

**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT AKIŞKAN ORTAMINDA
BETA SİKLODEKSTRİN KULLANILARAK
PAMUĞUN HİDROFİLLEŞTİRİLMESİ**

Fatma YÜKSEL



T.C.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT AKIŞKAN ORTAMINDA
BETA SİKLODEKSTRİN KULLANILARAK
PAMUĞUN HİDROFİLLEŞTİRİLMESİ

Fatma YÜKSEL

Orcid no: 0000-0001-9515-1677

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Orcid no: 0000-0003-3908-5139

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2022

TEZ ONAYI

Fatma YÜKSEL tarafından hazırlanan “Süperkritik Karbondioksit Akışkan Ortamında Beta Siklodekstrin Kullanılarak Pamuğun Hidrofilleştirilmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ / DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Başkan: Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı
Orcid no: 0000-0003-3908-5139

İmza

Üye: Prof. Dr. Osman Ozan AVINÇ
Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı
Orcid no: 0000-0001-8653-5257

İmza

Üye: Doç. Dr. Semiha EREN
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı
Orcid no: 0000-0002-2326-686X

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Enstitü Müdürü

../../...

Bilimsel Etik Bildirim Sayfası

B.U.Ü . Fen Bilimleri Enstitüsü , tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

10/01/2022

İmza

Fatma YÜKSEL

TEZ YAYINLANMA
FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü . Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Danışman Adı-Soyadı

Öğrencinin Adı-Soyadı

Tarih

Tarih

İmza

İmza

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT AKIŞKAN ORTAMINDA BETA SİKLODEKSTRİN KULLANILARAK PAMUĞUN HİDROFİLLEŞTİRİLMESİ

Fatma ÖZKAN YÜKSEL

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Tekstil endüstrisi, en fazla su tüketen sektörlerin başında gelmektedir. Son yıllarda artan çevresel kaygılar, tekstil sektöründeki iplik hazırlama, terbiye, boyama gibi tüm alanlardaki su tüketimini ve atık su yükünü azaltma çabalarını gün yüzüne çıkarmıştır. Yapılan çalışmalar, süperkritik akışkan teknolojisinin gerek günümüzde gerekse gelecekte pek çok tekstil uygulamasında bu hedefi gerçekleştirme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Bu teknoloji ile ulaşılan olumlu çevresel etkiler, su tüketiminin büyük ölçüde azaltılması ve atık sulardaki tehlikeli kirliliklerin ortadan kaldırılması yönündedir.

Bu tezde tekstil endüstrisinin en önemli girdisini teşkil eden ve dünya çapında en çok üretilip tüketilen pamuk liflerinin hidrofilleştirilmesi, beta-siklodekstrin varlığında yenilikçi süperkritik akışkan teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: siklodekstrin, beta siklodekstrin, süperkritik karbondioksit teknolojisi, hidrofilleştirme, pamuk

2022, ix + 65 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

SCOURING OF COTTON WITH BETA CYCLODEXTRIN USING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE FLUID TECHNOLOGY

Fatma ÖZKAN YÜKSEL

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

The textile industry is in the lead of the sectors that consume the most water. Increasing environmental concerns in recent years have brought to light the efforts to reduce water consumption and waste water load in all areas such as yarn preparation, finishing and dyeing in the textile industry. Studies have shown that supercritical fluid technology has the potential to achieve this goal in many textile applications both today and in the future. The positive environmental effects achieved with this technology are to reduce water consumption to a large extent and to eliminate hazardous pollution in wastewater.

In this thesis, the hydrophilization of cotton fibers, which is the most important input of the textile industry and is the most produced and consumed worldwide, was carried out using innovative supercritical fluid technology in the presence of beta-cyclodextrin.

Key words: cyclodextrin, beta cyclodextrin, supercritical carbondioxide technology, scouring, cotton

2022, ix + 65 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, tez konusunun belirlenmesinde ve tez çalışmalarımın yürütülmesinde bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana sonsuz destek veren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu süreç boyunca tüm yardım ve katkılarından dolayı değerli hocalarım Doç. Dr. Semiha EREN ve Prof. Dr. Osman Ozan AVİNÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım ve tez yazım sürecim boyunca bilgi ve deneyimini benden esirgemeyen, sabırla her konuda beni yönlendiren ve çalışmaya teşvik eden değerli hocam Dr. İdil YİĞİT'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, hayatımın her alanında destek ve güvenlerini üzerimde hissettiğim, her zaman tüm imkanlarıyla yanımda olan canım ailem Zeyniye ÖZKAN, Eray ÖZKAN ve kardeşim Gökhan ÖZKAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana her türlü desteği veren, her konuda olduğu gibi tez çalışmamı hazırlarken de bütün fedakarlığıyla yanımda olduğunu hissettiren sevgili eşim Mesut YÜKSEL'e ve manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Fatma YÜKSEL

10/01/2022

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Pamuk.....	3
2.1.1. Pamuk lifinin yapısı	4
2.1.2. Pamuk lifinin fiziksel özellikleri	5
2.1.3. Pamuk lifinin kimyasal özellikleri	7
2.1.4. Pamuklu mamullerin ön terbiyesi	9
2.1.4.1. Hav yakma	10
2.1.4.2. Haşıl sökme	11
2.1.4.3. Hidrofilleştirme	11
2.1.4.4. Ağartma.....	11
2.1.4.5. Merserizasyon	12
2.2. Hidrofilleştirme	12
2.2.1. Hidrofilleştirme tanımı.....	12
2.2.2. Konvansiyonel hidrofilleştirme.....	12
2.2.3. Diğer hidrofilleştirme yöntemleri	13
2.2.3.1. Enzimatik hidrofilleştirme	13
2.2.3.2. Ozonlama yöntemiyle hidrofilleştirme	15
2.2.3.3. Ultrasonik hidrofilleştirme	15
2.3. Siklodekstrinler	16
2.3.1. Siklodekstrinlerin tarihçesi.....	16
2.3.2. Siklodekstrinlerin yapı ve özellikleri	17
2.3.3. Beta Siklodekstrinin yapı ve özellikleri	22
2.3.4. Beta Siklodekstrinin kullanım alanları	23
2.3.5. Beta Siklodekstrinin tekstil endüstrisinde kullanımı.....	26
2.3.6. Beta Siklodekstrin ile yapılan çalışmalar	28
2.4. Süperkritik Akışkanlar	30
2.4.1. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri	31
2.4.2. Süperkritik akışkanın seçimi	32
2.4.3. Süperkritik akışkan teknolojisinin kullanım alanları.....	33
2.4.4. Süperkritik akışkan teknolojisinin tekstil endüstrisinde kullanımı.....	36
2.4.5. Süperkritik akışkan ortamında hidrofilleştirme.....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1. Materyal	38
3.1.1. Kumaş	38
3.1.2. Kullanılan kimyasallar	38
3.1.3. Kullanılan cihazlar	39

3.2. Yöntem	43
3.2.1. Numune hazırlama	43
3.2.2. Deneyler	45
3.2.2.1. Farklı sıcaklık testleri	45
3.2.2.2. Süperkritik hidrofilleştirme	46
3.2.2.3. Döngülü testler	46
3.2.2.4. Ard yıkamalı testler	47
4. BULGULAR	48
4.1. Süperkritik Karbondioksit (scCO ₂) Akışkan Ortamında Pamuğun Beta Siklodekstrin İle Hidrofilleştirilmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları	48
4.1.1. Farklı sıcaklık testleri sonuçları	50
4.1.2. Süperkritik hidrofilleştirme sonuçları	53
4.1.3. Döngülü test sonuçları	55
4.1.4. Ard yıkamalı test sonuçları	56
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	58
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	65

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
α	Alfa
A°	Angstrom
atm	Atmosfer basıncı
bar	Barometre basıncı
β	Beta
γ	Gama
g/L	Gram / Litre
g/m ²	Gram / Metrekare
g/mol	Gram / Mol
g/cm ³	Gram / santimetreküp
K	Kelvin
kg/m ³	Kilogram / Metreküp
kPa	Kilopascal
P _c	Kritik Basınç
T _c	Kritik Sıcaklık
L/dak	Litre / dakika
μ m	Mikrometre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
nm ³	Nanometreküp
pm	Pikometre
sn	Saniye
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
CN/tex	Santinevton / tex

Kısaltmalar	Açıklama
β -SD	Beta siklodekstrin
OH	Hidroksil
CO ₂	Karbondioksit
pH	Power of Hydrogen
NaOH	Sodyum hidroksit
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
SD	Siklodekstrin
scCO ₂	Süperkritik Karbondioksit
UV	Ultraviyole
vb	Ve benzeri

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Ülkelere göre pamuk üretimi 2018/2019.....	3
Şekil 2.2. Tohum üzerindeki epidermis hücresinin uzamasıyla oluşan bir pamuk lifi.....	4
Şekil 2.3. Pamuk lifinin yapısı.....	4
Şekil 2.4. Pamuk lifinin enine ve boyuna kesiti.....	5
Şekil 2.5. Pamuk molekülünün yapısı.....	8
Şekil 2.6. Siklodekstrinlerin şematik gösterimleri.....	17
Şekil 2.7. Siklodekstrinlerin kimyasal yapıları.....	18
Şekil 2.8. Siklodekstrinlerin genel yapısı.....	19
Şekil 2.9. Siklodekstrinlerin üç boyutlu yapıları.....	20
Şekil 2.10. α -, β - ve γ - siklodekstrinlerin moleküler boyutları.....	20
Şekil 2.11. Beta-Siklodekstrinin yapısal çerçevesi.....	22
Şekil 2.12. Beta-Siklodekstrinin kimyasal yapısı.....	23
Şekil 2.13. 1. SD komplekslerinin kimyası, 2. SD ve türevlerinin enzimoloji, biyolojik etkileri ve ürettiği ürünlerde kullanımı, 3. Analitik kimya, 4. Kimyasal ve biyokimyasal işlem ve ürünlerde kullanımı, 5. Pestisit, 6. Gıda ve kozmetikte kullanımı, 7. Farmasötik alanda kullanımı.....	24
Şekil 2.14. Maddenin faz diyagramı.....	30
Şekil 2.15. Poliesterden yağ uzaklaştırmada $scCO_2$ kullanımı.....	37
Şekil 3.1. Beta-Siklodekstrin.....	38
Şekil 3.2. DYCOO susuz boyama tüpleri ve numunenin mesh'e sarılarak tüpe yerleştirilmesi.....	40
Şekil 3.3. Üstte RADWAG PS 600/C/2 ve altta KERN PCD elektronik terazileri.....	41
Şekil 3.4. SD 200 A++ Sandık Tipi derin dondurucu ve Termal Eliar TBB 100 yağ banyosu.....	42
Şekil 3.5. Spectroquant Pharo 300 cihazı.....	43
Şekil 3.6. Döngülü testlerde aynı kumaş numunesi üzerinde ard arda üç kez %8,3 oranında B-SD kullanılarak toplamda %25'e tamamlanmasını gösteren şekil.....	46
Şekil 4.1. %25 oranında B-SD ile farklı sıcaklıklarda 30'ar dakika işlem gören ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması.....	50
Şekil 4.2. 75°C'de %40 ve %50 oranlarında B-SD kullanılarak 30'ar dakika işlem gören ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması.....	51
Şekil 4.3. 85°C'de %40 ve %50 oranlarında B-SD kullanılarak 30'ar dakika işlem gören ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması.....	51
Şekil 4.4. 105°C'de %10 ve %20 oranlarında B-SD kullanılarak 30'ar dakika işlem gören ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması.....	52
Şekil 4.5. 95°C'de %25 oranında B-SD kullanılarak 15-30-60 dakika işlem süreleri boyunca deneye tabi tutulan ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.6. 95°C'de %0-1-5-10-25-50-75 oranında B-SD kullanılarak 60'ar dakika işlem gören ham pamuk örme kumaş numunelerinin su	

	emiciliklerinin karşılaştırılması.....	54
Şekil 4.7.	95 ⁰ C’de 30 ve 60 dakika işlem süreleri boyunca döngülü olarak test edilen ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması.....	55
Şekil 4.8.	95 ⁰ C’de %25 oranında B-SD ile 30 ve 60 dakika boyunca işleme tabi tutulduktan sonra ard yıkama yapılmayan ham pamuk örme kumaşların su emiciliklerinin karşılaştırılması.....	56
Şekil 4.9.	95 ⁰ C’de %25 oranında B-SD ile 30 ve 60 dakika boyunca işleme tabi tutulduktan sonra sıcak + soğuk yıkama yapılan ham pamuk örme kumaşların su emiciliklerinin karşılaştırılması.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Pamuk lifinin kimyasal yapısında bulunan maddeler.....	7
Çizelge 2.2. Siklodekstrinlerin fizikokimyasal özellikleri.....	21
Çizelge 2.3. Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri.....	33
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kumaşın özellikleri.....	38
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar.....	39
Çizelge 3.3. Denemelerin yapıldığı sıcaklık, basınç ve CO ² yoğunluğu değerleri.....	45
Çizelge 4.1. Örme kumaş numunelerine uygulanan deneyler.....	48
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda test edilen numunelerin su emicilik süreleri...	50

1. GİRİŞ

Doğal kaynakların hızlı tüketimi, çevresel faktörler, organik çözücülerin pahalı olması ve tıp, gıda gibi endüstriler için ekstra saf ürün elde etme gereksinimleri, yeni teknolojiler geliştirme ihtiyacını doğurmuştur. Tarihi 200 yıl öncesine dayanan süperkritik akışkanlar; maddenin kendisine ait olan kritik sıcaklık ve basınç değerlerinin (kritik nokta) üzerinde sıvı ve gaz fazlarının özdeşleşmesiyle ulaşılan sabit ve akışkan fazdır. Bu noktada fazlar arasındaki ayrım ortadan kalkmakta, oluşan yeni madde hem sıvı hem de gaz hallerinin özelliklerini bünyesinde barındırmaktadır. Süperkritik akışkanlar, maddenin gaz halinden 200 ila 400 kat daha fazla olan yoğunlukları ile uçucu olmayan büyük molekülleri çözmede çok etkilidirler, ayrıca yaklaşık 2 katına çıkan yayılma hızları ve düşük viskoziteleri sayesinde önemli derecede kütle transferi özelliğine sahiptirler. Süperkritik akışkanlar geleneksel organik çözücülere nispeten kanserojen ve toksik olmaması, mutajenik olmaması, yanmazlığı ve termodinamik kararlılığı, kullanıldığı sistemlerdeki düşük enerji tüketimi gibi özellikleri dolayısıyla su tüketimi ve atık su yükünü en aza indirerek tekstil endüstrisinde çevresel kaygıları ortadan kaldıracak potansiyele ve geniş uygulama skalasına sahiptir.

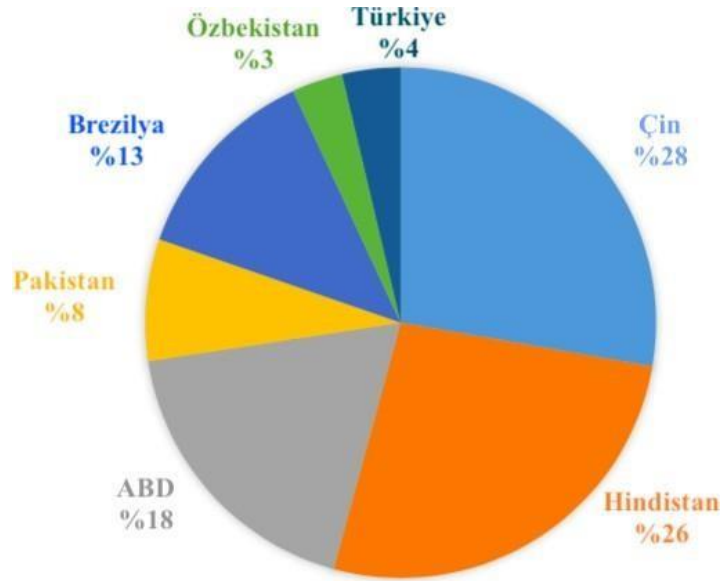
Bir asrı aşkın süredir araştırmacıları ilgisini çekmekte olan siklodekstrinler, 1980'li yıllardan bu yana da birçok endüstri dalında aktif şekilde kullanılmaktadır. Nişasta ve türevlerinden elde edilen, yapılarında glikozidik bağlarla bağlı 6-8 arası glukopiranoz birimi bulunduran, halkalı yapıdaki maltooligosakkaritler olarak tanımlanan siklodekstrin ailesinin bir üyesi olan β -SD'ler 7 glukopiranoz birimi içermektedir. Beyaz renkli, kokusuz, tatlı, nem çekmeyen, kristal toz yapıda bir madde olan β -SD'ler, kendilerine has konfigürasyonları ve yapılarındaki hidroksil (-OH) gruplarının özel konumlanmalarından dolayı birçok ilgi çekici özelliğe sahiptir. Bazı özel molekülleri iç kısımlarında tutarak onlarla inklüzyon bileşiği oluşturabilmeleri, kararlı yapıları sayesinde bozunmadan yıllarca saklanabilmeleri, toksik ve mutajenik etkilerinin olmaması, kolay ulaşılabilir ve uygun fiyatlı olmaları β -SD'leri gıda, tekstil, ilaç, kozmetik gibi birçok endüstride aranan bir bileşik haline getirmektedir. Bunların yanı sıra tekstil endüstrisinde terbiye, boyama ve su arıtma alanlarındaki başarılı uygulamalarıyla yıllardır en çok kullanılan kimyasal maddelerden biridir.

Bu tez çalışması kapsamında yenilikçi bir teknoloji olan süperkritik karbondioksit ortamında beta-siklodekstrin ile pamuğun hidrofilleştirilmesi araştırılmıştır. Klasik hidrofilleştirme yöntemleri olarak yıllardır süregelen alkali veya enzimatik işlemler için kaçınılmaz olan önemli miktarlardaki su ve enerji tüketimini en aza indirmenin amaçlandığı bu çalışmada, numunelerin farklı sıcaklıklarda test edilmesiyle başlanılan deneyler farklı konsantrasyonlarda β -SD kullanılarak ve farklı işlem sürelerince uygulanarak devam etmiş, ardından döngülü ve ard yıkamalı testler ile elde edilen sonuçlar rapor edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Pamuk

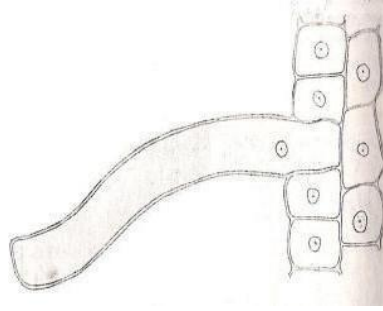
Pamuk bitkisinden elde edilen lifler tekstil endüstrisinin en önemli ham maddesini temsil eder, öyle ki bugün dünya çapında en fazla kullanılan tekstil elyafıdır. 1998 yılındaki verilere göre dünyada yıllık tüketimi yaklaşık 45 milyon ton olan tekstil elyaflarının 20 milyon tonu pamuk oluşturmaktadır. Pamuğun bu kadar çok tercih edilmesinin sebeplerinden birkaçı olarak rahat ve yumuşak olması, hidrofilitesi, renk tutuculuğu, hem çamaşır makinesinde hem kuru temizlemede temizlenebiliyor olması, dikim ve kullanım kolaylığı gibi özellikleri sayılabilir. Bunun dışında pamuk bitkisinin sadece lifleri değil, yan ürün olan çiğidi ve yağı çıkarıldıktan sonra kalan küspesi de birçok sanayi dalı için önem arz etmektedir (Güzel, 2010; Digilli, 2015).



Şekil 2.1. Ükelere göre pamuk üretimi 2018/2019 (Kahraman, 2019)

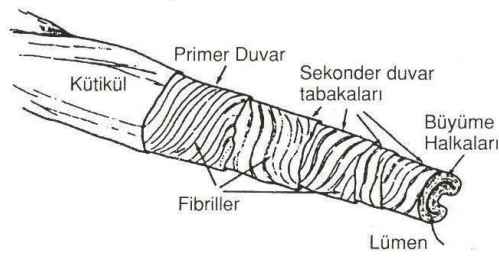
2.1.1. Pamuk lifinin yapısı

Bitkisel lifler, bitkinin neresinde olduğuna bağlı olarak alt sınıflara ayrılır. Pamuk lifleri tohumda oluşmaktadır, dolayısıyla tohum lifi olarak edilirler ve en kısa liflerdir. Tek hücreli yapılar olan pamuk lifleri, tohum üzerindeki her bir epidermis hücresinin uzamasıyla oluşur. Belli kalınlık ve uzunlukta, silindirik, enine kesiti dairesel şekilde, içi boş bir oluşumdur.



Şekil 2.2. Tohum üzerindeki epidermis hücresinin uzamasıyla oluşan bir pamuk lifi (Yeşilbağ, 2011)

Pamuk lifi; kütikula tabakası, primer çeper, sekonder çeper ve lümen olmak üzere dört temel kısımdan meydana gelir.



Şekil 2.3. Pamuk lifinin yapısı (Dündar, 2008)

Kütikula tabakası; lifi kaplayan ve dış kısmı oluşturan tabakadır, yağlı ve mumsu bir yapıdır. İşlem görmemiş ham pamuk lifleri bu yağlı ve mumsu tabaka sebebiyle hidrofob özelliğindedir. Dolayısıyla tekstil endüstrisinde pamuk liflerinin terbiyesi ve boyanması gibi adımlar esnasında sorunlara sebep olabileceğinden bu tabakanın uzaklaştırılması

gerekmektedir. Böylelikle liflere hidrofilite kazandırılıp gerek terbiye işlemlerinde su ve kimyasalların, gerekse boyaların life nüfuz etmesi sağlanır.

Primer çeper; Şekil 2.2.'de gösterildiği üzere pamuk lif hücrelerini çevreleyerek uzayan selülozik yapıdır. Kalınlık olarak 0,02 mm dolaylarındadır.

Sekonder çeper; %95'i selülozdan oluşan, lifin esas kısmıdır. Halkalı yapıdadır, kendi içerisinde üç kısma ayrılır. Yapısındaki halkalar yaklaşık 20 günde ve içe doğru oluşum gösterir. Bunlar Balls halkaları olarak bilinir.

Lümen; en içteki boşluk kısmıdır. Bu boşluk kısım, pamuk lifi büyüyüp olgunlaştıkça sekonder çeperin içe doğru kalınlaşması sebebiyle daralır. Bitkide var olan protoplazmik atıkları içerir. Yapısında selüloz bulunmaz (Yeşilbağ, 2011).

Pamuk liflerinin mikroskop altındaki görüntüleri Şekil 2.3.'te verilmektedir. Boyuna kesiti kıvrımlı bir yapıdadır, bunun sebebi yapısındaki selülozik fibrillerin spiral şeklinde konumlanmalarıdır. Enine kesitindeki görüntüsü ise fasülye tanelerini anımsatmaktadır (Dündar, 2008).



Şekil 2.4. Pamuk lifinin enine ve boyuna kesiti (Dündar, 2008)

2.1.2. Pamuk lifinin fiziksel özellikleri

Uzunluk: Pamuk liflerinin uzunluğu kalıtsal bir özellik olsa da dışa bağlı şartlardan dolayı farklılık gösterebilir. Lifi kalitesinin bir göstergesi olarak oldukça mühim bir parametredir. Lif uzunluğu 1-6,5 cm aralığında olabilmektedir.

İncelik: Bir pamuk lifi için uzunluktan sonraki ikinci mühim parametredir. İncelik; mukavemeti belirler. Uzunluk ile ters orantılıdır, yani bir lif ne kadar uzun ise o kadar ince, ne kadar kısa ise o kadar kalındır. Bir pamuk lifinin çapı 6 μm 'den 25 μm 'ye kadar değişkenlik gösterebilir.

Mukavemet: Pamuk liflerinin mukavemeti orta olarak değerlendirilmektedir. Mukavemet özelliği lifin selülozik tabakasının kalınlığı ile ilgilidir. Bu tabaka ne kadar kalın ise lif o kadar mukavim olacaktır. Bir pamuk lifinin kopma mukavemeti 19 ila 45 CN/tex dolaylarındadır. Tüm selülozik liflerde olduğu gibi pamuk liflerinde de ıslak halde mukavemet artış göstermektedir.

Elastikiyet: Selüloz yapılı diğer lif çeşitlerinde olduğu gibi pamuk lifinin de uzama ve elastikiyet kabiliyeti düşüktür, çabuk kırışmasının da temel sebebi budur. Pamuk lifleri %7-15 arasında elastikiyet göstermektedirler. Bu değerler ketenin uzama değerlerinden daha çok, ipek ve yünden ise daha azdır.

Olgunluk: Sadece pamuk liflerine özgü bir özelliktir. Sekonder çeperin kalınlığı ile ilgilidir.

Renk: Pamuk liflerinin rengi de uzunlukları gibi kalıtsal özelliklerinden biridir. Sahip oldukları renkler türlerine özgü olmakla birlikte çevresel koşullardan da etkilenebilmektedir. Genel olarak beyaz ve sarı tonları olarak ifade edilebilir.

Parlaklık: Pamuk lifleri düşük parlaklığa sahip, mat liflerdir. Nedeni ise liflerin yapısındaki doğal olarak bulunan kıvrım ve bükümlerdir. Bu özelliklerden dolayı lifin yüzeyi ışığı kırmaktadır ve parlaklığa engel olmaktadır. Pamuk liflerine parlaklık kazandırma amacıyla bir takım terbiye prosesleri uygulanabilmektedir.

Boyutsal Stabilité: Pamuk lifleri su aldıklarında şişme gösterirler, dolayısıyla bu durum boyutlarında bir miktar değişmeye sebep olmaktadır. Bu değişimin önüne geçmek ve yaratacağı sorunları engellemek için bir takım bitim işlemleri uygulanmaktadır.

Sertlik – Yumuşaklık: Pamuk lifleri arasında uzun, ince ve dolayısıyla daha kıvrımlı olanlar nispeten daha yumuşak liflerdir.

İletkenlik: Pamuk lifleri hem ısıyı hem de elektriği oldukça iyi ileten liflerdir.

Su Emicilik: Pamuk liflerinin üzerindeki kütikula denilen yağsı ve mumsu tabaka uzaklaştırıldıktan sonra, yapısındaki hidroksi grupları sayesinde oldukça iyi bir hidrofilite gösterirler. Normal şartlarda %7-8 dolaylarında olan nem alma özelliği yüksek nem bulunduran ortamlarda %25'e kadar ulaşabilir. Ayrıca aldığı nemi kolaylıkla geri vermesi hızlı şekilde kurumasını sağlar, bu da pamuk liflerinin tekstil endüstrisindeki kullanımı için bir avantajdır (Dündar, 2008; Erkan, 2013).

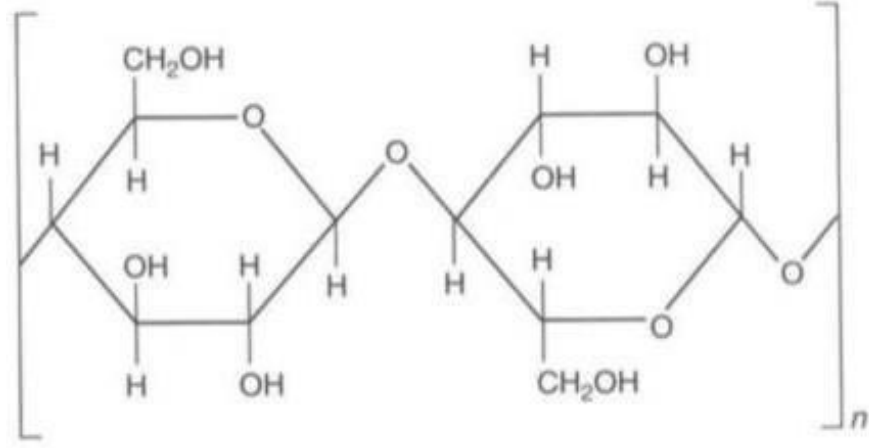
2.1.3. Pamuk lifinin kimyasal özellikleri

Pamuk liflerinin kimyasal özellikleri büyüme ve gelişme sırasındaki çevresel koşullara göre farklılık gösterse de, genel olarak yapı bileşenleri Çizelge 2.1.'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Pamuk lifinin kimyasal yapısında bulunan maddeler (Özbey, 2019)

Selüloz	(%88-96)
Hemiselüloz ve pektin	(%4-6)
Protein ve renkli maddeler	(%1,5-5)
Anorganik maddeler	(%1,0-1,2)
Vaks ve yağlar	(%0,5-0,6)

Selülozik bir yapı olan pamuk, oldukça uzun ve doğrusal bir molekül zincirine sahiptir. Polimerizasyon derecesi 5000'dir, tekrar eden monomer sellobiyoz isimli, iki glikozdan oluşan yapıdır. Pamuk polimeri yarı kristalin yapıdadır, %65-70'lik kısmı kristalin bölgelerden oluşurken %30-35'lik kısmını amorf bölgeler oluşturur (Digilli, 2015).



Şekil 2.5. Pamuk molekülünün yapısı (Dündar, 2008)

Pamuk polimeri üzerindeki en önemli yapılar -OH (hidroksil) gruplarıdır, hidrojen bağlarının kurulmasında etkilidir ve kimyasalların pamuk liflerini nasıl etkileyeceğini belirler (Digilli, 2015; Özbey, 2019).

Pamuk lifinin bazı kimyasallar özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

Su Etkisi: Normal şartlarda sıcak veya soğuk su pamuk liflerine etki etmemektedir, ancak kaynatılınca lifin yapısındaki yağ ve reçineler eridiği için bazı boyarmaddeleri absorplama yeteneği artmaktadır. Pamuk liflerinin yapısı neredeyse selülozdan ibaret olduğu için, suyun selüloza olan etkileri ile pamuk lifine olan etkileri benzerdir. Su; pamuğun amorf bölgelerine ve kristalin bölgelerin dış kısımlarına yerleşerek lifi şişirir, mukavemetini artırır. Ancak sürekli sıcak suya maruz bırakılan pamuk lifleri plastikleşme eğilimi göstermektedir.

Asit Etkisi: Asitlerin selüloza olan etkileri pamuk lifleri için de geçerlidir. Asitlerin etkisi, o asidin türüne, yoğunluğuna, etki süresine ve sıcaklığına bağlıdır. Seyreltik asitlerin soğuk iken etkisi yoktur, ancak sıcak iken lifin yapısındaki glikozit bağlarına zarar verir. Bu bağlarda tam bir parçalanma olmasa da mukavemet azalır, bu olay hidroselüloz olarak adlandırılır. Derişik asitler ise pamuk liflerini tamamen çözer.

Alkali Etkisi: Pamuk liflerine alkalilerin etkisi su etkisi ile benzerdir, hatta alkaliler selülozu sudan daha çok şişirir. Belli bir derişimin üzerindeki alkaliler kristalin bölgelere ulaşır. NaOH ile yapılan merserizasyon işlemi pamuk lifinin boya tutma kabiliyetini ve

mukavemetini artırır. Na_2CO_3 gibi orta şiddette kuvvete sahip alkaliler havasız ortamda hiçbir etki etmezler, ancak oksijen varlığında oksiselüloz denen olay gerçekleşir, lif parçalanır.

Isı ve Işık Etkisi: Isı bir enerjidir ve bağları titreşim hareketiyle kırar. Pamuk lifi $70-90^\circ\text{C}$ aralığında kurur, 100°C 'de sterilize olur, 120°C 'den sonra sararmaya başlar. Yapısında bozunma olmadan kuru haliyle 150°C 'ye kadar ısıtılabilen pamuk lifleri, ısı süresi ve/veya şiddeti arttıkça gitgide kahverengiye bürünür, yapısındaki ikincil bağlar kopar hatta şiddete bağlı olarak kristalin bölgeler etkilenir.

Güneşten gelen UV ışınları ve havanın oksijeni pamukta zaman içerisinde oksiselüloz meydana getirir. Pamuğun bileşimi değişir, yıpranma meydana gelir, mukavemet azalır.

Mikroorganizma Etkisi: Kimyasal liflerde etkisi olmayan mantar ve bakteri gibi bazı mikroorganizmalar doğal lifler üzerinde etkilidir. Selüloz, mikroorganizmalar tarafından tahrip edilmeye en müsait polimerlerden biridir. Nemli ve sıcak ortamlar, depolar pamuk üzerinde küf bakterilerinin üremesi için uygun koşulları oluşturmaktadır. Küf; pamukta spesifik bir koku ve lekelenme oluşmasına sebep olur. Pamuk, kağıt güvesi dışında güve ve böceklerle karşı ise dayanıklıdır.

Çözücü Etkisi: Standart çözücüler pamukta herhangi bir şekilde etki göstermezken, pamuk liflerini tamamen çözebilen az sayıda çözücü vardır. Bunlara örnek olarak bakır kompleksleri ve derişik sülfirik asit gösterilebilir.

Madensel Tuzların Etkisi: Pamuk lifleri üzerinde madensel tuzlar ve sıcak çözeltilerinin etkisi yoktur. Asidik tuzların etkisi zayıf asitlerin etkileriyle benzer özellik gösterirken, bazik tuzlar pamuk tarafından absorplanmakta ve pamuğun bileşimini bozabilmektedir (Alhalabi, 2007).

2.1.4. Pamuklu mamullerin ön terbiyesi

Pamuklu mamullerin yapısında yer alan ve hidrofob (su itici) özellikte olan yağ, vaks, pektin gibi mumsu maddeler, bu mamullerin işlenmelerini zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla

düzgün boyama ve hidrofilite gibi bir takım özelliklerin kazandırılabilmesi için öncelikle bu safsızlıkların pamuklu mamullerden uzaklaştırılması gerekmektedir (Benli, 2015).

Ön terbiye; tekstil mamullerine uygulanacak olan diğer terbiye işlemleri için zemin hazırlamak ve dış görünümlerini daha iyi duruma getirmek amacıyla yapılan bir dizi işlemler olarak tanımlanabilir. Pamuklu mamullerin ön terbiyesi haşıl sökme, yakma, hidrofilleştirme, ağartma, merserizasyon adımlarından oluşmaktadır ve bu işlemlerin herhangi bir sıra ile yapılma mecburiyeti yoktur (Kılık, 2014).

Ön terbiye işlemleri bazı durumlarda uygulandığı mamul üzerinde ağırlık kaybı yaratabilmektedir, özellikle pamuklu mamullerde bu kayıp %20-25'lere kadar ulaşabilmektedir. Dolayısıyla başarılı bir ön terbiyenin istenmeyen safsızlıkları yok etmesi, ağartma ve hidrofilite sağlamasının yanı sıra lifleri hasara uğratmaması ve herhangi bir şekilde kırık oluşturmaması oldukça önemlidir (Aniş, 1998).

Pamuklu mamullere uygulanan ön terbiye işlemleri aşağıdaki başlıklarda incelenmiştir.

2.1.4.1. Hav yakma

Hav; dokunmuş pamuklu kumaşların yüzeyinden çıkmış olan lif uçları ve tüycüklerdir. Düzgün ve parlak bir kumaş yüzeyi elde etmek amacıyla havların uzaklaştırılması yakma işlemiyle gerçekleştirilir. Yakma makineleriyle kumaşı herhangi bir zarara uğratmadan yapılan bu işlemin birçok avantajının yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Avantajları;

- Kumaşın daha geç kirlenmesi
- Açılan gözenekler sayesinde kumaşın hava geçirgenliğinin artması
- Kumaş yüzeyinde boncuklanmanın azalması
- Parlak, pürüzsüz, düzgün yüzey

Dezavantajları,

- Düzgün yapılamayan hav yakma sonrası boyama işleminin de düzgün olmaması
- Gereğinden fazla yakma işlemine tabi tutulduğu takdirde kumaş mukavemetinin azalması

- Alev yüksekliğinin fazla olduğu takdirde kumaşta sararmaların meydana gelmesi
- Kumaşın üstünde bulunması olası olan yağ ve su damlalarının lekeler oluşturmaları

olarak sayılabilir.

2.1.4.2. Haşıl sökme

Dokuma makinesine verilmeden hemen önce, makinedeki verimin artırılması ve iplik kopuşlarının önüne geçilmesi amacıyla pamuklu kumaşların çözgü iplikleri haşılır. Haşılama; hidrofob özellikte doğal veya yapay bir takım haşıl maddeleri varlığında çözgü ipliklerine pürüzsüzlük, mukavemet ve kayganlık kazandırma işlemidir. Bu sayede makinedeki herhangi bir mekanik zorlamaya maruz kalan ipliklerin kopmasının önüne geçilmekte, daha sağlam ve düzgün formda kumaşlar dokunabilmektedir.

Dokuma işleminden sonra ise kumaş üzerindeki bu haşıl maddelerinin uzaklaştırılmasına haşıl sökme denir. Haşıl sökme yapılmadığı takdirde bu hidrofob haşıl maddeleri kumaşın su emiciliğini ve boyanmasını olumsuz etkileyecektir, dolayısıyla oldukça önemli bir ön terbiye adıımıdır.

2.1.4.3. Hidrofileştirme

Pamuk lifleri üzerinde doğal olarak bulunan yağ, vaks, pektin, hemi selüloz gibi safsızlıklar life hidrofob özellik katmakta ve su emiciliğini olumsuz etkilemektedir. Boyama ve diğer yaş işlemlerin sorunsuzca uygulanabilmesi amacıyla pamuk lifleri üzerindeki bu safsızlıkların uzaklaştırılma işlemi hidrofileştirme olarak bilinmektedir. Böylelikle kumaşa su emme yeteneği kazandırılmış olur.

2.1.4.4. Ağartma

Pamuklu mamuller doğası gereği sarımtırak renge sahiptir. Pamuk liflerinin yapısındaki bu renklendirici maddeler ağartma işlemi ile yok edilerek beyaz kumaşlar elde edilmektedir. Ağartma işlemi hidrojen peroksit ile, sodyum klorit ile ve sodyum hipoklorit ile olmak üzere 3 temel yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Ağartma, diğer ön terbiye işlemlerinden farklı olarak temizleme değil, bir parlatma ve beyazlatma prosesidir.

2.1.4.5. Mersefizasyon

Sadece pamuklu mamullere özgü bir ön terbiye işlemdir, tercihe bağılı olarak uygulanır. Dokunmuş pamuklu kumaşlara parlaklık, stabilite, mukavemet gibi özellikler sağlamak amacıyla bazik ortamda gerçekleştirilen işlemlerdir (Kılık, 2014; Benli, 2015; Özbey, 2019).

2.2. Hidrofilleştirme

2.2.1. Hidrofilleştirme tanımı

Pamuk; yağ, vaks, protein, pektin, azotlu bileşikler, kül ve pigmenter, yarı selülozik maddeler ve indirgen şekerler gibi birçok safsızlığı doğal olarak içermektedir. Bu safsızlıklar, ağırlıkça %4-12 arasında olabilmektedir ve pamuk liflerini bir bariyer gibi çevreleyerek hidrofobik karaktere neden olmaktadır, dolayısıyla kumaşın su emiciliği ve ıslanabilirliğine engel teşkil etmektedir (Karapınar ve Sarıışık, 2004). Pamuklu mamullere su emiciliği kazandırmak, ıslanabilirliğini artırmak ve boyama, apre gibi yapılacak diğer işlemleri kolaylaştırmak amacıyla bu safsızlıkların uzaklaştırılması işlemine hidrofilleştirme denir (Öztürk, 2010).

2.2.2. Konvansiyonel hidrofilleştirme

Pişirme, kaynatma veya alkali yıkama olarak ta bilinen konvansiyonel hidrofilleştirme, uzun yıllardan bu yana kullanılan alışlagelmiş klasik hidrofilleştirme yöntemidir. Pamuklu mamullerin yüksek sıcaklıklarda, bazik çözeltiler varlığında açık veya kapalı kaplar içerisinde kaynatılması işlemidir. Genel olarak NaOH kullanılarak yapılan kaynatma işlemi esnasında pamuklu mamullerin üzerindeki yağ asitleri, bazın etkisiyle sabunlaşma reaksiyonu (alkali hidroliz) göstererek suda çözünebilir formlara dönüşmektedir. Vaks ve diğer mumsu maddeler emülsiyon halinde çözeltiliye geçmekte, mineraller çözünmekte, protein ve pektinler suda çözünebilir formlarına dönüşmekte, bitçik gibi odunsu materyaller ise yumuşamak suretiyle kolaylıkla uzaklaştırılmaktadır.

Hidrofilleştirme işlemiyle pamuklu mamuller üzerindeki sadece doğal safsızlıklar değil, var olması muhtemel kir, toz, dokuma makinesi yağı gibi istenmeyen her türlü madde uzaklaştırılmakta, haşıl sökme sırasında giderilemeyen haşıllar giderilmektedir (Aniş, 1998; Özbey, 2019; Soydaş, 2016).

2.2.3. Diğer hidrofilleştirme yöntemleri

Yıllardır süregelen hidrofilleştirme işlemleri arasında konvansiyonel yöntem en çok kullanılan yöntemdir, bunun dışında enzimatik, ultrasonik ve ozonlama olmak üzere 4 başlıca yöntem söz konusudur.

Alkali kimyasalların kullanıldığı konvansiyonel hidrofilleştirme işlemi bir takım dezavantajlara sahiptir. Büyük ölçüde alkali maddenin kullanıldığı bu işlem sırasında ayrıca nötralizasyon maddeleri, ıslatıcılar, kompleks yapıcı ve indirgeyici kimyasallar gibi birçok kimyasal maddenin kullanımı atık su yükünü artırmaktadır. Atık sulardaki yüksek pH değerini azaltmak için kullanılan nötralizasyon maddeleri ile bu kez de tuz oranı artmaktadır. Ayrıca işlem esnasında şartlar kontrol altında tutulmazsa pamuklu mamulün hava ile teması ve dolayısıyla oksidasyonu söz konusudur. Kullanılan bazik çözeltiye uygun kompleksler ilave edilmediği takdirde bazı tuz iyonları sabun molekülleri ile birleşerek çökelti oluşturmakta ve bu da kumaş yüzeyi için daha sonraki işlemlerde olumsuzluk yaratmaktadır (Şahin, 2003).

Konvansiyonel hidrofilleştirme yüksek maliyetli bir işlemdir. Tüm bu dezavantajlar göz önünde bulundurulduğunda alternatif hidrofilleştirme yöntemleri arayışına girilmiş, gelişen teknoloji ile beraber günümüzde birçok farklı şekilde hidrofilleştirme yapılmaya başlanmıştır.

2.2.3.1. Enzimatik hidrofilleştirme

Gerek sarf edilen kimyasal madde yükünü azaltmak, gerekse kalite kaybını en aza indirmek amacıyla enzimlerin hidrofilleştirmede kullanımı son yıllarda büyük artış göstermiştir (Özgen, 2018). Enzimatik işlemler konvansiyonel işleme nazaran spesifiktir,

enzimler direkt olarak istenmeyen yabancı maddelere nüfuz etmekte ve onları parçalayıcı yönde etki göstermektedir. Dolayısıyla işlem gören pamuklu mamulün selülozik yapısını herhangi bir zarara uğratmamakta, ağırlık ve mukavemet kaybı minimum olmakta ve çok daha az atık su ortaya çıkmaktadır (Şahin, 2003).

Pamuğun enzimatik hidrofilleştirilmesi işleminde genel olarak pektinaz, lipaz, selüloz, proteaz veya bunların bir kombinasyonu kullanılmaktadır (Karapınar ve Sarıışık, 2004). Pektinaz enzimi; pamuk lifleri üzerindeki pektin maddesini yumuşatma, selülozik yapıda olmayan diğer safsızlıkları da yerinden çıkarma suretiyle uzaklaştırıp pamuklu mamulün ıslanabilirliğini artırmaktadır. Genellikle ağartmadan önceki hidrofilleştirme adımında kullanılmakta, herhangi bir organik çözücü veya kimyasal gerektirmeksizin sulu ortamda direkt reaksiyona girmektedir (Şahin, 2003; Özgen, 2018).

Lipaz enzimi, birlikte kullanıldığı takdirde amilaz enziminin etkisini artırarak gerek yağlı yapıdaki safsızlıkların uzaklaştırılmasında, gerekse ağartma adımında beyazlığı artırmada etkilidir. Kumaşların ıslanabilirliğini ve absorplama yeteneklerini konvansiyonel yöntemle nazaran büyük ölçüde artırmaktadır (Şahin, 2003).

Selüloz enzimi sadece tekstil endüstrisinde değil, birçok farklı endüstri dalında kullanılan dünya çapında kullanım miktarı olarak üçüncü büyük endüstriyel enzimdir. Enzimatik hidrofilleştirme amacıyla kullanımı lif yüzeyindeki serbest uçların, tüycük ve boncuklanma gibi düzensizliklerin giderilmesi yönündedir. Pürüzsüz, kaygan ve parlak bir kumaş yüzeyi elde edilmesinin yanı sıra lif yüzeyini onarıcı etki göstermektedir (Özgen, 2018).

Proteaz enzimleri ise protein yapılı safsızlıkları katalizleyerek hidrolize etmekte ve lif yüzeyinden uzaklaştırmaktadır (Şahin, 2003).

2.2.3.2. Ozonlama yöntemiyle hidrofilleştirme

Ozon gazının oksidatif özelliğe sahip olan aktif bir oksijen kaynağı olması, pamuklu tekstil materyallerinin ön terbiyesi için kullanılabilir olduğunun bir göstergesidir. Genellikle ağartma adımı için kullanılmakta olan ozon yöntemi ile bir takım hidrofilleştirme çalışmaları yapılmış, ham ve haşıl sökme işlemi yapılmayan kumaşlarda istenilen değerlerde hidrofilitte sağlanamamasına rağmen ozonlama süresinin artmasıyla hidrofilitde artış gözlenmiştir. Haşıllanmış pamuklu materyallerin ozonlanması sonucu ise konvansiyonel hidrofilleştirmeden daha iyi değerdeki bir hidrofilitte kazanımı, ozon gazının pamukta bulunan doğal safsızlıkları parçalayabildiğini göstermiştir (Öztürk, 2010).

2.2.3.3. Ultrasonik hidrofilleştirme

Tekstil materyallerinin ve en nihayetinde pamuğun hidrofilleştirilmesinde ultrason teknolojisi de son yıllarda başvurulan yöntemlerdendir. Ultrason, insan kulağının duyabildiğinden daha yüksek frekansa sahip ses dalgalarına verilen addır, bu dalgalar 20000 hertz üzerinde 2-15 Mhz frekansa sahiptir (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Ultrason>). Günümüzde kullanılmakta olan hidrofilleştirme işlemlerine ultrasonik enerji de eklenerek hidrofilitte değerlerinin artırılması mümkündür. Bununla ilgili çalışmalar literatürde yer almaktadır (Erdem, 2016). Ultrason / enzim kombinasyonlarının hidrofilleştirmede hidrofob maddeleri daha başarılı ve daha çevreci şekilde uzaklaştırılması, ultrasonik haşıl sökme ile enerji tasarrufu sağlamanın yanı sıra kumaşa ıslanabilirlik kazandırılması literatürde yer alan çalışmalardan bazılarıdır (Erişmiş, 2012; Erdem, 2016).

2.4. Siklodekstrinler

2.4.1. Siklodekstrinlerin tarihçesi

Siklodekstrinler ile ilgili ilk çalışma 1891’de Fransız bilim insanı Villiers tarafından gerçekleştirilmiştir (Avcı ve Dönmez, 2010). Aynı yıl yayınladığı çalışmasında Villiers, nişastadan ‘*Bacillus amylobacter*’ isimli mikroorganizmalar ile siklodekstrin sentezlemiş ve kristal yapısı selüloz ile benzerlik gösteren bu yapıya ‘selülozin’ adını vermiştir (Çelebi, 1987). Schardinger ise 1903 yılında bu yapının siklik türevlerini ortaya çıkarmış, bunları α – siklodekstrin ve β – siklodekstrin olarak adlandırmıştır (Avcı ve Dönmez, 2010). Daha sonra Schardinger 1911’de ‘*Bacillus macerans*’ adlı basili izole edip büyük ölçüde şeker kristali elde etmiştir. Schardinger şekerleri olarak adlandırılan bu madde üzerinde o yıllarda çalışmalar yapan Alman Pringsheim, bu maddenin birtakım moleküllerle suda kararlı yapılar oluşturmak üzere birleşebileceğini belirtmiştir (Arslan, 2012).

1935’te γ – siklodekstrin izole edilene dek siklodekstrinleri sentezlemek üzere farklı fraksiyonasyon teknikleri geliştirilmiştir. Bu dönemde henüz tam olarak bilinmeyen siklodekstrin yapıları, Freudenburg ve Cramer tarafından 1942 yılında X ışını kristalografi tekniği kullanılarak aydınlatılmış, 1948’de de siklodekstrinlerin eşsiz yapısı sayesinde konukçu moleküller ve inklüzyon bileşikler oluşturabileceği tespit edilmiştir (Singh ve Sahu, 2018).

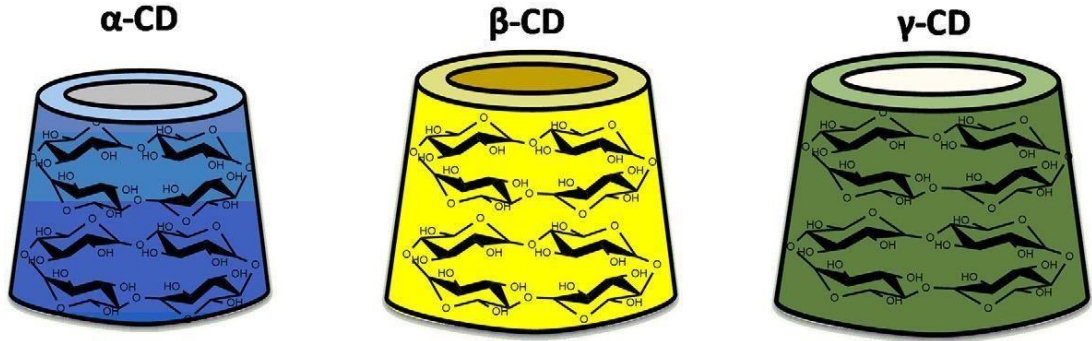
1950’li yıllarda French, Cramer ve ekiplerinin yaptığı çalışmalar ile siklodekstrinler bileşenlerine ayrılarak bu saf bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri açığa kavuşturulmuştur (Arslan, 2012). 1961’de 8’den daha fazla sayıda glukopiranoz ünitesi içeren siklodekstrin varlığı belirlenmiştir (Şengöz ve Öztanır, 2009). Ancak sudaki çözünürlüklerinin fazla olması ve kompleks oluşturma kabiliyetlerinin düşüklüğü gibi sebeplerden dolayı tercih edilmemektedirler. 1970’li yıllara kadar yüksek fiyatları, zor bulunabilirliği ve zehirli olduğu düşüncesi gibi nedenlerle pek tercih edilmese de siklodekstrinler 1980’lerden sonra toksik olmadığının anlaşılması üzerine birçok endüstri dalında kullanılmaya başlanmıştır (Arslan, 2012). Bu endüstriyel uygulamalardan birkaçı

tekstil başta olmak üzere ilaç, tarım, gıda teknolojisi, kimyasal ve biyolojik analizler, çevre koruması ve kozmetik olarak sayılabilir (Bezerra ve ark., 2020).

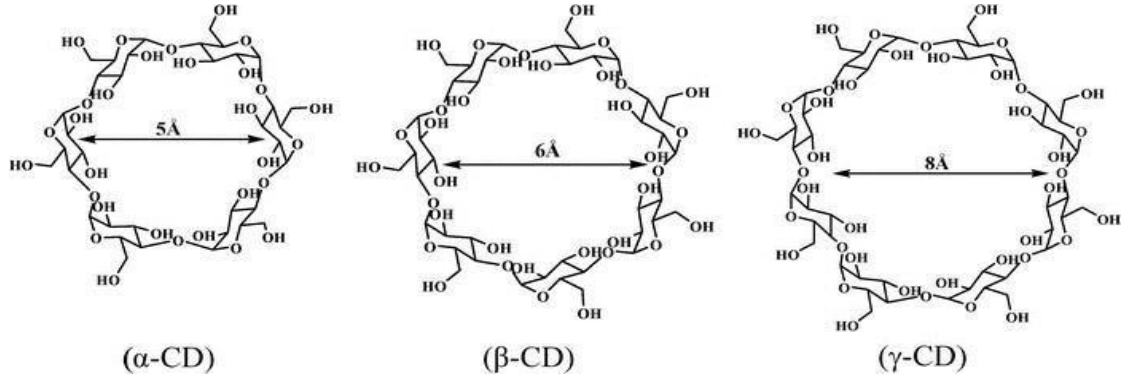
1891'deki ilk yayını ve 1953'te ilk patentinin alınmasından bu güne araştırmacıların büyük ilgisini çeken siklodekstrinler ile ilgili toplam yayın sayısı, 2009'da günlük ortalama 7 yayınlı ([http://www.cyclolab.hu/ services4.html](http://www.cyclolab.hu/services4.html)) 42.000'dir ve bu; geniş uygulanabilirliği ve araştırma ilgisinin bir göstergesidir (Bhaskara-Amrit ve ark., 2011).

2.4.2. Siklodekstrinlerin yapı ve özellikleri

Siklodekstrinler, α (1-4) glikozidik bağıyla bağlı, yapısal geriliminden dolayı en az 6 olmak üzere 6 ila 8 arası glukopiranoz ünitesi barındıran, halkalı yapıdaki maltooligosakkaritlerdir. Nişasta ve türevlerinden elde edilen siklodekstrinler, glikoziltransferaz (SGTaz) enzimi ile üretilir. Sırası ile 6, 7, 8 glukopiranoz ünitesi içeren ve yine sırası ile α -, β -, γ - siklodekstrin olarak adlandırılan üç başlıca siklodekstrin türü bulunmaktadır (Topal, 2015).



Şekil 2.6. Siklodekstrinlerin şematik gösterimleri (Singh ve Sahu, 2018)



Şekil 2.7. Siklodekstrinlerin kimyasal yapıları (Topal, 2015)

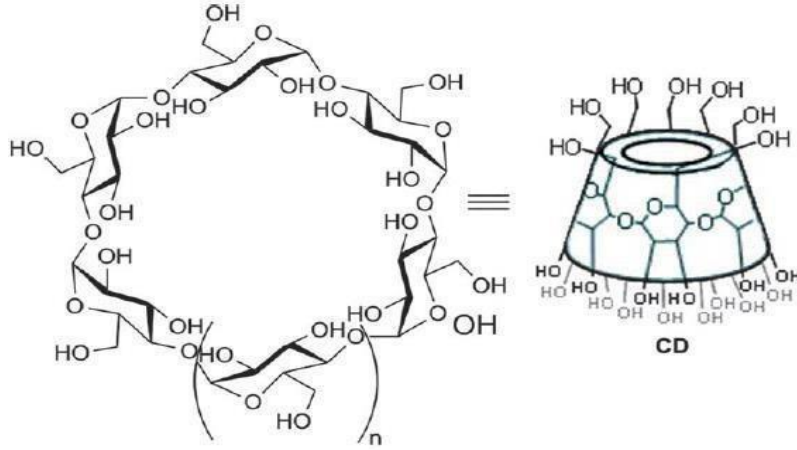
Siklodekstrinlerin elde edilme süreci dört ana kademedен oluşmaktadır;

1. Siklodekstrin glikoziltransferaz (SGTaz) enzimini üreten mikroorganizmanın kültürlenmesi,
2. Üretilmiş olan enzimin fermentasyon ortamından ayrılarak saflaştırılması ve konsantrasyonunun belirlenmesi,
3. Hidrolize edilmiş nişastanın enzimatik dönüşümü,
4. Siklodekstrinlerin karışımdan ayrılarak saflaştırma ve kristalizasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi (Çelebi, 1987).

SGTaz enzimi nişastanın yapısını bozar ve su katılımı olmaksızın bir dizi molekül içi reaksiyon başlamasına sebep olur. Sonuç olarak orta büyüklükte oligosakkaritler olan siklik ve asiklik dekstrinler ortaya çıkar. Siklodekstrinler (siklik dekstrinler), glukopiranoz üniteleri arasındaki bağ ile oluşturulur ki bu birleşme, α (1,4) bağları ile glikozidik oksijen köprüleriyle gerçekleştirilir (Voncina ve Vivod, 2013).

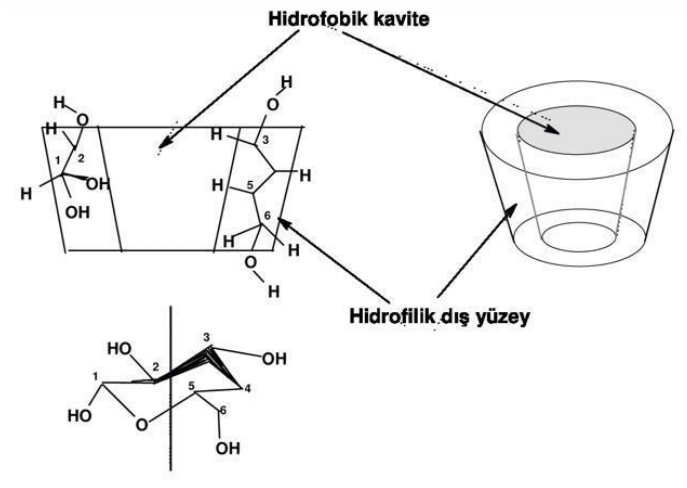
Siklodekstrinler, ucu kesilmiş koni şekilli, içi boşluk olan moleküllerdir. Çok sayıda hidrojen alıcısı ve vericisi olan yapılardır. Yapılarındaki hidroksil gruplarının konumlanması itibarıyla silindir şekilli molekülün içteki boşluk kısmı hidrofobik, dış yüzeyi ise hidrofilik özellik taşır. Bu özel konfigürasyonları siklodekstrinlere, hidrofobik molekülleri veya amfifilik moleküllerin apolar kısımlarını iç kısımlarında tutarak onlarla

inklüzyon bileşiği olarak bilinen kimyasal kompleksler oluşturma olanağı verir (Bora ve ark., 2006).



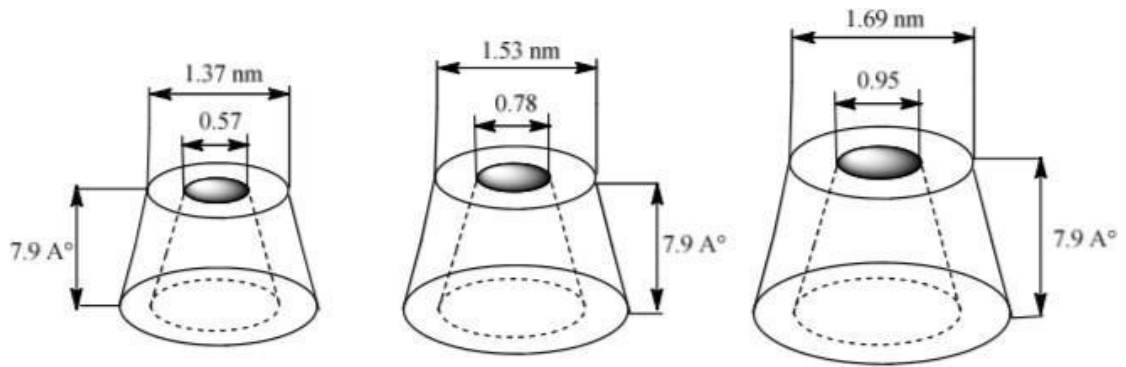
Şekil 2.8. Siklodekstrinlerin genel yapısı (Çelen ve ark., 2015)

Siklodekstrinlerin üç boyutlu şekillerinin koni biçiminde olması, yapılarındaki glukopiranoz ünitelerinin 4C_1 sandalye konfigürasyonunda olmasından kaynaklanır. Sandalye konfigürasyonu ile tüm hidroksil grupları molekülün dış yüzeyinde konumlanmıştır. Sekonder hidroksil grupları (C2 ve C3) halkanın geniş olan ucunda, primer hidroksil (C6) grupları ise daha dar olan diğer ucunda bulunur. Hidroksil gruplarının molekül dış yüzeyinde konumlanması siklodekstrinlerin suda çözünmesini (hidrofilite) sağlayan özelliktir. Kavisli kısımda ise moleküle apolar özellik kazandıran C3 ve C5 hidrojen atomları ile glikozidik oksijen köprüleri yer alır. Kavisli kısmın polaritesinin etanolün polaritesi ile benzerlik gösterdiği bilinmektedir (Avcı ve Dönmez, 2010).



Şekil 2.9. Siklodekstrinlerin üç boyutlu yapıları (Avcı ve Dönmez, 2010)

Siklodekstrinlerin konukçu şeklinde kompleks oluşturabilme özellikleri direkt olarak iç boşluk çaplarıyla alakalıdır. α -siklodekstrin $5\text{\AA}$ ile en küçük çaplı siklodekstrin çeşididir, bu nedenle kompleks oluşturabilmesi pek mümkün değildir. β -siklodekstrinin $6\text{\AA}$ 'lık ve γ -siklodekstrinin $8\text{\AA}$ 'lık çapları ise bir çok molekül ile kompleks oluşturmalarına imkan tanımaktadır (Arslan, 2012).



Şekil 2.10. α -, β - ve γ - siklodekstrinlerin moleküler boyutları (Arslan, 2012)

Bu inklüzyon kompleksleri birçok özelliğe sahiptir. Bu özelliklerden bazıları şu şekildedir;

- Düşük çözünürlüğe sahip konuk moleküllerin çözünürlüklerinin artırılması,
- Kararsız yapılı konuk moleküllerin oksidasyon, görünür ışık ve UV ışınları, ısı gibi bozucu etkenlere karşı stabilizasyonu,

- Süblimleşme ve uçuculuk kontrolü,
- Bazı bileşiklerin fiziksel izolasyonu,
- Kromatografik ayırmalar,
- İstenmeyen koku ve tatları maskeleymesi,
- İlaç, koku ve tatların kontrollü salınımı,
- Atık boyalardan boya ve yabancı maddelerin ayrıştırılması,
- Boya ve terbiye işlemlerinde geciktirici etki,
- Boyama işleminde istenmeyen topaklaşma ve adsorpsiyonun engellenmesi (Voncino ve Vivod, 2013).

Siklodekstrinlerin başlıca fizikokimyasal özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

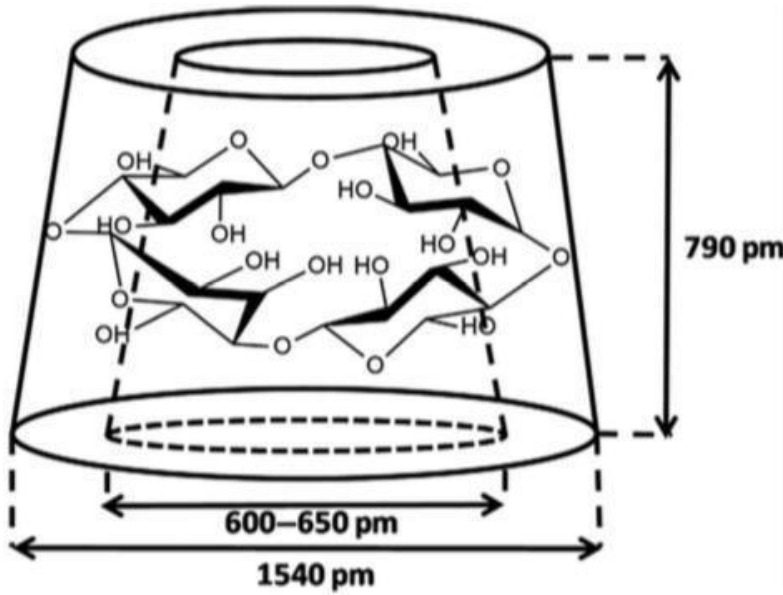
Çizelge 2.2. Siklodekstrinlerin fizikokimyasal özellikleri (Arslan, 2012)

Siklodekstrinler	α - SD	β - SD		γ - SD
Glukoz sayısı	6	7		8
Boşluk çapı (Å)	5	6		8
Yükseklik (Å)	7,9	7,9		7,9
Çap (Å)	14,6	15,4		17,5
Yaklaşık boşluk hacmi (Å ³)	174	262		427
Molekül ağırlığı	973	1135		1297
Sudaki çözünürlük (mg/10 mL)	14,5	1,85		23,2
Erime noktası (°C)	275	280		275
Kristal suyu % ağırlık	10,2	13,2-14,5		8,13-17,7
1 g SD'deki boşluk hacmi (mL)	0,10	0,14		0,20

Siklodekstrinler, elde edildikleri nişasta gibi oldukça kararlı maddelerdir, bozunmadan yıllarca muhafaza edilebilirler (Arslan, 2012). Şüphesiz ki bu özelliğinin de siklodekstrinlerin son yıllarda bu kadar aranan ve kullanılan bir kimyasal olmasındaki rolü büyüktür.

2.4.3. Beta-Siklodekstrinin yapı ve özellikleri

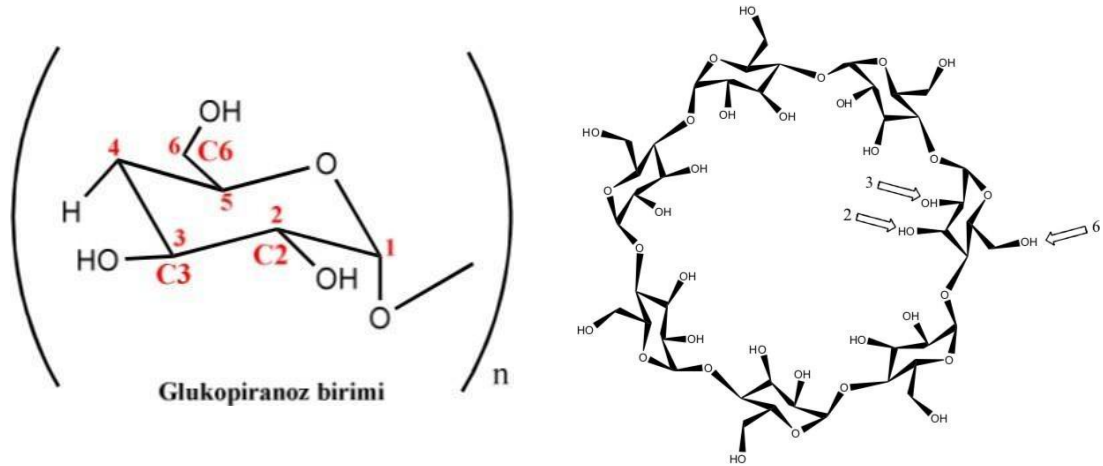
β -siklodekstrin (β -SD), kolay üretilir ve bulunabilir oluşu, uygun fiyatı ve birçok konuk molekülü barındırmaya uygun boyutlardaki iç boşluğu sayesinde en ilgi çekici siklodekstrin çeşididir (Bashkara-Amrit ve ark., 2011). Diğer siklodekstrin çeşitleri arasında çözünürlüğü en düşük olmasına rağmen, ki bu durum molekül içi hidrojen bağları ile ilişkilidir, ciltte iritasyon yaratmaması, mutajenik etkiye sahip olmaması ve sürdürülebilirliği de popüleritesini artırmaktadır. Sudaki çözünürlüğünün kimyasal veya enzimatik reaksiyonlarla büyük ölçüde artırılabilir oluşu, β -SD'yi diğer siklodekstrin çeşitleri arasında %95 oranında daha fazla kullanılabilir kılar. Ayrıca β -SD, hemolitik aktivite açısından en aktif olan siklodekstrin çeşididir (Bezerra ve ark., 2020; Szejtli, 1996).



Şekil 2.11. Beta-Siklodekstrinin yapısal çerçevesi (Singh ve Sahu, 2018)

β -SD, beyaz renkte, kokusuz, tatlı, nem çekmeyen, kristal toz yapıda bir maddedir. Diğer siklodekstrin çeşitleri gibi α (1-4) glikozidik bağlı, koni şekilli bir moleküldür. İçerdiği glukopiranoz ünitesi sayısı 7'dir. $C_{42}H_{70}O_{35}$ ampirik formülüne sahip β -SD'in fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.2'de verilmektedir.

β -SD molekülünün 750-800 pm aralığında yüksekliğe ve yaklaşık 1530 pm büyüklüğünde dış çapa sahip olduğu da bilinenler arasındadır (Voncino ve Vivod, 2013). Yapısındaki primer hidroksil gruplar silindirik koni şekilli molekülün dar ucunda (C6 atomlarında), sekonder hidroksil gruplarıysa geniş ucunda (C2 ve C3 atomlarında) konumlanmıştır.



Şekil 2.12. Beta-Siklodekstrinin kimyasal yapısı (Arslan, 2012)

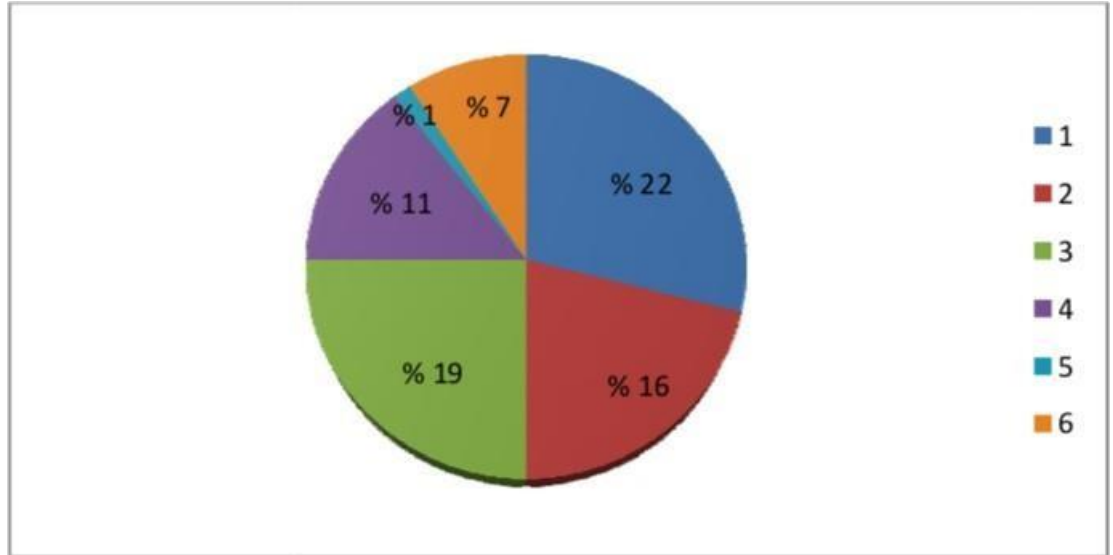
β -SD molekülündeki her bir glukopiranoz ünitesi, C2 hidroksil gruplarının yakınındaki C3 hidroksil grupları ile hidrojen bağları oluşturabilir. Bu bağlar ile molekül içinde sekonder bir hidrojen kemeri oluşur ve bu da β -SD'e sağlam bir yapı kazandırır. Dolayısıyla oluşan bu hidrojen bağları β -SD'nin ortamdaki diğer su molekülleriyle bağ oluşturabilme kabiliyetini azaltır ve böylelikle çözünürlüğü düşürür. β -SD'nin sudaki çözünürlüğünün diğer siklodekstrin çeşitlerine (α -SD %14.5 ve γ -SD %23.2) görece düşük olmasının sebebinin bu olduğu belirtilmiştir. Ancak β -SD'in bu düşük çözünürlüğünün üretim esnasında kolaylıkla çöktürülüp ortamdan ayrılabilmesi gibi avantajları da bilinmektedir (Avcı ve Dönmez, 2010).

2.4.4. Beta-Siklodekstrinin kullanım alanları

Siklodekstrinlerin 1980'li yıllardan sonra bazı endüstriyel alanlarda kullanılmaya başlanması ve önerildiği şekilde kullanıldığı takdirde toksik bir etkisinin

gözlennmeyeceğinin belirtilmesi üzerine üretimi ve buna paralel olarak kullanım alanları artmıştır. Üretim miktarı binlerce tonu bulan α -, β - ve γ -siklodekstrinlerin yanı sıra özellikle β -SD'in metillenmiş ve hidroksillenmiş türevleriyle birlikte yaklaşık 100 farklı siklodekstrin çeşidi uygun fiyatlarla kullanıcılara sunulmuştur (Szejtli, 1996). Son 15 yılda ise Almanya, Macaristan, Fransa, Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya'da siklodekstrin fabrikaları kurulmuştur (Van der veen ve ark., 2000; Min, 2005). Tekstil, eczacılık, kozmetik, gıda, tarım, kimya gibi birçok endüstri dalında kullanılan siklodekstrinler arasında β -SD, aroma ve tat taşıyıcısı/koruyucusu olmak üzere bazı gıdalarda %2 kadar kullanılarak GRAS listesine girmiştir (Avcı ve Dönmez, 2008).

Siklodekstrinlerin başlıca kullanım alanları aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 2.13. 1. SD komplekslerinin kimyası, 2. SD ve türevlerinin enzimoloji, biyolojik etkileri ve üretimi, 3. Analitik kimya, 4. Kimyasal ve biyokimyasal işlem ve ürünlerde kullanımı, 5. Pestisid, 6. Gıda ve kozmetikte kullanımı, 7. Farmasötik alanda kullanımı (Arslan, 2012)

Bunun dışında β -SD, gıda endüstrisinde farklı birçok kullanım alanı bulmaktadır, öyle ki dünyada her yıl kullanılan siklodekstrinlerin yaklaşık %80-90'ı gıda endüstrisine aittir. Süt, yumurta, tereyağ gibi hayvansal gıdalardan kolesterolü uzaklaştırmak, bazı vitaminler ve renklendirici maddelerin çözünürlüğünü artırmak, yiyeceklerde rahatsız edici koku ve tatları maskeleyerek, acılığı azaltmak ve lezzetin dağılımı, yiyecekleri dış etkenlerden korumak ve raf ömrünü uzatmak, kararmalarını engellemek, ekmek ve

benzeri ürünlerde bayatlamayı geciktirmek, gıda endüstrisindeki uygulamaların birkaçıdır (Avcı ve Dönmez, 2010; Bashkara-Amrit ve ark., 2011).

İlaç endüstrisinde siklodekstrinler, ilacın kontrollü salınımı başta olmak üzere, sudaki çözünürlüğü yetersiz olan ilaçların çözünme yeteneklerini artırıcı ajan olarak kullanılmaktadır, böylelikle ilaçların biyoyararlılığı ve dolayısıyla tedavi kalitesi artmış olur (Bora ve ark., 2008). Ayrıca, kararsız bazı ilaçlarda stabiliteyi artırarak uygulamalardaki etkinliklerini artırıcı etkiye sahiptirler (Ünal ve ark., 2016). Ancak doğal siklodekstrinlerin gerek sudaki gerekse organik çözücülerdeki çözünürlüğünün düşük olması, onların farmasötik uygulamalarını engelleyici bir dezavantajdır. Bu sebeple hidroksialkillenmiş β -SD gibi tasarlanıp geliştirilmiş farklı siklodekstrin türevleri kullanılmaktadır (Singh ve Sahu, 2018).

İlaç endüstrisindeki uygulamaların yanı sıra, β -SD, kozmetik endüstrisinde deterjanlar, parfümler, deodorantlar ve oda spreyleri gibi ürünlerden kontrollü koku salınımına yönelik uygulamalarda kendine yer bulmuştur. Aromayı stabilize etmek, kokulu moleküllerin mikro düzeylerde püskürtülmesini sağlamak bu uygulamalardan bazılarıdır. Kişisel bakım ürünlerindeki diğer uygulamalar arasında tuvalet malzemeleri, diş macunları, cilt kremleri ve pudralar bulunur.

Tarım endüstrisinde ise pestisitler, herbisitler, böcek kovucular, mantar öldürücüler, büyüme düzenleyiciler, feromonlar gibi birçok tarımsal kimyasal ile inklüzyon bileşiği oluşturma yeteneğine sahip olan β -SD, bitkilerin tohumdan gelişimini yavaşlatmak için de kullanılır. Ayrıca, organik kirletici ve ağır metallerin su ve topraktan uzaklaştırılmasında kullanılabilir olması, çevre bilimleri uygulamalarında da yer edinmesini sağlamıştır (Bhaskara-Amrit ve ark., 2011; Singh ve Sahu, 2018).

β -SD'ler; reaksiyonları katalizleme yetenekleri, atık maddelerin uzaklaştırmaları, gaz ve yüksek performanslı sıvı kromatografilerinde kullanılabilir olmalarıyla da kimya endüstrisinde çokça tercih edilmektedir (Singh ve Sahu, 2018).

Tekstil endüstrisinde ise son 30 yıldır çoğunlukla boyama ve bitim işlemleri için büyük ilgi uyandıran β -SD ve türevlerinin ayrıntılı uygulamaları bir sonraki konu başlığı altında incelenmiştir (Voncino ve Vivod, 2013).

2.4.5. Beta-Siklodekstrinin tekstil endüstrisinde kullanımı

1970-1980 yıllarında SD'ler, diğer endüstrilerde olduğu gibi tekstil endüstrisinde de oldukça yayılım göstermiştir. SD'ler ve türevlerinin üzerinde yapılan güvenilir testler, toksisiteleri hakkındaki şüpheleri azaltmış ve 1990'dan itibaren tekstil ile ilgili çalışmalarda tanınmalarına olanak sağlamıştır.

Özellikle β -SD kullanımıyla gelişmiş özelliklere sahip yeni ve geniş ölçekli tekstil ürünleri geliştirme olanağı söz konusudur. Bu da birçok araştırmacıyı, siklodekstrinlerin tekstil endüstrisindeki çeşitli uygulamalarını incelemeye sevk etmiştir (Singh ve Sahu, 2018).

Siklodekstrinler eğirme, ön işlem, boyama, terbiye ve boya çıkarma gibi alanlarda uygulanıyor olsalar da, bugüne kadar en çok boyama, terbiye ve su arıtma alanında kendilerine yer bulmuşlardır (Bezerra ve ark., 2020).

β -SD'ler boyarmaddeleri absorbe edebilir, dolayısıyla boyama sırasında homojenizasyon sağlamak, renk yoğunluğu elde etmek ve yıkama sırasında boyarmaddenin akmasını engellemek için kullanılır. Düşük sıcaklıklarda bile etkili boyama sağlamanın yanı sıra, atık sulardan boyayı uzaklaştırmak için kullanılması da onu çevreci ve sürdürülebilir bir kimyasal yapar. Bazı boyarmaddelerle kompleksleşme oluşturabilen β -SD, bu özelliği ile boyama işleminde geciktirici etki göstermesi ve reaktif/dispers boyarmadde ihtiva eden bazı liflerde yıkama haslığını artırması gibi sebeplerden ötürü oldukça geniş kullanım skalasına sahiptir (Bashkara-Amrit ve ark., 2011).

β -SD'ler endüstriyel atık sulardaki boya ve yabancı maddeleri uzaklaştırmak amacıyla da sıklıkla kullanılmaktadır. Atık sularda çeşitli boya türleri, yüzey aktif maddeler ve tuzlar sorun olmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar, ısı, ışık ve oksitleyici maddelere karşı kararlı olmakla birlikte oldukça karmaşık yapıli bileşiklerdir, biyolojik olarak bozunmazlar ve suda yüksek oranda çözünürler. Dolayısıyla yok edilmesi zordur ve ekosisteme kolaylıkla girerek zararlı etkiler yaratır. Atık suları arındırmak amacıyla kullanılan maddeler arasında β -SD'ler, yapılarındaki yüksek reaktiviteye sahip hidroksil gruplarının adsorpsiyon yeteneklerinden dolayı umut verici bir madde olarak kabul

edilmektedir. Suda çözünmemiş bir β -SD, boya ile bir yüzey aktif madde sistemi oluşturabilir (Bezerra ve ark., 2020).

Siklodekstrinler konuk molekül oluşturabilme yetenekleri sayesinde bazı kokulu maddeler ile kompleks oluşturabilir ve bu koku maddelerini herhangi bir değişime uğramaksızın uzun süreler bünyesinde barındırabilir. Oluşan bu kompleks yapı yalnızca nem ile teması halinde serbest kalmaktadır. Bu özelliği β -SD komplekslerine, tekstil liflerine hoş kokular dahil etme imkanı verir. β -SD'lerin yapmış oldukları bu kompleksler uzun süreler stabil kalmaktadır, dolayısıyla yıkanabilir tekstillerde rahatlıkla kullanılabilir. Öbür taraftan ter, sigara dumanı gibi istenmeyen kokular da yine siklodekstrin komplekslerince tekstil liflerinden uzaklaştırılabilir (Ayyıldız, 2012).

SD'lerin konukçu molekül özelliğiyle inklüzyon bileşiği oluşturabilmesi, sadece koku maddelerine özgü değildir. Bir mikrokapsüle ısı enerjisinin depo edilmesi ve aktarılmasına olanak vererek belirli bir sıcaklık aralığına sahip olabilecek bu yapıların tekstil mamullerine dahil edilebilmesi söz konusudur. Gizli ısı dolayısıyla bu mikrokapsüller yaıtım etkisi sağlamaktadır. Bu bitim işlemi mekanizması ile siklodekstrinlerdeki barındırma boşluklarına antimikrobiyal, anti-UV gibi özelliklere sahip maddeler de konuşlandırılabilir. Böylelikle mantar ve bakterilerin neden olduğu ve saç, cilt, tırnak gibi vücut yapılarının etkilendiği birçok olumsuz durum, bu çok fonksiyonlu tekstil ürünleri ile tersine çevrilebilir (Scacchetti ve ark., 2017).

Tüm bu özellikler, β -SD'ler ile tıbbi tekstiller üretme yolunu açmıştır. Damar protezi, dikiş iplikleri, stentler, tendon ikameleri gibi vücut içine dahil edilebilir veya derinin dış yüzeyiyle direkt temas edebilir olan bu tekstil ürünleri, antibakteriyel özelliğe sahip iç çamaşırları, anti alerjik özellikte bir pijama, antipsoriatik dizlik ve dirseklikler gibi ürünler de olabilmektedir. Bu özelliğe sahip bir tekstil ürünün içermiş olduğu β -SD kompleksi, sürtünme, terleme, enzimler gibi herhangi bir uyarıcı etkisiyle kontrollü olarak ihtiva ettiği ilacı salmak suretiyle etkili olmaktadır. β -SD'lerin toksisitesinin bulunmaması ve insan sağlığı için bir tehdit oluşturmaması da bu yönde kullanımını desteklemektedir (Radu ve ark., 2015).

β -SD, püskürtme, baskı, fularlama, aşılama, yüzey kaplama, emprenye, mürekkep püskürtmeli baskı veya sol jel gibi tekniklerle tekstil ürünlerine sabitlenebilir. Bunlar dışında literatürde β -SD'i tekstil liflerine dahil etmek için çapraz bağlama, reaktif sabitleme, dispers boyama, enzimatik bağlama, polimer ekstrüzyonu gibi farklı mekanizmalar da mevcuttur (Bashkara-Amrit ve ark., 2011).

2.4.6. Beta-Siklodekstrin ile yapılan çalışmalar

2010 yılında Yurtdaş, antifungal enfeksiyonların tedavisinde kullanılan iki etken madde olan flokonazol ve ketokonazol maddelerinin β -SD komplekslerini hazırlamış, bu komplekslerin sudaki çözünürlüğü ve antifungal etkinliklerinde hazırlama yöntemlerine bağlı olarak farklı oranlarda artış tespit etmiştir. Çözünürlük hızının artması ile etken maddenin biyoyararlılığının artırılabilceğı, antifungal etkinliğinin artması dolayısıyla da klinik olarak kullanılan etken madde miktarlarının azaltılabileceğı sonuçlarını elde etmiştir.

Ayyıldız, 2012 tarihli çalışmasında β -SD'lerin farklı moleküllerle inklüzyon kompleksi oluşturabilme kabiliyetinden yararlanılarak kötü kokuları absorbe edebilme özelliklerini araştırmayı amaçlamıştır. Bu bağlamda pamuklu kumaşa β -SD aplike edilmiş ve ardından bu kumaş, kötü kokuya sahip ve oda sıcaklığında buharlaşabilen anilin ve siklohegzilamin gibi iki maddenin buharına maruz bırakılarak bu maddeleri absorblama yeteneğı incelenmiştir. Seçilen madde buharlarının β -SD ile oluşturdukları inklüzyon kompleks yapıları çeşitli karakterizasyon çalışmaları ile değerlendirilmiştir. β -SD aplike edilen kumaş ve işlem görmeyen kumaşın etken maddelerin buharlarına maruz kalmaları sonucu, β -SD aplike edilen kumaşın kokuları yapısında hapsettiğı ve yıkama sonucunda kumaş üzerinden uzaklaştığı sonuçlarına ulaşılmıştır.

Topal'ın çalışması (2015), antikanserojen etkiye sahip melatoninin sudaki çözünürlüğünün artırılması amacıyla hidroksipropil- β -siklodekstrin (HP β SD) molekülleri ile inklüzyon kompleksi oluşturulması ve bu kompleksin doku iskelelerine yüklenerek insan kemik kanser hücreleri üzerindeki etkisinin incelenmesi üzerinedir. Melatonin/ HP β SD kompleksleri farklı hazırlama yöntemleri ile elde edilmiş ve doku iskelelerine yüklenmiştir. Çalışmanın sonunda melatonin/ HP β SD komplekslerinin,

yalnız melatonine göre salınımının daha fazla miktarda gerçekleştiği belirlenmiş, bu komplekslerin osteosarkom (kemik kanseri) hastalığının tedavisinde kullanılabilecek bir sistem olduğu düşünülmüştür.

Scacchetti ve arkadaşları, 2016 yılında yapmış oldukları araştırmalarında, antibakteriyel ve antifungal özellikte rahat pamuklu düz dokuma kumaş elde etmek için β -SD, faz değişim malzemeleri ve kekik yağı kullanmışlardır. Bunun için basit bir terbiye işlemi uygulanarak faz değişim malzemeleri ve monoklorotriazinil-SD aynı banyoda muamele edilmiş, elde edilen maddeye aktif ajan olarak kekik yağı eklenmiştir. Bu maddelerin salınımı sırasında açığa çıkan kekik yağının ortamdaki antibakteriyel ve antifungal aktivite sağladığını gözlemlenmiş, ek olarak modifiye kumaşın termal özelliklerini ve hidrofilitelerini koruduğu rapor edilmiştir.

J.Lis ve arkadaşları (2018) entegre ilaç dağıtım sistemlerine sahip biyolojik işlevli tekstiller üzerinde yaptıkları çalışmalarında, pamuk ve polyester tekstiller üzerinde β -SD ile komplekslenmiş sitronella yağının kontrol mekanizmasını araştırılmış, sonuçta pamuk ve polyesterin β -SD kompleksleri ile aprenmesinin, ilacın kumaştan salım mekanizmasının kontrolüne izin verdiğini ortaya koymuşlardır.

Guo ve arkadaşları (2018), atık su arıtımı üzerine gerçekleştirdikleri çalışmalarında, elektrospinleme yöntemi ile β -SD bazlı bir polimerden adsorplayıcı kompozit fiber malzemeler üretmiş ve bu malzeme ile önerdikleri tasarımın atık sularındaki boya giderimi için oldukça başarılı olduğunu görmüşlerdir.

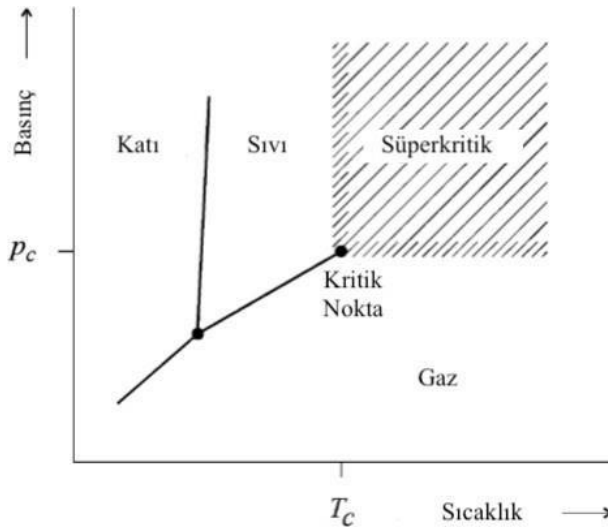
Srivastava ve arkadaşları 2020 tarihli çalışmalarında β -SD kullanarak bir enzimi hareketsizleştirdiklerini, 30 günlük bekleme süresinden sonra enzimin aktivitesinin büyük ölçüde artarak yünlü kumaşların kalitesini iyileştirme potansiyeline sahip hale geldiğini ve tekstil endüstrilerinde uygulamaya uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Rehan ve arkadaşlarının yine 2020 yılında yer aldıkları bir çalışmada, pamuklu kumaşların asit boyalarla aynı anda hazırlanması ve tek aşamada boyanması için yeni bir strateji geliştirilmek amacıyla β -SD'yi katalizör olarak sodyum hipofosfit varlığında sitrik asit yoluyla pamuklu kumaşlara aşıladıklarını, sonuç olarak ta boyanmış modifiye

pamuklu kumaşlarda dikkat çekici haslık özelliklerine ve aminlere göre farklı renk tonlarına rastladıklarını rapor etmişlerdir.

2.4. Süperkritik Akışkanlar

Organik çözücülerin pahalı olması, çevresel faktörler ve tıp, gıda vb. endüstriler için ekstra saf ürün elde etme gereksinimleri, yeni teknolojiler geliştirme ihtiyacı doğurmuştur (Sihvonen ve ark., 1999). Her ne kadar 1970'lerden bu yana kullanılıyor olsalar da, süperkritik akışkanların tarihi 2 yüzyıl öncesine dayanmaktadır. Cagniard de la Tour, 1822'de maddenin sahip olabileceği kritik bir sıcaklık noktasının varlığını göstermiştir. Hem sıvı hem de gaz halinde bulunabilen maddeleri, ileri-geri salladığı kapalı bir top içerisinde ısıtmış ve belirli bir sıcaklık değerinde topun içerisindeki sıvı sıçramasının durduğunu fark etmiştir. Sonrasında ise bu deneyi gözle görülebilecek cam bir aparatın içerisinde tekrarlamıştır. Tour'un gözlemleri ışığında şekillenen faz diyagramları günümüzde Şekil 4.1.'deki haliyle karşımıza çıkmaktadır (Clifford ve Williams, 2000).



Şekil 2.14. Maddenin faz diyagramı (Brunner, 2003)

Maddenin kendisine ait kritik bir basınç ve sıcaklık değeri vardır, bu kritik noktadır. Kritik noktada sıvı ve gaz olmak üzere iki fazın yoğunlukları özdeşleşir, aralarındaki

ayrım ortadan kalkar ve madde kritik noktadaki sıcaklık ve basınç değerlerinin üzerinde ‘süperkritik akışkan’ halini alır (Clifford ve Williams, 2000). Madde, süperkritik akışkan değerlerine ulaştığında artık sıvı fazda değildir, kritik noktanın üzerindeki değerlerde yüzeyleri ayırt edilemeyen tek bir sabit ve akışkan faz oluşmaktadır. Dolayısıyla süperkritik akışkan olarak kabul edilen maddeler ne gaz ne de sıvıdır, ancak maddenin hem sıvı hem de gaz hallerinin özelliklerini bünyesinde taşımaktadır (Özcan ve ark., 1997).

Süperkritik akışkanların yoğunlukları, gaz halinin yoğunluğundan 200 ila 400 kat daha fazladır, yani sıvı halinin yoğunluğuna yakındır. Viskozite özellikleri ise gaz halinin viskozitesi ile benzerdir, yayılma hızları ise yaklaşık olarak 2 katına çıkmaktadır (Brunner, 2003). Bununla birlikte, süperkritik akışkanlar ile yüksek basınçlı bir gaz arasında belirgin bir fark hala yoktur, sebebi ise böyle bir akışkan maddenin her koşulda tipik bir gaz davranışı sergileyerek içerisinde bulunduğu kabın tüm hacmine yayılacak olmasıdır. Buna rağmen böyle bir maddeye süperkritik akışkan denmesinin sebebi, bu maddenin kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda dahi herhangi bir basınç altında sıvılaştırılamayacak olmasıdır (yine de aşırı yüksek basınçlar altında katılaşacaktır). Diğer bir deyişle kritik nokta; saf bir maddenin gaz ve sıvı halinin bir arada ve dengede bulunabileceği maksimum sıcaklık ve basınç değerlerini ifade etmektedir (Kazarian, 2000).

2.4.1. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri

Süperkritik akışkanların geniş bir aralıkta değiştirilebilecek özellikleri, onları birçok kimyasal işlem için benzersiz kılmaktadır (Kazarian, 2000). Spesifik olarak çekici hale getiren özellikleri ise, gazlara benzer şekilde difüzyonları, her koşulda ayarlanabilen çözücü gücü / seçicilikleri ve işlemden sonra tamamen ortadan kaldırılabilir olmalarıdır (Reverchon ve Adami, 2005).

Süperkritik akışkanların, sıvı halinin yoğunluğu ile neredeyse aynı olan yoğunlukları, uçucu olmayan büyük molekülleri çözmek için idealdir (Batman, 2008). Ayarlanabilen çözme yetenekleri farklı maddelerle çalışmaya elverişli olarak koşulların farklı şekilde

belirlenmesine olanak tanır. Apolar veya hafif polar bileşikler için en yüksek olan çözme yetenekleri, molekül ağırlığı arttıkça azalmaktadır. Sıvı halinden yaklaşık 10 kat düşük olan viskoziteleri ve çözünen moleküllerin difüzyon hızlarından yaklaşık 10 kat yüksek olan yayılım hızları dolayısıyla sıvı çözücülere nazaran büyük ölçüde kütle transferi özelliğine sahiptirler (Kaya ve Güzel, 2011).

Süperkritik akışkanların avantajlı özelliklerinden biri de gaz arıtma aşamalarına gerek olmadan geri kazanılabilir, geri dönüştürülebilir ve yeniden kullanılabilir olmalarıdır. Geleneksel organik çözücülere nispeten kanserojen ve toksik olmaması, mutajenik olmaması, yanmazlığı ve termodinamik kararlılığı, kullanıldığı sistemlerdeki düşük enerji tüketimi, difüzyon hızı, viskozite, yoğunluk, dielektrik sabiti gibi özelliklerinin ayarlanabilmesi süperkritik akışkanları sürdürülebilir ve çevreci bir alternatif haline getirmektedir. Bu nedenle süperkritik akışkanlardan ‘gelecek için yeşil çözücüler’ diye bahsedildiği bilinmektedir (Knez ve ark., 2014).

2.4.2. Süperkritik akışkanın seçimi

Maddelerin kritik basınç (P_c) ve sıcaklık (T_c) değerleri, doğru süperkritik akışkanın seçimi için oldukça önemlidir. Her ne kadar fiziksel özellikleri bakımından uygun olsalar da, her süperkritik akışkan her maddeyi aynı derecede çözmemektedir. Süperkritik akışkanın kritik basınç değeri çok yüksek olursa, işlem de bir o kadar maliyetli olmaktadır, ayrıca donanımın da o yüksek basınca uygun şekilde tasarlanmış olması gerekmektedir. Eğer kritik sıcaklık değeri çok yüksek olursa, ısıya karşı duyarlı olan maddeler zarar görebilmektedir (Çolak ve Tülek, 2003).

Seçilecek süperkritik akışkan, kullanılacağı alana göre değişkenlik gösterebilmektedir. Örneğin su; çok ucuz ve kolay bulunabilir bir akışkan olmasına rağmen oldukça yüksek olan kritik nokta değerleri ($P_c=21987,5$ kPa ve $T_c=647$ K) dolayısıyla biyolojik tabanlı uygulamalar için uygun değildir. Amonyak; zehirli bir madde olduğu için gıda endüstrisinde kullanılamazken, propan; patlayıcı bir madde olduğu ve yüksek sıcaklık ve basınç şartlarına uygun olmadığı için birçok alanda kullanılamamaktadır. Bu gibi

sebeplerle pek çok uygulamada karbondioksit (CO₂) tercih edilmektedir (Çolak ve Tülek, 2003).

Çizelge 2.3. Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri (Yılmaz, 2009)

Akışkan	Kritik Sıcaklık (K)	Kritik Basıncı (atm)	Kritik Yoğunluk (g/cm ³)
Karbondioksit	304,1	72,8	0,469
Su	647,3	218,3	0,348
Metan	190,4	45,4	0,162
Etan	305,3	48,1	0,203
Propan	369,8	41,9	0,217
Etilen	282,4	49,7	0,215
Propilen	364,9	45,4	0,232
Metanol	512,6	79,8	0,272
Etanol	513,9	60,6	0,276
Aseton	508,1	46,4	0,278

CO₂'in endüstriyel düzeyde elde edilmesi kolaydır, bununla birlikte kirletici ve toksik olmaması, kolay alev almaması ve ucuz olması onu en yaygın kullanılan süperkritik akışkan haline getirmektedir (Reverchon ve Adami, 2005). İyi bir çözücü olması, süperkritik şartlara kolay ulaşması ($T_c = 31,1^0C$ ve $P_c = 72$ bar) ve üründen kolaylıkla çıkarılması gibi pek çok avantaja sahip olan CO₂, gıda ve farmasötik uygulamaları açısından özellikle tercih edilmektedir. Bu özellikleri ile termal olarak kararsız ve apolar bileşiklerin kolaylıkla ekstrakte edilmesini, sıvıların fraksiyonlanması ve kromatografik olarak ayrılmasını, işlem sürelerinin kısaltılmasını ve verimin artırılmasını mümkün kılmaktadır (Sihvonen ve ark., 1999).

2.4.3. Süperkritik akışkan teknolojisinin kullanım alanları

Süperkritik akışkan teknolojisi günümüzde kimya endüstrileri başta olmak üzere tekstil, gıda, nutrasötik, ilaç, kozmetik, çevre gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ekstraksiyon, fraksiyonlama, saflaştırma, kromatografik ayırma gibi uygulamalar, kimya

endüstrilerinde süperkritik akışkanların kullanıldığı başlıca uygulamalardır. Bunun dışında, nanomalzeme üretiminde de rol alan süperkritik akışkanlar, birçok farklı endüstri dalınca üretilen gözenekli malzemeler (polimer, ahşap, kağıt vb.), parçacık tasarım sistemleri, yalıtım, kaplama ve yüzey malzemeleri, karbon fiber malzemeler gibi materyallerin üretiminde kendilerine yer bulmaktadır.

Endüstriyel atıkların sebep olduğu su ve toprak kirliliğinin önlenmesinde kirletici madde ekstraksiyonu alanındaki uygulamalarının yanı sıra, süperkritik akışkan teknolojisinin doğadaki atık maddelerin geri dönüştürülmesi yönündeki yenilikçi çalışmaları devam etmektedir.

Özden (1999), çalışmasında $scCO_2$ ekstraksiyonunun fener balığından elde edilen yağın miktarı, kalitesi ve asitlik kompozisyonuna olan etkilerini araştırmıştır. Rutin ekstraksiyon yöntemi (soxhelet) ve $scCO_2$ ekstraksiyonu kullanılarak yapılan ve sonuçların karşılaştırıldığı denemeler sonucunda, $scCO_2$ kullanılarak yapılan ekstraksiyon veriminin diğer yöntemle nazaran sıcaklıkla düştüğü, ancak basınç artışıyla arttığı tespit edilmiştir.

Ergüt (2015), benzer bir çalışma gerçekleştirmiş ve $scCO_2$ ekstraksiyonu ile portakal ve limon posasındaki fenolik maddeleri özütlemiştir. Sonuçların rutin ekstraksiyon sonuçları ile karşılaştırıldığı çalışmada, sıcaklık, basınç, yardımcı çözücü ve süre gibi parametrelerin etkisi de göz önünde bulundurulmuş, yardımcı çözücü kullanmadan $40^{\circ}C$ sıcaklık ve 100 bar basınç şartlarında yüksek verim elde edildiği, yardımcı çözücüyle birlikte verimin daha da arttığı rapor edilmiştir.

Tomasko ve ark., (2003), çeşitli polimer nanokompozit materyalleri sentezlemek ve köpürtmek için süperkritik akışkanları kullanmışlardır. Nano ölçekli boyutlara ulaşmak için bileşenin alan boyutunu küçültmek gerektiğine vurgu yapılan çalışmada, polimerik malzemenin yüzey modifikasyonunun ve kontrollü sentezinin $scCO_2$ ortamında gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir.

İlaç ve kozmetik endüstrisinde süperkritik akışkan teknolojisi, doğal veya sentetik kaynakların saflaştırılması, doğal ürünlerdeki aktif bileşiklerin ekstraksiyonu, bazı ilaç ve kozmetik ürünün toksik kirleticilerden arındırılması, kontrollü salınımlı ilaçlar gibi uygulamalar için kullanılmaktadır.

Kerc ve ark. (1999), scCO₂ kullanılarak ilaçların mikronizasyonu üzerine yaptıkları çalışmalarında süperkritik akışkan çözeltisinin, ilaçlarda partikül küçültme yöntemi olarak kullanılacak yeni bir yöntem olmasının yanı sıra kontrollü salınımlarını da sağlayabileceğini bildirmişlerdir. Mikro boyutlara indirilen parçacıklar sayesinde ilacın çözünme oranının ve dolayısıyla biyoyararlılığının artırıldığı rapor edilmiştir.

Çelik (2014), asırlardır tedavi amacıyla kullanılan deve diken bitkisindeki ilaç etken maddelerini özütlemek için scCO₂ ekstraksiyonu ile denemeler yapmıştır. Sıcaklık, basınç, CO₂ akış hızı, süre, tanecik boyutu gibi parametrelerin değiştirilerek etken maddelerin verimlerinin incelendiği çalışmada, verimi artıran en önemli scCO₂ parametrelerinin sıcaklık ve basınç olduğu, maksimum sonuçların 40°C sıcaklık ve 180 bar basınç ortamında elde edildiği tespit edilmiştir.

Gıda endüstrisi, süperkritik akışkanların en çok kullanım alanı bulduğu endüstrilerdendir. Gıdalarda süperkritik akışkan teknolojisinin yaygın olarak kullanıldığı uygulamalardan birkaçı; kahve çekirdeklerinden kafein maddesinin ayrılması, tat, koku ve aroma verici bileşenlerin ekstraksiyonu yoluyla yüksek kalitede tat ve aroma eldesinin yanında istenmeyen kokuların giderilmesi, bitki, sebze ve meyvelerden renklendirici ve esansiyel yağ eldesi, antioksidan koruyucu eldesi, daha az yağlı ürün eldesi ve kolesterolün uzaklaştırılması, gıda maddelerindeki istenmeyen ve zararlı olabilecek enzimlerin inaktive edilmesidir. Bununla birlikte, nutrasötikler olarak bilinen ve sağlık yararları sağlayan gıda takviyelerinin hammaddelerinin saflaştırılması, istenmeyen koku ve bileşenlerinin uzaklaştırılması da bu teknolojinin yer bulduğu uygulamalar arasındadır (Pekyardımcı, 1991; Perrut, 2000)

İlgaz (2019), scCO₂ teknolojisinin gıda sektöründe en çok kullanıldığı uygulamalardan biri üzerinde çalışmış, siyah çaydan kafein maddesini ekstrakte ederek kafeinsiz ve kafeini azaltılmış siyah çay geliştirmeyi amaçlamıştır. Sıcaklık, basınç, ekstraksiyon

süresi, yardımcı çözücü miktarı ve akış hızının önemli parametreler olarak belirtildiği çalışmada, 375 bar basınç, 62.5 C sıcaklık, 300 dakika ekstraksiyon süresi, 2 L/dak CO₂ akış hızı ve %5 mol yardımcı çözücü konsantrasyonu şartlarında ve aynı sıcaklık, basınç ve ekstraksiyon süresinde, 3L/dak CO₂ akış hızı ve %2.5 mol yardımcı çözücü konsantrasyonu şartlarında siyah çaydaki kafeinin %100'ünün uzaklaştırıldığı görülmüştür.

2.4.4. Süperkritik akışkan teknolojisinin tekstil endüstrisinde kullanımı

Tekstil endüstrisi, en fazla su tüketen sektörlerin başında gelmektedir. Son yıllarda artan çevresel kaygılar, tekstil sektöründeki iplik hazırlama, terbiye, boyama gibi tüm alanlardaki su tüketimini ve atık su yükünü azaltma çabalarını gün yüzüne çıkarmıştır. Yapılan çalışmalar, süperkritik akışkan teknolojisinin gerek günümüzde gerekse gelecekte pek çok tekstil uygulamasında bu hedefi gerçekleştirme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Bu teknoloji ile ulaşılan olumlu çevresel etkiler, su tüketiminin büyük ölçüde azaltılması ve atık sulardaki tehlikeli kirliliklerin ortadan kaldırılması yönündedir. Bununla birlikte, artan üretkenlik, verimlilik ve enerji tasarrufu gibi ekonomik faydaları da söz konusudur. Dolayısıyla süperkritik akışkan teknolojisi, kullanımı günden güne artan hızlı, ekonomik, çevre dostu bir yöntem olarak tekstil endüstrisinde hızla ticarileştirilmektedir (Montero ve ark., 2000).

Süperkritik akışkan teknolojisinin tekstil endüstrisindeki kullanımı özellikle boyama alanında çok ön plana çıksa da, boyama öncesi tekstil mamullerinin ön terbiye işlemlerinde de sıklıkla kullanılmakta, büyük ölçüde su tasarrufu sağlanarak temiz su kaynaklarının korunmasına ve sürdürülebilir olmasına katkıda bulunmaktadır. Haşıl sökme gibi bazı ön terbiye adımlarının süperkritik karbondioksit akışkan ortamında pamuk ve polyester ipliklerde başarıyla uygulanabilir olduğu belirtilmiştir (Bowman ve ark., 1996, Bowman ve ark, 1998).

2.4.5. Süperkritik akışkan ortamında hidrofilleştirme

Tekstil mamullerinin ön terbiyesinde çok önemli bir yere sahip olan hidrofilleştirme, pamuk liflerindeki yağ, vaks, mumsu maddeler, pektin, protein gibi safsızlıkların

uzaklaştırılarak life ıslanabilirlik ve su emiciliği kazandırma işlemidir. Günümüzde pek çok farklı yöntemle gerçekleştirilmekte olan pamuğun hidrofilleştirilmesi işleminin süperkritik karbondioksit akışkan ortamında yapılmasıyla ilgili literatürdeki ilk çalışma Eren ve arkadaşlarına aittir. 2018 tarihli çalışmada pamuğun süperkritik karbondioksit akışkan ortamında hidrofilleştirilmesi ve ağartılması ilk defa araştırılmıştır. Hem sadece CO₂ gazı içeren, hem de CO₂ gazı ile birlikte yardımcı kimyasal madde içeren denemelerin farklı sıcaklık, süre, basınç ve yoğunluklarda yapıldığı çalışmalar kapsamında süperkritik karbondioksit akışkan teknolojinin ağartma adımındaki sonuçların daha umut verici olarak nitelendirildiği bu çalışma kapsamında hidrofilleştirme işlemindeki başarının ilave kimyasal kullanımı ve ard işlemler ile sağlanabildiği belirtilmiştir (Eren ve ark., 2018).

Bununla birlikte literatürde daha önce polyester liflerinin scCO₂ akışkan ortamında boyama öncesi ön yıkamalarının yapıldığına dair çalışmalar yer almaktadır. 96-350 bar ve 313-393 Kelvin şartlarında gerçekleştirilen çalışma sonucunda yağ uzaklaştırma etkinliğinin %99 dolaylarında olup başarılı bir ön yıkama olduğu belirtilmiştir (Wang ve Lin, 2001).



Şekil 2.15. Poliesterden yağ uzaklaştırmada scCO₂ kullanımı (Wang ve Lin, 2001)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kumaş

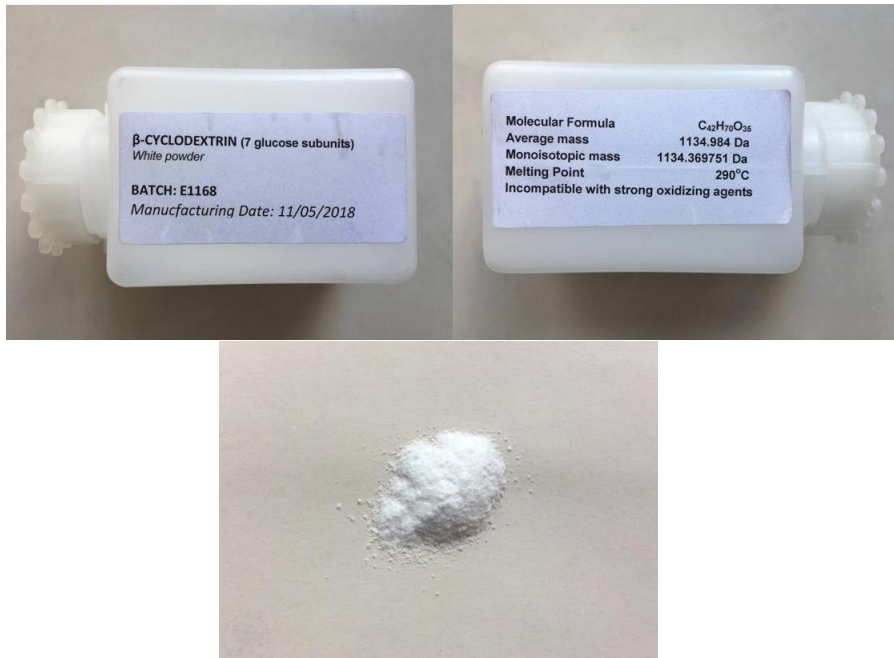
Çalışmada β -SD ile süperkritik karbondioksit ($scCO_2$) akışkan (susuz) ortamında hidrofilleştirilmek üzere %100 pamuk ön işlemsiz $\approx 222 \text{ g/m}^2$ interlok örme kumaş kullanılmıştır. Çalışma için her biri A5 boyutlarında kesilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kumaşın özellikleri

Lif cinsi	Gramaj	Örgüsü
%100 Pamuk	222 g/m ²	İnterlok

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

Çalışmalar esnasında beyaz toz formda Beta-Siklodekstrin (üretici ve ürün ismi: Roquette Kleptose) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Beta-Siklodekstrin

3.1.3. Kullanılan cihazlar

Çalışmalarda kullanılan tüm cihaz ve makineler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar

Adı	Markası / Modeli
Elektronik terazi	RADWAG PS 600/C/2
Elektronik terazi	KERN PCD
Yüksek basınçlı tüpler	Dye Co
Derin dondurucu	SD 200 A++ Sandık Tipi
Yağ banyosu	Termal Eliar TBB 100
Absorbans ölçüm cihazı	Spectroquant Pharo 300

Çalışmalarda süperkritik karbondioksit akışkan ortamını elde etmek amacıyla kullanılan yüksek basınçlara dayanıklı Dye Co susuz boyama tüpleri ve numunenin mesh'e sarılarak tüpe yerleştirilmesi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Dye Coo susuz boyama tüpleri ve numunenin mesh'e sarılarak tüpe yerleştirilmesi

Kumaş örnekleri, kimyasal ve tüplerin gramaj ölçümlerinin yapıldığı elektronik teraziler Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Üstte RADWAG PS 600/C/2 ve altta KERN PCD elektronik terazileri

Tüplerin soğutulmasında kullanılan Vestel SD 200 A++ Sandık Tipi derin dondurucu ve süperkritik karbondioksit akışkan ortamının eldesi için kullanılan Termal Eliar TBB 100 yağ banyosu Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Vestel SD 200 A++ Sandık Tipi derin dondurucu ve Termal Eliar TBB 100 yağ banyosu

Hidrofilleştirilmek üzere β -SD ile süperkritik karbondioksit akışkan (susuz) ortamında işlem gören numunelerin yıkama sularının absorbanslarının ölçüldüğü cihaz Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Spectroquant Pharo 300 cihazı

Bu deney çalışmasında kullanılan tüm cihazlar Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil laboratuvarlarındadır. Deney ve testlerin tüm aşamaları Bursa Uludağ Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Numune hazırlama

β -SD beraberinde süperkritik karbondioksit ($scCO_2$) akışkan ortamında hidrofilleştirilmek üzere kullanılacak %100 pamuk örme interlok kumaştan A5 kağıdı boyutlarında, 15x21 cm ölçülerinde numuneler kesilmiştir. Kumaşların her biri 6-8 gram arasında ayarlanmıştır. Bu ölçülerdeki kumaş numuneleri mesh'e sarıldığında 5 mL hacim kaplayarak yüksek basınçlı susuz boyama tüplerine sığması açısından optimum ölçüler olarak belirlenmiştir.

Kullanılacak olan β -SD miktarı, kumaş ağırlığına göre belirlenen oranlarda tartılıp, daha önce boş ağırlığı alınmış yüksek basınçlı susuz boyama tüplerine bilyelerle birlikte konulmuştur. Bilyelerin her biri 1,25 mL hacmindedir ve 8 adettir. Tüpler içerisinde

toplamda 10 mL hacim kaplayan bilyeler, β -SD'in tüp içerisinde kumaş numunesinin her noktasına eşit şekilde nüfus edebilmesi açısından hareketini sağlayacaktır. Ardından kumaş numuneleri, mesh'e sarılıp iç hacmi 290 mL olan tüplerin içlerine yerleştirilmiş ve kapakları sıkıca kapatıldıktan sonra, tekrar tartımları alınarak soğutulmak üzere derin dondurucuda 15 dakika süreyle bekletilmişlerdir.

Derin dondurucuda soğutma sebebi, tüplerin içerisine verilecek olan karbondioksit gazının kolaylıkla tüpe giriş yapabilmesidir.

15 dakika sonra derin dondurucudan çıkarılan tüpler bir kez daha tartılmış, ardından belirlenen miktarlarda karbondioksit gazı ile doldurulmuştur. Doldurulacak gaz miktarı hesaplanırken süperkritik karbondioksit ($scCO_2$) akışkan ortamının eldesi için gerekli sıcaklık, basınç şartları göz önüne alınmıştır.

Tüpe doldurulacak CO_2 miktarı süperkritik karbondioksit ($scCO_2$) akışkan ortamını oluşturacak basıncı sağlamalıdır. Bunu gram cinsinden hesaplayabilmek için; kumaş, mesh ve bilyelerin kapladığı toplam hacim olan 15 mL, tüplerin iç hacmi olan 290 mL'den çıkarılmış ve kalan hacim olan 275 mL, her deney aşamasında belirlenen sıcaklık ve basınç değerlerinde CO_2 gazının sahip olacağı yoğunluk ile çarpılarak gram cinsinden hesaplanmıştır.

Hesaplanan miktarlarda CO_2 gazı ile doldurulan tüpler yağ banyosuna yerleştirilmiş, her deney adımına göre belirlenen sıcaklıklar ve sürelerde işlem yapılmıştır.

Kapakları açılan tüplerin içlerindeki kumaş numuneleri kuru bir şekilde çıkartılıp üzerlerindeki β -SD fazlası iyice silkelenip uzaklaştırıldıktan sonra son defa tartımları alınmıştır. Son olarak her birine AATCC 79 test standardına göre su damlası testi uygulanmış, hidrofilite kazanıp kazanmadıkları test edilmiştir.

İzlenen deney planına göre farklı aşamalarda farklı testler uygulanmıştır.

3.2.2. Deneyler

Süperkritik karbondioksit (scCO₂) akışkan ortamında β -SD ile pamuğun hidrofilleştirilmesi deneylerinde izlenecek olan deney planı aşağıdaki gibidir.

3.2.2.1. Farklı sıcaklık testleri

Optimum çalışma şartlarını belirlemek amacıyla sabit süre ve sabit β -SD oranları kullanılarak 6 farklı sıcaklıkta denemeler yapılmış, bu denemelere kumaş ağırlığının %25'i oranında β -SD kullanılarak, 60°C, 133 Bar, 523,78 kg/m³ şartlarını sağlayacak şekilde yağ banyosunda 30 dakika işlem süresitutulularak başlanmıştır. Bu değerler, Eren ve arkadaşlarının 2019 tarihli yayınlarından referans alınarak belirlenmiştir. Daha sonrasında denemelerin yapıldığı diğer sıcaklık değerleri;

Çizelge 3.3. Denemelerin yapıldığı sıcaklık, basınç ve CO₂ yoğunluğu değerleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (Bar)	Yoğunluk (kg/m ³)
55	30	133	587,13
60	30	133	523,78
65	30	133	465,91
75	30	133	381,46
85	30	133	329,01
95	30	133	293,76
105	30	133	268,11

şeklinde seçilerek denemelere devam edilmiştir. İşlem süreleri yine 30'ar dakika, β -SD oranı %25'tir.

Sonrasında;

- 75°C, 133 Bar, 381,46 kg/m³ ve
- 85°C, 133 Bar, 329,01 kg/m³ şartlarında %40-50 oranında,
- 105°C, 133 Bar, 268,11 kg/m³ şartlarında %10-20 oranında

β -SD kullanılarak deneyler tekrarlanmış, en uygun sıcaklık ve β -SD oranı belirlenmeye çalışılmıştır.

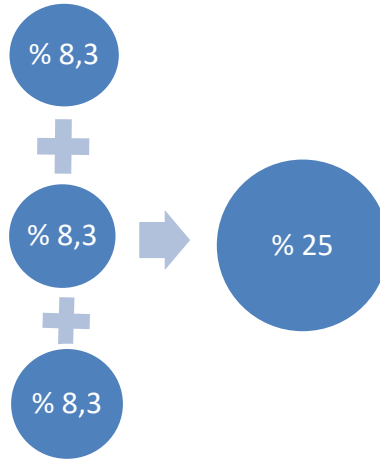
3.2.2.2. Süperkritik hidrofilleştirme

İlk aşama sonucunda en iyi sonuçların alındığı 95⁰C, 133 Bar şartlarında ve %25 oranında β -SD kullanımıyla denemelerin devam edilmesine karar verilmiş, numuneler bu deney koşullarında yağ banyosundaki 15-30-60 dakika işlem süreleri boyunca üçer kez olmak üzere deneye tabi tutulmuşlardır. Ardından kontrol numunesi 95⁰C'de sadece CO₂ ile (β -SD kullanılmaksızın) test edilmiş, bunu % 1-5-10-25-50-75 oranlarında β -SD kullanılarak yapılan 60 dakikalık işlemler takip etmiştir.

3.2.2.3. Döngülü testler

En iyi reçete bu aşamada döngülü şekilde test edilmiştir.

Aynı kumaş numunesi 95⁰C, 133 Bar şartlarında, ağırlığının %8,3'ü oranında β -SD ile önce 30 dakika olmak üzere 3 kez, sonra 60 dakika olmak üzere yine 3 kez deneye tabi tutulmuş, bu işlem aynı numune üzerinde toplamda 3 kez ard arda döngülü olarak tekrarlanmıştır. Tekrarlar arasında numune kumaş üzerinde herhangi bir ard yıkama veya su banyosu yapılmamıştır. Deney sonucunda aynı kumaş numunesi üzerinde toplamda %25 oranında β -SD kullanılmış olup hidrofiliteyi gözlemlemek üzere damla testi yapılmıştır.



Şekil 3.6. Döngülü testlerde aynı kumaş numunesi üzerinde ard arda üç kez %8,3 oranında β -SD kullanılarak toplamda %25'e tamamlanmasını gösteren şekil

3.2.2.4. Ard yıkamalı testler

Son aşama olan ard yıkamalı denemeler yapılmıştır. En iyi sonuçların alındığı 95⁰C, 133 Bar şartlarında %25 oranında β -SD ile 30 ve 60 dakika işleme tabi tutulan numuneler üzerinde;

- Yıkama olmadan
- Sıcak + soğuk yıkama

olmak üzere iki ayrı ard yıkama gerçekleştirilmiştir. Ard yıkamaların her biri 1:20 flotte oranındaki su içerisinde 5'er dakika karıştırılarak yapılmıştır. Kurutulduktan sonra yapılan damla testleri ile en iyi sonucun alındığı reçete rapor edilmiştir. Bu su damlası testleri AATCC 79 test standardına göre yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. scCO₂ Ortamında Pamuğun Beta Siklodekstrin İle Hidrofilleştirilmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Örme kumaş numunelerine yapılan deneyler Çizelge 4.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Örme kumaş numunelerine uygulanan deneyler

Farklı sıcaklık testleri kapsamında %25 β -SD ile 55 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %25 β -SD ile 60 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %25 β -SD ile 65 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %25 β -SD ile 75 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %25 β -SD ile 85 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %25 β -SD ile 95 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %25 β -SD ile 105 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %40 β -SD ile 75 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %50 β -SD ile 75 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %40 β -SD ile 85 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %50 β -SD ile 85 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %10 β -SD ile 105 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Farklı sıcaklık testleri kapsamında %20 β -SD ile 105 ⁰ C 30 dakika scCO ₂

Çizelge 4.1. Örme kumaş numunelerine uygulanan deneyler (Devam)

Süperkritik hidrofilileştirme kapsamında %25 β -SD ile 95 ⁰ C 15 dakika scCO ₂
Süperkritik hidrofilileştirme kapsamında %25 β -SD ile 95 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Süperkritik hidrofilileştirme kapsamında %25 β -SD ile 95 ⁰ C 60 dakika scCO ₂
Süperkritik hidrofilileştirme kapsamında %0 β -SD ile 95 ⁰ C 60 dakika scCO ₂
Süperkritik hidrofilileştirme kapsamında %1 β -SD ile 95 ⁰ C 60 dakika scCO ₂
Süperkritik hidrofilileştirme kapsamında %5 β -SD ile 95 ⁰ C 60 dakika scCO ₂
Süperkritik hidrofilileştirme kapsamında %10 β -SD ile 95 ⁰ C 60 dakika scCO ₂
Süperkritik hidrofilileştirme kapsamında %25 β -SD ile 95 ⁰ C 60 dakika scCO ₂

Döngülü testler kapsamında %8,3 x 3 olmak üzere %25 β -SD ile 95 ⁰ C 30 dakika scCO ₂
Döngülü testler kapsamında %8,3 x 3 olmak üzere %25 β -SD ile 95 ⁰ C 60 dakika scCO ₂

Ard yıkamalı testler kapsamında %25 β -SD ile 95 ⁰ C 30 dakika scCO ₂ (Yıkama yok)
Ard yıkamalı testler kapsamında %25 β -SD ile 95 ⁰ C 60 dakika scCO ₂ (Yıkama yok)
Ard yıkamalı testler kapsamında %25 β -SD ile 95 ⁰ C 30 dakika scCO ₂ (Sıcak + soğuk yıkama)
Ard yıkamalı testler kapsamında %25 β -SD ile 95 ⁰ C 60 dakika scCO ₂ (Sıcak + soğuk yıkama)

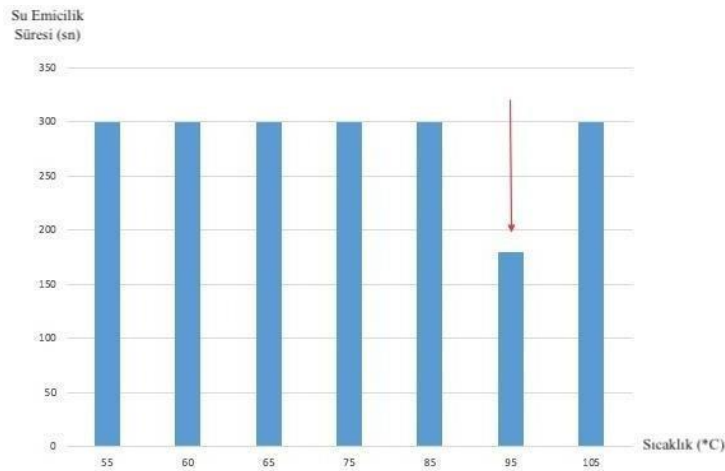
4.1.1. Farklı sıcaklık testleri bulguları

3.2.2.1’de belirtildiği üzere optimum çalışma şartlarını belirlemek amacıyla, kumaş ağırlığının %25’i oranında β -SD kullanılarak, 60°C, 133 Bar, 523,78 kg/m³ şartlarında başlayan denemeler için Eren ve arkadaşlarının 2019 tarihli yayınları referans alınmıştır (Eren, H.A., Avinç, O.O., Eren, S. 2018. Süperkritik Karbondioksit Akışkan Ortamında (Susuz) Pamuğun Hidrofilleştirilmesi ve Ağartılması. Bursa Uludağ Üniversitesi.). Sonrasında altı farklı sıcaklık değerinde denemeler tekrarlanmıştır.

Örme kumaş numunelerine yapılan farklı sıcaklık denemeleri sonucu elde edilen bulgular Çizelge 4.2’de ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

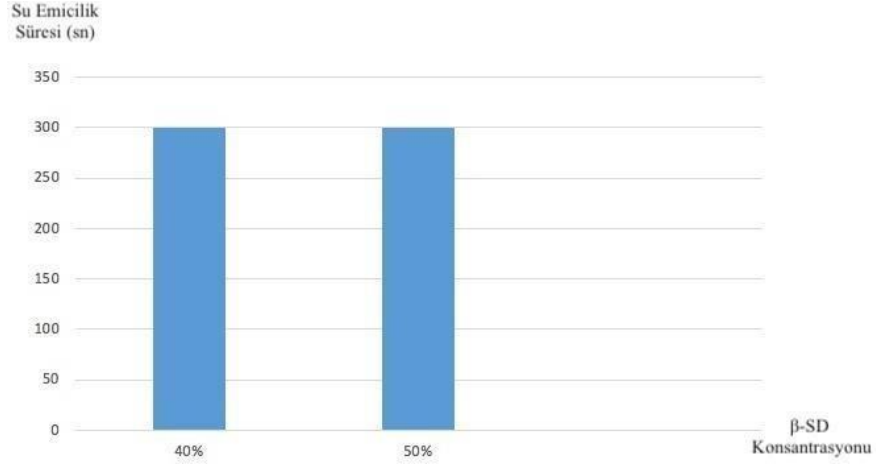
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda test edilen numunelerin su emicilik süreleri

Sıcaklık (°C)	Su Emicilik Süresi (sn)
55	300
60	300
65	300
75	300
85	300
95	180
105	300



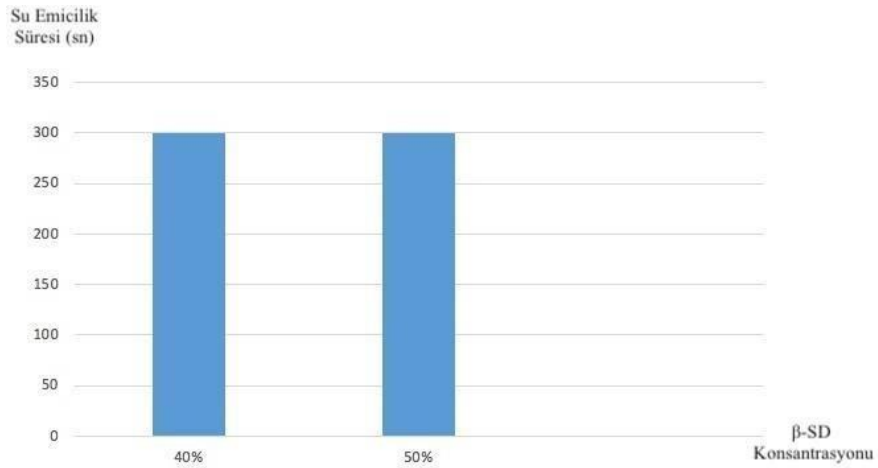
Şekil 4.1. %25 oranında β -SD ile farklı sıcaklıklarda 30’ar dakika işlem gören ham pamuk örme kumaş numunelerin su emiciliklerinin karşılaştırılması

Denemeler sonucu yapılan su damlası testlerinde en iyi sonucun 95⁰C’de alındığı rapor edilmiştir. 180 saniye (yaklaşık 1,5 dakika) içerisinde kumaşın gözle görülür şekilde damlaları emdiği, yani hidrofilite kazandığı gözlemlenmiştir.



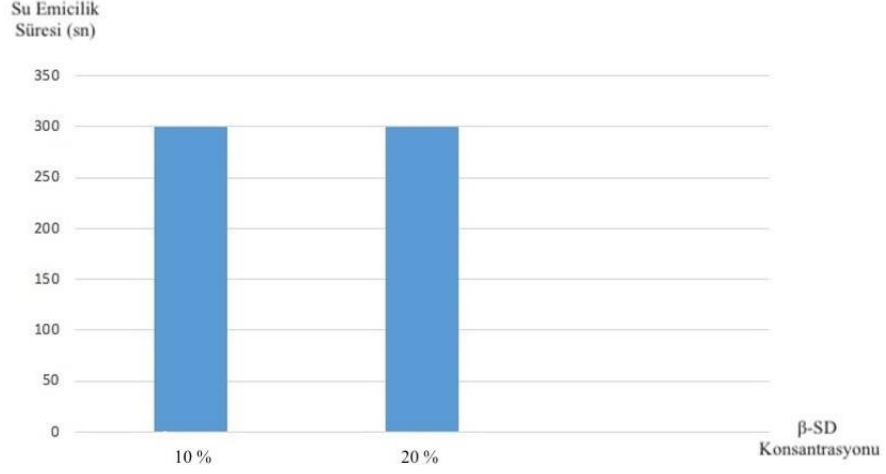
Şekil 4.2. 75⁰C’de %40 ve %50 oranlarında β-SD kullanılarak 30’ar dakika işlem gören ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması

75⁰C’de, %40 ve %50 oranlarında β-SD kullanılarak 30 dakika işlem süresi boyunca deneye tabi tutulan numunelerde su damlası testi anlamlı bir sonuç vermemiştir. Su emiciliği süresi her iki numune için de 300 saniyenin üzerindedir.



Şekil 4.3. 85⁰C’de %40 ve %50 oranlarında β-SD kullanılarak 30’ar dakika işlem gören ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması

Aynı sonuç 85⁰C’de, %40 ve %50 oranlarında β -SD kullanılarak 30 dakikalık işlem sonuçları için de geçerlidir. Kumaş numunelerinin su damlalarını emme süresi 300 saniyeyi aşmaktadır. Bu bulgular, yeterli sıcaklık sağlanmadığı sürece β -SD miktarının artırılmasının hidrofiliteye bir katkısı olmayacağını göstermektedir.

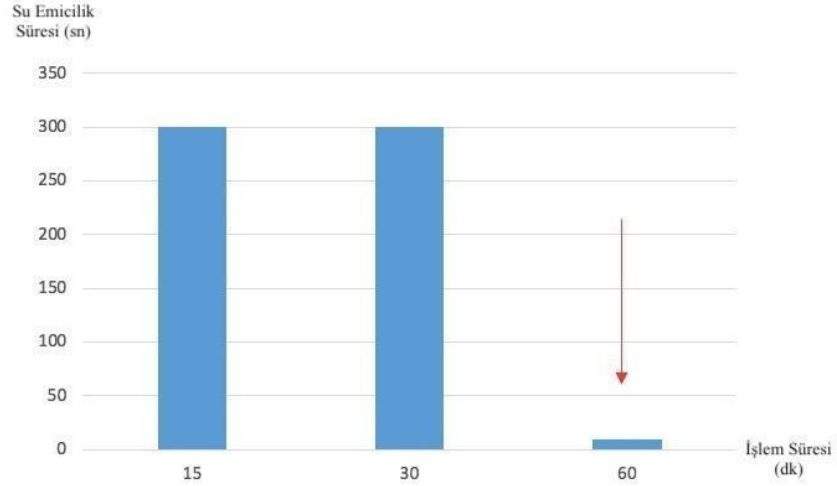


Şekil 4.4. 105⁰C’de %10 ve %20 oranlarında β -SD kullanılarak 30’ar dakika işlem gören ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması

Son olarak 105⁰C’de, %10 ve %20 oranlarında β -SD kullanılarak 30’ar dakika işlem gören kumaş numuneleri için de sonuç aynıdır. Su emicilik süresi 300 saniyeyi aşmaktadır. Bu sonuçlar, optimum sıcaklık ve β -SD oranı sağlanmadığı sürece anlamlı bir sonuç elde edilemeyeceğinin göstergesidir.

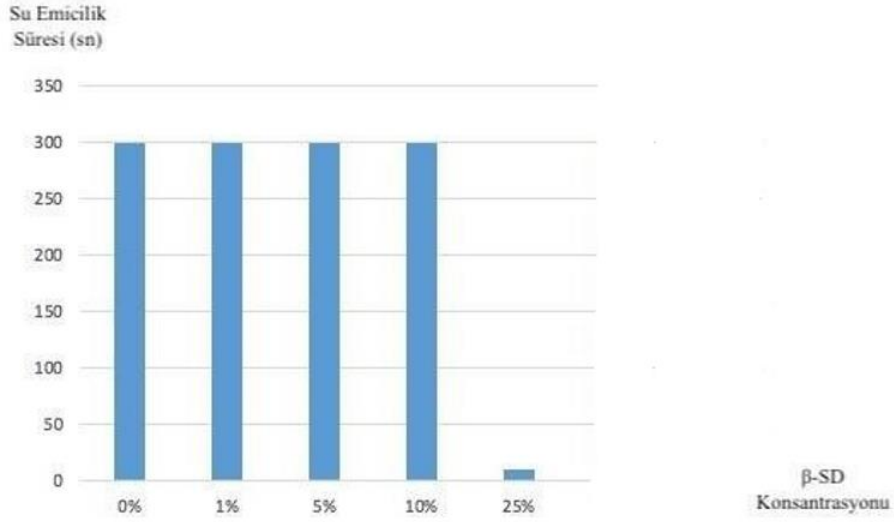
4.1.2. Süperkritik hidrofilleştirme testleri sonuçları

Süperkritik hidrofilleştirme deneyleri sonucu elde edilen bulgular Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. 95⁰C’de %25 oranında β -SD kullanılarak 15-30-60 dakika işlem süreleri boyunca deneye tabi tutulan ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması

95⁰C’de farklı işlem süreleri boyunca deneye tabi tutulan kumaş numunelerinde en iyi sonucun 60 dakika sonucunda alındığı gözlenmiştir. İşlem süresinin uzatılması, ham pamuk örme kumaşlar üzerinde hidrofilite özelliğinin kazanılmasını ve artmasını sağlamıştır.

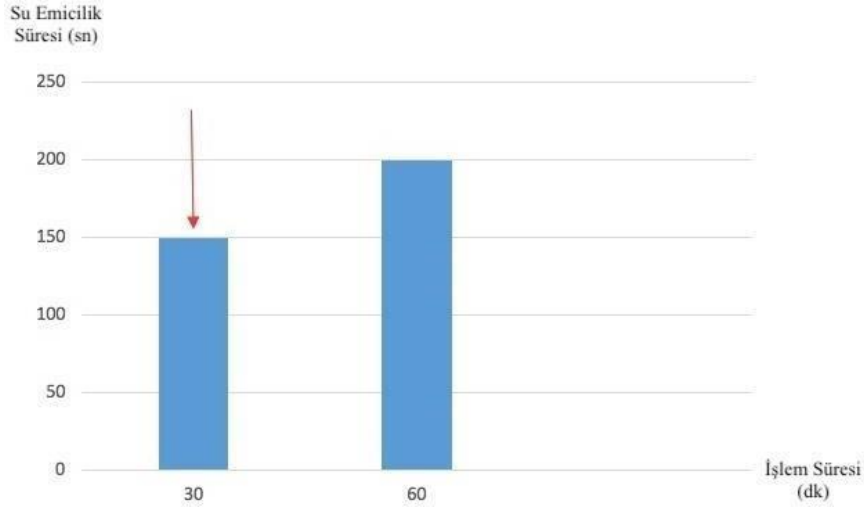


Şekil 4.6. 95⁰C’de %0-1-5-10-25 oranında β -SD kullanılarak 60’ar dakika işlem gören ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması

En iyi sonuçların alındığı 95⁰C ve 60 dakika deney şartlarında β -SD konsantrasyonları değiştirilerek tekrarlanan denemelerde, en iyi sonucun yine %25 oranında β -SD ile alındığı rapor edilmiştir. Bu sonuç, bir önceki aşamada olduğu gibi β -SD konsantrasyonunun artırılmasının, hidrofiliteye etki etmeyeceğini bir kez daha doğrulamıştır.

4.1.3. Döngülü test sonuçları

Döngülü olarak yapılan testler sonucu elde edilen bulgular Şekil 4.7’de verilmiştir.

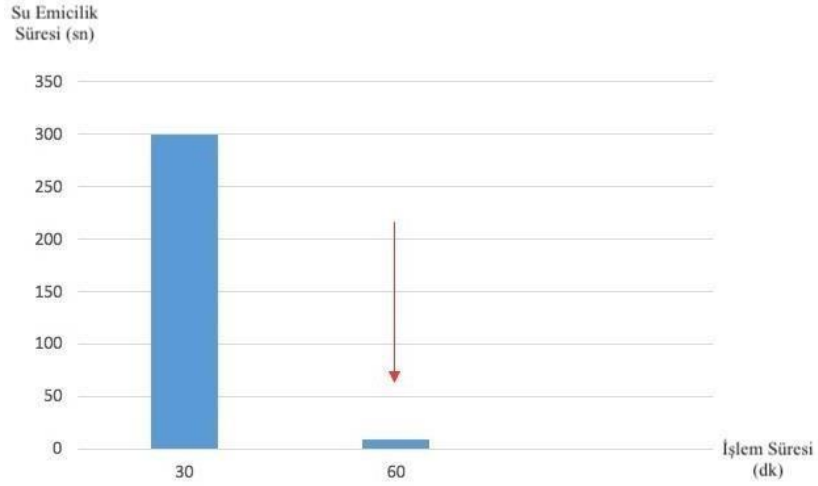


Şekil 4.7. 95⁰C’de 30 ve 60 dakika işlem süreleri boyunca döngülü olarak test edilen ham pamuk örme kumaş numunelerinin su emiciliklerinin karşılaştırılması

Döngülü testlerin amacı, tek seferde %25 oranında β -SD ile yapılan deneyin, toplamda aynı yüzdeye ulaşılacak şekilde üç kez ard arda yapıldığında lifin vereceği tepkiyi gözlemlemek, lifin üzerindeki safsızlıkların kademeli olarak temizlenmesini sağlayarak sonuçları karşılaştırmaktır. Bu bağlamda %8,3 oranında β -SD konsantrasyonu ile aynı kumaş numunesi üzerinde üç kez ard arda deneme yapıp, toplamda %25’lik optimum β -SD konsantrasyonuna ulaşılan döngülü testlerde 30 dakika işlem süresi boyunca test edilen numunede daha başarılı bir hidrofilite sağlandığı gözlemlenmiştir.

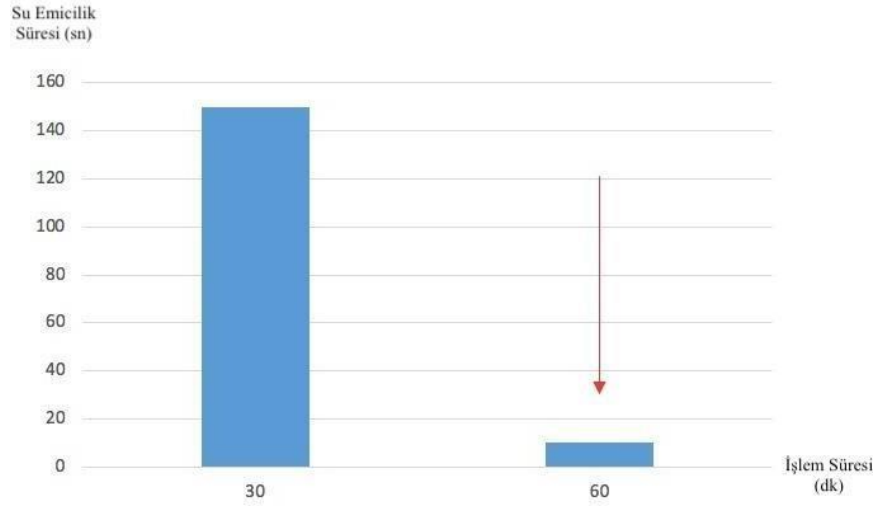
4.1.4. Ard yıkamalı test sonuçları

Ard yıkamalı testler sonucu elde edilen bulgular Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’de verilmiştir.



Şekil 4.8. 95⁰C’de %25 oranında β -SD ile 30 ve 60 dakika boyunca işleme tabi tutulduktan sonra ard yıkama yapılmayan ham pamuk örme kumaşların su emiciliklerinin karşılaştırılması

95⁰C’de %25 oranında β -SD ile 30 ve 60 dakika boyunca test edilen kumaş numunelerinin, yüksek basınçlı tüplerden çıkarılıp üzerindeki β -SD kalıntılarından arındırıldıktan sonra hiç ard yıkama yapılmaksızın su damlası testlerinde verdiği sonuç Şekil 4.8.’deki grafikte verilmiştir. 60 dakikalık deneme ard yıkama olmadan bile başarılı sonuç göstermiştir.



Şekil 4.9. 95⁰C’de %25 oranında β -SD ile 30 ve 60 dakika boyunca işleme tabi tutulduktan sonra sıcak + soğuk yıkama yapılan ham pamuk örme kumaşların su emiciliklerinin karşılaştırılması

Aynı şartlarda denemelerin yapıldığı numuneler sıcak + soğuk yıkama olmak üzere ard yıkamaya tabi tutulduklarında, yine en iyi sonucun 60 dakikalık işlem sonrası alındığı görülmüştür.

Bu sonuçlar, ard yıkama olmaksızın ve sıcak + soğuk ard yıkama uygulanarak yapılan test sonuçlarının neredeyse aynı olduğuna işarettir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tekstil sektörü, Türkiye’de ve dünyada yer alan sektörlerin başında gelmektedir. Tekstil sektörünün hammaddesini oluşturan pamuk lifi, tüm dünyada en fazla üretilen ve tüketilen doğal liftir. Pamuk; haşıl sökme, hidrofilleştirme ve ağartmadan oluşan klasik ön terbiyesi için çok fazla iş yüküne ve bunun kaçınılmaz bir sonucu olarak fazlasıyla çevresel yüke sahiptir. Bu sebeple oldukça fazla miktarda temiz su ile kimyasal madde tüketilen ve karışık prosesler içeren pamuk ön terbiye işlemleri için alternatif yöntem arayışları her geçen gün önem kazanmaktadır.

Süperkritik karbondioksit ($scCO_2$) akışkan teknolojisi, geleneksel yöntemlerle yapılan tekstil terbiye işlemlerinde bahsi geçen alternatif yöntemlerden biridir. Gerek günümüzde gerekse gelecekte daha sürdürülebilir tekstil hedefini ulaşılabilir kılan bu yenilikçi teknoloji ile pamuk lifinin hidrofilleştirilmesi mümkün görünmektedir. Alışlagelmiş klasik hidrofilleştirme yönteminde pamuklu mamuller, oldukça fazla su kullanılarak yüksek sıcaklıklarda ve bazik çözeltiler varlığında kaynatılmaktadır. Bu tez çalışmasında süperkritik karbondioksit ($scCO_2$) akışkan teknolojisi ile pamuklu mamullerin susuz ortamda hidrofilleştirilmesi ve çevreye deşarj edilen tehlikeli kirliliğin azaltılması amaçlanmıştır.

Deney planında ilk aşama olan farklı sıcaklık testlerinde optimum sıcaklık koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla 55, 60, 65, 75, 85, 95 ve $105^{\circ}C$ ’ler olmak üzere altı farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Bu çalışmalar esnasında sıcaklık dışındaki parametreler sabit tutulmuştur. β -SD oranı %25’tir ve işlem süreleri 30 dakikadır. Basınc Eren ve arkadaşlarının 2019 tarihli yayınlarından referans alınarak 133 bar olarak belirlenmiştir. En nihayetinde numunelerin su emiciliği su damlası testleri uygulanarak karşılaştırılmıştır. Elde edilen veriler; 55, 60, 65, 75, 85 ve $105^{\circ}C$ ’lerde çalışılan numunelerde su damlasının emilme süresi 300 saniyeyi aşarken, $95^{\circ}C$ ’de (133 bar, $293,76 \text{ kg/m}^3$) çalışılan numunede su damlasının 180 saniyede emildiği yönündedir. Bu sonuç, düşük sıcaklıkların hidrofilite kazanılmasında yeterli olmayacağı gibi gereğinden fazla yüksek sıcaklıkların da hidrofiliteyi iyileştirmeyeceği, hatta herhangi bir etkisi olmayacağını göstermektedir.

İlk aşamaya en iyi sonucun elde edildiği 95⁰C'ye yakın olan bazı sıcaklıklarda β -SD oranı değiştirilerek devam edilmiştir. Bu bağlamda 75⁰C (133 bar, 381,46 kg/m³) ve 85⁰C (133 Bar, 329,01 kg/m³) sıcaklıklarda %40 ve %50 oranında β -SD kullanılarak, ve ardından 105⁰C'de (133 Bar, 268,11 kg/m³) %10 ve %20 oranında β -SD kullanılarak denemeler yapılmıştır. Elde edilen veriler bir önceki adımda alınan sonuçları destekler niteliktedir, bunun yanı sıra β -SD oranının artırılmasının yeterli sıcaklık sağlanmadığı sürece hidrofiliteye herhangi bir katkısı olmayacağı belirlenmiştir.

Deneyisel çalışmaların ikinci aşaması olan süperkritik hidrofilileştirmede, ilk aşama deneylerinin en iyi sonucu olan 95⁰C, 133 bar, 293,76 kg/m³ şartlarında ve %25 oranında β -SD ile işlem süreleri değiştirilerek testler yapılmıştır. 15-30-60 dakika işlem süreleri boyunca üçer kez denemeye tabi tutulan numunelerin su emicilikleri su damlası testi ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda en iyi sonuç 60 dakika boyunca işlem gören numuneye ait olmuştur (10 saniye). İşlem süresinin uzatılması ham pamuk örme kumaş üzerinde hidrofilite özelliği kazanılmasını ve artmasını sağlamıştır.

Elde edilen verilerden yola çıkarak denemeler 95⁰C'de % 0-1-5-10-25 oranlarında β -SD kullanılarak 60'ar dakika işlem süresi boyunca tekrarlanmıştır. Amaç β -SD oranının artırılmasının veya azaltılmasının işlem süresiyle bağlantılı olacak şekilde hidrofiliteye olan etkisinin araştırılmasıdır. Sonuç olarak en iyi su emicilik yine %25 oranında β -SD kullanılan numunede gözlemlenmiş (10 saniye) ve bir önceki aşamada olduğu gibi optimum β -SD oranı dışında bir konsantrasyonun hidrofiliteye etki etmeyeceği anlaşılmıştır.

Üçüncü aşama olan döngülü testlerde aynı kumaş numunesi, 95⁰C, 133 Bar, 293,76 kg/m³ şartlarında toplamda %25 olacak şekilde ard arda üç kez %8,3 oranında β -SD ile 30 ve 60 dakika boyunca muamele edilmiştir. Numuneler tekrarlar arasında herhangi bir işleme veya ard yıkamaya tabi tutulmamıştır. Bu denemenin amacı lifin kademeli olarak temizlenmesinde vereceği tepkiyi gözlemlemektir. Deney sonucunda 30 dakikalık işlem daha başarılı olmuştur. Su emicilik süresi 150 saniye dolaylarındadır, 60 dakikalık işlemde ise 300 saniyeyi aşmıştır. Ancak tek seferde %25 oranında β -SD ile 30 dakikalık işlem yapıldığında elde edilen sonuçlar ile arasındaki fark oldukça azdır (30 saniye).

Bu durum, 30'ar dakikalık üç ard arda uygulamanın sebep olacağı enerji sarfiyatı ve vakit kaybı açısından yeni bir tartışma konusudur.

Dördüncü ve son aşamada ard yıkamalı testler yapılmıştır. Tüm aşamalar boyunca en iyi sonuçlar olan 95°C, 133 Bar, 293,76 kg/m³ şartlarında ve %25 oranında β -SD kullanılarak 30 ve 60 dakika boyunca işlem gören numuneler üzerinde yıkama olmaksızın ve sıcak + soğuk yıkama olmak üzere iki ayrı ard yıkama gerçekleştirilmiştir. Bu ard yıkama işlemleri 1:20 banyo oranındaki su içerisinde 5'er dakika karıştırılmak suretiyle yapılmış, numuneler kuruduktan sonra su damlası testleri ile su emicilikleri karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak ard yıkama yapılmayan numuneler arasında 60 dakika boyunca işlem gören kumaşta su emicilik süresi 10 saniye olarak rapor edilmiş, 30 dakikalık işlemde sonuçların ilk aşama sonuçlarıyla benzer olmuş (180 saniye), anlamlı bir sonuç vermemiştir.

Aynı şartlarda denemelerin yapıldığı numuneler sıcak + soğuk yıkama ard yıkamaya tabi tutulduklarında, sonuçların neredeyse aynı olduğu gözlemlenmiştir (60 dakikalık işlemde yaklaşık 10 saniye). Buradan çıkarılacak sonuç ard yıkama olmaksızın da aynı sonucun elde edebileceğidir.

Bu tez çalışması sonucunda pamuk liflerinin β -SD kullanılarak süperkritik karbondioksit akışkan ortamında susuz bir şekilde hidrofilleştirilebileceği belirlenmiştir. Klasik yöntemlerin aksine su sarfiyatı olmadan ve ağır kimyasallar kullanılmadan, çevreci ve sürdürülebilir bir yöntemle pamuk liflerinin safsızlıklarından arındırılabilmesi, su emicilik kazandırılabilmesi oldukça açıktır. Bu sonuçlar, süperkritik karbondioksit akışkan teknolojisinin gelecekte tekstil sektöründe umut verici işler başaracağına bir göstergesidir.

KAYNAKLAR

- Alhalabi, K. 2007. Suriye Ve Türkiye’de Üretilen Pamuk Liflerinin Özelliklerinin Ve Eğrilme Yeteneklerinin Karşılaştırılmalı İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi.
- Anonim, 2021. Ultrason. <https://tr.wikipedia.org/wiki/Ultrason>.
- Anonim, 2021. Beta Cyclodextrin. <http://www.cyclolab.hu/services4.html>
- Aniş, P. 1998. Tekstil Ön Terbiyesi. Alfa Kitabevi, Bursa.
- Arslan, M. 2012. Manyetik B-Siklodekstrin Nanopartiküllerin Sentezi Ve Bazı Kiral Karboksilik Asitlere Karşı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi.
- Avcı, A., Dönmez, S. 2010. Siklodekstrinler Ve Gıda Endüstrisinde Kullanımları. A review. GIDA (2010) 35 (4): 305-312.
- Ayyıldız, A.D. 2012. Kötü Kokuları Absorbe Edebilen Bir Tekstil Ürünü Tasarımı. Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Batman, E. 2008. Yeni Fosfin Ligandları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Süperkritik Karbondioksitte Çözünürlüklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi.
- Benli, H. 2015. Selüloz Esaslı Tekstil Materyalleri İçin Çevre Dostu Terbiye Proseslerinin Oluşturulması: Yeşil Fabrika. Erciyes Üniversitesi.
- Bezerra, F.M., Lis, M.J., Firmino, H.B., Silva, J.G.D., Valle, R.C.S.C., Valle, J.A.B., Scacchetti, F.A.P., Tessaro, A.L. 2020. The Role of β -Cyclodextrin in the Textile Industry. A review. Molecules 2020, 25, 3624; doi:10.3390/molecules25163624.
- Bhaskara-Amrit, U.R., Agrawal, P.B., Warmoeskerken, M.M.C.G. 2011. Applications Of B -Cyclodextrins In Textiles. Autex Research Journal, Vol. 11, No4.
- Bora, N., Kahraman, M.V., Apohan Kayaman, N., Ogan, A. 2006. Siklodekstrin Modifiye Hidrojellerde İlaç Salınımının İncelenmesi. Marmara Üniversitesi.
- Bowman, L.E., Caley, C.G., Hallen, R.T., Butenhoff, A. 1996. Sizing and Desizing Poliester/Cotton Blend Yarns Using Liquid Carbon Dioxide. Textile Research Journal, 66(12): 795-802.
- Bowman, L.E., Caley, C.G., Hallen, R.T., Butenhoff, A. 1998. Advances In Carbon Dioxide Based Sizing and Desizing. Textile Research Journal, 68(10):732-738.
- Brunner, G. 2003. Supercritical fluids: technology and application to food processing. Journal of Food Engineering 67 (2005) 21-33.
- Clifford, A.A., Williams, J.R. 2000. Supercritical Fluid Methods and Protocols.
- Çelebi, N. 1987. Siklodekstrinler 1 Özellikleri, Hazırlama Yöntemleri ve Klatrat Bileşikleri. FABAD Farm. Bil. Der. 12, 5-15.

Çelen N., Bilensoy, E., Çalış, S. 2015. Siklodekstrinler ve Biyomedikal Alandaki Uygulamaları. Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy Volume 36 / Number 1 / July 2016 / pp. 50-69.

Çolak, N., Tülek, Y. 2003. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu. GIDA (2003) 28 (3) : 313-320.

Digilli, M. 2015. A Study on Insect Repellency Effects of Bamboo 100%, Soybean 100%, Organic Cotton 100% and Cotton 100% Knitted Fabrics. Gaziantep Üniversitesi.

Dündar, E. 2008. Çeşitli Selülozik İpliklerden Üretilen Örmeye Kumaşların Performanslarının Karşılaştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi.

Erdem, A. 2016. Hidrofil Pamuk Üretiminde Alternatif Yöntemlerin Araştırılması. Erciyes Üniversitesi.

Eren, H.A., Avinç, O.O., Eren, S. 2018. Süperkritik Karbondioksit Akışkan Ortamında (Susuz) Pamuğun Hidrofilleştirilmesi ve Ağartılması. Bursa Uludağ Üniversitesi.

Erişmiş, B. 2012. Tekstil Terbiye İşlemlerinde Ultrason Kullanımı. Bursa Uludağ Üniversitesi.

Erkan, M. 2013. Pamuk Lifi İle Uyumlu Sentetik Lif Karışımlarından İplik Ve Kumaş Üretilip Özelliklerinin Karşılaştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi.

Güzel, G. 2010. Tekstilde Pamuğun Standardizasyonunun Önemi Üzerine Bir Araştırma. Çukurova Üniversitesi.

Kahraman, A. 2019. Cotton Value Chain And Upgrading Strategies Of Cotton Producers In The Value Chain: The Case Of Şanlıurfa. Middle East Technical University.

Karapınar, E., Sarıışık, M.O. 2004. Scouring Of Cotton With Cellulases, Pectinases And Proteases. Fibres and Textiles In Eastern Europe, Vol. 12, No. 3(47).

Kaya, K., Güzel, B. 2011. Doğal Ve Sentetik Elyafların Süper Kritik Karbon Dioksit Ortamında Boyanması. Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi Yıl:2011 Cilt:26-2.

Kazarian, S.G. 2000. Polymer Processing with Supercritical Fluids. Polymer Science, Ser. C, Vol.42, No:1, 2000, pp. 78-101.

Kılık, Ç. 2014. Pamuklu Örmeye Tekstil Yüzeylerinin Ön Terbiye İşlemlerinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi.

Knez, Z., Markocić, E., Leitgeb, M., Primožić, M., Knez Hrncić, M., Skerget, M. 2014. Industrial applications of supercritical fluids. A review. Energy 77 (2014) 235-243.

Min, O.R. 2005. Molecular Cloning Of Cyclodextrin Glucanotransferase Gene From Bacillus. Universiti Teknologi Malaysia.

- Montero, G., Smith, C.B., Walter, A.H., Butcher, D.L. 2000. Supercritical Fluid Technology in Textile Processing. A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4806-4812.
- Özbey, G. 2019. Selülozik Materyallerin Bentonit İle Ağartılması Olanaklarının Araştırılması. Bartın Üniversitesi.
- Özgen, H. 2018. Farklı Yöntemlerle Pamuklu Örme Kumaşın Enzimatik Hidrofilleştirilmesi. Bartın Üniversitesi.
- Öztürk, D. 2010. Pamuk Ve Poliester Terbiyesinde Ozon Kullanımının Araştırılması. Bursa Uludağ Üniversitesi.
- Pekyardımcı, Ş. 1991. Süperkritik Akışkanlar Teknolojisi. *Gıda* (1991) 16 (6) 407-411. Ankara.
- Perrut, M. 2000. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments And Economic Issues. *Ind.Eng.Chem.Res.* 2000, 39, 4531-4535.
- Radu, C.D., Parteni, O., Ochiuz, L. 2015. Applications of Cyclodextrins in Medical Textiles. A review. *Journal of Controlled Release*, doi: 10.1016/j.jconrel.2015.12.046.
- Reverchon, E., Adami, R. 2005. Nanomaterials and supercritical fluids. A review. *J. of Supercritical Fluids* 37 (2006) 1–22.
- Scacchetti, F.A.P., Pinto, E., Soares, G.M.B. 2017. Functionalization and characterization of cotton with phase change materials and thyme oil encapsulated in beta-cyclodextrins. *Progress in Organic Coatings* 107 (2017) 64–74.
- Sihvonen, M., Jarvenpaa, E., Hietaniemi, V., Huopalahti, R. 1999. Advances in supercritical carbon dioxide Technologies. A review. *Trends in Food Science & Technology* 10 (1999) 217-222.
- Singh, N., Sahu, O. 2018. Sustainable cyclodextrin in textile applications. The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00004-6>.
- Radu, C.D., Parteni, O., Ochiuz, L. 2015. Applications of Cyclodextrins in Medical Textiles. A review. *Journal of Controlled Release*, doi: 10.1016/j.jconrel.2015.12.046.
- Reverchon, E., Adami, R. 2005. Nanomaterials and supercritical fluids. A review. *J. of Supercritical Fluids* 37 (2006) 1–22.
- Scacchetti, F.A.P., Pinto, E., Soares, G.M.B. 2017. Functionalization and characterization of cotton with phase change materials and thyme oil encapsulated in beta-cyclodextrins. *Progress in Organic Coatings* 107 (2017) 64–74.

Sihvonen, M., Jarvenpaa, E., Hietaniemi, V., Huopalahti, R. 1999. Advances in supercritical carbon dioxide Technologies. A review. Trends in Food Science & Technology 10 (1999) 217-222.

Singh, N., Sahu, O. 2018. Sustainable cyclodextrin in textile applications. The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00004-6>.

Soydaş, Ş. 2016. Ozon Teknolojisinin Dokuma Havlu Kumaşlarda Hidrofilite Ve Ağartma Özelliğine Etkisinin Araştırılması. Pamukkale Üniversitesi.

Szejtli, J. 1996. Utilization of cyclodextrins in industrial products and processes. J. Mater. Chem., 1997, 7(4), 575–587.

Şahin, U.K. 2003. Pektinaz Enzimleriyle Pamuklu Tekstil Ürünlerinin Ön Terbiye İşlemlerinin Yapılması. İstanbul Teknik Üniversitesi.

Şengöz, N.G., Öztanır, İ. 2009. Siklodekstrinler Ve Tekstil Uygulamaları. The Journal of Textiles and Engineer, 16, 73-74.

Topal, B. 2015. Kemik Doku Mühendisliğinde Melatonin-B Siklodekstrin İnküzyon Komplekslerinin Etkinliğinin Araştırılması. Hacettepe Üniversitesi.

Ünal, S., Yücel, Ç., Tort, S., Tekeli, M.Ç., Aktaş, Y., Bilensoy, E. 2016. Dosetakselin Siklodekstrin Türevleri İle Farklı Yöntemlerle Kompleks Oluşturması Ve Oluşan İnküzyon Komplekslerinin Karakterizasyonu. Journal Of Health Sciences, 2017; 26:119-125.

Van der Veen, B.A., Uitdehaag, J.C.M., Dijkstra, B.W., Dijkhuizen, L. 2000. Engineering Of Cyclodextrin Glycosyltransferase Reaction And Product Specificity. A review. Biochimica et Biophysica Acta 1543 (2000) 336-360.

Voncina, B., Vivod, V. 2013. Cyclodextrins in Textile Finishing, Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing. <http://dx.doi.org/10.5772/53777>.

Wang, C., Lin, W. 2001. Scouring and Dyeing of Polyester Fibers In Supercritical Carbon Dioxide. Journal Of Chemical Engineering Of Japan, 34(2): 244-248.

Yeşilbaş, O. 2011. Tekstil Liflerinin Polarize Işık Mikroskobu İle Analizi. İstanbul Üniversitesi.

Yılmaz, M. 2009. Süperkritik Akışkan Ortamında Kopolimerizasyon. Ankara Üniversitesi.

Yurtdaş, G. 2010. Flukonazol Ve Ketokonazol'ün B-Siklodekstrin İle Hazırlanan Kompleksleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar. Anadolu Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatma YÜKSEL
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa / 15.04.1991
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bursa Süleyman Çelebi Lisesi
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Kaplan Okulları Kimya Öğretmeni (2018-2020)
İletişim (e-posta) : fozkanyuksel@gmail.com
Yayınları : YÜKSEL, F., YİĞİT, İ., EREN, S., EREN, H.A.,
AVİNÇ, O.O., Beta Siklodekstrinin Tekstil Endüstrisinde Kullanım Alanları,
UBAK 9. Uluslararası Fen ve Mühendislik Bilimleri Araştırmaları Kongresi,
Aralık 2020, 381-386.

