



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MODİFİYE NANOSELÜLOZUN KİMYASAL, REOLOJİK,
MORFOLOJİK VE TERMAL ANALİZİ**

AHMET AKINCI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. AYHAN TOZLUOĞLU**

DÜZCE, 2018

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE NANOSİLÜLOZUN KİMYASAL, REOLOJİK,
MORFOLOJİK VE TERMAL ANALİZİ**

Ahmet AKINCI tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Saim ATEŞ

Kastamonu Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim ŞAHİN

Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 21/09/2018

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

21 Eylül 2018

Ahmet Akıncı

TEŐEKKÖR

Yapmıő olduğum bu çalışmada tÖm desteklerinden dolayı danışman hocam Doç. Dr. Ayhan TOZLUOğLU'na teőekkÖr ederim.

Bu alıőma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz teőekkÖrlerimi sunarım.

Bu tez alıőması, TÖrkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK) tarafından 114O022 nolu proje ile desteklenmiőtir.

21 EylÖl 2018

Ahmet AKINCI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ.....	III
ÇİZELGE LİSTESİ.....	V
KISALTMALAR	VI
SİMGELER	VII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. NANOTEKNOLOJİ	3
1.1.1. Nanoteknolojinin Gelişimi.....	4
1.1.2. Nanomateryallerin Üretim Teknikleri.....	4
1.1.3. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları	5
1.2. NANOLİFLER	5
1.3. NANOSELÜLOZ	7
1.3.1. Nanoselülozun Tarihsel Gelişimi ve Terminoloji.....	9
1.3.2. Nanoselüloz Üretimi.....	10
1.3.3. Nanoselüloz Boyutları ve Kristallinitesi.....	12
1.3.4. Nanoselülozun Yapısal Karakterizasyonu.....	13
1.3.5. Nanoselülozların Kullanım Alanları	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM	20
2.1. HAMMADDE TEMİNİ.....	20
2.2. LİF ÜRETİMİ	20
2.3. MFC-OX VE NFC-OX ÜRETİMİ	21
2.3.1. Oksidasyon.....	22
2.3.2. Homojenleştirme (Fluidizing-Jelleştirme)	23
2.4. UYGULANAN ANALİTİK ÖLÇÜMLER	24
2.4.1. HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) Analizleri.....	24
2.4.2. FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre) Analizleri.....	25

2.4.3. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Analizleri.....	25
2.4.4. Reometre Analizleri	25
2.4.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analizleri	26
2.4.6. TGA-DT (Diferansiyel Termogravimetri) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizleri	26
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
3.1. VERİM, VİSKOZİTE VE KAPPA ANALİZLERİ	27
3.2. KİMYASAL ANALİZLER	29
3.2.1. HPLC Analizleri.....	29
3.2.2. FTIR Analizleri	33
3.2.3. ¹³ C-NMR Analizleri	35
3.3. REOLOJİK (VİSKOELASTİK) ANALİZLER.....	38
3.3.1. Kraft Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen Reolojik Analizler	38
3.4. MORFOLOJİK VE YAPISAL ANALİZLER	45
3.4.1. SEM Analizleri	45
3.5. TERMAL ANALİZLER.....	47
3.5.1. DSC Analizleri.....	47
3.5.2. TGA Analizleri	49
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	52
5. KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Selüloz moleküllerinin bir araya gelmesi ile oluşan elementer fibriller .	6
Şekil 1.2. Ağaçtan selüloza doğru olan tüm yapısal birimler	7
Şekil 1.3. Transmission elektron mikroskobu görüntüleri a) MFC b) NCC	8
Şekil 1.4. Nanoselüloz türlerinden MCC, NCC ve MFC arasındaki farklılıklar	9
Şekil 1.5. Bir nanoselüloz uygulaması sonucunda lifler arasında nanoselüloz yer aldığı drenaj	17
Şekil 1.6. Fibrillenmiş olan lif yüzeylerinin görünümü	17
Şekil 2.1. MFC, NFC, MFC-OX ve NFC-OX üretiminde uygulanan iş akışı.	22
Şekil 2.2. Çalışma kapsamında üretilen örnek MFC-OX ve NFC-OX jelleri ve homojenizator makinesi.	24
Şekil 3.1. Tam kuru yonga ağırlığına oranla, kraft pişirme işlemleri sonrası çözünen karbonhidrat ve lignin oranları.	28
Şekil 3.2. Bazik ortamda, TEMPO aracılığındaki selülozun yükseltgenme reaksiyonu mekanizması.	30
Şekil 3.3. Selülozun PINO oksidasyonu.	30
Şekil 3.4. Selülozun periyodat oksidasyonu.	31
Şekil 3.5. Ağartılmış kraft hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyon işlemleri sonrasında elde edilen materyallerde çözünen karbonhidrat oranları	31
Şekil 3.6. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerin FTIR analizleri.	33
Şekil 3.7. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin FTIR analizleri.	35
Şekil 3.8. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin ¹³ C-NMR analizleri.	36
Şekil 3.9. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen NFC örneklerinin ¹³ C-NMR analizleri	37
Şekil 3.10. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerin kayma gerilimi-kayma hızı değerleri	39
Şekil 3.11. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerin viskozite-kayma hızı değerleri.	40
Şekil 3.12. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerin Tan & değerleri.	41
Şekil 3.13. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin kayma gerilimi-kayma hızı değerleri.	42
Şekil 3.14. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin viskozite-kayma hızı değerleri.	43
Şekil 3.15. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX örneklerinin Tan & değerleri.	44
Şekil 3.16. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları	

sonucu elde edilen NFC-OX örneklerinin Tan & değerleri.	44
Şekil 3.17. a) H1 hamur liflerinin SEM görüntüleri 100 µm skalasında.....	45
Şekil 3.18. a) H1O1 b) H1O2 c) H1O3 SEM görüntüleri.	45
Şekil 3.19. a1-a2) H1Omox1 b1-b2) H1Omox2 c1-c2) H1Omox3 SEM görüntüleri. ..	46
Şekil 3.20. a1-a2) H1Onox1 b1-b2) H1Onox2 c1-c2) H1Onox3 SEM görüntüleri.....	46
Şekil 3.21. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin DSC analizleri.	47
Şekil 3.22. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin FTIR analizleri.....	48
Şekil 3.23. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin TGA analizleri.	49
Şekil 3.24. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin bozunma miktarları.	50
Şekil 3.25. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin TGA analizleri	51
Şekil 3.26. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin bozunma miktarları.	51

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Nanoselülozik malzemelerin farklı türleri	8
Çizelge 1.2. Farklı üretim metotları ile elde edilen nanoselülozlarda çap değerleri.	12
Çizelge 3.1. <i>Eucalyptus camaldulensis</i> odun yongalarının kimyasal bileşenleri	27
Çizelge 3.2. Kraft hamur üretim yöntemi ve her bir ağartma kademesi sonrasında elde edilen verim, kappa ve viskozite değerleri.	28
Çizelge 3.3. Hamur üretimi ve ağartma kademeleri sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.	29
Çizelge 3.4. Kraft hamuru oksidasyon işlemleri sonrasında hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.	32

KISALTMALAR

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıtma
CMC	Karboksimetil selüloz
C-PAM	Katyonik poliakrilamid
CS	Katyonik nişasta
DP	Depolimerizasyon derecesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ECF	Elemental Clorin Free
EPTMAC	Epoksi propil trimetilamonyum klorit katyonizasyonu
FEG	Emisyonlu tabanca
FTIR	Fourier Transform Infrared
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
LAP	Laboratuvar analitik prosedürleri
MAS	Magic angle spinning
MCC	Mikro kristalin selüloz
NCC	Nano kristalin selüloz
NFC	Nano fibrillenmiş selüloz
NFC-OX	Oksidasyon sonrası nano fibrillenmiş selüloz
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NREL	National Renewable Energy Laboratory
ODEP	Oksijen-klordioksit-alkali-peroksit
PINO	N-hidroksiftalimit
PLA	Poliaktid film
RID	Refractive Index Detector
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TAPPI	Selüloz ve Kâğıt Endüstrisi Teknik Birliği
TC	Türkiye Cumhuriyeti
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEMPO	2.2.6.6 tetramethylpiperidine-1-oxyl
TGA	Termal ölçüm cihazı
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UV	Ultraviyole
WAXS	Geniş açılı x-ray saçılması
yy	Yüzyıl

SİMGELER

AQ	Antrakinon
C	Karbon
$C_6H_{10}O_5$	Glikoz anhidrit birimi
CH	Karbon hidrojen
ClO_2	Klor dioksit
cm	Santimetre
dak	Dakika
g	Gram
GPa	Elastikiyet modülü
H_2O	Su
H_2O_2	Hidrojen peroksit
H_2SO_4	Sülfirik asit
HCl	Hidroklorik asit
HPC	Hidroksipropil selüloz
kg	Kilogram
kw	Kilowatt
kWh	Kilowatt saat
lt	Litre
m^2	Metrekare
Mg	Magnezyum
$MgSO_4$	Magnezyum sülfat
MHz	MegaHertz
mM	Milimol
mm	Milimetre
mmol	Milimolar
mol	Molar
mPa	Megapaskal
MWh	Megawatt saat
NaBr	Sodyum bromür
NaCl	Sodyum klorür
$NaClO_2$	Sodyum klor dioksit
$NaIO_4$	Sodyum periyodat
NaOH	Sodyum hidroksit
NHPI	N-hydroxyphthalimide
nm	Nanometre
O	Oksijen
O_2	Dioksit
OH-	Hidroksil grubu
psi	Basınç birimi
rpm	Devir sayısı

w/w
ZnSe
 μL
 μm
 $^{\circ}\text{C}$

Konsantrasyon
Çinko selenür
Mikrolitre
Mikrometre
Santigrad derece



ÖZET

MODİFİYE NANOSELÜLOZUN KİMYASAL, REOLOJİK, MORFOLOJİK VE TERMAL ANALİZİ

Ahmet AKINCI

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU

Eylül 2018, 59 sayfa

“Modifiye Nanoselülozun Kimyasal, Reolojik, Morfolojik ve Termal Analizi” adlı bu çalışma kapsamında; Ökalyptus (*Eucalyptus camaldulensis*) odun yongasından ağartılmış kraft hamur lifi elde edilmiş, müteakiben ağartılan hamur lifi 2.2.6.6 tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO), N-hidroksiftalimit (PINO), ve periyodatla (IO4⁻) modifiye edilmiştir. Elde edilen örneğin, homojenizatörden geçirilip nano boyuta indirgenmesiyle modifiye nanoselüloz ortaya çıkmıştır. Modifiye nanoselülozların kimyevi özelliklerinin belirlenmesinde High Performance Liquid Chromatography (HPLC) ve Fourier Transform Infrared (FTIR) cihazlarından, morfolojik analizleri için ise Scanning Electron Microscopy (SEM) cihazından istifade edilmiştir. Çalışma kapsamında modifikasyonların ardından moleküler ve amorf yapıda değişim olduğu görülmüştür. TEMPO ve PINO oksidasyonu ile kıyaslandığında periyodatın glikoz üzerinde daha etkili olduğu saptanmıştır. Morfolojik analizler kapsamında ise; TEMPO’nun periyodat ve PINO’ya kıyasla lif yapısının boyutsal değişimi bakımından daha etkin olduğu belirlenmiştir. Son zamanlarda nano düzeylerde yapılan çalışma sayısında artış olduğu görülmektedir. Nano boyutlarda nanoselüloz üretimi ile bu nanoselülozun modifikasyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın neticesinde modifiye nanoselülozlar kimyasal ve morfolojik özellikleri bakımından incelendiğinde, işlemler esnasında kullanılan kimyasalların nanoselülozun üzerinde değişik etkilere sebep olduğu belirlenmiştir. Söz konusu bulgular ışığında bu çalışmanın literatüre katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: FTIR, HPLC, Modifikasyon, Nanoselüloz, SEM.

ABSTRACT

CHEMICAL, RHEOLOGICAL, MORPHOLOGICAL AND THERMAL ANALYSIS OF MODIFIED NANOCELLULOSE

Ahmet AKINCI

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Forest Industry
Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Ayhan TOZLUOĞLU

September 2018, 59 pages

Within the scope of this study titled "Modified Nanocelulose Chemical, Rheological, Morphological and Thermal Analysis"; Kraft pulp fiber bleached with eucalyptus (*Eucalyptus camaldulensis*) wood chips was obtained, followed by modification of the bleached pulp fiber 2.2.6.6 tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO), N-hydroxyphthalimide (PINO), and periodate (IO₄⁻). The resulting product was passed through a homogenizer and reduced to nano size, resulting in modified nanocelulose. The modified nanocelluloses were analyzed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Fourier Transform Infrared (FTIR) devices for chemical analysis and Scanning Electron Microscopy (SEM) device for morphological analysis. Within the scope of the study, it was observed that the molecular and amorphous structure was changed after the modifications and periodate was found to be more effective on glucose compared to PINO and TEMPO. Within the scope of morphological analyzes; TEMPO was found to be more effective in terms of dimensional change of the fiber structure compared to periodate and PINO. Recently, number of the studies conducted at the nano level has been increasing. This nanocellulose modification was successfully accomplished with nanocellulose production in the nanoscale dimensions. As a result of this study, when the modified nanocelluloses were examined in terms of their chemical and morphological properties, it has been determined that the chemicals used during the treatment had different effects on the nanocelulose. In the light of finding, it has been evaluated that this study will contribute to the literature.

Keywords: FTIR, HPLC, Modification, Nanocellulose, SEM.

1. GİRİŞ

19.yy'dan itibaren yaşanan sanayi devrimi, ardından otomotiv alanında yaşanan gelişmeler ve sonrasında 20.yy'dan itibaren fizikte kuantum mekaniği kuramları ile birlikte bilgisayar teknolojisinde görülen gelişmeler endüstri ve sanayinin çok hızlı bir şekilde büyümesine neden olmuştur. Bilhassa yakın zaman içinde teknoloji ve bilim alanındaki gelişmeler inanılması güç bir düzeye ulaşmıştır. Malzeme teknolojisinde yaşanan tüm bu gelişmelerden dolayı insanoğlunun malzemeye olan ihtiyacı giderek artmıştır. Oldukça yeni bir devrim olan nanoteknoloji günümüzde bilim adamlarınca çok yaygın bir şekilde araştırılmaya devam edilmektedir.

Günümüzde nanoteknoloji internetin icadından sonraki en büyük buluş olarak kabul edilmektedir. Bilim adamları nanoteknolojiyi ikinci sanayi devrimi şeklinde nitelendirmektedir. Gelişmiş ülkelerin kamu sektörleri nanoteknoloji alanında çok fazla yatırım yapmaktadırlar. Günümüzde ülkeler açısından nanoteknoloji stratejik bir önem arz etmektedir. Özellikle gelişmiş ülkeler nanoteknoloji üzerine eğitim programları ile çalışmalar geliştirmektedirler. Ancak ülkemizde nanoteknoloji konusundaki araştırmalarının pek çoğu kurumsal olarak sürdürülmektedir. Geleceğin teknolojisi şeklinde nitelendirilen nanoteknoloji konusunda ülkemiz çağın gerisine düşmek istememektedir. Konuya ilişkin olarak TÜBİTAK'ın hazırladığı Vizyon 2023 Programı çerçevesinde nanoteknolojiye yönelik konular öncelik taşıyan konular olarak ele alınmıştır.

Ülkemizdeki bazı üniversite ve kurumlar tarafından medikal ve tekstil alanlarında konuya ilişkin araştırmalar yapılmaktadır. Ancak orman ürünleriyle ilgili alanlarda nanoteknoloji araştırmaları yapan kurum ise yok denecek kadar azdır.

Nanoselülozun elde edilmesinde genel olarak lignoselülozik hammadde kaynakları kullanılır. Ayrıca nanoselüloz fiziksel özellikleriyle, kimyasal ve morfolojik yapılarından faydalanılarak endüstriye olumlu etkiler kazandıran bir hammaddedir. Nanoselülozun kullanım alanının çok fazla olmasına rağmen, ülkemizde değişik biyokütlelerden nanoselüloz üretimi konusunda henüz yeterli çalışma bulunmamaktadır.

Nanoselüloz ise genel olarak iki farklı türde bulunmaktadır. Bunlar;

- Liflendirilmiş nanoselüloz (MFC veya NFC)
- Kristal nanoselüloz (MCC veya NCC)

olarak adlandırılırlar. MFC (mikro fibrillenmiş selüloz) ve NFC (nano fibrillenmiş selüloz), kimyasal ya da enzimatik reaksiyonlar öncesinde veya sonrasında mekanik bir etki sonucu delaminasyonu ile oluşan, çapları 3-60 nm arasında, boylarının da birkaç µm'ye kadar uzadığı türlerdir. MCC (mikro kristalin selüloz) ve NCC (nano kristalin selüloz) ise asit hidrolizi ile üretilen, 5-70 nm çapa, 100-250 nm aralığında değişen boylara sahip türlerdir.

MFC ve NFC üretiminde, kullanılan hammadde, hemiselüloz ve lignin içeriği ile birlikte uygulanan kimyasal, enzimatik ve mekanik işlemlerin, elde edilen nanoselülozun fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Ayrıca bunlara ilave olarak farklı üretim metotlarıyla üretilen örnekler, genellikle morfolojik özellikleri benzerlik gösterir. Ancak çap ve uzunluk gibi boyutsal özellikler açısından farklılıklar göstermektedir.

Bu çalışmadaki amacımız nanoselüloz üretim aşamalarında modifiye uygulamalar gerçekleştirerek daha üstün özelliklere sahip nanoselüloz üretmektir.

Çalışmada, modifikasyonda kullanılan kimyasalların nanoselülozun fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkileri üzerinde durulmuştur. Literatürde modifikasyon amacıyla en sık kullanılan kimyasal TEMPO olmaktadır. Nanoselüloz üretim aşamalarında en çok kullanılan TEMPO oksidasyonuna alternatif olarak farklı oksidize edici kimyasallar PINO ve periyodat çalışma kapsamında denenecek ve üretilen örneklerin özellikleri karşılaştırılacaktır. Bu modifikasyonlar ile TEMPO'nun selüloz üzerindeki olumsuz etkilerinin minimize edileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada TEMPO'nun yanında diğer modifikasyon kimyasalları olan PINO ve periyodatın, nanoselüloz üzerine etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen modifiye nanoselüloz örnekleri uygun koşullarda ve uygun proseslerde film ve kompozit üretiminde uygulama potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte modifiye nanoselüloz örneklerinin süspansiyonlar halinde gıda ve kozmetik sektöründe kullanım potansiyeline sahip olacağı düşünülmektedir. Ayrıca çalışmanın literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

1.1. NANOTEKNOLOJİ

Köken olarak “Cüce” anlamına gelen nano, Yunanca “nannos” kelimesinden gelir. Nano tanım olarak herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda biridir. Nano çoğunlukla metre ile birlikte kullanılır. Nanometre ise 5 ila 10 atomun ard arda dizilmesinden oluşur. Nanometre, metrenin milyarda bir ölçüsünde olan uzunluğu temsil eder. Yapılan çalışmalarda insan saç teli çapı yaklaşık elli bin nanometre olduğu ölçülmüştür. DNA molekülü ise 2,5 nanometre olduğu belirlenmiştir. Bu veriler incelendiğinde ne kadar küçük ölçülerden bahsedildiği anlaşılmaktadır [1].

Nanoteknolojinin tanımı genel olarak şu şekilde yapılabilir. Bir materyalin veya aletin nanometaryel olması için bir veya daha fazla boyutu nanometre ölçeğinde olmalıdır. Nanoteknoloji ise söz konusu alet ve materyallerin sentezi ile karakterize edilip uygulanmasına yönelik bilim ve mühendislik dalı biçiminde tanımlanabilir.

Nanoteknolojinin başlıca amaçları şunlardır [1];

- Nanometre ölçeğindeki yapıları analiz etme,
- Nanometre boyutundaki yapıların fiziki özelliklerin anlaşılmasının sağlama,
- Nanometre ölçeğinde yapı imal edebilme,
- Nano hassasiyetine sahip cihazları geliştirme imkânı sağlama,
- Değişik yöntemler bulunmasıyla nanoskopik ve makroskopik dünyalar arasında bağ kurma,
- Nanoboyutlu cihazları geliştirilebilme

Herhangi bir malzeme nanoboyutta iken makro dünyadan daha farklı davranır. Örneğin külçe halinde bulunan altın diğer maddeler ile etkileşime girmeyi istemez. Ancak nanoboyutta olan altın tam tersine diğer maddelerle etkileşime girer. Maddeler nano boyutta kuantum etkilerinden dolayı daha farklı özellikler göstermektedir. Bilim adamları tüm bu verileri inceleyip, nanomateryaller ile ilgili sorunlara çözüm bulmaya çalışmaktadırlar [2].

Nanoteknolojinin sağladığı imkânlardan dolayı önümüzdeki zamanlarda insanların kökten değişikliklere hazırlıklı olması gerek. Şimdiden birçok nanoteknoloji uygulaması bunu göstermektedir. Örneğin her isteyen kendi bilgisayarını üretebildiği ve emirler verebileceği sistemler nanoteknoloji sayesinde mümkün olabilecektir. Atomların sınırsız defa tekrar tekrar dönüştürülebilme imkânı olması da merak konusudur. Bilim

adamlarının yapacağı çalışmalar sonucu, onların hayal ve bilgi dünyası sayesinde doğada belki de benzeri yapılamayan herhangi bir malzeme kalmayacak.

1.1.1. Nanoteknolojinin Gelişimi

2000 yılında Amerika Birleşik Devletleri (ABD) nanoteknolojiye yatırım yapmaya başlamıştır. ABD'nin yatırımlarından sonra dünyanın pek çok ülkesinde nanoteknoloji ile ilgili araştırmalar yaygınlaşmıştır [3].

Özellikle günümüzde nanoteknoloji alanında meydana gelen gelişmelerin hızı sonucunda, nanoteknolojinin ürünleri günlük işlerimize daha fazla girmeye başlamıştır. 2011 yılında yapılan araştırmaya göre nanoteknolojik ürünlerin dünya çapındaki üretimi 1,7 milyar dolar olarak hesaplanmıştır. Ayrıca son 5 yıl içerisinde büyüme oranının %10,4 olduğu hesaplanmıştır. Yapılan başka bir çalışmada 2016 yılında nano materyal pazarı giderek çoğalan uygulama alanlarına bağlı olarak 5,8 milyar dolar olduğu belirlenmiştir. Büyüme hızı ise %23'lerde olduğu görülmektedir. Günümüzde ise 1000'den çok çeşit nanoteknolojik ürün günlük kullanım ürünleri arasında kendisine yer edinmiştir. Örneğin; kir tutmayan ve ıslanmayan elbiseler, leke tutmayan masa örtüleri, su tutmayan ıslanmayan ve kirlenmeyen boyalar, çeşitli özellikleri olan tıraş losyon ve kremleri, güneş kremleri, ilaçlar ve tıp alanı uygulamalarını sayabiliriz. 2015 yılı itibarıyla 1 trilyon dolar olması beklenen nanoteknolojik ürün üretimi, 3 trilyon doları aşmıştır [4]. Nanoteknolojinin bu kadar süratle gelişmesi, nanoteknolojinin özünü oluşturan nanopartiküllere dikkat çekmeye başlamıştır. Yapılan deneyler ve gözlemler bu konuyu haklı çıkarmıştır.

1.1.2. Nanomateryallerin Üretim Teknikleri

Günümüzde nano materyallerin genel olarak üretilmesinde; aşağıdan yukarıya (bottom-up) [5] ve yukarıdan aşağıya (top-down) [6] şeklinde iki yöntem uygulanmakta olup, bu yöntemleri kısaca şu şekilde açıklamak mümkündür. Bu iki yöntemden moleküler nanoteknoloji yöntemi olarak bilinen “bottom-up” diğer bir ifade ile aşağıdan yukarıya yaklaşım (küçükten-büyüğe); tüm yapıların (organik veya inorganik) atom-atom veya molekül-molekül olarak bir araya getirilmesi şeklinde tanımlanabilir. Bu yaklaşımda kimyasal sentez ya da tam kontrollü mineral gelişimine dayanan fizik ve kimya türevli teknolojileri kullanılmaktadır [7]. İkinci yaklaşım ise “Top-down” diğer bir ifade ile yukarıdan aşağıya yaklaşım (büyükten-küçüğe) olarak adlandırılmakta ve makine, asit gibi değişik yöntemler kullanılması ile nano yapılar elde edilmesine imkân sağlamaktadır.

Genellikle makroskopik malzemelerin nano boyuta dönüştürülmesinde şu yollar kullanılır;

- Kimyasal (kısmi baz ya da asit hidrolizi),
- Mekanik (öğütme),
- Fiziksel (yüksek güce sahip lazerleri ve iyon saçılımı kullanan teknikler),
- Enzimatik (hemiselüloz, selüloz, lignin ve pektini hidrolize eden enzim muameleleri).

Günümüzde teknolojik olarak geline nokta yapılan çalışmaların çoğunu yukarıdan aşağıya yaklaşım (Top-down) olarak değerlendirebilmek mümkündür [7].

1.1.3. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nanoteknoloji oldukça geniş kullanım alanlarına sahip olup, kullanım alanları her geçen gün daha da genişlemektedir. Nanoteknoloji günümüzde kimya, fizik, biyoloji, malzeme bilimi, elektronik ve bilgisayar benzeri birçok alanın yanı sıra, sağlık ve spor malzemeleri, kozmetik ve kişisel bakım, otomotiv, yiyecek, içecek gibi uygulama alanlarına sahiptir. Ayrıca yapılan çalışmalarla tıp alanında da çok etkileyici gelişmeler ortaya çıkmaya başlamıştır. Tüm bu kullanım alanlarından sonra en merak edilen konulardan biriside, başka yeni teknolojilerde olduğu gibi çevre ve sağlık üzerine etkileri merak edilmektedir [9].

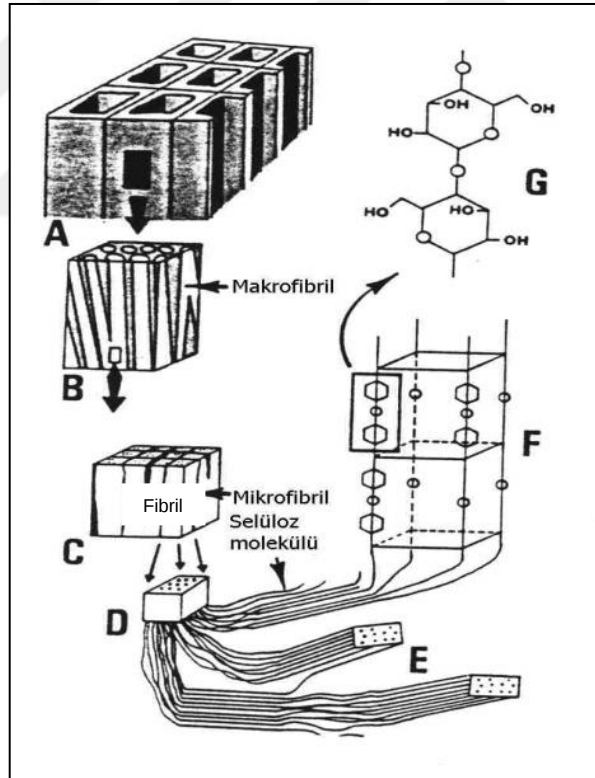
Gelecekte bu teknolojiyle, belki de çeşitli nano boyuttaki mikroskobik cihazlar üretilebilir. Belki bu cihazlar damarlarımızda dolaşarak tedavi sağlayacaklardır. Nano boyuttta olan materyallerin özelliklerinin anlaşılması ile birçok yeni nanoteknoloji ürününün üretiminin önü açılmış olacaktır. Nanoteknolojik materyallerin üretimi sayesinde daha dayanıklı ulaşım araçları üretilebilir. Hatta kirlenmeyen eşyaların üretimi mümkün olabilir. Gelecekteki en büyük sorunlardan biri olması beklenen su kirliliği, belki de nanoteknoloji sayesinde çözüme kavuşacaktır.

1.2. NANOLİFLER

Nanolifler yapı olarak insanın saçının bir telinin, birkaç bin kez küçük (<100 nm) halidir. Nanoliflerin sadece elektron mikroskobu ile görülmeleri mümkündür. Nanolifler benzersiz özelliklere sahiptirler. Bu yapıları genellikle geleneksel fizik kuralları ile tanımlamak mümkün değildir.

Odun liflerinin hücrelerinin çeperi selüloz, hemiselüloz (polyoz) ile lignin olmak üzere üç ana bileşenden oluşur. Bu bileşenler genellikle büyük moleküllü olup, yapısal olarak komplekstirler ve analizleri de oldukça güçtür.

Selüloz yapı olarak, glukoz anhidrit birimlerden ($C_6H_{10}O_5$) meydana gelen, zincir şeklindeki selüloz moleküllerinden meydana gelir. Bir selüloz molekülü içerisinde ortalama olarak 10.000 glukoz birimi mevcuttur. Bir araya gelen selüloz molekülleri, genellikle adlarına fibril denilen daha büyük yapıları meydana getirirler. Bu şekilde meydana gelen en küçük demetin yaklaşık 3,5 nm çapı bulunmakta, aynı yöne uzanan 40 selüloz molekülden meydana gelmekte ve elementer fibril şeklinde adlandırılmaktadır. Bir araya gelen elementer fibriller mikrofibril adı verilen daha büyük demetleri, mikrofibriller ise lamelleri meydana getirmektedirler. Lameller ışık mikrobı ile görülebilir. Selüloz molekülünden meydana gelen makrofibriller Şekil 1.1’de görülmektedir.

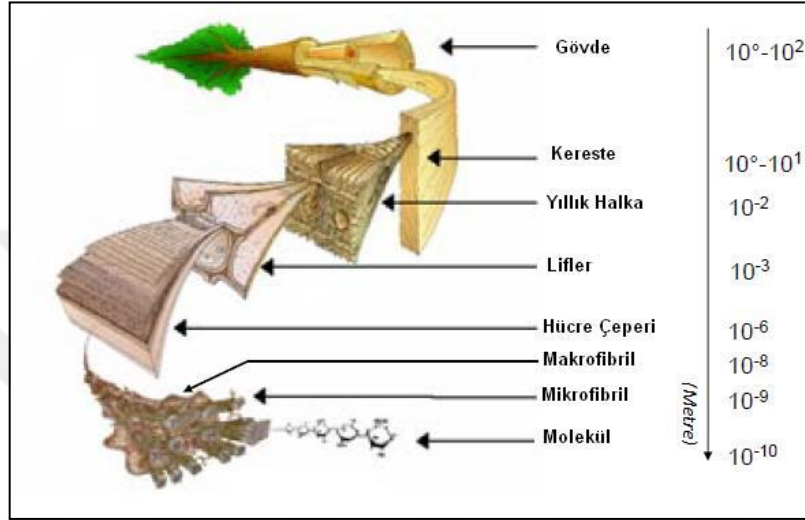


Şekil 1.1. Selüloz moleküllerinin bir araya gelmesi ile oluşan elementer fibriller [9].

Elektron mikroskobuyla görülen en küçük yapısal birim mikrofibril (Şekil 1.2) olup, mikrofibrillerin yapısıyla ilgili çeşitli fikirler bulunmaktadır. Araştırmacıların bazılarına göre mikrofibrillerin yapısı silindiriktir ve çapları 20-30 nm civarındadır. Bazı

araştırmacılara göre de yassı şerit şeklinde yapıları mevcut olup, şerit genişliği 10-30 nm, kalınlığı 5-10 nm, uzunluğu ise birkaç mikron kadardır.

Mikrofibriller arasında dar koridorlar bulunmaktadır. Yaklaşık 10 nm genişlikleri olan bu koridorları lignin gibi ara maddeler doldururlar. Mikrofibrillerin içerisinde ayrıca 1 µm genişlikte boşluklar bulunmakta olup, bu boşluklarda yalnızca su ile diğer küçük moleküllü bileşikler bulunabilmektedir.



Şekil 1.2. Ağaçtan selüloza doğru olan tüm yapısal birimler [10].

1.3. NANOSELÜLOZ

Nanoselüloz dört farklı tipte üretilebilmektedir. Bunlar; mikrofibrillenmiş selüloz (MFC), nanofibrillenmiş selüloz (NFC) ile mikrokristalin selüloz (MCC) ve nanokristalin selüloz (NCC)'dur. Bu ürünlerin boyutları farklıdır. Özellikleri ve üretim metotları birbirinden farklıdır (Çizelge1.1).

MFC, NFC ve MCC, NCC mikrofibriller materyallerin ayrılması ve izole edilmesi amacıyla doğal liflerin delaminasyonu sayesinde elde edilirler. Lifler odunlar ile odun bazlı hammaddeler içerisinde birbirlerine sıkı biçimde bağlanmakta, bu yapının dağıtılması ancak iki biçimde sağlanabilmektedir:

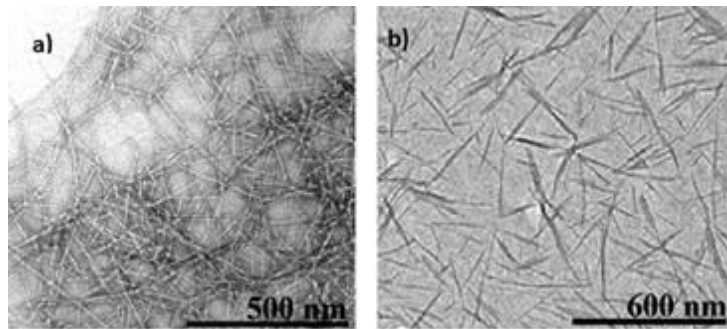
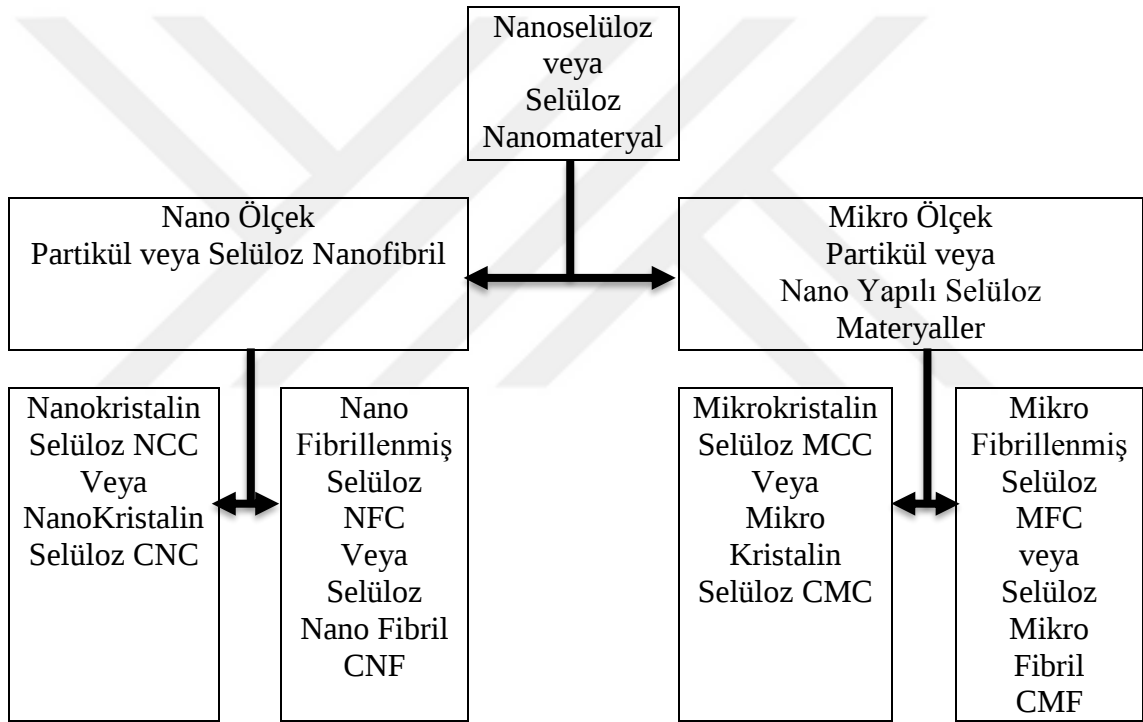
- Homojenizatör (fluidizer) yardımı ile mekanik parçalama
- Kuvvetli asidik şartlarda hidroliz

Bu iki işlemten ilki kuvvetli asidik koşulların altında gerçekleştirilmektedir. Asitin etkisi liflerin özellikle kristal yapıda olmayan bölgelerini etkilemektedirler. Bu sayede selüloz

zincirinin polimerizasyon derecesi (DP) düşmektedir. Bu işlemde genellikle hidroklorik asit (HCl) kullanılmaktadır ve elde edilen örnek mikrokristalin selüloz (MCC) şeklinde adlandırılmaktadır.

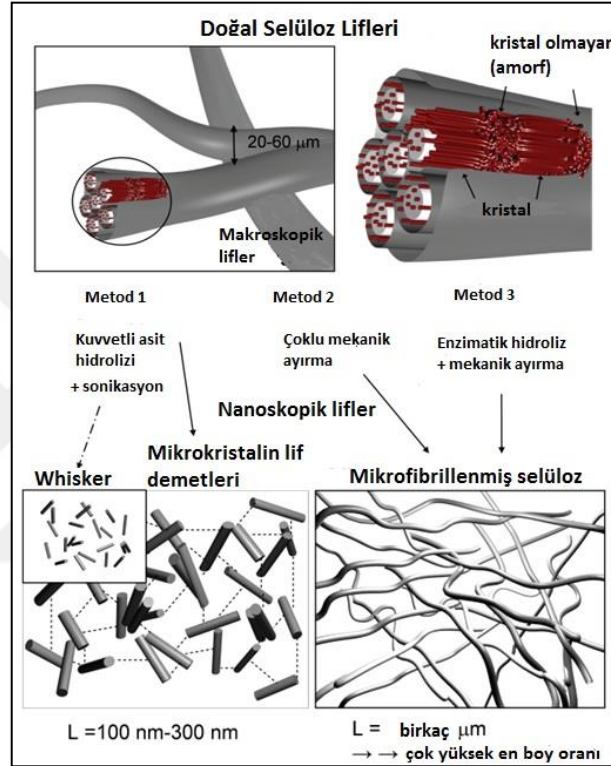
Asit hidrolizinden sonra yapıların parçalanması için materyal sonikasyon şeklinde adlandırılan ses dalgalarının etkisi ile lifler birbirlerinden ayrılmaktadır. Ortaya çıkan örnek nanokristalin selüloz (NCC) şeklinde adlandırılmakta olup, söz konusu örnek kristalin olmayan alanların degradasyonundan dolayı yüksek kristallik derecesindedir (Şekil 1.3 ve 1.4). Fakat bu durum nispeten mekanik özellikler açısından zayıf jellerin meydana gelmesine neden olmaktadır.

Çizelge 1.1. Nanoselülozik malzemelerin farklı türleri [11], [12].



Şekil 1.3. Transmission elektron mikroskobu görüntüleri a) MFC b) NCC.

İkinci işlem ise yüksek basınçlı homojenizatörlerin lifleri birbirinden ayırmasıdır. Homojenizatörden geçirilerek üretilen örnek MFC, NFC olarak (basitçe nanoselüloz olarak) adlandırılmaktadır. Bu örneğin amorf bölgeleri genellikle bozunmadan kaldığından dolayı MCC ve NCC'a göre DP derecesi daha düşüktür. Ancak bunun haricinde DP derecesi ile en boy oranı yüksek olan MFC'lar, liflerin daha büyük oranda bağlantı oluşturabilmeleri nedeniyle daha sağlam jellerin üretilmesine olanak vermektedir. Fakat bu yöntemde en önemli sorun yüksek enerji tüketiminin olmasıdır.



Şekil 1.4. Nanoselüloz türlerinden MCC, NCC ve MFC arasındaki farklılıklar [13].

1.3.1. Nanoselülozun Tarihsel Gelişimi ve Terminoloji

Nanoselüloz üretimine ilişkin ilk araştırmalar 1980'li yılların ortalarında şu anki adı Innventia AB olan İsveç'te bulunan STFI AB'de başlamıştır. Çalışmalar çoğunlukla nanoselülozların kâğıt üretimi alanında kullanılması ile ilgilidir. Çalışmalarda çoğunlukla kâğıdın kuru direnç değerlerini artırmak amaçlanmıştır. STFI'daki yapılan çalışmalarda bazı problemler ortaya çıkmıştır. Bunlardan ilki nanoselüloz üretimi sırasında liflerin homojenizatörü tıkanmasıdır. Homojenizatörün sık sık tıkanmasından dolayı üretim çok sık durmaktadır. Ayrıca nanoselüloz üretimi için liflerin homojenizatörden en az birkaç defa geçirilmesi gerektiğinden, çok fazla enerji tüketimi (yaklaşık 27.000 kWh/ton) benzeri sorunlar meydana gelmiştir [14]. Bu problemleri çözmek için yapılan ilk

alışmalar genellikle kullanılacak olan hamurun türü üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalarda slfıt hamuru, homojenizatrle nanoselüloz retimindeen iyi sonularlar ortaya çıkarmıştır.

Ayrıca yapılan çalışmalarda hidrofilik olmayan polimerler yanında metil selüloz, karboksimetil selüloz (CMC), poliakrilik asit, hidroksipropil selüloz (HPC), karrajenin ile arap zmkı benzeri hidrofilik polimerlerin de delaminasyonu kolay hale getirdiği belirlenmiştir [15]. ITT Rayonnier ve STFI'nin yaptığı çalışmalar zaman içerisinde var olan problemleri çözme yolunda istenildiği gibi bir başarı elde edememiştir. Bu sebeple ITT Rayonnier ve STFI bu alanda yaptıkları çalışmaları 1990'lı yılların ortalarına doğru Japonya'da bulunan DaiCel şirketine devir etmişlerdir [16]. Özellikle 2000'lı yılların başlarında nanoselüloz rimiyle alakalı yapılan araştırmalar tekrar hızlanmıştır. İsveç'te bulunan ve şu anki ismi Innventia AB olan STFI-Packforsk AB'de Lindström ve ark., KTH Royal Enstitü Teknolojisinde ise Berglund ve ark. tarafından varolan sorunların ortadan kaldırılması amacı ile yeniden çalışmalara başlanmıştır. alışmaları özellikle nanokompozit malzemelerle ilişkilendirmek suretiyle sürdürmüşlerdir. Ayrıca bunlara ilaveten Japonya'daki Kyoto niversitesinden Yano ve ark. ile Tokyo niversitesinden Isogai tarafından nanoselüloz rimiyle alakalı çalışmalara başlanmıştır. Yaptıkları çalışmalarda özellikle elektronik ve kâğıt sektörü üzerinde yoğunlaşmışlardır. Bu çalışmalardan sonra dünyanın çeşitli yerlerinde bulunan birçok araştırmacı bu alanda çalışma yapmaya başlamıştır. Yapılan çalışmaların ardından üretilen malzemeler nanoselüloz veya nanofibrillenmiş selüloz olarak isimlendirilmeye başlamıştır. Zamanla yapılan çalışmalarda üretilen malzemenin adındaki değişiklikler yalnızca elde edilen materyalin kalitesindeki değişiklikleri ifade etmekle kalmayıp, nano ölçek boyutlarının ifade edilmesi amacı ile kullanılmıştır. Günümüzde nanoselloza ilişkin pek çok çalışma bulunmakta olup, araştırmacılar tarafından çalışmalarda yeni nanoteknolojik yaklaşımlar kullanılmaktadır [17].

1.3.2. Nanoselüloz retimi

Günümüzde yapılan çalışmaların çoğu nanoselülozun üretim yöntemlerinden ziyade elde edilen ürünlerin son kullanım alanları üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalarda üretim sırasında kullanılan yüksek enerji miktarını, yapılan ön muamelelerin önemli ölçüde düşürdüğü tespit edilmiştir (<1 MWh/ton) [18], karboksimetilasyon [19], enzimatik/meکانik muamele [13], TEMPO oksidasyonu [20], 2,3-epoksipropil trimetil amonyumklorit katyonizasyonu (EPTMAC) [21] ile persülfat oksidasyonu yanında

oksidatif/geçiş metal iyonları bileşimi [22]. Bahsedilen ön muamele metotları nanoselüloz üretimi konusunda oldukça başarılı neticeler vermiştir. Bunlara ilave olarak homojenizatör kullanılmak suretiyle yürütülen nanoselüloz üretimine ilişkin çalışmalardaysa; yüksek basınçlı homojenizatör, süper öğütücü/rafinör tipi sistemler [23], mikrofluidizers [13], dövme+sürtme+homojenleştirme bileşimleri [21], cryocrushing ve high shear konfigürasyonları [25], ball mill sistemleri [26], sıkıştırıcı mikserler [27] ile ultrasonifikasyon [28] sistemleri son zamanlarda yapılan pek çok çalışma kapsamında tecrübe edilmiştir. Bugün artık yaygın olarak kullanılan homojenizatör çeşitleri, mikrofluidizer ile yüksek basınçlı homojenizatördür. Fakat homojenizatör kullanılmasında karşılaşılan enerji probleminin çözülmesi için üretimden önce birtakım ön işlemlerin yapılması gerekmektedir [29].

Odun metaryali nanoselüloz elde edilmesinde, selüloz kaynağı olarak en çok tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra kullanılan buğday, arpa, mısır, sorgum, pirinç, şeker kamışı, muz, ananas ile patates gibi odun haricindeki bitkilerin de yan ürün olarak kullanımı mümkündür. Odun harici bitkilerin içeriklerinde oduna kıyasla daha düşük lignin olması, onların ağartma ön işlemine tabi tutulmadan direkt olarak nanoselüloz üretiminde kullanılmasını mümkün kılmaktadır [17]. Ayrıca bu hammadde primer çeperlerinde bulunan selüloz mikrofibrilleri, odun sekonder çeperinde bulunan mikrofibrillere kıyasla daha az sıkı bağlantılı olduklarından nanoselüloz üretimi noktasında daha az enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca söz konusu ürünlerin bir diğer avantajının da çıkan yan ürünlerin değerlendirme imkânı olmasıdır. Örneğin yakacak olarak veya düşük besin değerine sahip hayvan yemi olarak kullanılması mümkündür. Bu sebeple bu ürünlerin nanoselüloz üretiminde kullanılması çevre açısından da ayrıca bir öneme sahiptir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda nanoselüloz üretiminde çeşitli odun dışı hammadde kaynağı kullanılmıştır. Bu maddelerden bazılarının buğday sapı ve soya kabuğu [30], patates [31], şeker kamışı [32], kûspe (bagasse) [33], sarı şalgam kökü [34], kaktüs [35], sisal [36], muz atıkları [37], armut suyu [38], bambu [39] ve havuç [40] benzeri odun harici hammadde kaynakları ile bu maddelerin yan ürünleri olduğu gözlemlenmiştir.

Nanoselüloz elde edilmesinde eğer kullanılacak malzeme lignoselülozik materyallerden oluşuyorsa yapılması gereken asıl iş yapıdaki lignini uzaklaştırmaktır. Ancak üretilen nanoselüloz kullanılan üretim yöntemi ve hammadde kaynağına göre az miktarda hemiselülozu içersinde bulundurur [41]. Bu son ürün, hemiselülozlar bulundurması ve içersinde bulunan karboksilik gruplar nedeni ile lifler negatif yüklü olmaktadır. Liflerin

negatif yüklü olması sıvı haldeyken birbirlerini itmesine sebep olur ve düşük kaliteli son ürün oluşmasına sebebiyet verir. Dolayısıyla nanoselülozlara ekstra bir dispersiyon işlemi uygulanmalıdır [42].

1.3.3. Nanoselüloz Boyutları ve Kristallinitesi

Nanoselüloz üretiminden sonra ortaya çıkan ürün, kullanılan hammaddeye göre (örneğin; mikrofibril açısı, uzunluk, kalıntı lignin ve hemiselüloz miktarı vs) değişik özellikler gösterir. Ayrıca değişik üretim metotları ile ortaya çıkan nanoselülozlar benzer morfolojik özellikler sergilemekle birlikte, uzunluk ve çap gibi boyutsal özellikler açısından bunlarda farklılıklar gözlemlenebilmektedir. Odun hammaddesi kullanımı sonrasında mekanik (homojenleştirme) ile ön muamele işlemlerinin ardından ortaya çıkan son nanoselüloz örneğinin çap değerleri Çizelge 1.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Farklı üretim metotları ile elde edilen nanoselülozlarda çap değerleri.

Mekanik Muamele	Ön Muamele	Çap (nm)
Homojenizatör	-	20 – 40 [43]
Öğütücü	-	15 – 50 [44],[45]
	-	15 – 20 [46]
Blender	TEMPO Oksidasyonu	3 – 5 [47]
Mikrofluidizer	-	10 – 30 [48]
	Karboksimetilasyon	10 – 15 [49]
	Enzimatik	20 – 30 [50]

Çizelge 1.2’ye göre ön muamele uygulamaları nanoselüloz boyutlarını çok fazla etkilediği gözlemlenmektedir. Blenderla yapılan mekanik muameleden sonra yapılan TEMPO oksidasyonu sonrasında ulaşılan bu kadar düşük çap değerlerine (3-5 nm), fibrillenmenin ardından daha geniş nanoselüloz liflerini santrifüj yolu ile elimine etmeye bağlı olarak ulaşıldığı değerlendirilmektedir.

Oduna nazaran odun dışı hammaddelerden elde edilen nanoselüloz boyutları daha farklı olabilmektedir. Örneğin; buğday sapının kullanıldığı durumlarda nanoselülozun çapı 10-80 nm iken, soya kabuğu kullanımı ile elde edilen nanoselülozlar için 20-120 nm çap değerleri bulunmuştur.

Nanoselüloz üretimi sonucunda ortaya çıkan örnekte bir miktar hemiselüloz ve lignin kalır. Kalan bu hemiselüloz ve lignin nanoselülozun morfolojik özelliklerini etkilemektedir. Lignin barındıran nanoselülozlarda gerçekleştirilen ölçümlerde, kullanılan selülozik hammaddenin kaynağına göre daha geniş çap değeri bulunduğu belirlenmiştir [51]. Ayrıyetten hemiselülozların, selüloz nanofibrillerinin arasındaki bağlantıyı engellemeleri sebebiyle nanoselüloz üretimi kapsamında daha küçük boyutlara sahip nanoselüloz elde edilmesine sebep olmaktadır [52].

Değişik kaynaklar yoluyla elde edilen nanoselüloz morfolojik yapısı; Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Geniş açılı x-ışınları saçılımı (WAXS), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Cross Polarizasyonu (CP) Magic Angle Spinnig (MAS) Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve küçük açılı x-ışınları kırınımı (small incidence angle x ray diffraction) cihazları ile belirlenmektedir.

Bahsi geçen bütün bu verilere göre nanoselülozların boyutlarını etkileyen faktörlerin tam olarak bilinmesinin mümkün olmadığını gösteriyor. Tek başına hammadde kaynağının yanında, kullanılan tüm değişik üretim yöntemlerinin aralarındaki değişimlerin dahi morfolojik özellikleri doğrudan etkilemektedir.

1.3.4. Nanoselülozun Yapısal Karakterizasyonu

Viskozite (Reolojik) Özellikleri

Nanoselüloz sulu bir süspansiyon haline getirildiğinde çok karışık bir ağ oluşturmakta, yapay bir jele benzer biçimde davranmaktadır [13]. Nanoselüloz üretimi yapılırken süspansiyon birden daha çok homojenizatörden geçirilerek viskozitenin büyük oranda artış gösterdiği belirlenmiştir. Nanoselülozların viskozite özellikleri emülsiyon ya da süspansiyonlarda, örneğin; boya, yiyecek, ilaç, kozmetik sanayi gibi sektörlerde kalınlaştırıcı ya da stabilizatör şeklinde kullanımına imkân sağlamaktadır. Nanoselüloz jelleri diğer bir özelliği de oldukça yüksek incelme (shear thinning) özelliğine sahip olmasıdır. Bu özellikleri nedeniyle kaplama üretimi uygulamalarında çok fazla tercih edilmektedirler [53].

Polimerizasyon Derecesi ve Mekanik Özellikleri

Nanoliflerin en boy oranı ile selülozun polimerizasyon derecesi arasında doğrudan ilişki vardır. Örneğin; lif uzunluğunun artmasıyla DP derecesinin arttığı tespit edilmiştir. Nanoselülozde edilirken malzemenin homojenizatörden geçirilmesi DP değerini %30-50 arasında düşürdüğü tespit edilmiştir [13]. Ayrıca nanoselülozun çekme direnci üzerinde DP değerinin de etkisi vardır. DP değerinin yüksek olması, çekme direncinin de yüksek olduğunu göstermektedir [13].

Koruyucu Özellikleri

Yapılan çalışmalar sonucunda nanoselülozların kristallik derecelerinin yüksek olduğu gözlenmiştir [54]. Bunun yanında bu materyallerin yapılarındaki lifler arası bağlantıların fazla olması nedeniyle koruyucu (bariyer) materyal olarak kullanılmasının mümkün olduğu tespit edilmiştir [55]. Başka bir çalışmada kristal bölgelerin bilhassa gaz sızdırmaz yapı olarak sağlayabilecekleri, bu sebep nedeniyle oksijen geçirgenliklerinin de çok düşük olduğu belirlenmiştir. 23 °C sıcaklıkta, %0 rutubette 5 µm kalınlığa sahip nanoselüloz filmlerin oksijen geçirgenliklerinin 0,0006 cm³ µm/m²/gün kPa olduğu görülmüştür [55]. Yapılan başka bir çalışmada ise poliaktid (PLA) filmlere nanoselüloz ilave edildiği takdirde, oksijen geçirgenliğinin 700 kattan daha fazla düşüş gösterdiği tespit edilmiştir [48]. Son yapılan çalışmalarda ise söz konusu filmlerin oksijen geçirgenlikleri üzerinde nanoselüloz porozitesi ile film yoğunluğunun etkisi incelenmiştir [56]. Yine oksijen geçirgenliğine yönelik gerçekleştirilen diğer çalışmalarda da bu çalışmalarla tezat oluşturacak şekilde nanoselüloz filmlerin porozitelerinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Nanoselülozun Kuru Formdaki Özellikleri

Nanoselüloz üretimi sulu solüsyon şeklinde yapılmakta ve bu halde depolanmaktadır. Sulu solüsyon halinde depolanmasının sebebi; kurutma esnasında suyun uzaklaşması durumuna bağlı olarak liflerin üzerinde geri döndürülemez değişikliklerin oluşması (hornifikasyon) [57] ve liflerin topaklanmasıdır. Kurutma esnasında komşu liflerin aralarındaki OH- gruplarının arasında hidrojen bağı oluşmakta, bu durumda tekrar ıslatılması halinde dahi liflerin üzerinde geri döndürülemez değişiklikler meydana gelmektedir [48].

Başka bir yöntemde ise su nanoselüloz jellerinden dondurup kurutma tekniğiyle uzaklaştırıldığında; oldukça gözenekli (250-389 m²/g), şekil verilebilir ve esnek bir

aerojel elde edilir [58]. Söz konusu çok yüksek gözeneğe sahip bu aerojellerse kataliz, filtrasyon, sıvı paketleme ürünleri ile ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılmaktadırlar [59].

İyonik Özellikleri

Nanoselülozlardaki elektriksel yük özellikleri büyük önem taşır. Nanoliflerdeki bu özellikler bir yandan katkı maddeleri ve polielektrolit benzeri öteki yüklü partiküller ile etkileşimlerine, bir yandan da şişme özelliklerine etki etmektedir. Nanoselülozların sahip olduğu iyonik özellikler incelendiğinde, liflerin anyonik özellik sergiledikleri ve bu özelliğin yapılarında bulunan hemiselülozlardan kaynaklandığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, ksilan içerisinde bulunan 4-O-metil gluköuronik asit ve pektin içerisindeki galactöuronik asitlerin karboksil grupları içerdiği, söz konusu grupların lifin negatif yük ile yüklenmesine neden olduğu görülmüştür [60]. Bir diğer çalışmada ise; lignoselülozik yapının içinde yer alan lignin moleküllerinin içerisinde bulunan fenolik ile az miktardaki karboksilik gruplardan dolayı lifin negatif yük ile yüklenmesine katkı sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca ekstratif bir madde olan yağ ve reçine asitlerinin yapılarında da karboksil grupları bulunmaktadır [61].

Nanoselülozların kâğıt üretiminde direnç özelliklerini artırma amacı ile kullanılması durumunda, anyonik özellik sergileyen nanoselülozların kâğıt lifler üzerine tutunmasını kolaylaştırma amacı ile katyonik poliakrilamid (C-PAM) ile katyonik nişasta (CS) kullanılabilir [62]. Ancak sulu süspansiyonun içinde anyonik yükler olması halinde, C-PAM ile CS yüksek adsorbsiyon ile kümelenme eğilimi göstermektedir. Sentetik makromoleküller olan C-PAM'ler, lineer ya da dallanmış formda bulunabilmektedir. C-PAM'ler 280-800 nm arasında değişen hidrodinamik çaplara ve 105-107 g/mol molar kütlelere sahiptirler. Ayrıca kuru direnç artıran bir kimyasal olarak CS uzun zamandan beri kâğıt üretiminde kullanılmakta [62], direnç özelliklerinin artırılması dışında nanoselülozların liflere tutunmalarını sağlama maksadıyla da kullanılabilir. Böylece lifler arasındaki bağlantı miktarları da artmaktadır. Çok dallanmış bir moleküler yapıya sahip olan CS'nin yapısı içerisinde amilopektin ile amiloz grupları yer almaktadır. Bu bilgilere ek olarak CS'lar 105-109 g/mol molar kütle [63] ve 100-200 nm arasında değişen hidrodinamik çaplara sahiptirler.

1.3.5. Nanoselülozların Kullanım Alanları

Kâğıt Üretimi

Nanoselülozun en önemli kullanım alanlarından birisi kâğıt üretimidir. Kâğıt üreticilerinin genel sorunları şunlardır;

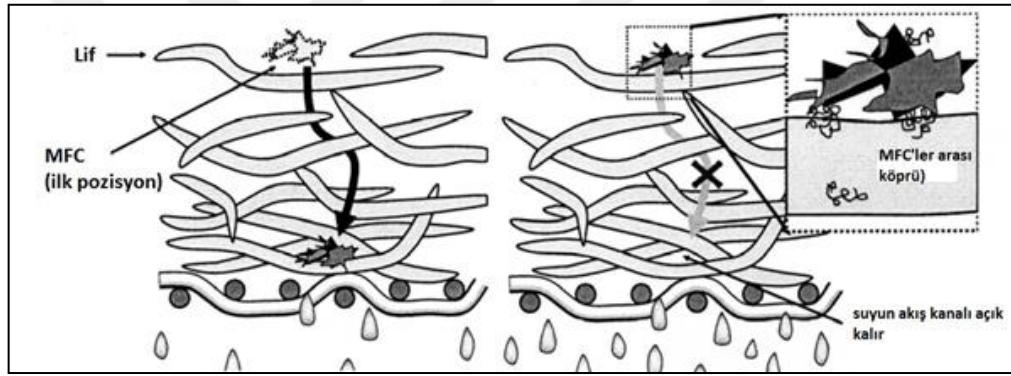
- Hammadde talebindeki artış,
- Üretimdeki maliyetleri düşürmek,
- Direnç özellikleri yüksek ürün elde edebilmek,
- Son kullanım yerine uygun kâğıtlar üretebilmek

Kâğıt üreticileri tüm bu sorunlar yüzünden yürütülen tüm yenilikçi çalışmaların hepsini yakından takip etmektedirler. Bu yüzden kâğıt üretimi için nanoteknoloji çalışmaları daha da önem kazanmaya başlamıştır. Yapılan çalışmalarla nanoselüloz belirli oranlarda kâğıt üretiminde kullanılmış veya tamamı nanoselülozdan üretilen kâğıt denemeleri yapılmıştır.

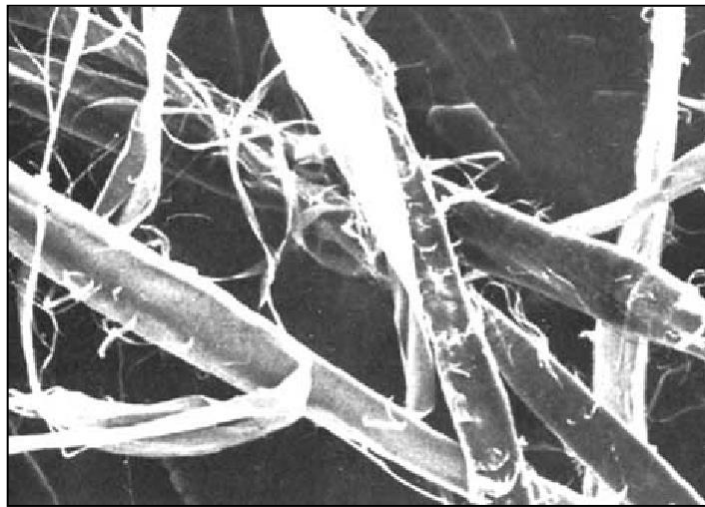
Bireysel bir lif kuru halde bulunan kâğıtta, liflerin arasında bulunan bağlantıya göre daha dirençlidir. Kuru haldeki yalnız bir tek lifi koparmak çok zordur. Ancak iki lifi birbirinden ayırmak daha kolaydır. Fakat yaş halde bulunan kâğıt için bu durum tam olarak geçerli değildir. Liflerin ıslanarak şişmesinden dolayı lifler arası bağ giderek azalmaya başlar. Yapılan bir çalışmada nanoselülozun boyutlarının küçük olması ve yüzey alanının geniş olmasından dolayı, kâğıt üretiminde kullanılmasıyla liflerin arasındaki bağlantıyı artırarak destek olduğu saptamıştır [64]. Ayrıca daha önce bahsedildiği gibi nanoselülozlar anyonik karakterdedir. C-PAM ve CS gibi katyonik karakterli malzemeler ile desteklendiklerinde liflere daha kolay tutunabilmektedirler. Bu sayede lifler arasındaki bağlantı sayısı arttığı için direnç özellikleri daha yüksek kâğıtlar elde edilebilir. Yapılan çalışmalarda kâğıt üretiminde nanoselüloz kullanılmasının kâğıdın mekanik [23] ve fiziki direnç özelliklerini [65] olumlu olarak etkilediği ifade edilmektedir. Yapılan başka bir çalışmada nanofibrillenmiş selülozdan yüksek yoğunluğa (1-1,2 g/cm³) sahip nanokağıtların üretilebileceği ifade edilmiştir. Eldeki sonuçlara göre kâğıtların çok yüksek mekanik özellikler gösterdiği, 10-14 GPa elastikiyet modülü ve 130-214 MPa arasında değişen çekme direncini sergilediği belirlenmiştir. Buradaki tüm verilerden anlaşılacağı üzere geleneksel yöntemlerle üretilen kağıtlara göre 2-5 kat daha yüksek değerlerin elde edilebildiği görülmektedir.

Nanoselülozun kâğıt üretiminde kullanılmasıyla birlikte, liflerin arasında hidrojen bağları oluşur ve kâğıdın su tutma oranı önemli ölçüde artar (Şekil 1.5). Bu sayede drenaj karşısında dirence sahip bir yapı oluşabilmektedir.

Bu bilgilere ek olarak selülozik liflerin sertlikleri (roughness), liflerin aralarındaki direkt bağlantıya olumsuz yönde etki etmektedir. Yapılan bir çalışmada lifler arası hidrojen bağları oluşabilmesi için gereken mesafenin 0,27-0,3 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Fibrilleşmemiş lif yüzeyler arasındaki mesafe onlarca nanometreyi bulabildiğinden [66], lifler arasındaki bağlantının sağlanabilmesi için liflerin dövme etkisi ile fibrillenmesi gerekir. Böyle büyük bir etki ile lifin yüzeyinden, nanofibriller demetler yayıldığı gözlemlenmekte olup (Şekil 1.6), bu sebeple yeterli uzunluğa sahip nanofibriller liflerin arasındaki boşlukları doldurmakta ve hidrojen bağ sayısını artırmaktadırlar. Bu sayede nanolifler daha yüksek dirence sahip bir kâğıt üretimine olanak tanımaktadırlar.



Şekil 1.5. Bir nanoselüloz uygulaması sonucunda lifler arasında nanoselüloz yer aldığı drenaj [67].



Şekil 1.6. Fibrillenmiş olan lif yüzeylerinin görünümü [67].

Kompozit Üretimi

Nanoselülozlar kompozit üretiminde de kullanılabilirler. Örneğin; akrilik ya da lateks benzeri suda çözülebilen polimer solüsyonlarına belli miktarlarda nanoselüloz katılması ile kuru halde bulunan kompozitlerin mekanik özellikleri ile viskozitelerinin artırılması mümkün olmaktadır. Yapılan çalışmalarda kompozit üretimi kapsamında nanoselüloz kullanımı; mekanik özelliklerde artış sağlama yanında, biyobozunurluğun hızlanmasını da sağlamaktadır [68].

Gıda

Yapılan çalışmalarda nanoselülozların kalorisiz düşük karbonhidratların yerine kullanılabileceği tespit edilmiştir. Örneğin gofret, sos, ezme, cips, puding vs. yiyecek malzemelerin üretiminde kullanılabilmesi mümkündür. Yapılan başka bir çalışmaya göre nanoselüloz jelleri yiyecek sektöründe bol miktarda kullanılmaktadır [69].

Hijyen ve Emici Ürünler

Nanoselülozların bir diğer kullanım alanı hijyen ve emici ürün olarak kendine yer bulmuştur. Sektörde süper emici polimerlere ek olarak su emici özelliklerinden dolayı kullanılması mümkündür. Nanoselülozların bu alanda kullanımı çoğunlukla yetişkin bezleri üretiminde, tek kullanımlık terlik, tek kullanımlık havlu, ıslak mendil ve ayakkabı, maske, cerrahi önlük, cerrahi örtü, bone, sedye örtüsü, halı, yaka altı keçe gibi alanlardadır [69].

Tıp, Kozmetik ve Eczacılık

Nanoselülozların tıp, kozmetik ve ecza sanayinde oldukça fazla kullanım alanı vardır. Örneğin bunlardan birisi olan nanoselülozun dondurularak elde edilmesiyle üretilen aerogellerdir. Gözenekli bir yapıya sahip olan bu aerogeller bebek ve pansuman bezi imalatında kullanılabilmektedir. Diğer bir kullanım alanı ise elastik olması için soğuk yapılandırılmış jellerdir. Bu jeller biyomedikal uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Eczacılık alanında nanoselülozların toz haline getirilmesi ile yardımcı malzeme olarak kullanılması mümkündür.

Köpük Üretimi

Nanoselülozlar köpük (aorojel) üretiminde de kendine yer bulmaya başlamıştır. Günümüzde polistren bazlı aerogellerin kullanımı daha fazladır, fakat nanoselüloz esaslı aerogellerin avantajlarından dolayı kullanım miktarının artırılması için çalışmalar devam

etmektedir. Nanolifler aerjel içerisinde bulunan ince hücreleri desteklediğinden dolayı dayanımı yüksek malzeme üretilmesi mümkün olmaktadır. Yapılan bir diğer çalışmada ise dondurarak kurutma tekniğı ile değışik konsantrasyonlarda nanoselüloz ilavesiyle ortaya çıkan aerjellerin yüzey özellikleri ve yoğunlukları incelenmiş, söz konusu aerjeller florlanmış silanla kaplanıp polar olmayan sıvılar karşısında ıslanabilirlik özellikleri yükseltilmeye çalışılmış, başka bir çalışmada ise aerjel üretimi kapsamında glukonobakter türleri ile elde edilen nanoselülozların kullanılması halinde daha çok gözeneğı sahip (> %98 hava) köpükler elde edildiğı belirlenmiştir. Söz konusu materyallerin nanokağıt ya da farklı kullanım amacına sahip membran üretiminde değıerlendirilebilecekleri ortaya konulmuştur [70].



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. HAMMADDE TEMİNİ

Çalışma kapsamında hızlı gelişen okaliptüs türlerinden biri olan *Eucalyptus camaldulensis* (kırmızı okaliptüs) odunu ana hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır. *Eucalyptus camaldulensis* Mersin-Tarsus Orman İşletme Müdürlüğü Karabucak İşletme Şefliği'nde bulunan deneme alanından temin edilmiştir (Rakım: 5 metre, ağaç yaşı:16). Alınan tomruklar önce 3,5 cm kalınlığındaki disklere ayrılmış ve kabukları elle soyulduktan sonra örnekler Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne ait örnek hazırlama laboratuvarında 1,5-2 mm kalınlık, 15-20 mm uzunluk ve 20-25 mm genişlikte olacak şekilde bıçak yardımıyla yongalanmıştır. Yongalar hava kurusu hale getirildikten sonra rutubet miktarları belirlenerek her bir pişirme işlemi için 500 g (fırın kurusu) olacak şekilde yonga numuneleri paketlenmiştir.

2.2. LİF ÜRETİMİ

Bu amaç doğrultusunda *Eucalyptus camaldulensis* odun yongalarından kraft üretim metoduyla lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Lif üretimi; 15 lt kapasiteli, elektrikle ısıtılan, 25 kg/cm² basınca dayanan ve sıcaklığın otomatik kontrol tablosu sayesinde termostatlı olarak kontrol edilebildiği, laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Üretim literatürde *Eucalyptus camaldulensis* için optimum olarak tespit edilen [71] aktif alkali oranı %18, sülfidite oranı %28, maksimum sıcaklık 150 °C, maksimum sıcaklığa çıkış süresi 30 dak., maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 150 dak. ve çözelti/yonga oranı 5/1 olarak alınmıştır. İşlem sonrasında elde edilen materyal, 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşınca kadar yıkanmış ve laboratuvar tipi disintegratörde 10 dak. süreyle açılıp, yarık açıklığı 0,15 mm olan sarsıntılı vakum eleğinde elenerek (TAPPI T 275 sp-02) liflenmeyen kısımlar ayrılmış ve elenme sonrası verim ve atık oranları (TAPPI T 210 cm-03) tespit edilmiştir.

Elde edilen lifler ECF (elemental chlorine free) ağartma işlemlerinden biri olan, ODEP (oksijen-klordioksit-alkali-peroksit) ağartma işlemine tabi tutulmuştur. Oksijen delignifikasyonu %10 hamur yoğunluğu, %2 NaOH (fırın kurusu hamur), %0,5 MgSO₄

(fırın kuru hamur) ve 6 kgf cm⁻² O₂ basıncında 5 lt'lik reaktör içerisinde 90 °C'de 60 dak. süresince gerçekleştirilmiştir. Klordioksit ağartmasında ise (D) 10 g hamur (fırın kuru) 100 mL %1 ClO₂ ve 3 mL H₂SO₄ (%98) solüsyonuyla su banyosunda 60 °C'de 60 dak. muamele edilmiştir. Alkali ekstraksiyonu (E) kademesinde lifler 100 mL %2 NaOH ile su banyosunda 60 °C'de 60 dak. muamele edilmiştir. Peroksit ağartma kademesi (P) ise %10 hamur yoğunluğu, %4 H₂O₂ (fırın kuru hamur), %1,5 NaOH (fırın kuru hamur), %0,5 silika (fırın kuru hamur), %0,1 MgSO₄ (fırın kuru hamur) kullanılarak 5 lt'lik reaktör içerisinde 105 °C'de 120 dk. süresince gerçekleştirilmiştir. Ağartma işlemi tamamlandıktan sonra lifler 100 mL saf su ile 60 °C'de 60 dak. süresince yıkanmış ve sonrasında distile su ile yıkama işlemine devam edilmiştir.

Ağartma işlemi öncesi ve sonrasında liflerin viskozite (SCAN-CM 15-62) ve kappa numaraları (TAPPI T 236 om-99) tespit edilerek ağartma işleminin lignin ve polisakkarit yapısı üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Viskozite ölçümlerinde 9 g tam kuru hamur tartılarak 400 ml'lik behere konulmuş, üzerine 9 g sodyum klorit (NaClO₂) (%100'lük), 3 g sodyum asetat, 6 g asetik asit, 200 ml destile su, 1 damla formik asit ilave edilerek iyice karıştırılmıştır. Karışım oda sıcaklığında 16-18 saat bekletilmiş, sürenin bitiminde watman 4 nolu kağıt üzerinde süzülerek saf su ile iyice yıkanmıştır. Daha sonra ağartılmış hamurun rutubeti belirlenerek viskozite ölçümüne geçilmiştir. Viskozite ölçümünde tam kuru 0,1 g hamur alınmış, üzerine 10 ml saf su, 10 ml bakır etilen diamin eklenerek vizkozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Viskozite ölçümlerinde Düzce Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Fungilab Expert-1 Viskozimetre cihazı kullanılmıştır (Spindle: L1, Tork: 15-40 N/m², Dönme Hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 21.5 °C).

Ağartılmış kraft hamur lifleri **H1** olarak kodlanmış (Şekil 2.1) ve bu liflerin morfolojik ve yapısal (SEM, AFM), viskoelastik (Reometre), termal (DSC, TGA) ve kimyasal (HPLC, NMR ve FTIR) özellikleri belirlenmiştir.

2.3. MFC-OX VE NFC-OX ÜRETİMİ

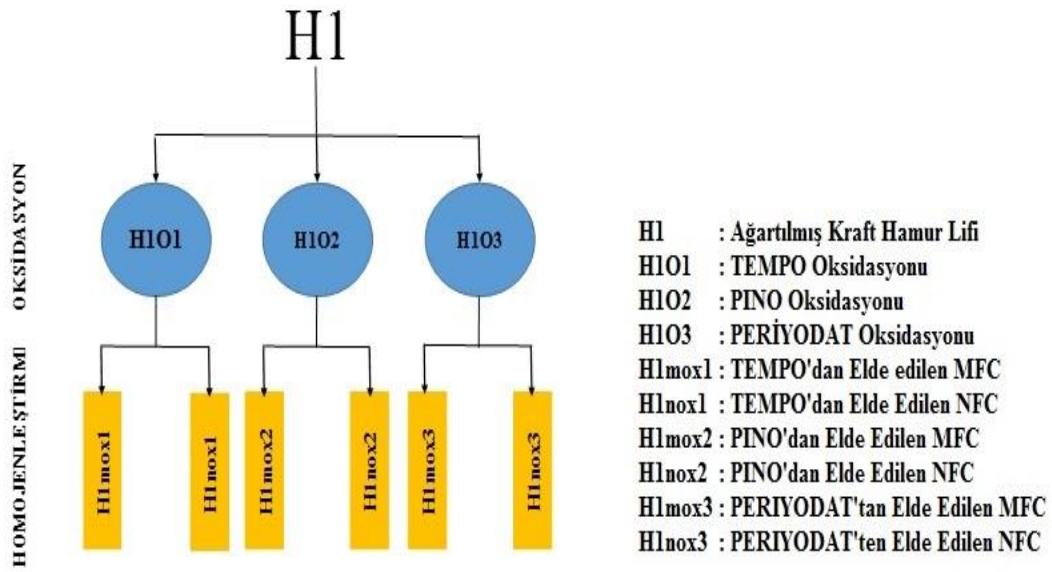
Kraft hamur liflerinden elde edilen MFC-OX ve NFC-OX üretimi işlemleri şematik olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

2.3.1. Oksidasyon

TEMPO Oksidasyonu (2.2.6.6-tetrametil 1-1-piperidinyloxy)

Bu işlemde 5 g fırın kurusu lif, 25 mg TEMPO ve 250 mg NaBr, 500 mL'lik sodyum fosfat tamponuna eklenmiş ve karışıma daha sonra sodyum klorit (1,13 g, 10 mM) ve sodyum hipoklorit (1,13 g, 10 mM) eklenerek karışım GFL 3033 marka çalkalamalı inkübatörde 150 rpm de 60 °C'de 2 saat süresince oksidize edilmiştir. İşlem süresince serbest klorun açığa çıkmasına bağlı olarak renk giderek sarıya dönmüş ve süre sonunda oksidasyonu durdurmak için karışıma 100 mL etanol eklenerek karışım süzülüp, lifler saf suyla yıkanmıştır.

TEMPO oksidasyonuna tabi tutulan ağartılmış kraft hamur lifleri çalışma kapsamında **H1O1** olarak kodlanmış ve bunlardan elde edilen MFC-OX ve NFC-OX materyalleri ise **H1Omox1**, **H1Onox1** olarak ifade edilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. MFC, NFC, MFC-OX ve NFC-OX üretiminde uygulanan iş akışı.

PINO Oksidasyonu (NHPI, N-hidroksipthalimid)

Bu işlemde 16 g fırın kurusu lif 1,4 lt saf su-asetonitril karışımı (6:1), 3,2 mmol AQ (antrakinin), 3,2 mmol O₂ PINO ile oda sıcaklığında 5 gün boyunca muamele edilmiştir. Süre sonunda karışıma 100 mL etanol eklenerek reaksiyon durdurulmuş ve karışım süzülüp, saf su ve asetonla yıkanmıştır.

PINO oksidasyonuna tabi tutulan ağartılmış kraft hamur lifleri çalışma kapsamında **H1O2** olarak kodlanmış ve bunlardan elde edilen MFC- OX ve NFC-OX materyalleri ise sırasıyla **H1Omx2**, **H1Onox2** olarak ifade edilmiştir (Şekil 2.1).

Periyodat Oksidasyonu (IO_4^-)

Bu işlemde 4 g fırın kurusu lif 5,33 g NaIO_4 , 15,6 g NaCl ile 266 mL saf suya eklenmiş ve karışım oda sıcaklığında 105 rpm'de 4 gün süreyle GFL 3033 marka çalkalamalı inkübatörde muamele edilmiştir. Reaksiyon kabının dışı ışık girmesini engellemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. 10, 16, 24 ve 96. saatin sonunda karışımın 4'te 1'i alınıp yerine kalıntı periyodatı uzaklaştırarak reaksiyonu sonlandırmak için gliserol eklenmiştir. Dört gün sonunda lifler süzülüp, saf suyla yıkanmıştır.

Periyodat oksidasyonuna tabi tutulan ağartılmış kraft hamur lifleri çalışma kapsamında **H1O3** olarak kodlanmış ve bunlardan elde edilen MFC- OX ve NFC-OX materyalleri ise sırasıyla **H1Omx3**, **H1Onox3** olarak ifade edilmiştir (Şekil 2.1).

Her bir oksidasyon işlemi sonunda oksidize olmuş liflerin morfolojik ve yapısal (SEM, AFM), viskoelastik (Reometre), termal (DSC, TGA) ve kimyasal (HPLC, NMR ve FTIR) özellikleri belirlenmiştir.

2.3.2. Homojenleştirme (Fluidizing-Jelleştirme)

Bu aşamada oksidize olmuş lifler Microfluidics M-110 Y marka fluidizer kullanılarak mikro ve nano boyuta indirgenmiştir. MFC-OX üretimi bağlamında %2 w/w konsantrasyonundaki lifler 1 kere 200 μm çapındaki odacıktan yüksek basınç altında (14000 psi) geçirilmiştir. NFC-OX üretimi için ise lifler 1 kere 200 μm (14000 psi) ve 5 kere 100 μm (24000 psi) çapındaki odacıklardan geçirilmiştir.

İşlem sonrasında elde edilen MFC-OX ve NFC-OX'lerin morfolojik ve yapısal (SEM, AFM), viskoelastik (Reometre), termal (DSC, TGA) ve kimyasal (HPLC, NMR ve FTIR) özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 2.2. Çalışma kapsamında üretilen örnek MFC-OX ve NFC-OX jelleri ve homojenizatör makinesi.

2.4. UYGULANAN ANALİTİK ÖLÇÜMLER

2.4.1. HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) Analizleri

HPLC analizlerinde lifler tam kuru hale getirilip Wiley tipi değirmende öğütülmüş ve laboratuvar tipi sarsak elekte elenip 60-80 mesh'lik elek üzerinde kalan kısımların rutubet miktarları (Tappi T 264) belirlenmiş ve örnekler NREL yöntemi (Laboratory Analytical Procedures (LAP) from the National Renewable Energy Laboratory) adı verilen hidroliz işlemine tabi tutulmuştur [72]. HPLC analizlerinde; Agilent 1200 sistemi ile buna bağlı olan RID (refractive index detector) dedektörlerden faydalanılmış, 20 µL enjeksiyon hacmi, mobil faz için ultra saf su ile dakikada 0,6 ml akış hızı olacak biçimde tespit edilmiştir. Şekerlerin (glukoz, sellobioz, ksiloz, mannoz, arabinoz ve galaktoz)

kromatografik ayrılmasına yönelik işlemde SHODEX SP 0810 kolonu (80 °C kolon sıcaklığı) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında hidroliz sonrasında asitte çözünen lignin içeriği saf suya karşı 320 nm'lik dalga boyunda UV spektrofotometrede, asitte çözünmeyen lignin içerikleri tartım ile belirlenmiştir.

2.4.2. FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre) Analizleri

Çalışmada ATR (Attenuated total reflectance)-FTIR analizleri, Shimadzu marka, IR-Prestige 21 model IR cihazı ile 4 cm⁻¹ çözünürlüğünde ve 20 tarama sonucunda elde edilmiştir. Bu amaçla, ZnSe kristalinde belli bir basınçla sıkıştırılan numunelerin 600-4000 cm⁻¹ aralığında bulunan bölgedeki karakteristik moleküler absorpsiyon pikleri belirlenmiştir. Bu belirlenen bölge selüloz, hemiselüloz ve ligninin kimyasal karakterizasyonu için oldukça aydınlatıcı bilgiler vermektedir. Bu kapsamda daha önce belirtilen tüm aşamalarda %2 konsantrasyonlardaki örnekler ile çalışılmıştır.

2.4.3. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Analizleri

Çalışmada Bruker AVANCE III marka NMR cihazı kullanılarak numunelerin ¹³C-NMR spektrumu alınmıştır. Bu kapsamda daha önce belirtilen tüm aşamalardaki %2 konsantrasyonlarda bulunan örnekler (lif, MFC ve NFC) 105 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra havanda toz haline getirilmiştir. Ardından cihazın uygun bölmesine yerleştirilmiş olup, analizlerde, NMR cihazı 300 MHz ve 7 Tesla değerinde iken, manyetik alana uygulanan bir spesifik açıda döndürme yöntemi olan MAS yöntemi 8500 Hz ve ¹³C çekirdeğine ait manyetik rezonans sinyalinin çapraz polarizasyon yöntemi olan Cross Polarization kullanılarak örneklere ait spektrumların alınması sağlanmıştır.

2.4.4. Reometre Analizleri

Tüm aşamalarda elde edilen örneklerin reolojik davranışlarını anlamak için kayma hızı-kayma gerilimi, kayma hızı-viskozite ve elastik modül ile viskoz modül ölçümleri 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Reoloji deneylerinde örnekler önce ultraturrax'da 15.000 rpm'de 5 dk. karıştırılıp homojen halde kalması sağlanmıştır. Deneylerde kütlece %2 derişimde örnekler kullanılmıştır. Kayma hızı-kayma gerilimi ve kayma hızı-viskozite gibi akış deneyleri cone-plate (37,5 mm) geometrisine sahip Brookfield RST-CPS Rheometer cihazı ile gerçekleştirilirken, elastik modül ve viskoz modül deneyleri ise paralel plate geometrisine sahip Thermo-Haake RS600 reometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Akış deneyleri ile örneklerin mekanik liflendirmeler, enzimatik

muamele ve homojenizasyon işlemleri sonrasındaki akış özelliklerinin değişimleri incelenmiş ve modül deneyleri ile örneklerin jel yapılarına frekansın etkisi araştırılmıştır.

2.4.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analizleri

Çalışmada FEI Quanta FEG250 marka SEM cihazı kullanılarak numunelerin morfolojik ve yapısal karakterizasyonları belirlenmiştir. SEM görüntüleri sonucunda nanoselüloz moleküllerinin boyutları, topaklanması, kristalize ve amorf yapısı ile yüzeyinde meydana gelen fiziksel değişimler incelenmiştir. Bu kapsamda daha önce belirtilen tüm aşamalarda %2 konsantrasyonlardaki örnekler (lif, MFC ve NFC) 105 °C’de 24 saat kurutulduktan sonra yalıtkan haldeki bu numuneler iletken hale getirilerek kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için numuneler sputter cihazının kafesine yerleştirilmiş ve uygun potansiyelde oluşan plazma ortamında yaklaşık 5 nm kalınlıkta gold-paladyum ile kaplanmıştır. Kaplanan numune mikroskoba yerleştirilerek stage içinde belli bir yükseklikte ışık kaynağı ile etkileştirilmiştir. Işık kaynağı olarak alan emisyonlu tabanca (FEG) kullanılmıştır. Örneğe 1-15 kw arasında hızlandırma potansiyeline sahip bir voltaj uygulanmış ve dedektör olarak da secondary (ikincil) elektron dedektörü kullanılarak görüntüler alınarak yorumlanmıştır. Bu bağlamda liflerde 1 mikron, MFC ve NFC örneklerinde ise 1 mikron ve 100 mikron skalasında görüntüler alınmıştır.

2.4.6. TGA-DT (Diferansiyel Termogravimetri) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizleri

Çalışmada Shimadzu DTG60H ve Shimadzu DSC60 marka TGA ve DSC cihazları kullanılarak üretilen numunelerin termal özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda hazırlanan örneklerden 5-10 mg (fırın kurusu) arasında alınarak platin pan’ın içine yerleştirilmiştir. Analiz şartları azot atmosferinde dakikada 10 °C artış hızıyla oda sıcaklığından 700 °C’ye kadar sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. DSC ölçümleri ise aynı şekilde ve miktarlarda numune alınarak alüminyum panile yine dakikada 10 °C artış hızıyla oda sıcaklığından 300 °C’ye kadar bir aralıkta gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. VERİM, VİSKOZİTE VE KAPPA ANALİZLERİ

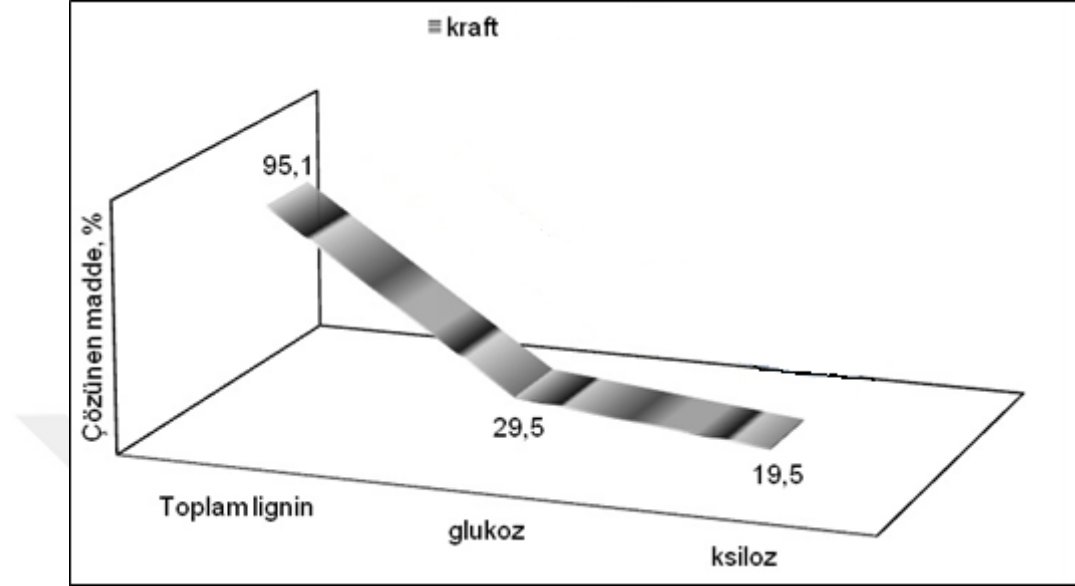
Çalışma kapsamında öncelikle ana hammadde kaynağı olan *Eucalyptus camaldulensis* odun yongalarının kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1’de görüldüğü üzere odun yongaları %40,0 glukoz, %8,67 ksiloz, %0,18 galaktoz, %0,44 mannoz+arabinoz ve %28,3 toplam lignin içeriğine sahip olmakla birlikte elde edilen veriler literatür ile karşılaştırılabilir niteliktedir [73].

Çizelge 3.1. *Eucalyptus camaldulensis* odun yongalarının kimyasal bileşenleri

Kimyasal Bileşenler	%
Glukoz	40.0 ± 1.53
Ksiloz	8.67 ± 0.19
Galaktoz	0.18 ± 0.14
Mannoz+Arabinoz	0.44 ± 0.20
AIL (Asitte çözünmeyen lignin)	27.6 ± 0.99
ASL (Asitte çözünen lignin)	0.74 ± 0.01

Çizelge 3.2’de kraft hamur lifleri ve her bir ağartma kademesi sonrasında elde edilen hamurlara ait verim ve kappa ile viskozite değerleri verilmiştir. Yapılan bir çalışmada ise kızılçam odun yongaları kullanılarak kraft pişirme işleminin %2, kappa numarasında %12,6 oranında düştüğü gözlemlenmiştir [74]. Diğer bir çalışmada ise [75] kızılçam odun yongaları kullanılarak kraft pişirme işleminin %2 oranında azaldığını belirlemişlerdir. Bu çalışma kapsamında kullanılan hammadde kaynağının literatür çalışmalarından farklı olarak sert odun olması ve pişirme işlemlerinde yaklaşık aynı miktarlarda aktif alkali ve sülfidite oranı kullanılmasına bağlı olarak kappa numarasındaki düşüşün daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

Bununla birlikte Şekil 3.1 incelendiğinde kraft pişirme işlemi sonrasında odun yongalarından %95,1 oranında toplam lignin uzaklaştığı gözlenmiştir. Elde edilen bu bulgu literatür çalışmalarını da desteklemektedir [76].



Şekil 3.1. Tam kuru yonga ağırlığına oranla, kraft pişirme işlemleri sonrası çözünen karbonhidrat ve lignin oranları.

Çizelge 3.2. Kraft hamur üretim yöntemi ve her bir ağartma kademesi sonrasında elde edilen verim, kappa ve viskozite değerleri.

	Elenmiş Verim %	Elek Artığı %	Toplam Verim %	Kappa	Viskozite cp
Kraft	45±0.46	0.03±0.02	45.7±0.46	18.4±0.15	10.2±0.38
Kraft-O			98.1±0.17	10.4±0.00	9.50±0.26
Kraft-O-D			99.8±0.22	4.16±0.00	5.15±0.21
Kraft O-D-E			93.8±0.34	3.59±0.09	5.60±0.10
Kraft O-D-E-P			99.1±0.26	3.02±0.01	5.40±0.10

Çizelge 3.2 incelendiğinde hamurların kappa ve viskozite değerlerinin her bir ağartma kademesi sonrasında düşüş gösterdiği görülmektedir. Kappa değeri ODEP ağartma işlemleri sonrasında ağartma öncesine göre kraft hamurunda %83,6 düşüş göstermiştir. Öte yandan her bir ağartma kademesinde hamurlarda elde edilen kappa ve viskozite değerleri dikkate alındığında özellikle klordioksit ağartma işleminin hamurun kappa ve viskozitesini önemli ölçüde düşürdüğü gözlemlenmiştir. Klordioksit ağartma kademesinde viskozitede meydana gelen düşüşlerin polisakkarit degradasyonu neticesinde meydana geldiği literatür çalışmalarıyla da desteklenmektedir [77].

3.2. KİMYASAL ANALİZLER

3.2.1. HPLC Analizleri

Kraft Hamurlarının Pişirme ve Ağartma İşlemleri Kademelerinde Gerçekleştirilen HPLC Analizleri

Çizelge 3.3'te pişirme ve ağartma işlemleri sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişimler görülmektedir. Elde edilen veriler incelendiğinde pişirme ve ağartma işlemleri sonrasında ligninin yapıdan önemli ölçüde uzaklaşmasına bağlı olarak karbonhidrat içeriğinin oransal olarak artış gösterdiği görülmektedir. Tüm ağartma işlemleri sonrasında kraft (ODEP) için ligninin (tam kuru yongada var olan lignin miktarına oranla) %97,7'si, glukozun (tam kuru yongada var olan glukoz miktarına oranla) %31,2'si ve ksilozun (tam kuru yongada var olan ksiloz miktarına oranla) %31,6'sı serbest hale geçmiştir.

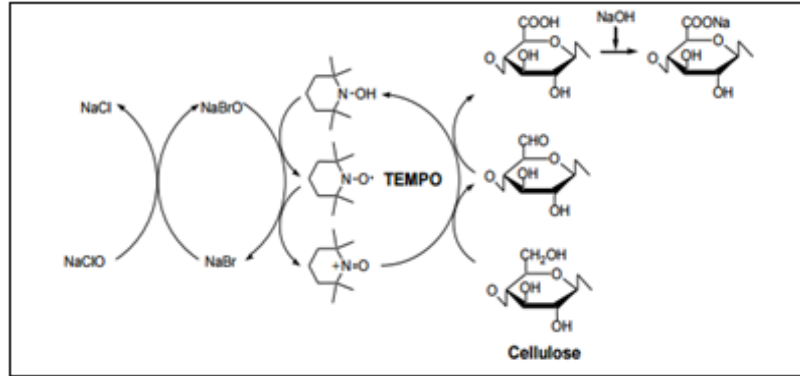
Çizelge 3.3. Hamur üretimi ve ağartma kademeleri sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

Kimyasal Bileşenler (%)	Kraft	Kraft (ODEP)
Glukoz	61.8 ± 2.04	66.3 ± 0.90
Ksiloz	15.3 ± 0.65	14.3 ± 0.85
Galaktoz	-	-
Mannoz+Arabinoz	0.33 ± 0.00	0.67 ± 0.00
AIL (Asitte çözünmeyen lignin)	1.98 ± 0.54	0.40 ± 0.09
ASL (Asitte çözünen lignin)	1.05 ± 0.02	1.16 ± 0.41

Ağartılmış Kraft Hamur Liflerinden TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrası Elde Edilen MFC-OX ve NFC-OX Örneklerinin HPLC Analizleri

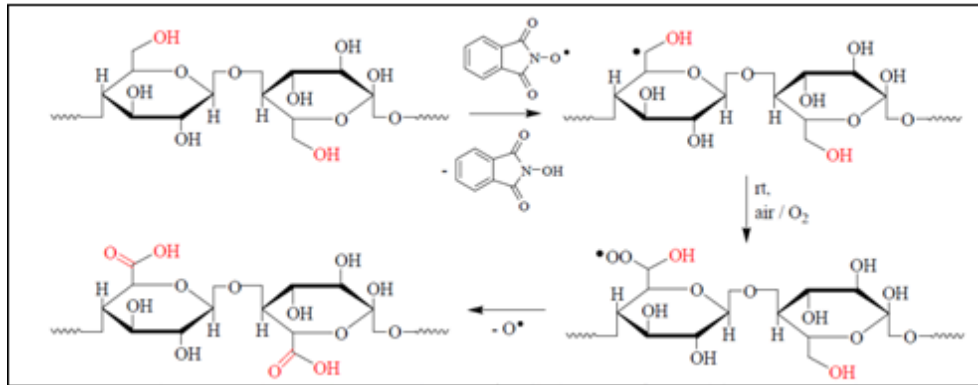
TEMPO hidroksil gruplarının aldehit ve karboksilik asite yükseltgenmesi için kullanılan önemli kimyasallardan biridir. Oksidasyon sırasında 6. karbondaki primer hidroksil grubu sodyum karboksilat grubuna dönüşmektedir. Fakat ara ürün olan aldehitin β eliminasyonu

sonucu oluşması ve yan ürün olarak (1,4) β glikozidik bağının radikaller tarafından koparılması sonucu depolimerizasyonu olması karşılaşılan durumlardır (Şekil 3.2) [78].



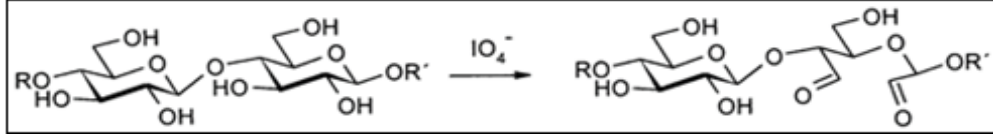
Şekil 3.2. Bazı ortamda, TEMPO aracılığındaki selülozun yükseltgenme reaksiyonu mekanizması.

PINO ise TEMPO gibi nitroksil radikallerinden biridir [79]. Reaksiyon mekanizması PINO radikalinin glukoz molekülünün 6. karbonundan bir hidrojen koparmasıyla başlamaktadır ve karbon merkezli bir hidroksimetil radikal oluşmaktadır. Bu radikale oksijen bağlanmasıyla yeni radikal ürünler meydana gelmektedir. Selüloz zincirlerinin iki katlı gradyen eksen yapısı nedeniyle, sadece hidroksimetil grupları reaksiyona girmekte, diğer bölgeler kristalin bölge olduğundan bu bölgelerde reaksiyon gerçekleşmemektedir (Şekil 3.3) [80].



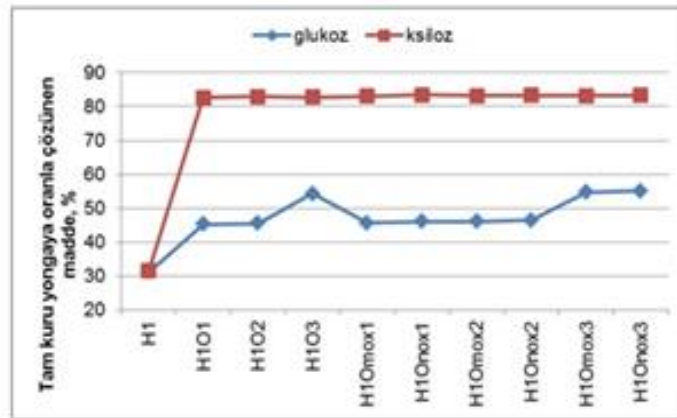
Şekil 3.3. Selülozun PINO oksidasyonu.

Selülozun periyodat oksidasyonu sırasında ise anhidroglukoz birimlerinin 2,3 komşu diolleri (C₂-C₃) ayrılmaktadır ve iki pozisyonda aldehit grubuna sahip ürün oluşmaktadır. Reaksiyon molekül içi bir redoks tepkimesi sonucu periyodat iyonun glukoz molekülündeki C₂-C₃ bağını ayırmasıyla başlamaktadır ve bir siklik diesteri üzerinden ilerlemektedir (Şekil 3.4) [81].



Şekil 3.4. Selülozun periyodat oksidasyonu.

Ağartılmış kraft hamurlarından TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonrasında elde edilen MFC-OX ve NFC-OX numunelerine ait HPLC analiz sonuçları Çizelge 3.4’de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde ağartılmış kraft hamurunda glukoz ve ksiloz içerikleri %66,3 ve %14,3 oranında iken, TEMPO (H1O1), PINO (H1O2) ve periyodat (H1O3) oksidasyonları sonrasında bu değerler %53,3-3,67, %53,8-3,67 ve %51,5-4,20 oranlarında değişim göstermiştir. Ağartılmış kraft hamuruna oranla (H1), TEMPO (H1O1), PINO (H1O2) ve periyodat (H1O3) oksidasyonları sonrasında glukoz-ksiloz çözünürlükleri %20,4-74,6, %20,8-75,0 ve %33,6-74,9 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgu periyodat (H1O3) oksidasyonunun glukoz üzerinde diğerlerine nazaran oldukça etkin olduğunu gösterirken, tüm oksidasyon işlemlerinin ksiloz üzerinde benzer etkiler gösterdiği gözlemlenmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde, TEMPO’nun glukozu %41,7 ve ksilozu %63,7 oranında uzaklaştırdığı 4 saatlik uygulama sonrası ökaliptus kraft hamurlarında tespit edilmiş olup [82] elde edilen bu değer çalışmamızla paralellik göstermektedir. TEMPO oksidasyonu yapıda var olan çoğu nötral şeker ve lignin gibi suda çözülebilir bileşikler uzaklaştırmaktadır [82].



Şekil 3.5. Ağartılmış kraft hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyon işlemleri sonrasında elde edilen materyallerde çözünür karbonhidrat oranları.

Çizelge 3.4. Kraft hamuru oksidasyon işlemleri sonrasında hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

Kimyasal Bileşenler %	Yonga	Kraft	Kraft-ODEP (H1)	H1O1	H1O2	H1O3	H1Omox1	H1Onox1	H1Omox2	H1Onox2	H1Omox3	H1Onox3
Glukoz	40.3±1.53	61.8±2.04	66.3±0.90	53.3±0.75	53.8±0.42	51.5±1.10	53.1±0.30	53.0±0.92	53.4±0.62	53.2±0.88	51.2±0.16	51.0±0.81
Ksiloz	8.67±0.19	15.3±0.65	14.3±0.85	3.67±1.53	3.67±1.53	4.20±0.21	3.60±0.74	3.54±0.49	3.61±0.16	3.60±1.32	4.11±0.36	4.10±0.93

Tam Kuru (g)	Yonga	Kraft	Kraft-ODEP (H1)	H1O1	H1O2	H1O3	H1Omox1	H1Onox1	H1Omox2	H1Onox2	H1Omox3	H1Onox3
Toplam Hammadde	500.0	228.0	207.5	205.4	202.5	177.4	205.0	230.6	202.1	201.3	176.9	176.2
Glukoz	200.0	140.9	137.6	109.5	109.0	91.4	108.9	107.9	107.9	107.1	90.6	89.8
Ksiloz	43.4	34.9	29.7	7.54	7.43	7.45	7.38	7.21	7.30	7.25	7.27	7.22
Toplam Lignin	141.7	6.90	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hammaddede Kalan Glukoz/Ksiloz Oranı	-	-	0.22	0.07	0.07	0.08	-	-	-	-	-	-

	% Çözünen	Kraft	Kraft-ODEP (H1)	H1O1	H1O2	H1O3	H1Omox1	H1Onox1	H1Omox2	H1Onox2	H1Omox3	H1Onox3
Tam Kuru Yongaya Oranla	Hammadde	54.4	58.5	58.9	59.5	64.5	59.0	59.3	59.6	59.7	64.6	64.8
Tam Kuru Yongaya Oranla	Glukoz	29.5	31.2	45.3	45.5	54.3	45.6	46.1	46.0	46.5	54.7	55.1
	Ksiloz	19.5	31.6	82.6	82.9	82.8	83.0	83.4	83.2	83.3	83.2	83.3
	Toplam Lignin	95.1	97.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tam Kuru Ağartılmış Life Oranla	Glukoz	-	-	20.4	20.8	33.6	20.9	21.6	21.5	22.2	34.2	34.7
	Ksiloz	-	-	74.6	75.0	74.9	75.1	75.7	75.4	75.6	75.5	75.7
	Toplam Lignin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.2.2. FTIR Analizleri

Kraft Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen FTIR Analizleri

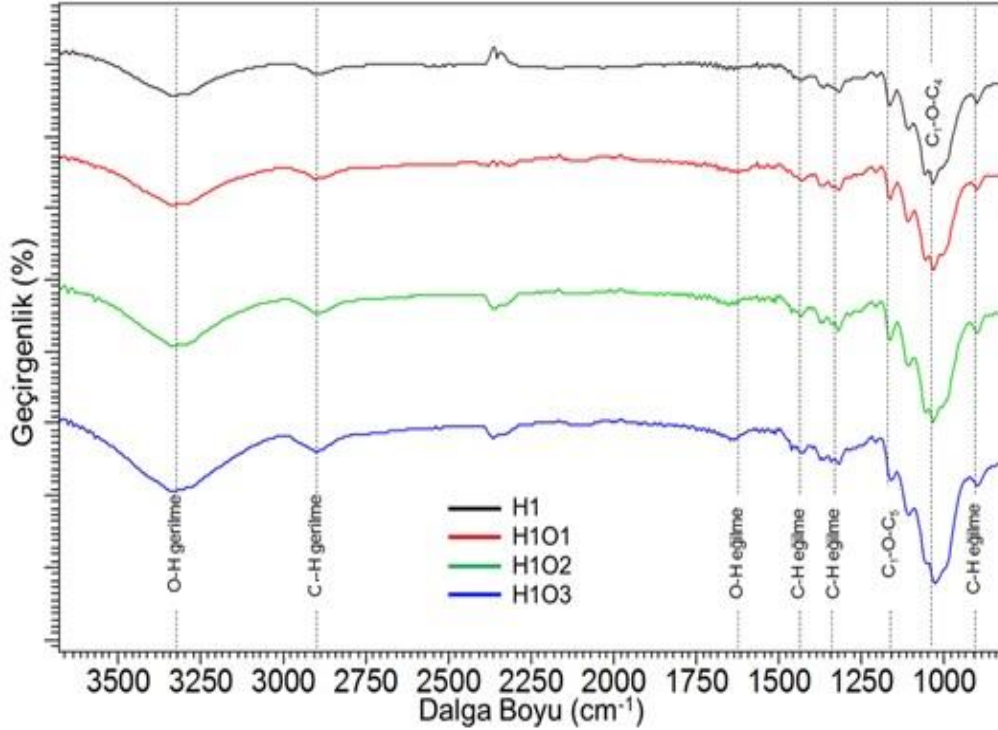
Kraft hamur liflerinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu üretilen örneklerin FTIR analizlerini incelemek için iki detay üzerinde durulmuştur:

A) Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin FTIR analizleri.

B) Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin FTIR analizleri.

A) Ağartılmış Kraft Hamur Lifinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonucu Elde Edilen Örneklerinin FTIR Analizleri

Ağartılmış kraft hamuru (H1) ile TEMPO (H1O1), PINO (H1O2) ve periyodat (H1O3) oksidasyonları sonucu oluşan örneklerin temel O-H gerilimleri, C-H gerilimleri, C-O-C gerilimleri ayrıntılı olarak Şekil 3.6’da incelenmiştir.



Şekil 3.6. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerin FTIR analizleri.

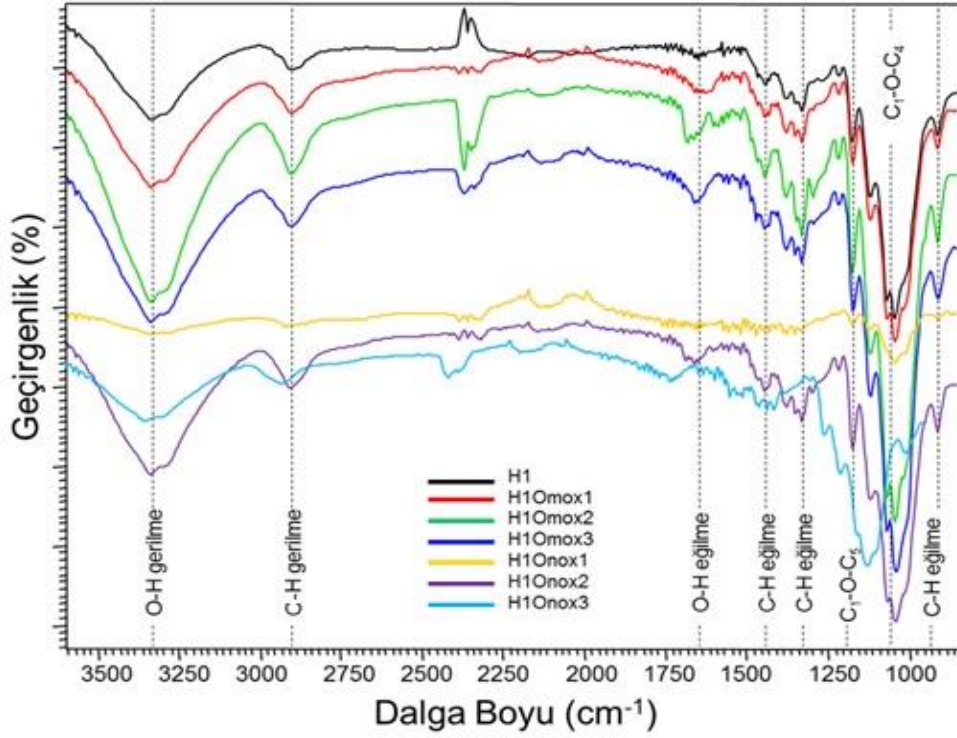
Şekil 3.6'ya göre 3330 cm^{-1} 'de gözlenen selülozun molekül içi ve moleküller arası H bağlarından kaynaklanan O-H gerilme titreşimine ait piklerin titreşimlerinde oksidasyon sonrasında değişimler gözlenmiştir. Bu O-H gerilme titreşimindeki değişimlerin nedeni olarak daha önceki aşamalarda ifade edildiği gibi, glukoz birimlerinin yüzey alan boyutlarının küçülmesi ve daha fazla hidrojen bağı yapabilecek bir yüzey alanına sahip olması ile açıklanabilir [83]. Etkileşimler sonucunda, O-H gerilmelerinde kimyasal reaksiyonlardan kaynaklı olarak, dalga sayılarında önemli oranda kayma gözlenmemiştir.

C-H etkileşimlerinde kristal yapıyı ilgilendiren pik olan 2900 cm^{-1} 'deki C-H asimetric gerilme titreşimi ve amorflik ile birlikte glikozidik bağ ile halka deformasyonunu veren pik olan 890 cm^{-1} 'deki titreşimler incelendiğinde, oksidasyon sonucunda asimetric C-H gerilme titreşimini veren pikte minimal kaymalar gözlenmiştir. PINO oksidasyonu sonucunda C-H bağı daha yüksek dalga sayısında rezonansa gelmiştir. Benzer durum literatür çalışmalarında da gözlenmiştir [80]. Periyodat oksidasyonunda ise beklendiği gibi kristal yapı etkilenmiş ve daha düşük dalga sayısında kaymalar gerçekleşmiştir. 899 cm^{-1} 'deki C-H asimetric gerilme titreşimi ve glikozidik bağ ile halka deformasyonunu veren pikte önemli kaymalar gözlenmemiştir.

Lignoselülozik yapının temelini oluşturan piklerden olan 1035 cm^{-1} 'deki C-O simetric gerilme titreşimi ve 1053 cm^{-1} 'deki C-O asimetric gerilme titreşimine ait pikler bu aşamada oksidasyonun bu bölgeleri etkilemesinden dolayı daha önemli duruma gelmiştir. Şekil 3.6'daki pikler incelendiğinde piklerin titreşim frekansları değerlerinde kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymaların sebebi oksidasyonlar sonucunda hem 6. karbon atomunda meydana gelen değişimler hem de 2. ve 3. karbon atomunda meydana gelen değişimlerle açıklanabilir [84].

B) Ağartılmış Kraft Hamur Lifi İle TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonucu Elde Edilen MFC-OX ve NFC-OX Örneklerinin FTIR Analizleri

Ağartılmış kraft hamuru (H1) ile oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen MFC (H1Omx1, H1Omx2, H1Omx3) ve NFC (H1Onox1, H1Onox2, H1Onox3) örneklerinin temel O-H gerilimleri, C-H gerilimleri, C-O-C gerilimleri ayrıntılı olarak Şekil 3.7'de incelenmiştir.



Şekil 3.7. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin FTIR analizleri.

Şekil 3.7'deki O-H gerilme titreşimlerindeki kaymalar incelendiğinde, mikro ve nano yapıların hidrojen bağlarında değişiklik olduğu görülmüştür. C-H eğilme titreşimleri incelendiğinde ise, mikro yapıların geçirgenlik değerleri ile nano yapıların geçirgenlik değerlerinin farklı olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte kaymalar da görülmektedir. Bu durum yapılan muameleler sonrasında kristallik ve amorfliğin değiştiğini göstermektedir. Oksidasyon işlemleri sonrasında özellikle C-O simetrik gerilme titreşimlerinde, C-O gruplarının yükseltgenme reaksiyonuna maruz kalmasından dolayı önemli kaymalar gözlenmiştir (Şekil 3.7).

3.2.3. ¹³C-NMR Analizleri

Kraft Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen ¹³C-NMR Analizleri

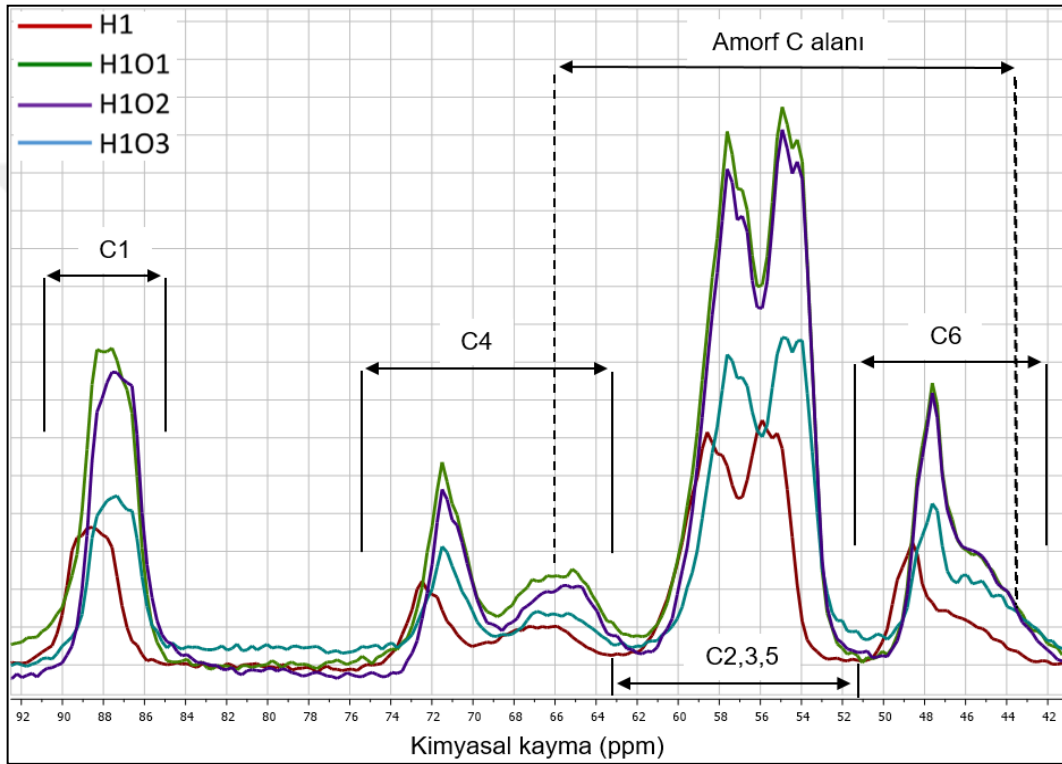
Kraft hamur liflerinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu üretilen örneklerin ¹³C-NMR analizlerini incelemek için iki detay üzerinde durulmuştur:

A) Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerin ¹³C-NMR analizleri.

B) Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen NFC örneklerinin ^{13}C -NMR analizleri.

A) Ağartılmış Kraft Hamur Lifinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonucu Elde Edilen Örneklerinin ^{13}C -NMR Analizleri

Ağartılmış kraft hamur lifi (H1) ile TEMPO oksidasyonu (H1O1), PINO oksidasyonu (H1O2) ve periyodat oksidasyonu (H1O3) işlemleri sonucu elde edilen örneklerin ^{13}C -NMR grafikleri Şekil 3.8’de verilmiştir.



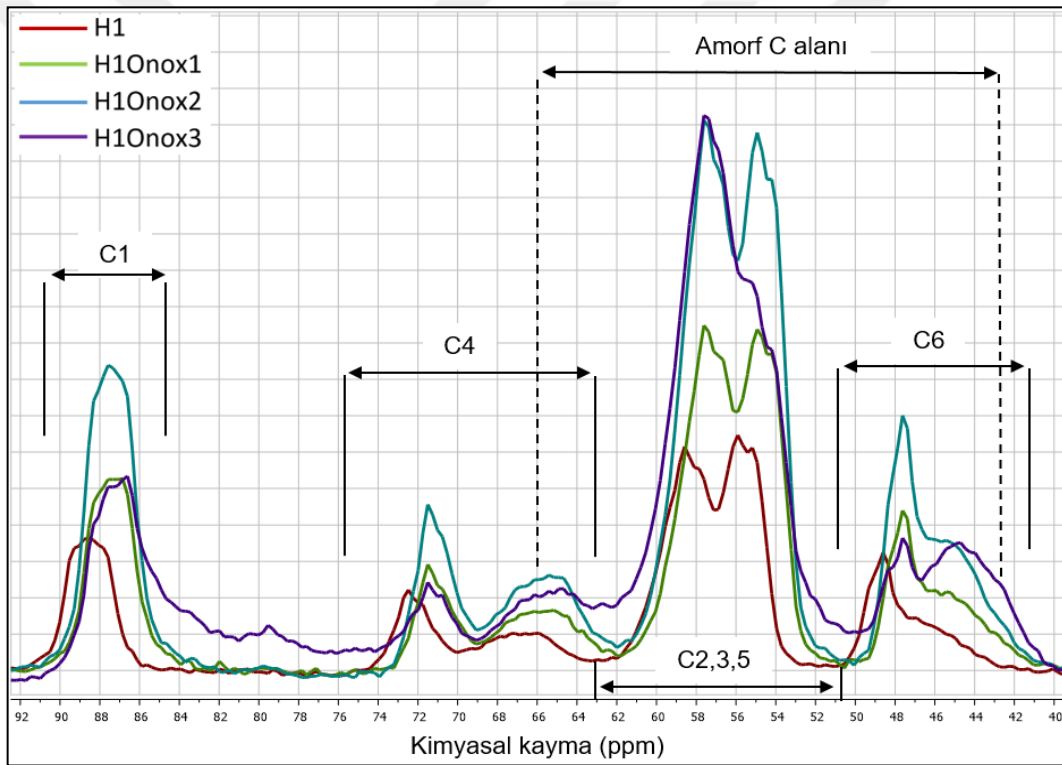
Şekil 3.8. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin ^{13}C -NMR analizleri.

Şekil 3.8 incelendiğinde elde edilen piklerin relaksasyonlarına bağlı, kimyasal kayma değerleri literatür ile uyumlu olmasına rağmen paketleme etkisinden dolayı genel anlamda, kimyasal kayma değerleri daha düşüktür [85]. Bu piklerden selülozun C1 piki, 90 ppm, C2,3,5 pikleri’de 60 ppm’de gözlenirken, selülozun C4 piki, 72 ppm ve C6 piki ise 49 ppm de gözlenmiştir [86]. C4’ün olduğu bölge kristalin bölge olarak tanımlanırken, yanındaki küçük piki ise amorf bölge olarak tanımlanmıştır [86]. Bu yorumdan yola çıkıldığında C4’ün ve C6’nın yanındaki piklerin alanında minimal değişimlerin gözlenmesi kristal/amorf yapının değiştiği anlamına gelmektedir.

Bununla birlikte periyodat etkileşimi sonrasında C2 ve C3 atomlarının kimyasal kayma değerlerinde değişimin olduğu gözlenirken, TEMPO ve periyodat etkileşimi sonrasında ise C6 piklerinde küçük kaymalar gerçekleşmiştir. Bu durumun yanısıra aynı zamanda TEMPO ve PINO etkileşimleri sonrasında hem C4 hemde diğer C atomlarında da bu radikal benzer etki göstermiş ve benzer kimyasal kayma değerleri gözlenmiştir.

B) Ağartılmış Kraft Hamur Lifi İle TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonucu Elde Edilen NFC-OX Örneklerinin ^{13}C -NMR Analizleri

Ağartılmış kraft hamur lifi (H1) ile TEMPO oksidasyonu (H1Onox1), PINO oksidasyonu (H1Onox2) ve periyodat oksidasyonu (H1Onox3) işlemleri sonucu elde edilen NFC örneklerinin ^{13}C -NMR grafikleri Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen NFC örneklerinin ^{13}C -NMR analizleri.

Şekil 3.9 incelendiğinde, genel anlamda pikler Şekil 3.8’de elde edilen değerlerden daha düşük kimyasal kayma değerlerinde gözlenirken, piklerin şiddetlerinde de azalmalar gerçekleşmiştir. Oksidasyonlar sonucu özellikle C1 ve C4 atomlarının kimyasal kayma değerlerinde küçük çapta kaymalar gözlenmiştir. Bu durum TEMPO ve PINO ile yapılan etkileşimlerde daha yüksek şiddetle gerçekleşmiştir. Aynı zamanda spin kuantuma sahip tüm C atomlarının kimyasal kayma değerleri, birbirine çok yakın değerlerde gözlenmiştir.

Fakat periyodat ile etkileşim sonrasında ise 2. ve 3. karbon atomlarında değişim gözlemlendiği için kimyasal kayma değerleri farklı bölgelerde gözlemlenmiştir. Ayrıca Şekil 3.8 ile karşılaştırıldığında, NFC üretimi için homojenizatöre giren okside olmuş numunelerin homojenizatörden çıktıktan sonra kimyasal kayma değerlerinin şiddetinde azalmalar gözlemlenmiştir.

3.3. REOLOJİK (VİSKOELASTİK) ANALİZLER

3.3.1. Kraft Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen Reolojik Analizler

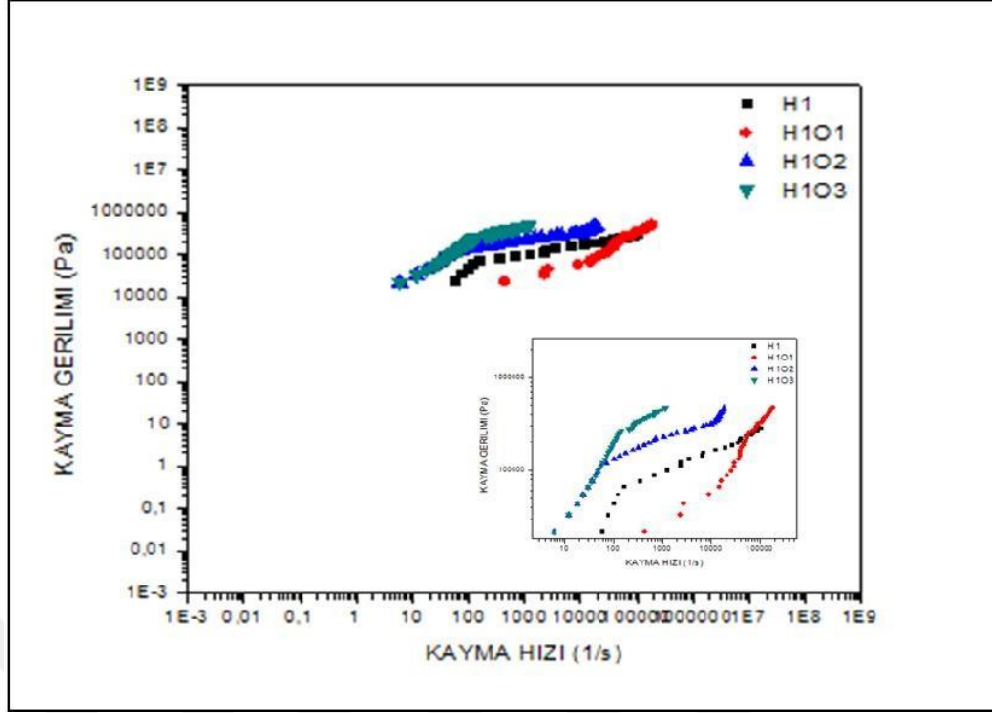
Kraft hamur liflerinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu üretilen örneklerin reolojik analizlerini incelemek için iki detay üzerinde durulmuştur:

- A) Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerin reolojisi
- B) Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin reolojisi

Uygulanan işlemler sonucunda lifler arasındaki gerilimin azalarak, viskozite değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu nedenle numuneler kayma incelmesi davranışı içerisindedir. Bu özelliklerinden dolayı numuneler psedoplastik malzeme sınıfında yer almaktadır. Numunelerin viskoz ve elastik davranışlarını belirlemek amacıyla dinamik reoloji çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, storage modulus (G') ve loss modulus (G'') değerlerinden yola çıkarak farklı frekans aralıklarında elde edilen verilerden $\tan \delta$ değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen $\tan \delta$ değeri 0-1 aralığında ise numuneler elastik davranış ya da jel davranışı gösterirken, 1 değerinin üstünde ise viskoz davranış gösterdiği bilinmektedir

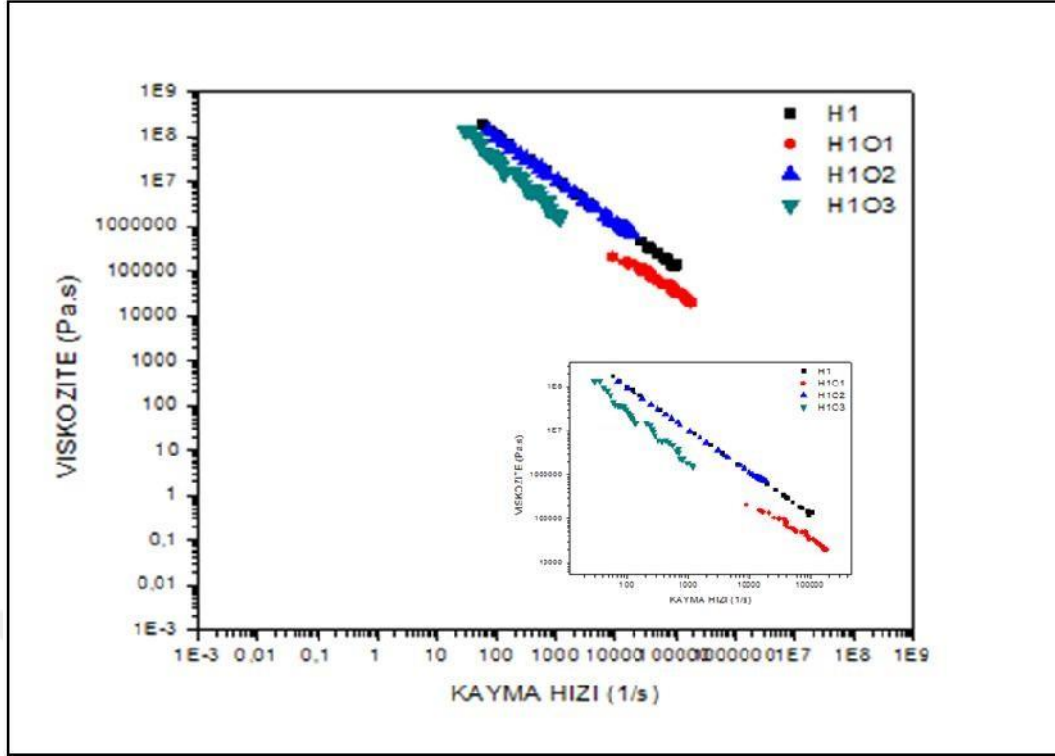
A) Ağartılmış Kraft Hamur Lifinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonucu Elde Edilen Örneklerin Reolojisi

Ağartılmış kraft hamur lifi (H1) ile TEMPO oksidasyonu (H1O1), PINO oksidasyonu (H1O2) ve periyodat oksidasyonu (H1O3) işlemleri sonucu elde edilen örneklerinin kayma gerilimine karşı kayma hızı grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir.



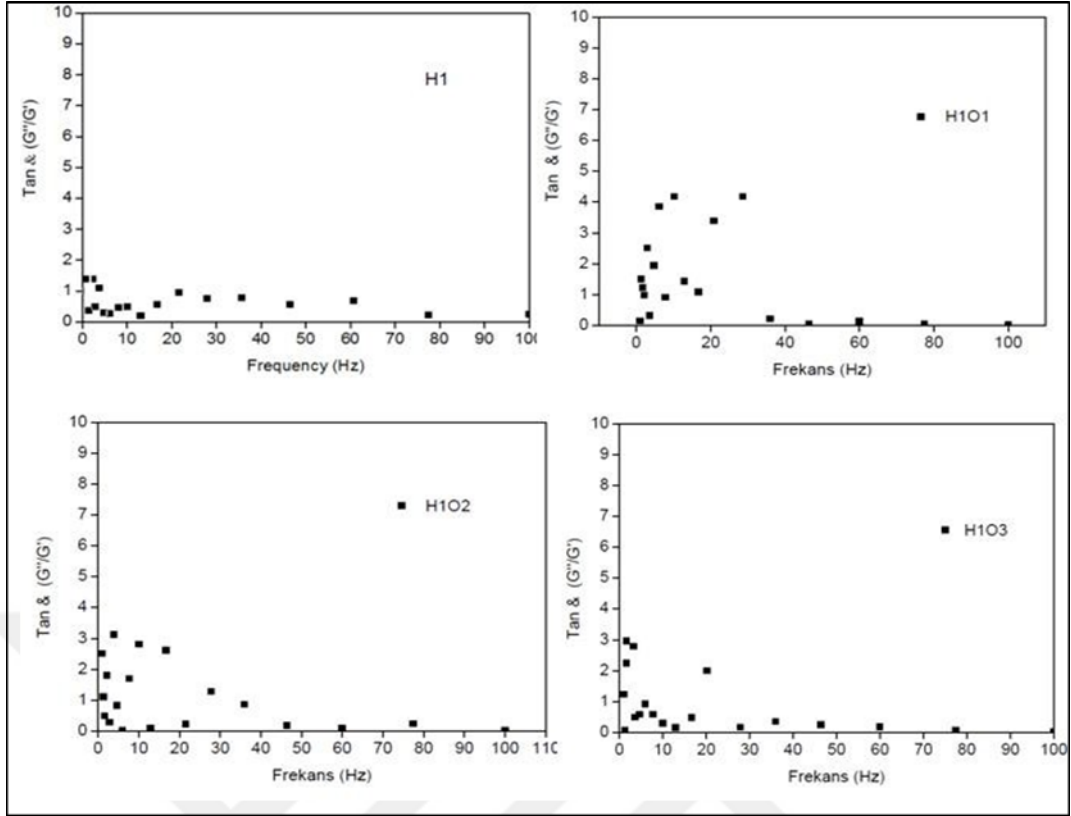
Şekil 3.10. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerin kayma gerilimi-kayma hızı değerleri.

Şekil 3.10 incelendiğinde, kraft hamur lifi (H1) ile oksidasyon örnekleri (H1O1, H1O2, H1O3) genel anlamda benzer kayma gerilimi davranışı göstermektedirler. Fakat TEMPO oksidasyonu (H1O1) kraft hamur lifinin kayma geriliminde önemli oranda düşme sağlarken, PINO (H1O2) ve periyodat (H1O3) oksidasyonları sonucunda hamur lifinin kayma gerilimi üzerinde TEMPO oksidasyonu kadar etkili olmadığı görülmüştür. Elde edilen örneklerin viskozite-kayma hızı grafiği Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerin viskozite-kayma hızı değerleri.

Şekil 3.11 incelendiğinde, kraft hamur lifi ve onların oksidasyon örneklerinde kayma hızı arttıkça genel anlamda viskozite değerlerinin azaldığı görülmektedir [87]. Bundan dolayı örneklerin daha önceki aşamalarda elde edilen örneklerdeki gibi kayma incelmesi davranışları göstermeye devam ettiği gözlenmiştir. Ağartılmış kraft hamur lifi (H1) ile PINO oksidasyonu (H1O2) sonucu oluşan örneğin viskozite değeri pek değişmemiştir. Bundan dolayı PINO oksidasyonunun viskozite üzerinde etkin bir değer ortaya koymadığı görülmektedir. Periyodat oksidasyonu sonucu oluşan H1O3 nolu örneğin viskozite değerinin de düşüş gösterdiği görülmektedir. Fakat en etkili oksidasyon aracı H1O1 olan numunede gözlenmiştir ve bundan dolayı viskozite değerini en çok etkileyen TEMPO oksidasyonu olmuştur. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin storage modulus (G') ve loss modulus (G'') değerlerinden elde edilen $\tan \delta$ değerlerinden elde değerler Şekil 3.12'de verilmiştir.

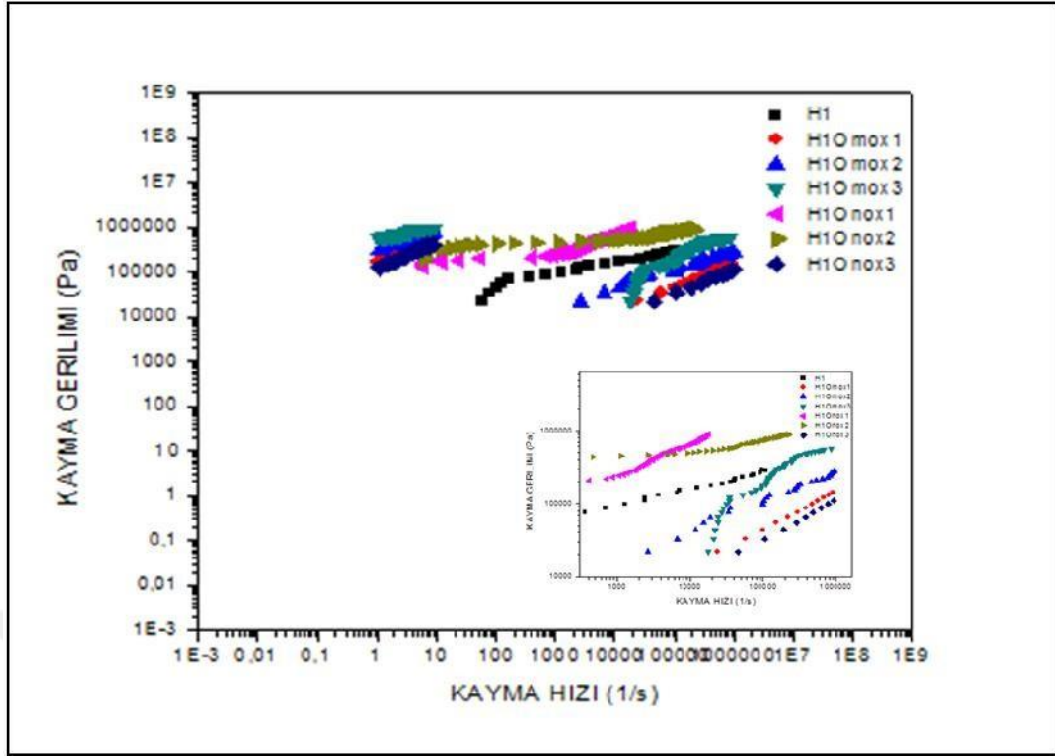


Şekil 3.12. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerin Tan δ değerleri.

Şekil 3.12’deki veriler incelendiğinde ağartılmış kraft hamuruna (H1) yapılan oksidasyon işlemlerinden TEMPO oksidasyon (H1O1) işleminin sonucunda, başlangıçta büyük oranda elastik özelliği gösteren numunenin viskoz özelliğini arttırdığı gözlenmiştir. Genel olarak veriler incelendiğinde oksidasyon işlemlerinin, numuneleri daha viskoz hale getirdiği gözlenmiştir.

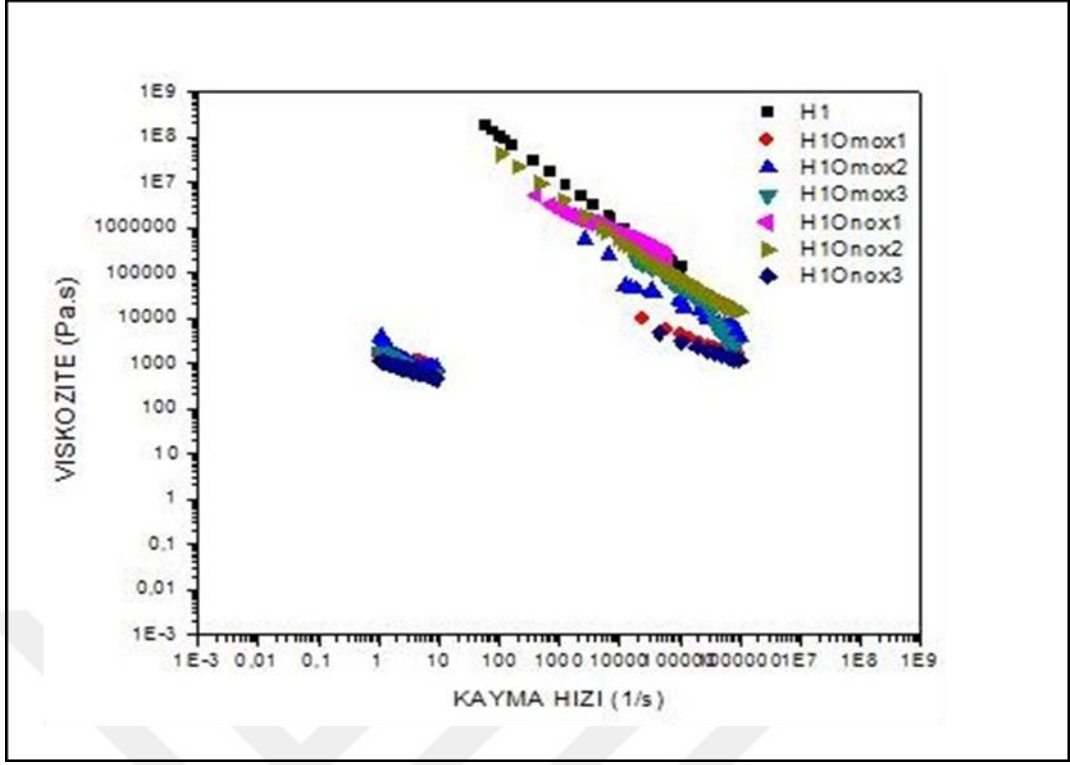
B) Ağartılmış Kraft Hamur Lifi ile Tempo, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonucu Elde Edilen MFC-OX Ve NFC-OX Örneklerinin Reolojisi

Ağartılmış kraft hamur lifi (H1) ile TEMPO oksidasyonu (H1Omx1, H1Onox1), PINO oksidasyonu (H1Omx2, H1Onox2) ve periyodat oksidasyonu (H1Omx3, H1Onox3) işlemleri sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin kayma gerilimine karşı kayma hızı grafiği Şekil 3.13’te verilmiştir.



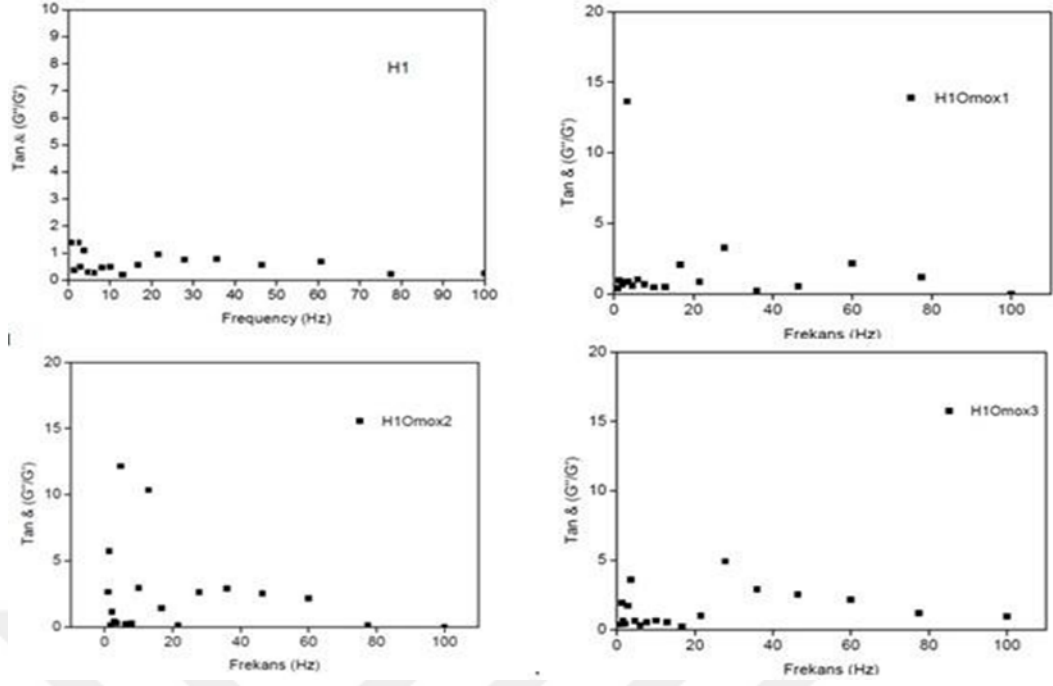
Şekil 3.13. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin kayma gerilimi-kayma hızları.

MFC-OX ve NFC-OX'lerin gerilim değerleri incelendiğinde, ağartılmış kraft hamur lifine (H1) göre TEMPO ve PINO oksidasyon örnekleri olan H1Onox1 ve H1Onox2 örneklerinin gerilim değerlerinin arttığı gözlenirken diğer örneklerin gerilim değerlerinin H1'e göre oldukça düştüğü görülmektedir. Genel anlamda NFC-OX örnekleri MFC-OX örneklerine göre yüksek kayma gerilimine sahip olmasına karşın periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen H1Onox3 örneği MFC örneklerinden daha düşük bir kayma gerilimi değerine sahiptir. Periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen MFC-OX örneği H1Omox3 düşük kayma hızlarında (0-10 1/s) en yüksek kayma gerilimi değerine sahip iken, yüksek kayma hızlarında ise (1,105-1,107 1/s) PINO oksidasyonu sonucu elde edilen NFC-OX örneği H1Onox2'nin en yüksek kayma gerilimi değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Genel anlamda oksidasyon sonucu oluşan örneklerden, mikro yapıların kayma gerilimleri daha düşük değerlerdedir. Ağartılmış kraft hamur lifi ve oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerine ait viskozite-kayma hızı grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 3.14).



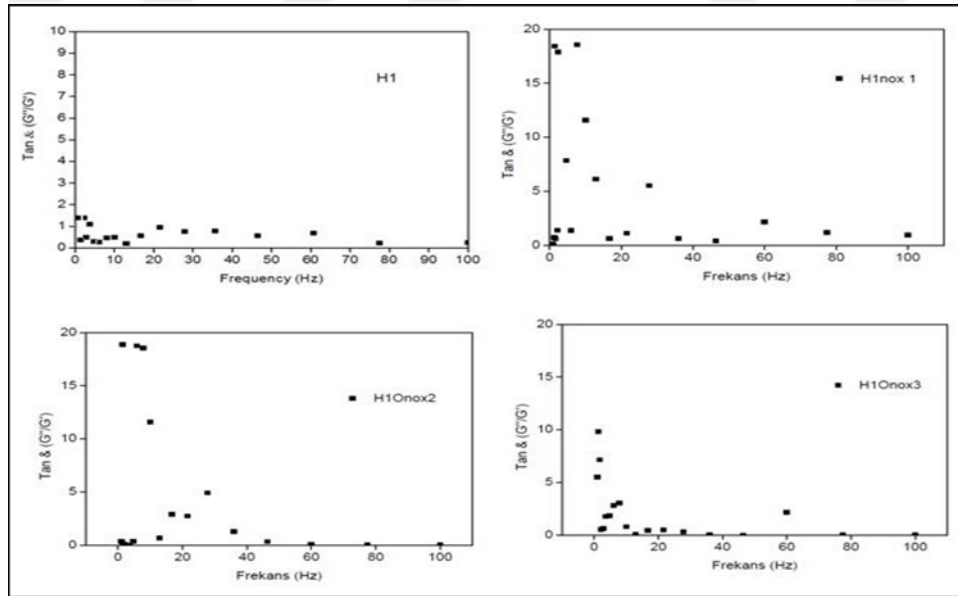
Şekil 3.14. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin viskozite-kayma hızı değerleri.

Şekil 3.14 incelendiğinde, ağartılmış kraft hamur lifine uygulanan TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonlarının ardından yapılan homojenizasyon işlemleri sonucunda viskozite değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. TEMPO ve PINO oksidasyonunun NFC-OX örnekleri olan H1Onox1 ve H1Onox2 sadece yüksek kayma hızlarında davranış gösterirken, periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen H1Onox3 NFC örneği ise hem düşük hem de yüksek kayma hızlarında davranış göstermiştir. Diğer etkiler incelendiğinde TEMPO oksidasyonu viskoziteyi düşürürken NFC-OX numunelerinde ise periyodatlı olan numune TEMPO'lu MFC ye göre bir miktar daha düşük etki göstererek en düşük viskoziteye sahip olmuştur. Ağartılmış kraft hamuru ile oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen MFC-OX örneklerinin tan & değerleri Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.15. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX örneklerinin Tan δ değerleri.

Ağartılmış kraft hamuru ile oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen NFC-OX örneklerinin tan δ değerleri ise Şekil 3.16’da verilmiştir.



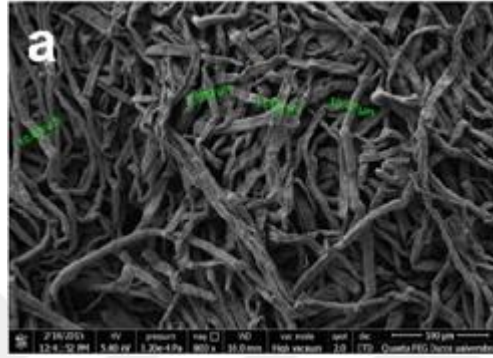
Şekil 3.16. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen NFC-OX örneklerinin Tan δ değerleri.

3.4. MORFOLOJİK VE YAPISAL ANALİZLER

3.4.1. SEM Analizleri

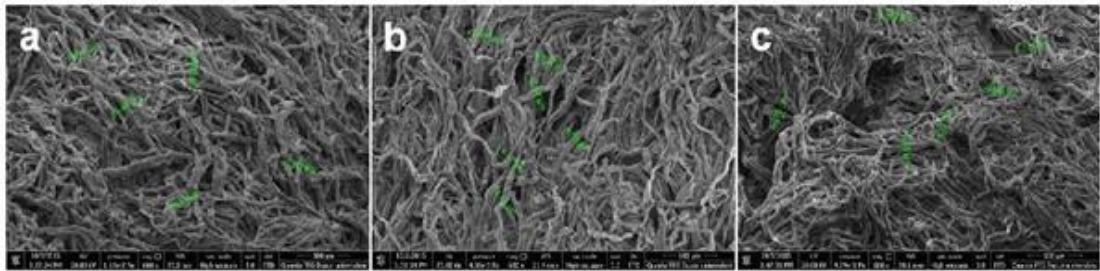
Ağartılmış Kraft Hamur Liflerinden TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrası Elde Edilen MFC-OX ve NFC-OX Örneklerinin SEM Analizleri

Şekil 3.17’de ağartılmış kraft (H1) hamuru liflerinin SEM görüntüleri 100 µm skalasında verilmiştir.

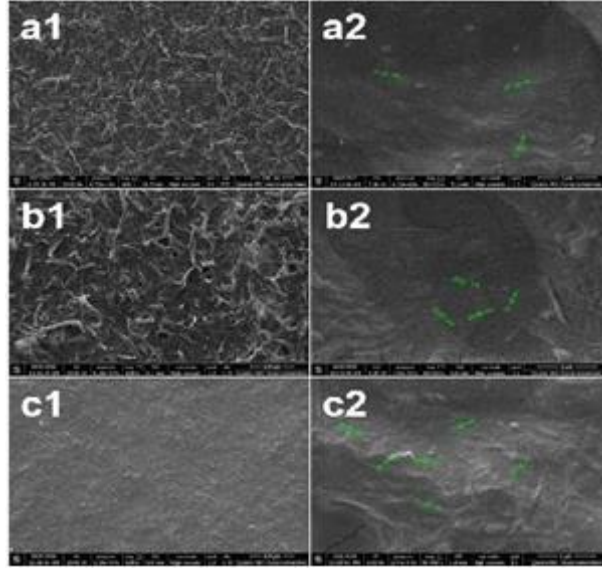


Şekil 3.17. a) H1 hamur liflerinin SEM görüntüleri 100 µm skalasında.

Şekil 3.18’de ağartılmış kraft (H1) hamuru liflerinin TEMPO (H1O1), PINO (H1O2) ve periyodat (H1O3) oksidasyonları sonrası SEM görüntüleri 100 µm skalasında verilmiştir. Oksidasyon sonrası elde edilen görüntüler genel olarak incelendiğinde çoğu lifin oksidize olmamış liflere nazaran (H1) değişmeden kaldığı ancak oksidasyon işlemini takip eden homojenizasyon işlemi sonrasında oksidasyonun neden olduğu amorf bölgelerdeki depolimerizasyon sonucu daha küçük nanopartiküllerin elde edilebildiği gözlemlenmiş olup elde edilen bu bulgu literatürle de paralellik göstermektedir [82]. Öte yandan literatür çalışmaları incelendiğinde, TEMPO oksidasyonunun primer çepere ek olarak S1’in alt tabakasını ve S2’nin iç tabakasını dahi parçaladığı görülmüştür [88].

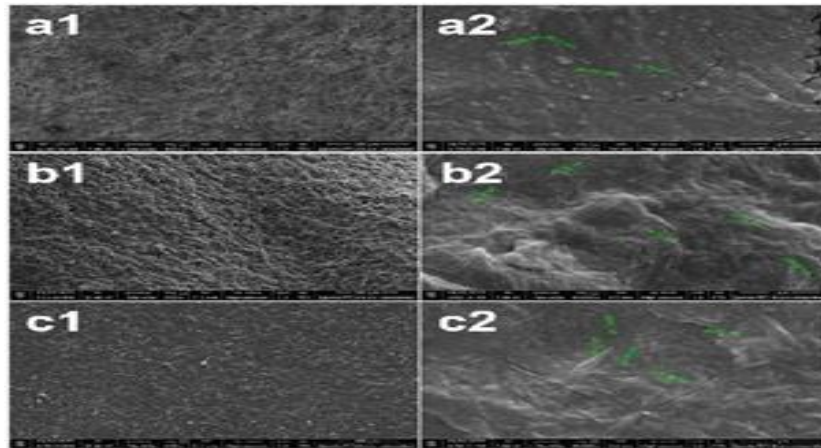


Şekil 3.18. a) H1O1 b) H1O2 c) H1O3 SEM görüntüleri.



Şekil 3.19. a1-a2) H1Omox1 b1-b2) H1Omox2 c1-c2) H1Omox3 SEM görüntüleri.

TEMPO oksidasyonu sonrasında oluşan karboksilat grupları selüloz içerisindeki nanofibriller arasında itici kuvvetler oluşturmakta ve oluşan yapı liflerin su içerisinde daha kolay dağılarak homojenizasyon işlemi sırasında daha kolay MFC-OX ve NFC-OX üretimine imkan tanımaktadır (Şekil 3.19-3.20). H1 örneklerinde lifler ortalama 10µm'ye kadar düşüş göstermiştir. Benzer sonuçlar TEMPO oksidasyonu sonrasında elde edilen örneklerde 20 nm'ye kadar düşüş göstermiştir. Benzer sonuçlar TEMPO oksidasyonu sonrasında literatür çalışmalarında da tespit edilmiştir [89]. TEMPO oksidasyonu sonucunda elde edilen nanofibrillerin çapı literatür çalışmalarında benzerlik göstermekte ama uzunluklarının oksidasyon koşullarına bağlı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir [90].



Şekil 3.20. a1-a2) H1Onox1 b1-b2) H1Onox2 c1-c2) H1Onox3 SEM görüntüleri.

3.5. TERMAL ANALİZLER

3.5.1.DSC Analizleri

Kraft Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen DSC Analizleri

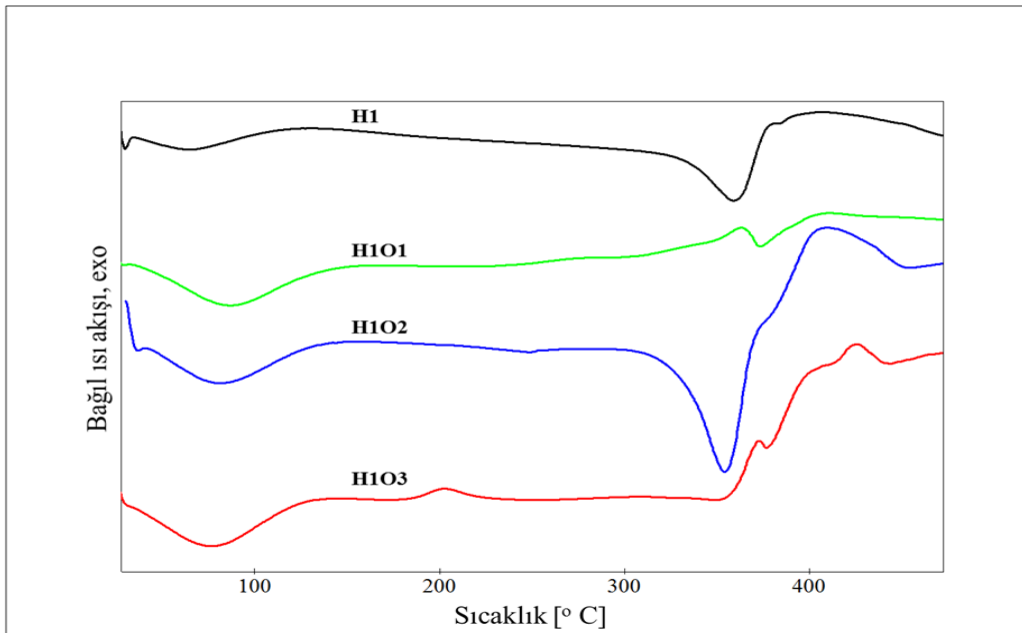
Kraft hamur liflerinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu üretilen örneklerin DSC analizlerini incelemek için iki detay üzerinde durulmuştur:

A) Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin DSC analizleri

B) Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin DSC analizleri

A) Ağartılmış Kraft Hamur Lifinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonucu Elde Edilen Örneklerinin DSC Analizleri

Ağartılmış kraft hamur lifi (H1) ile TEMPO oksidasyonu (H1O1), PINO oksidasyonu (H1O2) ve periyodat oksidasyonu (H1O3) işlemleri sonucu elde edilen örneklerin DSC grafikleri Şekil 3.21’de verilmiştir.

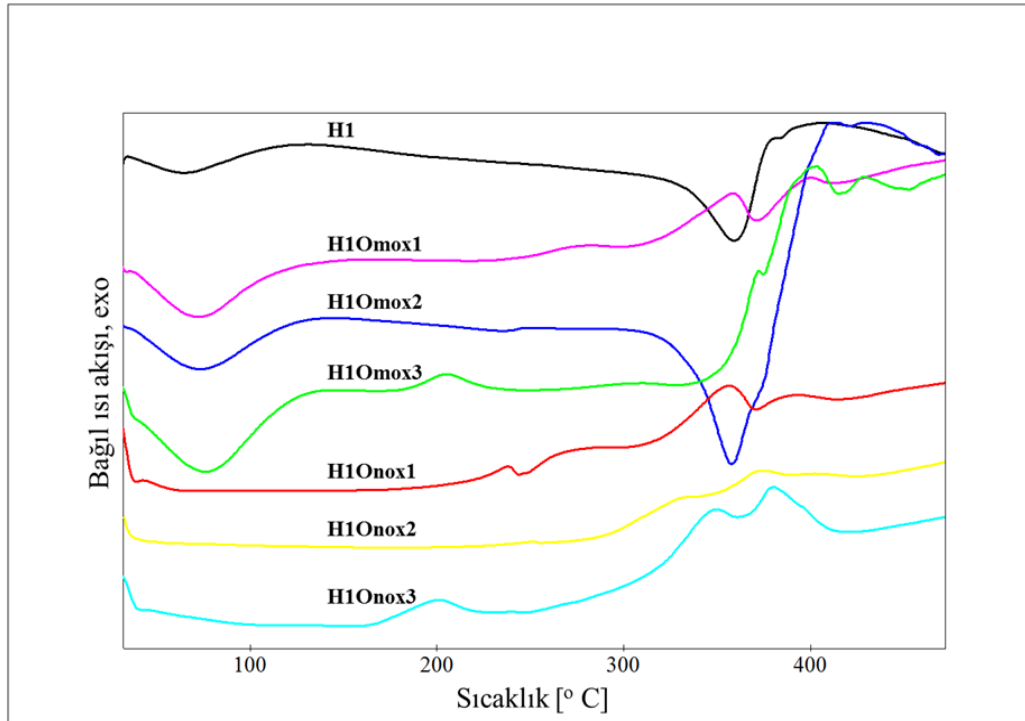


Şekil 3.21. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin DSC analizleri.

Şekil 3.21 incelendiğinde, TEMPO oksidasyonunun termal kararlılığı yükselttiği gözlenirken (H1O1), periyodat oksidasyonu (H1O3) selülozun kristallliği sağlayan glukoz birimlerinin yapısındaki halka kopmasından dolayı amorfliği artırır ve yapı bozulur.

B) Ağartılmış Kraft Hamur Lifi İle TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonucu Elde Edilen MFC-OX ve NFC-OX Örneklerinin DSC Analizleri

Ağartılmış kraft hamur lifi (H1) ile TEMPO oksidasyonu (H1Omx1, H1Onox1), PINO oksidasyonu (H1Omx2, H1Onox2) ve periyodat oksidasyonu (H1Omx3, H1Onox3) işlemleri sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin DSC grafikleri Şekil 3.22’de verilmiştir.



Şekil 3.22. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin FTIR analizleri

Şekil 3.22 incelendiğinde MFC-OX ve NFC-OX’lerin bozulma sıcaklıkları önemli oranda değişmemiştir.

3.5.2. TGA Analizleri

Kraft Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen TGA Analizleri

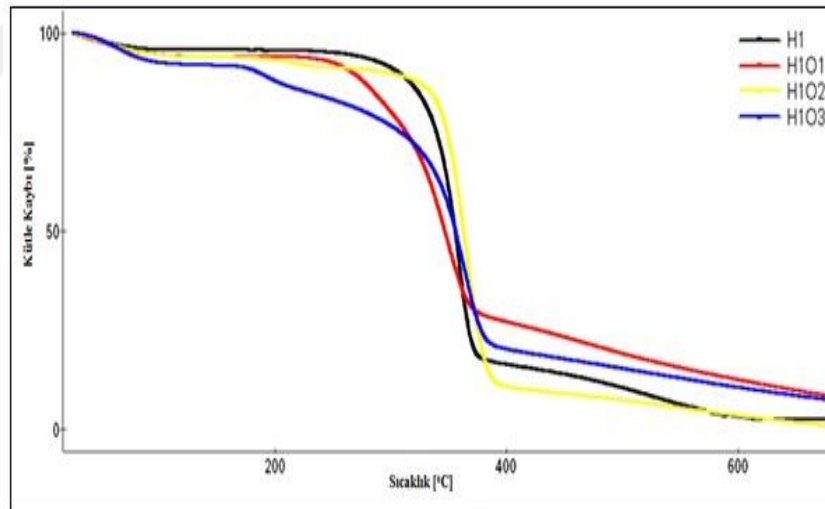
Kraft hamur liflerinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu üretilen örneklerin TGA analizlerini incelemek için iki detay üzerinde durulmuştur:

A) Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin TGA analizleri

B) Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin TGA analizleri

A) Ağartılmış Kraft Hamur Lifinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonucu Elde Edilen Örneklerinin TGA Analizleri

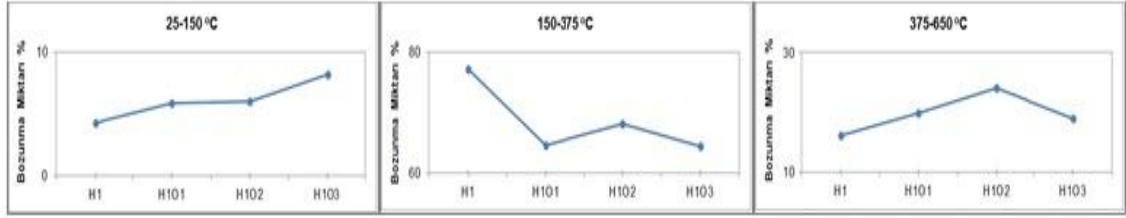
Ağartılmış kraft hamur lifi (H1) ile TEMPO oksidasyonu (H1O1), PINO oksidasyonu (H1O2) ve periyodat oksidasyonu (H1O3) işlemleri sonucu elde edilen örneklerinin TGA grafikleri Şekil 3.23’de verilmiştir.



Şekil 3.23. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin TGA analizleri.

Şekil 3.23 incelendiğinde, ağartılmış kraft hamur lifinin (H1) kimyasal yapısı nedeniyle en yüksek termal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir. Ağartılmış kraft hamur lifine yapılan oksidasyon işlemleri sonucu termal kararlılıklarının azaldığı gözlenmektedir. TEMPO (H1O1) ve PINO (H1O2) oksidasyonlarında glukoz birimlerinin 6. karbonlarındaki hidroksilleri karboksil grubuna dönüşürken, periyodat oksidasyonunda

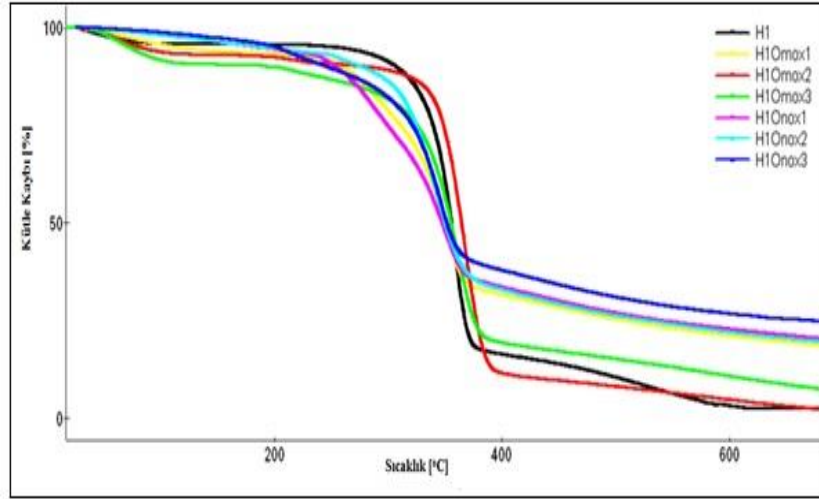
(H1O3) ise anhidroglukoz birimlerinin 2. ve 3. komşu karbondaki diolleri ayrılarak iki pozisyonda aldehit grubuna sahip örnek oluşmaktadır. Bu bağlamda aldehit gruplarının termal kararlılığı halka açılmasına neden olduğundan karboksil gruplarına ve karboksimetil selüloza göre daha düşük olduğundan dolayı; selüloz, hemiselüloz ve lignin degradasyonunu gösteren bölgede (150-375 °C) ilk olarak periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen numunenin (H1O3) bozulma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca aldehit gruplarının kimyasal yapısı nedeniyle karboksil gruplarına göre H-bağı yapabilme kapasitesinin daha az olmasından dolayı, su ve küçük moleküllerin uzaklaştığı bölgede (25-150 °C) H1O3 örneğinin daha fazla bozulma gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.24). Oksidasyonda termal kararlılığı en yüksek olan örnek TEMPO sonucu elde edilen H1O1 numunesi olmuştur.



Şekil 3.24. Ağartılmış kraft hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen örneklerinin bozunma miktarları.

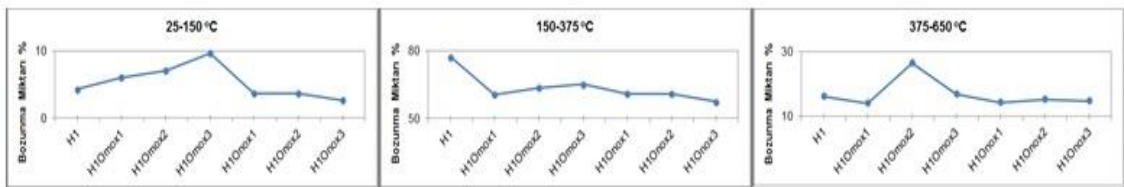
B) Ağartılmış Kraft Hamur Lifi İle TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonucu Elde Edilen MFC-OX ve NFC-OX Örneklerinin TGA Analizleri

Ağartılmış kraft hamur lifi (H1) ile TEMPO oksidasyonu (H1O_{mox1}, H1O_{nox1}), PINO oksidasyonu (H1O_{mox2}, H1O_{nox2}) ve periyodat oksidasyonu (H1O_{mox3}, H1O_{nox3}) işlemleri sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin TGA grafikleri Şekil 3.25’de, elde edilen örneklerin bozunma miktarları ise Şekil 3.26’da verilmiştir.



Şekil 3.25. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin TGA analizleri.

Ağartılmış kraft hamur lifi ile oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin TGA grafikleri incelendiğinde, MFC örneklerinin termal kararlılıklarının NFC örneklerine göre daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu durum kraft hamur liflerinin ağartması sonucu elde edilen viskozite değerleri ile paralellik göstermektedir. Bu nedenle termal kararlılıkları genel anlamda daha yüksek olmuştur. Ağartılmış kraft hamur lifi kimyasal yapısı nedeniyle en yüksek bozulma sıcaklığına sahiptir. Oksidasyon işlemleri sonucu MFC-OX elde etmek amacıyla uygulanan işlem olan, 200 µm'lik hücreden geçirildikten sonra, bozulma sıcaklıklarında düşme gözlenmiştir. Ardından NFC elde etmek için örnekler 100 µm'lik hücreden geçirildikten sonra, bozulma sıcaklıklarında yükselme gözlenmiştir. Bu bağlamda periyodat oksidasyonunu takip eden homojenizasyon işlemi sonucunda elde edilen MFC-OX örneğinin (H1Omax3) en düşük bozulma sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.26. Ağartılmış kraft hamur lifi ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen MFC-OX ve NFC-OX örneklerinin bozunma miktarları.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

MFC-OX ve NFC-OX üretiminde ağartılmış kraft hamur türünde oksidasyon işlemleri sonrasında uygulanan HPLC analizleri periyodat oksidasyonunun diğerlerine nazaran (TEMPO ve PINO) glukoz üzerinde oldukça etkin olduğunu gösterirken, ksiloz üzerinde tüm oksidasyon işlemlerinin benzer etkiler gösterdiğini ortaya koymuştur.

MFC-OX ve NFC-OX üretimlerinde homojenizasyon kademeleri sonrasında gerçekleştirilen HPLC analizleri yapıda kimyasal olarak çok fazla değişimin olmadığını ortaya koymuştur.

MFC-OX ve NFC-OX üretiminde ağartılmış kraft hamur türünde oksidasyon işlemleri sonrasında uygulanan FTIR analizleri glukoz birimlerinin yüzey alan boyutlarının küçülmesi ve daha fazla hidrojen bağı yapabilecek bir yüzey alanına sahip olması ile birlikte O-H gerilme titreşimine ait piklerin titreşimlerinde değişimler olduğunu ve C-H gerilme titreşimini veren pikte ise minimal kaymaların olduğunu ortaya koymuştur.

Tüm MFC-OX ve NFC-OX üretimlerinde ağartılmış kraft hamur türünde homojenizasyon kademesi sonrasında kaydedilen FTIR analizleri CH₂ asimetrik gerilme titreşimlerinde minimal kaymaların olduğunu, öte yandan C₁-O-C₅ titreşimi ve C₁-O-C₄ titreşimlerinin geçirgenlik değerlerinde azalma ile birlikte, absorpsiyon yaptığı noktalarda minimal kimyasal kaymaların olduğunu ortaya koymuştur.

Tüm MFC-OX ve NFC-OX üretimlerinde ağartılmış kraft hamur türünde oksidasyon işlemleri ve homojenizasyon kademeleri sonrasında kaydedilen ¹³C-NMR analizleri C4 ve C6'nın yanındaki piklerin alanında minimal değişimlerin gözlenmesine bağlı olarak kristal/amorf yapının değiştiğini ortaya koymuştur.

MFC-OX ve NFC-OX üretiminde ağartılmış kraft hamur türünde oksidasyon işlemleri sonrasında uygulanan reoloji analizleri kayma hızı arttıkça genel anlamda viskozite değerlerinin düşüş gösterdiğini ortaya koymuştur. Oksidasyon işlemleri sonrasında elde edilen örnekler kayma incelmesi davranışı göstermişlerdir.

Tüm MFC-OX ve NFC-OX üretimlerinde ağartılmış kraft hamur türünde homojenizasyon kademesi sonrasında kaydedilen reoloji analizleri viskozite değerinin düşüş gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca genel anlamda MFC/MFC-OX'ler,

NFC/NFC-OX'lere göre daha düşük bir viskoz değerine sahip olmuştur. Elde edilen sonuçlar homojenizasyon işleminin ağartılmış kraft hamur türünün mevcut elastik (jel) özelliğini kaybettirdiğini ortaya koymuştur.

Tüm MFC-OX/NFC-OX üretimlerinde ağartılmış kraft hamur türünde ön muamele (oksidasyon) işlemi sonrasında gerçekleştirilen morfolojik ve yapısal analizler liflerde yapısal değişimlerin meydana geldiğini ortaya koymuştur. Öte yandan homojenizasyon işleminden sonra elde edilen SEM görüntüleri lifsel yapının tamamen değiştiğini ve yüksek basınç altında gerçekleştirilen homojenizasyon neticesinde örneklerin MFC üretiminde mikron (yer yer nano) seviyesine, NFC üretiminde ise homojen (tamamen) bir şekilde nano boyuta indirildiğini ortaya koymuştur.

MFC-OX ve NFC-OX üretiminde ağartılmış kraft hamur türünde oksidasyon işlemleri sonrasında uygulanan termal analizler TEMPO ve PINO oksidasyonunun termal kararlılığı yükselttiğini, periyodat oksidasyonunun ise selülozun kristallliği sağlayan glukoz birimlerinin yapısındaki halka kopmasından dolayı amorfliği artırarak yapıyı bozması neticesinde termal kararlılığı düşürdüğünü ortaya koymuştur.

Tüm MFC/NFC ve MFC-OX/NFC-OX üretimlerinde ağartılmış kraft hamur türünde homojenizasyon işlemi sonrasında kaydedilen termal analizler farklılık göstermekle birlikte genel anlamda elde edilen örneklerin daha yüksek termal kararlılığa ulaştığı tespit edilmiştir.

Nanoselüloz üretim teknolojilerine ilişkin olarak ülkemizde yapılan çalışmaların sayısı oldukça az olmasına rağmen, bu teknolojiler geniş uygulama alanına sahiptir. Nanoselüloz üretim teknolojileri geliştirilerek bilhassa kompozit film ve kağıt sektörü için önemli katkıların sağlanabileceği düşünülmektedir. Gelişmiş ülkelerdeki hükümetler tarafından desteklenen nanoteknoloji alanındaki yeni yaklaşımların acilen ülkemizde de başlatılması ve konuya yönelik olarak gerçekleştirilecek yeni araştırmalar için gereken desteğin sağlanmasının önem arz ettiği değerlendirilmektedir. Ayrıca orman endüstrisi alanına yönelik olarak yapılacak nanoteknolojik araştırmaların ise; bir taraftan literatüre önemli katkılar sunarken bir taraftan da bu alanda hizmet sunan sanayicilere önemli bir destek sağlayacağı, söz konusu teknolojiyle üretilen ve üstün özelliklere haiz yeni modifiye örneklerin ülke ekonomisi açısından da olumlu getirileri olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] C. P. Poole Jr., and F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, 1st ed., New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2003, pp. 63–77.
- [2] C. Buzea, I. Pacheco and K. Robbie, “Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity,” *Biointerphases*, vol. 2, no. 4, pp. 17–172, 2007.
- [3] S. A. Edwards, *The Nanotech Pioneers: Where Are They Taking Us*, 1st ed., Christiana, USA: WILEY-VCH Verlag, pp. 257, 2006.
- [4] M. C. Roco, “International perspective on government nanotechnology funding in 2005,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, no. 6, pp. 707–712, 2005.
- [5] V. Balzani, “Nanoscience and nanotechnology: The bottom-up construction of molecular devices and machines,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 80, no. 8, pp. 1631–1650, 2008.
- [6] A. T. Serkov and M. B. Radishevskii, “Status and prospects for production of carbon fibers based on polyacrylonitrile,” *Fibre Chemistry*, vol. 40, no. 1, pp. 24–31, 2008.
- [7] R. W. Kelsall, I. W. Hamley and M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*, 1st ed., Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2005, pp. 32–37.
- [8] Anonim, (2005, 10 Kasım). [Online]. Erişim: http://www.researchandmarkets.com/research/5b0347/nanomaterials_pro.
- [9] İ. Deniz ve H. Hafizoğlu, *Odun Kimyası, Ders Notları*, Trabzon, 2012.
- [10] D. da Silva Perez, and A. Dufresne, “Overview of cellulose nanocrystals and nanofibers: The science and technology - A european perspective,” *OECD Conference on Potential Environmental Benefits of Nanotechnology: Fostering Safe Innovation-Led Growth OECD Conference Centre*, Paris, France, 2009, pp. 39.
- [11] S. H. Osong, S. Norgren and P. Engstrand, “Processing of wood-based microfibrillar cellulose and nanofibrillated cellulose and applications relating to papermaking: a review,” *Cellulose*, vol. 23, no. 1, pp. 93–123, 2015.
- [12] E. Durmaz, S. Ateş, L. Ahsan and Y. Ni, “Characterization of microfibrillarcellulose (MFC) obtained from corn stalk, sunflower stalk, reed and sesame husk,” *Wood Research*, vol. 63, no. 4, pp. 713–726, 2018.
- [13] M. Pääkko, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P.T. Larsson, O. Ikkala and T. Lindström, “Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels,” *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 6, pp. 1934–1941, 2007.
- [14] T. Lindstrom and L. Winter, “Mikrofibrillär cellulose som komponent vid papperstillverkning,” *STFI-meddelande*, pp. 159, 1988.
- [15] A. F. Turbak, F. W. Snyder and K. R. Sandberg, “Suspensions containing microfibrillated cellulose,” U.S. Patent 4374702A, December 26, 1979.

- [16] A. K. Mohanty, M. Manjursi and T. D. Lawrence, "Cellulose-based nanocomposites," in *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, 1st ed., Florida, U.S. CRC Press, 2005, pp. 896.
- [17] I. Siro and D. Plackett, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review," *Cellulose*, vol. 17, no. 3, pp. 459–494, 2010.
- [18] T. Lindstrom and M. Ankerfors, "Nanocellulose developments in Scandinavia," *7th International Paper and Coating Chemistry Symposium*, Ontario, Canada, 2009, pp. 26–28.
- [19] L. Wagberg, G. Decher, M. Norgren, T. Lindstrom, M. Ankerfors and K. Axnas, "The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes," *Langmuir*, vol. 24, no. 3, pp. 784–795, 2008.
- [20] T. Saito and A. Isogai, "Preparation of cellulose single microfibrils from native celluloses by TEMPO-mediated oxidation," *Cellulose Community*, vol. 14, no. 2, pp. 62–66, 2007.
- [21] A. Olszewska, P. Eronen, L. S. Johansson, J. M. Malho, M. Ankerfors, T. Lindström, J. Ruokolainen, J. Laine and M. Österberg, "The behaviour of cationic nanofibrillar cellulose in aqueous media," *Cellulose*, vol. 18, no. 5, pp. 1213–1226, 2011.
- [22] Z. Tan, X. Nguyen and K. L. Maurer, "Chemical activation and refining of southern pine kraft fibers," U.S. Patent 20070119556A1, May 23, 2007.
- [23] S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano and M. Nogi, "Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers," *Applied Physics A-Material Science and Processing*, vol. 81, no. 6, pp. 1109–1112, 2005.
- [24] Y. Matsuda, M. Hirose and K. Ueno, "Super microfibrillated, process for producing the same and coated paper and tinted paper using the same," U.S. Patent 6214163B1, April 10, 2001.
- [25] B. Wang, M. Sain and K. Oksman, "Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale," *Applied Composite Materials*, vol. 14, no. 2, pp. 89–103, 2007.
- [26] F. Curtol and N. C. Eksteen, "Method and apparatus for manufacturing of microfibrillated cellulose fiber," U.S. Patent 20060006189A1, July 18, 2002.
- [27] M. J. Cash, A. N. Chan, H. T. Conner, P. J. Cowan, R. A. Gelman, K. M. Lusvardi, S. A. Thompson and F. P. Tise, "Derivatized microfibrillar polysaccharide," U.S. Patent 6602994B1, May 8, 2003.
- [28] H. P. Zhao, X. Q. Feng and H. Gao, "Ultrasonic technique for extracting nanofibres from nature materials," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 7, pp. 73112–73122, 2007.
- [29] M. Ankerfors, "Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and key properties," M.S. Thesis, Department of Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2012.
- [30] A. Alemdar and M. Sain, "Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls," *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 6, pp. 1664–1671, 2008.

- [31] A. Dufresne, D. Dupeyre and M. Vignon, "Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 76, no. 14, pp. 2080–2092, 2000.
- [32] Y. Habibi and M. Vignon, "Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp," *Cellulose*, vol. 15, no. 1, pp. 177–185, 2008.
- [33] D. Bhattacharya, L. T. Germinario and W. T. Winter, "Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse," *Carbohydrate Polymers*, vol. 73, no. 3, pp. 371–377, 2008.
- [34] D. M. Bruce, R. N. Hobson, J. W. Farrent and D. G. Hepworth, "High-performance composites from low-cost plant primary cell walls," *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, vol. 36, no. 11, pp. 1486–1493, 2005.
- [35] M. E. Malainine, M. Mahrouz and A. Dufresne, "Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from opuntia ficus-indica parenchyma cell," *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 10, pp. 1520–1526, 2005.
- [36] J. Morán, V. Alvarez, V. Cyran and A. Vázquez, "Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers," *Cellulose*, vol. 15, no. 1, pp. 149–159, 2008.
- [37] R. Zuluaga, J. L. Putaux, A. Restrepo, I. Mondragon and P. Gañán, "Cellulose microfibrils from banana farming residues: Isolation and characterization," *Cellulose*, vol. 14, no. 6, pp. 585–592, 2007.
- [38] Y. Habibi, M. Mahrouz and M. R. Vignon, "Microfibrillated cellulose from the peel of prickly pear fruits," *Food Chemistry*, vol. 115, no. 2, pp. 423–429, 2009.
- [39] W. Chen, H. Yu and Y. Liu, "Preparation of millimeter-long cellulose I nanofibers 89 with diameters of 30–80 nm from bamboo fibers," *Carbohydrate. Polymers*, vol. 86, no. 2, pp. 453–461, 2011.
- [40] G. Siqueira, S. K. Tadokoro, A. P. Mathew and K. Oksman, "Carrot nanofibers and nanocomposites applications," *7th International Symposium on Natural Polymers and Composites*, Gramado, Brazil, 2010, pp. 5–12.
- [41] S. Iwamoto, K. Abe and H. Yano, "The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics," *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 3, pp. 1022–1026, 2008.
- [42] A. B. Fall, S. B. Lindström, O. Sundman, L. Odberg and L. Wagberg, "Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions," *Langmuir*, vol. 27, no. 18, pp. 11332–11338, 2011.
- [43] S. Y. Lee, S. J. Chun, I. A. Kang and J. Y. Park, "Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 50–55, 2009.
- [44] S. Iwamoto, A. N. Nakagaito and H. Yano, "Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites," *Applied Physics A-Material Science and Processing*, vol. 89, no. 2, pp. 461–466, 2007.
- [45] K. Abe, S. Iwamoto and H. Yano, "Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 10, pp. 3276–3278, 2007.

- [46] K. Uetani and H. Yano, "Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 2, pp. 348–353, 2010.
- [47] T. Saito, Y. Nishiyama, J. L. Putaux, M. Vignon and A. Isogai, "Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 6, pp. 1687–1691, 2006.
- [48] C. Aulin, S. Ahola, P. Josefsson, T. Nishino, Y. Hirose, M. Osterberg and L. Wagberg, "Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures-their surface properties and interaction with water," *Langmuir*, vol. 25, no. 13, pp. 7675–7685, 2009.
- [49] J. Leitner, B. Hinterstoisser, M. Wastyn, J. Keckes and W. Gindl, "Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites," *Cellulose*, vol. 14, no. 5, pp. 419–425, 2007.
- [50] M. Ankerfors, T. Lindström and G. Henriksson, "Method for the manufacture of microfibrillated cellulose," U.S. Patent 20090221812A1, September 3, 2009.
- [51] K. L. Spence, R. A. Venditti, O. Rojas, Y. Habibi and J. Pawlak, "The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Water interactions and physical properties for packaging applications," *Cellulose*, vol. 17, no. 4, pp. 835–848, 2010.
- [52] E. L. Hult, P. T. Larsson and T. Iversen, "Cellulose fibril aggregation-an inherent 90 property of kraft pulps," *Polymer*, vol. 42, no. 8, pp. 3309–3314, 2001.
- [53] K. Xhanari, K. Syverud, G. Chinga-Carrasco, K. Paso and P. Stenius, "Structure of nanofibrillated cellulose layers at the o/w interface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 356, no. 1, pp. 58–62, 2011.
- [54] S. István and D. Plackett, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review," *Cellulose*, vol. 17, no. 3, pp. 459–494, 2010.
- [55] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne and J. Bras, "Microfibrillated cellulose-its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 90, no. 2, pp. 735–764, 2012.
- [56] A. Christian, M. Gällstedt and T. Lindström, "Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings," *Cellulose*, vol. 17, no. 3, pp. 559–574, 2010.
- [57] J. M. B. Fernandes Diniz, M. H. Gil and J. A. A. M. Castro, "Hornification-its origin and interpretation in wood pulps," *Wood Science and Technology*, vol. 37, no. 6, pp. 489–494, 2004.
- [58] M. Pääkko, J. Vapaavuori, R. Silvennoinen, H. Kosonen, M. Ankerfors, T. Lindstrom, L. A. Berglund and O. Ikkala, "Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities," *Soft Matter*, vol. 4, no. 12, pp. 2492–2499, 2008.
- [59] S. Liu, Q. Yan, D. Tao, T. Yu and X. Liu, "Highly flexible magnetic composite aerogels prepared by using cellulose nanofibril networks as templates," *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, no. 2, pp. 551–557, 2012.
- [60] J. Mosbye, S. Moe and J. Laine, "The charge and chemical composition of fines in mechanical pulp," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 17, no. 3, pp. 352–356, 2002.

- [61] E. Sjöström, "The origin of charge on cellulosic fibers," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 4, no. 2, pp. 90–93, 1989.
- [62] O. J. Rojas and M. A. Hubbe, "The dispersion science of papermaking," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 25, no. 6, pp. 713–732, 2004.
- [63] M. Shirazi, T. G. M. Van de Ven and G. Garnier, "Adsorption of modified starches on pulp fibers," *Langmuir*, vol. 19, no. 26, pp. 10835–10842, 2003.
- [64] E. Retulainen, K. Luukko, K. Fagerholm, J. Pere, J. Laine and H. Paulapuro, "Papermaking quality of fines from different pulps-the effect of size, shape and chemical composition," *Appita Journal*, vol. 55, no. 6, pp. 457–460, 2002.
- [65] Ø. Eriksen, K. Syverud and Ø. Gregersen, "The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 23, no. 3, pp. 299–304, 2008.
- [66] M. A. Hubbe, "Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents - a review," *BioResources*, vol. 1, no. 2, pp. 281–318, 2006.
- [67] M. A. Hubbe and J. A. Heitmann, "Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture," *BioResources*, vol. 2, no. 3, pp. 500–533, 2007.
- [68] A. Dufresne, "Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 86, no. 6, pp. 484–494, 2008.
- [69] T. Daisuke, S. Ishioka and T. Matsumoto, "Effect of fiber concentration and axial ratio on the rheological properties of cellulose fiber suspensions," *Journal of Rheology*, vol. 30, no. 1, pp. 27–32, 2002.
- [70] S. Houssine, M. Salajková, Q. Zhou and L. A. Berglund, "Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose I nanofiber suspensions," *Soft Matter*, vol. 6, no. 8, pp. 1824–1832, 2010.
- [71] U. Ayata, "A research of eucalyptus (*Eucalyptus camaldulensis* and *Eucalyptus grandis*) wood properties and their use in the paper industry," Yüksek lisans tezi, Orman Endüstri Mühendisliği, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye, 2008.
- [72] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter and D. Templeton, "Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass," National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA, Laboratory Analytical Procedure 1617, 2008.
- [73] M. E. Moussaoui, B. Barcha, E. F. Alves and R. C. Francis, "Kraft pulping characteristics of three Moroccan eucalypti. Part 1. Physical and chemical properties of woods and pulps," *BioResources*, vol. 7, no. 2, pp. 1558–1568, 2012.
- [74] Y. Copur and A. Tozluoglu, "A comparison of kraft, PS, kraft-AQ and kraft-NaBH₄ pulps of brutia pine," *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 5, pp. 909–913, 2008.
- [75] M. Akgül, Y. Copur and S. Temiz, "A comparison of kraft and kraft sodium borohydrate brutia pine pulps," *Building and Environment*, vol. 42, no. 7, pp. 2586–2590, 2007.
- [76] A. Tutuş, "Pamuk saplarından kraft-sodyum borhidrur (NaBH₄) yöntemiyle kağıt hamuru üretimi," 3. *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, 2006, ss. 9.

- [77] M. N. Islam, "Effect of chemical charges in cooking and their effectiveness on pulp bleaching," *Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 63, no. 6, pp. 522–526, 2004.
- [78] M. Hirota, N. Tamura, T. Saito and A. Isogai, "Oxidation of regenerated cellulose with NaClO₂ catalyzed by TEMPO and NaClO under acid-neutral conditions," *Carbohydrate Polymers*, vol. 78, pp. 330–335, 2009.
- [79] S. Coseri, G. Biliuta, L. F. Zemljic, J. S. Srndovic, P. T. Larsson, S. Strnad, T. Kreže, A. Naderi and R. Lindstrom, "One-shot carboxylation of microcrystalline cellulose in the presence of nitroxyl radicals and sodium periodate," *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 5, no. 117, pp. 85889–85897, 2015.
- [80] G. Biliuta, L. Fras, V. Harabagiu and S. Coseri, "Mild oxidation of cellulose fibers using dioxygen as ultimate oxidizing agent," *Digest Journal of Nanomaterials Biostructures*, vol. 6, no. 1, pp. 291–297, 2011.
- [81] T. Nikolic, M. Kostic, J. Praskal, Ž. Petronijevic and P. Škundrič, "Sorption properties of periodate oxidized cotton," *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, vol. 17, no. 3, pp. 367–374, 2011.
- [82] G. Rodionova, T. Saito, M. Lenes, O. Eriksen, O. Gregersen, R. Kuramae and A. Isogai, "TEMPO-mediated oxidation of norway spruce and eucalyptus pulps: preparation and characterization of nanofibers and nanofiber dispersions," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 21, pp. 207–214, 2013.
- [83] N. Hon-Meng, L. T. Sin, T. Tiam-Ting, B. Soo-Tueen, D. Hui, L. Chong-Yu and A. R. Rahmat, "Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers," *Composites Part B: Engineering*, vol. 75, pp. 176–200, 2015.
- [84] S. Liu, Q. Yan, D. Tao, T. Yu and X. Liu, "Highly flexible magnetic composite aerogels prepared by using cellulose nanofibril networks as templates," *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, no. 2, pp. 551–557, 2012.
- [85] G. Zuckerstätter, G. Schild, P. Wollboldt, T. Röder, H. Weber and H. Sixta, "The elucidation of cellulose supramolecular structure by ¹³C CP-MAS NMR," *Lenzinger Berichte*, vol. 87, pp. 38–46, 2009.
- [86] J. Xuejuan, Y. Chen, C. Shi, Y. Ye, M. Abid, S. Jabbar, P. Wang, X. Zeng and T. Wu, "Rheological properties of an amorphous cellulose suspension," *Food Hydrocolloids*, vol. 39, pp. 27–33, 2014.
- [87] F. Bettaieb, O. Nechyporchuk, R. Khiari, M. F. Mhenni, A. Dufresne and M. N. Belgacem, "Effect of the oxidation treatment on the production of cellulose nanofiber suspensions from *Posidonia oceanica*: The rheological aspect," *Carbohydrate Polymers*, vol. 134, pp. 664–672, 2015.
- [88] Z. Dang, J. Zhang and A. J. Ragauskas, "Characterizing TEMPO-mediated oxidation of ECF bleached softwood kraft pulps," *Carbohydrate Polymers*, vol. 70, no. 1, pp. 310–317, 2007.
- [89] C. F. Huang, J. K. Chen, T. Y. Tsai and K. Y. A. Hsieh, "Dual-functionalized cellulose nanofibrils prepared through TEMPO mediated oxidation and surface-initiated ATRP," *Polymer*, vol. 72, pp. 395–405, 2015.
- [90] A. Isogai, T. Saito and H. Fukuzumi, "TEMPO oxidized cellulose nanofibers," *Nanoscale*, vol. 3, pp. 71–85, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ahmet AKINCI
Doğum Tarihi ve Yeri : 1987 / AFYONKARAHİSAR
E-posta : ahmetak03.03@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Orman Endüstr, Müh. A.B.D.	Düzce Üniversitesi	2018
Lisans	Orman Endüstri Müh.	Karadeniz Teknik Üniversitesi	2008
Lise	Fen Bilimleri	Sandıklı Lisesi	2004