

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMPO / NaClO / NaBr OKSİDASYON YÖNTEMİYLE
NANOSELÜLOZ ÜRETİMİ

ADEM KARACA

TEZ DANIŞMANI

DR. ÖĞR. ÜYESİ EVRİN TUĞAY

TEZ JÜRİLERİ

PROF. DR. ADNAN MİDİLLİ

DOÇ. DR. YASİN ALEMDAĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

RİZE-2019

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

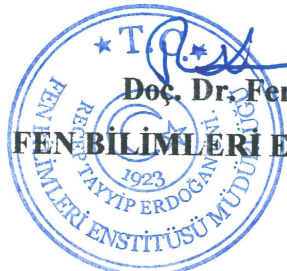
**TEMPO / NaClO / NaBr OKSİDASYON YÖNTEMİYLE NANOSELÜLOZ
ÜRETİMİ**

Dr. Öğr. Üyesi Evrin TUĞAY danışmanlığında Adem KARACA tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/08/2019 tarihinde Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı
Başkan	: Prof. Dr. Adnan MİDİLLİ
Üye	: Doç. Dr. Yasin ALEMDAĞ
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Evrin TUĞAY

İmzası

Adnan Midilli
Yasin Alemdağ
Evrin Tuğay


Ferhat Kalaycı
Doç. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Lisansüstü öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her türlü konuda yardımını esirgemeyen, tezin tamamlanma süresi boyunca bana özveriyle yardımcı olan değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Evrin TUĞAY'a tüm içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamımın her aşamasında gerek sosyal gerek eğitim hayatımda hayallerim doğrultusunda gitmem için her türlü desteği sağlayan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Adem KARACA

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “TEMPO / NaClO / NaBr Oksidasyon Yöntemiyle Nanoselüloz Üretimi” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 26/08/2019



Adem KARACA

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

TEMPO/ NaClO /NaBr OKSİDASYON YÖNTEMİYLE NANOSELÜLOZ ÜRETİMİ

Adem KARACA

**Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Evrin TUĞAY**

Selüloz nanofibriller (NFC), büyük ölçüde odun biyokütlesinden ve tipik olarak ağartılmış odun hamurundan sulu ortamda mekanik parçalanmasıyla elde edilir. Ancak, bu yöntemlerin tek başına kullanılması düşük verimliliğin yanı sıra yüksek maliyet ve enerji tüketimi gerektirmektedir. Bu sorunları gidermek için çeşitli kimyasal ve biyolojik ön işlemler geliştirilmiştir. Yakın geçmişte selüloz liflerin 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-destekli oksidasyon ile kontrol edilebilir, yüksek verimli ve daha düşük mekanik enerji tüketimiyle sulu ortamda ayrıştırılabileceği belirlenmiştir. Bu çalışmada TEMPO-destekli oksitlenmiş selüloz (TOC), değişik NaClO birincil oksidan miktarı kullanarak ağartılmış odun hamurunun bazik ortamda TEMPO/NaBr/NaClO sistemi ile oksidasyonu sonucu elde edilmiştir. Oksidasyon işleminin bir başarı ölçütü olarak değerlendirilen, enerji tüketimine katkı sağlayan ve titrasyon iletkenlik ölçümleriyle belirlenen –COONa sodium karboksilat grupları için D-glukoz birim başına 1.68 mmol/g değeri elde edilmiştir. Devamında seyreltilmiş TOC örnekleri ultrasonikasyon ve yüksek basınçlı homojenizasyona tabi tutularak TEMPO-destekli oksitlenmiş selüloz nanofibril (TOCN) süspansiyonu elde edilmiştir. Elde edilen süspansiyona santrifüj saflaştırma işlemi uygulayarak fibrillenmemiş- kısmen fibrillenmiş parçaları ayırarak TOCN (supernatant) çözeltisi, başka bir adıyla NFC üretilmiştir. Nanofibrillenme sürecinde orijinal selülozun kristal yapısının korunduğu ve düzlemler arası mesafenin (d_{200}) neredeyse değişmediği (MFC, TOC ve TOCN selüloz örneklerinde sırasıyla 4,39 nm, 4,26 nm ve 3,53 nm) XRD ölçümleriyle teyit edilmiştir. TOCN'lerin solüsyon halindeki ortalama hidrodinamik büyüklükleri, dağılım yüzdeleri ve homojenliği DLS ölçümleriyle gözlemlenmiştir. TOC örneğinin üçlü dağılımlı yapısı TOCN örneğinde daha küçük ve ortalamaları 100 nm ve 700 nm'de bulunan ikili büyüklük dağılımlı yapıya dönüştüğü görülmüştür. Daha sonra, TOCN çözeltisi vakum filtrasyon yöntemiyle ıslak film haline getirilip şeffaf film eldesi için iki kurutma tekniği uygulanmıştır.

2019, 56 sayfa

Anahtar Kelimeler: Selüloz, Nanoselüloz, TEMPO Oksidasyon, Karakterizasyon

ABSTRACT

NANOCELLULOSE PREPERATION BY TEMPO / NaClO / NaBr OXIDATION METHOD

Adem KARACA

**Recep Tayyip Erdogan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering
Master Thesis
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Evrin TUĞAY**

Cellulose nanofibrils (NFC) are obtained mainly from wood biomass and typically by mechanical disintegration of bleached wood pulp in aqueous medium. However, the use of these methods alone requires high cost and energy consumption as well as low efficiency. These problems have been solved for various chemical and biological pretreatment. Recently, it was reported that 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-mediated oxidation of cellulose fibers, allowed for controllable and high efficiency process accompanied by low energy mechanical disintegration of the oxidized fibers in aqueous suspensions. In this study, TEMPO-mediated oxidized cellulose (TOC) were produced by oxidation of bleached wood pulp with basic TEMPO / NaBr / NaClO system was carried out under different amounts of NaClO primary oxidant. Being an important success criterion, contributing to energy consumption and calculated by titration conductivity measurements the value of 1.68 mmol/g for $-\text{COONa}$ sodium carboxylate groups per D-glucose unit was obtained. Subsequently, diluted TOC samples were subjected to ultrasonication and high pressure homogenization to obtain TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibril (TOCN) suspension. By applying centrifugation to separate non/partially fibrillated portions, the TOCN solution (supernatant) also known as NFC, was produced. It was confirmed by XRD measurements that the crystal structure and the interplanar distance (d_{200}) of the original cellulose was maintained during the nanofibrillation process (4.39 nm, 4.26 nm and 3.53 nm in MFC, TOC and TOCN cellulose samples respectively). The mean hydrodynamic sizes, distribution percentages and homogeneity of TOCNs in solution were observed by DLS measurements. The trimodal size distribution of the TOC sample was changed to bimodal size distribution with smaller averages of 100 nm and 700 nm. The wet films of the TOCN solutions were obtained by vacuum filtration, subsequently dried by two drying techniques.

2019, 56 pages

Keywords: Cellulose, Nanocellulose, Nanocomposites, TEMPO Oxidation, Characterization

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GENEL BİLGİLER	10
1.1. Giriş	10
1.2. Selüloz	11
1.2.1. Selülozun Kimyasal Yapısı.....	12
1.2.2. Selülozun Fiziksel Özellikleri.....	15
1.3. Nanoselüloz	16
1.3.1. Nanoselülozların Özellikleri	17
1.3.2. Nanoselüloz Türleri	18
1.3.3. Nanoselüloz Üretim Yöntemleri.....	19
1.3.3.1. Mekanik Yöntemler	19
1.3.3.2. Biyolojik ve Kimyasal Ön İşlemler	23
1.3.4. TEMPO Destekli Oksidasyon Yöntemi.....	26
1.3.4.1. Birincil Alkollerin TEMPO Destekli Oksidasyonu	26
1.3.4.2. Selülozun TEMPO Destekli Oksidasyonu.....	27
1.3.4.3. Bazik Ortamda TEMPO Destekli Oksidasyonu	29
1.3.4.4. TEMPO / NaBr / NaClO Mekanizması	29
1.3.4.5. TEMPO-Destekli Oksidasyon İşleminde Etkin Parametreler.....	30
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	32
2.1. Kullanılan Malzemeler	32
2.2. Bazik Ortamda TEMPO/NaBr/NaClO Sistemiyle TOC Üretimi.....	32
2.3. TOC Keçesinden TOCN Hazırlanması.....	34
2.4. TEMPO Oksidasyonlu Selüloz Nanofiber (TOCN) Filmlerin Hazırlanması ...	34
2.5. Uygulanan Karakterizasyon İşlemleri	35
2.5.1. Nanofibrillenme Verimi.....	35

2.5.2.	Karboksilat İçeriğinin (CC) Belirlenmesi.....	36
2.5.3.	Yüzey Yapı ve Morfoloji İncelemesi.....	36
2.5.4.	Kristalin Yapının Evrimi	37
2.5.5.	Çözelti Halinde Boyut ve Dağılım İncelemesi	37
3.	BULGULAR.....	39
3.1.	Karboksilat İçeriğinin (CC) Belirlenmesi.....	39
3.2.	Çözelti Halinde Boyut ve Dağılım İncelemesi	39
3.3.	Kristalin Yapının Evrimi	40
3.4.	Yüzey Yapı ve Morfoloji İncelemesi.....	41
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	43
5.	ÖNERİLER.....	45
	KAYNAKLAR	46
	ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Selülozun moleküler yapısı (Moon, 2011'den geliştirilerek uyarlanmıştır). ..	13
Şekil 2.	Odun hücre duvarı yapısının mikroskopik görüntüleri (Ross, 2010'dan değiştirilerek uyarlanmıştır).	13
Şekil 3.	Selüloz molekülü içi ve zincirler arası hidrojen bağları (Gardner, 1974'den uyarlanmıştır).	15
Şekil 4.	Selülozun mekanik özelliklerinin diğer malzemelerin yapısı ile karşılaştırılması (Zhu, 2016'dan derlenmiştir).	16
Şekil 5.	İKA Ultra Turrax T serisi yüksek basınçlı homojenizatörlerin rotor-stator çalışma prensibinin şematik gösterimi (URL-4, 2019'dan değiştirilerek uyarlanmıştır).	22
Şekil 6.	Ultrasonik sistem şeması, (1) Güç, (2) Piezoelektrik konvertisör, (3) Ultrasonik prob, (4) Örnek süspansiyon, (5) Çift cidarlı cam beher, (6) Buz suyu girişi ve (7) çıkışı (Winkworth-Smith, 2015'den uyarlanmıştır).	23
Şekil 7.	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1- oksidanil (TEMPO)'in molekül şekli.	26
Şekil 8.	Selülozun TEMPO destekli oksidasyonunun şematik gösterimi (Isogai, 2011'den değiştirilerek uyarlanmıştır).	27
Şekil 9.	Doğal selülozların TEMPO destekli oksidasyon işleminde iki yönlü vida ekseninden dolayı hidroksimetil gruplarının yarısının tepkimeye girebildiğini gösteren şema (Isogai, 2018'den değiştirilerek uyarlanmıştır). .	28
Şekil 10.	TEMPO/NaClO/NaBr Sistemiyle Oksidasyon İşlemi.	32
Şekil 11.	TEMPO-destekli oksidasyon yöntemiyle fibrillenmiş TOC'lerin üretim şeması.	33
Şekil 12.	TOC keçesi hazırlama işleminin şematik gösterimi.	33
Şekil 13.	Hazırlanan MFC, TOC ve TOCN filmlerin görselleri.	35
Şekil 14.	a)MFC, b)TOC örneklerinin iletkenlik ölçümleri.	39
Şekil 15.	TOC ve TOCN örneklerinin partikül boyutu ölçümleri.	40
Şekil 16.	MFC, TOC, TOCN örneklerin XRD kristallik ölçümleri.	41
Şekil 17.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri. a)MFC, b)TOC ve c) TOCN.	42

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BNC	Bakteriyel Nanoselüloz
CC	Karboksilat İçeriği
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glikoz
CO ₂	Karbon Dioksit
CNT	Karbon Nanotüp
CUA	Selüronik Asittin Azot Tuzu
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
Dp	Polimerizasyon Derecesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DVS	Dinamik Buhar Emme
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
FWHM	Yarı Doruk Genişliği
HCl	Hidroklorik Asit
H ₂ O	Su
HPH	Yüksek Basıncılı Homojenleştirici
IR	Kızılötesi Radyasyon
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
K	Kelvin
MFC	Mikrofibrillenmiş Selüloz
N ₂	Nitrojen
Na	Azot
NaBr	Sodyum Bromür
NaBrO	Sodyum Hipobromid
NaClO	Sodyum Hipoklorit
NaClO ₂	Sodyum Klorit
NaOH	Sodyum Hidroksit
NCC	Nanokristalin Selüloz

NFC	Nanofibrillenmiş Selüloz
NH ₃	Amonyak
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OH	Hidroksil
PI	Dağılma Endeksi
ppm	Milyonda bir
PTFE	Politetrafloraetilen (Teflon)
RH	Bağıl Nem
QELS	Yarı Elastik Işık Saçılımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SO ₂	Kükürt Dioksit
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TEMPO	2,2,6,6 tetrametilpiperidin-1-oksil
TGA	Termogravimetrik Analiz
TOCN	TEMPO Oksitlenmiş Nanoselüloz
UV-VİS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
ZnCl ₂	Çinko Klorid

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Selüloz dünyada en bol bulunan doğal polimer kaynağıdır. Doğal selüloz, kaynağına bağlı olarak 3–50 nm genişliğindeki elementel nanofibrillerden oluşur. Selüloz nanofibrilleri (NFC), yüksek elastiklik modülü (yaklaşık 138 GPa) ve düşük termal genişleme kat sayısı ($0,1 \text{ ppm K}^{-1}$) (Nishino, 2004) gibi olağanüstü fiziksel özelliklere sahiptirler. Nanoselüloz ve selüloz tabanlı nanomalzemeleri başarılı bir şekilde büyük çaplı endüstriyel uygulamalarda kullanabilmek için birkaç problemin giderilmesi gerekmektedir. Bunların en önemlisi geleneksel mekanik yöntemlerle türdeş ve kontrol edilebilir nanoparçacıkların üretilmemesidir. Diğer sorun ise nanoparçacık üretim tekniklerinin çoğunun yüksek maliyetli olmasıdır. Bu problemleri gidermek için odun hamurunu çeşitli kimyasal ve biyolojik ön işlemlere tabi tutarak türdeş, kontrol edilebilir, düşük maliyetli, çevre dostu ve endüstriyel boyutta uygulanabilecek nanoselüloz üretim yöntemleri geniş bir şekilde araştırılmaktadır (Klemm, 2011). TEMPO-destekli oksidasyon yöntemiyle NFC üretimi başarılı bir şekilde bu sorunları giderebilecek aday yöntemlerdendir. (Isogai, 2018).

TEMPO-destekli oksidasyon yöntemi nanoselüloz üretiminde mekanik işlemler öncesi kullanılan bir kimyasal ön işlem yöntemidir. Odun hamurundan TEMPO-destekli oksidasyon yöntemiyle hazırlanan nanoselülozlar, farklı koşullar altında hazırlanan diğer nanoselülozlarla karşılaştırıldığında hızlı, oda sıcaklığı ortamı, kontrol edilebilirlik ve kullanılan kimyasalların geri kazanılabilmesi gibi birçok üstün özelliklere sahiptirler (Isogai, 2011). Odun selülozu uygun koşullar altında TEMPO-destekli oksidasyona tabi tutulduğunda, oksitlenmiş selüloz mikro fiberlerin yüzeyindeki C_6 birincil hidroksil grupları ($-CH_2-OH$) sodyum C_6 -karboksilat gruplarına ($-COONa$) dönüştürülür. Bu dönüşüm sırasında elde edilen oksitlenmiş selülozun kristalliği, yapısı ve düzlemler arası mesafeleri (D_{hkl}) neredeyse hepsi orijinal selüloz I'in kristal yapısıyla aynı ve değişmemektedir (Okita, 2011). Doğal selüloz mikro fibrilleri TEMPO-destekli oksidasyon sonrası uygun mekanik işlemlere tabi tutulduğunda ve NFC'ye dönüştürüldüğünde young modülleri ve gerilme kuvvetleri sırasıyla $\sim 140 \text{ GPa}$ ve $2-4 \text{ GPa}$ seviyesine ulaşabilmektedir (Saito, 2012).

NFC akıllı kağıt teknolojisinin geliştirilmesinde büyük uygulama potansiyeline sahiptir. Düşük maliyetli fonksiyonel kağıt yapılarına yeni işlevsellikler sağlayarak gelişmiş özellikler kazandırır. İletken kağıtlar özellikle elektromanyetik ara yüzey elemanları, elektronik devrelerde gerinim ayarı (göstergesi), alttaşlar ve mebranlar gibi uygulama potansiyellerine sahiptirler. Ayrıca bazı araştırmacılar esnek elektronik uygulamalar için karbon nonotüp (CNT)-selüloz kompozit malzemelerinin kullanımını bildirmişlerdir (Bao, 2012). Bunun yanında esnek, giyilebilir enerji depolama uygulamaları için CNT-selüloz kompozit ve filmleri geliştirilmiştir (Hu, 2010).

Ülkemizde nanoselüloz alanında yapılan çalışmaların başlangıç aşamasında olması ve nanoteknoloji alanında yaşanan yeni gelişmeler ilgi çekmektedir. Bu tarz malzemelerin yaygın kullanım potansiyeli, petro-kimya kaynaklarından elde edilen malzemelerin yeri alma olasılığı ve TEMPO-destekli oksidasyon yöntemiyle üretilen nanoselülozların bütün avantajları bu alanda çalışmanın önemini göstermektedir. Bu çalışmanın amacı mikrofibrillenmiş selülozların (MFC) bazik ortamda TEMPO/NaBr/NaClO oksidasyon sistemi kullanılarak TEMPO-destekli oksitlenmiş selüloz (TOC) üretimi, üretilen TOC'leri ultrasonikasyon ve yüksek basınçlı homojenizasyon cihazlarına tabi tutarak TEMPO-destekli oksitlenmiş nanoselüloz (TOCN) solusyonu üretimi, başka bir adıyla NFC üretimi, şeffaf NFC film üretimi ve bunların çeşitli karakterizasyon cihazlarıyla analiz edilmesidir.

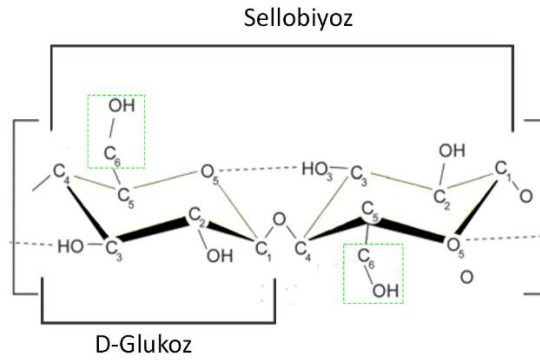
1.2. Selüloz

Selüloz; şeker gibi karbon, hidrojen ve oksijen elementlerinden oluşan bir karbonhidrattır. Bitkiler havadan ve sudan sağladıkları bu elementleri yapraklarında gerçekleşen fotosentez süreciyle şekere dönüştürür ve bunu besi suyu olarak diğer dokularına taşır. Bitkiye enerji veren, bitkinin gelişmesini ve kendini onarmasını sağlayan besi suyundaki şekerin bir bölümü selüloza dönüşür. Bu selüloz yeni oluşan hücrelerin çeperlerinde ve bitkinin zedelenen bölümlerinin onarımında kullanılır. Selüloz kara bitkilerindeki hücre çeperlerinin esas maddesidir (French, 2003). Pamuk ipliklerinin % 90'dan fazlası, ketenin %70'i, odunun kabaca %50'si, samanın %30'u selülozdur (French, 2003). Ayrıca odunun yüzde 50'sini selüloz oluşturur. Ağaçlarda selüloz lignin ile karışık bir halde bulunur. Özellikle pamuk ve odunda içindeki yabancı maddeler

temizlenmek suretiyle elde edilir. Beyaz renkte, kokusuz, tatsız bir maddedir (Kirk-Othmer, 1967). Karbondioksit ve su buharı çıkarmak suretiyle yanar. Marul, kereviz ve tahıl kepeği gibi pek çok yiyecek maddesinde çok miktarlarda selüloz vardır. Saf selüloz higroskopik bir maddedir. %6-12 oranında su emebilir. 100 °C' ye kadar ısıtılırsa bu suyu tekrar kaybedebilir (French, 2003). Düşük basınçta erimez, ancak 260 °C' ye kadar ısıtılırsa parçalanarak erir. Yoğunluğu 1,45-1,52'dir (Kirk-Othmer, 1967). Suda alkali ve asitli çözeltilerde şişerek kolloidal bir hal alır. Tuzlu bir çözelti içinde erimeden önce fazla miktarda tuz absorbe ederek şişer ve hacmi büyür, daha sonra yavaş yavaş jelatinimsi bir hal alır. Bu özellikleriyle selülozdan birçok kimyasal madde yapımında faydalanılır. Bazı plastik ve kumaşların üretiminde de kullanılmakla beraber, selülozun en büyük kullanma sahası kâğıt endüstrisidir (Kirk-Othmer, 1967). İplik, kumaş yapılan pamuk ve keten lifleri, kenevir, kâğıt, halat, sicim yapılan başka bitkisel liflerin büyük bölümü selülozdur. Ayrıca günümüzde selüloz dokuma endüstrisinde, suni lif, lak vernik, film, barut ve diğer patlayıcı maddeler ile plastik madde yapımında kullanılır. (Kirk-Othmer, 1967).

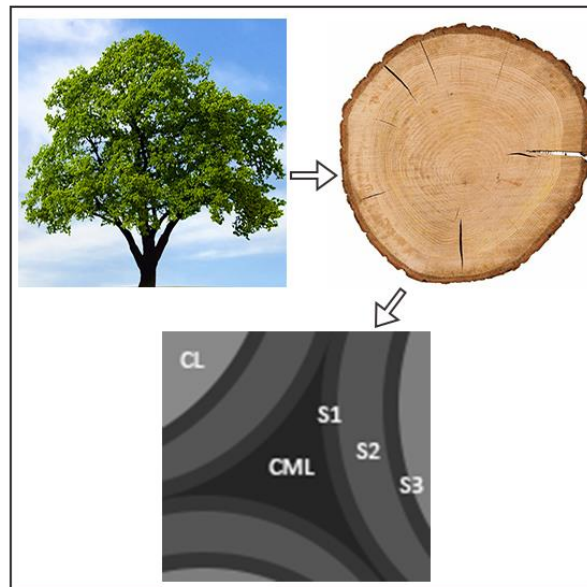
1.2.1. Selülozun Kimyasal Yapısı

Selüloz, yeryüzünde en bol bulunan doğal polimer olup, endüstriyel ölçekte sürdürülebilir malzemelerin ana kaynağı olan odun biyokütlenin önemli bir bileşenidir (Klemm, 2011). Selüloz %44 karbon, %6,2 hidrojen ve %49 oksijen içermektedir. Bu bileşim $C_6H_{10}O_5$ bileşimine karşılık gelir (Klemm, 2011). Saf selüloz hidroliz edildiğinde yaklaşık olarak % 95 verimle D-glikoza ($C_6H_{12}O_6$) dönüşür. Glikopiranozun (D-glikoz) ekvatorial ve aksenal yönleri sırasıyla hidrofilik ve hidrofobiktir (Isogai, 2011), bu nedenle selüloz molekülleri amfifilik özelliktedir. Selülozun yapı taşı, anhidro-glikoz olarak adlandırılan D-glikoz molekülünün bir su molekülü eksiğine karşılık gelmektedir (Klemm, 2011). Bu anhidro-glikoz birimleri, defalarca tekrarlanarak bir zincir molekül meydana getirirler. Bu birimlerin tekrarlanma sayısı, odunda 600'den 1000'e, pamuk ipliklerinde ise 3500'e kadar çıkmaktadır. Selüloz moleküllerini oluşturan anhidroglukoz birimlerinin sayısına polimerizasyon derecesi denir. Her bir anhidro-glikoz biriminin üç tane hidroksil (OH) grubu vardır (Isogai, 2011). Bu hidroksil grupları 2., 3. ve 6. karbon atomlarına bağlıdır (Şekil 1). Bu gruplar ticari değeri olan ürünlerin (selüloz nitrat, selüloz asetat ve etil selüloz gibi) üretilmesine olanak sağlar (Isogai, 2011).



Şekil 1. Selülozun moleküler yapısı (Moon, 2011'den geliştirilerek uyarlanmıştır).

Selülozun X- ışını incelemesi, iki D-glukoz biriminin birisi diğerinin bulunduğu düzleme göre 180° dönerek bağlanmasıyla sellobiyoz birimini oluşturduğunu göstermektedir (Şekil 1). Sellobiyoz birimlerinin $(n-2)/2$ doğrusal zincirlenmesiyle n polimerizasyon dereceli bir molekül oluşur (Isogai, 2011). Bu doğrusal moleküller, komşu zincirlerdeki hidroksil gruplarıyla hidrojen bağları vasıtasıyla eni 3-5 nm, boyu 1 μm olan ve 16-36 arası zincir içeren elementel fiberler oluşturmaktadır. Bu elementel fibriller merkez eksenini etrafında ve zıt yönlerde sarmal olarak yapılanmış fiberlerle bir arada tutarak eni birkaç mikron olan mikro fiberler oluştururlar. Bu mikrofiberler birlikte eni 20-40 μm ve boyu 1-4 mm olan selüloz fiberleri oluşturmaktadırlar. Ayrıca selüloz fiberleri çok yüksek kristallığe sahiptirler (Isogai, 2011).

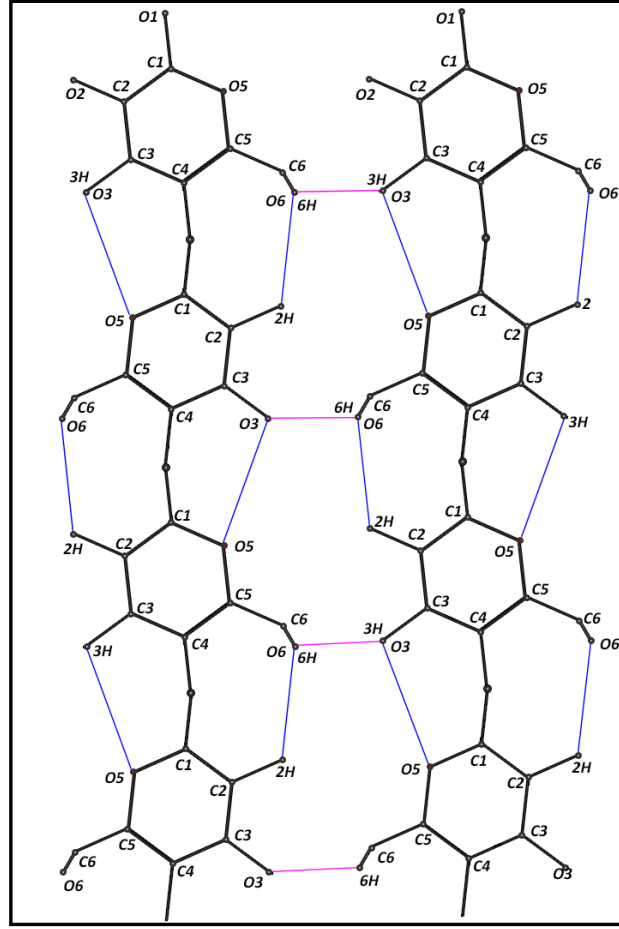


Şekil 2. Odun hücre duvarı yapısının mikroskopik görüntüleri (Ross, 2010'dan değiştirilerek uyarlanmıştır).

Odunsu dokunun mikro yapısının aksine odundaki hücre duvarlarının ultra yapısı, türler ve hücre tipi arasında büyük oranda benzerlikler vardır. Odun hücre duvarlarının yoğunluğu (~1.46 ila 1.56 g/cm³) odun kaynağına göre değişiklik gösterir. (Ross, 2010) Odun hücre duvarı genel olarak üç ultra yapısal alan içerir: orta lamel, birincil duvar ve ikincil duvar. Orta lamel hücrelerin birbirine yapıştığı yerde ise lignin içermektedir. Çoğu durumda birincil hücre duvarını orta lamelden kesin olarak ayırt etmek zordur. Bu nedenle bu iki bölge genellikle "bileşik orta lamel" olarak adlandırılır. İkincil duvar odunun kütlesinin çoğunluğunu oluşturmaktadır ve tipik olarak S1, S2 ve S3 olarak adlandırılan üç farklı katmandan oluşur. Bu tür katmanlar şekil 2'de kesitsel olarak gösterilen bir *Loblolly Pine* hücre duvarının şematik görüntüsünde görülmektedir (Ross, 2010).

Odun hücre duvarlarının nano yapısı üç ana biyopolimerin güçlü bir birleşimidir. Güçlü polimerlerden en önemlisi olan selüloz yarı kristalli elementer fibriller olarak bulunur. Bu temel lifleri dekore etmek, çapraz bağlamak ve diğer biyopolimerler arasındaki etkileşimleri kolaylaştırmak için hemiselülozlar bulunur. Bu selüloz ve hemiselülozları bir arada dik bir şekilde durmasını sağlayan yapı lignin olarak adlandırılır. (Ross, 2010).

Selüloz, lignoselülozik bitki biyokütlesinde esas bileşendir ve ağaç türüne bağlı olarak ağırlığın yaklaşık %40-45'ini oluşturur. Selüloz zinciri iyi organize olmuş hidrojen bağıyla (O(6) 'dan O(2)H ve O(3)H'den O(5)) selüloz halkasına dönüştürülür (Şekil 3). Selüloz zincirleri arasındaki hidrojen bağları, O(3) ile O(6)H arasında oluşmaktadır (Şekil 3) (Gardner, 1974). Bu dâhili hidrojen bağları selülozu dengeli bir yapıya kavuşturmakta ve suda ve genel çözücülerde zayıf çözünürlük sağlamaktadır. Odunun içinde selüloz I olarak adlandırılan selülozun doğal halı hidrojen bağıyla daha az bağlıdır ve yerel olarak çok fazla düzenlenmemiş olabilir. Buna karşılık, kimyasal çözünme ve yeniden çökeltiden türetilen yeniden üretilmiş selüloz (selüloz II) modifiye edilmiş bir hidrojen bağlanma örüntüsüne sahiptir ve genellikle selüloz ile karşılaştırıldığında daha kararlıdır (Pizzi, 1987).

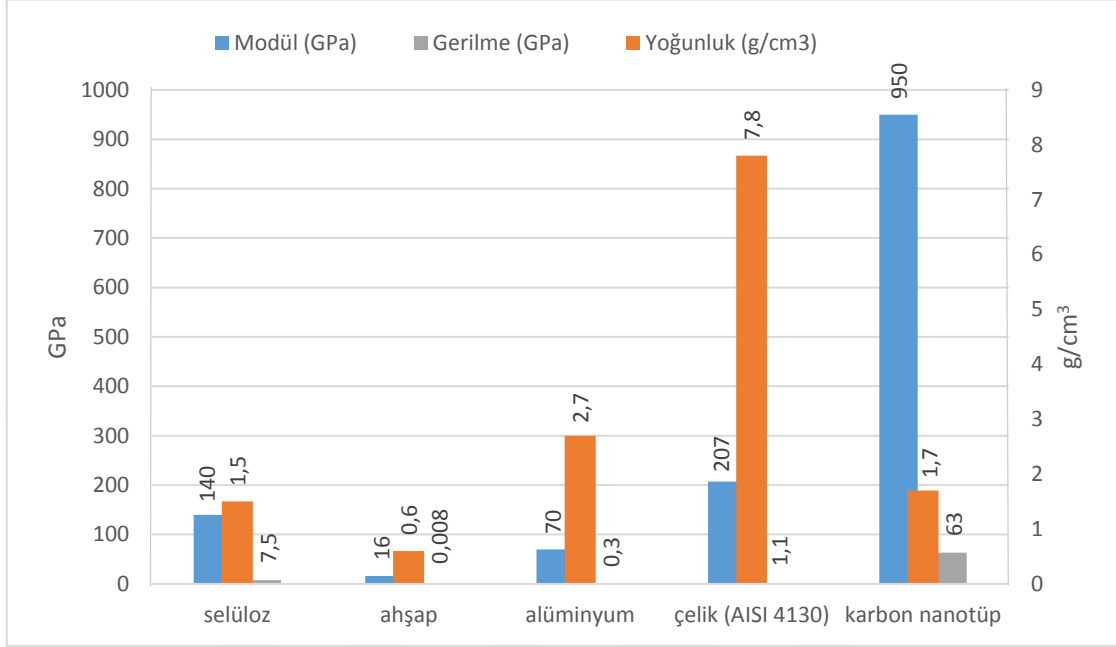


Şekil 3. Selüloz molekülü içi ve zincirler arası hidrojen bağları (Gardner, 1974'den uyarlanmıştır).

1.2.2. Selülozun Fiziksel Özellikleri

Selüloz molekülünün zincir boyu 500-1000 Å arasındadır (French, 2003). Selüloz liflerinin X-ışını analizi, lifi meydana getiren moleküllerin, lifin kristal bölgesi olarak adlandırılan belirli bölgelerinde belirli bir kristal şeklinde mevcut olduğunu göstermiştir. Bu bölgelerde selüloz molekülleri birbirine yakın bir şekilde toplanmış olduğundan, bitişik selüloz zincirleri arasında hidrojen bağlarının meydana gelmesi için çok büyük bir fırsat sağlamaktadır. Diğer bölgelerde ise moleküllerin düzeni daha rastgele ve daha az sıkıdır. Bu bölgelere amorf alanlar denir. Amorf alanlar, tamamen amaçsız bölgelerle kristalleşmeye yaklaşan bölgeler arasında değişir. Kristal selülozun amorf selüloza oranının selüloz liflerinin fiziksel özelliği ve etkinliği üzerinde önemli bir etkisi vardır (French, 2003). Şekil 4'de selülozun mekanik özelliklerinin diğer yaygın kullanılan malzemelerle karşılaştırılması verilmektedir. Aşağıdaki şekil 4 incelendiği zaman

selülozun yoğunluğunun düşük olmasına karşın young modülü oldukça yüksektir. Ayrıca CNT'den sonra gerilme dayanımı en yüksek olan malzemedir (Zhu, 2016).



Şekil 4. Selülozun mekanik özelliklerinin diğer malzemelerin yapısı ile karşılaştırılması (Zhu, 2016'dan derlenmiştir).

Kuru selüloz bilinen en nem çekici maddelerden birisidir ve nemi fosfor pentoksitde dâhil bilinen bütün kurutma maddelerinden alır. Su selülozun lif yapısında kolloidal (bağlı) su, kılcal su ve absorbe edilmiş su şeklinde bulunabilir (French, 2003). Isının selüloz üzerinde asitler veya yükseltgeme maddelerinden daha çok parçalayıcı etkisi vardır. Çok yüksek sıcaklıkta kurutulan selüloz liflerinin su emiciliğinde ve şişme yeteneğinde suyun kaybolması nedeniyle önemli kayıplar meydana gelir. Bu kayıplar bitişik selüloz molekülleri arasında meydana gelen kimyasal zincirleme ve artan hidrojen bağları nedeniyle oluşur (Kirk ve Othmer, 1967).

1.3. Nanoselüloz

En az bir boyutu nano ölçekte olan selüloz molekülleri nanoselüloz olarak adlandırılır (Isogai, 2011). Nanoselüloz, bir deniz hayvanı (tunikler), algler ve bitki biyokütlesi gibi çeşitli doğal kaynaklardan elde edilebilir ve ayrıca bazı bakteriler (Acetobacter türleri) tarafından biyosentez yoluyla üretilebilir (Lee, 2014). Kimyasal

olarak, bir ester bağı β 1→4 ile bağı tekrarlanan d-glukoanhidropiranoz ünitelerinden oluşan bir biyopolimerdir (Isogai, 2011).

Nanoselüloz 1980'lerin başında, o zamanlar mikrofibrile selüloz olarak adlandırılan MFC, homojenizasyon işlemiyle elde edilen, yüzey alanında orta derecede bozulmuş ve büyük ölçüde genişletilmiş yeni bir yüksek hacimli selüloz şekli olarak geliştirilmiştir (Turbak, 1983a,b,c). Bu yeni malzeme türü 1990'ların ortalarına kadar çekici yapısına rağmen yeni uygulamaya dahil etme girişimleri olmamıştır. Nanoselülozlara 1995 yılında nanoselüloz esaslı nanokompozit üretimini bildirilmesiyle (Favier, 1995a,b) daha fazla ilgi duyulmaya başlanmıştır. 2000'li yıllarda Akira bir kimyacı olarak TEMPO'nun polisakkaritler üzerindeki etkisini incelemiş ve selülozun bir hidrokarbon olduğunu düşünerek selüloz üzerinde eksi yüklü elektrostatik yükler sayesinde liflerin birbirlerini iterek ayrılabilmesini tespit etmiştir. Bu konuyla ilgili ilk çalışmasını 2007 yılında öğrencisi Saito tarafından yayınlanmıştır (Saito, 2007). Ayrıca 2000'li yıllardan sonra nano ölçekli selüloz konusunda devlet yönetiminlerinden ve kurumlardan daha fazla fon sağlanmasıyla, nanoselüloz ile ilgili araştırmalar hızla artmıştır. Özellikle Japonya, İskandinav ülkeleri ve ABD selülozu öncelikli alanlar listesine alarak bu alanda önemli destekler sağlamıştır. Sadece 2010 yılında bu konuyla ilgili 200'e yakın makale yayınlanmıştır.

1.3.1. Nanoselülozların Özellikleri

NFC esaslı malzemeler genelde NFC'nin daha yüksek en / boy oranları nedeniyle, NCC'ye göre üstün mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca, NFC'lerin (~%100) verimi, NCC'lerden (<%50) çok daha yüksektir (Isogai, 2011). NFC'ler genellikle selüloz mikrofibriller arasındaki sayısız bağlantıyı kısmen kesmek için tekrar tekrar yüksek basınçlı homojenleştirici işlemlerle ağartılmış odun hamuru / su bulamaçlarından hazırlanır. Bununla birlikte bu mekanik işlemler 700-1400 MJ kg⁻¹'e kadar yüksek enerji girişi gerektirir. Yine de elde edilen fibrillenmiş selülozlar kalın selüloz mikrofibril demetinden oluşur. Bu bağlamda, odun selülozlarının kimyasal veya enzimatik önmuamelesinin daha düşük enerji girişi ile daha ince fibriller elde etmek için umut verici bir yolu olduğu kanıtlanmıştır (Isogai, 2011).

Nanoselülozler, yüksek sertlik ve mukavemet, yüksek özgül yüzey alanı, düşük yoğunluk, düşük termal genleşme katsayısı, optik şeffaflık ve kendinden montaj davranışı gibi benzersiz özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Güçlü bir ağ oluşturma yetenekleri sayesinde, matriks veya takviye olarak biyo/nanokompozitlerde kullanılabilirler (Isogai, 2011).

1.3.2. Nanoselüloz Türleri

Nanoselülozlar, nanofibrile selüloz (NFC), nanokristalin selüloz (NCC) ve bakteriyel nanoselüloz (BNC) olarak kaynaklarına ve hazırlama yöntemlerine göre üç alt kategoriye ayrılmıştır (Klemm, 2011). Selüloz çubuklar olarak da bilinen selüloz nanokristalleri (NCC'ler), nanofibrillenmiş selüloz (NFC), mikrofibrillenmiş selüloz (MFC) veya selüloz nanofiberleri olarak da bilinen selüloz nanofibrilleri (CNF'ler), Bakteriyel selüloz (BC) olarakda isimlendirilebilirler (Klemm, 2011).

NFC uzun, esnek ve dolanmış selüloz nano liflerden oluşur Genellikle 10-100 nm arasında enleri ve birkaç mikrometre boyları olan bu liflerin, alternatif kristalin ve amorf alanları bulunur. NFC ilk olarak mekanik fibrilasyon yoluyla üretildi (Turbak, 1983b) ve fibrillerin çoğu mikrometre aralığında çaplara sahip oldukları için mikrofibrilasyonlu selüloz olarak adlandırıldı. NFC'lerin kenaf, kenevir, pamuk, bambu, odun hamuru, keten, palmiye yağı biyokütlesi ve pirinç samanı gibi selülozik kaynaklardan üretilmesi konusunda birçok çalışma yapılmıştır (Chandra, 2016). Mekanik işlemler (rafine etme, homojenleştirme ve öğütme), kimyasal işlemler (TEMPO oksidasyonu) ve mekanik ve kimyasal işlemlerin bir kombinasyonu NFC'lerin selülozik liflerden çıkarılması için en çok kullanılan üç işlemdir (Abitbol, 2016).

NFC şeffaf malzemeler (Fukuzumi, 2009), yüksek mekanik özellikleri ve düşük gaz geçirgenlik oranları nedeniyle paketlenme malzemelerinde kullanılabilir (Aulin, 2010b). Ayrıca biyomedikal uygulamalar (Czaja, 2007) ve çekme dayanımı (Sukjoon, 2010) gibi daha iyi tabaka özelliklerine sahip kağıt üretimi dahil olmak üzere genişleyen potansiyel uygulama alanların sahiptir. Bunların yanında nanoselüloz esaslı malzemeler üzerinde yoğun ve umut verici araştırmalar yapılmaktadır. Selüloz nano lifleri ayrıca gıdalarda, boyalarda, kozmetiklerde ve farmasötik ürünlerde reolojik bir değiştirici olarak

da kullanılabilir (Turbak, 1983). NFC esas olarak hazırlık yöntemine ve nanokompozit uygulamalara odaklanan birçok çalışmaya konu olmuştur (Chinga-Carrasco, 2013). Günümüzde araştırmacılar üretim sürecine fayda sağlayabilecek veya nanoselülozu yeni özelliklerle donatabilecek çevre dostu yöntemler geliştirmek için mevcut tekniklerin optimizasyonuna odaklanmıştır.

1.3.3. Nanoselüloz Üretim Yöntemleri

Nanoselüloz üretim yöntemleri üretim şekillerine göre mekanik yöntemler ve bu yöntemleri desteklemek amacıyla geliştirilen biyolojik ve kimyasal ön işlemler olarak iki grupta incelenebilir. Biyolojik ve kimyasal ön işlemler tek başlarına kullanılabilirliği gibi verim, kalite ve enerji performanslarını artırmak için mekanik üretim yöntemlerinden önce veya sonrada uygulanabilmektedir. Bu çalışmada mekanik yöntemlerin yanında ana üretim yöntemi olarak TEMPO destekli üretim yöntemi kullanıldı. TEMPO destekli üretim yöntemiyle detaylı bilgi çalışmanın devamında verildi.

1.3.3.1. Mekanik Yöntemler

Kuru selüloz hamuru, mekanik yöntemler kullanılarak küçük parçalara ayrılabilir. Bu işlem genellikle temel fibril delaminasyonundan ziyade, fiber parçalanmasına yol açar. Sonuç olarak polimerizasyon derecesi, kristallik ve en boy oranı düşük nanoselüloz elde edilir (Nechporchuk, 2016). Dolayısıyla nispeten zayıf mekanik özelliklere sahip nanomalzemelerin üretilmesine sebep olur. Nanofibrilleri kesmek yerine onları ayırmak için fibrillerarası hidrojen bağlanma enerjisi aşılmalıdır. Dahası birbirlerinden ayrılmış fibrillerden yararlanmak için tekrar birleşmenin önlenmesi gerekir. Bu nedenle fibrillerarası hidrojen bağını düşürmek için nanoselüloz genellikle sulu ortamda üretilir. Tipik olarak, selülozün yüksek su emme kapasitesinden dolayı düşük yoğunluklarda (ağırlıkça %<5) dağıtılır. Buda düşük katı yoğunluğundan dolayı kullanımı zor, yüksek viskoziteli süspansiyonlara neden olur (Nechporchuk, 2016).

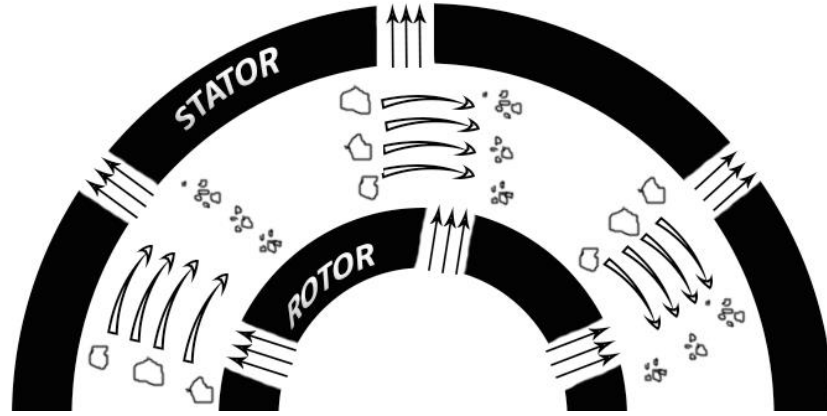
Rafine etme, homojenleştirme (homojenleştiriciler ve mikro-akışkanlaştırıcılar kullanılarak), öğütme ve ultrasonikasyon NFC'nin mekanik üretim için en çok kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemler fiber hücre çeperi delaminasyonu, selüloz kaynağından NFC

eldesi ve endüstriyel seviyede NFC üretimi araştırmaları için sıkça başvurulan etkili yöntemlerdir (Nechporchuk, 2016). Bu nedenle günümüzde NFC'nin endüstriyel üretimi için bazen bu yöntemlerin kombinasyonları ve çoğu zaman enzimatik veya kimyasal ön işlemlerle desteklenmesi ilgi odağından bulunan araştırma konuları arasından yer almaktadır. Bu bölümün devamında en çok kullanılan mekanik yöntemlerin temeli, tarihçesi ve özellikleri ana hatlarıyla sunulmaktadır.

Selüloz liflerini mekanik olarak NFC'ye parçalamak için yüksek basınçlı homojenizasyon kullanılır. Bu işlem için iki tür cihaz kullanılır: homojenleştiriciler ve mikro-akışkanlaştırıcılar (Li, 2012). Homojenizasyon işleminde selüloz liflerinin (ağırlıkça %2-7) seyreltik bulamaçları yay yüklü bir valf düzeneğiyle, yüksek basınçta ve düşük hızda, vana döngüsel bir hareketle açılıp kapanırken yüksek basınçtan atmosferik basınç durumuna getirilerek bir basınç düşüşüne bırakılır. Bu 70-80 °C'lik bir sıcaklıkta üretilen yüksek kesme ve darbe kuvvetlerine maruz fiberlerin çok küçük bir geçitten geçmesini sağlar (Li, 2012). Sonuç olarak hücre duvarı sökölür ve polimerizasyon derecesi (DP) azalır (Chaker, 2014). Örneğin, selüloz kaynağı olarak pamuk kullanıldığında DP 2720'den 740'a düşür. Bu yöntem genellikle 20-100 nm arasındaki çaplara ve birkaç on mikrometre uzunluğa sahip lifler üretilir. Selüloz homejenizasyon işlemi ilk olarak Turbak (Turbak, 1983a, b) ve Herrick (Herrick, 1983) tarafında gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %2 gibi düşük bir yoğunluğa sahip odun hamurunun sulu süspansiyonunu 8000 psi basınçta ve 70-80 °C'lik sabit sıcaklığı korumak için su soğutma sistemine sahip Manton-Gaulin homojenleştiriciden geçirek NFC üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde önce odun hamurunun sulu süspansiyonu homejenizasyona tabi tutmadan önce olası tıkanmaları engellemek için 10000 devirden çalışan PFI değirmenine tabi tutulmuştur. Bu çalışmalarda ilk kez 100 nm'den daha küçük bir çapa sahip fibrilleştirilmiş nanofiberler elde edilmiştir. Homojenizatörler, diğer araştırmacılar tarafından biyokimyasal ön işlemler olmadan (Nakagaito ve Yano, 2004) veya ön enzimatik hidroliz (Hassan, 2011), karboksilasyon (Liimatainen, 2012), kuaternizasyon (Liimatainen, 2013) gibi ön işlemlerden sonra NFC üretmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte bu yöntemde homojenleştiricinin ara sıra tıkanması, yüksek enerji tüketimi ve mikrofibrillerin kristallik indeksinin düşmesi gibi bazı problemlerle karşılaşılmaktadır (Wang, 2013). Ayrıca HPH'dan geçiş sayısını artmasıyla nano fiberlerin kristallik indeksi azalmaktadır.

NFC üretimi için yüksek basınçlı homojenleştirme yöntemine alternatif olarak diğer homojenleştirme türü olan mikro-akışkanlaştırma yöntemi kullanılır (Zimmermann, 2004)). Bu yöntemde bir lif süspansiyonunun yüksek basınç altında (~ 30.000 psi) ince z-y şeklindeki kanallardan (100-400 µm) pompalanması işleminden ibarettir. Bulamaç hızlandırılır ve çok yüksek hızlarda sabit geometrik mikro kanallar bulunan etkileşim odasına yönlendirilir. Farklı boyutlardaki ince z-y şekilli haznelere çarpan lifler üzerine yüksek kesme ve darbe kuvvetleri uygulanır (URL-1, 2016). Bu yöntemle birkaç mikrometre uzunluğa ve 100 nm'den az çaplara sahip NFC'ler üretilir. Mikro-akışkanlaştırıcı kullanılarak NFC üretimi Zimmermann tarafından bildirilmiştir. Bu çalışmada sülfite hamuru süspansiyonları önce 8 saat 24,000 rpm'de mekanik karıştırıcıya tabi tutulduktan sonra 60 dakika boyunca 1000 barlık bir basınçta M-100Y mikro-akışkanlaştırıcı işlemine tabi tutulmuştur (Zimmermann, 2004). Sonuç olarak, 20-100 nm çapında ve onlarca mikrometre uzunluğunda nanofibriller elde edilmiştir. Mikro-akışkanlaştırıcılar diğer çalışmalarda, selüloz nano-lifler biyokimyasal ön işlemler olmadan, ya da enzimatik hidroliz (Siqueira, 2010), ve karboksimetil (Aulin, 2010a;) gibi ön işlemlerden sonra kullanılmıştır.

Günümüzde yüksek basınçlı homeojenleştirici (HPH) olarak en yaygın kullanılan cihazlardan biride ULTRA-TURRAX T serisi homojenleştiricilerdir. T serisi dağıtıcılar, geniş bir viskozite yelpazesine sahip ürünlerin karıştırılması ve dağıtılması için tasarlanmıştır. Bu dağıtıcı serisi, geliştirilmiş ürün kalitesine ve daha iyi kararlılığa sahip herhangi bir uygulama için mümkün olan en iyi sonuçları sağlar (URL-3, 2019). IKA ULTRA-TURRAX T serisi dispersiyon teknolojisi rotor-stator prensibi (Şekil 5) ile çalışır. Bu prensip rotorun yüksek dönme hızı nedeniyle, işlenecek ortam otomatik olarak dağıtım kafasına eksensel olarak çekilir ve daha sonra rotor / stator düzenlemesindeki yarıklardan radyal olarak zorlanır. Malzemeye etki eden yüksek ivmeler son derece güçlü kesme ve baskı kuvveti oluşturur. Ek olarak, süspansiyonun optimum karışımını sağlayan rotor ve stator arasındaki kayma boşluğunda yüksek türbülans meydana gelir. Dispersiyon etkinliği, kayma derecesinin ürüne ve parçacıkların kayma bölgesinde harcandığı zamana bağlıdır. Rotor / stator düzenlemesinin çevresel hızı için optimum aralık 6-24 m/s'dir. İstenilen netliği elde etmek için birkaç dakikalık bir işlem süresi genellikle yeterlidir. Uzun işlem süreleri, elde edilebilir gerçeklikte yalnızca önemsiz iyileştirmeler sağlar; harcanan enerji sadece ortamın sıcaklığını arttırmaya yarar (URL-4, 2019).

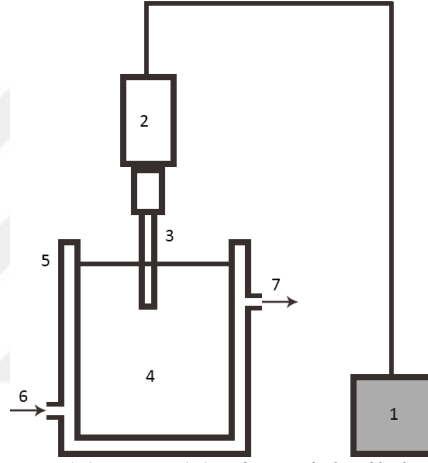


Şekil 5. İKA Ultra Turrax T serisi yüksek basınçlı homojenizatörlerin rotor-stator çalışma prensibinin şematik gösterimi (URL-4, 2019'dan değiştirilerek uyarlanmıştır).

Uzun bir süre boyunca homojenizasyon işleminin ticari kullanımı için en büyük dezavantajı 70 MWh/t'e ulaşabilen yüksek enerji tüketimi olmuştur (Eriksen, 2008). Bununla birlikte Zimmermanın uyguladığı mekaniksel ön işlemlerin dışında enzimatik ve kimyasal ön işlemlerin geliştirilmesi ve uygulanmasıyla bu değer yaklaşık olarak 2 MWh/t (Siro, 2011) kadar düşürülmüştür. Homojenizasyonun diğer bir dezavantajı ise (özellikle mikro-akışkanlaştırıcılar ile) uzun lifler kullanıldığında sistemin tıkanmasıdır (Spence, 2011). Bu sorunla ilgili çeşitli çalışmalar yapılsada günümüzde kullanılan kaynakların çeşidine göre devam ettiği bilinmektedir.

Öğütme işlemi, selüloz süspansiyonunun, üst taşı statik ve alt taşı 1400-1500 rpm'de dönen bir ultra ince öğütücüden geçirildiği tek bir işlemdir (URL-2, 2016). Sonuç olarak hücre çeperi yapısı, sürtünme sonucu ortaya çıkan ısı nedeniyle suyu buharlaştırırken bir jel üreten kesme kuvvetleri tarafından parçalanır. Bununla birlikte, liflerde mekanik bir hasar meydana gelebilir (Hassan, 2012). Bu işlem CNF'leri buğday samanından ve soya kabuklarından ayırmak için için kullanılmıştır (Xie, 2013). Sıkıştırma, selülozik malzemelerin dokunmuş liflerinin, iki plaka arasına yerleştirilmiş ve birkaç saniye boyunca 10 tonluk sabit bir yüke maruz bırakılan bir şerit yatağına yerleştirilmesiyle gerçekleştirilen değiştirilmiş bir öğütme sistemidir. Bununla birlikte, bu işlemde, nanometre boyutunda değil mikrometre boyutunda lifler elde edilir (Stelte, 2009).

Ultrasonikasyon işlemi NFC'leri ultrason işleminin hidrodinamik kuvvetleri ile ayırmak için salınlı gücün kullanıldığı mekanik bir işlemdir (He, 2014). İşlem sırasında kavitasyon, güçlü salınan yüksek yoğunluklu dalgaların oluşumuna yol açar. Bu mikroskobik gaz kabarcıkları genişler ve selüloz liflerinin parçalanmasına neden olur. Salınım enerji, numuneye yerleştirilmiş metal bir prob yoluyla iletilir. Bununla birlikte, büyük bir besleme yoğunluğu ve prob ile beher arasında mesafenin büyük olması fibrilasyon için bir dezavantajdır. Tipik bir işlem yaklaşık 30 cm boyunca 1,5 cm çapında, yüksek sıcaklıklar, 1000 W güç ve 20–25 kHz çapında silindirik bir titanyum alaşımli prob ucu gerektirir (Chen, 2011). Ultrasonikasyon sisteminin bir şeması şekil 6'da gösterilmektedir



Şekil 6. Ultrasonik sistem şeması, (1) Güç, (2) Piezoelektrik konvertisör, (3) Ultrasonik prob, (4) Örnek süspansiyon, (5) Çift cidarlı cam beher, (6) Buz suyu girişi ve (7) çıkışı (Winkworth-Smith, 2015'den uyarlanmıştır).

1.3.3.2. Biyolojik ve Kimyasal Ön İşlemler

Sadece mekanik yöntemlerin kullanıldığı NFC üretimi yüksek enerji maliyet gerektirir (Tejado, 2012). Bu sebepten dolayı fibrilasyonu artırmak ve enerji ihtiyacını azaltmak için yoğun bir araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde son zamanlarda kullanılan NFC üretim yöntemleri çeşitli biyolojik ve kimyasal ön işlemleri ile enerji ihtiyacını en az indirdiği görülmüştür. Bu tür ön işlemler üretilen NFC'yi büyük ölçüde etkilemektedir.

Bu yöntemlerden biri enzimatik hidroliz yöntemidir. Bu işlemde selüloz bölgesini korunurken, lignini ve hemiselülozları modifiye etmek ve/veya bozmak için bir enzim kullanılır. Selülozun kristalimsi bölümüne saldırabilen A ve B tipi selülaz ve selülozun düzensiz yapısına (amorf) saldırabilen C ve D tipi endoglukanaz enzimleridir. Bunlar selobiyohidrolazlar tarafından üretilir (Anderson, 2014). Selobiyohidrolazlar ve endoglukanazlar güçlü sinerjik etkilere sahiptir. Böylece en düşük enzim yoğunluğuna (%0.02) maruz kalan ön işleme tabi tutulmuş lifler parçalanırken moleküler ağırlık ve elyaf uzunluğu korunur. Endoglukanazlar kovalent olmayan iç bağları ayırırken, egzoglukanazlar uç (terminal) glikosidik bağlara saldırır (Satyamurthy, 2011). Ayrıca, *Trichoderma reesei* ve *A. xylinum*, mikrokristalin selülozun boyutunu azaltabilen enzimler üretir. Enzimatik yöntemler, enzimlerin ayırma süreci ve başarılı bir hidroliz için gereken uzun enzimatik işlem süresi nedeniyle oldukça maliyetlidir (Kalia, 2014).

TEMPO destekli yüzey oksidasyonu, sulu ve yumuşak koşullar altında gerçekleştirilen en yaygın kullanılan kimyasal ön işlemdir. Birincil hidroksil grubunu (C₆) yüklü bir aldehit veya karboksilat fonksiyonel grubuna dönüştürür, bu işlem selüloz molekülünde bulunan ikincil hidroksil kısımları etkilenmez (Anderson, 2014). Selüloz liflerinin oksidasyonu, NaClO varlığında ve 9 ila 11 arasında bir pH'ta katalizör olarak 2,2,6,6 tetrametil-1 piperidin oksil radikal (TEMPO) ve NaBr'nin varlığında ve oda sıcaklığında meydana gelir. Reaksiyon ortamındaki NaClO miktarı arttıkça, NFC'lerin yüzeyinde oluşturulan karboksilik grupların sayısı artar ve DP derecesi azalır (Satyamurthy, 2011). Bu oksidasyon orijinal lif morfolojisini değiştirmeden NCC (Kalia, 2014) yüzeyinde negatif yükler oluşturur (Jiang, 2014). Yan ürün reaksiyonu sadece sodyum klorürdür. 4-hidroksi TEMPO türevi (TEMPO'dan daha ucuz) gibi diğer N-oksil bileşikleri önerilmiştir. Artık aldehit grupları renk bozulmasına neden olur. Okside selülozun depolimerizasyonunu veya renk vermesini önlemek için nötr veya hafif asidik koşullar altında bir TEMPO / NaClO / NaClO₂ sistemi kullanılır (Lam, 2012). Bu işlem aynı zamanda kurutma aşaması sırasında nanoparçacıkların sonradan topaklaşmasını önler.

TEMPO destekli oksidasyon işleminin bir varyasyonunda 5 ile 7 arasında değişen pH'larda TEMPO / NaClO / NaClO₂ sistemi kullanan aldehit grubu olmayan ve daha yüksek bir moleküler ağırlığa sahip NFC'yi sağlayan ahşap selülozu okside eder (Li, Q.,

2009). TEMPO ön işlemleri, hidrojen bağlarını bastırarak iyonize edilmiş karboksilat gruplarının itici kuvvetleri nedeniyle nano liflerin birbirlerinden ayrılmasını kolaylaştırır. TEMPO oksidasyon ön muamelesini genellikle mekanik bir işlem takip eder. Daha az yaygın olarak kullanılan diğer işlemler arasında amonyum persülfat ile 60 °C'de oksidasyon ve sıralı periyodik ve klorit oksidasyonu vardır (Castro-Guerrero, 2014).

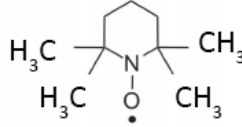
Diğer bir ön işlem karboksilmetilasyon işlemidir. Bu işlem yüzeyi negatif yüklü yapar, sabit bir süspansiyon oluşumunu teşvik eder ve lignoselülozik liflerin parçalanmasını artırır (Robles, 2014). Mekanik işlem öncesi karboksilmetilasyon yapılırsa, lifler daha düşük kristallik derecesine sahip olarak daha da dağılabilir hale gelirler (Laurén, 2013).

Asetilasyon işlemi nanoselülozların üretiminde kullanılan bir başka ön işlemdir. Bu reaksiyonda selülozun C₆-hidroksil grupları seçici olarak karboksilat gruplarına dönüştürülür ve sadece NaClO ve NaOH tüketilir. Oluşan karboksilat gruplarının miktarı, NaClO miktarı ile ve uzun reaksiyon süreleriyle artar (Gatenholm, 2010). Bu reaksiyon lignoselülozik liflerin plastikleşmesine neden olur (Kalia, 2014). Ayrıca NFC'nin asetik anhidrid ile 105 °C'de 30 dakika reaksiyonu 0.43'lik bir ikame derecesine (DS) neden olur. Sonuç olarak temas açısı asetillenmemiş nano lifler için 33°'den, asetillenmiş olanlar için 115°'ye yükselir. Asetillenmiş lifler reaksiyon sırasında kristalin bölgelerin degradasyonundan dolayı daha düşük kristallığe sahiptir.

Ayrıca bu yöntemlerin dışında izosiyanat ve sililasyon ön işlemleri yapılabilir. İzosiyanat işleminde özellikle de oktadesil izosiyanat, partikül yüzeyinde hidroksil grupları ile kovalent bağlar oluşturabilir, NCC ve NFC için sırasıyla 0,07 ve 0,09 yer değiştirme derecesini oluşturur (Missoum, 2012). Sililasyon işleminde Silanol ve OH selüloz grupları arasındaki yüksek sıcaklıktaki reaksiyon su ile başlatılır. Klorodimetil izopro- pilsilane kullanılarak ağartılmış yumuşak odun hamurundan NFC'lerin yüzey sililasyonu 0,6 ila 1 arasında bir yüzey yer değişime derecesi vermektedir. Aksine, NFC'lerin izopropil dimetilklorosilan ile sililenmesi, bir kesme davranışı ile süspansiyonları oluşturan bir NFC oluşturur (Cheng, 2012).

1.3.4. TEMPO Destekli Oksidasyon Yöntemi

TEMPO (2,2,6,6 tetrametilpiperidin-1-oksil), (Şekil 7) birincil alkol gruplarının sulu ortamlarda aldehitlere oksidasyon işleminde katalizör görevi gören kararlı bir nitroksil radikalidir (de Nooy, 1995a). TEMPO, kırmızı-turuncu renkte, süblimleşebilen, heterosikl ve suda çözünebilen, 36-38 °C civarında bir erime noktasına sahip bir katıdır. Yaygın olarak radikal tutucu, biyolojik sistemler için yapısal prop, organik sentezde reaktif elemanı, bir katalizör veya kontrollü serbest radikal polimerizasyonunda aracı olarak kullanılır (Dufresne, 2012). TEMPO'nun asıl oksidanı, N-oksoamonyum tuzudur. Sodyum hipoklorit (NaClO) ve stokiometrik oksidan olarak sodyum bromür (NaBr) ile katalitik bir döngüde hipokloröz asit (HClO) aracılığıyla TEMPO'dan N-oksoamonyum tuzunu üretir. TEMPO destekli oksidasyon ilk olarak C₆ birincil hidrosillerinin karboksilat gruplarına bölgesel olarak seçici (regioselektif) dönüşümü için suda çözünür polisakaritlere uygulanmıştır (de Nooy, 1995a).



Şekil 7. 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1- oksidanil (TEMPO)'in molekül şekli.

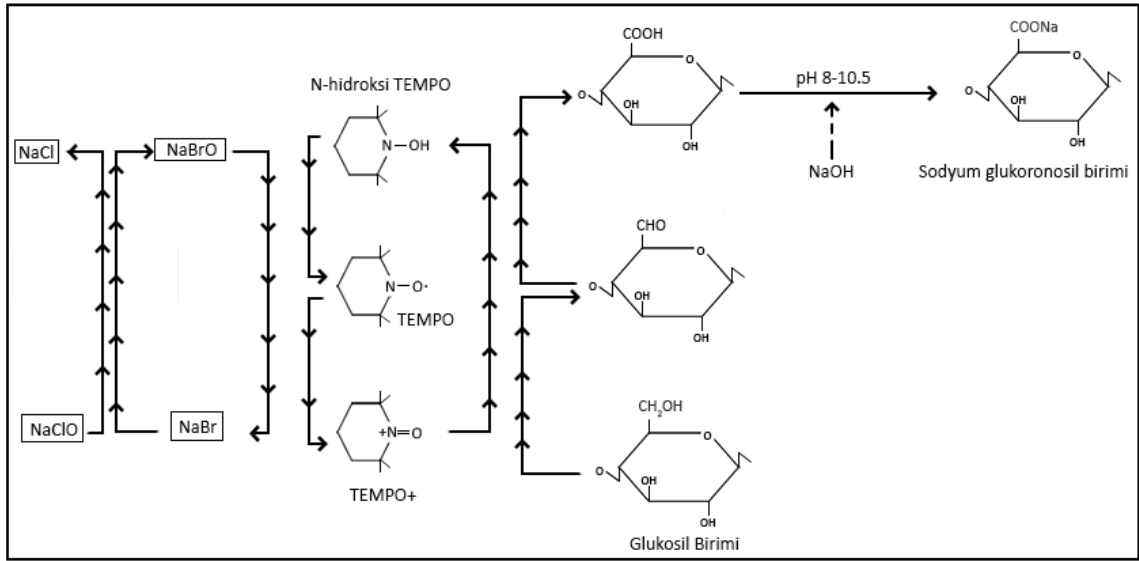
1.3.4.1. Birincil Alkollerin TEMPO Destekli Oksidasyonu

Karbonhidrat bazlı çalışmalar büyük ölçüde hafif alkalın koşullar altında oksidasyon ürünü olarak çoğunlukla üronik asitlerin oluşmasıyla gözlemlenmiştir. İstenen oksidasyon derecesi ile orantılı olarak bir birincil oksidan gerektmektedir. TEMPO destekli oksidasyon mekanizmasında ana kaynağın gerçek oksidasyonunun, birincil oksidan tarafından TEMPO radikalinden türetilen bir nitrosonyum iyonu tarafından etkilendiğini varsayılmaktadır. Reaksiyon sırasında, nitrosonyum iyonu daha sonra TEMPO radikalinin ve suyun iki molekülünü yeniden oluşturmak için alkali ortamda bir molekülü ile reaksiyona giren bir hidroksilamin molekülüne indirgenir (de Nooy, 1995b). Alkalın ortamdaki TEMPO destekli oksidasyon genellikle birincil oksidan ve ko-oksidan olarak sırasıyla NaOCl ve sodyum bromür (NaBr) ile yapılır. NaBr ilavesinin reaksiyonu hızlandırdığı gösteren

daha reaktif hipobromit (OBr-) molekülü oluşturur (de Nooy, 1994). TEMPO / NaOCl / NaBr sistemini kullanarak (de Nooy, 1995a), NaBr konsantrasyonu ile bir metil a-glikopiranozit substratının oksidasyon oranı arasında doğrusal bir ilişki buldu. NaBr reaksiyon sisteminden çıkarıldığında reaksiyon hızı önemli ölçüde azalma görülür.

1.3.4.2. Selülozun TEMPO Destekli Oksidasyonu

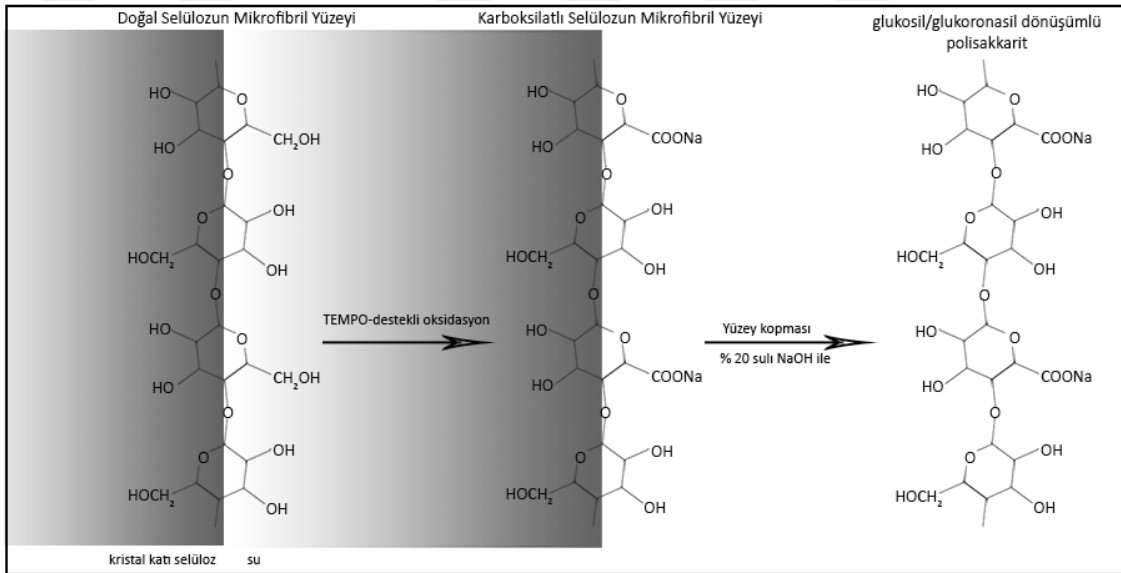
Selülozun TEMPO destekli oksidasyon reaksiyon şeması şekil 8'de gösterilmektedir. TEMPO / NaBr / NaClO sisteminin sulu ortamda pH 10-11'de selülozun C₆ birincil hidroksillerini C₆ karboksilat gruplarına oksitlemesi beklenir. NaClO, selülozun sulu süspansiyonuna oda sıcaklığında katalitik miktarda TEMPO ve NaBr varlığında ilave edilir. Böylece selülozun C₆ birincil hidroksil grupları tamamen ve seçici olarak C₆ aldehit grupları aracılığıyla karboksilat gruplarına dönüştürülür ve sadece NaClO ve sodyum hidroksit (NaOH) tüketilir (Saito, 2006).



Şekil 8. Selülozun TEMPO destekli oksidasyonunun şematik gösterimi (Isogai, 2011'den değiştirilerek uyarlanmıştır).

TEMPO destekli nanoselüloz oksidasyonu topolojik olarak kapalı bir reaksiyon serisi içerir ve selüloz zincirinin iki yönlü vida ekseninin şeklindeki (Şekil 9) yapısında dolayı erişilebilir hidroksimetil gruplarının sadece yarısı reaksiyona girebilirken diğer yarısı fiberler arasında gömülü şekilde kalır (Habibi, 2006).

Bazik koşullar altında gerçekleşen reaksiyonlarda, belirgin seviyede polimerizasyon derecesinin düşmesi ve karboksilatlarla dönüşmeyen kalıntı aldehit grupları gibi bazı istenmeyen ya reaksiyonların gerçekleşmesi kaçınılmazdır (Saito, 2006). Kalıntı aldehit gruplar termal olarak kararsızlar ve kalıntı asit varlığında ısıtıldığında veya 80 °C'nin üzerinde kurutulduğunda okside selülozun renginin değişmesine neden olur. Bunun yanında fibriller arasında kısmi hemiasetal ($R_1R_2C(OH)OR$) bağların oluşumu nedeniyle selüloz mikrofibrillerin fibrillenmesini olumsuz etkiler (Saito, 2006). Bu yan reaksiyonlardan kaçınmak için zayıf asidik veya nötr koşullar altında bir TEMPO / NaClO / NaClO₂ sistemi alternatif olarak önerilmiş ve uygulanmıştır (Saito, 2009).



Şekil 9. Doğal selülozların TEMPO destekli oksidasyon işleminde iki yönlü vida ekseninden dolayı hidroksimetil gruplarının yarısının tepkimeye girebildiğini gösteren şema (Isogai, 2018'den değiştirilerek uyarlanmıştır).

Önerilen alternatif oksidasyon sisteminde TEMPO ve NaClO katalizör görevi görür ve NaClO₂ tüketilecek olan birincil oksidan gibi davranır (Saito, 2010). Bu oksidasyon sisteminde, TOC'lerde hiçbir C₆-aldehit grubu oluşmaz ve tercihen alkali koşullar altında meydana gelen β-alkoksi eliminasyonunun neden olduğu okside selülozların depolimerizasyonu önlenir. Odun selüloz TEMPO / NaClO / NaClO₂ sistemi ile uygun koşullar altında pH 4,8 veya 6,8 ve 40 °C'de bir tamponda okside edildiğinde, TOC'lerdeki sodyum C₆-karboksilat içeriği 1,3 mmol / g'a kadar yükseldiği bildirilmiştir (Takana, 2012). Elde edilen TOC'lerin DP değerleri oksidasyon sırasında odun selüloz

için 1270'den \approx 1100'e az bir düşüş olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle depolimerizasyon, pH 10'da suda TEMPO / NaBr / NaClO oksidasyonu ile karşılaştırıldığında TEMPO / NaClO / NaClO₂ oksidasyonu tarafından hazırlanan TOC'ler için çoğunlukla önlenebilir (Tanaka, 2012).

1.3.4.3. Bazik Ortamda TEMPO Destekli Oksidasyonu

Alkali TEMPO / NaBr / NaOCl işlemi (pH 9-11) yaygın olarak uygulanan ve yüksek reaksiyon hızı, seçiciliği ve verimi nedeniyle en çok çalışılan TEMPO oksidasyon yöntemidir (Salminen, 2017). TEMPO'yu kullanarak katalitik oksidasyon, alkollü hidroksil gruplarının hafif koşullar altında aldehytler, ketonlar ve karboksil gruplarına etkili ve seçici olarak dönüştürmede yeni bir alan açmıştır. Özellikle de Nooy ve arkadaşları önce C₆ birincil hidroksillerin bölgesel olarak seçimli karboksilat gruplarına dönüştürülmesi için nişasta, amilodekstrin ve pullulan gibi suda çözünür polisakaritlere TEMPO destekli oksidasyon uygulanmıştır. Bu sistemde katalitik miktarda TEMPO ve NaBr polisakarit solüsyonlarında pH 10-11'de çözülmüş ve birincil oksidan olarak NaClO çözeltisinin eklenmesiyle oksidasyon başlatılmıştır (Akira 2018).

1.3.4.4. TEMPO / NaBr / NaClO Mekanizması

Selülozun C₆ birincil hidroksillerinin, pH 10-11'de suda TEMPO / NaBr / NaClO oksidasyonu ile C₆ karboksilat gruplarına dönüşümü gerçekleşir. Oksitleme işlemi sırasında pH'ı 10'da tutmak için reaksiyon karışımına sürekli eklenen sulu NaOH tüketim örneğinden izlenebilir. TEMPO / NaBr / NaClO oksidasyonu sert oksidasyon koşulları altında veya uzun reaksiyon sürelerinde bile pamuk linterleri, ağartılmış kağıt hamurları ve bakteri selülozu gibi doğal selülozlara uygulandığında, neredeyse hiç çözünmeyen veya az miktarda suda çözünmeyen ürün eldesini sağlayarak oldukça verimli bir yöntem olduğu gözlemlenmiştir (Isogai, 1998).

Oksitlenmiş örneklerde selülozların C₆ birincil hidroksilleri, TEMPO destekli oksidasyon ile tamamen ve seçici olarak C₆ sodyum karboksilat gruplarına (TOC-COONa) dönüştürülebilir (Akira, 2019). C₆-karboksilat gruplarının, yalnızca pH 10'da TEMPO / NaBr / NaClO sisteminde bulunan oksitlenmiş TEMPO ile değil NaBrO ve / veya NaClO tarafından oluşturulduğu görülmüştür (Isogai, T., 2010).

1.3.4.5. TEMPO-Destekli Oksidasyon İşleminde Etken Parametreler

Fiber morfolojisi, reaksiyon hızını etkileyen önemli faktörlerden biridir; TEMPO destekli oksidasyon işleminin verimi, selüloz kaynağının yüksek kristallığe sahip olduğu durumda birincil hidroksil gruplarının düşük erişilebilirliği nedeniyle düşmektedir. Doğal selülozun TEMPO destekli oksidasyonunda, oksidasyonun fiberlerin tümüne etki etmesine rağmen sadece mikrofibrillerin yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarının az bir kısmı karboksilat gruplarına dönüştürülebilir (Saito, 2009). Şekil 9'da TEMPO sistemi ile sadece kristalin selülozun yüzeyinde meydana gelen oksidasyonunun şematik bir modeli gösterilmektedir. Burada selüloz yüzeyinde bulunan birincil hidroksil gruplarının (-CH₂-OH) oksitlenerek karboksilik gruplara (-COONa) dönüştüğü görülmektedir.

Selülozun kristal yüzeyinde bulunan tüm erişilebilir C₆ hidroksil gruplarının karboksillere dönüştüğü ancak kristallerin çekirdeğinin etkilenmediğini görülmektedir (Habibi, 2006). Oksidasyon reaksiyonu, küçük mikrofibril çapına sahip selüloz kaynaklarını kullanılarak veya mevcut mikrofibrillerin çapını azaltarak iyileştirilebilir (Habibi, 2006). Bu nedenle TEMPO destekli oksidasyon reaksiyonu sırasında mikrofibril çapını azaltmak için bu çalışmada ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır.

TEMPO destekli oksidasyon pH'a bağlı bir reaksiyondur. Elde edilen ürünlerin özellikleri uygulanan reaksiyon koşullarına bağlıdır. Örneğin, bazik ortamda oksidasyon işlemi asidik ortamda gerçekleşen oksidasyon işlemine göre daha hızlı ve seçicidir. Sonuçlara göre, suda çözünür glukanın oksidasyonu için optimum pH'nin 10 - 11 (de Nooy, 1995a) arasında olduğunu gözlemlenirken, pullulan için minimum depolimerizasyon pH 9,2 – 9,7 aralığında ve amorf selüloz için 4 °C ortam sıcaklığı ve pH 10'da optimum koşullarda olduğu gözlemlenmiştir (Dang vd., 2007). Bunun dışında reaktifin mol oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi reaksiyon parametreleri, ürünlerin

verimlerini, selülozun depolimerizasyonunu ve TEMPO destekli oksidasyonun oksitlenme oranını kontrol eden temel faktörlerdir (Isogai ve Kato, 1998).



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Malzemeler

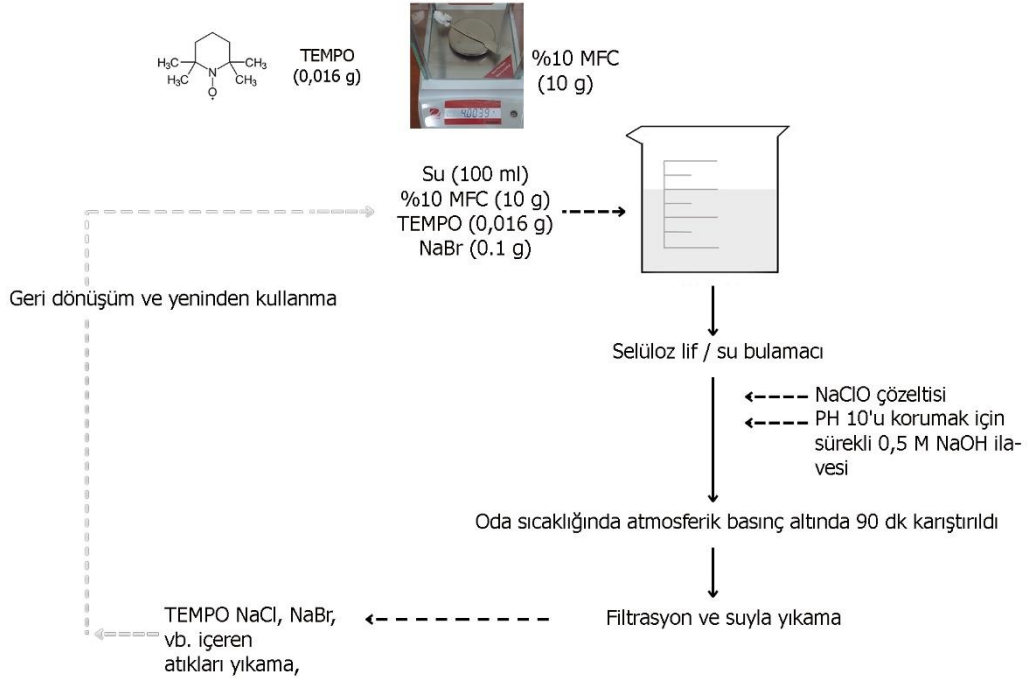
TEMPO-destekli oksidasyon işlemi için kullanılan selüloz kaynağı ağırlıkça % 10 MFC, Daicel Chemical Industries, (Japonya) tarafından sağlanmıştır. Laboratuar sınıfı TEMPO, sodyum bromür (NaBr), sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), ve %13 sodyum hipoklorit (NaClO) çözeltisi (Sigma-Aldrich, Almanya) alındığı gibi kullanıldı.

2.2. Bazık Ortamda TEMPO/NaBr/NaClO Sistemiyle TOC Üretimi

TEMPO (0.016 g, 0,1 mmol), ağırlıkça %10 MFC (10 g) ve sodyum bromür (0,102 g, 1 mmol) içeren su (100 mL) içinde süspansiyon haline getirildi. % 13 NaClO çözeltisine, 0,1 M HCl ilave edilerek pH 10'a ayarlandı. TEMPO destekli oksidasyon işlemi NaClO çözeltisi (2,5 ml, 5.0 mmol) ilave edilerek başlatıldı. Karışım oda sıcaklığında NaOH tüketimi durması gözlemlenene kadar 0,5 M NaOH ilave edilerek pH 10'da 800 rpm'de karıştırıldı (Şekil 11). TOC üretimi şekil 12'de gösterilen şema izlenerek yapıldı.

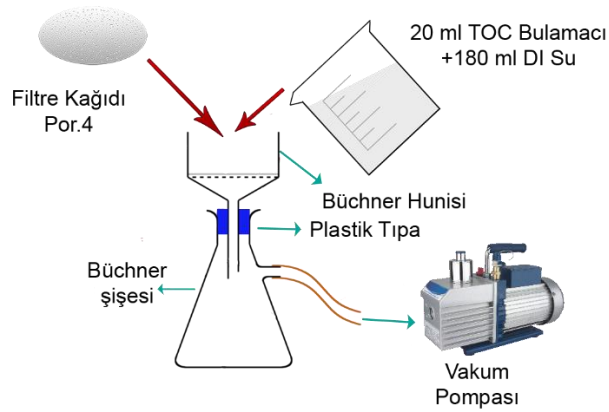


Şekil 10. TEMPO/NaClO/NaBr Sistemiyle Oksidasyon İşlemi.



Şekil 11. TEMPO-destekli oksidasyon yöntemiyle fibrillenmiş TOC'lerin üretim şeması.

Bu şekilde elde edilen TEMPO-destekli oksitlenmiş selüloz (TOC) suyla seyreltilerek bir büchner hunisi kullanılarak filtrasyona tabi tutuldu (Şekil 13). Bu filtrasyon işlemi üç kez tekrarlandı. Elde edilen malzeme daha fazla işlem veya analizden önce 4 °C'de saklandı.



Şekil 12. TOC keçesi hazırlama işleminin şematik gösterimi.

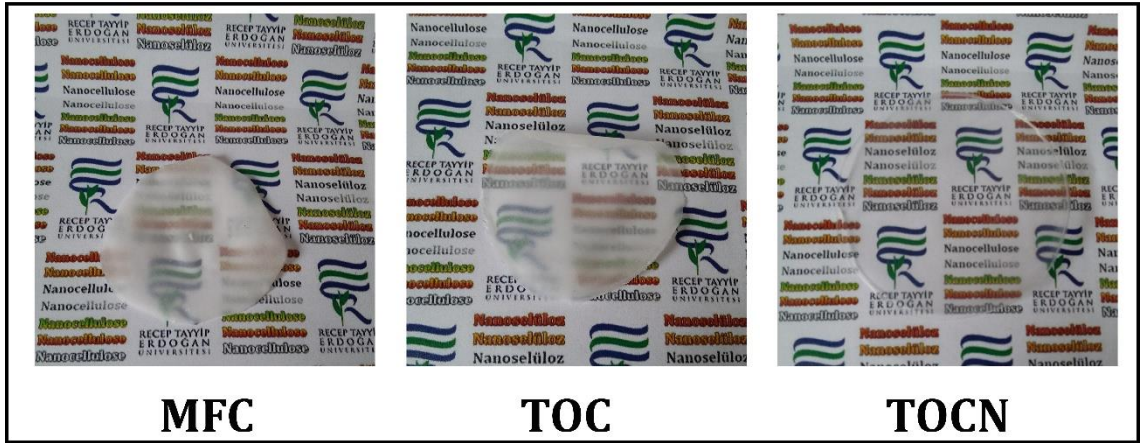
2.3. TOC Keçesinden TOCN Hazırlanması

TEMPO-destekli oksitlenmiş selülozun %0,10'luk sulu bir bulamacı, 8000 rpm'de (İKA T18 ULTRATURRAX, Almanya) 5 dakika yüksek basınçlı homojenizatöre tabi tutuldu. Ardından 20 kHz ve 100 W çıkış gücünde ultrasonik homejenleştirici (3 mm prob ucu çapı, BANDELİN SONOPULS HD 3100, Almanya) kullanılarak 20 dakika soniksasyona tabi tutuldu. Hazırlanan bu sulu dispersiyonların (TOCN'ler), fibrillenmemiş ve kısmen fibrillenmiş kısımlar 30 dakika 9000xg'de santrifüj işlemine tabii tutulmuştur. Santrifüj sonrasında elde edilen sıvı kısım (süpernatant) TOCN-COONa örneği alınarak 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

Elde edilen supernatant kısmın PH'nı ~2.0'a ayarlamak için manyetik karıştırma altında % 0.1 TOCN-COONa dispersiyonuna yavaş yavaş 1 M HCl ilave edildi. Karışım daha sonra oda sıcaklığında 30 dakika daha karıştırıldı; buradaki viskoz ve akışkan TOCN-COONa dispersiyonu, sodyum karboksilat gruplarının (-COONa) karboksil gruplarına (-COOH) dönüştürülmesiyle bir jele benzeri bir malzemeye dönüştü.

2.4. TEMPO Oksidasyonlu Selüloz Nanofiber (TOCN) Filmlerin Hazırlanması

MFC, TOC ve TOCN / sulu dispersiyonlarının filmleri iki farklı şekilde hazırlanmıştır. Birinci yöntemde MFC, TOC ve TOCN / sulu dispersiyonları vakum filitasyon cihazı kullanılarak 0,45 µm gözenek boyutuna sahip bir selüloz nitrat (CN) filtre membran (Sartorius, Almanya) ile filitasyon sonucunda bir hidrojele dönüştürüldü. MFC, TOC ve TOCN hidrojelci gece boyunca 50 °C'de bir etüv zorla hava akışı olmadan kurutularak filmler elde edildi. Daha sonra MFC, TOC ve TOCN filmleri elde edildi. İkinci yöntemde MFC, TOC ve TOCN sulu dispersiyonları bir poliüreten petri (PET) kaba dökülüdü ve 40 °C'lik bir fırında 3 gün boyunca kurutuldu. Yaklaşık 10 µm kalınlığındaki MFC, TOC ve TOCN (Şekil 14) döküm filmleri, kurutmadan sonra kaplardan kolayca ayrılmıştır.



Şekil 13. Hazırlanan MFC,TOC ve TOCN filmlerin görselleri.

2.5. Uygulanan Karakterizasyon İşlemleri

Yapılan çalışmalar ve üretilen örneklerle ilgi verim hesabı, karboksilat içeriği (CC), gibi hesaplamalar yapıldı. Krisital yapısı (XRD), yapısal ve morfolojik özellikleri (SEM) ve partikül boyutu (DLS) gibi çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak malzemelerin karakterizasyonu hakkında bilgiler alındı. Yapılan karakterizasyon yöntemleriyle ilgili detaylı bilgi çalışmanın devamında verilmiştir.

2.5.1. Nanofibrillenme Verimi

Nanofibrillenme verimi belli bir kuru ağırlığa sahip TOC keçesinin ağırlığı ve ondan üretilen % 0,1 katı içeriğine sahip TOCN çökeltisinin 9000 rpm’de 30 dakika santrifüj sonrası elde edilen çökeltinin gece boyunca 60 °C’de kurutularak ölçülen kuru çökelti ağırlığından hesaplanır.(Besbes, 2011).

$$\text{Verim \%} = \left(1 - \frac{\text{kurutulmuş çökelti ağırlığı}}{\text{keçenin kuru ağırlığı} \times \%Sc}\right) \times 100 \quad (1)$$

Burada % Sc seyreltilmiş TOCN örneğinin katı içeriğini temsil eder(Besbes, 2011).

2.5.2. Karboksilat İçeriğinin (CC) Belirlenmesi

TOC örneklerin karboksil içeriği (CC) nanofibrillenme (ayırışma) seviyesini belirlemek için esas parametredir. CC iletkenlik titrasyon hesaplamalarıyla belirlendi. Bu işlem COOH grubuna bağlanan Na kationlarını H iyonlarıyla değiştirecektir. Ölçümleri gerçekleştirmek için önce kuru ağırlığı 20 mg olan TOCN-COONa süspansiyonuna 500 rpm'de 0,01 M HCl eklenerek pH 2'ye getirildi. Daha sonra elde edilen süspansiyona 0,1 ml 0.01 M NaOH ilave ederek titrasyon işlemi gerçekleştirildi ve iletkenlik ölçümleri alındı. Süreç boyunca iletkenlikte azalma, sabitleşme ve yükselme gözlemlendi. İletkenlik titrasyon eğrisinde iletkenlikteki azalma güçlü asit (HCl) tarafından tüketilen NaOH, sabitleşme karboksilat grupları tarafından tüketilen NaOH, artış ise solüsyonda bazik özelliğin arttığını ve NaOH'in tükenmediğini göstermektedir. Karboksil içeriği (CC) aşağıdaki denklem (Habibi, 2006) kullanılarak hesaplandı.

$$CC = \frac{162 \times (V_2 - V_1) \times c}{w - 36 \times (V_2 - V_1) \times c} \quad (2)$$

Bu denklemde, $(V_2 - V_1)$ karboksilat grupları tarafından tüketilen NaOH miktarı (L), c; NaOH yoğunluğu (mol/L), ve w fırında kurutulmuş örneğin ağırlığıdır (g) (Habibi, 2006).

2.5.3. Yüzey Yapı ve Morfoloji İncelemesi

TOCN'lerin yapısal ve morfolojik özellikleri üniversitemizin Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan taramalı elektron mikroskopi (SEM) cihazıyla (JEOL JSM-6610, ABD) 15 kV voltajında belirlendi. SEM görüntüsü almak için TOCN süspansiyonundan bir damla karbon bant üzerine damıtılarak vakum altında kurutulup, iyon sputter(saçtırma) kaplama cihazıyla (Quorum SC7620) 1000 volt, 15 mA akım ve 10^{-1} - 10^{-2} mbar vakum şartlarında altın kaplama işlemi gerçekleştirildi.

2.5.4. Kristalin Yapının Evrimi

MFC, TOC ve TOCN örneklerin kristal yapısı ve boyutu X-ışın kırınım yöntemiyle (X-ray diffraction, XRD) üniversitemizin Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan X-ray diffractometer (Rigaku D/max-III A) cihazıyla belirlendi. Ölçümler, CuK α radyasyonu altında X-ışını dalga boyu, çalışma voltajı ve akımın sırasıyla 0,1541 nm, 45 kV ve 100 mA'de gerçekleştirildi. Kırınım taraması, 2θ 'nın 4-50° aralığında, 1°/dk hızında ve 0.05° çözünürlüğünde yapıldı. Ölçümler bir gece boyunca dondurucuda bekletilen ve iki gün Liyofilizatörde (Labconco FreeZone 2,5, ABD) -60 °C'de kurutulmuş MFC, TOC ve TOCN örneklerinden 1 dakika 750 MPa preslenerek hazırlanan peletler üzerinde gerçekleştirildi.

XRD ölçümleriyle kristallik indeksi aşağıdaki denklemden, geleneksel pik şiddeti yöntemiyle hesaplandı (Poletto, 2014):

$$I_{CR} = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \quad (3)$$

Burada I_{CR} , kristallik indeksi, I_{200} , (200) düzlemindeki pikin maksimum şiddeti ($2\theta \approx 22.5^\circ$) ve I_{AM} , amorf kısma ait pikin minimum şiddetidir ($2\theta \approx 18^\circ$). Ayrıca, MFC, TOC ve TOCN örneklerine ait selüloz fiberlerin enlerinin boyutu aşağıdaki Scherrer denkleminde elde edildi (Poletto, 2014):

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

D_{hkl} , Miller imleçleriyle tanımlanan kırınım düzlemine dik kristal boyutu, θ , kırınım açısı, λ , X ışınının dalga boyu ve β , kırınım pikinin yarı-doruk genişliğidir.

2.5.5. Çözelti Halinde Boyut ve Dağılım İncelemesi

Nano fibrillenmiş selüloz örneklerin büyüklük analizi ve dağılımı dinamik ışık saçılma (dynamic light scattering, DLS) yöntemiyle üniversitemizin Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Zetasizer Nano ZSP (Malvern, UK) cihazıyla gerçekleştirildi.

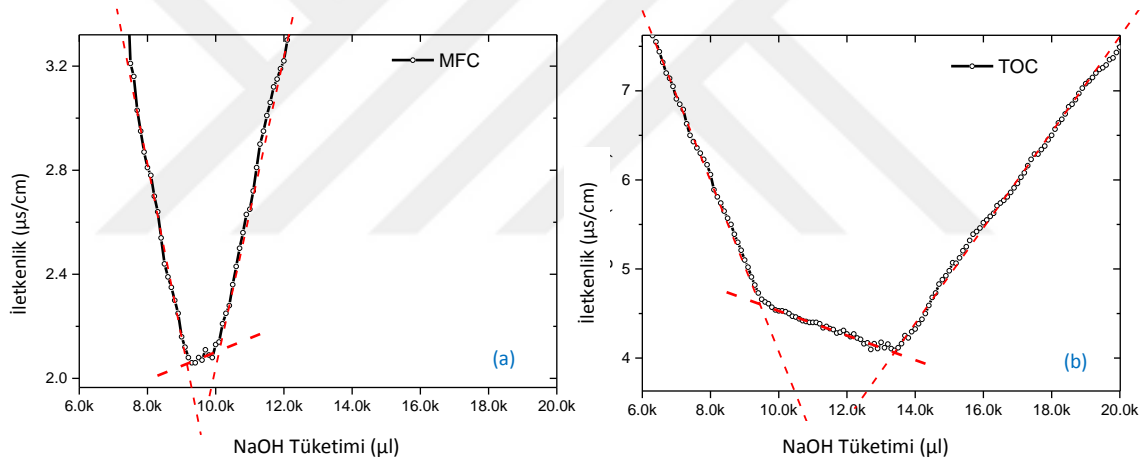
Deneyler; çözücü su, malzeme kırılma indeksi ~1.47, su kırılma indeksi 1.33, viskozite ~ 0,9 cp ve 25 °C sıcaklık koşullarıyla yapıldı. DLS ölçümü yapmak için daha önceden 4 °C 'de tutulan TOCN örneklerden on kat seyreltilerek alındı. Her bir örnek için 10 dakika süren ve üç sefer tekrarlanan ölçümlerin ortalaması alındı.



3. BULGULAR

3.1. Karboksilat İçeriğinin (CC) Belirlenmesi

Şekil 14a ve 14b sırasıyla MFC ve TOC örneklerinin iletkenlik ölçümü sırasında tüketilen NaOH miktarını kullanarak fiberler üzerindeki $-COONa$ karboksilat gruplarının miktarını belirlemek için gözlemlenen değişimi göstermektedir. Görüldüğü gibi MFC örneğinde $-COONa$ karboksilat grupları tarafından tüketilen NaOH miktarı 0,83 ml gibi çok az bir değer iken TOC örneğinde bu değer 3,87 ml'dir. Bir önceki bölümde sunulan denklem 2'ye göre yapılan hesaplamada TOC tarafından tüketilen NaOH miktarı karboksilat içeriği için yaklaşık 1,68 mmol/g (her bir gram glukoz birimi için) değerini vermektedir.

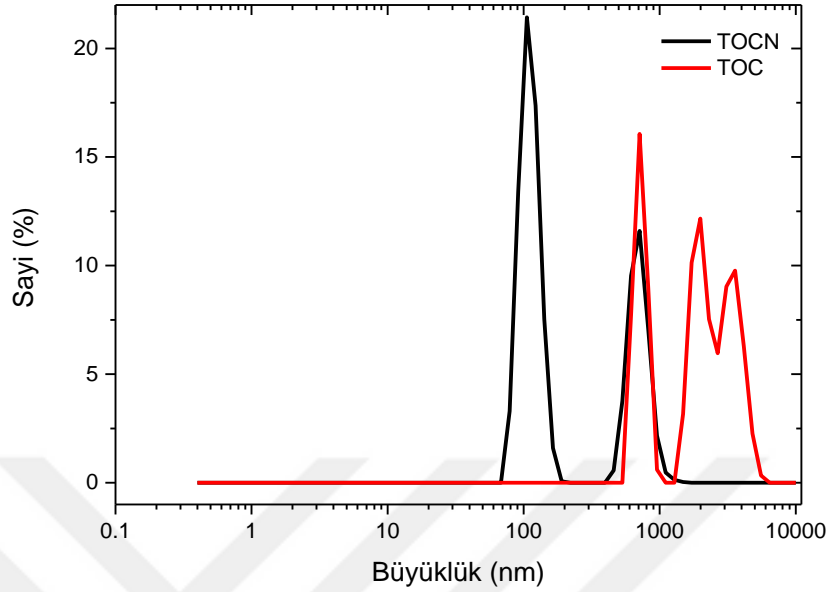


Şekil 14. a)MFC, b)TOC örneklerinin iletkenlik ölçümleri.

3.2. Çözelti Halinde Boyut ve Dağılım İncelemesi

TOC ve TOCN örneklerinin parçacık boyutu ve sayısal dağılımını belirlemek için yapılan DLS ölçümleri şekil 15'de gösterilmektedir. TOC örneğinde en küçüğü 720 nm olmak üzere üç büyüklük dağılımı (trimodal) görünmektedir. Bu örnek TEMPO-destekli oksidasyona tabi tutuşa ve üzerinde karboksilat grupları oluşmada selüloz fiberlerin en küçük büyüklük dağılımı 720 nm civarındadır. Ancak yüksek basınçlı homojenizatör ve ultrasonik homojenizatöre tabi tutulduktan TOC örneğinin üçlü büyüklük dağılımlı (trimodal) yapısı TOCN örneğinde daha küçük ve ortalamaları 100 nm ve 700 nm'de

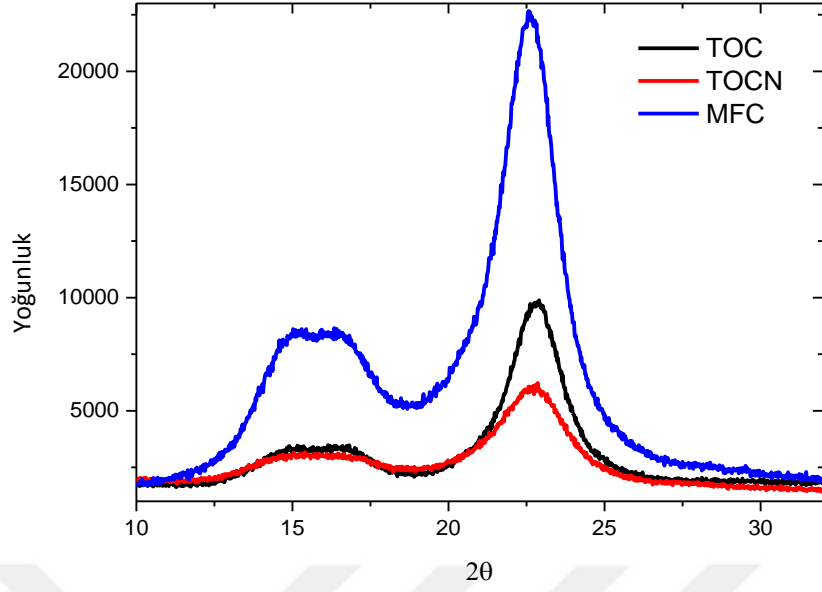
bulunan ikili büyüklük dağılımı (bimodal) yapıya dönüştüğü görülmektedir. Ayrıca küçük boyutlu nanoselülozların sayısal oranının daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 15. TOC ve TOCN örneklerinin partikül boyutu ölçümleri.

3.3. Kristalin Yapının Evrimi

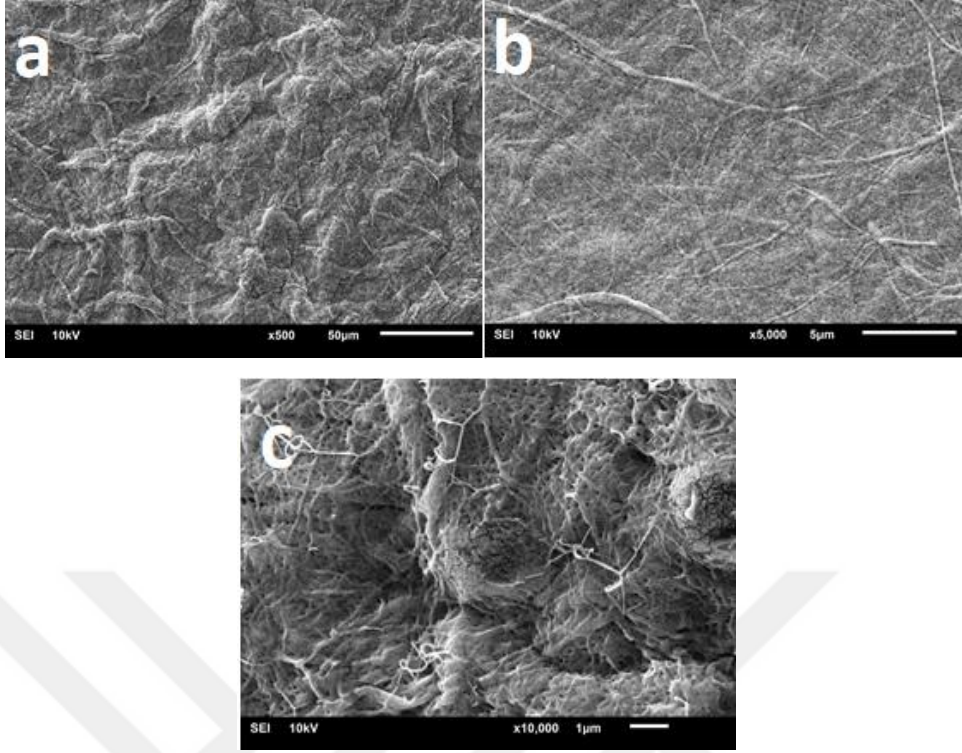
Orijinal MFC selüloz kaynağı, onun TEMPO-destekli oksidasyon işlemi sonucu elde edilen TOC örneği ve bu örneği nanofibrillenmiş selüloz (TOCN) elde etmek için yüksek basınçlı homojenizatör ve ultrasonik homojenizatöre tabi tutuktan sonra elde edilen örneğin XRD ölçümleri şekil 16'da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi piklerin konumlarında değişim gözlemlenmez iken şiddetlerinde MFC'den TOC ve TOCN'ye doğru azalmaktadır. Bu gözlemler ve denklem 3 kullanılarak MFC, TOC ve TOCN örneklerinin kristallik indeksi sırasıyla %77,4, %78,6 ve %60,1 değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca denklem 4 kullanılarak MFC, TOC ve TOCN selüloz örneklerine ait (200) düzlemler arası mesafe (d200) için sırasıyla 4,39 nm, 4,26 nm ve 3,53 nm gibi birbirine çok yakın değerler elde edilmiştir.



Şekil 16. MFC, TOC, TOCN örneklerin XRD kristallik ölçümleri.

3.4. Yüzey Yapı ve Morfoloji İncelemesi

Yapılan SEM analizlerinde önerilen altın kaplamasının çok ötesinde kaplama yapıldığından dolayı beklenen seviyede net görüntü ve fiberlerin gerçek çapını yansıtmamakla birlikte şekil 17’de (a) MFC fiberlerin, (b) TEMPO-destekli oksidasyon sonrası elde edilen TOC fiberin ve (c) mekanik işlemler sonucu elde edilen nanofibrilenmiş selüloz fiberin belirgin bir şekilde değiştiğini ve çaplarının önemli oranda azaldığını göstermektedir.



Şekil 17. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri. a)MFC, b)TOC ve c) TOCN.

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Yapılan çalışmada tez önerisinde amaçladığımız TEMPO destekli oksidasyon işlemi ve uygulanan mekanik işlemler sonucu TOCN nanoselüloz fibrilleri üretimi gerçekleştirilmiştir. TEMPO-destekli oksidasyon işleminin etkinliği fiberler yüzeyindeki $-CH_2-OH$ gruplarını seçici olarak $-COONa$ sodium karboksilat gruplarına dönüştürerek enerji tüketimini azalttığı bilindiğine göre karboksilat içeriğinin yüksek seviyede olması bir başarı ölçütü olarak değerlendirilmektedir. Denklem 2'ye göre yapılan hesaplamada TOC tarafından tüketilen NaOH miktarı karboksilat içeriği için yaklaşık 1,68 mmol/g hesaplanmıştır. Elde edilen sonuç TOC'lerden TOCN üretimi için uygulanan yüzey modifikasyonunun etkin bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu değer literatürde sunulmuş olan 1,40 mmol/g (Şebenik, 2019), 1,50 mmol/g (Fukuzumi, 2013), değerlerinin üzerinde ve 1,70 mmol/g (Isogai, 2018) değerine oldukça yakındır.

Elde edilen TOC oksitlenmiş fiberler sırasıyla, yıkama amaçlı süzme (filtrasyon), vortex ve karıştırma, yüksek basınçlı homojenizatör ve ultrasonik homojenizatör mekanik işlemler cihazlarıyla parçalama, santrifüj cihazıyla saflaştırma, tekrar vortex ve karıştırma ve süzme işlemlerine tabii tutularak fibrillenmiş nanoselüloz solüsyon ve filmleri elde edilmiştir. Bu örneklerin genel olarak XRD profili iki temel parçadan oluşmaktadır. Birincisi şekil 16'da 18.85° 'de bulunan çok geniş yarı doruğa (FWHM) sahip pik selüloz nanomalzemesinin düzensiz (amorf) yapısını temsil etmektedir. Diğer kısımda ise 18.18° , 16.25° ve 22.75° 'de bulunan ve sırasıyla selüloz I_β 'nın $(1\bar{1}0)$, (110) ve (200) düzlemlerine ait karakteristik Bragg açılarını göstermektedir (French, 2014). Şekil 16'da görüldüğü gibi piklerin konumlarında değişim gözlemlenmez iken şiddetlerinde MFC'den TOC ve TOCN'ye doğru azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca amorf kısmı temsil eden 18.85° 'deki pik MFC'de belirgin iken TOC ve TOCN örneklerinde etkinliği azalmaktadır. Bölüm 3.3'de yapılan kristallik indeksi hesaplamalarına göre TEMPO-destekli oksidasyon işlemiyle nanomalzemenin kristallik indeksi değişmezken yüksek basınçlı homojenizatör ve ultrasonik homojenizatör cihazlarıyla uygulanan mekanik işlem sonucu kristallik indeksi %60,1'e düşmüştür (Qian, 2011). Yani TEMPO-destekli oksidasyon işlemi sonucu kristallik indeksi değişmemekte, bu da oksidasyon işleminin nanomalzemenin genel kristal yapısını bozmamakta ve sadece yüzeyinde karboksilat gruplarını oluşturduğunu göstermektedir. TOCN örneğinde ise amorf kısmın etkinliğinin

azalmasına rağmen kristalin indeksinin düşmesi, mekanik işlemler sonucu mikro boyutlu kristalin fiberlerden nano boyutlu kristalin liflere geçişi sürecinde ortaya çıkan düzensizliklerden kaynaklandığı düşünülebilir. Bunun yanında TEMPO-destekli oksidasyon ve mekanik işlemler sonucu örneklerin $22,75^\circ$ bulunan (200) düzlemler arasındaki mesafeleri ve dolayısıyla kristal yapıları değişmeyerek selüloz I β yapısının korunduğu gözlemlenmiştir.

TOCN'lerin solüsyon halindeki ortalama hidrodinamik büyüklükleri, oranları ve homojen dağılımları DLS ölçümleriyle gözlemlenmiştir. TOC örneğinin üçlü dağılımlı ve büyük ortalama yapısı TOCN örneğinde daha küçük ve ortalamaları 100 nm ve 700 nm'de bulunan ikili büyüklük dağılımlı (bimodal) yapıya dönüştüğü görülmüştür. Örneklerin yüzey morfolojisi ve fiblerin çapını belirlemek için yapılan SEM ölçümleri önerilenden fazla altın kaplamasından dolayı istenilen seviyede olmamakla birlikte fiberler çapındaki değişim görüntülenmiştir. Bu çalışma, ileride planladığımız termal kararlılık ve değişimi, optiksel özellikler, mekanik özellikler ve bu özelliklerin nanoselülozun matris veya takviye elemanı olarak kullanıldığında kompozit malzemeleri nasıl etkileyebileceği vb. araştırmalara katkı sağlayacaktır.

5. ÖNERİLER

Bu yöntemde enerji tüketiminin az olması endüstriyel ölçekli üretimlerde ülkemiz gibi enerjide dışa bağımlı olan bir ülke için ciddi anlamda düşük maliyet ve verim sağlamaktadır. Nanoselülozun çeşitli alanlarda kullanım miktarlarının günden güne arttığı, nanoselüloz ile güçlendirilmiş kompozit polimer malzemelerin daha üstün özelliklere sahip olduğu, nanoselülozun gıda, elektronik, otomobil, kozmetik ve sağlık başta olmak üzere kullanım alanlarının arttığı bilinmektedir. Alınan bu sonuçlar sürdürülebilirlik, biyo-uyumluluk ve biyo-parçalanabilirlik özelliklere sahip ve doğal bir polimer olan selüloz ile ilgili alanlarda çok daha detaylı çalışmalar yapılması gerektiğini göstermektedir. Tüm bunlar göze alındığında, gerek teknolojik malzeme geliştirmede, gerekse de mevcut selüloz teknolojilerini iyileştirmede kullanılan yöntemlerle sürdürülebilir üretimin önem kazandığı günümüzde, ülkemizin doğal kaynaklarını kullanarak nanoselüloz üretimi için yapılacak yatırımlar, sanayici ve girişimcileri için ayrıca fırsat sunacaktır.

KAYNAKLAR

- Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., 2016.** Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Curr Opin Biotechnol*, 39:76–88.
- An, K.H., Jeong, S.Y., Hwang, H.R., Lee, Y.H., 2004.** Enhanced Sensitivity of a Gas Sensor Incorporating Single-Walled Carbon Nanotube–Polypyrrole Nanocomposites. *Adv. Mater.* , 16, 1005–1009.
- Anderson, S.R., Esposito, D., Gillete, W., Zhu, J.Y., Baxa, U., McNeil, S.E., 2014.** Enzymatic preparation of nanocrystalline and microcrystalline cellulose. *Tappi J.* 13(5):35–42.
- Aulin, C., Netrval, J., Wågberg, L., Lindström, T., 2010a.** Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter* 6, 3298–3305. 132
- Aulin, C., Gallstedt, M., Lindstrom, T., 2010b.** Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose* 17:559–574
- Azoubel, S., Shemesh, S., Magdassi, S., 2012.** Flexible electroluminescent device with inkjet-printed carbon nanotube electrodes. *Nanotechnology.*, 23, 344003.
- Bäckström, M., Bolivar, S., Paltakari, J., 2012.** Effect of ionic form on fibrillation and the development of the fibre network strength during the refining of the kraft pulps. *O Papel: Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e* 73, 57–65.
- Bao, L., Li, X., 2012.** Towards Textile Energy Storage from Cotton T-Shirts. *Adv. Mater.*, 24, 3246–3252.
- Berglund L.A., Peijs T., 2010.** Cellulose biocomposites-from bulk moldings to nanostructured systems. *MRS Bull*, 35(3):201–7.
- Berlin, A., Balakshin, M., Gilkes, N., Kadla, J., Maximenko, V., Kubo, S., Saddler, J., 2006.** Inhibition of cellulase, xylanase and β -glucosidase activities by softwood lignin preparations. *J. Biotechnol.* 125, 198–209
- Besbes, I., Alila, S. and Boufi, S., 2011.** Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 975–983.
- Cai, L., Li, J., Luan, P., Dong, H., Zhao, D., Zhang, Q., Zhang, X., Tu, M., Zeng, Q., Zhou, W., Xie, S., 2012.** Highly Transparent and Conductive Stretchable Conductors Based on Hierarchical Reticulate Single-Walled Carbon Nanotube Architecture, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 5238–5244.

- Castro-Guerrero, C.F., Gray, D.G., 2014.** Chiral nematic phase formation by aqueous suspensions of cellulose nanocrystals prepared by oxidation with ammonium persulfate. *Cellulose*. 21(4):2567–77.
- Cao, Q., Rogers, J.A., 2009.** Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects. *Adv. Mater.*, 21, 29–53.
- Chaker, A., Mutjé, P., Vilar, M.R., Boufi, S., 2014.** Agriculture crop residues as a source for the production of nanofibrillated cellulose with low energy demand. *Cellulose*.21(6):4247–59.
- Chandra, J., George, N., Narayanankutty, S.K., 2016** Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. *Carbohydr Polym.*;142:158–66.
- Chen, Z., Augustyn, V., Wen, J., Zhang, Y., Shen, M., Dunn, B., Lu, Y., 2010.** High-Performance Supercapacitors Based on Intertwined CNT/V2O5 Nanowire Nanocomposites. *Advanced Materials*, 23(6), 791–795.
- Chen, L., Wang, Q., Hirth, K., Baez, C., Agarwal, U. P., Zhu, J. Y., 2015.** Tailoring the Yield and Characteristics of Wood Cellulose Nanocrystals (CNC) Using Concentrated Acid Hydrolysis. *Cellulose*, 22, 1753– 1762.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M., Chen, P., 2011.** Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*. 18(2):433–42.
- Cheng, Z.L., Xu, Q.H., Gao, Y., 2012.** Research progress in nano-cellulose modification. *Adv. Mater Res*. 627:859–63.
- Chinga-Carrasco, G., Averianova, N., Gibadullin, M., Petrov, V., Leirseta, I., Syverud, K., 2013.** Micro-structural characterisation of homogeneous and layered MFC nano-composites. *Micron* 44: 331–338
- Czaja, W.K., Young, D.J., Kawecki, M., Brown R.M.J.R., 2007.** The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules* 8:1–12
- De Nooy, A.E.J., Besemer, A.C., Van Bekkum, H., 1994.** Highly selective TEMPOmediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. *Recueil desTravaux Chimiques des Pays Bas Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* 113, 165–166.
- De Nooy, A.E.J., Besemer, A.C. and van Bekkum, H., 1995a.** Highly Selective Nitroxyl Radical-Mediated Oxidation of Primary Alcohol Groups in WaterSoluble Glucans. *Carbohydr. Res.*, 269, 89–98.
- De Nooy, A.E.J., Besemer, A.C. and van Bekkum, H., 1995b.** Selective oxidation of primary alcohols mediated by nitroxyl radical in aqueous solution. Kinetics and mechanism. *Tetrahedron*, 51(29), 8023–8032.

- Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Peijs, T., 2010.** Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J Mater Sci.*, 45(1):1–33.
- Eriksen, Ø., Syverud, K., 2008.** The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 23(03), 299–304.
- Favier, V., Canova, G.R., Cavallé, J.Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C., 1995a.** Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies*.6:351-5.
- Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J.Y., 1995b.** Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. *Macromolecules*. 28:6365-7.
- French, A.D., Bertoniere, N.R., Brown, R.M., Chanzy, H., Gray, D., Hattori, K. and Glasser, W., 2003.** Cellulose. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.5. 360-394
- French, A.D., 2014.** Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 21(2), 885–896.
- Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A., 2009.** Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* 10:162–165
- Fukuzumi, H., Saito, T. and Isogai, A., 2013.** Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties. *Carbohydrate Polymers*, 93(1), 172–177.
- Gardner, K.H., Blackwell, J., 1974.** The Hydrogen Bonding in Native Cellulose. *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.*, 343, 232–237.
- Gatenholm, P., 2010.** Bone Healing Grafts Fabricated by Nanoscale Assembly of Biological Building Blocks. p. 126–32.
- Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M.R., 2006.** TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose*,13:679–87.
- Hassan, M.L., Mathew, A.P., Hassan, E.A., El-Wakil, N.A.O.K., 2012.** Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. *Wood Sci Technol*. 46(1):193–205.
- He, W., Jiang, X., Sun, F., Xu, X., 2014.** Extraction and characterization of cellulose nanofibers from *Phyllostachys nidularia munro* via a combination of acid treatment and ultrasonication. *BioResources*. 9(4):6876–87.

- Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K. and Sandberg, K.R., 1983.** Microfibrillated cellulose: morphology, and accessibility. In: Sarko, A. (Ed.), Proceedings of the Ninth Cellulose Conference. Applied Polymer Symposia, vol. 37. Wiley, N.Y., pp.797–813.
- Hirota, M., Tamura, N., Saito, T. and Isogai, A., 2009.** Oxidation of regenerated cellulose with NaClO₂ catalyzed by TEMPO and NaClO under acid-neutral conditions. Carbohydrate Polymers, 78(2), 330–335.
- Hirota, M., Furihata, K., Saito, T., Kawada, T. and Isogai, A., 2010.** Glucose/glucuronic acid alternating co-polysaccharides prepared from TEMPO oxidized native celluloses by surface peeling. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 7670–7672.
- Hu, L., Wu, H., Mantia, F.L., Yang, Y., Cui, Y., 2010.** Thin, Flexible Secondary Li-Ion Paper Batteries. ACS Nano, 4, 5843–5848.
- Ioelovich, M., 2008.** Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. BioResources. 3:1403–18.
- Isogai, A. and Kato, K., 1998.** Preparation of polyuronic acid from cellulose by tempo-mediated oxidation. Cellulose, 5(3):153–164.
- Isogai, A., Saito, T. and Fukuzumi, H., 2011.** TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers. Nanoscale, 3,71–85.
- Isogai, A., 2018.** Development of completely dispersed cellulose nanofibers. Review. Proc. Jpn. Acad., Ser. B 94 161-179.
- Isogai, A. and Zhou, Y., 2019.** Diverse nanocelluloses prepared from TEMPO-oxidized wood cellulose fibers: Nanonetworks, nanofibers, and nanocrystals. Current Opinion in Solid State and Materials Science.101-106
- Isogai, T., Yanagisawa, M. and Isogai, A., 2009.** Cellulose, 16, 117– 127.
- Isogai, T., Saito, T. and Isogai, A., 2010.** Biomacromolecules, 11, 1593– 1599.
- Iwamoto, S., Kai, W.H., Isogai, A., Iwata, T., 2009.** Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. Biomacromolecules 10;2571–2576.
- Jiang, F., Hsieh, Y.L., 2014.** Super water absorbing and shape memory nanocellulose aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils via cyclic freezing–thawing. J Mater Chem. 2:350–9.
- Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., Kango, S., 2014.** Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. Colloid Polym Sci. 292(1):5–31.

- Kim, U.J. and Kuga, S., 2001.** Ion-exchange chromatography by dicarboxyl cellulose gel. *J. Chromatogr. A* 919, 29–37.
- Kirk, R.E., Othmer, D.F., 1967.** Cellulose, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4, 593-683.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. and Dorris, A., 2011.** Nanocelluloses: a new family of nature-based materials, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 50, 5438–5466.
- Kong, J., Franklin, N.R., Zhou, C., Chapline, M.G., Peng, S., Cho, K., Dai, H., 2000.** Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science* , 287, 622–625.
- Lam, E., Male, K.B., Chong, J.H., 2012.** Leung ACW, Luong JHT. Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose. *Trends Biotechnol.* 30(5): 283–90.
- Laurén, P., 2013.** Small-animal SPECT/CT and nanofibrillar cellulose hydrogels: a preclinical evaluation of a potential novel biomaterial application. University of Helsinki. p. 71.
- Lee, K.Y., Aitomäki, Y., Berglund, L.A., Oksman, K., Bismarck, A., 2014.** On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Compos Sci Technol*,105:15–27.
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J.A., Hormi, O.E., Niinimäki, J., 2012.** Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation. *Biomacromolecules* 13, 1592–1597.
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J., Hormi, O., Niinimäki, J., 2013.** Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose* 20, 741–749.
- Li, J., Xu, Q.H., Jin, L.Q., 2013.** Research development on hydrophobic modification of cellulose nanofibrils. *Adv Mater Res [Internet]*. 785–786:440–3. Available from: <http://www.scientific.net/AMR.785-786.440>
- Li, Q., Renneckar, S., 2009.** Molecularly thin nanoparticles from cellulose: isolation of sub-microfibrillar structures. *Cellulose*. 16(6):1025–32.
- Li, Q., 2012.** Nanocellulose: preparation, characterization, supramolecular modeling, and its life cycle assessment. Virginia Polytechnic Institute & State University. p. 186.
- Missoum, K., 2012.** Modification chimique de surface de NanoFibrilles de Cellulose (NFC). Available from: <http://www.theses.fr/2012GRENI105/document>
- Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. and Youngblood, J., 2011.** Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941.

- Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., Bras, J., 2016.** Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2–25.
- Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K., 2004.** The Use of Cellulose Nanofillers in Obtaining Polymer Nanocomposites: Properties, Processing, and Applications. *Macromolecules*, 37. 7683–7687.
- Okita, Y., Fujisawa, S., Saito, T., Isogai, A., 2011.** TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils dispersed in organic solvents. *Biomacromolecules* 12,518–522.
- Pizzi, A., Eaton, N.J., 1987.** The Structure of Cellulose by Conformational Analysis. Part 4. Crystalline Cellulose II. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl.Chem.* 24, 901–918.
- Poletto, M., Ornaghi, H. and Zattera, A., 2014.** Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials*, 7(9), 6105–6119.
- Pushparaj, V.L., Shaijumon, M.M., Kumar, A., Murugesan, S., Ci, L., Vajtai, R., Linhardt, R.J., Nalamasu, O., Ajayan, P.M., 2007.** Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2007, 104, 13574–13577.
- Qian, R., Tang, A., Chen, G., 2011.** TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose and Preparation of Cellulose Nanofibrils. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* Vol. 5, 253–257.
- Qing, Y., Sabo, R., Zhu, J.Y., Agarwal, U., Cai, Z., Wu, Y., 2013.** A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydr. Polym.* 97, 226–234.
- Rånby, B.G., 1949.** Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles, *Acta Chemica Scandinavica*, 3: 649-50.
- Robles, N.B., 2014.** Tailoring cellulose nanofibrils for advanced materials. KTH Royal Institute of Technology. p. 82.
- Rosgaard, L., 2007.** Enzymatic hydrolysis of pretreated barley and wheat straw. Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Novozymes A/S, Bagsværd, Denmark, 2: 27-31.
- Saito, T. and Isogai, A., 2004.** TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. *Biomacromolecules*, 5(5), 1983–1989.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M., Isogai, A., 2006.** Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* 7:1687-1691.

- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., 2007.** Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 8,2485–2491.
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., 2009.** Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*, 10, 1992–6.
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Isogai, A., 2010.** Oxidation of bleached wood pulp by TEMPO/NaClO/NaClO₂ system: effect of the oxidation conditions on carboxylate content and degree of polymerization. *J Wood Sci.*, 56:227–32.
- Saito, T., Kuramae, R., Wohlert, J., Berglund, L.A. and Isogai, A., 2012.** An Ultrastrong Nanofibrillar Biomaterial: The Strength of Single Cellulose Nanofibrils Revealed via Sonication-Induced Fragmentation. *Biomacromolecules*, 14(1), 248–253.
- Saito, T., Kuramae, R., Wohlert, J., Berglund, L.A., Isogai, A., 2013.** An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: the strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation. *Biomacromolecules* 14; 248–253
- Salminen, R., Reza, M., Pääkkönen, T., Peyre, J., Kontturi, E., 2017.** TEMPO-mediated oxidation of microcrystalline cellulose: limiting factors for cellulose nanocrystal yield. *Cellulose* 24:1657-1667.
- Satyamurthy, P., Jain, P., Balasubramanya, R.H., Vigneshwaran, N., 2011.** Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydr Polym.* 83(1):122–9.
- Šebenik, U., Krajnc, M., Alič, B. and Lapasin, R., 2019.** Ageing of aqueous TEMPO-oxidized nanofibrillated cellulose dispersions: a rheological study. *Cellulose*. 917–931
- Siqueira, G., Bras, J. and Dufresne, A., 2009.** Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 2, pp. 425–432.
- Siró, I., Plackett, D., Hedenqvist, M., Ankerfors, M., Lindström, T., 2011.** Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: the effect of multiple homogenization steps on key properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 119, 2652–2660.
- Sirviö, J.A., Kolehmainen, A., Visanko, M., Liimatainen, H., Niinimäki, J., Hormi, O.E.O., 2014.** Strong, self-standing oxygen barrier films from nanocelluloses modified with regioselective oxidative treatments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 14384–14390. 149

- Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y., Pawlak, J.J., 2011.** A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose* 18, 1097–1111.
- Stelte, W., Sanadi, A.R., 2009.** Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. *Ind Eng Chem Res [Internet]*. 48(24):11211–9.
- Sturcová, A., Davies, G.R., Eichhorn, S.J., 2005.** Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers. *Biomacromolecules*, 6, 1055–1061.
- Suchy, M., Kontturi, E., Vuorinen, T., 2010.** Impact of drying on wood ultrastructure: similarities in cell wall alteration between native wood and isolated wood-based fibers. *Biomacromolecules*, 11, 2161–2168.
- Sukjoon, Y., Jeffery, S.H., 2010.** Composites, enzyme-assisted preparation of fibrillated cellulose fibers and its effect on physical and mechanical properties of paper sheet composites. *Ind Eng Chem Res* 49:2161–2168
- Tamura, N., Hirota, M., Saito, T. and Isogai, A., 2010.** Oxidation of curdlan and other polysaccharides by 4-acetamide-TEMPO/NaClO/NaClO₂ under acid conditions. *Carbohydr. Polym.*, 81, 592–598.
- Tanaka, R., Saito, T., Isogai, A., 2012.** Cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO₂ systems in water at pH 4.8 or 6.8. *Int J Biol Macromol* 2012;51:228–34.
- Taniguchi, T., Okamura, K., 1998.** New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polym. Int.* 47, 291–294.
- Tang, J., 2016.** Functionalized Cellulose Nanocrystals (CNC) for Advanced Applications, Ph.D. Thesis, Waterloo, Ontario, Canada. 192p, 8-16.
- Tangu, S.K., 1982.** Process development for ethanol production based on enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass. *Process Biochem.* 17, 36–45.
- Tejado, A., Alam, M.N., Antal, M., Yang, H., Van De Ven, T.G.M., 2012.** Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. *Cellulose* 19, 831–842.
- Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R., 1983a.** Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. In: Sarko A, editor. *Proceedings of the Ninth Cellulose Conference Applied Polymer Symposia*. New York City: Wiley; p. 815-27.
- Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R., 1983b.** Suspensions containing microfibrillated cellulose. International Telephone and Telegraph Corporation; 1983.

- Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R., 1983c.** Microfibrillated cellulose. Patent U.S. 4374702.
- Turon, X., Rojas, O.J., Deinhammer, R.S., 2008.** Enzymatic kinetics of cellulose hydrolysis: a QCM-D study. *Langmuir* 24, 3880–3887.
- URL-1, 2016.** www.microfluidicscorp.com (20 Mart 2019)
- URL-2, 2016.** www.masuko.com (20 Mart 2019)
- URL-3, 2019.** https://www.ika.com/ika/pdf/flyer-catalog/Dispenser_Brochure_IWS_EN_wop_screen.pdf (20 Mart 2019)
- URL-4, 2019.** https://www.ika.com/owa/ika/catalog.get_file?iProduct=&iDoc=0000000000000020000005172&iType=ma&iLang=000 (20 Mart 2019)
- Väljamäe, P., Sild, V., Pettersson, G., Johansson, G., 1998.** The initial kinetics of hydrolysis by cellobiohydrolases I and II is consistent with a cellulose surface erosion model. *Eur. J. Biochem.* 253, 469–475.
- Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M., Axnäs, K., 2008.** The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* 24, 784–795.
- Wang, Y., Wei, X., Li, J., Wang, Q., Wang, F., Kong, L., 2013.** Homogeneous isolation of nanocellulose from cotton cellulose by high pressure homogenization. *J Mater Chem Eng.* 1:49–52.
- Winkworth-Smith, C.G., 2015.** Cellulose composite structures – by design. Ph.D. Thesis. University of Nottingham, Division of Food Sciences School of Biosciences, Nottingham, United Kingdom, 271s., 40-52.
- Ross, R.J., 2010.** Wood Handbook-Wood as an Engineering Material; Forest Products Laboratory, United States Department of Agriculture Forest Service, Madison, Wisconsin WI., 509s., 62-80
- Xie, C., Liu, Z.M., Wu, P., Fang, G.Z., Zhao, X., 2013.** Optimization of preparation technology of alkali pretreated reed pulp nano-cellulose. *Chem Ind For Prod.* Vol.33, 32-36.
- Yu, M.-F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F., Ruoff, R. S., 2000.** Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load., *Science* , 287, 637–640.
- Zhang, J., Wang, C., Zhou, C., 2012.** Rigid/Flexible Transparent Electronics Based on Separated Carbon Nanotube Thin-Film Transistors and Their Application in Display Electronics, *ACS Nano* , 6, 7412–7419.

- Zhang, Y., Song, P.A., Liu, H., Li, Q., Fu, S., 2016.** Morphology, healing and mechanical performance of nanofibrillated cellulose reinforced poly (ϵ -caprolactone)/epoxy composites. *Compos Sci Technol*, 125:62–70.
- Zhou, S. and Ingram, L.O., 2000.** Synergistic hydrolysis of carboxymethyl cellulose and acid-swollen cellulose by two endoglucanases (CelZ and CelY) from *Erwinia chrysanthemi*. *J. Bacteriol.* 182, 5676–5682.
- Zhu, H., Luo, W., Ciesielski, P.N., Fang, Z., Zhu, J.Y., Henriksson, G., Himmel, M.E. and Hu, L., 2016.** Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications, *Chem.Rev.*, 116, 9305-9374
- Zimmermann, T., Pöhler, E. and Geiger, T., 2004.** “Cellulose fibrils for polymer reinforcement,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, no. 9, pp. 754–761.



ÖZGEÇMİŞ

Adem KARACA, 23/12/1990 tarihinde Ardeşen’de doğdu. İlköğretimini 2004 yılında Rize’nin Ardeşen ilçesinde Aplanslan İlköğretim Okulu’nda ve Ortaöğretimini 2008 yılında Rize’nin Pazar ilçesinde Pazar 75.Yıl İ.M.K.B Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 06/09/2010 tarihinde başladığı lisans eğitimini 29/05/2015 tarihinde Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü’nde tamamladı. 2016 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir. Orta seviyede İngilizce bilmektedir.

