'dekipik tarafından gölgelendiği düşünülmektedir (Yang ve diğ. 2002).

#### 4.5 Sentezlenen Ürünlerin Karakterizasyonu

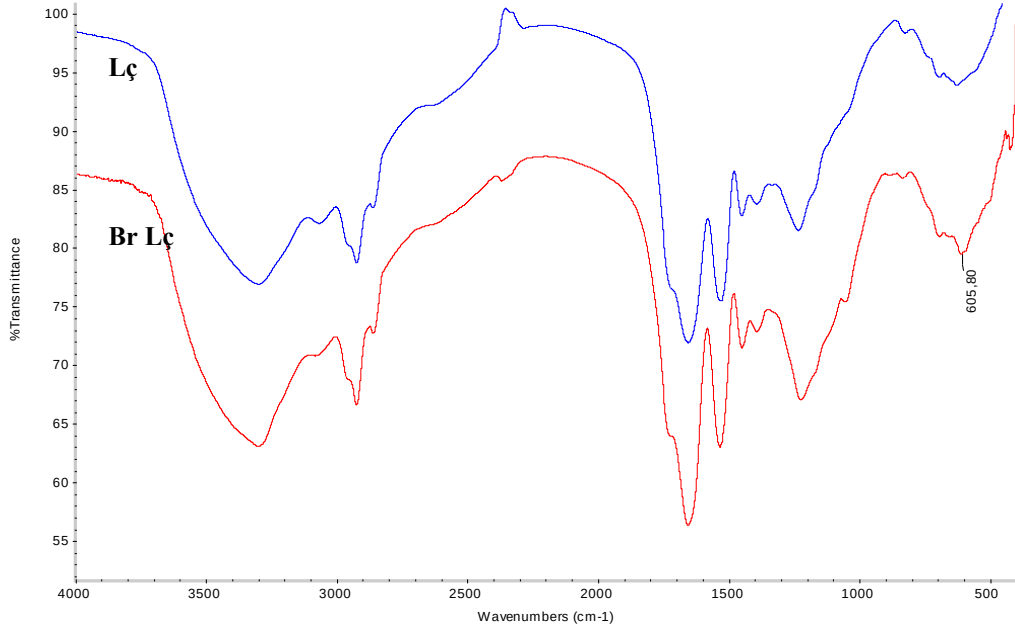
##### 4.5.1 Çift bağ belirleme testi (Br katılması)

Çift bağ belirleme testi özellikle MAN ile yapılan reaksiyon sonunda yapıda oluşmasını beklediğimiz çift bağları belirlemek amacıyla Hjertberg ve arkadaşlarının uyguladığı çift bağ belirleme yöntemine uygun olarak yapılmıştır. Ligninin kendi yapısında da çift bağlar olup olmadığını görmek için de diğer maddelere de katılma reaksiyonu uygulanmıştır. Cam test tüpleri içinde bulunan 0,5 g maddeler üzerine, 0,13 mol/L  $\text{Br}_2$  içeren 10 ml  $\text{CCl}_4$  çözeltisi çeker ocak içerisinde dikkatlice eklenir. Test tüplerinin kapakları kapatılarak birkaç dakika dikkatlice çalkalanır ve reaksiyonun gerçekleşmesi için en az 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilir. Reaksiyon süresi bittikten sonra karışım iyi bir filtre ile süzülür. Katı kısım sırayla 100'er ml  $\text{CCl}_4$ , toluen, aseton ve di etil eter ile yıkanır. Yıkama işleminden sonra  $60^\circ\text{C}$ 'da bir gece kurumaya bırakılır.

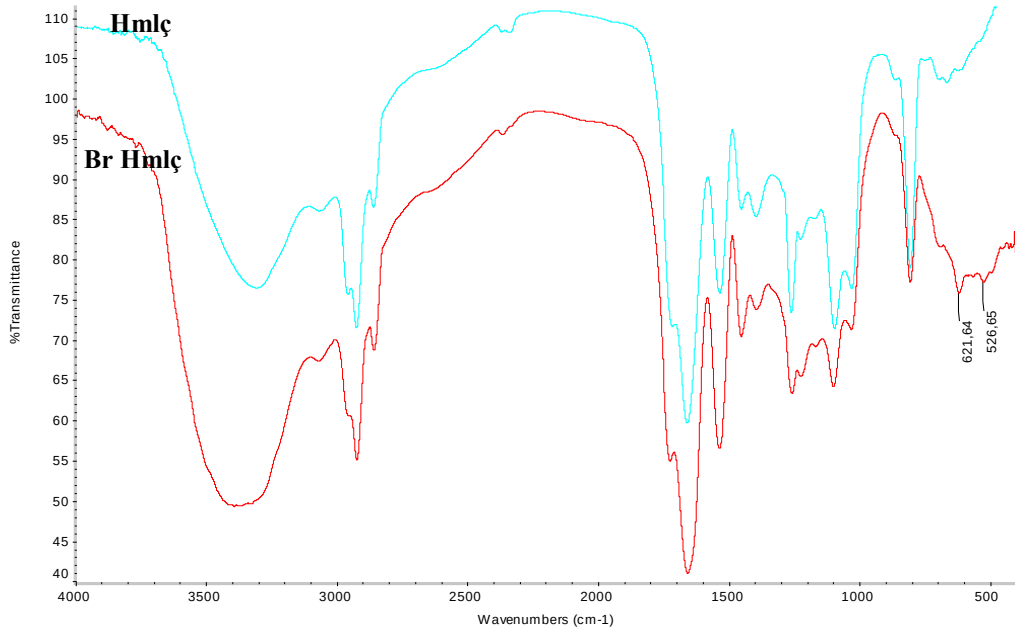


(4.10)

Kurutulan malzemelerin brom tayinleri için FT-IR analizlerine bakılmıştır ancak bu analiz bromun tam tespiti için yeterli değildir. Brom belirleme analizi olarak literatürde  $^1\text{H}$  veya  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarından faydalanılmaktadır fakat elimizde yeterli miktarda numune kalmadığı için NMR analizi yapılamamıştır.

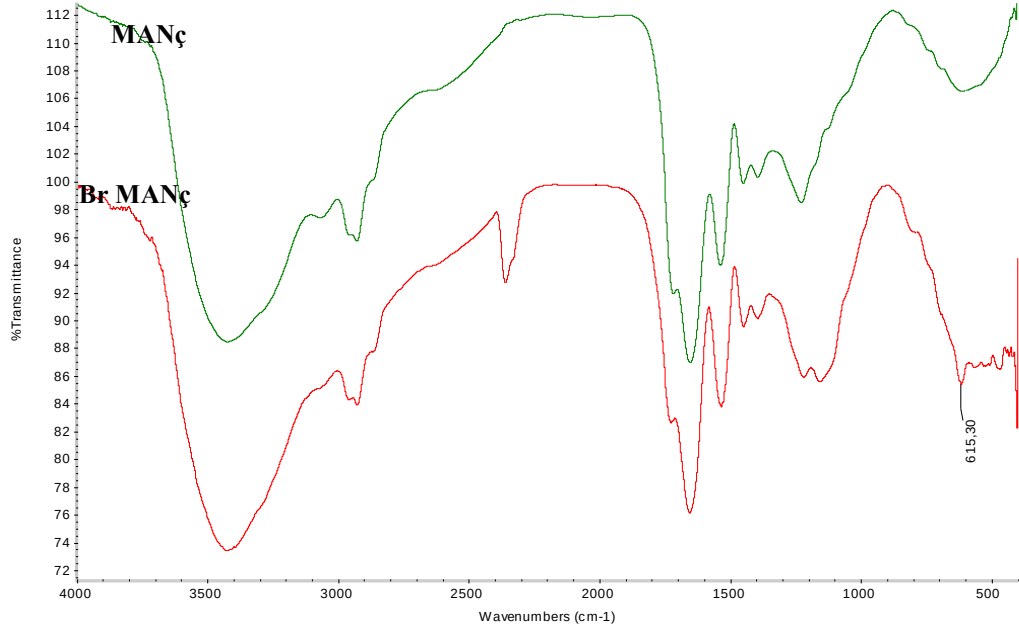


**Şekil 4.10:** Lç ve bromlama reaksiyonu sonrası FTIR spektrumları



**Şekil 4.11:** Hmlç ve bromlama reaksiyonu sonrası FTIR spektrumları





**Şekil 4.12:** MANç ve bromlama reaksiyonu sonrası spektrumları

Brom pikleri FT-IR ile net olarak belirlenememekle birlikte 700-500  $\text{cm}^{-1}$ 'de pik verdikleri bilinmektedir. Her üç manddenin spektrumları dikkatlice incelendiğinde, üçünde de 600  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında pikler göze çarpmaktadır. Bunların bromdan kaynaklandığı düşünülmektedir. H-NMR analizleri yapılamadığı için bromun maddelerde bulunma (katılma) oranı ve dolayısıyla çift bağ miktarı hakkında da bir bilgi sahibi olunamamaktadır. Ama çay lignini, hidroksimetillenmiş ve MAN'lı hallerinin her birinde brom katılması olduğu, dolayısıyla yapılarında çift bağ içerdikleri belirlenebilmektedir.

#### 4.5.2 Molekül ağırlığı ve hidroksi tayini

Hidroksi içeriğini tayin etmede birkaç yöntem kullanılır. Siggia ve Hanna (1979) bunlardan birkaçını; asetik anhidrit, fitalik anhidrit, piromelitik dianhidrit, fenil izosiyanat, 3,5-dinitro benzil klorür kullanılarak yapılan analizler olarak belirlemiştir. ASTM D 2849-69 polieter ve poliesterler için hidroksi miktarlarını tayin etmiştir. Hidroksi tayininde bizim maddelerimiz için de bu yöntem uygulanmıştır.

127 ml asit anhidrit+1000 ml piridin karışımından 20 ml alınarak 100 ml'lik cam balon içine koyulmuş, içerisine 0,1 g madde ilave edilerek 98°C'da manyetik karıştırıcı eşliğinde 2 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda çözelti üzerine 20-30 ml su eklenip oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra çözelti bir erlene alınarak 1 ml fenol ftaleyn çözeltisi eklenip 0,5 N NaOH çözeltisi ile 50

ml'lik büret yardımıyla titrasyon yapılmıştır. Eklenen her 1 ml NaOH sonrasında çözelti pH'ı kaydedilmiş, veriler Excel programıyla titrasyon grafiği çizilerek dönüm noktası bulunmuş, formüller kullanılarak OH miktarı tayin edilmiştir. Ayrıca OH tayini yapabilmek için kör deneme titrasyonu da yapılmıştır

Moleküler kütle hesabı termostatik su banyosu içinde  $25 \pm 1$  °C'da Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak yapılmıştır. Yüzey aktif maddelerin moleküler ağırlıkları Dong ve Fricke (1994)'nin 25°C'da DMSO'da ligninin molekül ağırlığı hesabına uygun bir şekilde yapılmıştır.

Yüzey aktif madde çözeltisi konsantrasyonu (C) 0,1 g/0,1dl'dir. İlk olarak sadece çözücünün Ubbelohde viskozimetresindeki iki çizgi arası geçiş süresi ölçüldü. Sonra maddelerle hazırlanan çözeltilerin geçiş süreleri ölçüldü. Herbir ölçüm 5'er kez tekrarlanıp ortalaması alındı. Madde çözeltilerinin geçiş süresinin çözücü geçiş süresine oranı relatif viskoziteyi verir.

**Çizelge 4.5:** Hidroksi miktarı ve molekül ağırlığı ilişki tablosu

| Madde | OH sayısı | %OH sayısı | Eq<br>(eşdeğer gram) | Mv    |
|-------|-----------|------------|----------------------|-------|
| Lç    | 280,5     | 8,5        | 200                  | 11426 |
| Hmlç  | 841,5     | 25,5       | 66,66                | 5264  |
| MANç  | 1122      | 34         | 50                   | 15908 |
| Sulfç | -         | -          | -                    | 37501 |
| Lm    | 280,5     | 8,5        | 200                  | 3973  |
| Hmlm  | 561       | 17         | 100                  | 2785  |
| MANm  | 1122      | 34         | 50                   | 9379  |

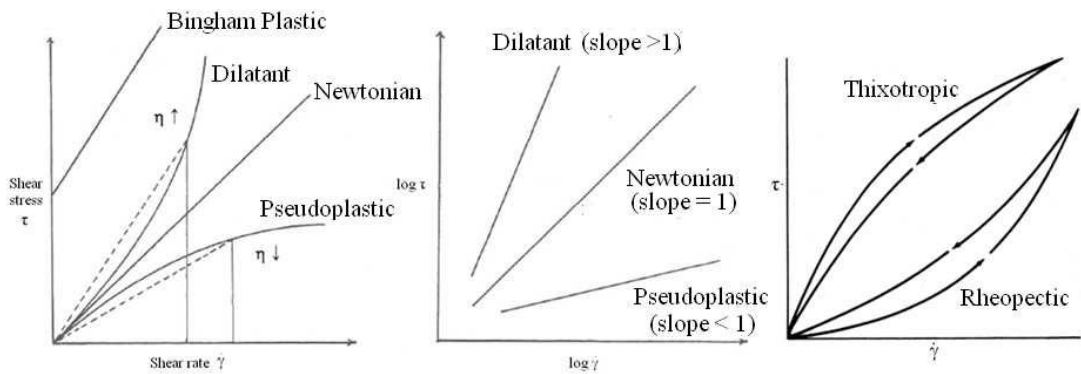
Analizler sonrasında maddelerin molekül ağırlıkları ve içerdikleri hidroksi miktarlarına bakıldığında, hidroksimetilasyon sonrasında mısır ve çay ligninlerinin hidroksi miktar ve yüzdelerinin arttığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Yapıya kondenzasyon reaksiyonu ile hidroksimetil molekülleri bağlanmış, dolayısıyla yapıdaki hidroksi miktarı da artmıştır. Oysa hidroksimetilenmiş ligninlerin molekül ağırlıklarında azalma gözlenmiştir. Reaksiyon koşullarında molekülün degradasyona uğradığı düşünülebilir.

Maleik anhidrit modifiye çay ve mısır ligninlerinin hidroksi miktarları da artmıştır. Bu sonuç beklenmemektedir çünkü reaksiyon hidroksi metil hidroksilinden gerçekleşeceği ve hidroksi miktarının azalması gerektiği düşünülmüştür. Hidroksil miktarının yükselmesi, oluşan üründe asit meydana gelmesinden ve asit

moleküllerinin hidroksil gruplarının, hidroksi miktarının fazla görülmesine sebep olmuş olabilir. Ayrıca maleik anhidrit modifiye ürünlerin molekül ağırlıklarının artmasının, maleik anhidritin çapraz bağ yaparak molekülün büyümesine sebep olmasındandır.

#### 4.5.3 Reolojik analizler

Reoloji, sıvıların akış ve katıların deformasyon çalışması olarak tanımlanabilir (Malkin and Isayev, 2006). Kuvvet ve deformasyon arasındaki ilişki ile tanımlanan özelliklere sahip metaryellerle çalışır. Newtonian ve Non-Newtonian olmak üzere iki tip akışkan vardır. Newtonian akışkanları ideal sıvılardır yani akış hızı (shear rate) değişir viskozite sabit kalır. Newtonian akış gösteren sistemlerde kayma gerilimi (shear stress) kayma deformasyonunun değişme hızı ile (shear rate) orantılı olarak artmaktadır. Non-Newtonian sıvılar akışla etkilenir ve power law fluids ve zamana bağlı akışkanlar (time dependent fluids) gibi ikiye ayrılırlar. Pseudoplastic akışkanlar (sıvılar/fluids) ve dilatant akışkanlar olmak üzere iki tip power law fluids vardır. Rheopectic ve thixotropic akışkanlar iki tip zamana bağlı sıvı türleridir. Pseudoplastic sıvılar içinde akış artarken viskozite düşer oysa dilatant sıvılarda akış artarken viskozite de artar. Rheopectic sıvılarda, zamanın bir fonksiyonu olarak viskozite artmaktadır. Thixotropic içinde, sabit bir akış hızı kullanıldığında viskozite zamanla düşer. Akış hızı azalırken malzeme git gide akıştan önceki orjinal iç yapısına geri döner, tamamiyle dönüşüm saniyeler yada günler alabilir.



**Şekil 4.13:** Newtonian ve Non-Newtonian akış eğrileri

Bingham plastikleri içinde, akış oranlarının uygun aralığında, akış gerilimi akış oranının doğrusal bir fonksiyonudur ki buna eğilme gerilimi (yield stres) denir (Malkin and Isayev, 2006). Bu, akış hızı sıfır olan, akış hızı-akış gerilimi grafiği

ekstrapolasyonu ile bulundu. Bu da, gerilimin bu kritik değerden daha yüksek olmadıkça akışın olmayacağını gösterir. Bingham bu gibi kendi adını taşıyan basit doğrusal-düz-kesişen-tip sistemleri araştırdı ve bu gibi sıvılar Bingham plastikleri olarak adlandırılır, bu kesişime Bingham eğilme gerilimi (yield stres) denir  $\tau_B$  ve bu doğrunun eğimine plastik viskozite denir,  $\eta_{pl}$  (4.11).

$$\tau = \tau_B + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (4.11)$$

Akış indeksi akış karakterinin indikatörüdür. Bu da akış hızının logaritması-akış gerilimi logaritması grafiğinin eğiminde hesaplanarak belirlenir. Eğer akış indeksi 1 ise akışkan Newtonian'dır. Eğer 1'den büyükse akışkan 'dilatant', 1'den küçükse akışkan 'pseudoplastic'tir.

Ligninin ve ligninden türetilen maddelerin reolojik özellikleri reolojik analizlerle tespit edilmiştir. DMSO içinde kütlece %50'lik çözeltiler hazırlandı ve oda sıcaklığında reolojik ölçümler yapıldı. Ölçümler eksen adımlarını (spindle speeds) 100 rpm'den 120 rpm'e yükselterek ve 120 rpm'den 100 rpm'e düşürerek gerçekleştirildi. Veriler her 1 rpm artışta her bir ölçümden önce 20 sn kararlı hale gelmesi beklendi.

Tiksotropik veya reopektik davranış derecesi histeresis döngünün alan ölçümü ile belirlenir. Akış hızı-akış gerilimi grafiğinde, yukarı ve aşağı doğru olan eğriler arasında kalan alana histeresis alan denmektedir (4.9). Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin dijital viskozimetre ile belirlenen histeresis alan değerlerini göstermektedir.

**Çizelge 4.6:** Reoloji analizleri sonuçları

| Madde   | Yield Stress<br>$\tau_B$<br>(Pa) | Flow Index | Hysteresis Area<br>H.A.<br>(Pa.s) | Apparent viscosity<br>$\eta_{ap}$<br>(Pa.s) | Plastic Viscosity<br>$\eta_{pl}$<br>(Pa.s) | Mv    |
|---------|----------------------------------|------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|
| Ligninç | 137,9                            | 1,596      | 6775                              | 1,874                                       | 0,259                                      | 11426 |
| Hmlç    | 187,8                            | 1,890      | 14448                             | 1,755                                       | 0,264                                      | 5264  |
| MANç    | 189,6                            | 1,903      | 13895                             | 1,823                                       | 0,272                                      | 15908 |
| Slfç    | 192,4                            | 1,975      | 15362                             | 1,742                                       | 0,291                                      | 37501 |

Yapılan analiz ve hesaplamaların sonuçları Çizelge 4.6'da görülmektedir. Maddenin yapı karakterini belirleyen akış indeksi 1'den büyük ise madde dilatant, 1'den küçük ise pseudoplastiktir. Buradan maddelerimizin dilatant yapıda olduğunu görmekteyiz. Maddenin işlenebilirliğini gösteren hysteresis alanına bakıldığında ise bu özelliğin

hidroksimetilasyon ve MAN reaksiyonlarıyla arttığı fakat bu artışın hidroksimetilasyonda daha fazla olduğu gözlenmektedir. Sülfolanmış maddeye de aynı analiz uygulanıp eklenecektir.

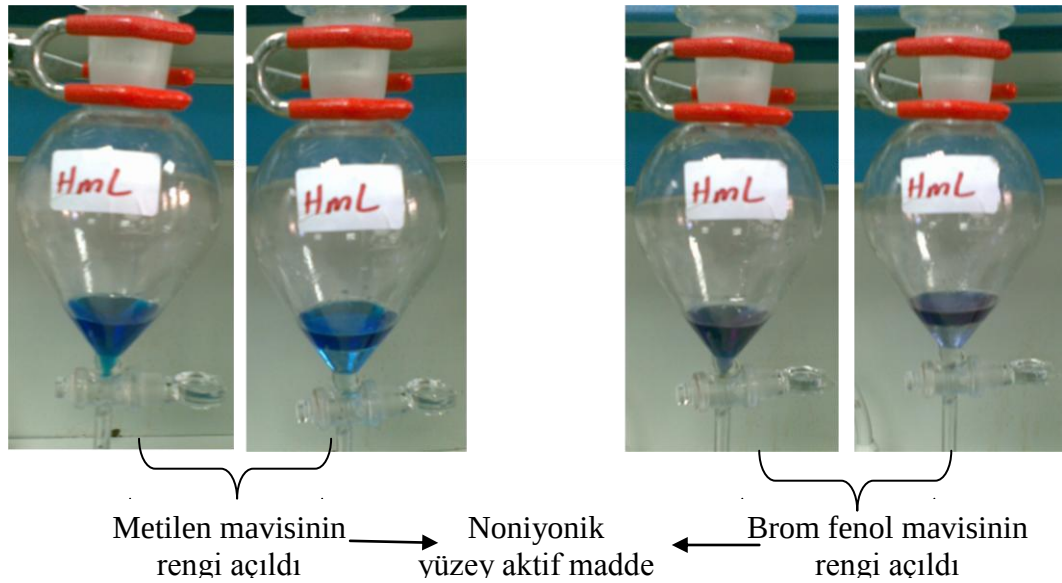
#### 4.5.4 Yüzey aktif madde cinsinin tayini

Yüzey aktif madde cinsi belirleme tayininde (Atıcı, 1991) 0,004 g bileşik 20 ml suda çözülür. 0,1 ml, 1N HCl ve 1 ml, % 0,02 sulu metilen mavisi çözeltisi ile 10 ml test çözeltisi karıştırılır. Diğer 10 ml test çözeltisine 0,1 ml N NaOH çözeltisi ve 1 ml % 0,002 sulu bromfenol mavisi çözeltisi ilave edilir. Herbir çözelti 5 ml kloroform ile ekstrakte edilir ve organik fazın rengi Çizelge 8.1'e göre incelenerek yüzey aktif maddenin cinsi belirlenir.

**Çizelge 4.7:** Sentetik yüzey aktif maddelerin kalitatif tayinleri

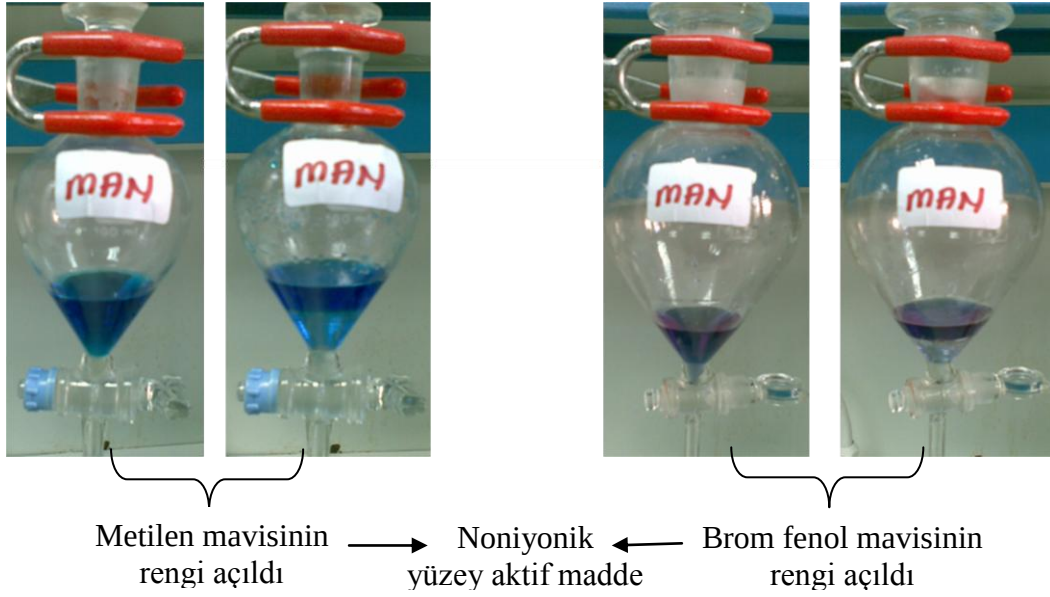
| Aktivite  | Renk                                    |                |                   |
|-----------|-----------------------------------------|----------------|-------------------|
|           | Metilen mavisi-sodyum rezorsinol ftalat | Metilen mavisi | Bromofenol mavisi |
| Anyonik   | Koyu yeşil                              | Mavi           | Renksiz           |
| Katyonik  | Mavi                                    | Renksiz        | Mavi              |
| Noniyonik | Renksiz                                 | Soluk mavi     | Soluk mavi        |

İlk olarak hidroksi metilenmiş madde ile yapılan analiz ile, elde edilen maddenin noniyonik yüzey aktif madde özelliği gösterdiği tespit edildi (Şekil 4.9).



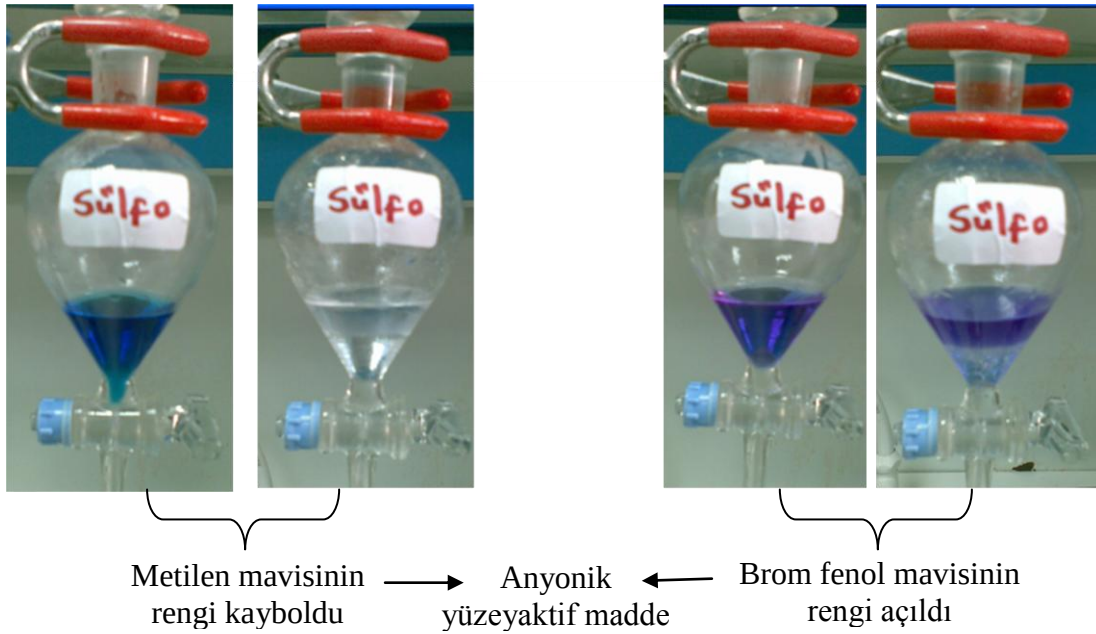
**Şekil 4.14:** Hidroksimetilenmiş ürünün yüzey aktif madde cinsi tayin analizi

Maleikanhidrit modifiye maddemize aynı analiz uygulandığında, elde edilen maddenin noniyonik yüzey aktif madde özelliği gösterdiği tespit edildi.



**Şekil 4.15:** Maleikanhidrit modifiye ürünün yüzey aktif madde cinsi tayin analizi

Sülfolanmış son ürünüme de yüzey aktif madde cinsinin tayini analizi yapıldığında bu ürünüme de anyonik yüzey aktif madde özelliği gösterdiği tespit edildi.

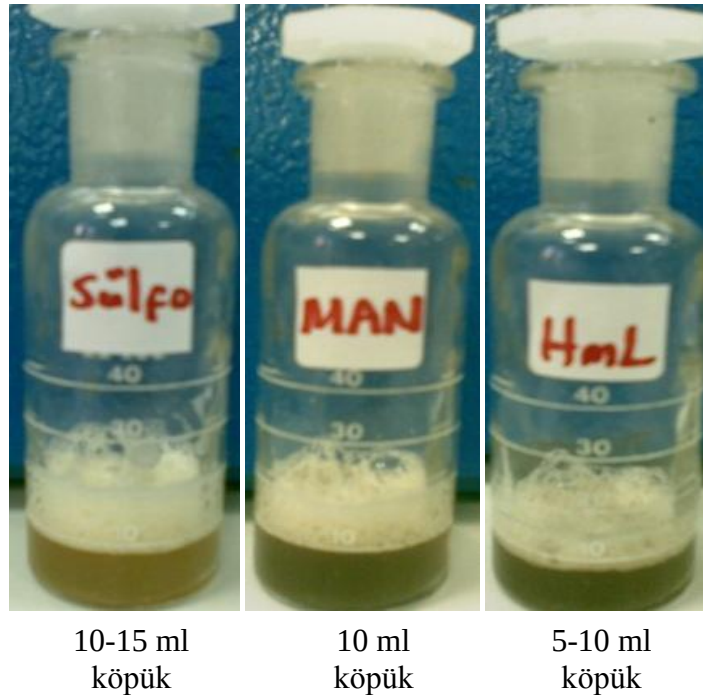


**Şekil 4.16:** Sülfolanmış ürünün yüzey aktif madde cinsi tayin analizi

#### 4.5.5 Köpüklenme kabiliyeti tayini

Köpük tayini, belli bir konsantrasyondaki (örneğin 4 gram/lit) çözeltilerin aynı tür dereceli kaplarda belirli süre ve şiddette çaltalanmasıyla da yapılabilir. Çalkalama sonrasında maddelerin köpük miktarları göreceli olarak ölçülerek tespit edilir.

Litrede 4 gram madde içerecek şekilde ürünlerimizin 10'ar ml çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler dereceli kaplara alınarak 2000 RPM hızla 10 dakika karıştırılarak çözeltiler üzerinde oluşan köpük miktarları tespit edildi.



**Şekil 4.13:** Köpük miktarı tayini sonucu ürünlerin köpük miktarları analizi

Yapılan köpük tayini analizlerinde, köpük miktarının sülfolanmış üründe daha fazla olduğu gözlenmiştir.

#### 4.5.6 Yüzey geriliminin belirlenmesi (Du Nouy metodu)

Litrede 1 gram madde olacak şekilde her bir madde ile 20 ml'lik çözeltiler hazırlanıp belli bir derecede Du Nouy metoduyla maddelerin yüzey gerilimleri belirlenmiştir.

Yüzeyaktif maddelerin yüzey gerilimini düşürdükleri bilinmekedir. Elde ettiğimiz maddeler herhangi bir çözücüde çözündüklerinde, çözeltini yüzey gerilimi, çözücünün yüzey gerilimine göre daha düşük olmalıdır. Ancak böyle maddeler yüzey aktif madde özelliği gösterebilir. Bu amaçla elde edilen ürünler suda çözülerek yüzey gerilimleri ölçüldü.

**Çizelge 4.8: Yüzey gerilimi analizi sonuçları**

| <b>Madde cinsi</b>            | <b>Yüzey gerilimi<br/>(mN/M)<br/>(22,4 ° C)</b> |
|-------------------------------|-------------------------------------------------|
| Su                            | 63                                              |
| HmLç                          | 45                                              |
| MANç                          | 48                                              |
| SülfoLç                       | 46                                              |
| Sorbitan mono stearat*        | 46                                              |
| POE sorbitan mono<br>stearat* | 43                                              |
| POE sorbitan tri stearat*     | 31                                              |

\* Endüstride kullanılan bazı yüzey aktif maddeler (Atıcı 1991)

Yapılan yüzey gerilimi ölçümlerinde her bir ürünün yüzey geriliminin suya göre daha düşük olduğu görülmektedir. Yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimini düşürdüğü bilinmektedir ve maddelerimizin yüzey aktif madde özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bulunan değerler, endüstride kullanılan bazı yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimleriyle de uyumludur.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Atık çayı organik çözücülerde çözünen kısımları, yağ bileşenleri ve boyar maddelerinden arındırmak amacıyla organik çözücüler (toluen-etanol karışımı) kullanılarak ekstaksiyon yapıldı. Bu vaksımsı bileşenler daha sonra değerlendirmek üzere saklandı.

Vaksımsı maddelerinden ayırma işlemi yapılmadan çay atığından doğrudan lignin elde edilme reaksiyonlarda en iyi verim; 0,67M NaOH, 0,27M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileriyle, 60°C’da 0,5 saat süreyle yapılan şartlardan elde edildi. Reaksiyon koşulları değiştirilerek daha iyi verimlere ulaşılabileceği düşünülmektedir.

Elde edilen ligninlerin FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR analizlerine bakıldığında ligninin karakteristik karbonil, aromatik halka, guasil-siringil yapı pikleri görülmüş ve elde edilen maddenin lignin olduğu ispatlanmıştır. Aynı analizler grubumuzca yapılan önceki çalışmalar sonucu elde edilen mısır ligninine de uygulanmış ve aynı sonuçlar alınmıştır.

Elde edilen çay lignini ve hazırda bulunan mısır ligninlerine NaOH ve formaldehit çözeltileriyle hidroksimetilasyon yapılmıştır. En iyi verim mısır ligniniyle; 2,48 M NaOH, 0,36M formaldehit çözeltileriyle 60°C’da 2 saat süreyle yapılan reaksiyonla %85 olup çay lignininde ise yine aynı derişimdeki çözeltilerle, aynı sıcaklıkta fakat 4 saatlik reaksiyonla %44 olarak bulunmuştur. Elde edilen maddelerin FTIR analizlerine bakıldığından hidroksi pik çeşitliliğinin arttığı (3471-3411 cm<sup>-1</sup> H bağı yapmış OH, 3236 cm<sup>-1</sup> enol OH’ı), ve metoksi hidrojenleri (1634-1513 cm<sup>-1</sup>) görülmüştür. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında ise karakteristik OH pikleri belirgindir.

Hidroksimetillenmiş ligninler THF çözücü ortamında maleik anhidrit ile reaksiyona sokulmuştur. 0,1M MAN ile 80°C’da, 2 saatlik reaksiyon sonucu Hmlm ile %41 verim elde edilmiş, Hmlç ile 0,1M NaOH ile 60°C’da 3 saatlik reaksiyonla %40 verime ulaşılmıştır. Yapılan FTIR analizlerinde karboksi ve çift bağ pikleri

belirlenmiştir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda ise 6,25 ppm'de alifatik  $\text{CH}=\text{CH}$  çift bağ pikinin çok şiddetli olduğu görülmüştür.

MANç ligninlerine NaOH çözücü ortamında  $\text{NaHSO}_3$  ile yapılan bi sülfıt katılmasında maksimum verim %5'lik NaOH ve 0,05M  $\text{NaHSO}_3$  derişimlerinde, 60°C'da 2 saatlik reaksiyonla %48,8 olarak bulunmuştur. FTIR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında MAN reaksiyonuyla oluşan çift bağ piklerinin kaybolduğu ve sülfıt piklerinin oluştuğu görülmüştür.

Çift bağ belirlemek için maddelere brom katılması yapılmış ve FTIR spektrumlarında 600  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında brom piki kaydedilmiştir.  $^1\text{H-NMR}$  analizi yapılamadığında katılma miktarları ve çift bağ miktarları belirlenememiştir.

Maddelerin molekül ağırlıkları incelendiğinde hidroksimetilasyon ürününün degradasyona uğramasından dolayı molekül ağırlığının azaldığı, MAN ve sülfı ürünlerinin ise arttığı görülmektedir. Hidroksi tayinlerinde ise hidroksi metilasyon sonrası yapıdaki hidroksi miktarı artmıştır, ayrıca MAN reaksiyonundan sonra asit hidroksisi katılımıyla miktar daha da artmıştır.

Reolojik analizler sonucu maddelerin dilatant yapıda oldukları, hidroksimetilleme ve MAN reaksiyonu sonucu ürünlerin dilatant olduğu, işlenebilirlik özelliklerinin arttığı belirlenmiştir.

Yüzey aktif karakterizasyon deneyleri hidroksi metilenmiş ve maleikanhidrit modifiye ürünlerin noniyonik yüzey aktif madde, sülfolanmış ürünün ise anyonik yüzey aktif madde olduğunu göstermiştir.

Köpük miktarı tayininde maddelerin köpük verme özelliği olduğu ve yüzey gerilimi tayininde ise maddelerin çözücülerinin yüzey gerilimlerini düşürdükleri belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Adosinda, M., Martins, M., Ferreira, Isabel, C.,** 2001: Biodegradation of bioaccessible textile azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal of Biotechnology* **89**, 91-98.
- Alonso, M. V., Rodriguez, J. J., Oliet, M., Rodriguez, F., Garcia, J., Gilarranz, M. A.** 2001: Characterization and structural modification of ommonic lignosulfonate by methylation, *Journal of Applied Polymer Science* **82**, 2661-2668.
- Askvik, K., M., Hetlesaether, S., Sjöblom, J., Stenius, P.,** 2000: Properties of the lignosulfonate-surfactant complex phase. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects* **182** 175-189.
- ASTM,** 1979 Standard method of testing urethane foam polyol raw materials. D-2849-69
- Atta A. M., El-Kafrawy A. F., Abdel-Rauf M. E., Maysour N. E., Gafer A. K.,** 2010: Surface and thermodynamic properties of nonionic surfactants based on rosin-maleic anhydride and acrylic acid adducts. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **31**, 567-576,
- Atıcı,** 1991: Yüzey Aktif Maddeler, a) ITU Faculty of Science and Letters Printing (1991). b) Yüzey Aktif Maddeler ve Endüstriyel Uygulamaları, ITU Printing (in press)
- Baptista, C., Robert, D., Duarte, A. P.,** 2006: Effect of pulping conditions on lignin structure from maritime pine kraft pulps, *Chemical Engineering Journal* **121**, 153-158
- Beall, F. C. ve Eickner, H. W.,** 1970: Thermal Degredation of Wood Components. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- Benar, P., Gonçalves, A.R., Mandelli, D., Schuchardt, U.,** 1997: Eucalyptus organosolv lignins: study of the hydroxymethylation and use in resols. *Bioresource technology* **68**, 11-16
- Boerjan, W., Ralph, J., Baucher, M.** 2003: Lignins Bios. *Ann Rev. Plant biol.* **54**, 519-549
- Buta, J. G., Zadrazil, F., Galletti, G.C.,** 1989: FT-IR Determination of lignin degradation in wheat straw by white rot fungus *Stropharia rugosoannulata* with different oxygen concentrations. *J. Agric. Food Chem.* **37**, 1382-1384
- Canovas, M., J., Sobrados, I., Sanz, J., Acosta, J., L., Linares, A.,** 2006: Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene NMR and impedance studies. *Journal of Membrane Science* **280**, 461-469
- Chakrabarty, K., Saha, P., Ghoshal, A., K.,** 2009: Separation of lignosulfonate from its aqueous solution using supported liquid membrane. *Journal of membrane science*, volume 340, issues 1-2, 15 september, pages 84-91

- Chuan-Fu, L., Run-Cang, S., Meg-Hua, Q., Ai-Ping, Z., Jui-Li, R., Feng, X., Jun, Y., Shi-Bin, W.,** 2007: Chemical modification of ultrasound pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. *Industrial Crops and Products* **26**, 212-219
- Chen, R. and Wu, Q.** 1994: Modified lignosulfonate as adhesive, *Journal of Applied Polymer Science* **52**, 437-443.
- Chrestini, C., Sermanni, G.G., Argyropoulos, D.S.,** 1998: Structural modifications induced during biodegradation of wheat lignin by *Lentinula edodes*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. **6**, 957-973.
- Davin, L. B., Lewis, N. G.** 2005: "Lignin primary structures and dirigent sites". *Current Opinion in Biotechnology* **16(4)**, 407-415.
- Demirbaş, A.** 2002: Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis product from biomass in the presence of sodium carbonate. *Energy conversion and management* **43**, 1801-1809.
- Dizhbite, t., Zakis, G., Kizima, A., Lazareva, E., Rossinskaya, G., Jurkjane, V., Telsheva, G., Viesturs, U.,** 1998: Lignin-a useful bioresource for the production of sorption-active materials. *Bioresource Technology* **67**, 221-228
- Elke L, Kleeberg, I. & Zadrazil, F.,** 1997: Competition of *Pleurotus* sp. And *Dichomitus squalens* with soil microorganisms during lignocellulose decomposition. *Bioresource Technology* **60**, 95-99.
- Fahmi, R., Bridgwater, A., V., Thain, S., C., Donnison, I., S., Morris, P., M., Yates, N.,** 2006: Prediction of Klason lignin and lignin thermal degradation by Py-GC/MS in a collection of Lolium and Festuca grasses. *J. Anal Appl. Pyrolysis* **80**, 16-23
- Faix, O.,** 1991: Classification of lignins from different botanical origins by FTIR spectroscopy. *Holzforschung* **45**, 21-27.
- Fan, J., Zhan, H.,** 2008: Optimization of spherical lignosulphonate resin and its structure characterization. *Chinese journal of chemical engineering*, **16(3)** 407-410
- Fang, J. M., Sun, R. C., Tomkinson, J.,** 2000: Isolation and characterization of hemicellulose and cellulose from rye straw by alkali peroxide extraction. *Cellulose*. **7**, 87-107.
- Grabber, J. H. ve Hatfield, R. D.,** 2005: Methyl esterification divergently affects the degradability of pectic uronosyls in nonlignified maize cell walls. *Agric. Food Chem.*, **53**, 1546-1549
- Grigg, B., R., Bai, B.,** 2003: Calcium lignosulfonate adsorption and desorption on Berea sandstone. *Journal of colloid and interface science* **279**, 36-45
- Guiraud, P., Steiman, Ait-laydi, M.,** 1998: Degradation of phenolic and chloroaromatic compounds by *Coprinus* spp. *Chemosphere*, 2775-2789
- Hettrich, K., Fischer, S., Schröder, N., Engelhardt, J., Drechsler, U., Loth, F.,** 2006: Derivatization and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydrate Polymers*. **67**, 358-365
- Hirofimi Hirari, Takonori Itoh, Ryuichiro Kondo,** 1999: Intracellular ferrireductase involved in Mn(IV)-reducing enzyme system to supply Mn(II) for lignin biodegradation by white-rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624. *Enzyme and Microbial Technology* **30** :467-473.

- Hjertberg, T.** 1990:  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR study on content and mobility of double bonds in poly(trimethylolpropane trimethacrylate). *Macromolecules* **23**, 3080-3087.
- Hjertberg, T., Hargitai, T., Reinholdsson, P.**, 1989:  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR study on content and mobility of double bonds in poly(trimethylolpropane trimethacrylate). *Macromolecules*, **23**, 3080-3087.
- Hofrichter, M.**; 'Biopolymers', Vol: I, Editors, Prof. Dr. A. Steinbüchel, Dr. M. Hofrichter, Germany, 2001
- Jin, Z., Matsumoto, Y., Tange, T., Akiyama, T., Higuchi, M., Ishii, T., Iiyama, K.**, 2005: Proof of the presence of guaiacyl-syringyl lignin in *Selaginella tamariscina*. *J Wood Sci* **51**: 424-426.
- Johansson, B., Pugh, R. J., Alexandrova, L.** 2000: Flotation de-inking studies model hydrophobic particles and non-ionic dispersants. *colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects* **170**, 217-229
- Jung, H. J., G., Varel, V., H., Weimer, P., J., Ralph, J.**, 1998: accuracy of klason lignin and acid detergent lignin methods as assessed by bomb calorimetry. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 2005-2008
- Jung, H. J. G., Himmelsbach, D. S.**, 1989 : Isolation and characterization of wheat straw lignin. *J. Agric. Food Chem.* **37**, 81-87.
- Kamel, S.** 2006: Preparation of cation-exchange resin from lignin. *International journal of polymeric materials*, **55**: 283-291, 2006
- Kamoun, A., Jelidi, A., Chaabouni, M.**, 2002: Evaluation of the performance of sulfonated esparto grass lignin as a plasticizer-water reducer for cement. *Cement and Concrete Research* **33**, 995-1003.
- Kazayawoko, M., Blatincez, J., Woodhams, R., T.**, 1997: Diffuse reflectance fourier transform infrared spectra of wood fibers treated with maleated polypropylenes. 1997 John Wiley & Sons, Inc. *J Appl Polym Sci* **66**: 1163-1173,
- Li, S. ve Lundquist, K.**, 1994: A new method for the analysis of phenolic groups in lignins by  $^1\text{H}$ -NMR. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **3**, 191.
- Liitia, T.**, 2002: Application of Modern NMR Spectroscopic Techniques to Structural Studies of Wood and Pulp Components. *University of Helsinki, Helsinki*.
- Mai, C., Majcherczyk, A., Hüttermann, A.**, 2000: Chemo-enzymatic synthesis and characterization of graft copolymers from lignin and acrylic compounds. *Enzyme and microbial technology* **27**, 167-175
- Malkin, A. Y., Isayev, A. I.**, 2006: Rheology-Concepts, Methods, & Applications
- Malutan, T., Nicu, R., Popa, V. I.** 2008: Contribution to study of hydroxymethylation reaction of alkali lignin, *BioResources* **3(1)**, 13-20.
- Marques, A., V., Pereira, H., Rodrigues, J., Meier, D., Faix, O.**, 2006: Isolation and comparative characterization of a Björkman lignin from the saponified cork of Douglas-fir bark.
- Martinez, A.T., Camerero, S., Gutierrez, A.**, 2001: Studies on wheat lignin degradation by *Pleurotus* species using analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **59**: 401-411.

- Matsushita, Y., Inomata, T., Hasegawa, T., Fukushima, K.,** 2008: Solubilization and functionalization of sulfuric acid lignin generated during bioethanol product from woody biomass. *Bioresource Technology* **100**, 1024-1026
- Matsushita, Y., Imai, M., Iwatsuki, A., Fukushima, K.,** 2007: The relationship between surface tension and industrial performance of water-soluble polymers prepared from acid hydrolysis lignin, a saccharification by-product from wood materials. *Bioresource technology* **99**, 3024-3028
- Matsushita, Y., Yasuda, S.,** 2005: Preparation and evaluation of lignosulfonates as a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin. *Bioresource Technology* **96**, 465-470
- Matsushita, Y., Yasuda, S.,** 2002: Reactivity of a condense-type lignin model compound in the Mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin. *J. Wood Sci.* **49**. 166-171.
- Meister, J., J., Li, C., T.,** 1991: Synthesis and Properties of Several of Cationic Graft Copolymers of Lignin. *Macromolecules*, **25**, 611-616
- Ouyang, X., Ke, L., Qiu, X., Guo, Y., Pang, Y.,** 2009: Sulfonation of alkali lignin and its potential use in dispersant for cement. *Journal of dispersion science and technology*, **30**. 1-6.
- Ouyang, X., Qui, X., Chen, P.,** 2006: Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate-A potentially useful water reducer. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 282-283 489-497.
- Pang, Y., Qiu, X., Yang, D., Lou, H.,** 2007: Influence of oxidation, hydroxymethylation and sulfomethylation on the physicochemical properties of calcium lingo sulfonate. *Colloids and surfaces A: Physicochem . Eng. Aspects* 312 (2008) 154-159
- Parajuli, D., Inoue, K., Kawakita, H., Ohto, K., Harada, H., Funaoka, M.,** 2008: recovery of precious metals using lignophenol compounds. *Minerals Engineering* 21 (2008) 61-64
- Petzold, K., Schwikal, K., Günther, W., ve Heinze, T.,** 2006: Carboxymethyl Xylan-Control of Properties by Synthesis. *Macromolecular Symposia*. **232**, 27-36
- Ren, J. L., Sun, R.-C., Liu, C.F., Lin, L. ve He, B. H.,** 2007: Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution. *Carbohydrate Polymers*. **67**, 347-357
- Rozman, H., D., Saad, M., J., Mohd Ishak, Z., A.,** 2002: Flexural and impact properties of oil palm empty fruit bunch (EFB)-polypropylene composites-the effect of maleic anhydride chemical modification of EFB polymer testing. **22**, 335-341
- Schulze, F.,** Chem Zentr. 1857,321. 1932
- Seca, A. M. L., Cavaleiro, J. A. S., Domingues, F. M. J., Silvestre, A. J. D., Evtuguin, D., Neto, C. P.,** 2000: Structural characterization of the lignin from the nodes and internodes of Arundo donax reed. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 817-824
- Sfountoulakis, M., Dokianakis, S.N.,** 2002: Removal of Phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus* *Water Research* **36**: 4735-4744.
- She, D., Xu, F., Geng, Z. C., Sun, R. C., Jones, G. L., Baird, M. S.,** 2009: Physicochemical characterization of extracted lignin from sweet sorghum stem

- Shin, E., W., Rowell, R., M.,** 2005: Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement. *Chemosphere* **60** 1054-1061.
- Sigga, S. ve Hanna, G.,**1979: Quantitative organic analysis via functional groups. 4<sup>th</sup> ed. Wiley and Sons, New York, pp 9-41
- Suh, S. H., Ha, J. Y., Yoon, J. H., Ha, C-S., Suh, H., Kim, I.,** 2010: Polyester polyol synthesis by alternating copolymerization of propylene oxide with cyclic acid anhydrides by using double metal cyanide catalyst. *Reactive and Functional Polymers* **70**, 288-293
- Sun, R. C., Tomkinson, J.,** 2001: Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw, *Ultrasonics Sonochemistry* **9**, 85-93
- Thielemans, W., Wool, R. P.,** 2005: Lignin esters for use unsaturated thermosets: Lignin modification and solubility. *Biomacromolecules*, **6**, 1895-1905
- Thielemans, W., Wool, R. P.,** 2005: Lignin esters for use unsaturated thermosets: Lignin modification and solubility. *Biomacromolecules* **6**, 1895-1905
- Uner, B.,** 2003: Kraft hamurundan kalıntı ligninin izole edilmesi ve yapısı. Süleyman Demirel üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi Seri: A, Sayı: 2, Yıl: 2003, ISSN: 1302-7085, Sayfa83-100
- Url-1** <<http://www.birizbiz/cay/caysorun.htm>>, alındığı tarih 05.12.2010
- Url-2** <<http://www.vanbarda.com/tr/subkategori-detay.jsp?id=13>>, alındığı tarih 22.06.2010.
- Url-3** <<http://www.physicsforums.com/showthread.php?t=69647>>, alındığı tarih 13.10.2010
- Ünlü, C.** 2009: Mısır koçanı ksilanından mikro nanokompozit eldesi. Doktora tezi İTÜ FBE KİMYA
- Witayakran, S., Ragauskas, A., J.,** 2008: Modification of high-lignin softwood kraft pulp with laccase and amino acids. *Enzyme and Microbial Technology* **44**, 176-181.
- Yang, C., J., Jablonsky, M., J., Mays, J., W.** 2002: NMR and FT-IR studies of solfonated styrene-based homopolymers and copolymers. *Polymer* **43**, 5125-5132
- Yang, C., Liu, P.,** 2009: Water-dispersed conductive polypyrroles doped with lignosulfonate and the weak temperature dependence of electrical conductivity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9498-9503
- Yang, D., Qui, X., Zhou, M., Lou, H.,** 2007: Properties of sodium lignosulfonate as dispersant of coal water slurry. *Energy conversion and management* **48**, 2433-2438
- Yasuda, S., Hamaguchi, E., Matsushita, Y., Goto, H., Imai, T.,** 1997: Ready chemical conversion of acid hydrolysis lignin into water-soluble lignosulfonate II: Hydroxymethylation and subsequent sulfonation of phenolized lignin model compounds. *J Wood Sci* **44**: 116-124
- Zhou, M., Qui, X., Yang, D., Lou, H., O, X.,** High-performance dispersant of coal-water slurry synthesized from wheat straw alkali lignin. *Fuel Processing Technology* **88**, 375-382.

**Zoumpoulakis, L., Simitzis, J., 2000:** Ion exchange resin from phenol/formaldehyde resin-modified lignin. National technical university of Athens, department of chemical engineering, section III materials science and engineering, 9 heroon polytechniou str, zografou campus, GR-157 73 Athens, Greece



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad** : Burcu KANGAL BÜYÜKDERE  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : 17.10.1983  
**Adres** : İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü  
Maslak 34469 İstanbul  
**Lisans Üniversite** : Marmara Üniv. Kimya Öğretmenliği