Biyo-kütle Dolgulu Nanokompozitlerin Hazırlanması Yapısal ve Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

Tuğçe Demir

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2021

# Determination of the structural and thermal properties of nanocomposites preparing from biomass additives

Tuğçe Demir

**MASTERS OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

June 2021

# Biyo-kütle Dolgulu Nanokompozitlerin Hazırlanması Yapısal ve Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

Tuğçe Demir

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç.Dr.Ceyda Bilgiç

Bu tez ESOGÜ BAP tarafından ‘202115A101’ no’lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Haziran 2021

# ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Ceyda Bilgiç danışmanlığında hazırlamış olduğum " Biyo-kütle Dolgulu Nanokompozitlerin Hazırlanması Yapısal ve Termal Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 29/06/2021

Tuğçe Demir

İmza

# ÖZET

Plastik malzemeler hayatımızın vazgeçilmezi ama aynı zamanda çevre sorunlarının en önemli kaynaklarından biridir. Polimerlerin neredeyse tamamı hidrokarbon esaslı olup, kolaylıkla ve hızla yanarlar (tahtadan 4 kat daha hızlı). Polimerlerin yanması sırasında ısı ile birlikte yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkar. Polimerlerin yanabilirliğini ve yanma sonucu açığa çıkan pis kokulu duman oluşumunu azaltmak, sertlik ve dayanıklılık gibi özelliklerini geliştirmek ve maliyeti düşürmek amacıyla 1950'lerde polimer esaslı (matrisli) kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Aranan bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri tek malzeme olarak karşılayamayan polimerlerin çeşitli şekil ve oranlarda doğal lif ve dolgular (destek) ile desteklenmesi sonucu elde edilen istenilen özelliklerdeki kompozit yapılar (yeşil kompozitler), petrol esaslı sentetik malzemelerden üretilen kompozitlere göre gittikçe önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada, çeşitli biyokütlelerden (muz kabuğu, köknar ağacı talaşı ve buğday saman) elde edilecek nanoselülozlar dolgu olarak polimer matrislere eklenerek nanokompozitler üretildi, yapısal ve termal özellikleri incelendi. Bu amaçla, ağırlıkça %5 nanoselüloz parçacıkları polimer matris içerisine çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle eklenerek nanokompozit malzemeler hazırlanacaktır. Nanokompozit malzemelerde nanoparçacıkların yapısını anlamada nanoyapıların karakterizasyonu çok önemli (kritik) bir faktördür. Ters gaz kromatografisi tekniği (TGK) ile polimerlerin, biyokütlelerin ve oluşturdukları nanokompozit malzemelerin yüzey enerjileri belirlenecektir. Elde edilen nanokompozitlerin şeklini ve morfolojisini belirlemek için birçok geleneksel teknik kullanılacaktır. Bu teknikler; X- Işını kırınım dağılımı (XRD) yöntemi, Geçirgenlik Elektron Mikroskobu (TEM) ve Isıl Gravimetrik Analizi (TGA/DTA) dır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle; Muz kabuğu; Odun talaşı; Buğday samanı; Selüloz; Yapısal ve termal özellikler

# SUMMARY

Plastics materials are indispensable in our lives, at the same time they are most important sources of environmental problems. Almost all the polymers, made up mainly of carbon and hydrogen, are high flammable. (4 times faster than the board wood). During combustion of polymers, occurs of toxic and flammable gases accompanied by the heat release. 1950's polymer-based (matrix) composite materials have been developed. These materials; reduced of the flammability, the formation of corrosive or toxic gases and smoke during combustion, lower the cost and increased strength and modulus having of improved properties. For this reason, the aim is now to develop environmentally sensitive green composites and to obtain composite structures (green composites) that can provide the desired properties as a result of supporting polymers with different types and proportions of natural fibers, which cannot meet the desired physical or chemical properties alone in application areas, is an increasingly important method.

The subject of this research project is; preparing polymer matrix nanocomposites reinforced with the biomass filled (banana peel, wood sawdust and wheat straw) and examining the structural and thermal properties of the produced materials. For this purpose, nanocomposite materials will be prepared by adding 5% by weight nanocellulose particles to the polymer matrix by combining solutions. Understanding the structure of nanoparticles is the very important (critical) factor for the characterization of nanostructures. Surface energies of polymers, biomass and the nanocomposite materials they form will be determined by the inverse gas chromatography technique (IGC). Many complementary techniques are generally used to characterize the shape and morphology of nanocomposites: X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA/DTA).

**Keywords:** Biomass; Banana peel; Wood chips; Wheat straw; Cellulose; Structural and thermal properties

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa**

**ÖZET** ..... **vi**
**SUMMARY** ..... **vii**
**TEŞEKKÜR** ..... **viii**
**İÇİNDEKİLER** ..... **ix**
**ŞEKİLLER DİZİNİ** ..... **xii**
**ÇİZELGELER DİZİNİ** ..... **xv**
**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ** ..... **xvii**
**1. GİRİŞ VE AMAÇ** ..... **1**
**2. BİYO-KÜTLELER** ..... **4**
2.1. Doğal Lifler ve Selüloz Esaslı Lifler ..... 4
2.2. Bitki Lifleri ..... 5
2.3. Ağaç Lifi ..... 9
2.4. Odun ..... 10
2.5. Buğday Samanı (Wheat Straw) ..... 11
2.6. Muz Kabuğu (Musa Paradisiaca) ..... 12
**3.SELÜLOZ** ..... **14**
3.1. Selüloz Kimyasal Yapısı ..... 16
3.2. Hemiselüloz ..... 19
3.3. Lignin ..... 20
**4.TERS GAZ KROMATOGRAFİSİ** ..... **22**
4.1.Ters Gaz Kromatografisi Çalışma Prensibi ve Cihaz Özellikleri ..... 22
4.2. Ters Gaz Kromatografisi ile Katıların Yüzey Enerjilerinin Belirlenmesi ..... 25
**5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI** ..... **28**

**İÇİNDEKİLER (devam)**

**Sayfa**

**6. MATERYAL VE YÖNTEM ……..… 38**
6.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler ……..... 38
6.2. Ters Gaz Kromatografisi Cihazı ……..….... 39
6.3. Deneysel Yöntemler ……... 39
6.3.1. Biyokütleden hemiselüloz özütlenmesi …….……....…. 39
6.3.2. Dolgu malzemelerinin hazırlanması ……..…….... 39
6.3.3. Kompozitlerin hazırlanması …….…….…. 39
6.3.4. Kolonun hazırlanması ….…...……..… 40
6.3.5. Ters gaz kromatografisi analizleri ……..……..… 41
**7. DENEY VERİLERİ VE HESAPLAMALAR …… 43**
7.1. Ters Gaz Kromatografisi İle Yüzey Enerjisi Dağılım Bileşeninin Hesaplanması …… 43
7.1.1.Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin muz kabuğu için hesaplanması …….……43
7.1.2. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin saman için hesaplanması ….…….. 46
7.1.3. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin talaş için hesaplanması …….…….... 49
7.1.4. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin polivinilalkol (PVA) için hesaplanması ….... 52
7.1.5. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin hemiselüloz katkılı kompozit muz kabuğu için hesaplanması …….…….....…55
7.1.6. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin hemiselüloz katkılı kompozit saman için hesaplanması ……. 58
7.1.7. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin hemiselüloz katkılı kompozit odun talaşı için hesaplanması …….…….... 61
7.1.8. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin dolgu malzemesi katkılı kompozit muz kabuğu için hesaplanması …….…….... 65
7.1.9. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin dolgu malzemesi katkılı kompozit saman için hesaplanması …….…….... 68
7.1.10. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin dolgu malzemesi katkılı kompozit odun talaşı için hesaplanması …….…….... 71
**8. BULGULAR VE TARTIŞMA ……..…….. 74**
8.1. Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni ……..…… 74
8.2. X-Işını Kırınımı (X-ray diffraction, XRD) Difraktogramları ..……..…….…….... 77

**İÇİNDEKİLER (devam)**

**Sayfa**

8.3. Termogravimetrik Analiz ……..… 81
8.3.1. Doğal muz kabuğu ve muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin TGA analizi ……..……..…….…... 85
8.3.2. Doğal buğday samanı ve buğday samanından elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin TGA analizi …..…….……... 86
8.3.3. Doğal odun talaşı ve odun talaşından elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin TGA analizi …… 87
8.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi ……..….. 87
**9. SONUÇ VE ÖNERİLER ……..... 97**
**KAYNAKLAR DİZİNİ …… 99**

# ŞEKİLLER DİZİNİ

**Şekil** **Sayfa**

2.1. Lif sınıflandırmasının şematik gösterimi ……..… 4
3.1. Karbon numarasının gösterildiği, selülozun temel tekrar eden birimi …….. 18
3.2. Hemiselülozun dolaştığı ve selüloza bağlandığı bir bitki duvarı üzerinden şematik görüntü …… 20
4.1. GK (üst) ve TGK (alt) kolonları ve kromatogramlar arasında karşılaştırma …….. 24
4.2. Bileşenler arasındaki (a) adsorpsiyon ve (b) yüzey etkileşimi …….. 26
7.1. Muz kabuğu için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (lnVN) Grafikleri …….. 45
7.2. Muz kabuğu için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında a.(γLd)1/2 karşı RTlnVN grafiği …….. 46
7.3. Saman için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (lnVN) grafikleri .. 48
7.4. Saman için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların RTlnVN sonuçları ……49
7.5. Talaş için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (lnVN) grafikleri … 51
7.6. Odun Talaşı için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında a.(γLd)1/2 karşı RTlnVN grafiği ……..…… 52
7.7. PVA için 30-60 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (lnVN) grafikleri ..... 54
7.8. PVA için 30-60 ℃ sıcaklık aralığında a.(γLd)1/2 karşı RTlnVN grafiği …..... 55
7.9. Hemiselüloz dolgulu muz kabuğu için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (lnVN) grafikleri ……..… 57
7.10. Hemiselüloz dolgulu muz kabuğu 30-45 ℃ sıcaklık aralığında a.(γLd)1/2 karşı RTlnVN grafiği …… 58
7.11. Hemiselüloz dolgulu saman için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (lnVN) grafikleri …….. 60

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

**Şekil** **Sayfa**

7.12. Hemiselüloz dolgulu saman 30-45 ℃ sıcaklık aralığında a.(γLd)1/2 karşı RTlnVN grafiği ……..…… 61
7.13. Hemiselüloz dolgulu odun talaşı için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (lnVN) grafikleri ……...…..……..…… 63
7.14. Hemiselüloz dolgulu odun talaşı 30-45 ℃ sıcaklık aralığında a.(γLd)1/2 karşı RTln$V_N$ grafiği ……...……..…. 64
7.15. Dolgulu kompozit muz kabuğu için 35-50 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (ln$V_N$) grafikleri ……..…. 66
7.16. Dolgulu kompozit muz kabuğu için 35-50 ℃ sıcaklık aralığında a.(γLd)1/2 karşı RTln$V_N$ grafiği ……..... 67
7.17. Dolgulu kompozit saman için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (ln$V_N$) grafikleri ……...……..... 69
7.18. Dolgulu kompozit saman için 35-50℃ sıcaklık aralığında a.(γLd)1/2 karşı RTln$V_N$ grafiği ……...……..……..…70
7.19. Dolgulu kompozit odun talaşı için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (ln$V_N$) grafikleri ……..…. 72
7.20. Dolgulu kompozit odun talaşı için 35-50℃ sıcaklık aralığında a.(γLd)1/2 karşı RTln$V_N$ grafiği ……...……..… 73
8.1. Muz kabuğu XRD Difraktogramı ……...…… 77
8.2. Buğday Samanı XRD Difraktogramı ……...…….……..…… 78
8.3. Odun Talaşı XRD Difraktogramı ……...…… 78
8.4. Muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit XRD Difraktogramı ……... 79
8.5. Samandan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit XRD Difraktogramı …….. 79
8.6. Talaşdan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit XRD Difraktogramı …… 80
8.7. Muz kabuğu dolgulu kompozit XRD Difraktogramı …….……... 80
8.8. Saman dolgulu kompozit için TGA termogramı …… 81
8.9. Talaş dolgulu kompozit için TGA termogramı …….. 81

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

**Şekil** **Sayfa**

8.10. Muz kabuğu dolgulu kompozit için TGA termogramı ……..…….. 82
8.11. Saman dolgulu kompozit için TGA termogramı ……..…..……. 82
8.12. Talaş dolgulu kompozit için TGA termogramı …… 83
8.13. Muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit için TGA termogramı ...…… 83
8.14. Samandan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit için TGA termogramı ….. 84
8.15. Talaştan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit için TGA termogramı ……. 84
8.16. Muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitin a) 200 nm (üst solda), b) 100 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) büyütmede TEM görüntüleri ……... 88
8.17. Samandan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitin a) 200 nm (üst solda), b) 100 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) büyütmede TEM görüntüleri ……... 89
8.18. Talaştan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitin a) 100 nm (üst solda), b) 50 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) büyütmede TEM görüntüleri ……. 90
8.19. Muz kabuğu dolgulu kompozitin a) 200 nm (üst solda), b) 100 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) büyütmede TEM görüntüleri ……. 91
8.20. Saman dolgulu kompozitin a) 200 nm (üst solda), b) 100 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) büyütmede TEM görüntüleri …… 92
8.21. Talaş dolgulu kompozitin a) 200 nm (üst solda), b) 100 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda ve sağda) büyütmede TEM görüntüleri ……. 93

# ÇİZELGELER DİZİNİ

**Çizelge** **Sayfa**

2.1. Üretilen az sayıdaki lif miktarları ve coğrafik dağılımları ……..…. 6
2.2. Bazı bitki liflerinin ortalama kimyasal bileşimleri ……... 8
3.1. Bazı materyallerin selüloz, hemiselüloz ve ligninlerinin olası içerikleri ……... 19
6.1. Ters Gaz Kromatografisinde kullanılan uçucu bileşikler ve özellikleri ……. 38
6.2. Muz Kabuğu, Saman, Talaş nanokompozitlerinin ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları …….. 42
6.3. Muz Kabuğu, Saman, Talaş kompozitlerinin ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları ……..… 42
7.1. Muz kabuğu için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (70-100 ℃) …….. 44
7.2. Muz kabuğu için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların RTln$V_N$ sonuçları ……..……..... 45
7.3. Saman için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (70-100 ℃) ……..... 47
7.4. Saman için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların RTln$V_N$ sonuçları ….…... 48
7.5. Talaş için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (70-100 ℃) ……50
7.6. Talaş için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların RTln$V_N$ sonuçları ……..…. 51
7.7. PVA için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (30-60 ℃) …….. 53
7.8. PVA için 30-60 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların RTln$V_N$ sonuçları …….…… 54
7.9. Hemiselüloz dolgulu muz kabuğu için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (30-45 ℃) ……. 56
7.10. Hemiselüloz dolgulu muz kabuğu için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların RTln$V_N$ sonuçları ……..……..... 58

# ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

**Çizelge** **Sayfa**

7.11. Hemiselüloz dolgulu saman için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (30-45 ℃) …… 59
7.12. Hemiselüloz dolgulu saman için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları ……... 61
7.13. Hemiselüloz dolgulu odun talaşı için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (30-45 ℃) …….. 62
7.14. Hemiselüloz dolgulu odun talaşı için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları ……..…..… 64
7.15. Dolgulu kompozit muz kabuğu için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (35-50 ℃) ……..... 65
7.16. Dolgulu kompozit muz kabuğu için 35-50℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları ……..……...……..… 67
7.17. Dolgulu kompozit saman için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (30-45 ℃) ……. 68
7.18. Dolgulu kompozit saman için 35-50℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları …….……..……..……. 70
7.19. Dolgulu kompozit odun talaşı için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (35-50 ℃) ……..… 71
7.20. Dolgulu kompozit odun talaşı için 35-50℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları ……..……..……..... 73
8.1. İşlem görmemiş biyokütle, hemiselüloz dolgulu kompozit ve dolgulu kompozit muz kabuğu, buğday samanı ve odun talaşının sıcaklıkla $\gamma_s^d$ değerlerinin değişimi ……..……..…. 74

# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| **Simgeler** | **Açıklama** |
|---|---|
| °C | Santigrat derece |
| Å | Angström |
| T | Sıcaklık |
| **Kısaltmalar** | **Açıklama** |
| BS | Buğday samanı |
| DTA | Türevsel Termal Analiz |
| MK | Muz kabuğu |
| MKDK | Muz kabuğu dolgulu kompozit |
| MKHDK | Muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit |
| OT | Odun talaşı |
| SDK | Saman dolgulu kompozit |
| SEM | Taramalı elektron mikroskopisi |
| SHDK | Samandan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit |
| TDK | Talaş dolgulu kompozit |
| TGA | Termogravimetrik analiz |
| TGK | Ters Gaz Kromatografi |
| THDK | Talaştan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit |
| XRD | X- Işını kırınım dağılımı |

# 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yeşil kompozitler, kirlilik oluşumunu en aza indirirken teknik ve ekonomik olarak uygulanabilir çevre dostu özelliklere sahip malzemelerdir. Bu bağlamda, yeşil kompozit malzemeler geliştirmek için tamamen parçalanabilir liflerin, çoğunlukla selülozik malzemelerin ve doğal reçinelerin kombinasyonu ifade edilmektedir. Son on yılda, petrol ürünleri (sentetik polimerler, reçineler, vb.) üzerinde aşırı bağımlılık sürekli olarak artmıştır ve bu nedenle araştırmacılar artık yeşil malzemelere, özellikle de selüloziklere daha fazla odaklanmaktadır. Mikro ve nano ölçekli selülozik lifler, çevre dostu yeşil ürünler yapmak için takviye olarak sentetik liflerin yerini almak için cazip duruma gelmiştir. Selülozik nanokompozitler şu anda bitki ürünleri alanında bilimsel ve teknolojik gelişimin en umut verici alanlarından biri olarak kabul edilmektedir (Khalil vd., 2012).

Yeşil gaz emisyonları, uzun bozunma süresi, insan sağlığı sorunları vb. gibi fosil yakıt bazlı malzemelerin tüketimiyle ilgili ciddi çevresel endişeler, teknolojiyi petrolden türetilmiş ürünlerin yerine sürdürülebilir doğa dostu malzemeler kullanmaya zorlamaktadır. Mevcut biyopolimerler arasında, düz zincirli polisakkarit olan selüloz, mükemmel mekanik özellikleri, ekonomik üretimi ve oldukça işlevsel hale getirilebilmesi nedenleriyle, biyosferdeki en bol yenilenebilir organik polimer olarak uzun süredir kabul edilmektedir. Selüloz, ister elyaf ister türevleri şeklinde olsun, dünyadaki yıllık biyokütle üretiminin neredeyse bir trilyon tonunu oluşturmaktadır ve bugüne kadar, çok sayıda çevre dostu malzemenin geliştirilmesinde büyük bir etkisi olmuştur. Son zamanlarda, gelişmiş malzemeler üretmek için selülozun kullanımına olan ilgi yeniden canlanmıştır ve şüphesiz, (biyo) ekonominin geleceğinde kritik bir rol oynayacaktır (Tayeb vd., 2018).

Polimer matrisler performanslarını iyileştirmek için çeşitli doğal ve sentetik bileşiklerle karıştırılırlar. Dolgu olarak adlandırılan bileşikler bu amaçla kullanılırlar. Bir nanoparçacık yeni nanokompozitler geliştirmek için mükemmel kuvvetlendirici ve destek verici materyaldir. Nanokompozitler genellikle nano boyuttaki parçacıkların polimer yapı içerisinde dağılımı ile üretilen malzemelerdir. Matris malzemesini oluşturan polimerin tek başına sahip olduğu özellikler veya geleneksel kompozitler ile kıyaslandığında eşi benzeri

olmayan düşük alev alabilirlik avantajının yanı sıra gelişmiş mekanik özelliklere de sahiptirler (Kango vd., 2013; Morgan ve Gilman., 2003).

Nanokompozitlerin üretilmesindeki en temel gereksinim nano taneciklerin polimerik matris içerisinde homojen olarak dağıtılması ve bu süreçte özelliklerin kabul edilebilir düzeyde olmasıdır. Örneğin, tanecikler anizotropikse (tabakalı silikatlar, nano tüpler gibi) ya da kompozit büyük yüklere maruz kalacak uygulamalarda kullanılacaksa dolgu malzemesinin paralel düzenlenmesi ve matrise iyi yapışması istenmektedir. Grafen ve tabakalı çift hidroksitler gibi tabakalı dolgular kullanıldığında ise tabakalar arasında etkili bir açılma istenmektedir (Singh vd., 2016). Kompozit yapısının karmaşıklığı ve bu durumun nedenleri her nanokompozit için değişkendir. Bu nedenden dolayı polimerik nanokompozitlerin yapıları kullanılan dolgu malzemesinin türüne göre değerlendirilmektedir.

Polimer nanokompozitlerin diğer önemli bileşeni de dolgu maddeleridir. Dolgu maddelerinin kimyasal yapısı, şekli, boyutu gibi özellikleri malzemenin özelliklerini etkilemektedir. Ekonomik ve çevresel yönleri, biyokütlelere olan büyük ilginin nedenleri arasındadır. Biyokütleler pahalı olmayan maddelerdir ve yaygındır. Dolgu amacıyla kullanılacak biyokütleye gerekli işlemler yeterli miktarda yapıldıktan sonra bile fiyatları, dolgusuz polimerin özelliklerinin geliştirilmesi ile veya diğer geleneksel maddelerle doldurulan polimer nanokompozitlerle karşılaştırıldığında kabul edilebilir düzeydedir. Nanokompozitin yapısında bulunan biyokütle nedeniyle, biyokütle-polimer karışımında yakıt olan polimer miktarı azalacağından, yanmayı azaltma etkisi ortaya çıkar. Avrupa Birliği ülkelerinde ve diğer gelişmiş ülkelerde meydana gelen yangın sayısı, ülkemizde meydana gelen yangın sayısına oranla daha fazladır. Ancak buna rağmen ortaya çıkan maddi ve manevi zarar ülkemize göre çok azdır. Bunun en önemli sebebi yangını önleyici ve yayılmasını engelleyici tedbirlerin alınmış olması, bireylerin yangın konusunda daha bilinçli olmalarıdır (Madaleno vd., 2010). Günümüzde, çeşitli yenilenebilir biyokütle kaynakları atık malzeme olarak kabul edilmekte ve çoğunlukla yakılmakta veya sığır yemi olarak kullanılmaktadır. Bu atıkların ticari değeri nanomalzemelerin üretiminde değerlendirilerek artırılabilir (Bano ve Negi, 2017). Türkiye, ekolojik yapısı nedeniyle bahçe ürünleri bakımından büyük üretim potansiyeline sahip bulunan bir ülkedir. Bazı tropik ve subtropik meyveler hariç dünya üzerinde görülen tüm ürünler ülkemizde

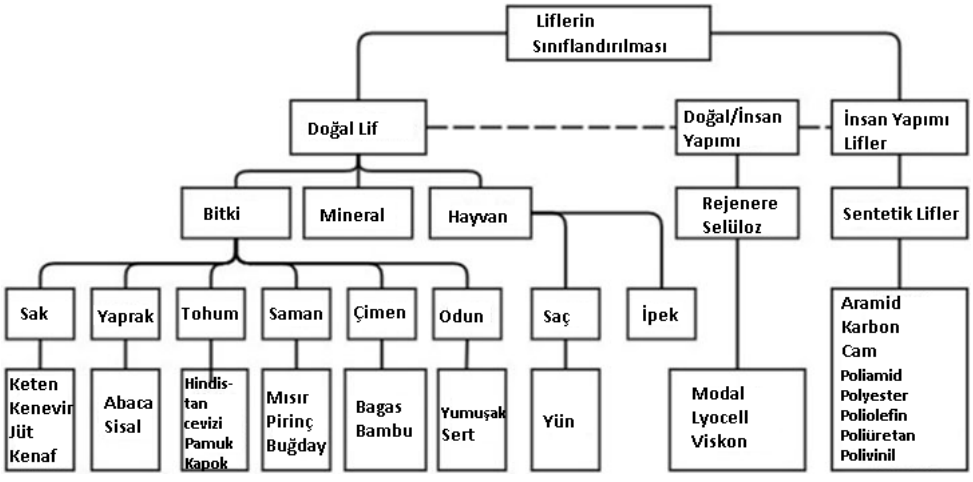
ekonomik anlamda yetiştirilebilmektedir. Ülkemizde oldukça bol bulunan farklı biyokütleler dolgu (destek) malzemeleri ile farklı polimerler matris olarak kullanılarak yeni malzemeler hazırlanabilir.

Bu tezin amacı; geleneksel kompozitlere göre, kuvvet, sertlik, ısıl ve oksidatif kararlılık, bariyer özellikler ve güç tutuşurluk gibi birçok konuda üstünlük sağlayan polimer nanokompozitlerini, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle elde etmek, yapısal ve termal özelliklerini incelemektir. Öncelikle; dolgu (destek) malzemesi olarak kullanılan ve büyük oranda selüloz içeren biyokütlelerden (muz kabuğu, köknar ağacı talaşı ve saman) elde edilecek nanoselülozun, düşük derişimlerde nanoboyutta polimer içerisinde düzgün bir şekilde dağılımı sağlanacaktır. Daha sonra; TGK yöntemi ile dolgu maddesinin, polimerin ve elde edilen nanokompozitlerin yüzey özellikleri belirlemektir. Basitliği ve kolay ulaşılabilirliği nedeniyle nanokompozit yapısını araştırmada en yaygın kullanılan yöntemlerden olan; XRD ve TEM analizleri, kırılma yüzeylerinin karakterizasyonunda, TGA analizleri ile malzemelerdeki ısıl değişimler gözlemlenmiştir.

# 2. BİYO-KÜTLELER

## 2.1. Doğal Lifler ve Selüloz Esaslı Lifler

Lifler, genel olarak doğal veya sentetik lifler olarak sınıflandırılır. Çizelge 2.1, lif sınıflandırmasının şematik temsilini göstermektedir (Woodings, 2001).Doğal lifler, düşük maliyet, düşük yoğunluk ve düşük aşınmaları nedeniyle son yıllarda birçok uygulamada suni ve sentetik liflerin yerini almıştır (Bledzki ve Gassan, 1999; Faruk vd., 2012). Yenilenebilir ve sürdürülebilir olmaları nedeniyle takviye olarak doğal elyafların geniş kullanımı, kompozit alanında çeşitlilik getirmiştir. Doğal lifler, kökenlerine göre üç türe ayrılır; bitki, mineral ve hayvansal lifler. Yün ve ipek gibi hayvansal lifler ve mineral lifler, takviye lifleri olarak yaygın şekilde kullanılmamıştır. Ancak biyokompozitlerin otomotiv, denizcilik ve inşaat alanlarındaki uygulamalar için birçok bitki lifi yaygın olarak kullanılmaktadır. Rejenere selüloz lifleri, son zamanlarda takviye lifleri olarak kullanılan doğal ve sentetik liflerin arasına düşmektedir (Ramamorthy vd., 2015). Şekil 2.1, lif sınıflandırmasının şematik gösterimini göstermektedir.




Şekil 2.1. Lif sınıflandırmasının şematik gösterimi

## 2.2. Bitki Lifleri

Bitkilerden elde edilen lifler tohum lifleri (pamuk, kapok), sert lifler (lif, sisal) ve lif demetleri (keten, kenevir, hint keneviri) şeklindedir. Bitki lifleri, birincil ve ikincil gibi kullanımlarına göre sınıflandırılır. Birincil hizmetlerde lif olarak kullanılacak bitkiler arasında kenevir, jüt, kenaf çeşitleri bulunurken, hindistan cevizi, ananas gibi bitkilerin yan ürünleri ikincil gruba aittir (Faruk vd., 2012).

Altı tür bitki lifi vardır; sak lifleri (keten, kenevir, jüt, kenaf ve rami), yaprak lifleri (abaka, ananas ve sisal), tohum lifleri (lif, pamuk ve kapok), saman lifleri (mısır, pirinç ve buğday), çim lifleri (küspe ve bambu) ve ağaç lifleri (yumuşak ağaç ve sert ağaç). Çizelge 2.1, Dünyadaki lif üreticilerini ve coğrafik dağılımlarını göstermektedir. (La Mantia ve Morreale, 2011; John ve Thomas, 2008; Staiger ve Tucker, 2008; Yan vd., 2014; Shahzad, 2012; Mohanty ve Misra, 1995; Akil vd., 2011; Li vd., 2000; Lobovikov vd., 2007).

Çizelge 2.1. Üretilen az sayıdaki lif miktarları ve coğrafik dağılımları (Ramamoorthy vd., 2015).

| **Lif** | **Bazı bitkisel liflerin dünyadaki üretimleri ve üreticileri**<br><br>**Dünya Üretimi ($10^3$ton)** | **En Büyük Üreticiler** |
|---|---|---|
| Sak Lif | | |
| Keten | 830 | Kanada, Fransa, Belçika |
| Kenevir | 214 | Çin, Fransa, Filipinler |
| Jüt | 2300 | Hindistan, Çin, Bangladeş |
| Kenaf | 970 | Hindistan, Bangladeş, ABD |
| Rami | 100 | Çin, Brezilya, Filipinler, Hindistan |
| Yaprak Lif | | |
| Abaca | 70 | Filipinler, Ekvador, Kosta Rika |
| Ananas | 74 | Filipinler, Tayland, Indenosia |
| Sisal | 378 | Tanzanya, Brezilya |
| Tohum | | |
| Hindistan cevizi | 100 | Hindistan, Sri Lanka |
| Pamuk | 25000 | Çin, Hindistan, ABD |
| Palmiye yağı | 40 | Malezya, Hindistan |
| Çimen | | |
| Bagas | 75000 | Brezilya, Hindistan, Çin |
| Bambu | 30000 | Hindistan, Çin, Endonezya |
| Muz | 115000 | Hindistan,Çin,Endonezya,Breziya Ekvator,Filipinler,Guatemala |
| Buğday | 766000 | Kanada, Fransa, Belçika |
| Odun hamuru | 5000 | ABD, Kanada, Rusya Federasyonu, Brezilya, Çin |

Bitki liflerinin ana kimyasal bileşimi lignoselülozdur (selüloz, hemiselüloz ve lignin) ve bu bileşenlerin miktarı bitkiden bitkiye değişir. Bu yaşa, türe bağlıdır ve aynı bitkinin farklı kısımlarında da değişebilir. Bu temel bileşenler kısmen liflerin fiziksel özelliklerini belirler. Bu polimerler, bitki hücre duvarı boyunca eşit olmayan bir şekilde dağılabilir ve bu, liflerin bileşimini ve özelliklerini bilmeyi zorlaştırır. Çizelge 2.2, bazı bitki liflerinin ortalama kimyasal bileşimini göstermektedir (Faruk ve Bledzki, 2012; Mohanty ve Misra, 2000; Bledzki vd., 1996; Marti-Ferrer vd., 2006; KB, 2018; TMO,2021).

Çizelge 2.2. Bazı bitki liflerinin ortalama kimyasal bileşimleri (Ramamoorthy vd., 2015).

| Bazı doğal liflerin kimyasal bileşimi. | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Lif | Selüloz (%g ağırlık) | Lignin (%g ağırlık) | Hemiselüloz (%g ağırlık) | Wax (%g ağırlık |
| Sak | | | | |
| Keten | 71,0 | 2,2 | 18,6–20,6 | 1,7 |
| Kenevir | 70,2–74,4 | 3.7–5,7 | 17,9–22,4 | 0,8 |
| Jüt | 61,0–71,5 | 12,0–13,0 | 13,6–20,4 | 0.5 |
| Kenaf | 31,0–39,0 | 15,0–19,0 | 21,5 | — |
| Rami | 68,6–76,2 | 0,6–0,7 | 13,1–16,7 | 0,3 |
| Yaprak | | | | |
| Abaca | 56,0–63,0 | 7,0–9,0 | 20,0–25,0 | 3,0 |
| Curaua | 73,6 | 7,5 | 9,9 | — |
| Henequen | 77,6 | 13,1 | 4,0–8,0 | — |
| Ananas | 70,0–82,0 | 5,0–12,0 | — | — |
| Sisal | 67,0–78,0 | 8,0–11,0 | 10,0–14,2 | 2,0 |
| Tohum/Meyve | | | | |
| Hindistan Cevizi | 36,0–43,0 | 41,0–45,0 | 0,15–0,25 | — |
| Pamuk | 82,7 | — | 5,7 | 0,6 |
| Palmiye Yağı | 65,0 | — | 29,0 | — |
| Çimen | | | | |
| Bagas | 55,2 | 25,3 | 16,8 | — |
| Bambu | 26,0–43,0 | 21,0–31,0 | 30,0 | — |
| Saman | | | | |
| Pirinç | 41,0–57,0 | 8,0–19,0 | 33,0 | 8,0–38,0 |
| Buğday | 39,0–45,0 | 13,0–20,0 | 15,0–31,0 | — |
| Diğerleri | | | | |
| Pirinç Kabuğu | 35,0–45,0 | 20,0 | 19,0–25,0 | 14,0–17,0 |

## 2.3. Ağaç Lifi

Yumuşak ağaç (gymnosperm) ve sert ağaç (anjiyosperm) olmak üzere iki tür ahşap takviye vardır. Sert ağaç, yaprak döken bir ağaçtan, yumuşak ağaç ise yıl boyunca yapraklarını dökmeyen kozalaklı ağaçlardan elde edilir. Sert ağaçlar, balsa ağacı gibi istisnalar dışında yumuşak ağaçlardan daha yoğundur. Yumuşak ağacın büyüme hızı sert ağaca göre daha hızlıdır. Bunların her ikisi de çeşitli uygulamalar için kullanılır, ancak sert ağaç yumuşak ağaçtan daha az kullanılır. Pinus (Pines), Picea (ladin) ve Larix (karaçam) gibi yumuşak ağaçlar, mevcut hücreler açısından sert ağaçtan nispeten daha az karmaşıktır. Tüm yumuşak ağaç türleri iki ana hücre tipine sahiptir: uzunlamasına trakeit ve ışın parankimi. Türe bağlı olarak reçine kanalları, ışın trakeidi ve uzunlamasına parankim içerebilir. Yumuşak ağacın anatomisi çoğu durumda basittir, çünkü yumuşak ağaç hacminin% 90'ı veya daha fazlası, suyu taşıyan ve ahşaba mekanik mukavemet veren uzunlamasına trakeidden oluşur.

Sert ağaçlar (titrek kavak, huş ağacı) yumuşak ağaçlara kıyasla daha karmaşıktır. Yumuşak ağaçtan farklı olarak, iletim ve destek rolleri sert ağaçta farklı hücreler tarafından yürütülür. Özel su ileten hücrelerin, kap elemanlarının varlığı, sert ağacı yumuşak ağaçtan ayıran temel bir özelliktir. Bu kap elemanları dar tüplerdir ve uçları açıktır ve gözenekler olarak adlandırılır; bu nedenle parke "gözenekli ağaç" olarak adlandırılır. Sert ağaç, farklı türlerde yapı ve boyut olarak değişen ışın parankimine sahiptir. Türe bağlı olarak boyuna parankim ve diğer hücreleri içerebilir. Lignin içeriği bu iki ağaç türü arasında değişir; ladin (yumuşak ağaç) -% 28 ve kavak (sert ağaç) -% 18. Yumuşak ağaç, sert ağaca göre daha yüksek en-boy oranına sahip olduğu için kompozit uygulamalar için tercih edilmektedir. Hem yumuşak hem de sert ağacın özellikleri ve hücre türleri ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Morfolojik analiz, sert ve yumuşak ağaç üzerinde yapılmıştır (Mohanty vd., 2005; Stokke vd., 2013). Ahşap takviyeli kompozit işleme ve kompozitlerin mekanik özellikleri tartışıldı (Mohanty, 2005; Stokke vd., 2013). Özellikle PP olmak üzere termoplastik kompozitlerde odun takviyesi büyük ölçüde güçlendirilmiştir (Stark vd., 2003; Niska ve Sain, 2008).

Yumuşak ağaç kompozitleri sert ağaç kompozitlerine göre daha iyi sertliğe sahipti ve bu, sert ağaçla karşılaştırıldığında yumuşak ağaçtaki daha yüksek lignin içeriğinden kaynaklanıyor olabilir (Bledzki vd., 2002; Nisha ve Sain, 2008). Ancak sert ağaç

kompozitleri, daha yüksek selüloz içeriğine atfedilebilecek daha iyi gerilme mukavemeti, darbe mukavemeti ve uzama göstermiştir (Bledzki vd., 2002). Odun lifi takviyeli PLA ve PP kompozitlerinin karşılaştırmalı bir çalışması, fiberlerin PLA'da PP olarak lif morfolojisi ve kompozit özellikleri de araştırılmıştır (Peltola vd., 2014). Ağaç lifleri HDPE ile güçlendirilmiş ve kompozit özellikleri incelenmiştir (Selke ve Wichman, 2004). Kompozit üretiminde kullanılan başka bitkisel lifler de vardır. Göknar (Abies) ağacı, yumuşak ağaç türü olup yıl boyunca yapraklarını dökmeyen (ibreli) kozalaklı ağaçlardandır. Türkiye'de 670.390 ha toplam alanına (406.989 ha normal kapalı, 263.400 ha boşluklu kapalı alan), yumuşak ağaç kategorisinde 13.5 milyon hektar alana sahiptir (KB, 2018).

## 2.4. Odun

Odun, yenilenebilir bir kaynaktır ve doğal olarak en çok bulunan polimerik malzemedir. Odun, inşaatta geniş bir uygulama alanına sahiptir; kâğıt hamuru, kağıt ve lif levha ürünleri için bir lif kaynağı ve ahşap bazlı kompozitler kaynağı olarak kullanılmaktadır. Odun sert ağaç ve yumuşak ağaç olmak üzere iki türdür. Sert ağaçlar yüksek mekanik, termal ve boyutsal özelliklere sahiptir. Genelde bu ağaçlar inşaat amaçlı kullanılmaktadır. Yumuşak ağaçlar zayıf mekanik, boyutsal ve termal özelliklere sahiptirler ve yapısal uygulamaları yoktur. Bunları botanik olarak tanımlayacak olursak, yumuşak ağaçlar, açık tohumlulardan (çoğunlukla kozalaklı ağaçlardan) gelen ağaçlardır ve sert ağaçlar, anjiyospermlerden (çiçekli bitkiler) gelen ağaçlardır (Rowell, 2005; Hazarika vd., 2015).

Yumuşak ağaç türlerinin büyük uygulamaları yoktur, Hindistan'ın kuzeydoğusundaki sulak alanlarda çok ucuzdur ve bol miktarda bulunur. Bunlar genellikle uzak bölgelerde yakıt doğal polimer esaslı nanokompozitler amacıyla kullanılır veya biyoatık olarak kalır. Bu ağaçlar kompozitler hazırlanarak katma değerli hale getirilebilir. Odun plastik kompozitlerin hazırlanmasında ve modifikasyonunda Nal (Phragmites karka) ve Kalmou (Ipomoea carnea) gibi farklı tipte yumuşak ağaçlar kullanılmaktadır (Baishya vd., 2017). Odun, esas olarak ağaç gövdesi ile ilgili eksenel (veya uzunlamasına) bir sistemde yönlendirilmiş gözenekli hücrelerden oluşur. Ağaç gövdesinin üç ana bölümü, enine, radyal ve teğet bölümleri ile odundaki üç ana yönü, uzunlamasına, radyal ve teğet yönlerini göstermektedir. Ladin ve çam gibi yumuşak ağaçlarda (iğne yapraklılar), gövdenin ana

hacmi, uzunlamasına yönde yönlendirilmiş sözde trakeid hücrelerden oluşur. Hücre duvarı, odun hücrenin temelidir ve lümeni çevrelemektedir. Hücre duvarını oluşturan başlıca odun polimerleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Ayrıca, pektik maddeler ve proteinler ile inorganik bileşikler daha küçük miktarlarda mevcut olacaktır. Selüloz, hem kristal hem de amorf formda ağaç hücrelerinde görülen bir polisakkarittir (glikopiranoz birimlerinden oluşur). Odunda selüloz zincirleri, hemiselüloz ve lignin matrisine gömülü daha uzun diziler halinde toplanır ve yüksek gerilme mukavemetine sahip sözde mikrofibriller oluşturur. Hemiselülozlar ayrıca daha küçük dallı moleküllerden oluşan polisakkaritlerdir. Lignin, karmaşık bir polimerik bileşik yapısına sahip kırılgan bir malzemedir (Källbom, 2015).

## 2.5. Buğday Samanı (Wheat Straw)

Saman, tahıl ve saman çıkarıldığında tahıl bitkilerinden elde edilen bir tarımsal kalıntı veya bir yan üründür. Saman, pirinç, buğday, arpa, yulaf ve çavdar gibi çeşitli tahıl mahsullerinden elde edilir. Normalde bir balyada (saman balyası) toplanır ve depolanır ve çeşitli uygulamalarda kullanılır: hayvan yemi, (Sundstol ve Owen, 1984) biyoyakıt, (Kaparaju vd., 2009) biyokütle, (Zhang vd., 2009) yapı malzemesi, (Bainbridge, 1986) kağıt, ambalaj, (Emerson, 1977) vb. saman, biyokompozit araştırmalarında da önem kazanıyor.

Buğday samanı, önemli tarımsal atıklardan ve bol miktarda bulunan yenilenebilir selüloz kaynaklarından biridir. Bu selüloz, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için ve yeşil kompozitler için mikrofibriller için değerli bir hammaddedir. Buna ek olarak, araştırmaların gösterdiği gibi buğday samanından etanol gibi bazı yararlı kimyasal bileşikler üretilebilir. Buğday samanının hücre duvarı, az miktarda pektin, pigment ve ekstraktların yanı sıra ağırlıklı olarak lignin, hemiselüloz ve selülozdan oluşur. Buğday samanının her bir lifi, selülozun lignin ve hemiselülozdan oluşan matriks içine gömülü olduğu doğal kompozit olarak kabul edilir. Hemiselüloz, pektin ile mikrofibrillere çapraz bağlantı ağı oluştururken, lignin çapraz bağ ağını güçlendiren bağlayıcı görevi görür. Selüloz nanopartiküllerin ekstraksiyonu, ekstraksiyon sırasında kullanılan metodolojiye ve ayrıca Mısır sapı, dhaincha, pirinç samanı, buğday samanı , jüt lifi , kenaf , şeker kamışı bagas ve dut gibi selüloz kaynaklarına bağlıdır (Nuruddin vd., 2013; Baishya vd., 2017).

Buğday, yıllık yaklaşık 607 milyon tonluk üretimiyle mısır ve pirinçten sonra en çok üretilen üçüncü tahıldır. Buğday, dünya çapında yetiştirilmektedir; ABD, Çin ve Hindistan başlıca üreticilerdir (Ahmad vd., 2012). Alkollü içecekler ve biyoyakıt üretiminde de kullanılabilen bir gıda ürünüdür. Buğdayın üretimi, kullanımı, geliştirilmesi ve hasadı Gooding ve Davies tarafından ayrıntılı olarak tartışılmıştır (Gooding ve Davies, 1997). Hasatta tahıllar samandan ayrılır ve saman bir yan ürün veya kalıntı olarak kabul edilir.

Geleneksel olarak buğday samanı, sığır yemi ve yapı malzemesi olarak kullanılır. (Zhang vd., 2009) Buğday samanı: selüloz (% 39-45), hemiselüloz (% 15-31) ve lignin (% 13-20) kimyasal bileşimini göstermektedir. Araştırmacılar bu lignoselülozik malzemeyi biyokompozitler üretmek için kullandılar. Bu lifler polipropilende güçlendirildi ve lif yükündeki artışla dispersiyonları incelendi. Kompozitlerin mekanik özellikleri, akışkanlığı ve kırılma yüzey morfolojisi değerlendirildi. (Jiamin ve Rui, 2000) Ayrıca, buğday samanı / PP ve jüt / PP kompozitleri karşılaştırıldı; hafif buğday samanı / PP kompozitleri ile üstün özellikler elde edilmiştir (Zou vd., 2010). Buğday samanı bazlı biyokompozitlerin morfolojisi ve termal özellikleri incelendi ve sonuçlar kompozitlerin ambalaj ve tıp biliminde kullanılabileceğini göstermiştir (Alemdar ve Sain, 2008).

Buğday samanı / PHBV kompozitlerinin ayrıntılı bir çalışması, kompozitlerin mekanik, termal ve biyolojik bozunma özelliklerinin araştırıldığı Avella ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Avella vd., 2000). PHBV kristalleşme oranı, çekirdeklenme etkisine bağlı olarak buğday samanı liflerinin eklenmesiyle artmış ve bu lifler biyolojik olarak parçalanabilirlik oranını azaltmamıştır (Mengeloglu ve Karakus, 2008; Han, 2001). Türkiye Buğday Verileri (bin ton), 2018/19 yıllarında alan (1000 da) olarak 72.993 da ve 20.000 bin üretim, değerine sahiptir (TEPGE, 2020).

### 2.6. Muz Kabuğu (Musa paradisiaca)

Muz, pirinç, buğday ve mısırdan sonra dünyanın en önemli besin maddesidir. Bilimsel olarak Musa sapientum olarak bilinirler. Mısır'da en çok yetiştirilen muz Musa paradisiaca'dır. Bu ekimler, büyük miktarda tarımsal kalıntı, yani pirinç samanı ve muz bitkisi atığı ile sonuçlanır. Yıllık yenilenebilir tarım kalıntıları, bol, ucuz ve kolayca bulunabilen yenilenebilir lignoselülozik biyokütle kaynağını temsil etmektedir ve bunların

kullanımları, özellikle kimyasal modifikasyondan sonra çevre dostu endüstriyel kullanımlar için yeni malzemelerin üretimi için dünya çapında artarak ilgi çekmektedir (Azubuike vd., 2011; Ibrahim vd., 2013).

Muz, dünya çapında en popüler meyvelerden biridir ve yetiştiriciliği tropikal ve subtropikal bölgelerde yaygındır. Muzun yenilebilir kısmı bitkinin yalnızca ağırlıkça % 12'sini oluşturur ve muz kabuğu, muz cipsi, bebek maması ve olgunlaşmamış muz biyokütlesi gibi yiyeceklerin üretimi sırasında muz işleyen bir yan ürün haline gelir. Buna karşılık, muz yetiştirme ve sanayileşme, selüloz ve nişasta açısından zengin önemli miktarda atık üretir ve bu da bu atığı biyolojik olarak parçalanabilir malzemelerin üretimi için umut verici bir içerik kaynağı haline getirir (Tibolla vd., 2018).

Muz bitkisi lifleri, sözde sapların lifli kalıntısıdır (Pseudostem, muz bitkisinin bir gövdeye benzeyen kısmıdır) ve muz ekiminden sonra kalan kısımdır. Hindistan, muz bitkilerinin en büyük üreticilerinden biridir. Muz yetiştiriciliği, önemli miktarda selülozik bazlı atık üretir. Oluşan muz lifi atıkları doğada lignoselüloziktir. Yenilebilir kısım olan meyve bitkinin ağırlıkça sadece % 12'sini oluşturur. Kalan kısımlar ise tarımsal atık haline gelerek muz yetiştiriciliği yapılan bölgelerde çevre sorunlarına neden olur. Bu artık kaynak, yüksek performanslı kompozit malzemelerde bir takviye bileşeni olarak bu tür malzemelerin potansiyel kullanımı nedeniyle çok ilgi çeken bir özellik olan selüloz açısından zengindir. Nanopartiküllerin ve mikropartiküllerin takviye olarak kullanılması yüksek performanslı kompozitler ve diğer yapısal malzemelerde ilgi çekmiştir (Gacitua vd., 2005). Son yıllarda, çeşitli doğal kaynaklardan nano dolgular geliştirmek için çaba sarf edilmiştir. Selüloz, bir takviye ajanı olarak kullanılmak üzere nanopartiküller sağlamak için güçlü bir aday olarak ortaya çıkmıştır (Elanthikka vd., 2010). Muz'un 2018 yılı Türkiye üretimi 498.888 ton, üretim alanı 7.616 ha'dır. Dünya üretimi ise 115.737.862 ton ve alanı 5.728.683 ha'dır.2019 yılı Türkiye üretimi 548.323 ton, üretim alanı 84.879 ha'dır (ZMO, 2019).

# 3. SELÜLOZ

Selüloz, bitki biyokütlesinin ana bileşenidir. Tüm bitkiler tarafından (Kingdom Plantae) üretildiği için selüloz, Dünya'da en bol doğal olarak oluşan organik bileşik olarak kabul edilir. Selüloz metabolizması, biyosferin karbon döngüsünün önemli bir parçasıdır. Bu karbonhidrat esas olarak bitki hücre duvarlarında bulunur ve burada ana işlevi hücrelere yapısal destek ve koruma sağlamaktır. Bakteriler, mantarlar, hayvan tunikatları ve hatta amipler gibi bazı organizmalarda da bulunabilir, ancak bu türlerdeki selüloz içeriği bitkilerle karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeydedir (Chen, 2014; Dufresne, 2012).

Bitkiler yılda yaklaşık 180 milyar ton selüloz üretimi yapmaktadır ve bu, dünyadaki en büyük organik karbon rezervuarıdır. Selüloz, bugün dünya çapında mevcut olan en bol, yenilenebilir polimer kaynağını oluşturmaktadır. Fotosentez yoluyla, örneğin pamuk bitkisinin tohum tüylerinde yıllık olarak oldukça saf bir biçimde $10^{12}$ ton sentezlenmesi beklenmektedir, ancak çoğunlukla odunsu bitkilerin hücre duvarındaki lignin ve diğer polisakkaritlerle ortaktır. Selüloz, yeşil bitkilerin, birçok alg formunun ve oomisetlerin birincil hücre duvarının yapısal parçasıdır. Selüloz, dünyadaki en yaygın organik bileşiktir (David ve Ray, 2008). Tüm bitki materyalinin yaklaşık %33'ü selülozdur (pamuk %90 ve odun %40-50'dir.). Endüstriyel kullanım için selüloz esas olarak odun hamurundan ve pamuktan elde edilir. Esas olarak karton ve kağıt üretiminde kullanılır ve selofan ve suni ipek gibi çok çeşitli türev ürünlere dönüştürülür. Selülozun enerji bitkilerinden selülozik etanol gibi biyoyakıtlara dönüştürülmesi, alternatif bir yakıt kaynağı olarak araştırma aşamasındadır ( Bogati, 2011).

Selüloz, biyosferde her gün farklı canlı türleri tarafından sürekli olarak üretilmekte ve toplam yıllık üretim yaklaşık $1.5.10^{12}$ ton civarında olmaktadır (Klemm vd., 2005). Dolayısıyla selüloz, tüm dünyada yaygın olarak bulunan yenilenebilir (doğal olarak yenilenen) bir kaynaktır. Dahası, biyolojik olarak parçalanabilir, basit çürümeyle doğal karbon döngüsüne geri döner ve insanlar da dahil olmak üzere canlı organizmalar için toksik değildir.

Selüloz, tarih öncesi çağlardan günümüze kadar insan yaşamında her zaman önemli bir rol oynamıştır ve kullanımı, insan evriminin anlaşılmasında bir dönüm noktası bile olabilir. Ahşap gibi doğal selüloz esaslı malzemeler binlerce yıldır pek çok amaç için kullanılmıştır, örneğin, ısıtma, pişirme ve endüstriyel üretim için ısı kaynağı olarak; binalar, köprüler, gemiler, mobilyalar, mutfak eşyaları vb. için mühendislik malzemeleri olarak. Mısır firavunlarının zamanından beri giyim ve yazı malzemesi olarak, pamuk ve keten lifleri gibi neredeyse saf haliyle selüloz, uzun zamandan beri kullanılmaktadır (Kamide, 2005; Pérez ve Mazeau, 2004). Selüloza dayalı ilk endüstriyel ölçekli ürün, 1870 yılında Hyatt Manufacturing Şirketi tarafından selüloit ticari adı altında ilk termoplastik polimer malzemeye karşılık gelen nitroselüloz ve kafurdan oluşturulmuştur (Klemm vd., 2005).

Günümüzde selüloz, birçok endüstride hammadde olarak kullanıldığı ve ambalajlamadan biyomedikal alana kadar geniş bir ürün ve malzeme yelpazesi oluşturduğu için ekonomik olarak oldukça önemlidir. Kâğıt ve karton endüstrileri en büyük selüloz tüketicileridir. Çok az miktarlarda selüloz kullanılarak tekstil lifleri, filmler için selüloz eterler ve esterler gibi pek çok sayıda selüloz türevi üretilmektedir. (Dufresne, 2012; Klemm vd., 2005; Moon vd., 2011; Varshney ve Naithani, 2011). Örneğin karboksimetil selüloz, gıda maddelerinde, ilaçlarda, kozmetiklerde, deterjanlarda, boyalarda, kaplamalarda, yapıştırıcılarda ve plastiklerde kullanılan bir selüloz türevidir. Selüloz çok çeşitli kaynaklardan (pamuk, jüt, keten, rami, sisal, küspe, bambu vb.) elde edilebilmesine rağmen, ahşap şu anda ticari selüloz üretimi için en önemli hammaddedir (Siró ve Plackett, 2010). Enerji, kimyasallar ve malzemelerle ilgili gelecekteki talepler için sürdürülebilir hammaddeler söz konusu olduğunda, selüloz bolluğu ve yenilenebilirliği nedeniyle kesinlikle büyük öneme sahiptir, ancak bugün hala yeterince kullanılmamaktadır. Bu nedenle, bu biyokütlenin çok sayıda katma değerli biyo ürüne dönüştürülmesi için verimli işleme teknolojileri alanında yoğun araştırma çabaları vardır. Bu nedenle selüloz, petrol bazlı ürünlere olan bağımlılığı azalttığından dolayı çevre dostu ve karbon azaltıcı biyo-uyumlu ürünlerin üretimine katkı sağladığından umut verici çok yönlü bir kaynaktır (Cherubini, 2010; Olsson ve Westman, 2013).

### 3.1. Selülozun Kimyasal Yapısı

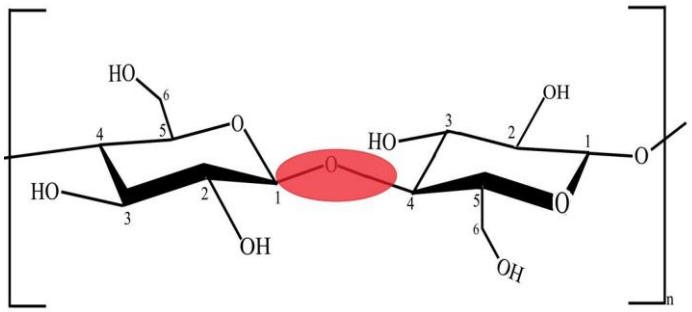
Selüloz, yüzyıllardır çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır, ancak kimyasal bileşimi, yapısı ve morfolojisi çok uzun süre ihmal edilmiştir. Braconnot'un bitki hücre duvarlarını oluşturan maddenin asit hidrolizi ile ilgili ilk çalışması 19. yüzyılın başlarına kadar uzansa da (Braconnot, 1819), ana bileşenin selüloz olduğunu tespit eden Fransız kimyager Anselme Payen'dir (1795-1871). 1838'de onu bitkilerden izole eden ve kimyasal formülünü belirleyen Fransız kimyager Anselme Payen ortaya çıkarmıştır (Khalil vd., 2012). Payen, tüm bitki hücrelerinin tamamının benzersiz bir kimyasal yapıya sahip olduğunu ve ilk kez "selüloz" (Latince: küçük hücreler açısından zengin) kelimesini icat etmiştir. Payen, çalışmalarında, çeşitli bitki dokularına asit-amonyak muamelesi uygulandığında, ardından su, alkol ve eter içinde ekstraksiyon yapıldığında sabit bir lifli materyal oluştuğunu açıklamıştır. Elemental analizle moleküler formülünün $C_6H_{10}O_5$ olduğunu çıkardı ve nişasta ile izomer olduğunu gözlemledi (Klemm vd., 2005; Pérez ve Mazeau, 2004). Selüloz, 1870 yılında Hyatt Manufacturing Şirketi tarafından ilk kez termoplastik polimer olan selüloidi üretmek için kullanıldı. Ancak daha sonra, Alman kimyager Hermann Staudinger (1881-1965), 20. yüzyılın başındaki öncü çalışmaları sayesinde selülozun makro moleküler doğasını ve selülozun polimer yapısını belirledi. (Khalil vd., 2012). Selülozun asetilasyonu ve deasetilasyonuyla, yapısının yalnızca D-glikoz birimlerinin bir araya toplanmasından ibaret olmadığını öne sürdü. Bunun yerine, glikoz birimlerinin uzun moleküler zincirler oluşturmak için kovalent olarak birbirine bağlı olduğu bulundu. Bu, Staudinger'in diğer zincir moleküller (örn.doğal kauçuk) ile yaptığı araştırmayla birlikte, moleküllerin polimerik halinin keşfine işaret ediliyor ve polimer biliminin kökenini temsil ediyor. Staudinger'ın makromoleküller üzerindeki araştırması 1953'te Nobel Kimya Ödülü ile ödüllendirildi (Klemm vd., 2005; Mülhaupt, 2004; Pérez ve Mazeau, 2004; Staudinger, 1920, 1926). Selüloz araştırılmalarına rağmen, moleküler yapısal özellikleri tam olarak tanımlanmamıştır ve literatürde, geleneksel analitik araçların yanı sıra teknolojik gelişmeler kullanılarak sürekli olarak yeni bilgiler ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, selüloz hakkındaki bilginin ilerlemesi, X-ışını kırınımı, nötron saçılması, elektron mikroskobu, 13C katı hal nükleer manyetik rezonans vb. gibi karakterizasyon tekniklerinin gelişimiyle yakından bağlantılıdır (Dufresne, 2012; O'Sullivan, 1997).

Selüloz, yapısal mimarisinden kaynaklanan sıra dışı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir, örneğin; oldukça hidrofilik yapıdadır. Bununla birlikte, suda ve geleneksel organik çözücülerin çoğunda çözünmez. Bu, selülozun su ile zayıf etkileşime girdiği anlamına gelmez selüloz yüzeyi çok hidrofiliktir, örn. pamuk lifleri kendi ağırlığının 10 katı su emebilir (Monica vd., 2009). İyi termal kararlılık gösterir. Ancak erime başlamadan önce ayrışır, yani termoplastik olmayan bir malzemedir. Kimyasallara karşı dayanıklıdır. Kimyasal türevlendirmeye nispeten dirençlidir ve eklenen gruplar nadiren eşit olarak dağıtılır. Bununla birlikte, daha önce bahsedildiği gibi selülozun üretilmesine dayanan büyük bir endüstri vardır. İyi mekanik özelliklere sahiptir. Yüksek gerilme mukavemeti ve sertliği olan lifler oluşturur. Düşük yoğunluk ve ısıl iletkenliği vardır (Neto, 2017).

Selüloz birçok bitkide mevcuttur ve bu nedenle tükenmez bir hammadde kaynağıdır. Hemiselüloz ile birlikte tahmini bir yılda $10^{11}$-$10^{12}$ ton doğasında üretim vardır. β (1 → 4) -glikozidik bağlar yoluyla yoğunlaşan D-glikoz birimlerinden oluşan doğrusal bir homopolimerdir. OH grupları, şekiller arası ve moleküller arası hidrojen bağı oluşturur ve doğada hidrofilik halde bulunmasını sağlar. Selülozun kimyasal yapısı tüm doğal lifler için aynı kalırken, polimerizasyon derecesi değişir, bu da liflerin mekanik özelliklerini etkiler. Diğer bitki liflerinin çoğuna kıyasla sak liflerinin en yüksek polimerizasyon derecesine sahip olduğu görülmüştür. Lignin, bitkinin yapısını desteklediğine inanılan fenolik bileşiktir, ayrıca fiziksel / kimyasal işlemlerle bozulana kadar mikrobiyal bozulmaya karşı dirençlidir (Ramamoorth vd., 2015). D-glikoz, polimerize edildiğinde selüloza karakteristik özelliklerini, hidrofilikliğini, kolay parçalanabilirliğini ve kiralliğini veren sert bir moleküldür. Selüloz, OH gruplarının reaktivitesinden dolayı geniş bir kimyasal değişkenliğe sahiptir. Bu gruplar ayrıca selüloza kısmen kristal bir yapı veren kapsamlı hidrojen bağının temelini de sağlar (Nilsson, 2017).

Selüloz, bitki yapılarında baskın takviye fazı olarak görev yapar. Selüloz, bitkilerde hücre duvarının ana lignoselülozik bileşenidir ve bitkilerin% 25-50'sini oluşturur. Selüloz, fotosentez ile yenilenebilir ve tahmini biyosentezi yılda 10-11 tondur. Hidrojen bağlarından oluşur ve C-2, C-3 konumunda serbest ikincil OH grupları ve C-6 konumunda birincil OH grubu tarafından desteklenir (Moon vd., 2011).

Selüloz, glikoz ünitelerinin β-1,4 bağlarıyla bağlanması sonucu oluşan bir homopolimerdir. Genel moleküler formülü (C6H10O5) n ve yoğunluğu 1.50 g / cm3'tür. Selüloz makromolekülünün yapısı, Şekil 3.1'de gösterilmektedir (Nilsson, 2017).




Şekil 3.1. Karbon numarasının gösterildiği, selülozun temel tekrar eden birimi. B-1,4 glikosidik bağ, kırmızı renkli bağdır (Nilsson, 2017).

Selülozun tadı yoktur, kokusuz, 20º–30º temas açısı ile hidrofilik, suda ve çoğu organik çözücüde çözünmemektedir, kiral ve biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Daha yüksek sıcaklıkta konsantre asitlerle muamele edilerek kimyasal olarak glikoz birimlerine ayrılabilir (Updegraff, 1969). Selüloz, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi β (1→4)-glikozidik bağlardan oluşan D-glikoz birimlerinden kaynaklanır. Yeşil bitkilerin birincil hücre duvarının, birçok alg formunun ve dünyadaki en yaygın organik bileşiğin hayati bir yapısal parçasıdır. Son yıllarda, yenilenebilir kaynaklara olan talep ve artan ekolojik farkındalık nedeniyle selüloz bazlı malzemelere olan ilgi artmaktadır (Mohanty vd., 2005). Selüloz ve türevleri, farmasötikler, tıbbi amaçlar, gıda katkı maddeleri, yapı malzemeleri ve giysilerde birçok alanlarda kullanılmaktadır. Isıtıldığında selüloz, selüloz molekülleri arasında bulunan hidrojen bağları nedeniyle kısmen termal olarak ayrışır. Moleküller arası hidrojen bağı, yüksek konsantrasyonlu selüloz çözeltisinin kolayca ekstrüde edilemeyecek kadar viskoz olmasını sağlar (Klemm vd., 2005).

Kullanacağımız bazı materyallerin selüloz, hemiselüloz ve ligninlerinin olası içerikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Bazı materyallerin selüloz, hemiselüloz ve ligninlerinin olası içerikleri (Adıgüzel, 2013;Kurtuluş, 2010;Sinclair, 2018)

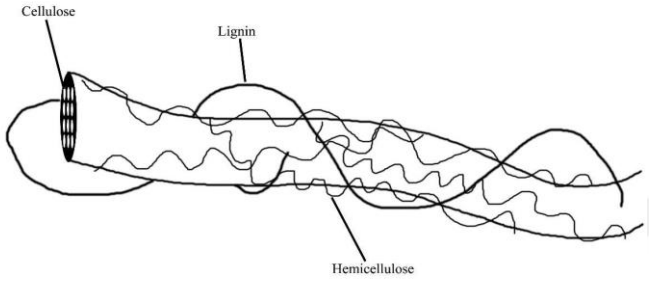
| Ham Materyal | Selüloz | Hemiselüloz | Lignin |
|---|---|---|---|
| Buğday samanı | 32,9-50 | 24-35,5 | 8,9- 17,3 |
| Buğday sapı | 30 | 50 | 15 |
| Muz atığı | 13 | 15 | 14 |
| İbreli(Kozalaklı) ağaçlar | 40-50 | 20-30 | 25-35 |
| Çam ağacı unu | 45-50 | 25-35 | 25-35 |
| Yaprakları dökülen Ağaçlar | 40-50 | 30-40 | 15-20 |

Selülozların doğadaki işlevi bitkilerin yapılarını fiziksel olarak güçlendirmektir. Selüloz, lignin ve hemiselüloz ile birlikte dik durmasına yardımcı olur dallara sert dış görünüşünü verir. Bitkilerden elde edilen selüloz lifi, odun (yumuşak ağaç ve sert ağaç) ve odun dışı (tarımsal atık, yerli bitkiler ve odun dışı bitki lifleri) odunsu selülozik biyokütlelerden elde edilebilinir. Çoğu lignoselülozik biyokütle, yaklaşık %40-60 selüloz, %20-30 hemiselüloz ve %10-25 ligninden oluşur. Bu nedenle, selüloz bitki lifinin ana bileşenidir ve geniş bir kristallik aralığı sergiler (% 20-90). Genel olarak selüloz, biyolojik saldırı, yerçekimi kuvvetleri ve rüzgâra karşı koruyan amorf bir lignin matrisi ile birbirine bağlanmıştır. Dahası, doğal bitki liflerinde bulunan hemiselüloz, selüloz ve lignin için bir bağdaştırıcıdır (Kalia vd., 2011; Anwar vd., 2014; Ashori ve Nourbakhsh, 2010; Tye vd., 2016).

### 3.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, heterojen bir polisakkarit grubunun adıdır. Bu terim bazen pektin ve selüloz dışındaki tüm polisakkaritler için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, hemiselülozun, ksiloglukan gibi iyi tanımlanmış bir yapıya sahip polisakkarit gruplarıyla sınırlandırılması gerektiği de öne sürülmüştür. Hemiselüloz hemen hemen tüm kara bitkilerinin birincil duvarlarında bulunur. Hemiselüloz, bitkiyi güçlendirmek için iki tür

etkileşim kullanarak birincil duvarda selüloz ile bağlanır; biri kristalizasyondan önce selüloz mikro fiber ile dolanma, diğeri ise OH grupları arasında hidrojen bağlanmasıdır. Hemiselülozun dolaştığı ve selüloza bağlandığı bir bitki duvarı üzerinden şematik görüntü Şekil 3.2'de gösterilmiştir.




Şekil 3.2. Hemiselülozun dolaştığı ve selüloza bağlandığı bir bitki duvarı üzerinden şematik görüntü

Örneğin hemiselüloz, biyolojik olarak parçalanabildiği ve iyi bariyer özellikleri gösterdiğinden dolayı ambalaj için film yapımında kullanılır. Gıda ve ilaçların paketlenmesi için idealdir. Boyalar, pigmentler ve mürekkeplerde kullanılabilir. Aynı zamanda bir pıhtılaştırıcı (kıvamlaştırıcı) ve bir yüzey aktif madde olarak da kullanılabilir. Hemiselülozu mükemmel şekilde tanımlayan tek bir yapı mevcut değildir, çünkü çeşitli farklı polisakkaritlerden oluşur. Farklı polisakkaritlerin ortak omurgaları olabilir, bu da onları farklı gruplar halinde organize etmeyi sağlar. Hemiselüloz, nem emiliminden sorumludur ve 3-6 üyeli birim içeren karbonhidratların bir karışımı olan amorf bir polisakkarittir.

### 3.3. Lignin

Lignin, termoplastik bir polimer olarak kabul edilir, ana monomer birimleri birbirine bağlanmış çeşitli halkalar bulunduran fenil propanlardır. Tamamen amorf ve hidrofobiktir, lignin bitkilere sertliklerini vermektedir. Lignin termal stabilite sağlar, hemiselüloz ve selüloz arasında bir bağlayıcı görevi gören dendritik bir ağ oluşturan fenil

propenden oluşur. Lignin, ligninin kendisini değiştirerek geliştirilebilen yapışkan özelliklere sahiptir. Bu nedenle kompozit malzemelerde, kauçuk ambalajlarda ve ko-monomer olarak kullanılabilir.

Lignin bağlayıcı görevi gördüğü cam yününden yapılmış bina yalıtımında kullanılır. İnsan gıda maddelerine ve evcil hayvan mamasına lif kaynağı olarak eklenir. Kaplamalar ve boyalar için kalınlaştırıcı, topaklaştırıcı görevi görecek şekilde modifiye edilebilir. Lignin'in gübre ve pestisit için yavaş salınan bir kaplama olarak kullanılması önerilmiştir. Bitkilerde köklerin ve gövdelerin odunsu yapısını oluşturan bir madde olup odunun özü denen su geçirmeyen bir yapısı vardır. Yaşlı ölü hücrelerin selüloz çeperlerinin üzerinde birikip bitkiyi uygunsuz çevre şartlarından korumaktadır.(Martinez vd,. 2001). Ligninin kimyasal yapısı, fonksiyonel grupların ve birimlerin çoğu tanımlanmış olmasına rağmen ligninin kimyasal yapısı bugüne kadar netleştirilmemiştir (Ramamoorthy vd., 2015).

# 4. TERS GAZ ROMATOGRAFİSİ

## 4.1.Ters Gaz Kromatografisi Çalışma Prensibi ve Cihaz Özellikleri

Ters gaz kromatografisi (TGK), malzemelerin fizikokimyasal özelliklerini karakterize etmek için çok yönlü, güçlü, hassas ve nispeten hızlı bir tekniktir. Hem kristal hem de amorf yapıların filmleri, elyafları ve tozları gibi herhangi bir formdaki katıların yüzey özelliklerinin belirlenmesinde uygulanabilirliği nedeniyle TGK, geliştirilmesinden kısa bir süre sonra yaygın olarak kullanılan yüzey karakterizasyonu için popüler bir teknik haline gelmiştir. TGK'nin ilk yıllarda analitik bilim adamları arasında popülaritesine yol açan en çekici özelliklerinden biri, prensipte analitik gaz kromatografisine (GK) benzerliğidir. Klasik volumetrik ve gravimetrik yöntemlerle karşılaştırıldığında TGK'nin konusu, TGK deneylerinin geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmesi ve hareketli ve sabit fazların rolüdür. Geleneksel GK'nin aksine, incelenen materyal kromatografik kolona yerleştirilir ve yüzey hakkında bilgi sağlamak için bilinen bir sonda buharı kullanılır. Analiz edilen malzemeler arasında polimerler, farmasötikler, mineraller, yüzey aktif maddeler ve nanomalzemeler bulunur. TGK tekniği kullanılarak belirlenebilen özellikler arasında, soğurma entalpi ve entropisi, yüzey enerjisi (dağılım ve spesifik bileşenler), birlikte / yapışma çalışması, karışabilirlik ve çözünürlük parametreleri, yüzey heterojenliği, camsı geçiş sıcaklığı ve spesifik yüzey alanı bulunur. TGK, katı ve sıvı arasındaki etkileşimleri, katıyı sıvılarla ıslatmadan belirlediği için, Washburn tekniğindeki verimsizliklerin belirtildiği bazı solventlerde çözünen tozların yüzey özelliklerini karakterize etmek için değerli bir yöntemdir. TGK cihazı, bir fırın, kolon, enjektör, detektör, gaz akış kontrolörü ve bilgisayardan oluşur. Kolonun uzunluğu kullanılan madde özelliklerine göre 10- 400 cm boyutlarında, iç çapı ise 2 ile 7 mm arasında farklılaşabilir.

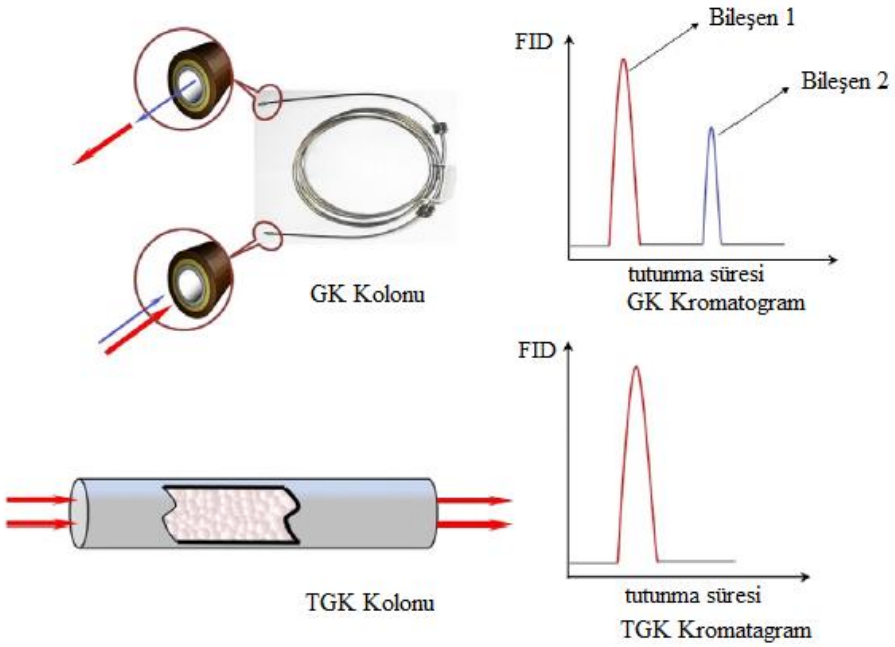
Kısa kolon tercih edilmesi difüzyon etkilerini en aza indirebilir. Küçük tanecikli maddelerle çalışırken, yüksek basınç düşüşlerini önlemek adına geniş çaplı kolonlar tercih sebebidir (Voelkel vd., 2009; Thielmann, 2004).

Gaz kromatografisi ile ters gaz kromatografisi arasındaki temel fark, sabit ve hareketli fazın doğasıdır. Ters gaz kromatografisinde, ilgilenilen numune, sabit faz olan kolona yerleştirilir. Sabit faz, kristalli bir toz, amorf bir bileşik, lifli bir bileşim veya viskoz sıvı olabilir. Bu yöntemin en büyük avantajlarından biri, özel numune hazırlamaya gerek olmamasıdır. Ters gaz kromatografisi yöntemi, diğer yüzey enerjisi analiz tekniklerine kıyasla minimum numune gerektirdiğinden katı formları ve yarı katı maddeleri verimli ve seri bir şekilde karakterize edebilir. Sabit fazı analiz etmek için, uçucu bir maddenin iyi karakterize edilmiş tek bir gazının veya buharının düşük bir konsantrasyonu, sabit faz boyunca bir inert taşıyıcı gaz yoluyla enjekte edilir. Bu uçucu maddeye "çözücü molekülü" adı verilir. Polarite, asitlik, moleküler alan ve elektron verici / alıcı numarası gibi farklı bilinen özelliklere sahip farklı çözücüler kullanılmaktadır. Sabit fazın ilgili özellikleri, iyi tanımlanmış bir çözücü durağan faz ile etkileşiminin alıkonma verilerinin analiz edilmesiyle belirlenebilir (Mohammadi-Jam ve Waters, 2014). TGK, tozlara ve lifli malzemelere uygulanabilen bir buhar sondası tekniğidir ve numune gözenekliliği, düzensiz yüzey topografileri ve yüzey heterojenliği ile uyumludur. TGK'de, buhar fazındaki (adsorbat veya çözünen) çözücü molekülleri, bir taşıyıcı gaz (hareketli faz) yoluyla bir inert yüzey kolonunda katı örnek (sabit faz adsorban) üzerinden geçirilir. Çözünen maddenin sabit faz ile hareketli faz arasında belirli bir sıcaklık ve basınçta dağılımı, çözünen içermeyen enerji minimumda olduğunda bir dengeye karşılık gelir **(**Ho ve Heng, 2012).

TGK deneyleri sonsuz seyrelme ve sonlu konsantrasyon koşullarında yapılır. (Thielmann vd., 2000) Sonsuz seyrelmede ters gaz kromatografisi, araştırılacak katıyı içeren bir kromatografiye çok küçük miktarlarda çözücü moleküllerinin enjekte edilmesinden oluşur. Seyrelme derecesi, adsorbe edilen moleküller arasındaki moleküller arası etkileşimlerin ihmal edilebileceği şekildedir.

Taşıyıcı gaz tarafından itilen çözücü molekülleri, kolondan ayrılmadan önce katının tüm yüzeyini kaplar. Kolondan ayrılan çözünen moleküllerin akışı tespit edilir ve kaydedilir, ardından Şekil 4.1'deki gibi bir kromatogram elde edilir. Gaz kromatografisi kolonunun içinde çözücü molekülleri ilerlerken çok sayıda adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden geçer. Bu nedenle, bunlar arasında çeşitli etkileşimlere bağlı olarak, sabit fazda alıkonma süresi boyunca kalırlar (Balard, 2015). Gaz kromatografisi ve ters gaz

kromatografisi kolonları ve kromatogramları arasındaki karşılaştırma Şekil 4.1'de gösterilmiştir.




Şekil 4.1. GK (üst) ve TGK (alt) kolonları ve kromatogramlar arasında karşılaştırma

Çözücü, sabit bir taşıyıcı tarafından kolon boyunca taşınır. En yaygın taşıyıcı gazlar helyum, argon ve azottur. Kolondan geçirilecek olan taşıyıcı gaza belirli bir hacimde çözücü enjekte edilir ve böylece araştırılan malzeme ile temas eder (Mohammadi-Jam ve Waters, 2014). Taşıyıcı gaz içerisindeki numunenin konsantrasyonun düşük olduğu sonsuz seyrelme bölgesinde kromatogramlar simetriktir ve dar bir pik gösterir (Bilgiç, 2005).

## 4.2. Ters Gaz Kromatografisi ile Katıların Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Katıların yüzey özellikleri, yüzeyin aktiflik ve asitlik-bazlık özelliğine, yüzeyin alanına ve gözenekliliğine göre belirlenebilir. Bu özelliklerin çoğu TGK ile bulunabilir (Voelkel vd., 2009).

Ters gaz kromatografisinde, katıların yüzey enerjilerinin üzerinde çalışıldığında genel olarak sonsuz seyrelme bölgesinde çalışılır. Bu sebeple çözücü-çözücü etkileşimleri yok sayılıp alınmaz, çünkü çözücü tarafından katı yüzeyinin kaplanması minimum düzeydedir. Bir tek katı-çözücü etkileşimi hesap edilir. Ters gaz kromatografisindeki en temel değer net tutunma hacmidir. Sonsuz seyrelmede net tutunma hacmi, enjekte edilen çözücü buharının kolondan çıkması için gereken taşıyıcı gaz miktarıdır (Sun ve Berg, 2003). Net tutunma hacmi ($V_N$)($cm^{3)}$ aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$V_N = F_0.\left(\frac{T}{T_0}\right).\frac{3}{2}.\left(\frac{\left(\frac{Pg}{Pç}\right)^2-1}{\left(\frac{Pg}{Pç}\right)^3-1}\right).(t_A - t_0) \qquad (4.1)$$

Denklemde, $t_A$ (s) çözücünün kolondaki tutunma süresi, $t_0$ (s) kolon içindeki katı ile etkileşim göstermeyen maddenin tutunma süresidir. $P_g$ ve $P_ç$, kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg), $T_0$ (℃) termometreden okunan ortam sıcaklığı, T taşıyıcı gazın akış hızının sıcaklığıdır. Taşıyıcı gazın kolon çıkışında, ortam sıcaklığındaki akış hızı ise $F_0$ ($mm^3/s$) ile gösterilir. (Aşkın ve Bilgiç, 2005).

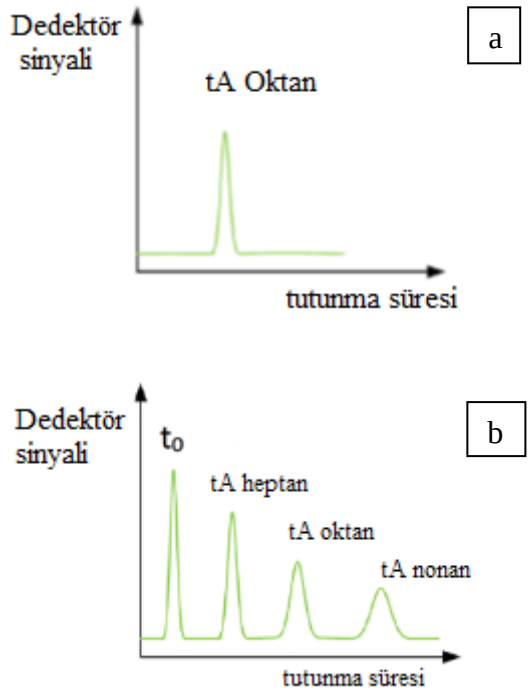
Katıların yüzey serbest enerjileri, endüstrideki çeşitli süreç ve uygulamalar için önemli rol oynamaktadır. Örneğin, kompozitlerin ve kaplamaların bileşenlerinin birbirleri ile uyumlu olmasında ve yapışmasında katıların yüzey serbest enerjilerinin katkısı önemlidir. Katalizör ve adsorbanların yüzey etkileşimleri bunların katalitik ve adsorpsiyon parametrelerini etkilemektedir (Ylä-Mäihäniemi vd., 2008).

Katının yüzey serbest enerji simgesi ($\gamma_S$) ile gösterilir. Apolar dağılım bileşeni ($\gamma_S{}^d$) ve polar spesifik bileşeni ($\gamma_S{}^{sp}$) olarak gösterilen iki bileşenin toplamıyla bulunur.

Dağılım bileşeni, zayıf bağlar olan Van der Waals dağılım kuvvetlerini barındırırken, spesifik bileşen polar kuvvetlerin tamamını içerir (Santos ve Guthrie, 2005).

$$\gamma_S = \gamma_S{}^d + \gamma_S{}^{sp} \quad (4.2)$$

TGK'de yüzey dağılım serbest enerjisinin hesaplanmasında iki yöntem kullanılır. İlki ve yaygın kullanılanı Dorris-Gray yöntemi, diğeri ise Schultz yöntemidir (Shi vd., 2011). İkisinde de $\gamma_S{}^d$ hesaplanırken bir homolog alkan serisi buharı çok küçük konsantrasyonda (sonsuz seyrelme) ve izotermal koşullarda sıra sıra kolona gönderilir. Alkanların her biri için bulunan tutunma süresi bilgisinden çalışılmış kolon sıcaklığını için sadece bir sayısal $\gamma_S{}^d$ (mJ/$m^2$) değeri hesaplanır (Ylä-Mäihäniemi vd., 2008). Şekil 4.2. Verilen şematik çizimler bileşenler arasındaki adsorpsiyon ve yüzey etkileşimini göstermektedir.




Şekil 4.2. Bileşenler arasındaki (a) adsorpsiyon (b) yüzey etkileşimi

Örnek ve çözücü arasındaki etkileşim, tutma sürelerini ($t_A$) verir. $t_0$, ölü hacmi ölçen metan enjeksiyonunun zamanıdır (Källbom, 2015).

Schultz metodu incelendiğinde, bir sıvı *n*-alkan serisinin çözücü olarak kullanıldığı görülür. Karbon sayısı n şeklinde olan bir çözücünün adsorpsiyon dağılım serbest enerjisi

($\Delta G^{ads}$) onun net tutunma hacmi ile ilgilidir. $\Delta G^{ads}$ Eşitlik 4.3'te tanımlanmıştır.

$$\Delta G^{ads} = -R.T.\ln(V_{N,n}) + C \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte, T, mutlak kolon sıcaklığı (K) , R, gaz sabiti, C referans değere bağlı bir sabit olup $V_{N,n}$ ise karbon sayısı n olan, n-alkan çözücünün net tutunma hacmidir. Fowkes yaklaşımına göre iki apolar cinslerin aralarındaki $W_a$ (adhezyon işi) Eşitlik 4.4'teki gibi ifade edilmiştir.

$$W_a = 2.\sqrt{\gamma_s.\gamma_L} \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4, $\gamma_s^d$ sabit katı fazın yüzey dağılım serbest enerjisi, $\gamma_L^d$ise sıvı alkanın (çözücü ) yüzey dağılım serbest enerjisidir. $W_a$ve $\Delta G^{ads}$arası ilişki Eşitlik 4.5'te verilmiştir.

$$\Delta G^{ads} = N.a.W \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.5'deki adsorpsiyon molar serbest enerjisi bir mol moleküle beraber işgal edilen yüzey alanı için toplam adhezyon işine eşittir. N Avogadro sayısı, a ise adsorplanan alkan türünün tutunduğu moleküler yüzey alanıdır. Eşitlik 4.3 ve 4.4'in eşitlik 4.5 ile birleştirilmesiyle, (4.6) eşitliği hesaplanır.

$$RT.ln(V_{N,n}) = 2N.a.\sqrt{\gamma_s^d}.\sqrt{\gamma_L^d} + C' \quad (4.6)$$

N-alkan serisi için $RT.\ln(V_{N,n})$'e karşı $a.\sqrt{\gamma_s^d}$değerleri grafik edilmesiyle bir doğru elde edilmektedir. Sonuç olarak doğru eğiminden katı sabit fazın dağılım serbest enerjisi belirlenebilmektedir. Hesaplamalar için gerekli görülen $a.\sqrt{\gamma_L^d}$ değerleri literatürden bulunabilmektedir. Alkan problarda, $\Delta G^o = \Delta G^d$'dir. Sonuç olarak polar etkileşim olmadığından $\Delta G_{sp}$=0'dır (Lindsay vd., 2007).

# 5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Selüloz nanolifler, biyokompozit uygulamalarında takviye elyafı olarak kullanım potansiyellerini incelemek için kimyasal mekanik bir teknikle tarımsal artıklardan, buğday samanından ve soya kabuklarından çıkarılmıştır. Selüloz nanofiberlerin yapısı transmisyon elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Buğday samanı nanoliflerinin 10–80 nm aralığında çaplara ve birkaç bin nanometre uzunluğa sahip olduğu belirlenmiştir. Karşılaştırıldığında, soya kabuğu nanolifleri 20-120 nm çapında ve buğday samanı nanoliflerinden daha kısa uzunluklara sahiptir. Buğday samanı nanofiberlerinin kimyasal karakterizasyonu, selüloz içeriğinin, uygulanan bir alkali ve asit muamelesiyle% 43'ten% 84'e yükseldiğini doğrulamıştır. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları, bunun fiberlerin kristalliğinin artmasıyla sonuçlandığını ortaya çıkarmıştır. Kriyokrushing, parçalanma ve defibrilasyonun mekanik işlemlerinden sonra, nanofiberlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile incelenmiş ve çarpıcı bir şekilde arttığı görülmüştür. Her iki nanofiber türünün degradasyon sıcaklığı 290 °C'nin üzerine çıkmıştır. Bu değer, bu nanoliflerin güçlendirilmiş polimer üretiminde kullanımı açısından oldukça ümit vericidir (Alemdar ve Sain, 2008).

Kimyasal ve mekanik işlemler kullanarak selüloz mikrofibrillerini muz dallarından izole etmişlerdir. İzole edilmiş mikrofibrillerin morfolojik ve yapısal özellikleri, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu (sırasıyla SEM ve TEM) ile analiz edilmiştir. Homojenizasyondan (PH) sonra demetlenmiş veya bireyselleştirilmiş 5 nm genişliğinde mikrofibrillerin süspansiyonları elde edilirken (TEM), bir organosolv (PO) muamelesi, paralel selüloz mikrokristalitlerin daha kısa agregaları ile sonuçlanmıştır. Sonradan işleme tabi tutulan numunenin X-ışını kırınım modelindeki daha keskin halkalar, hemiselülozların daha verimli bir şekilde çıkarılmasına ve asit muamelesi ile amorf bölgelerin çözünmesine bağlı olarak daha yüksek bir kristallik gösterir. Hem mikrofibriller hem de mikro kristaller her iki yöntemle hazırlanan nanokompozit malzemelerde takviye dolgu maddesi olarak kullanılabilinir (Zuluaga vd., 2007).

Naycı, yaptığı çalışmada, çeşitli boyutlardaki atık kestane ve gürgen talaşlarını vinilester matriste dolgu olarak, keten lifini ise doğal lif olarak kullanmıştır. Farklı kombinasyonlardaki her bir reçine içine ilave edilen talaşın nokta eğme, darbe ve sertlik gibi mekanik özellikleri incelenmiş ve test sonuçları grafiklerle gösterilmiştir. Çalışmada biyo-atık kestane ve gürgen ağacı talaşları ve termoset vinilester reçinesi kullanılarak parçacık dolgulu kompozit malzeme üretilmiştir. Numunelerin çekme dayanımı, elastisite modülü, üç nokta eğme dayanımı, izod darbe dayanımı, sertlik değeri gibi mekanik özellikleri ve SEM görüntüleri incelenmiştir. Biyo-atık kestane ağacı talaşlarının kompozitte doğal dolgu olarak kullanımının yanı sıra talaş boyutunun ve dolgu oranının etkisi de incelenmiştir. Talaş boyutunun küçülmesiyle çekme, üç nokta eğme, izod darbe mukavemetlerinin ve sertlik değerinin arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebinin daha küçük boyutlu parçacıkların matris ile daha yüksek yüzey alanına sahip olması olduğu düşünülmüştür. Talaş oranı artmasıyla ise elastisite modülü hariç tüm mekanik değerlerde azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu çalışma neticesinde özellikle küçük boyutlu kestane ağacı talaşının kompozit uygulamalarında dolgu olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir (Naycı, 2019).

Singh vd., yaptıkları çalışmada, buğday samanı liflerinden izole edilen mikrofibrillenmiş selüloz agregaları (yığınları), farklı süre, sıcaklık ve konsantrasyon gibi işleme koşulları altında propiyonilasyona tabi tutulmuştur. İşlemden geçirilen lifler daha sonra homojenleştirilerek yüzeyi modifiye edilmiş nano-fibrilatlı selüloz elde edilmiştir. Yerdeğiştirme derecesi, termal analiz, SEM, enerji yayılımlı x-ışını analizi (EDX), TEM, X-ışını kırınımı, statik ve dinamik temas açısı ölçümleri ile araştırılmıştır. Nanofibrillerin termal kararlılığı da termogravimetrik teknik kullanılarak araştırılmıştır. Zaman ve sıcaklık gibi reaksiyon koşullarındaki farklılıklar, ikame (polimerizasyon) derecesi (DS) ve yüzey temas açısı (CA) üzerinde önemli bir etki göstermiştir. Bu karakterizasyon sonuçları, 120 ° temas açısına kadar hidrofobik özelliklere sahip selüloz nanofibrillerin elde edilebildiği optimize etme koşullarını temsil etmektedir (Singh vd., 2016).

Kompozitlerde takviye olarak muz kabuğu kepeğinden izole edilen selüloz nanoliflerin potansiyel kullanımını araştırmak için, yüksek basınçlı bir homojenizatör kullanarak mekanik işlemenin nanoliflerin yapısını nasıl etkilediğini incelemiştir. Selüloz nanolifler, alkalin muamelesi, ağartma ve asithidroliz gibi kimyasal işlemlerin bir

kombinasyonu kullanılarak muz kabuğundan izole edilmiştir. Kimyasal işlem görmüş süspansiyonlar lifler daha sonra, geçiş sayısının elde edilen selüloz nanoliflerin özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için yüksek basınçlı bir homojenleştiriciden birkaç kez geçirilmiştir. Hem kepek hem de selüloz nanolifler boyut dağılımı, XRD, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve TGA ile karakterize edilmiştir. Kepek ve nanoyapıların morfolojik özellikleri sırasıyla taranarak ve elektron mikro kopyası, SEM ve TEM ile değerlendirilmiştir. Transmisyon elektron mikroskobu, işlenen numunelerde nanoliflerin varlığını doğrulamıştır. Tüm işlemler muz liflerini nanometre ölçeğinde etkili bir şekilde izole ettiğini göstermiştir. Nanofiberleri izole etmek için kullanılan işlem adımlarının mikrografları, amorf bileşenlerin kademeli olarak uzaklaştırıldığını ortaya çıkarmıştır. Homojenizatörde artan geçiş sayısı, -16.1 ila -44.1 mV arasında değişen zeta potansiyeli değerlerine sahip daha stabil sulu süspansiyonlar sağlarken, selüloz nanolifleri kısaltmıştır. Tüm örnekler, uzun nanolifler aralığında en boy oranını sunmuştur. Dolayısıyla potansiyel olarak kompozitlerde takviye ajanları olarak uygulanabilir. X-ışını kırınım çalışmaları, homojenleştirilmiş nanofiber süspansiyonların homojenize olmayan süspansiyonlara göre daha kristal olduğunu ortaya koymuştur. Homojenizasyona gönderilen nanofiber süspansiyonlar, işlenmemiş nanoliflere kıyasla gelişmiş özelliklere sahiptir. Yüksek basınçlı homojenizatördeki geçiş sayısı, sonuçta ortaya çıkan nanopar tiküllerin boyutlarını ve yüzey yükünü etkilemiştir. İşlem görmüş muz liflerinin kristalliği %300 artmıştır. Nanofiber numuneler gelişmiş termal özellikler göstermiştir; homojenizatördeki geçiş sayısının bir fonksiyonu olarak termal stabilite artmıştır. Sonuç olarak, muz kabuğundan selüloz nanolifleri başarıyla izole edilmiştir. Bu, tarımsal endüstriyel bir kalıntı olan muz kabuklarının yenilenebilir bir nanolif kaynağı olarak kullanılmasını teşvik etmektedir. Genel olarak, muz kabuğundan izole edilen nanopartiküller, çeşitli polimer kompozit sistemlerde takviye edici elemanlar olarak potansiyel uygulamaya sahiptir ( Pelissari vd., 2014).

Muz bitkisi atığı, lignoselülozik lif olarak, muz lifleri ve muz mikro lifleri üretmek için alkali hamur ve buhar patlaması ile işlenmiştir. Takip eden liflerin ve mikrofibrillerin kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Üretilen partiküllerin maleik anhidrit ile kimyasal modifikasyonu ayrıca gerçekleştirilmiştir. Polimerik matris olarak polietilen kullanılarak bu doğal modifiye edilmemiş ve maleatlanmış lignoselülozik elyaflardan kompozit malzemeler işlenmiştir. Termal ve mekanik özellikler, sırasıyla diferansiyel taramalı

kalorimetri (DSC) ve çekme testleri ile incelenmiştir. İşlenmiş kompozitlerin morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Muz mikrofibrilleri kullanıldığında daha iyi uyumluluk ve gelişmiş mekanik özellikler elde edilmiştir. Liflerin lignin ve selüloz açısından kimyasal bileşiminin ve kristallik derecelerinin, kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Buharla patlatılmış muz lifinin yüksek kristalliğinin yüksek bir modül ile sonuçlandığı ve daha yüksek lignin içeriğinin polimer matris içine lif dağılımını kolaylaştırdığı görülmüştür. Elde edilen kompozitin daha yüksek derecede kristallik ile yüksek bir gerilme mukavemetinde sonuçlandığı gösterilmiştir (Ibrahim vd., 2010).

Selüloz nanofibril / TPS bazlı nanokompozitlerin özelliklerini karakterize etmiştir. Selüloz nanofibriller buhar patlaması, asidik işlem ve yüksek kesme mekanik işlem kullanılarak buğday samanından ekstrakte edilmiştir. Bu nanofibriller, çeşitli oranlarda bir Fluko yüksek kesmeli karıştırıcı kullanılarak termo plastik nişasta (TPS) içinde dağıtılmıştır ve filmler bu nanokompozitlerden dökülmüştür. Selüloz nanofibriller atomik kuvvet mikroskobu (AFM), TEM, SEM, TGA ve Geniş açılı X-ışını kırınımı (WAXRD) kullanılarak karakterize edilmiştir ve nanokompozit filmler SEM, WAXRD, TGA, DSC, mekanik ve bariyer özellikleri açısından analiz edilmiştir. XRD ve TGA sonuçları, nanofibrillerin kristal yapısını doğrulamıştır. AFM ve TEM görüntüleri 30-70 nm aralığında lif çapını ortaya çıkarmıştır. TGA, selüloz nanofibril içeriğindeki artışla birlikte kalan kalıntıda bir artış göstermiştir. Nanofiber konsantrasyonu ile mekanik özellikler artmıştır. Bariyer özellikleri, %10'a kadar nanodolgu eklenmesiyle de gelişmiştir (Kaushik vd., 2010).

Selülozu alkali ekstrakte edilmiş buğday kepeğinden nanoselüloza dönüştürmenin mümkün olup olmadığını araştırmıştır. Nanoselüloz üretimi için sülfürik asitle asit hidrolizi kullanmıştır. Veriler sonucunda, DLS çalışmaları nm ila μm ölçeğinde daha büyük partiküller vermiştir, bu da partiküllerin bir araya toplandığını göstermiştir. SEM çalışmaları, agregasyon kanıtlarını desteklemiştir ve agregaların, çapı 80 ila 100 nm arasında değişen nano boyutlara sahip küre kümelerinden oluştuğunu ortaya çıkarmıştır (Nilsson, 2017).

Takviye malzemesi olarak polimer kompozit kolay bulunabilirliği ve düşük maliyeti ile dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, çeşitli bileşimlerde poli (vinil alkol) (PVA) / yağ asidi esterleştirilmiş muz gövde lifleri (FAGBTF), çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Karışım bileşimlerinin fiziksel özellikler, ısıl özellikler, mekanik özellikler, morfoloji ve şişme davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. PVA / FAGBTF kompozit filmlerin karakteristik özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve çekme testleri ile incelenmiştir. Genel olarak, kompozit sistemlerde BTF miktarındaki artış, termal özellikleri iyileştirmiştir ve saf PVA'ya kıyasla şişme yüzdesini düşürmüştür. Gerilme testleri, 0,4 g oleik aşılanmış BTF yüklemesi ile gerilme mukavemetinin, saf PVA filminkinden kopmada uzama yüzdesinin % 30.6 arttığını göstermektedir. DSC ölçümleri, harman filmlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının artan esterlenmiş BTF ile azaldığını, ayrışma sıcaklıklarının ise daha yüksek bir sıcaklığa kayma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, bu filmlerin potansiyel olarak yenilebilir gıda ambalaj malzemelerinin yerine kullanılabileceğini göstermektedir (Sathasivam vd., 2010).

Bu konuda önemli çalışmalar yapmış olan Hongzhang vd.'ne (2007) göre etanol ekstraksiyonu ile birleştirilmiş buhar patlamasıyla kirlenmemiş bir buğday samanı fraksiyonlama işlemi incelenmiştir. Buğday samanı 4,5 dakika boyunca %34,01 nemli ortamda, asit veya alkali olmadan 1,5 MPa basınçla buharla patlatılmıştır. Hemiselüloz şekerleri, su karşı akım ekstraksiyonu ile geri kazanılmış ve şelatlama iyon değişim reçinesi D412 ile rengi açılmıştır. Gaz kromatografisi (GC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) analiz sonuçları, hemiselüloz şekerlerde organik asitler bulunduğunu, monosakkaritlerin oligosakkaritlere oranının 1:9 olduğunu ve ana bileşen olan ksilozun içerik olarak %85,9 olduğunu göstermiştir. Hemiselülozun toplam geri kazanım oranı %80 dir. Su ile yıkanan malzemeler daha sonra etanol ile ekstrakte edilmiştir. Bu çalışmada optimum özütleme koşulları, %40 etanol, lif / çözelti oranı 1:50 (w / v), şiddet log (R) = 3.657 (20 dakika için 180 ℃), %0.1 NaOH tır. Lignin verimi, asit çökeltme yoluyla %75 olmuştur. %85 etanol çözücüsü geri kazanılmıştır. Lignin, Björkman yöntemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Kızılötesi spektrometri (IR) sonuçları, ligninin GSH (guaiacyl (G) syringyl (S) ve p-hydroxyphenyl (H)) lignine ait olduğunu ve saflık oranının %85,3'e ulaştığını göstermiştir. Selüloz geri kazanım oranı %94 olup kimyasal analiz (ESCA) ve kızılötesi spektrometre (IR) için elektron spektroskopisinin

sonuçları, hemiselüloz ve lignin içeriğinin buhar patlaması ve etanol ekstraksiyonundan sonra azaldığını göstermektedir (Hongzhang vd., 2007).

Ahşap plastik kompozitlerde (WPC) odun unu ve polipropilenin kantitatif analizi için termogravimetrik analiz (TGA) yönteminin geliştirilmesi ahşap plastik kompozitlerde (WPC) odun unu ve polipropilen kopolimerin kütle yüzdesini ölçmek için özel bir TGA yöntemi geliştirilmiştir. Kantitatif analiz için TGA eğrilerinin adım ayrılması kullanılmıştır WPC'nin ayrı ayrı bileşenleri için TGA eğrilerine dayalı olarak, sırasıyla ahşap ve polimer fraksiyonlarına dört termal bozunma adımı gözlenmiştir. Polimer fraksiyonuna katkı maddeleri, maleik-anhidrit ile modifiye edilmiş polipropilen ve yağlama maddesinin TGA eğrileri atanmıştır. Isıtma hızı, dinamik ve izotermal segmentler kullanılarak tek bileşenlerin termal bozunmasına göre ayarlanmıştır. Sonuçlar, odun unu ve polimer fraksiyonlarının TGA ile ölçülebileceğini göstermektedir. Son geliştirilen yöntem için, beklenen odun unu ve polimer fraksiyonlarından sapmalar sırasıyla %5,4 ve %14,3'ü geçmemiştir. Bilinen formülasyona sahip ağaç unu ve WPC polimeri miktarları TGA kullanılarak hızla ölçülebilir, bu nedenle bu yöntem üretim kontrolü için yararlı bir araçtır (Jeske vd., 2012).

Morelli vd., yaptıkları çalışmada, selüloz nanodolgular balsa ağacından elde edilmiştir. Bu amaçla, balsa ağacının lifleri, lignin ve hemiselüloz sindirimi ve nano ölçekli selüloz elde edilmesi için hidroliz reaksiyonlarına maruz bırakılmıştır. TEM sonuçları, elde edilen selüloz nanokristallerinin sırasıyla 176 (± 68 nm) ve 7,5 (± 2.9 nm) ortalama uzunluğa ve kalınlığa sahip olduğunu göstermiştir. TGA, selüloz nanokristallerin termal bozunmasının başlangıç sıcaklığının (226℃), balsa lifinin başlangıç sıcaklığından (215℃ ) daha yüksek olduğunu ve bunun polimer eriyikleri ile kalıplama işlemlerinde kullanımının uygun olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, balsa ağacının, nanokompozitlerin üretimi için polimer matrislere dâhil edilebilen selüloz nanokristalleri elde etmek için bir kaynak olarak başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir (Morelli vd., 2012).

Ekstraktif içeriğin iki ağaç türünün termal kararlılığı ve kinetik bozunması üzerindeki etkisi kimyasal analiz ve termogravimetri kullanılarak araştırılmıştır. İki ağaç türü incelenmiştir: loblolly çamı (Pinus taeda) ve Okaliptüs (Eucalyptus grandis).

Termogravimetrik sonuçlar, ahşabın içindeki daha yüksek özütleme içeriğinin bozunma sürecini hızlandırdığını ve daha düşük sıcaklıklarda dönüşüm değerlerinde artışı teşvik ederek ahşabın ısıl kararlılığını düşürdüğünü göstermiştir. Ahşabın termal bozunması, bileşiminden etkilenir. Özütleri ahşaptan çıkardıktan sonra, her iki ağaç türü için termal stabilite artmıştır ve bir bozulma sürecini başlatmak için daha fazla enerji gerekmiştir. Sonuçlar aynı zamanda ahşaptan özütlerin çıkarılmasının ahşabın endüstriyel uygulamalarını artırdığını da göstermiştir (Poletto, 2016).

Ahşap-polimer kompozitlerin (WPC'ler) üretimi için önemli bir faktör olan farklı ağaç türlerinin termal stabilitesini karşılaştırmakta ve ekstraksiyonun termal özellikler üzerindeki etkisini araştırmaktadır. Dört ağaç türünün kimyasal bileşimi – Ak Meşe (Quercus alba), Monteri çamı (Pinus radiata), Okaliptüs (Eucalyptus grandis) ve Akasya (Acacia cyclops) - türlerin ahşabın termal stabilitesini etkilemesi beklendiği için belirlenmiştir. Daha sonra, sıcak su (HW) ekstraktları, etanol / siklohekzan (E / C) ekstraktları ve her iki ekstrakt, Soxhlet ekstraksiyonu yoluyla ahşaptan çıkarılmıştır ve ahşabın termal stabilitesi, aynı koşullar altında TGA ile belirlenmiştir. Selüloz ve lignin içeriği yüksek olan ahşap daha iyi bir termal stabilite göstermiştir. Her durumda, özütlerin çıkarılması ahşabın termal stabilitesini iyileştirmiştir. Birleştirilmiş ekstraksiyonların etkisi, bireysel ekstraksiyon ve E / C ekstraksiyonundan daha belirgindir. Ahşabın termal stabilitesinde sıcak su ekstraksiyonuna göre daha az gelişme sağlanmıştır. İncelenen odun özütlerinin bozulması, geniş bir sıcaklık aralığında düşük oranlarda meydana gelmiştir. Saf selüloz, ahşaba kıyasla üstün termal stabilite sergilemiştir, ancak incelenen ağaç türleri arasında farklılıklar gözlenmiştir (Shebani vd., 2008).

Odun yongası karışımının ve hemiselüloz selüloz ve lignin gibi ana odun bileşiklerinin pirolizi termogravimetri ile incelenmiştir. İnceleme, 2K / dk, 5K / dk, 10K / dk ve 15K / dk dört ısıtma hızı için 20 ℃ ila 900 ℃ arasında değişen sıcaklıklarda inert nitrojen atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Biyokütlenin ana bileşenleri olarak hemiselüloz, selüloz ve lignin kullanılmıştır. TGA ve derivative thermogravimetric DTG sıcaklık bağımlılıkları değerlendirilmiştir. Ayrıştırma işlemleri üç ana aşamada ilerlemiştir: su buharlaştırma, aktif ve pasif piroliz. Hemiselüloz ve selülozun ayrışması 200℃- 380℃ ve 250℃ -380℃ sıcaklık aralığında gerçekleşirken, lignin ayrışması 180℃ ile 900 ℃ arasında

değişmektedir. Aktivasyon enerjisi ve pre-exponential faktör gibi kinetik parametreleri belirlemek için esas olarak aktif piroliz aşamasında izo-dönüşümsel yöntem kullanılmıştır. Ayrışma sürecinin sonunda aktivasyon enerjisinin değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Ön üssel faktörün yüksek değeri nedeniyle reaksiyon sırasının süreç üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Elde edilen kinetik parametreler, farklı ısıtma hızlarında simüle edilmiş ayrışmaları hesaplamak için kullanılmıştır. Simülasyonla karşılaştırılan deneysel veriler tüm ısıtma oranlarında iyi uyum içindedir. Hemiselüloz, selüloz ve ligninin pirolizinden, ahşabın ayrışma sürecinin ana bileşiklerin bileşimine ve konsantrasyonuna bağlı olduğu açıktır (Gašparovič vd., 2009).

Selüloz, ısıtmalı ve ısıtmasız olarak farklı alkalizasyon teknikleri ile ilerleyen abaca elyafından ekstrakte edilmiştir. Bu araştırmanın amacı, abaka elyafından elde edilen selüloz elyafını tekstil elyafına alternatif olarak elde etmek ve karakterize etmektir. Selüloz elyafın karakterizasyonu SEM ve XRD ile yapılmıştır. SEM analizi benzer sonucu göstermiştir; alkalizasyon işlemi sırasında ısıtma işlemi, selüloz lifinin en pürüzsüz yüzeyiyle gösterilen lignini selüloz matrisinden ayırabilir. Elde edilen selülozun kristallik derecesi, ısıtmalı ve ısıtmasız işlemlerde sırasıyla %65 ve %43'tür. Bitkisel lif üzerindeki alkalizasyon işlemi, lifin topografyasını ve lifin kristalografisini değiştirebilir . Alkalizasyon işleminin sıcaklığı, alkalileşme hızı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Elde edilen sonuç, iki tip alkalizasyon işleminden elde edilen selülozun farklı özelliklere (SEM ve XRD) sahip olduğunu göstermiştir. SEM mikro fotoğrafı, Sel B'nin Sel A'dan daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir, bu da ligninin matristen ayrıldığını göstermiştir. Sel A ve B'nin kristallik derecesi %65 ve %43'tür. Elde edilen selüloz, kenevir, sisal, pamuk, muz gibi her türlü kaynaktan elde edilen selüloz ile benzer özelliklere sahiptir (Saragih vd., 2018).

Altın nanopartiküller (AuNP'ler) ve grafen oksit (GO), poli (vinil) alkol (PVA) çapraz bağlı kompozit filmlere ayrı ayrı başarıyla dahil edilmiştir. Glioksal ve / veya glutaraldehit (GA), film üretiminde bir çapraz bağlama maddesi olarak kullanılmıştır. AuNP'lerin ve GO'nun PVA çapraz bağlı kompozitlerdeki dağılımı, mekanik veya fiziksel özellikleri (gerilme mukavemeti, Young modülü değeri, su buharı iletim hızı, suda çözünürlük) iyileştirmiş ve gıda ambalajı uygulaması için umut vaat eden adaylar haline getirmiştir. Agar disk difüzyon testinin sonucu, PVA çapraz bağlanmış kompozit film

içeren AuNP'lerin, mikrobiyal kontaminasyonu önlemek için GO-PVA çapraz bağlı kompozit filme göre daha büyük inhibisyon bölgesinin oluşumu ile daha büyük bir kabiliyete sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Muzun raf ömrü, gıda muhafazası için PVA-glioksal-AuNPs kompozit film ile niteliksel olarak artmış ve gıda paketleme uygulamalarındaki kullanımları onaylamıştır (Chowdhur vd., 2020).

Termogravimetri, ahşap ve selüloz materyal çalışmalarında yaygın olarak uygulanmıştır. Yarı selüloz, selüloz ve bağın ayrışmasının kısmen örtüşen nispeten dar bir sıcaklık aralığında meydana geldiğine dair genel bir anlaşma vardır. Hangi termal özelliğin her bir bileşene karşılık geldiğinin kesin bir gösterimi yoktur. Bu çalışmada, üç sert ağaç ve iki yumuşak ağaç türü dikkate alınmıştır: Anadolu kestanesi (Castannea sativa) , Okaliptüs (Eucaliptus globulus), Saplı meşe (Quercus robur), Sahil çamı (Pinus pinaster) ve Sarıçam (Pinus sylvestris). Bu türlerden elde edilen odun tozu, etanol ile ekstrakte edilmiş odun, holoselüloz ve ligninin termogravimetrik analizi, sert ağaç ve yumuşak ağaç holoselülozları arasında bazı önemli farklılıkları ve her iki ahşap türünde de gözlemlenen farklı davranışları açıklayan etanol ekstraktlarının önemli bir rolünü ortaya çıkarmıştır.

Azot atmosferinde elde edilen toz, etanolle ekstrakte edilmiş toz ve holoselüloz TG eğrilerinin zaman türevi (DTG) izlerinin karşılaştırılması, selüloz, hemiselüloz ve ekstraktlara karşılık gelen özelliklerin tanımlanmasına izin vermiştir. Yumuşak ağaçların ve sert ağaçların termal stabilitesinde etanol ekstraktlarının farklı bir etkisi gözlemlenmiştir. Yumuşak ağaç özütleri, diğer ahşap bileşenlere göre daha düşük sıcaklıkta bozunur ve termal stabilitelerini etkilemez. Sert ağaç durumunda, ekstraktlar diğer bileşenlerin bozulmasını açıkça desteklemiştir. Sert ağaç tozunun özütlenmemiş örnekleri çok farklı davranırken, etanolle özütlenenler benzer şekilde davranmıştır. Yumuşak ağaç tozunun özütlenmemiş örnekleri de farklı davranmıştır, ancak etanol özütlemesinden sonra davranışları çok benzer hale gelmiştir. Bununla birlikte, ekstraksiyondan sonra bile, sert ağaç ve yumuşak ağaç örnekleri farklı davranmıştır. Etanolle ekstrakte edilen numunelerde yumuşak oduna göre daha yüksek bir yumuşak ağaç stabilitesi gözlemlenmiştir. Bu fark, yaprak döken ve iğne yapraklı ligninlerin farklı doğasının bir sonucu olarak açıklanmıştır. Holoselüloz çalışması, sert ağaçlarda daha karmaşık bir bozunma sürecini ortaya çıkarmıştır, bu da hemiselüloz ve selüloz ile aynı

anda bozunan diğer bileşiklerin varlığını göstermiştir. Ayrıca Pinus hemiselülozun, Castannea'dan daha düşük sıcaklıkta bozunduğu da bulunmuştur (Pun˜al vd., 2012).

# 6. MATERYAL VE YÖNTEM

## 6.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Çalışmada kullanılan Köknar ağacı talaş örneği yerel ahşap atölyelerinden, saman örneği köylü üreticilerden, muz ise yerel esnaflardan temin edilmiştir. Polimer matris olarak kullanılan düşük molekül ağırlıklı PVA, Acros Organics'ten temin edilmiştir (MA= 44.053 g/mol). Asetik asit Panreac, gliserin (GL) Tekkim, etanol, oktan (%99,6), nonan (%99) Merck kimyasallarından, heptan (%99,7) Carlo Erba, özütleme için potasyum hidroksit (KOH) (Tekkim) ve hidrojen peroksit ($H_2O_2$) (%30'luk,); çökeltme işlemi için asetik asit ve etanol (%96'lık, Türkiye) kullanılmıştır. NaOH (%97'lik), NaCl, KCl, $CaCl_2$, Acros Organics kimyasallarından temin edilmiştir. Ayrıca çalışmada dolgu maddesi olarak muz kabuğu (MK), odun talaşı (OT) ve buğday samanı (BS) biyokütleleri ve bunlardan elde edilen hemiselüloz kullanılmıştır. Ters gaz kromatografisi deneylerinde kullanılan uçucu bileşikler ve değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Ters Gaz Kromatografisinde kullanılan uçucu bileşikler ve özellikleri (Santos vd., 2002; Shi vd., 2011)

| | **Molekül Ağırlığı (g/mol)** | **Saflık (%)** | **A (Å)** | $\gamma_L^d$ **(mJ/$m^2$)** |
|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 100,21 | 99,0 | 57,0 | 20,3 |
| **n-Oktan** | 114,23 | 99,0 | 62,8 | 21,3 |
| **n-Nonan** | 128,26 | 99,0 | 68,9 | 22,7 |

### 6.2. Ters Gaz Kromatografisi Cihazı

Agilent 7890A model gaz kromatografi cihazı kullanılarak kromatografik pik sonuçları elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 40 mL/dk akış hızında, yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Analizler, 2 m uzunluğunda iç çapı 5,35 mm olan paslanmaz çelik kolon ile yapılmıştır. Analiz sonuçları cihaza bağlı bir bilgisayara kaydedilmiştir.

### 6.3. Deneysel Yöntemler

#### 6.3.1. Biyokütleden Hemiselüloz Özütlenmesi

10 gram biyokütle tartılarak, 120 ml'lik KOH (%25) ve hidrojen peroksit (%5) içeren özütleme çözeltisine aktarılarak 24 saat boyunca su banyosunda belirli sıcaklıkta (50°C) çalkalanmıştır. 24 saat özütleme işleminden sonra süspansiyon Buhner hunisi ile süzülmüştür. Filtrasyondan sonra elde edilen filtrat, içinde çözünmüş olan hemiselülozları çökeltmek için asetik asit, etanol çözeltisi (1:10, h/h) kullanılmıştır. Asetik asit-etanol çözeltisi hacimce filtratın 2,5 katı kadar ilave edilmiştir. Daha sonra çökelmiş hemiselülozların bulunduğu sıvı 5000 d/dk'de 20 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Oluşan çökelek kısım hemiselülozca zengin fraksiyondur ve petri kaplarına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur (Kocabaş vd., 2017).

#### 6.3.2 Dolgu Malzemelerinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan biyokütleler öncelikle oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra 150< Dp <300 μm tanecik boyutuna öğütülmüştür. İlk olarak 0,5 gram biyokütle tartılarak %10'luk NaOH çözeltisinde, 80 $^{o}$C'te 2 saat ısıtılmıştır. Süzülen biyokütle, saf su ile 4 kez yıkanmıştır. Süzüldükten sonra oda sıcaklığında 1 gün bekletilmiştir ve daha sonra etüvde 100$^{o}$C'te kurutulmuştur.

#### 6.3.3. Kompozitlerin Hazırlanması

Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanılarak hazırlanan kompozit malzemelere gliserin eklenmiştir. İlk olarak alkali ile ön işlem görmüş biyokütle dolgulu 3 adet

kompozit ve bu biyokütleler elde edilen hemiselüloz eklenerek 3 adet daha, toplamda 6 adet kompozit hazırlanmıştır.

Öncelikle biyokütle dolgulu kompozitlerin hazırlanması için; 0,5 gram alkali ön işlem görmüş biyokütle 200 mL saf su'da çözüldükten sonra 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra yarım saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. 9.5 gram PVA 300 mL saf su (50±5ºC) içerisinde 5 saat çözdürülmüştür. Çözelti soğuduktan sonra içerisine 3 ml gliserol ilave edilmiş ve çözelti yarım saat daha karıştırılmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında katkı maddesi olarak eklenen gliserol plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Bu çözelti biyokütle çözeltisi ile birleştirildikten sonra oda sıcaklığında 10 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve 2 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir ve cam kurutma havuzuna dökülmüştür. Hazırlanan kompozit madde bir gece açıkta bırakıldıktan sonra vakum etüvde 60°C'de 2 saat bekletilmiştir. Elde edilen numuneler, sıvı azot ile dondurularak (Retsch Cryomill cihazında) öğütülmüştür.

Bu çalışma kapsamında ağırlıkça, %5 biyokütle içeren kompozitler sırasıyla Muz kabuğu dolgulu kompozit (MKDK), Saman dolgulu kompozit (SDK) ve Talaş dolgulu kompozit (TDK) olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca ağırlıkça, %5 biyokütleden elde edilen hemiselüloz içeren kompozitler sırasıyla Muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit (MKHDK), Samandan edilen hemiselüloz dolgulu kompozit (SHDK) ve Talaştan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit (THDK) olarak isimlendirilmiştir.

### 6.3.4. Kolonun Hazırlanması

Kolonda analiz edilecek tüm örnekler 150< Dp <300 μm tanecik boyutunda elenerek kolona hazır hale getirilmiştir. Hazırlığın ilk aşamasında kolondan su geçirilmiştir. Ardından asetonla temizleme işlemi yapılıp etüvde 100 $°C$'de kuruması için bekletilmiştir. Dolgu maddesi kolona vakum yardımıyla doldurulmuştur. Dedektör ve enjeksiyon ucları, örneklerin detektöre kaçmasını engellemek amacıyla iki ucundan cam yünü eklenerek kapatılmıştır. Dedektör kısmının bağlantısı yapılmadan, enjeksiyon kısmı bağlanarak analizdeki en yüksek çalışma sıcaklığında 1 saat boyunca kolondan taşıyıcı azot gazı geçirilerek dolgu maddesi şartlandırılmıştır**.**

### 6.3.5. Ters Gaz Kromatografisi Analizleri

Uygun kolon sıcaklığı ve taşıyıcı gazın akış hızı, analizlere başlamadan önce ön denemeler yapılarak saptanmıştır. Bununla birlikte sonsuz seyrelme bölgesine ulaşıldığını anlamak için (0,02 µL, 0,1 µL, 0,2 µL vs.) miktarlarında enjekte edilerek kromatografik pikin çeşitli enjeksiyon miktarı ile değişmediği kontrol edilmiştir. Bütün analizler 0.02 µL enjeksiyon hacminde, Hamilton gaz geçirmez şırınga ile otomatik enjektör yapılmıştır. Metan gazı kullanılarak kolondaki ölü zaman değeri belirlenmiştir. Her bir net alıkonma hacmi tüm maddeler için en az 3 kez yinelenerek analizlerin ortalaması veya en makul değeri alınarak hesaplanmıştır. Tüm analizlerde alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılmıştır. İncelenen maddeler için TGK çalışma şartları Çizelge 6.2.'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Muz Kabuğu, Saman, Talaş nanokompozitlerin ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları

| **Koşullar** | **Muz Kabuğu** | **Saman** | **Talaş** | **PVA** |
|---|---|---|---|---|
| **Dolgu Maddesi Miktarı (g)** | ∼2 | ∼2 | ∼2 | ∼2 |
| **Dedektör Sıcaklığı (℃)** | 350 | 350 | 350 | 400 |
| **Enjektör Sıcaklığı** (℃) | 250 | 250 | 250 | 300 |
| **Kolon Sıcaklığı (℃)** | 70-80-90-100 | 70-80-90-100 | 70-80-90-100 | 30-40-50-60 |

Çizelge 6.3. Muz Kabuğu, Saman, Talaş kompozitlerinin ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları

| **Koşullar** | | **Dolgu Maddesi Miktarı (g)** | **Dedektör Sıcaklığı (℃)** | **Enjektör Sıcaklığı (℃)** | **Kolon Sıcaklığı (℃)** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Hemiselüloz katkılı kompozit** | **MKHDK** | 0.5 | 400 | 350 | 30-35-40-45 |
| | **SHDK** | 0.5 | 400 | 350 | |
| | **THDK** | 0.5 | 400 | 350 | |
| **Dolgulu kompozit** | **MKDK** | 0.5 | 400 | 300 | 35-40-45-50 |
| | **SDK** | 0.5 | 400 | 300 | |
| | **TDK** | 0.5 | 400 | 300 | |

# 7. DENEYSEL VERİLER VE HESAPLAMALAR

Ters gaz kromatografisi ile araştırılan tüm maddelerin deney koşulları, verileri ve bu verilerden yüzey enerjisinin dağılım bileşeni için hesaplamalar bu bölümde verilmektedir. Tüm TGK analizlerinde taşıyıcı gaz ($N_2$) akış hızı 666,7 $mm^3/s$ (40 mL/dk) değerinde sabittir.

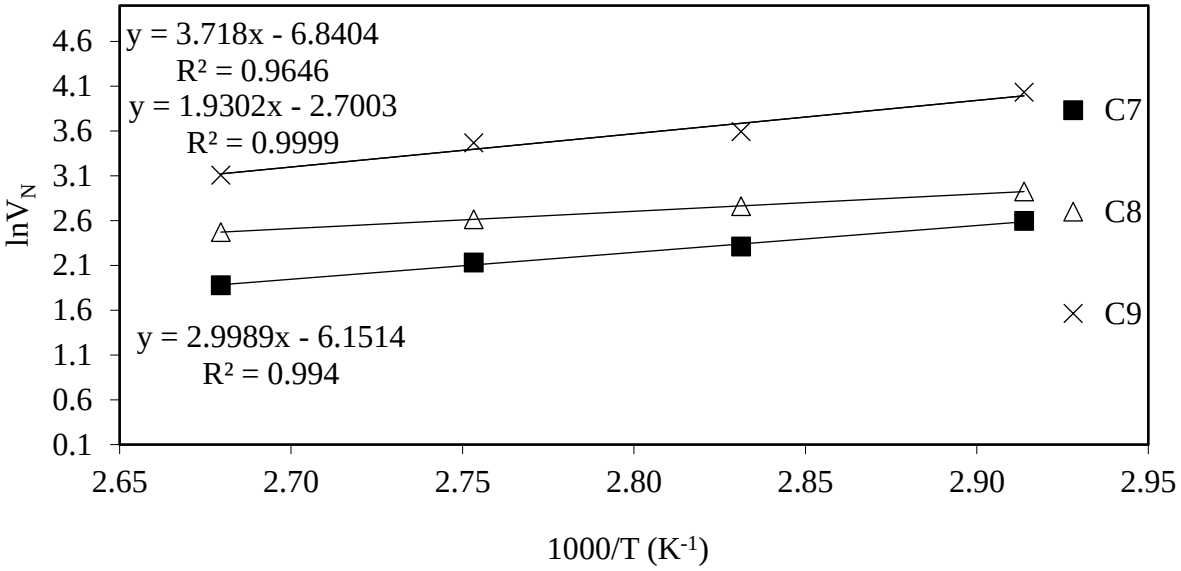
## 7.1. Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzey Enerjisi Dağılım Bileşeninin Hesaplanması

### 7.1.1. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin muz kabuğu için hesaplanması

Muz kabuğu için n-alkanların 70-80-90-100℃ sıcaklıklardaki verileri, kromatografik pik şartları, net tutunma hacmi ve tutunma süresi verileri Çizelge 7.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Muz kabuğu için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (70-100 ℃)

| **n-Alkanlar** | **T (℃ )** | $T_0$ **(℃)** | $P_G$ **(mmHg)** | $P_Ç$ **(mmHg)** | $t_0$ **(s)** | $t_A$ **(s)** | $V_N$ $(cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 70 | 20,6 | 1378,657 | 689,329 | 1,365 | 1,812 | 13,427 |
| | 80 | 20,6 | 1378,771 | 689,386 | 1,157 | 1,483 | 10,078 |
| | 90 | 20,6 | 1378,903 | 689,452 | 1,088 | 1,353 | 8,424 |
| | 100 | 20,6 | 1379,009 | 689,505 | 1,02 | 1,22 | 6,533 |
| **n-Oktan** | 70 | 21,2 | 1294,046 | 605,016 | 1,365 | 2,02 | 18,643 |
| | 80 | 21,2 | 1294,564 | 605,424 | 1,157 | 1,697 | 15,821 |
| | 90 | 21,2 | 1296,506 | 607,353 | 1,088 | 1,541 | 13,666 |
| | 100 | 21,2 | 1297,326 | 608,155 | 1,02 | 1,402 | 11,848 |
| **n-Nonan** | 70 | 21,8 | 1295,016 | 605,798 | 1,365 | 3,348 | 56,351 |
| | 80 | 21,8 | 1295,218 | 605,995 | 1,157 | 2,399 | 36,327 |
| | 90 | 21,8 | 1295,585 | 606,330 | 1,088 | 2,153 | 32,039 |
| | 100 | 21,8 | 1296,474 | 606,878 | 1,02 | 1,743 | 22,353 |

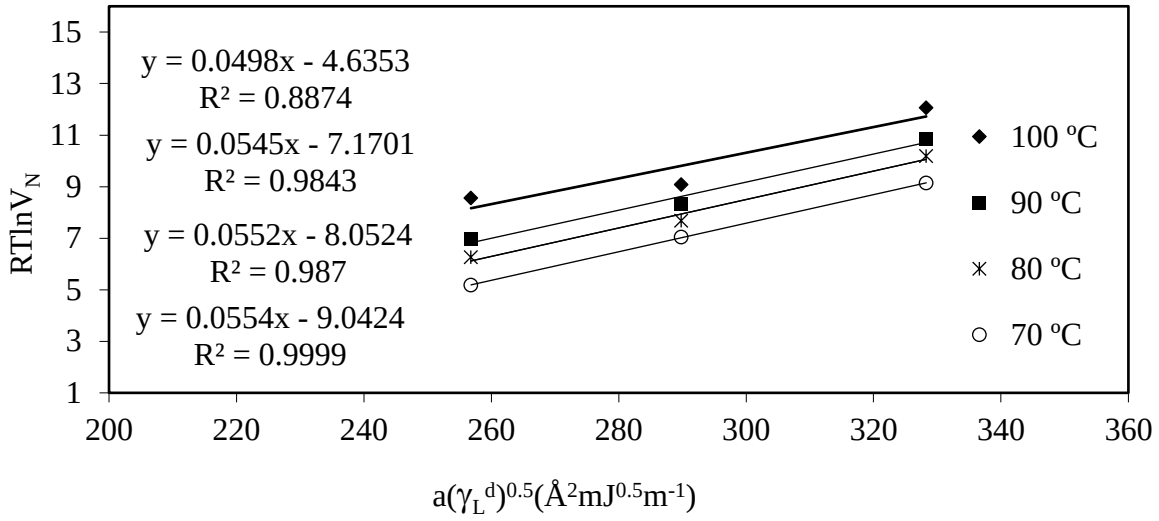



Şekil 7.1. Muz kabuğu için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık ($lnV_N$) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının metoduna göre hesaplanmıştır. 70-80-90-100 ℃ sıcaklık aralıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 7.2.'de verilmiştir. Çizelge 6.1'deki değerler doğrultusunda *n*-Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.2'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.2)'den elde edilen doğruların eğimlerinden $\gamma sd$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.2. Muz kabuğu için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

| **n-Alkanlar** | **$RTlnV_N$ ( kJ / mol )** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **70** ℃ | **80** ℃ | **90** ℃ | **100** ℃ |
| **n-Heptan** | 5,179 | 6,258 | 6,976 | 8,558 |
| **n-Oktan** | 7,039 | 7,679 | 8,338 | 9,077 |
| **n-Nonan** | 9,140 | 10,181 | 10,848 | 12,063 |



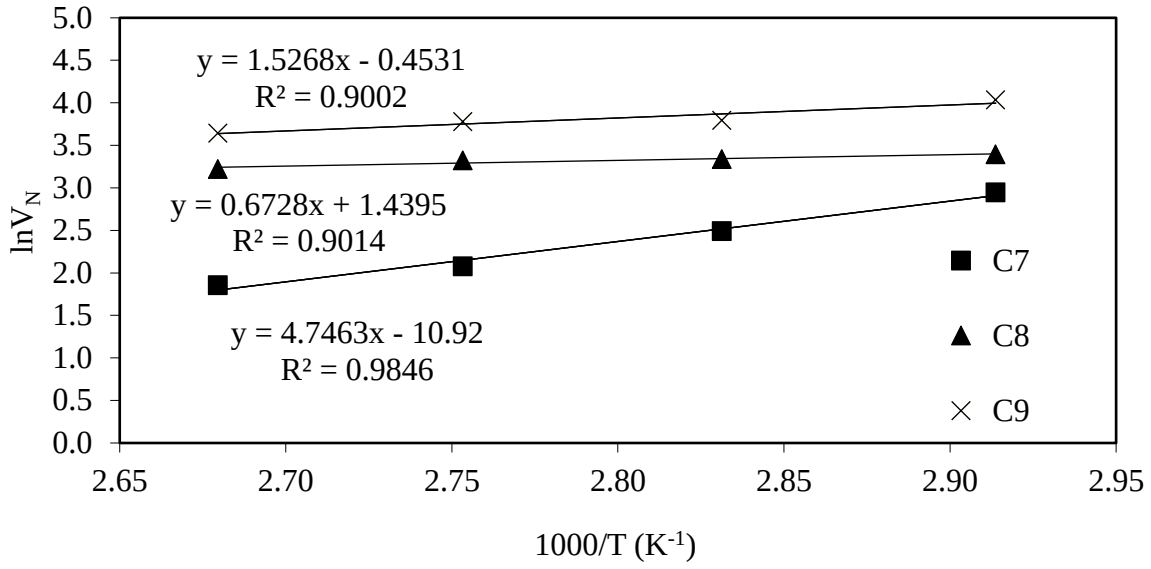

Şekil 7.2. Muz kabuğu için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında a.$(\gamma L^{d})^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

### 7.1.2 Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin saman için hesaplanması

Saman için n-alkanların 70-80-90-100℃ sıcaklıklardaki verileri, kromatografik pik şartları, net tutunma hacmi ve tutunma süresi verileri Çizelge 7.3.'de gösterilmiştir. Çıkan verilerin grafik edilmesi ile Şekil 7.3 elde edilmiştir.

Çizelge 7.3. Saman için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (70-100 ℃)

| **n-Alkanlar** | **T (℃ )** | $T_0$ **(℃)** | $P_G$ **(mmHg)** | $P_Ç$ **(mmHg)** | $t_0$ **(s)** | $t_A$ **(s)** | $V_N$ $(cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 70 | 21 | 1378,717 | 689,359 | 0,77 | 1,406 | 19,078 |
| | 80 | 21 | 1379,999 | 690,000 | 0,735 | 1,127 | 12,101 |
| | 90 | 21 | 1380,065 | 690,033 | 0,649 | 0,9001 | 7,971 |
| | 100 | 21 | 1380,077 | 690,039 | 0,63 | 0,8262 | 6,400 |
| **n-Oktan** | 70 | 21,4 | 1292,432 | 602,637 | 0,77 | 1,819 | 29,774 |
| | 80 | 21,4 | 1293,432 | 603,595 | 0,735 | 1,699 | 28,177 |
| | 90 | 21,4 | 1295,221 | 605,374 | 0,649 | 1,572 | 27,776 |
| | 100 | 21,4 | 1297,878 | 607,986 | 0,63 | 1,4399 | 25,088 |
| **n-Nonan** | 70 | 21,8 | 1286,839 | 598,703 | 0,77 | 2,767 | 56,507 |
| | 80 | 21,8 | 1292,786 | 603,259 | 0,735 | 2,26 | 44,512 |
| | 90 | 21,8 | 1293,170 | 603,580 | 0,649 | 2,109 | 43,829 |
| | 100 | 21,8 | 1294,342 | 604,588 | 0,63 | 1,869 | 38,242 |

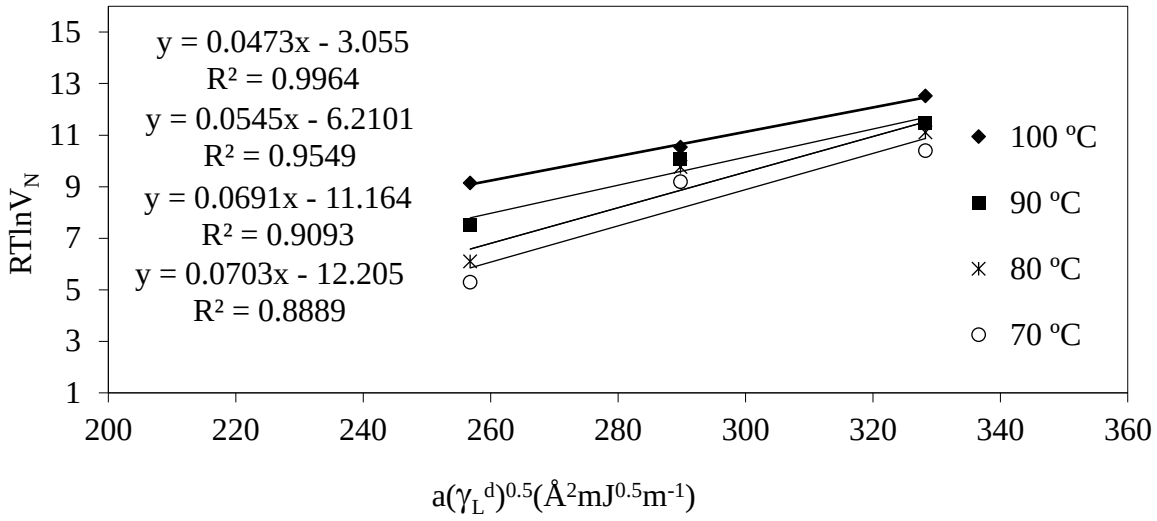



Şekil 7.3. Saman için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık ($\ln V_N$) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının metoduna göre hesaplanmıştır. 70-80-90-100 ℃ sıcaklık aralıklarında hesaplanan $RT\ln V_N$ değerleri Çizelge 7.4.'de verilmiştir. Çizelge 6.1'deki değerler doğrultusunda *n*-Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.4'deki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.4)'den elde edilen doğruların eğimlerinden $\gamma sd$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.4. Saman için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RT\ln V_N$ sonuçları

| **n-Alkanlar** | **$RT\ln V_N$ ( kJ / mol )** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **70** ℃ | **80** ℃ | **90** ℃ | **100** ℃ |
| **n-Heptan** | 5,297 | 6,096 | 7,529 | 9,149 |
| **n-Oktan** | 9,195 | 9,761 | 10,081 | 10,530 |
| **n-Nonan** | 10,397 | 11,101 | 11,462 | 12,518 |



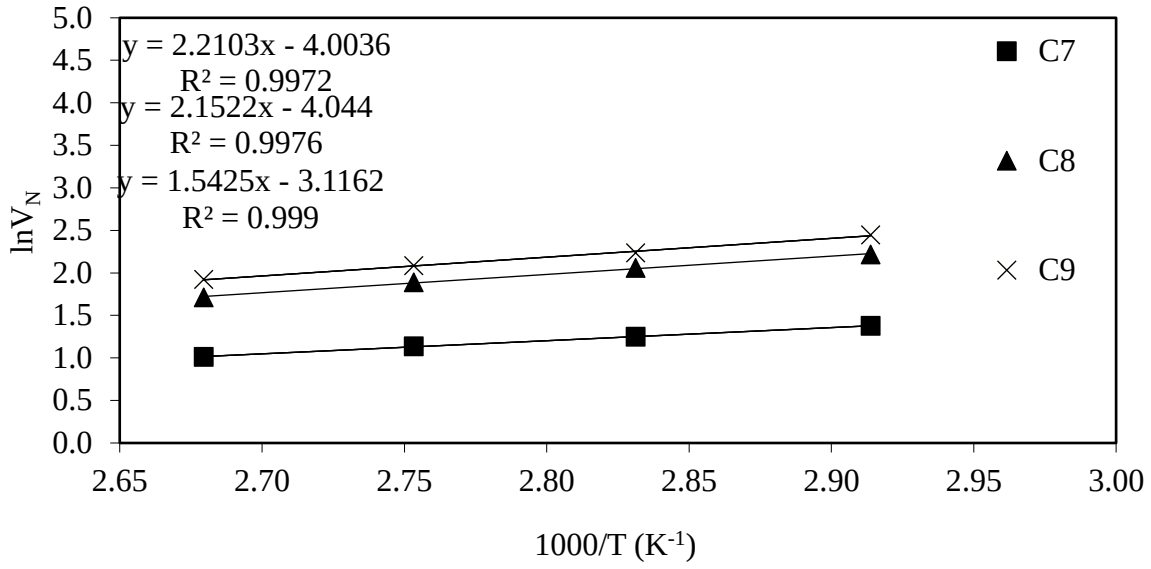

Şekil 7.4. Saman için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında $a.(\gamma L^{d})^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

### 7.1.3 Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin odun talaşı için hesaplanması

Talaş için n-alkanların 70-80-90-100℃ sıcaklıklardaki verileri, kromatografik pik şartları, net tutunma hacmi ve tutunma süresi verileri Çizelge 7.5.'de gösterilmiştir. Çıkan verilerin grafik edilmesi ile Şekil 7.5 elde edilmiştir.

Çizelge 7.5. Talaş için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (70-100 ℃)

| **n-Alkanlar** | **T (℃ )** | $T_0$ **(℃)** | $P_G$ **(mmHg)** | $P_{Ç}$ **(mmHg)** | $t_0$ **(s)** | $t_A$ **(s)** | $V_N$ $(cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 70 | 23,2 | 1368,571 | 684,286 | 0,694 | 0,827 | 3,960 |
| | 80 | 23,2 | 1370,804 | 685,403 | 0,678 | 0,792 | 3,493 |
| | 90 | 23,2 | 1371,253 | 685,627 | 0,666 | 0,765 | 3,119 |
| | 100 | 23,2 | 1373,594 | 686,798 | 0,647 | 0,732 | 2,752 |
| **n-Oktan** | 70 | 23,2 | 1301,304 | 608,663 | 0,694 | 1,019 | 9,191 |
| | 80 | 23,2 | 1303,265 | 610,310 | 0,678 | 0,947 | 7,836 |
| | 90 | 23,2 | 1308,289 | 613,522 | 0,666 | 0,887 | 6,628 |
| | 100 | 23,2 | 1308,973 | 613,967 | 0,647 | 0,827 | 5,547 |
| **n-Nonan** | 70 | 23,2 | 1304,226 | 694,627 | 0,694 | 1,064 | 11,552 |
| | 80 | 23,2 | 1306,743 | 694,653 | 0,678 | 0,97 | 9,370 |
| | 90 | 23,2 | 1308,243 | 694,720 | 0,666 | 0,910 | 8,045 |
| | 100 | 23,2 | 1309,398 | 695,165 | 0,647 | 0,849 | 6,842 |

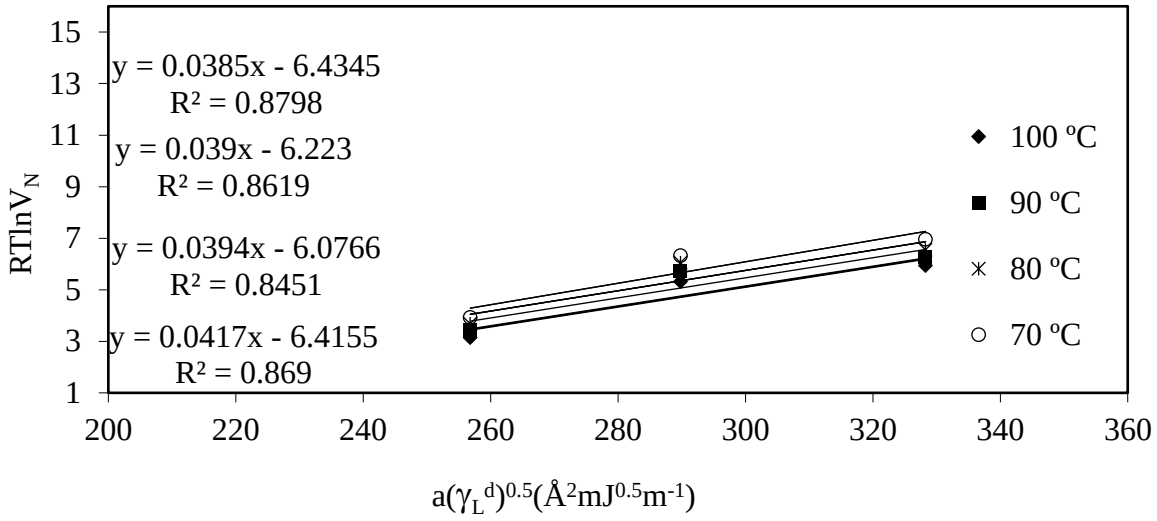



Şekil 7.5. Talaş için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık ($\ln V_N$) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının metoduna göre hesaplanmıştır. 70-80-90-100 ℃ sıcaklık aralıklarında hesaplanan $RT\ln V_N$ değerleri Çizelge 7.6.'de verilmiştir. Çizelge 6.1'deki değerler doğrultusunda *n*-Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.6'deki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.6)'den elde edilen doğruların eğimlerinden $\gamma sd$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.6. Talaş için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RT\ln V_N$ sonuçları

| **n-Alkanlar** | **$RT\ln V_N$ ( kJ / mol )** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **70** ℃ | **80** ℃ | **90** ℃ | **100** ℃ |
| **n-Heptan** | 3,927 | 3,673 | 3,435 | 3,141 |
| **n-Oktan** | 6,329 | 6,046 | 5,711 | 5,316 |
| **n-Nonan** | 6,955 | 6,543 | 6,268 | 5,938 |



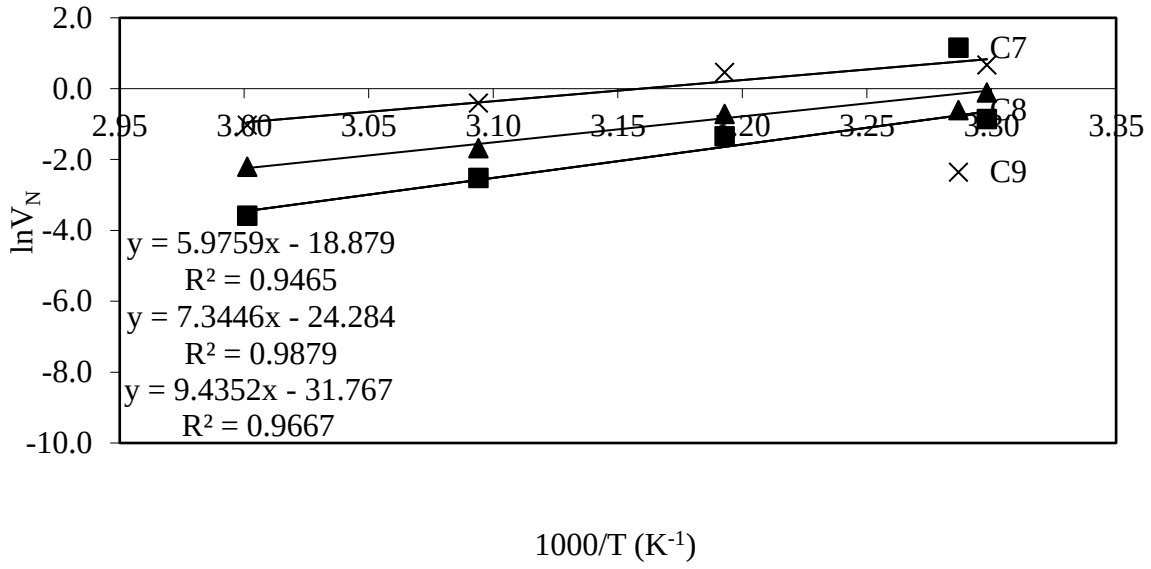

Şekil 7.6. Odun Talaşı için 70-100 ℃ sıcaklık aralığında $a.(\gamma L^{d})^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

### 7.1.4 Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin polivinilalkol (PVA) için hesaplanması

PVA için n-alkanların 30-40-50-60℃ sıcaklıklardaki verileri, kromatografik pik şartları, net tutunma hacmi ve tutunma süresi verileri Çizelge 7.7.'de gösterilmiştir. Çıkan verilerin grafik edilmesi ile Şekil 7.7 elde edilmiştir.

Çizelge 7.7. PVA için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (30-60 ℃)

| **n-Alkanlar** | **T (℃ )** | $T_0$ **(℃)** | $P_G$ **(mmHg)** | $P_Ç$ **(mmHg)** | $t_0$ **(s)** | $t_A$ **(s)** | $V_N$ $(cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 30 | 20,4 | 1287,131 | 596,456 | 0,792 | 0,809 | 0,426 |
| | 40 | 20,4 | 1291,095 | 600,434 | 0,767 | 0,777 | 0,259 |
| | 50 | 20,4 | 1291,941 | 601,228 | 0,744 | 0,747 | 0,080 |
| | 60 | 20,4 | 1290,440 | 599,827 | 0,722 | 0,723 | 0,028 |
| **n-Oktan** | 30 | 20,6 | 1287,645 | 596,995 | 0,792 | 0,828 | 0,901 |
| | 40 | 20,6 | 1289,002 | 598,277 | 0,767 | 0,786 | 0,492 |
| | 50 | 20,6 | 1289,383 | 598,899 | 0,744 | 0,751 | 0,187 |
| | 60 | 20,6 | 1290,010 | 599,422 | 0,722 | 0,726 | 0,110 |
| **n-Nonan** | 30 | 20,8 | 1286,793 | 596,479 | 0,792 | 0,87 | 1,951 |
| | 40 | 20,8 | 1290,779 | 600,342 | 0,767 | 0,828 | 1,580 |
| | 50 | 20,8 | 1290,906 | 600,469 | 0,744 | 0,769 | 0,668 |
| | 60 | 20,8 | 1291,020 | 600,361 | 0,722 | 0,735 | 0,358 |

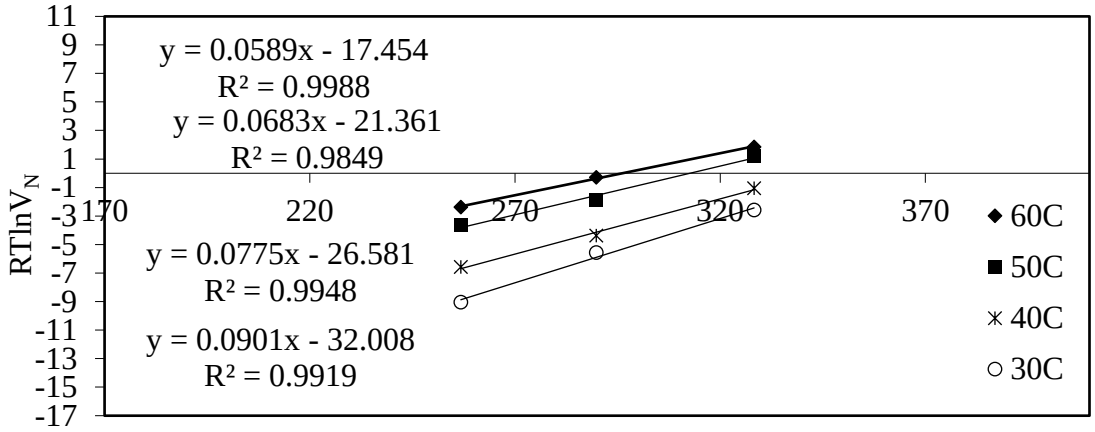



Şekil 7.7. PVA için 30-60 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık ($lnV_N$) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının metoduna göre hesaplanmıştır. 30-40-50-60 ℃ sıcaklık aralıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 7.8.'de verilmiştir. Çizelge 6.1'deki değerler doğrultusunda *n*-Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.8'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.8)'den elde edilen doğruların eğimlerinden $\gamma sd$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.8. PVA için 30-60 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

| **n-Alkanlar** | **$RTlnV_N$ ( kJ / mol )** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **30** ℃ | **40** ℃ | **50** ℃ | **60** ℃ |
| **n-Heptan** | 9,051 | 6,566 | 3,626 | 2,366 |
| **n-Oktan** | 5,559 | 4,365 | 1,907 | 0,288 |
| **n-Nonan** | 2,588 | 1,049 | 1,229 | 1,851 |



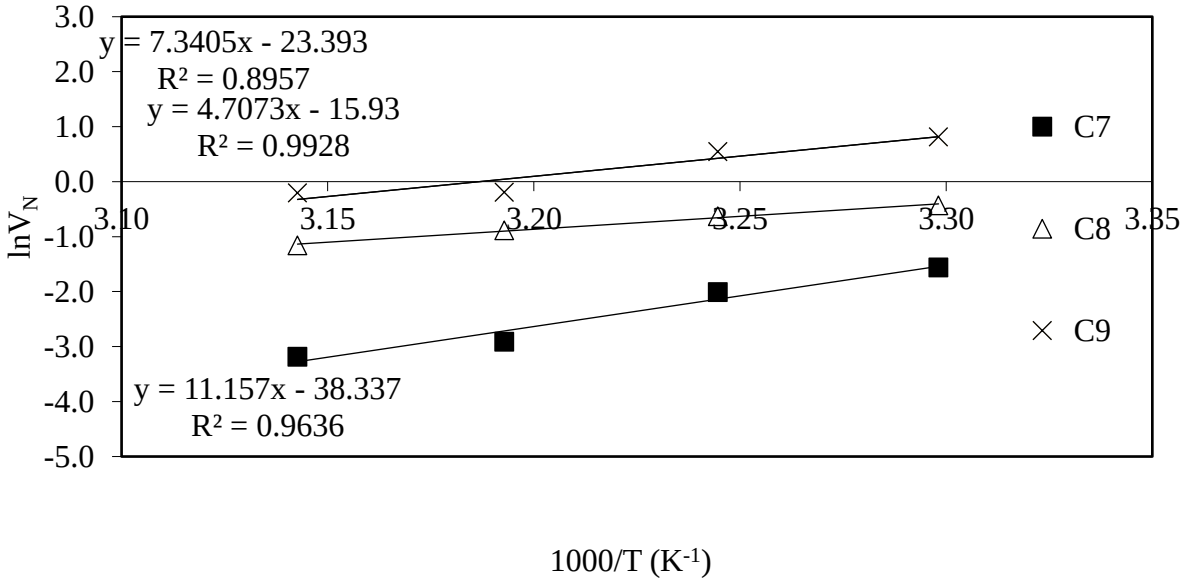

Şekil 7.8. PVA için 30-60 ℃ sıcaklık aralığında a.$(\gamma L^{d})^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

### 7.1.5 Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit için hesaplanması

Hemiselüloz dolgulu muz kabuğu için n-alkanların 30-35-40-45℃ sıcaklıklardaki verileri, kromatografik pik şartları, net tutunma hacmi ve tutunma süresi verileri Çizelge 7.9.'da gösterilmiştir.

Çizelge 7.9. Hemiselüloz dolgulu muz kabuğu için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (30-45 ℃)

| **n-Alkanlar** | **T (℃ )** | $T_0$ **(℃)** | $P_G$ **(mmHg)** | $P_Ç$ **(mmHg)** | $t_0$ **(s)** | $t_A$ **(s)** | $V_N$ $(cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 30 | 23,2 | 1375,101 | 687,551 | 0,789 | 0,797 | 0,210 |
| | 35 | 23,2 | 1373,574 | 686,788 | 0,775 | 0,78 | 0,134 |
| | 40 | 23,2 | 1374,881 | 687,441 | 0,765 | 0,767 | 0,054 |
| | 45 | 23,2 | 1373,458 | 686,730 | 0,752 | 0,7535 | 0,041 |
| **n-Oktan** | 30 | 22,8 | 1286,039 | 605,005 | 0,789 | 0,815 | 0,651 |
| | 35 | 22,8 | 1288,894 | 603,315 | 0,775 | 0,796 | 0,534 |
| | 40 | 22,8 | 1289,749 | 602,596 | 0,765 | 0,781 | 0,413 |
| | 45 | 22,8 | 1291,486 | 599,787 | 0,752 | 0,764 | 0,314 |
| **n-Nonan** | 30 | 23 | 1291,323 | 605,141 | 0,789 | 0,879 | 2,253 |
| | 35 | 23 | 1290,696 | 604,501 | 0,775 | 0,843 | 1,730 |
| | 40 | 23 | 1289,004 | 602,784 | 0,765 | 0,797 | 0,826 |
| | 45 | 23 | 1288,748 | 602,516 | 0,752 | 0,783 | 0,813 |

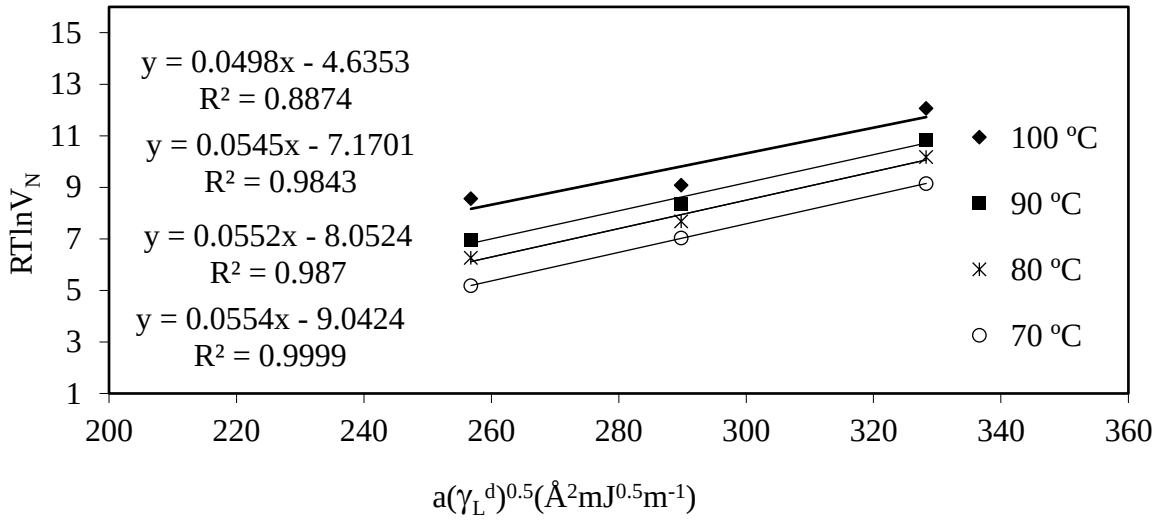



Şekil 7.9. Hemiselüloz dolgulu muz kabuğu için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık ($lnV_N$) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının metoduna göre hesaplanmıştır. 30-35-40-45℃ sıcaklık aralıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 7.10.'da verilmiştir. Çizelge 6.1'deki değerler doğrultusunda *n*-Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.10'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.10)'den elde edilen doğruların eğimlerinden $\gamma sd$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.10. Hemiselüloz dolgulu muz kabuğu için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

| n-Alkanlar | $RTlnV_N$ ( kJ / mol ) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **30** ℃ | **35** ℃ | **40** ℃ | **45** ℃ |
| **n-Heptan** | -8,027 | -7,463 | -5,240 | -4,123 |
| **n-Oktan** | -2,908 | -2,263 | -1,634 | -1,144 |
| **n-Nonan** | -0,517 | -0,486 | 1,424 | 2,145 |



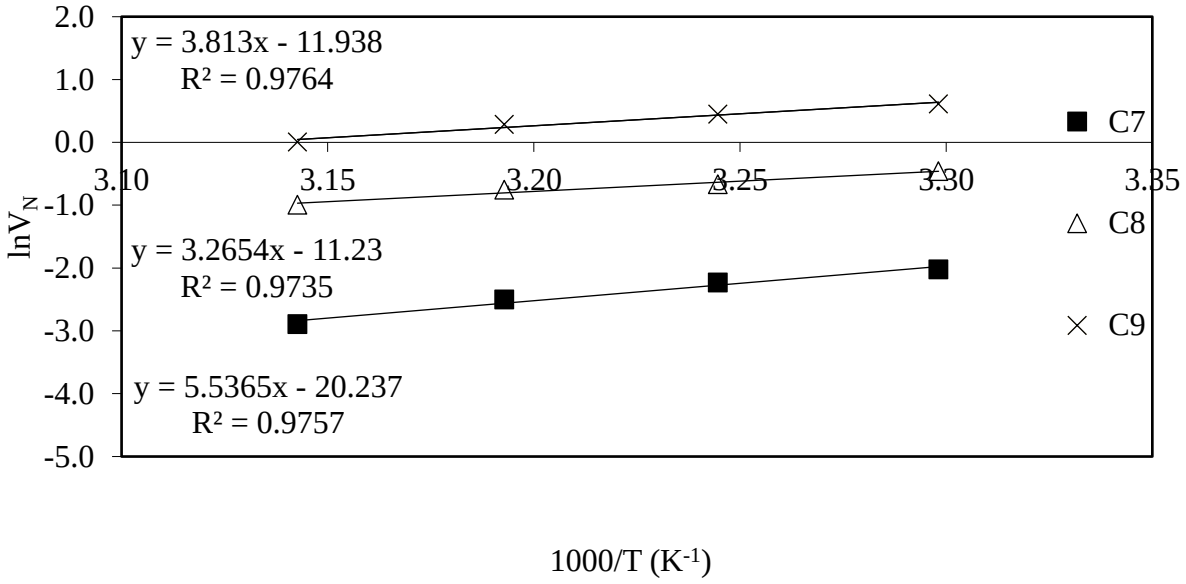

Şekil 7.10. Hemiselüloz dolgulu muz kabuğu 30-45 ℃ sıcaklık aralığında a.$(\gamma L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

### 7.1.6 Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin hemiselüloz dolgulu kompozit saman için hesaplanması

Hemiselüloz dolgulu saman için n-alkanların 30-35-40-45℃ sıcaklıklardaki verileri, kromatografik pik şartları, net tutunma hacmi ve tutunma süresi verileri Çizelge 7.11.'da gösterilmiştir.

Çizelge 7.11. Hemiselüloz dolgulu saman için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (30-45 ℃)

| **n-Alkanlar** | **T (℃ )** | $T_0$ **(℃)** | $P_G$ **(mmHg)** | $P_Ç$ **(mmHg)** | $t_0$ **(s)** | $t_A$ **(s)** | $V_N$ $(cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 30 | 21,6 | 1289,874 | 612,186 | 0,777 | 0,782 | 0,132 |
| | 35 | 21,6 | 1287,774 | 610,380 | 0,764 | 0,768 | 0,108 |
| | 40 | 21,6 | 1287,352 | 610,188 | 0,75 | 0,753 | 0,082 |
| | 45 | 21,6 | 1287,333 | 610,101 | 0,732 | 0,742 | 0,056 |
| **n-Oktan** | 30 | 22,6 | 1288,799 | 611,878 | 0,789 | 0,802 | 0,633 |
| | 35 | 22,6 | 1288,376 | 611,293 | 0,775 | 0,784 | 0,515 |
| | 40 | 22,6 | 1287,227 | 610,102 | 0,765 | 0,768 | 0,470 |
| | 45 | 22,6 | 1284,846 | 607,712 | 0,752 | 0,754 | 0,371 |
| **n-Nonan** | 30 | 23 | 1291,323 | 612,186 | 0,789 | 0,85 | 1,846 |
| | 35 | 23 | 1290,696 | 610,380 | 0,775 | 0,825 | 1,566 |
| | 40 | 23 | 1289,004 | 610,188 | 0,765 | 0,801 | 1,331 |
| | 45 | 23 | 1288,748 | 610,101 | 0,752 | 0,77 | 1,007 |

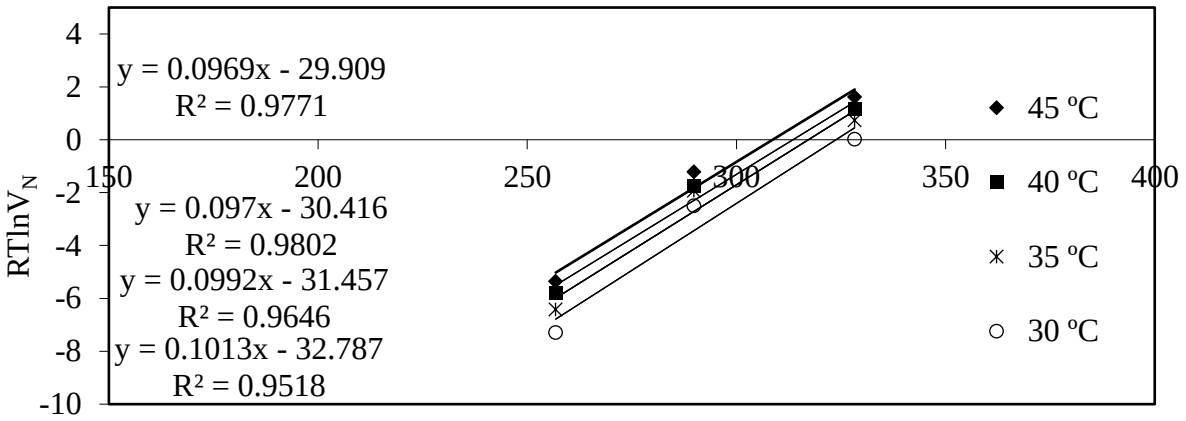



Şekil 7.11. Hemiselüloz dolgulu saman için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık ($lnV_N$) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının (1991) metoduna göre hesaplanmıştır. 30-35-40-45℃ sıcaklık aralıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 7.12.'da verilmiştir. Çizelge 6.1'deki değerler doğrultusunda *n*-Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.12'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.12)'den elde edilen doğruların eğimlerinden $\gamma sd$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.12. Hemiselüloz dolgulu saman için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

| **n-Alkanlar** | **$RTlnV_N$ ( kJ / mol )** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **30** ℃ | **35** ℃ | **40** ℃ | **45** ℃ |
| **n-Heptan** | -7,288 | -6,410 | -5,807 | -5,352 |
| **n-Oktan** | -2,499 | -1,930 | -1,730 | -1,212 |
| **n-Nonan** | 0,019 | 0,736 | 1,168 | 1,618 |



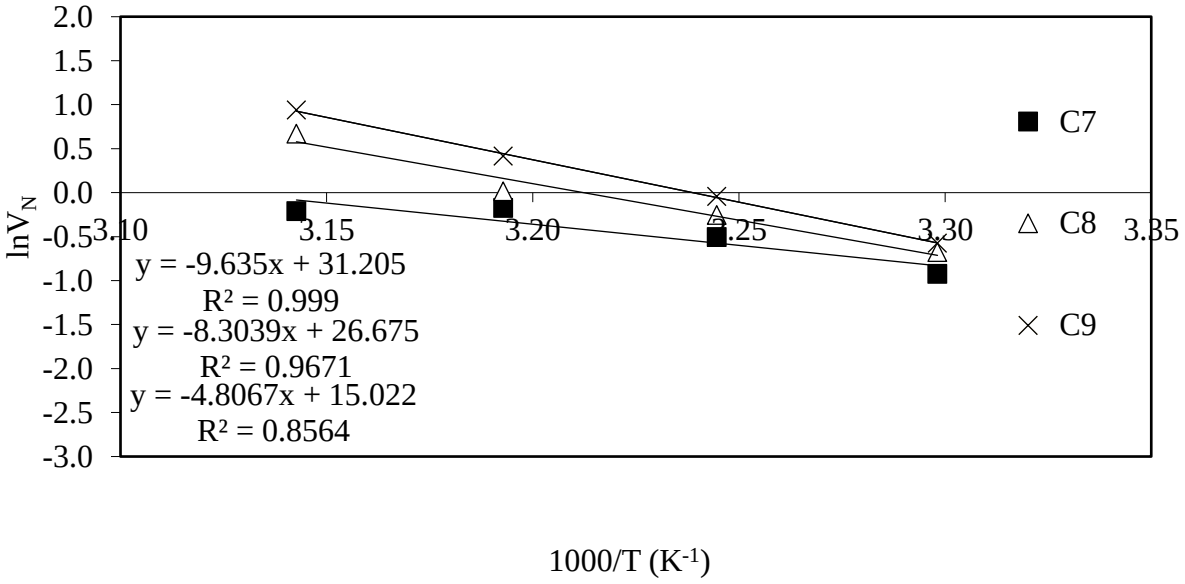

Şekil 7.12. Hemiselüloz dolgulu saman 30-45 ℃ sıcaklık aralığında $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

### 7.1.7 Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin hemiselüloz dolgulu kompozit odun talaşı için hesaplanması

Hemiselüloz dolgulu odun talaşı için n-alkanların 30-35-40-45℃ sıcaklıklardaki verileri, kromatografik pik şartları, net tutunma hacmi ve tutunma süresi verileri Çizelge 7.13.'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.13. Hemiselüloz dolgulu odun talaşı için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (30-45 ℃)

| **n-Alkanlar** | **T (℃ )** | $T_0$ **(℃)** | $P_G$ **(mmHg)** | $P_Ç$ **(mmHg)** | $t_0$ **(s)** | $t_A$ **(s)** | $V_N$ $(cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 30 | 21,8 | 1370,178 | 685,090 | 1,06 | 1,08 | 0,396 |
| | 35 | 21,8 | 1370,229 | 685,115 | 1,014 | 1,044 | 0,604 |
| | 40 | 21,8 | 1370,233 | 685,117 | 0,97 | 1,011 | 0,839 |
| | 45 | 21,8 | 1370,933 | 685,467 | 0,96 | 0,999 | 0,811 |
| **n-Oktan** | 30 | 22,4 | 1164,447 | 479,311 | 1,06 | 1,09 | 0,509 |
| | 35 | 22,4 | 1164,096 | 478,957 | 1,014 | 1,059 | 0,776 |
| | 40 | 22,4 | 1164,466 | 479,311 | 0,97 | 1,028 | 1,016 |
| | 45 | 22,4 | 1164,086 | 478,905 | 0,96 | 1,07 | 1,957 |
| **n-Nonan** | 30 | 22,6 | 1291,323 | 605,141 | 1,06 | 1,09 | 0,564 |
| | 35 | 22,6 | 1290,696 | 604,501 | 1,014 | 1,0642 | 0,959 |
| | 40 | 22,6 | 1289,004 | 602,784 | 0,97 | 1,048 | 1,513 |
| | 45 | 22,6 | 1288,748 | 602,516 | 0,96 | 1,09 | 2,561 |

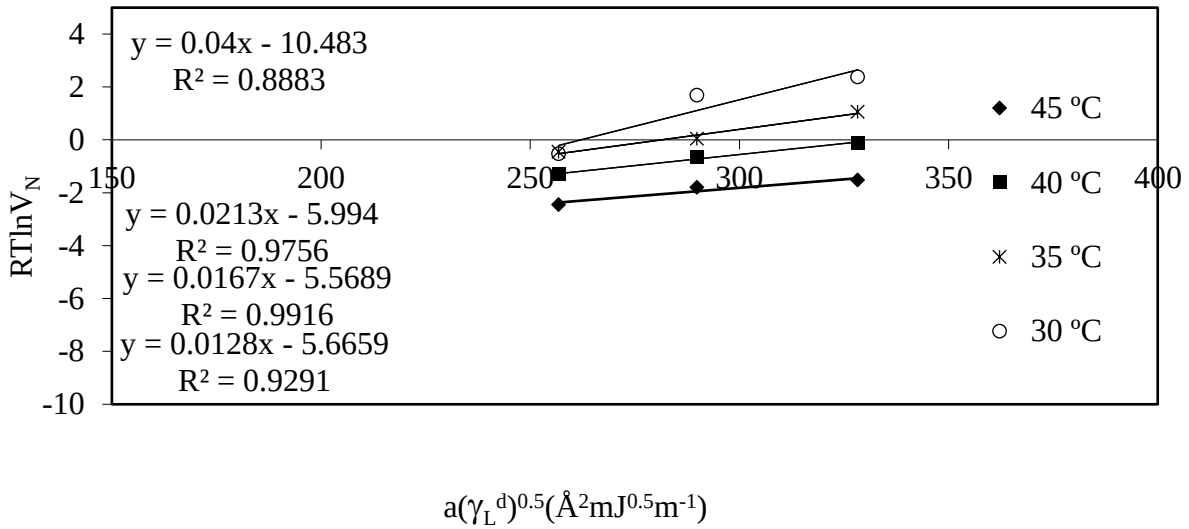



Şekil 7.13. Hemiselüloz dolgulu odun talaşı için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık ($lnV_N$) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının metoduna göre hesaplanmıştır. 30-35-40-45℃ sıcaklık aralıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 7.14.'da verilmiştir$_s$ Çizelge 6.1'deki değerler doğrultusunda *n*-Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.14'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.14)'den elde edilen doğruların eğimlerinden $\gamma sd$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.14. Hemiselüloz dolgulu odun talaşı için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

| | **$RTlnV_N$ ( kJ / mol )** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **30** ℃ | **35** ℃ | **40** ℃ | **45** ℃ |
| **n-Heptan** | -0,527 | -0,448 | -1,311 | -2,448 |
| **n-Oktan** | 1,693 | 0,041 | -0,662 | -1,799 |
| **n-Nonan** | 2,375 | 1,063 | -0,112 | -1,519 |




$a(\gamma_L^d)^{0.5}(Å^2mJ^{0.5}m^{-1})$

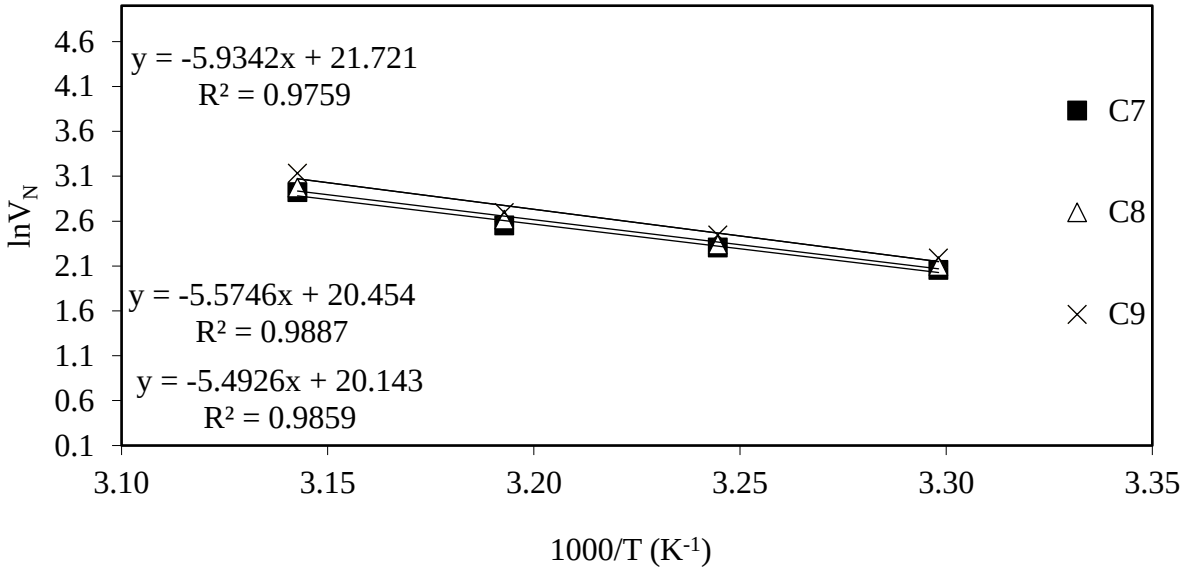
Şekil 7.14. Hemiselüloz dolgulu odun talaşı 30-45 ℃ sıcaklık aralığında $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

### 7.1.8 Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin muz kabuğu dolgulu kompozit için hesaplanması

Dolgulu kompozit muz kabuğu için n-alkanların 35-40-45-50℃ sıcaklıklardaki verileri, kromatografik pik şartları, net tutunma hacmi ve tutunma süresi verileri Çizelge 7.15.'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.15. Dolgulu kompozit muz kabuğu için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (35-50 ℃)

| **n-Alkanlar** | **T (℃ )** | $T_0$ **(℃)** | $P_G$ **(mmHg)** | $P_Ç$ **(mmHg)** | $t_0$ **(s)** | $t_A$ **(s)** | $V_N$ $(cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 35 | 21,4 | 1373,435 | 686,718 | 1,645 | 1,94 | 7,807 |
| | 40 | 21,4 | 1373,540 | 686,771 | 1,308 | 1,681 | 10,034 |
| | 45 | 21,4 | 1373,773 | 686,887 | 1,095 | 1,564 | 12,821 |
| | 50 | 21,4 | 1373,838 | 686,920 | 0,758 | 1,428 | 18,609 |
| **n-Oktan** | 35 | 22,8 | 1298,112 | 611,248 | 1,645 | 1,97 | 8,173 |
| | 40 | 22,8 | 1297,018 | 610,296 | 1,308 | 1,713 | 10,347 |
| | 45 | 22,8 | 1295,483 | 608,766 | 1,095 | 1,623 | 13,695 |
| | 50 | 22,8 | 1293,681 | 606,982 | 0,758 | 1,5 | 19,529 |
| **n-Nonan** | 35 | 23 | 1297,425 | 610,766 | 1,645 | 2 | 8,920 |
| | 40 | 23 | 1296,764 | 610,049 | 1,308 | 1,76 | 11,539 |
| | 45 | 23 | 1295,590 | 608,684 | 1,095 | 1,667 | 14,823 |
| | 50 | 23 | 1293,160 | 606,223 | 0,758 | 1,63 | 22,920 |

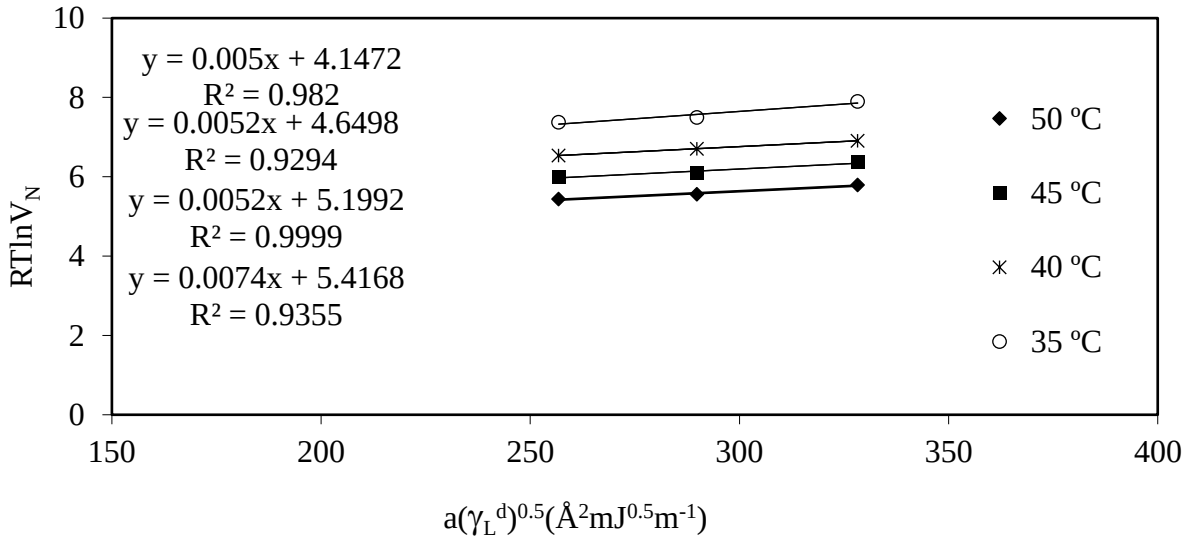



Şekil 7.15. Dolgulu kompozit muz kabuğu için 35-50 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık ($lnV_N$) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının metoduna göre hesaplanmıştır. 35-40-45-50℃ sıcaklık aralıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 7.16.'da verilmiştir. Çizelge 6.1'deki değerler doğrultusunda *n*-Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.16'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.16)'den elde edilen doğruların eğimlerinden $\gamma sd$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.16. Dolgulu kompozit muz kabuğu için 35-50℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

| **n-Alkanlar** | **$RTlnV_N$ ( kJ / mol )** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **35** ℃ | **40** ℃ | **45** ℃ | **50** ℃ |
| **n-Heptan** | 7,370 | 6,537 | 6,005 | 5,437 |
| **n-Oktan** | 7,492 | 6,706 | 6,085 | 5,558 |
| **n-Nonan** | 7,895 | 6,909 | 6,368 | 5,789 |



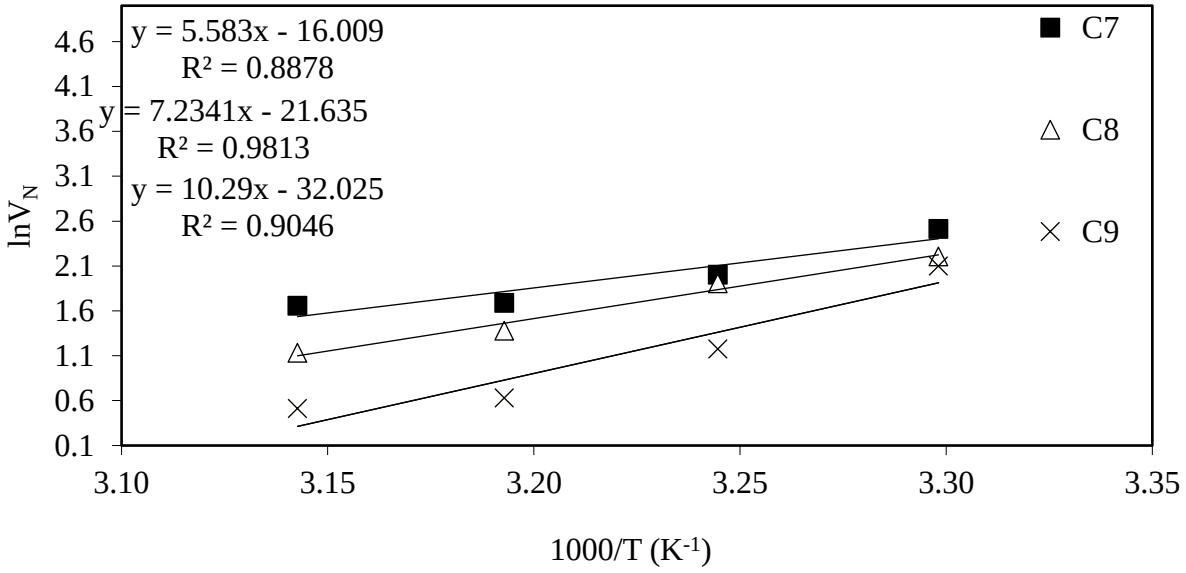

Şekil 7.16. Dolgu kompozit muz kabuğu 35-50 ℃ sıcaklık aralığında $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

### 7.1.9 Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin dolgu kompozit saman için hesaplanması

Dolgulu kompozit saman için n-alkanların 30-35-40-45℃ sıcaklıklardaki verileri, kromatografik pik şartları, net tutunma hacmi ve tutunma süresi verileri Çizelge 7.17.'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.17. Dolgulu kompozit saman için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (30-45 ℃)

| **n-Alkanlar** | **T (℃ )** | $T_0$ **(℃)** | $P_G$ **(mmHg)** | $P_Ç$ **(mmHg)** | $t_0$ **(s)** | $t_A$ **(s)** | $V_N$ $(cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 35 | 21,6 | 1353,489 | 676,745 | 0,991 | 1,457 | 12,324 |
| | 40 | 21,6 | 1353,594 | 676,798 | 0,973 | 1,249 | 7,420 |
| | 45 | 21,6 | 1353,943 | 676,972 | 0,94 | 1,138 | 5,409 |
| | 50 | 21,6 | 1354,398 | 677,200 | 0,881 | 1,07 | 5,246 |
| **n-Oktan** | 35 | 22,6 | 1288,799 | 611,878 | 0,991 | 1,349 | 9,067 |
| | 40 | 22,6 | 1288,376 | 611,293 | 0,973 | 1,235 | 6,742 |
| | 45 | 22,6 | 1287,237 | 610,102 | 0,94 | 1,092 | 3,972 |
| | 50 | 22,6 | 1284,837 | 607,712 | 0,881 | 0,998 | 3,101 |
| **n-Nonan** | 35 | 23 | 1289,350 | 612,186 | 0,991 | 1,314 | 8,170 |
| | 40 | 23 | 1287,612 | 610,380 | 0,973 | 1,099 | 3,236 |
| | 45 | 23 | 1287,581 | 610,188 | 0,94 | 1,012 | 1,879 |
| | 50 | 23 | 1287,789 | 610,101 | 0,881 | 0,944 | 1,670 |

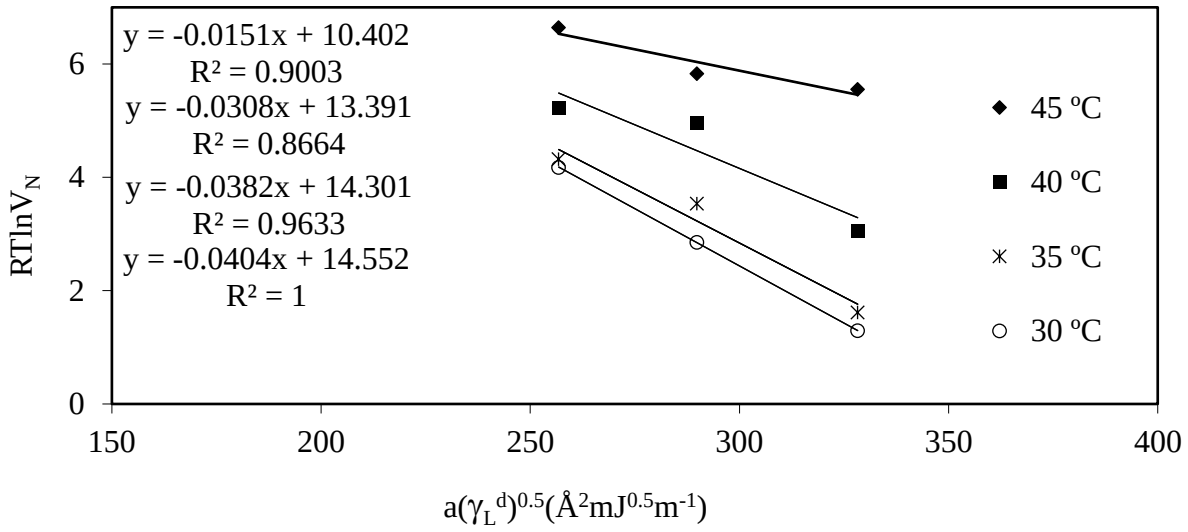



Şekil 7.17. Dolgulu kompozit saman için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık ($\ln V_N$) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının metoduna göre hesaplanmıştır. 30-35-40-45℃ sıcaklık aralıklarında hesaplanan $RT\ln V_N$ değerleri Çizelge 7.18.'da verilmiştir. Çizelge 6.1'deki değerler doğrultusunda *n*-Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.18'deki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.18)'den elde edilen doğruların eğimlerinden $\gamma sd$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.18. Dolgulu kompozit saman için 35-50℃ sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

| **n-Alkanlar** | **$RTlnV_N$ ( kJ / mol )** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **35** ℃ | **40** ℃ | **45** ℃ | **50** ℃ |
| **n-Heptan** | 4,178 | 4,326 | 5,219 | 6,644 |
| **n-Oktan** | 2,853 | 3,537 | 4,969 | 5,829 |
| **n-Nonan** | 1,293 | 1,619 | 3,057 | 5,552 |



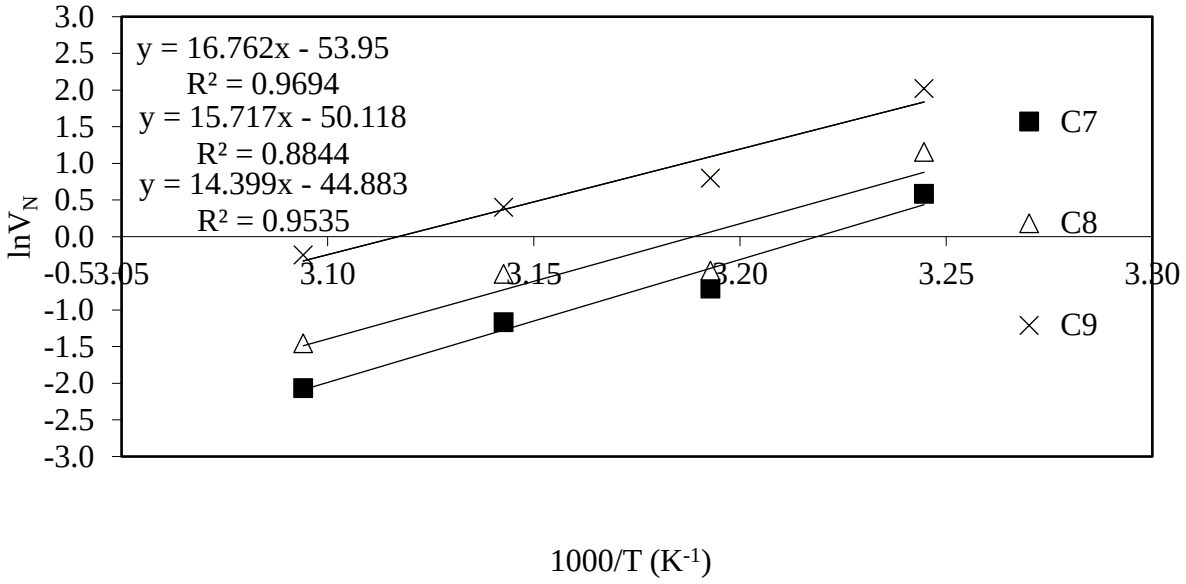

Şekil 7.18. Dolgulu kompozit saman için 35-50℃ sıcaklık aralığında $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

### 7.1.10 Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin dolgu kompozit odun talaşı için hesaplanması

Dolgulu kompozit odun talaşı için n-alkanların 30-35-40-45℃ sıcaklıklardaki verileri, kromatografik pik şartları, net tutunma hacmi ve tutunma süresi verileri Çizelge 7.19.'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.19. Dolgulu kompozit odun talaşı için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (35-50 ℃)

| **n-Alkanlar** | **T (℃ )** | $T_0$ **(℃)** | $P_G$ **(mmHg)** | $P_Ç$ **(mmHg)** | $t_0$ **(s)** | $t_A$ **(s)** | $V_N$ $(cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **n-Heptan** | 35 | 22 | 1370,178 | 9,246758 | 0,951 | 1,04 | 1,792 |
| | 40 | 22 | 1370,229 | 9,268267 | 0,905 | 0,929 | 0,491 |
| | 45 | 22 | 1370,233 | 9,235249 | 0,821 | 0,836 | 0,312 |
| | 50 | 22 | 1370,933 | 9,223204 | 0,8 | 0,806 | 0,127 |
| **n-Oktan** | 35 | 24 | 1160,080 | 9,1836 | 0,951 | 1,137 | 3,176 |
| | 40 | 24 | 1164,138 | 9,2615 | 0,905 | 0,941 | 0,627 |
| | 45 | 24 | 1164,447 | 9,2684 | 0,821 | 0,855 | 0,602 |
| | 50 | 24 | 1164,045 | 9,2605 | 0,8 | 0,813 | 0,234 |
| **n-Nonan** | 35 | 24,2 | 1288,698 | 11,6507 | 0,951 | 1,348 | 7,534 |
| | 40 | 24,2 | 1288,979 | 11,6559 | 0,905 | 1,02 | 2,218 |
| | 45 | 24,2 | 1290,721 | 11,6891 | 0,821 | 0,897 | 1,491 |
| | 50 | 24,2 | 1291,373 | 11,7015 | 0,8 | 0,839 | 0,777 |

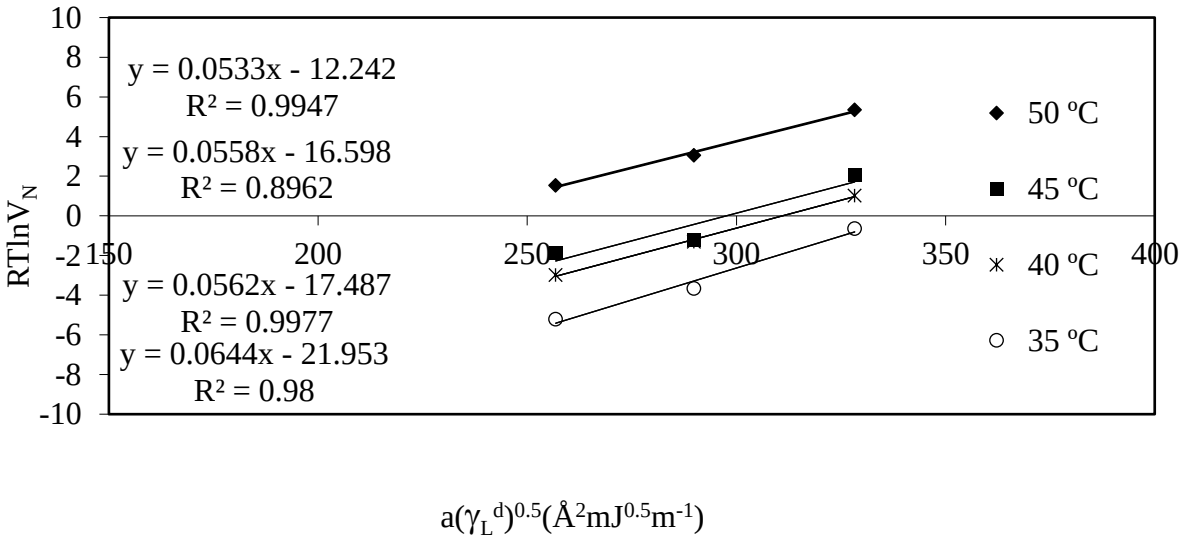



Şekil 7.19. Dolgulu kompozit odun talaşı için 30-45 ℃ sıcaklık aralığında (1000/T) ye karşılık (ln$V_N$) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının metoduna göre hesaplanmıştır. 30-35-40-45℃ sıcaklık aralıklarında hesaplanan RTln$V_N$ değerleri Çizelge 7.20.'da verilmiştir. Çizelge 6.1'deki değerler doğrultusunda *n*-Alkan serisi için hesaplanan a.$(\gamma L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.20'deki RTln$V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.20)'den elde edilen doğruların eğimlerinden $\gamma sd$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.20. Dolgulu kompozit odun talaşı için 35-50°C sıcaklık aralığında n-Alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

| n-Alkanlar | $RTlnV_N$ ( kJ / mol ) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **35** °C | **40** °C | **45** °C | **50** °C |
| **n-Heptan** | -5,208 | -2,986 | -1,852 | 1,543 |
| **n-Oktan** | -3,664 | -1,300 | -1,215 | 3,057 |
| **n-Nonan** | -0,634 | 1,024 | 2,074 | 5,342 |




Şekil 7.20. Dolgulu kompozit odun talaşı için 35-50°C sıcaklık aralığında $a.(\gamma L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

# 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 8.1. Yüzey Enerjisi Dağılım Bileşeni

Çizelge 8.1. İşlem görmemiş biyokütle, hemiselüloz dolgulu kompozit ve dolgulu kompozit muz kabuğu, buğday samanı ve odun talaşının sıcaklıkla $\gamma_s^d$ değerlerinin değişimi

| | | **Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, $\gamma_S{}^d$ (mJ/$m^2$)** | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | **70** ℃ | **80** ℃ | **90** ℃ | **100** ℃ |
| **Biyokütle** | **MK** | 21,184 | 21,001 | 20,481 | 17,134 |
| | **BS** | 34,090 | 32,931 | 20,506 | 15,417 |
| | **OT** | 11,978 | 10,721 | 10,468 | 10,234 |
| | | **30** ℃ | **40** ℃ | **50** ℃ | **60** ℃ |
| **Polimer** | **PVA** | 58,807 | 41,380 | 29,997 | 20,126 |
| | | **30** ℃ | **35** ℃ | **40** ℃ | **45** ℃ |
| **Biyokütleden elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit** | **MKHDK** | 74,521 | 63,899 | 59,520 | 53,008 |
| | **SHDK** | 70,730 | 67,844 | 64,926 | 64,773 |
| | **THDK** | 11,033 | 3,131 | 1,927 | 1,137 |
| | | **35**℃ | **40**℃ | **45**℃ | **50**℃ |
| **Biyokütle içeren dolgulu kompozit** | **MKDK** | 0,381 | 0,187 | 0,183 | 0,17 |
| | **SDK** | 11,250 | 10,066 | 6,534 | 1,565 |
| | **TDK** | 28,618 | 21,813 | 21,463 | 19,626 |

Polimer PVA'nın 30-60℃ sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 20,126 ve 58,807 $mJ/m^2$ değerleri arasında olduğu görülmektedir.

Biyokütle içeren muz kabuğunun 70-100 ℃ sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 17,134 ve 21,184 $mJ/m^2$ değerleri arasında olduğu görülmektedir. Hemiselüloz dolgulu kompozit muz kabuğunun 30-45℃ sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 53,008 ve 74,521 $mJ/m^2$ değerleri arasında olduğu görülmektedir. Dolgulu kompozit muz kabuğunun 35-50 ℃ sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 0,17 ve 0,381 $mJ/m^2$değerleri arasında olduğu görülmektedir.

Biyokütle içeren buğday samanının 70-100 ℃ sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 15,417 ve 34,090 $mJ/m^2$ değerleri arasında olduğu görülmektedir. Hemiselüloz dolgulu kompozit buğday samanının 30-45℃ sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 64,773 ve 70,730 $mJ/m^2$ değerleri arasında olduğu görülmektedir. Dolgulu kompozit buğday samanının 35-50℃ sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 1,565 ve 11,250 $mJ/m^2$değerleri arasında olduğu görülmektedir.

Biyokütle içeren odun talaşının 70-100 ℃ sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 10,234 ve 11,978 $mJ/m^2$ değerleri arasında olduğu görülmektedir. Hemiselüloz dolgulu kompozit odun talaşının 30-45℃ sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 1,137 ve 11,033 $mJ/m^2$ değerleri arasında olduğu görülmektedir. Dolgulu kompozit odun talaşının 35-50℃ sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 19,626 ve 28,618 $mJ/m^2$değerleri arasında olduğu görülmektedir. Sonuçlara göre yüzey enerjisi dağılım bileşeni değerleri, tüm maddelerde artan sıcaklıkla birlikte azalmıştır.

Çözücü olarak kloroform kullanılarak çözelti karıştırma yöntemiyle hazırlanan PMMA/OMt nanokompozitlerinde incelenen malzemelerin $\gamma_s^d$ değerleri artan kolon sıcaklığı ile kademeli olarak azalmıştır. $\gamma_s^d$ değerleri PMMA0, 40 ℃'de 40,9 $mJ/m^2$ ile 70

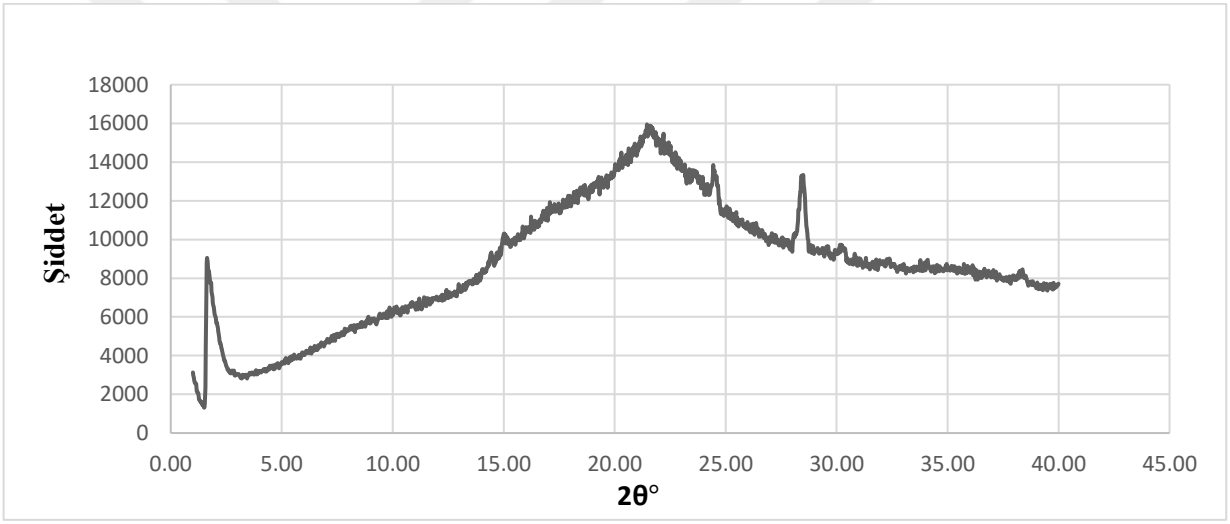
°C'de 33,5 $mJ/m^2$arasında değişir. Öğütülmüş PMMA'nın $\gamma_s^d$ değeri 47.6 ℃'de 38.8 $mJ/m^2$olarak bulunmuştur. PMMA/OMt nanokompozitleri, çalışılan sıcaklıklarda saf PMMA'dan daha yüksek yüzey serbest enerjisine ve OMt'den daha düşük yüzey serbest enerjisine sahiptir. PMMA2'nin $\gamma_s^d$ değerleri genellikle PMMA5'inkinden daha düşüktür ve artan sıcaklıkla PMMA5'inkinden daha hızlı bir oranda düşmüştür. OMt, PMMA'ya göre muhtemelen iyi ıslanabilirlik ve yapışma özellikleri sağlayacaktır (Bilgiç ve Karakehya, 2016). PVC nanokompozitlerin yüzey serbest enerjisinin $\gamma_s^d$ değerleri sırasıyla 39,6, 40.2, 41,6 ve 34,0 $mJ/m^2$olarak hesaplanmıştır. Yüzey aktivitelerinde dispersif etkileşimler artan sıcaklıkla azalmıştır. Literatürde saf PVC'nin $\gamma_s^d$değeri 50,1 ℃'de 33.4 $mJ/m^2$olarak bildirilmiştir. OKK1, OKK5, OKK10 ve NKK5 için yüzey serbest enerjisinin dispersif bileşen değerleri 50,1 C'de sırasıyla 39.6, 40.2, 41.6 ve 34.0 $mJ/m^2$olarak hesaplanmıştır. oMMT/PVC nanokompozitlerde oMMT miktarının artmasıyla $\gamma_s^d$değerleri artmıştır. NKK5'in $\gamma_s^d$değerindeki önemli düşüş MMT ilavesinin sonucu, PVC'deki oMMT kadar iyi olmayan MMT'nin dağılmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla NKK5'in yüzey özellikleri PVC'ye MMT'den daha benzer (Bilgiç ve Karakehya, 2014). $\gamma_s^d$ değeri, yüzeyin n-alkanlarla etkileşimini temsil eder ve dolayısıyla yüzeyin probu ne kadar kolay polarize edebileceğinin bir ölçüsüdür. Uygulama açısından, yüzey enerjisi ne kadar yüksek olursa, daha reaktif yüzey anlamına gelir. OMt, PS0, PS2 ve PS5 malzemelerinin $\gamma_s^d$ değerleri artan sıcaklıkla kademeli olarak azalmıştır. PS0'ın $\gamma_s^d$ değerleri, 40 °C'de 33,7 $mJ/m^2$ile 70 °C'de 25,1 $mJ/m^2$arasında değişmektedir. OMt/PS nanokompozitleri, saf PS'den daha yüksek $\gamma_s^d$ değerleri gösterdi. OMt/PS nanokompozitleri, saf PS'den daha yüksek yüzey serbest enerjisine ve OMt'den daha düşük yüzey serbest enerjisine sahiptir ve PS2 ve PS5'in $\gamma_s^d$ değerleri çalışılan sıcaklıklarda çok yakındır (Bilgiç ve Karakehya, 2016).

Bu değerlerle kıyaslandığında, yüzey enerjisi dağılım bileşeni değerleri, tüm maddelerde artan sıcaklıkla birlikte azalmıştır. Biyokütleden elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit MKHDK ve SHDK değerleri, sırasıyla saf biyokütle ve biyokütle içeren dolgulu kompozit değerlerinden daha yüksektir ve daha reaktiftir. Biyokütle içeren dolgulu kompozit TDK nanokompozitleri, çalışılan sıcaklıklarda biyokütleden elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit THDK'dan daha yüksek yüzey serbest enerjisine sahiptir. Biyokütle içeren dolgulu kompozitlerde polimerin varlığı yüzey enerjisini düşürmüştür.

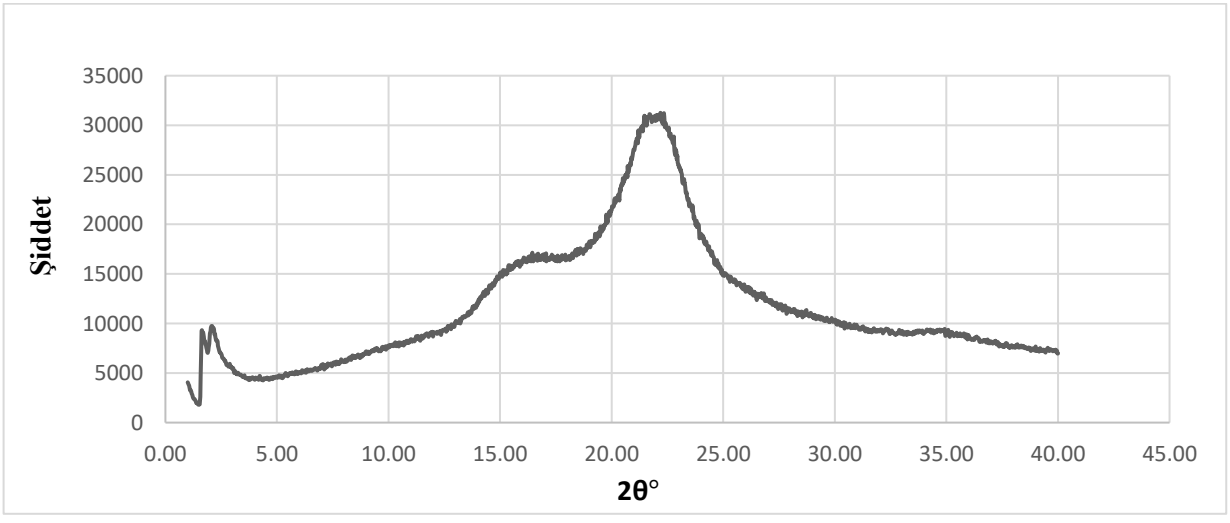
Hemiselüloz dolgulu kompozitler, biyokütle dolgulu kompozitlere göre muhtemelen iyi ıslanabilirlik ve yapışma özellikleri sağlayacaktır. Hemiselüloz varlığı beklenildiği gibidir.

## 8.2. XRD Difraktogramları

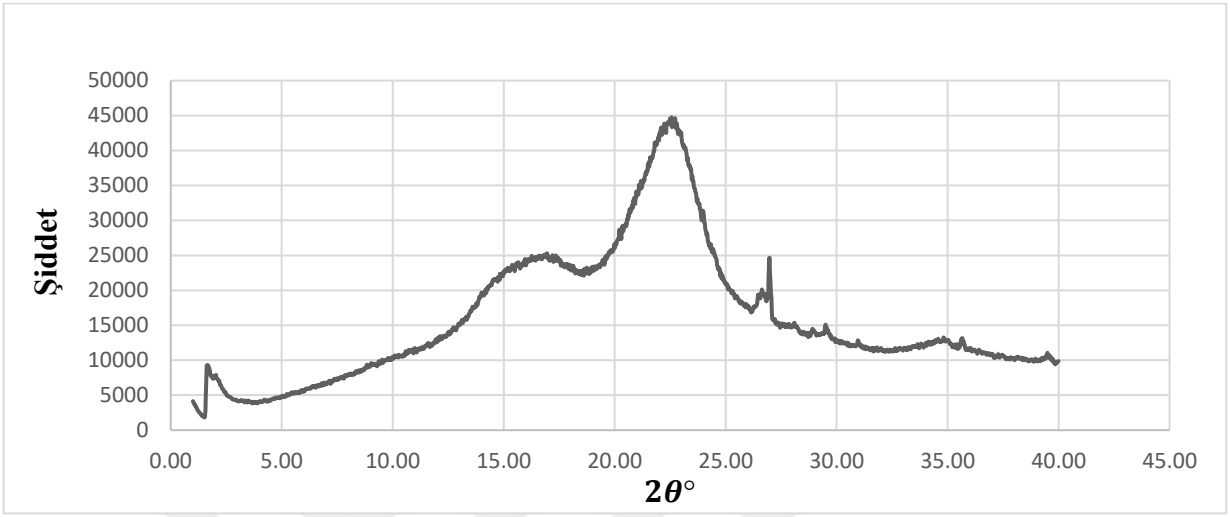
Muz kabuğu, buğday samanı ve odun talaşının işlem görmemiş biyokütle numuneleri ile hemiselüloz dolgulu ve dolgulu kompozit numunelerinin XRD Difraktogramları sırasıyla Şekil 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9 da verilmiştir.



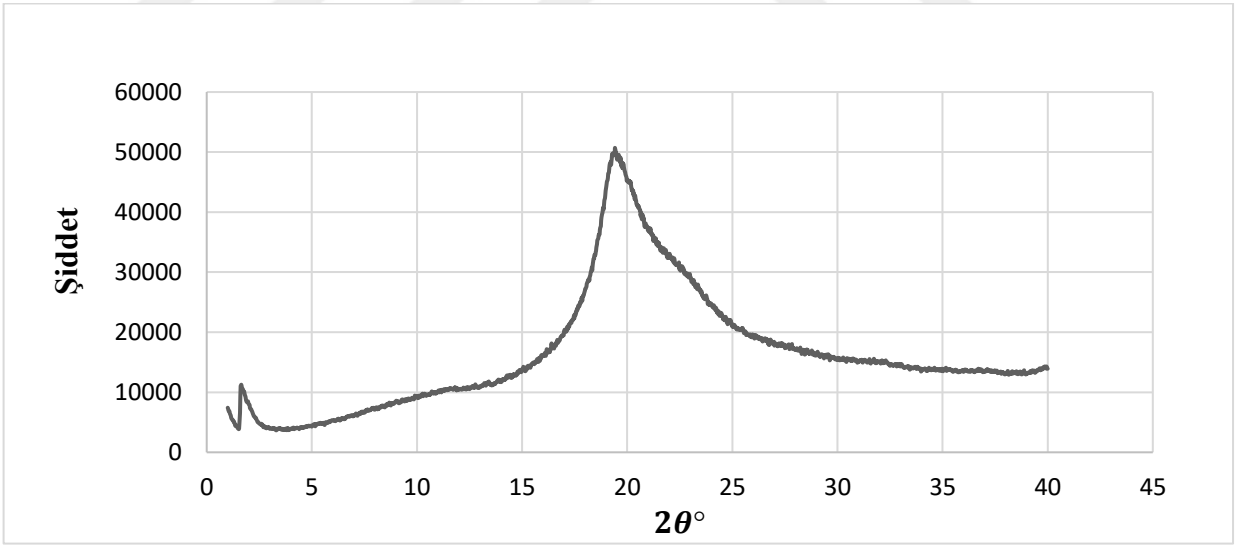

Şekil 8.1. Muz Kabuğu XRD Difraktogramı



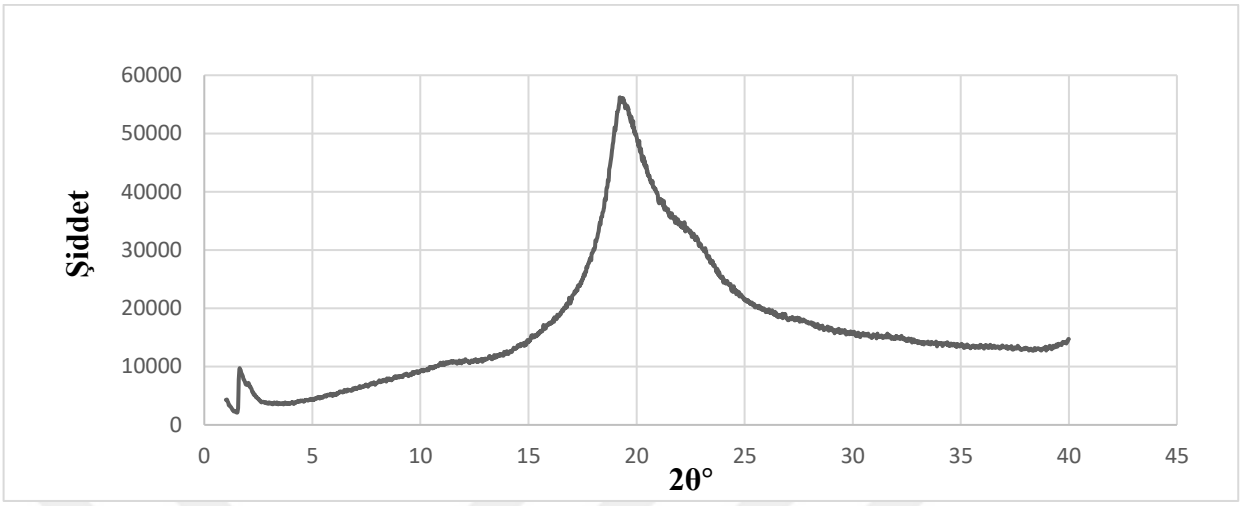
Şekil 8.2. Saman XRD Difraktogramı



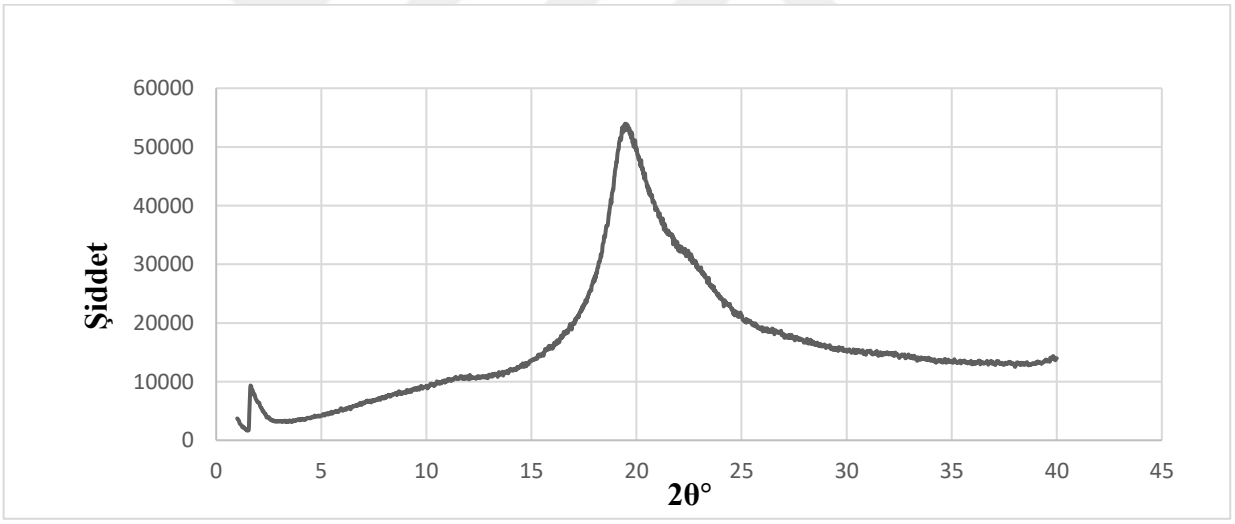

Şekil 8.3. Odun Talaşı XRD Difraktogramı



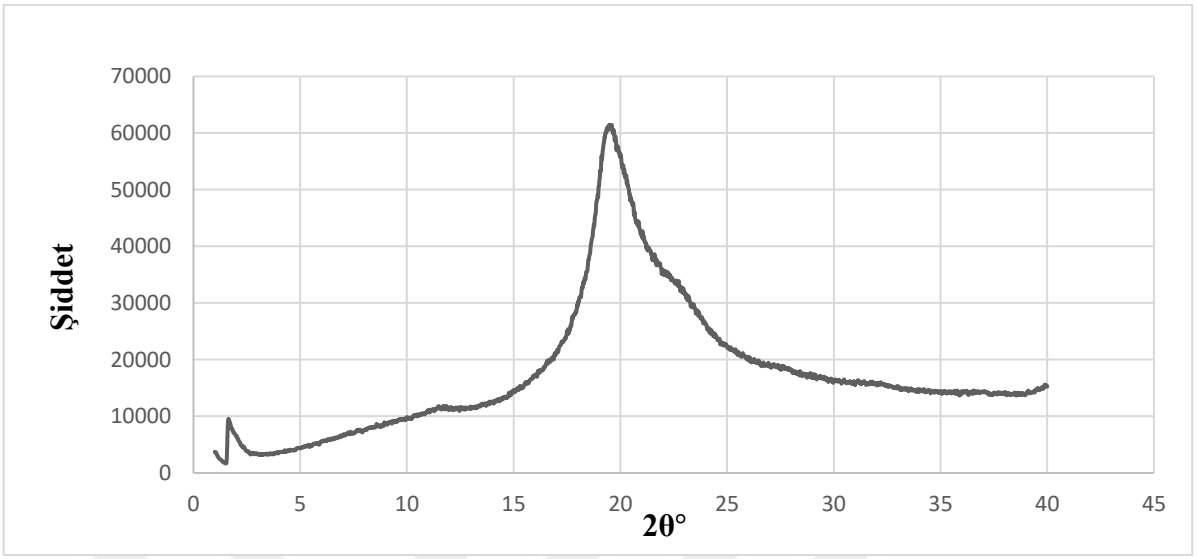

Şekil 8.4. Muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit XRD Difraktogramı



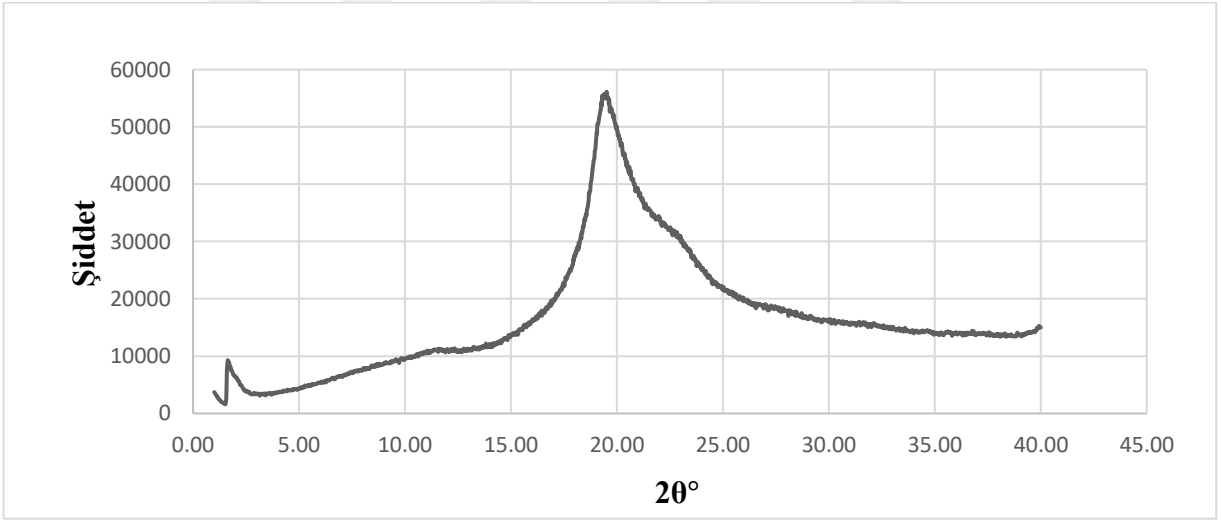

Şekil 8.5. Samandan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit XRD Difraktogramı



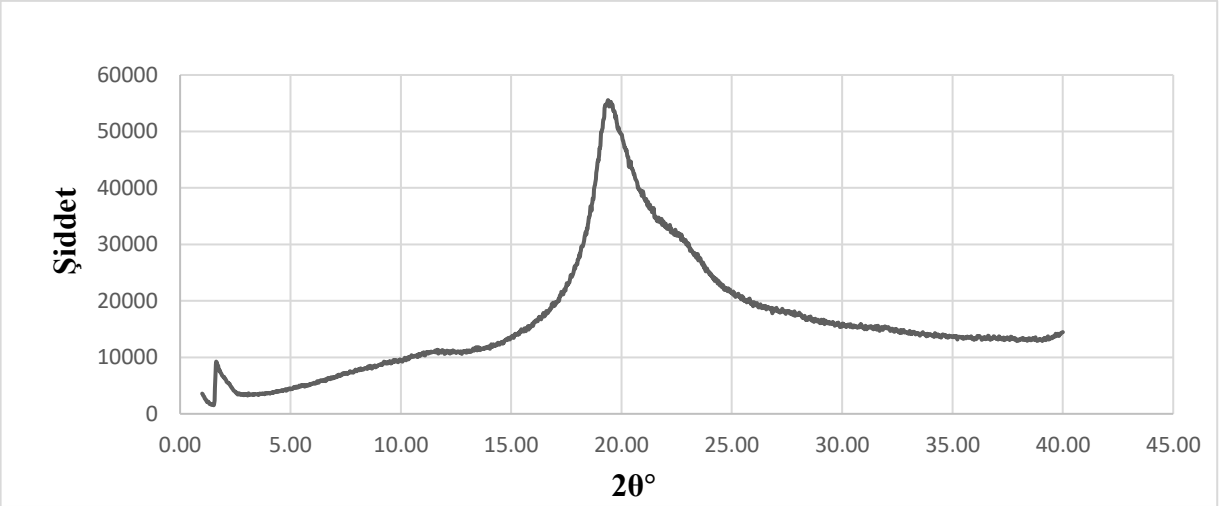

Şekil 8.6. Talaşdan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit XRD Difraktogramı




Şekil 8.7. Muz kabuğu dolgulu kompozit XRD Difraktogramı



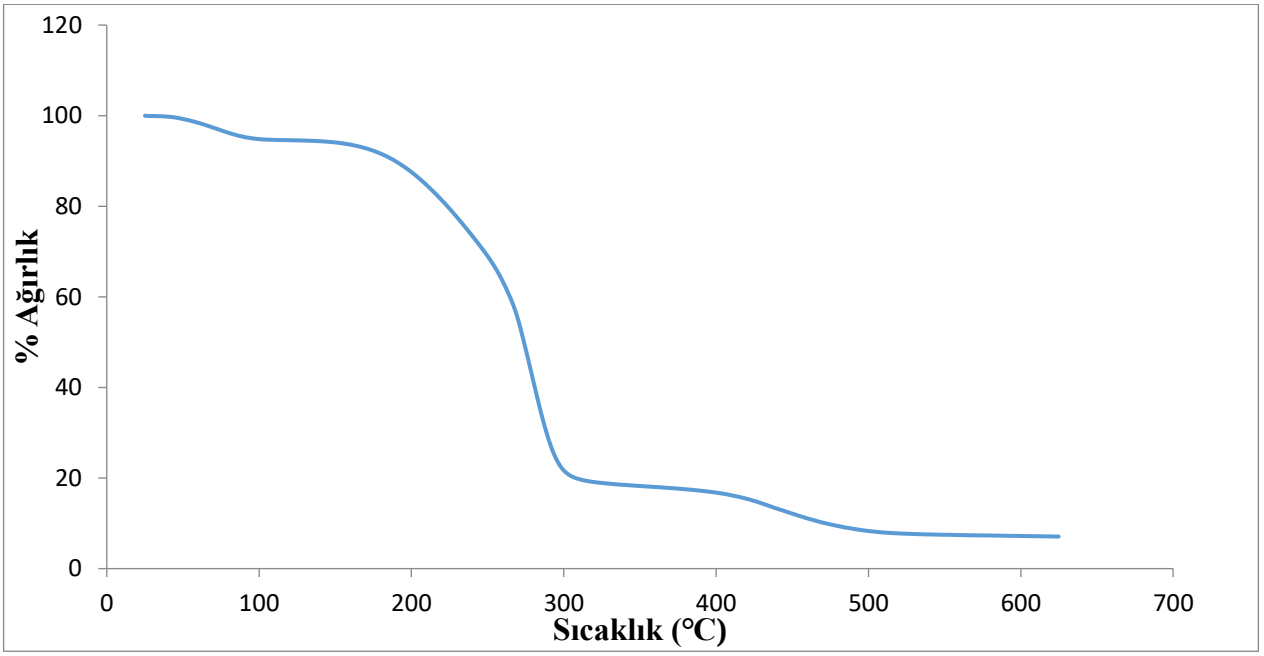

Şekil 8.8. Saman dolgulu kompozit XRD Difraktogramı



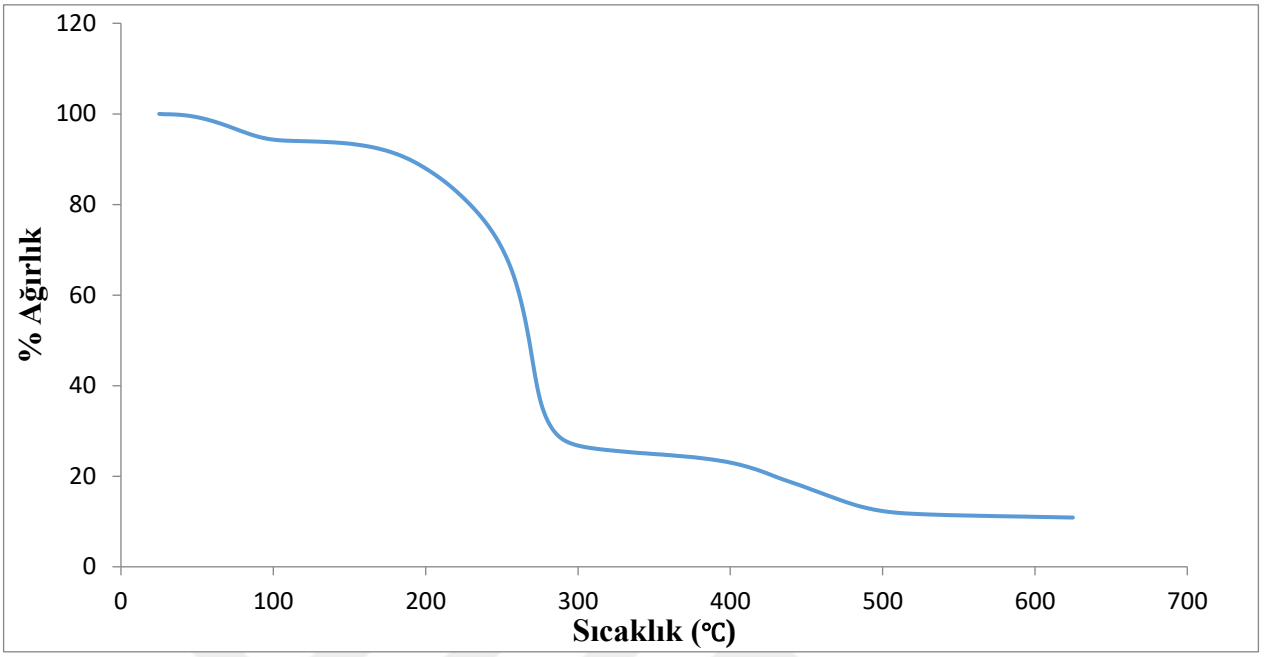

Şekil 8.9. Talaş dolgulu kompozit XRD Difraktogramı

### 8.3. TGA Sonuçları

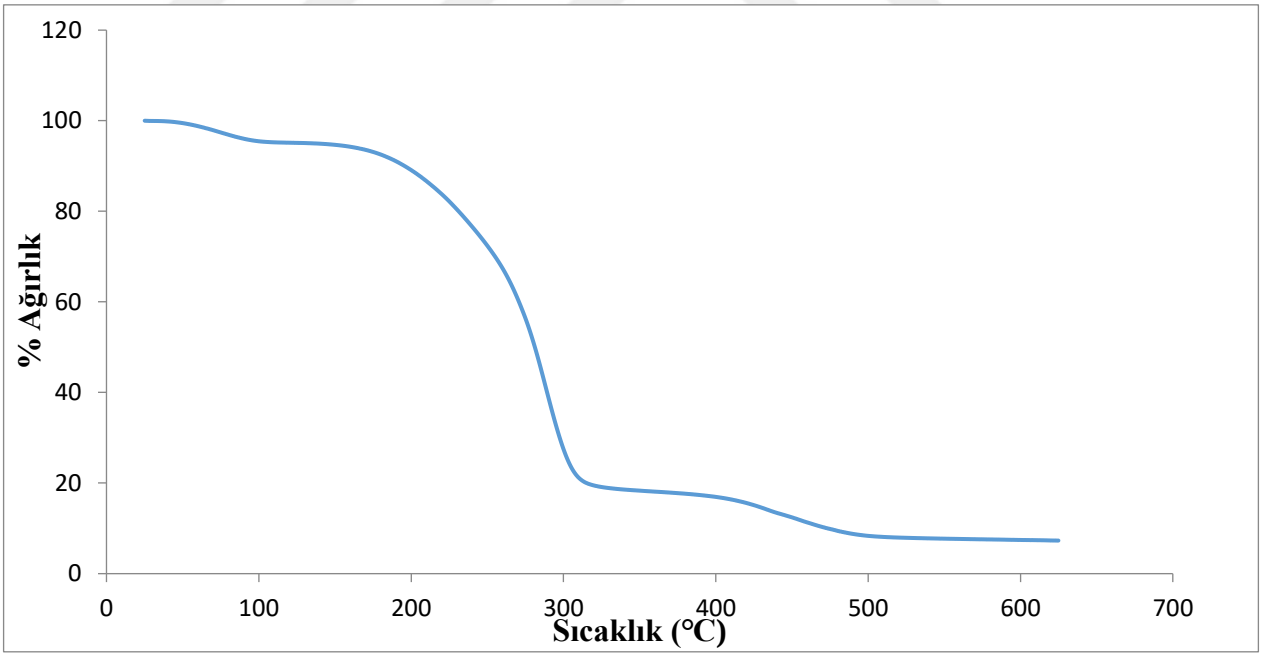
Şekil 8.10, 8.11, 8.12, 8.13, 8.14 ve 8.15'de elde edilen Kompozitlerin TGA sonuç grafikleri verilmiştir.



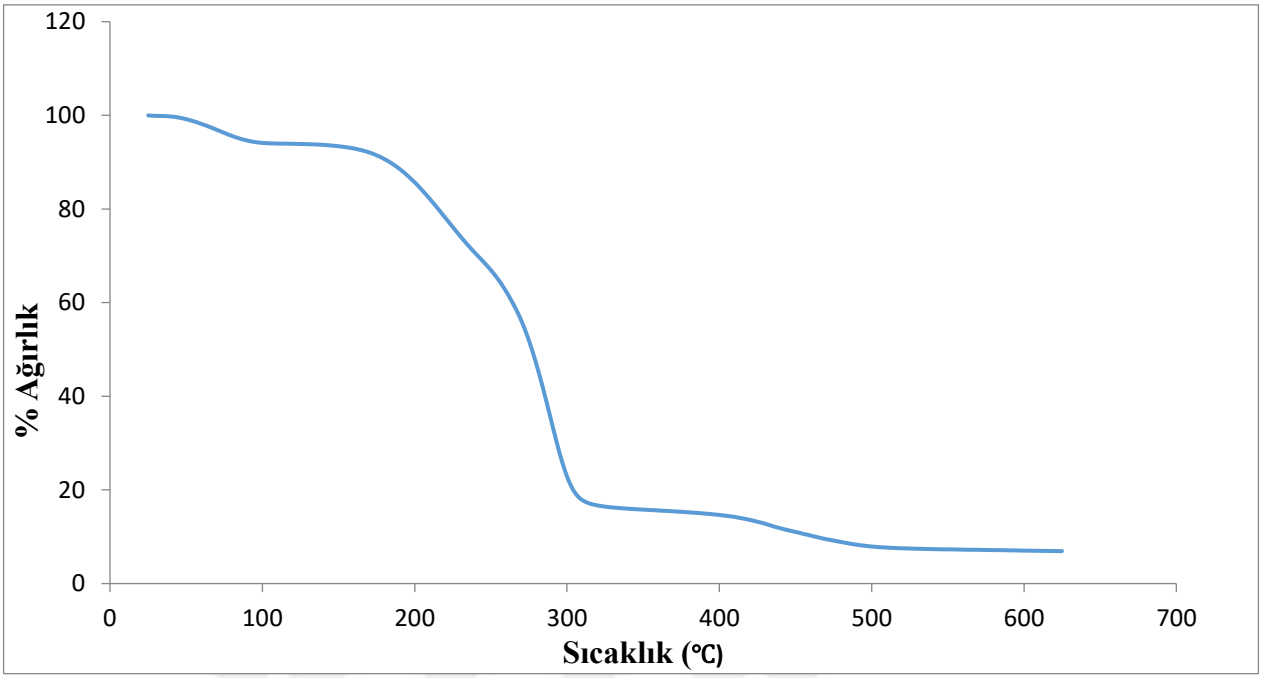

Şekil 8.10. Muz kabuğu dolgulu kompozit için TGA termogramı



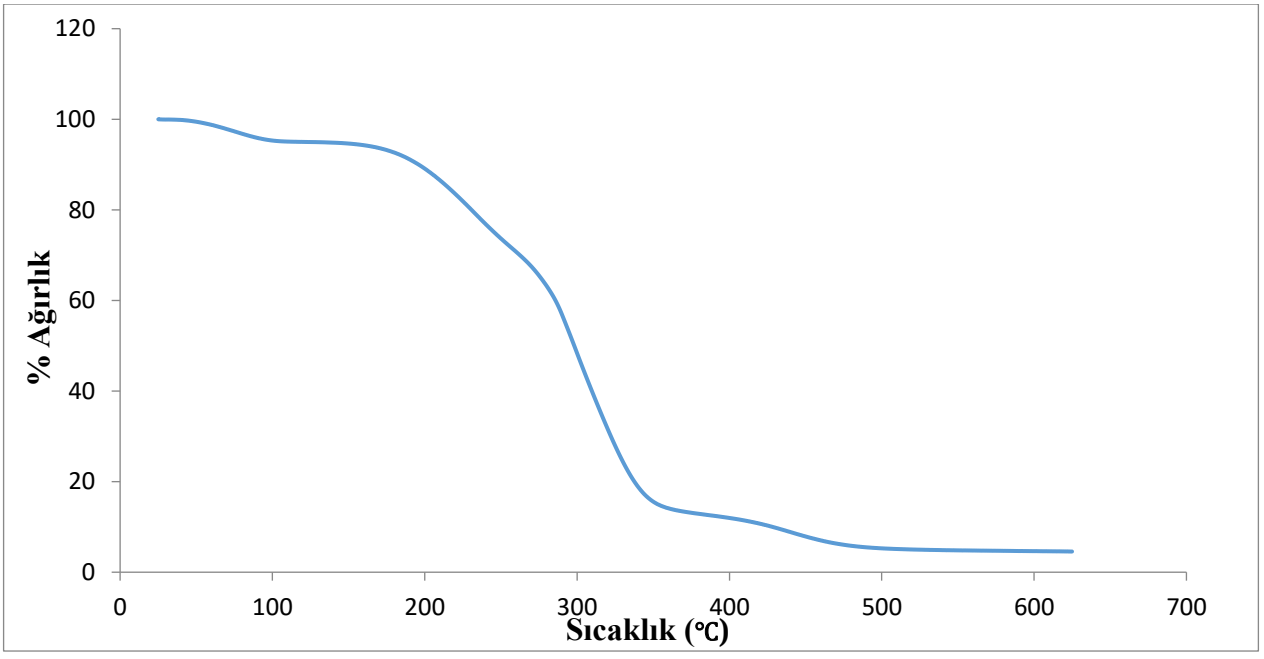

Şekil 8.11. Saman dolgulu kompozit için TGA termogramı



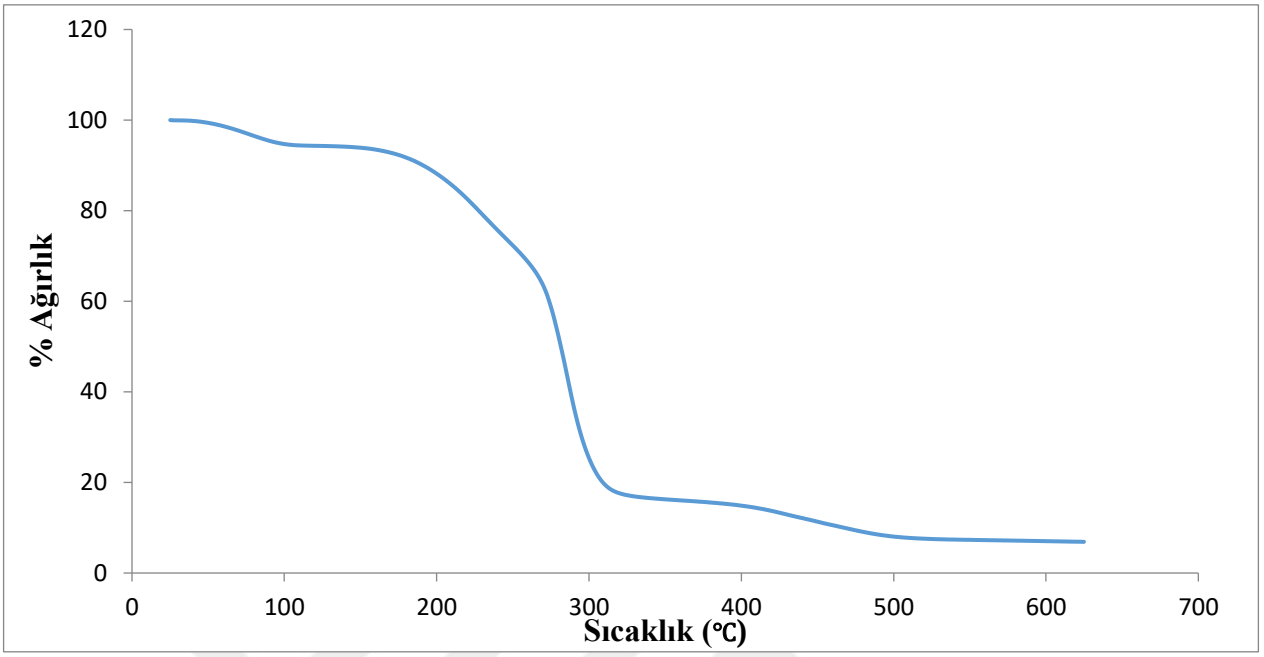

Şekil 8.12. Talaş dolgulu kompozit için TGA termogramı




Şekil 8.13. Muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit için TGA termogramı




Şekil 8.14. Samandan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit için TGA termogramı




Şekil 8.15. Talaştan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozit için TGA termogramı

Polimerlerin termal stabilitesi genellikle termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenir. Yüksek sıcaklıklardaki buharlaşmalardan sonra kütle kaybı sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanır. TGA cihazı kontrollü bir atmosferde, ısıtılan çok hassas bir terazi üzerindeki numunenin sıcaklıkla ısı kaybını belirleyen cihazdır. Polimer içine konulan dolgu maddeleri gaz uçuculuğunu azalttıkları için termal stabiliteyi arttırırlar. Numunelerin sıcaklıkla termal stabilitesini belirlemek için termogravimetrik analizleri yapıldı. PVA polimer matrisi içerisine dolgu maddelerinin (muz kabuğu, buğday samanı, talaş ve bu biyokütlelerden elde edilen hemiselülozların) eklenmesiyle hazırlanan nanokompozitlerin, oksidatif bozunmasını incelemek için yapılan termogravimetrik analizler azot atmosferi altında, 25-600 ℃ sıcaklık aralığında, 10 ℃/dk. ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin TGA analizleri Perkin Elmer cihazında yapılmıştır.

Şekil 8.10, 8.11, 8.12, 8.13, 8.14 ve 8.15'de PVA esaslı kompozitlerin TGA eğrilerini göstermektedir. Düzgün PVA filmi ve kompozitleri için, TGA eğrileri, su moleküllerinin kaybına bağlı olarak 100 ℃ civarında hafif bir ağırlık kaybı olduğunu

ortaya koymaktadır. Bu, tüm numunelerde nem varlığını gösterir. Saf PVA filmin bozunma sıcaklığı 266 ℃'de başlar ve yaklaşık 500 ℃'de sona erer.

### 8.3.1. Doğal muz kabuğu ve muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin TGA analizi

Doğal muz kabuğu ve muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin TGA analizi için termal testin (TGA) sonucu Şekil 8.10, 8.13'de gösterilmektedir.

TGA, kontrollü sıcaklıktaki değişime bağlı olarak numunenin ağırlığındaki değişikliği ölçer. Kompozitin bozunma başlangıç sıcaklığı yaklaşık 370 ℃'de ve sürekli olarak 530 ℃'ye kadar % 47'lik bir kütle kaybı ile başladı. Ayrışmanın ikinci aşaması, %23'lük bir kütle tükenmesi ile 530-670 ℃'dir. Isıl işlemden kaynaklanan toplam kütle kaybı yaklaşık % 70'tir. Kütle kaybı, PVA'nın tam olarak bozunması ve doğal partikül maddenin bir miktar oksitinin buharlaşmasının bir sonucudur. PVA'nın ayrışması, HCl'yi serbest bırakarak dehidroklorinasyonu ve konjuge polien dizilerinin oluşumunu içeren iki aşamalı bir süreçtir. İkinci adım, polien dayanıklılığının bozulması ve artık karakterlerin oluşmasıdır (Xue vd, 2014).

### 8.3.2. Doğal buğday samanı ve buğday samanından elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin TGA analizi

Buğday samanı ve buğday samanından elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin TGA analizi sonucu Şekil 8.11, 8.14'de gösterilmiştir. Bozulmanın başlangıcı, en yüksek sıcaklık, bozunma hızı, 550 ℃'den sonra artık ağırlıktır. Her iki işlemle de doldurulan lifler, 100 ℃'de meydana gelen ağırlık kaybı ile bulunan düşük düzeyde nem içeriği içerir. Doldurulmuş buğday samanı liflerinin bozulmasının başlangıcı sırasıyla 217 ve 231 ℃'de meydana gelir ve bu da termoplastiklerle, özellikle PVA ile işlenmek üzere doldurulan bu liflerin uygunluğunu gösterir. Doldurulmuş yarı selüloz liflerinin, doldurulmuş saf liflere göre nispeten daha yüksek bozunma sıcaklığı başlangıcı,

gelişmiş termal stabiliteyi gösterir. Yarı selülozlarla doldurulmuş lifler, doldurulmuş bozulmamış buğday samanından (324.7 ℃) hazırlanandan daha yüksek bir tepe bozunma sıcaklığı (351.5 ℃) sergiler. Maksimum sıcaklık artışı, oluşan bozunma ürünlerinin daha düşük bir difüzyonunu gösterir.

Bununla birlikte, doldurulmuş bozulmamış buğday samanındaki bozunma oranı (ağırlıkça %11/dk), doldurulmuş yarı selüloz buğday samanından (ağırlıkça %8 /dk) daha yüksektir. Bu, bozunmayı daha da artırabilen bozulmuş ürünlerin daha düşük difüzyonundan kaynaklanabilir. Doldurulmuş yarı selüloz ve bozulmamış buğday samanı prosesleri ile üretilen liflerin 550 ℃ ısıtılmasından sonra kalan lif kalıntısı, nitrojen atmosferinde buğday samanındaki karbonlu malzemelerin varlığını gösterir (Hornsby vd., 1997; Sain ve Panthapulakkal, 2006, Alemdar ve Sain, 2008). Kompozit hazırlama işleminden sonra hazırlanan liflerdeki az miktarda kalıntı, silikanın kompozit hazırlama sırasında buğday samanından kısmen çıkarılmasına bağlanabilir.

### 8.3.3. Doğal odun talaşı ve odun talaşından elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin TGA analizi

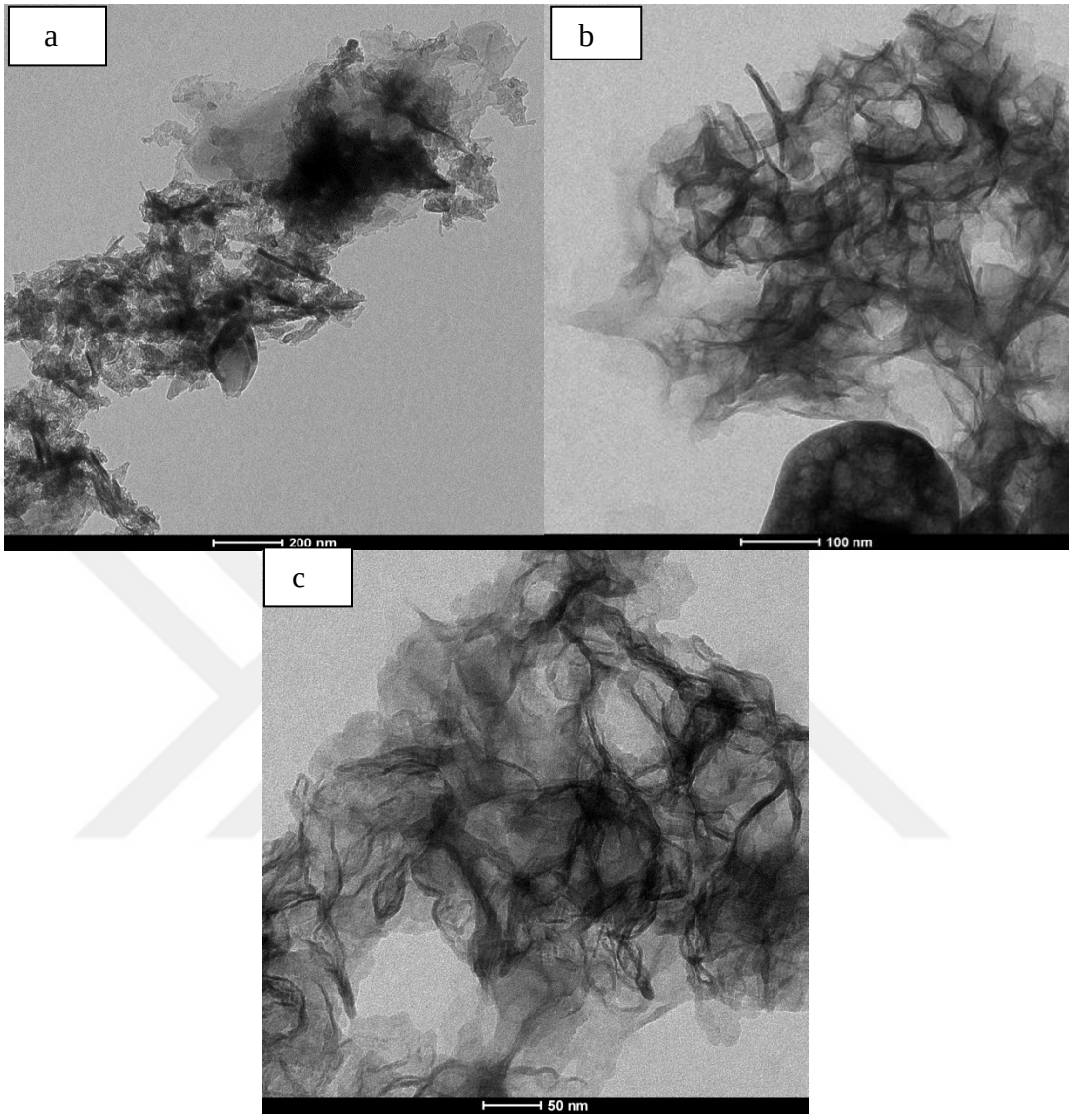
Odun talaşı ve odun talaşından elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin TGA analizi kompoziti için termal test (TGA) sonucu Şekil 8.12, 8.15'de gösterilmiştir. TGA tarafından doldurulmuş saf ahşap ve hemiselüloz kompozitlerinin termal bozunma profilleri, bozunma olaylarının çoğunun 300 ila 500 ℃ arasında gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. PVA polimeri 150 ila 200 ℃ sıcaklık aralığında bozulurken, biraz daha düşük sıcaklık seviyesinde bozulmamış ahşapla doldurulmuş kompozit bozulmamış ahşapla doldurulmuş ve hemiselülozla doldurulmuş kompozitten çok daha dar bir sıcaklık aralığında (50℃ 'den az) bozunur, ahşap hemiselülozdan biraz daha kademeli olarak başlar. Tipik olarak odun, hemiselülozların bozunması nedeniyle selülozun bozulmasından önce daha geniş bir omuz bölgesine sahiptir, ancak hemiselülozların çoğu buhar patlaması ve su ekstraksiyonundan sonra çıkarılır. Buna ek olarak, odun 350 ℃ 'de tesviye edilmeden önce gaz atarak orijinal ağırlığının %60'ından fazlasını kaybetmezken, hemiselüloz, %80'lik bir

toplam kilo kaybı ile 360 ℃'de keskin bir düşüşe sahiptir. Bu genel olarak odun ve hemiselülozun termal bozunması hakkındaki raporlarla uyum içindedir (Sefain vd., 1991; Müller-Hagedorn vd., 2003).

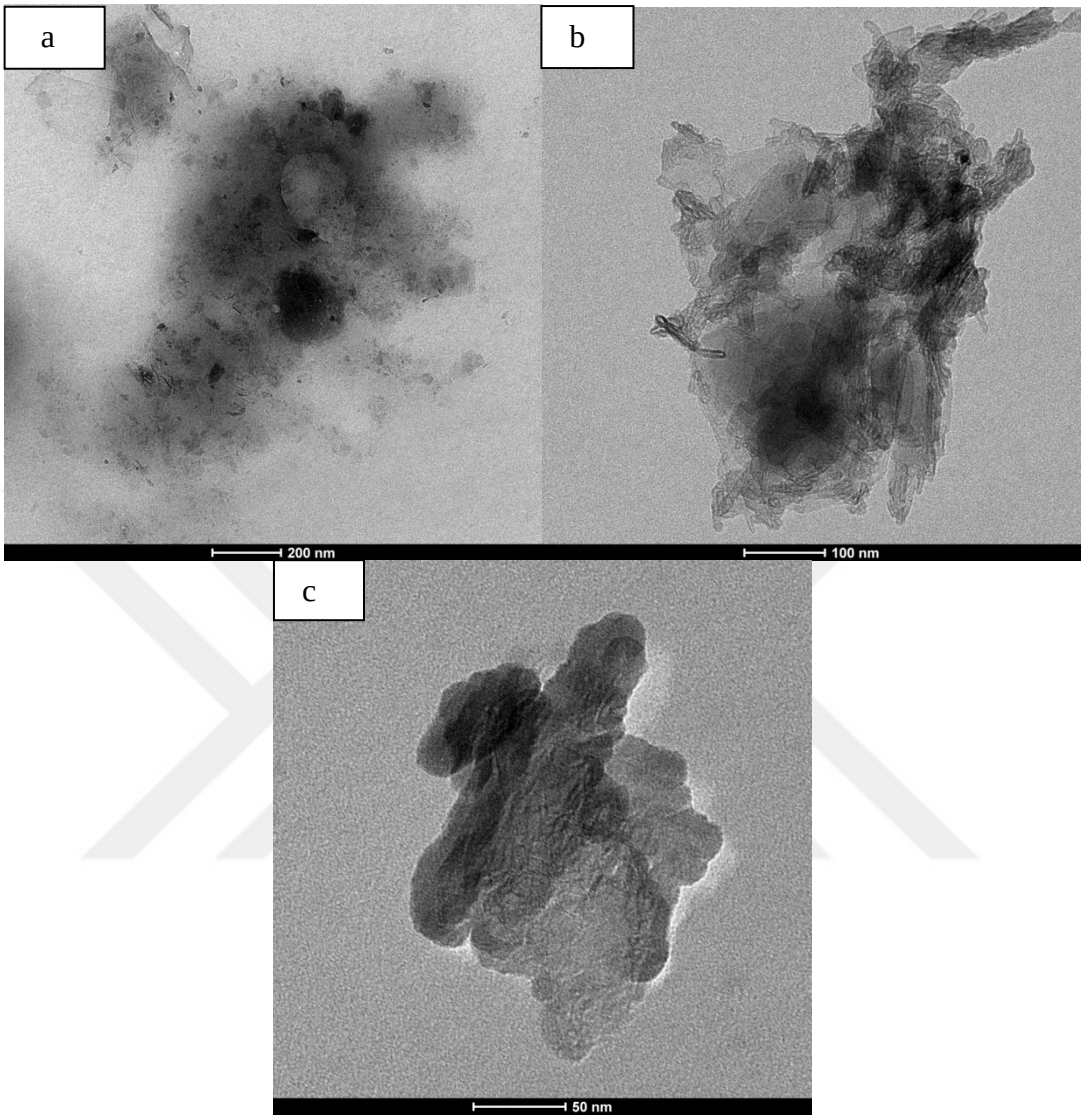
### 8.4.TEM Analizi

Nanokompozitlerin TEM görüntüleri Şekil 8.15, 8.16, 8.17, 8.18, 8.19, 8.20'de verilmiştir. Açık renk bölgeler polimer matrisi, ince koyu çizgiler ise biyokütle dolgusunu göstermektedir. Bazı koyu alanlar safsızlıklardan ve polimer kesitlerin üst üste gelmesinden kaynaklanmaktadır.

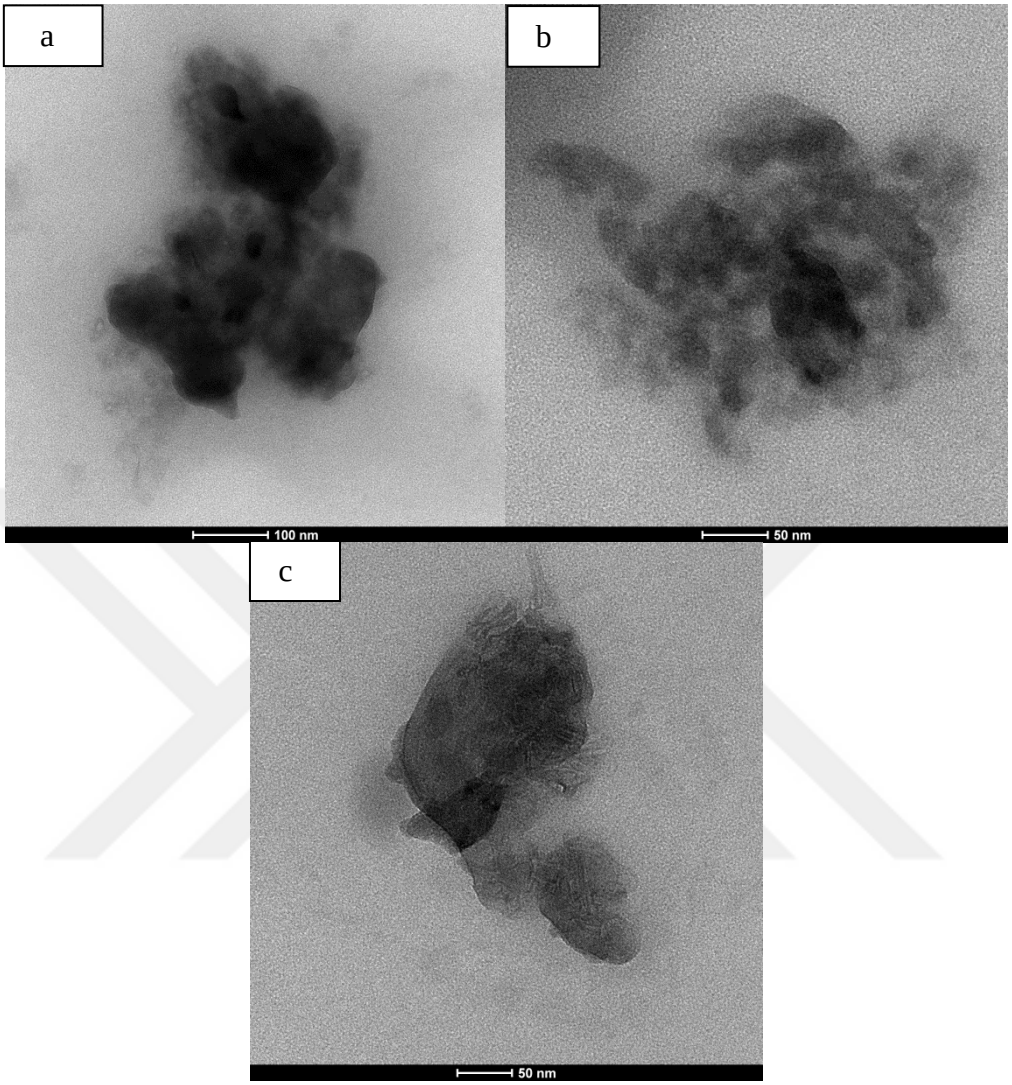
Doğal muz kabuğu, saman, talaş ve bu biyokütlelerden elde edilen hemiselüloz dolguluları polimer içinde bağımsız tabakalar olarak dağılmışlardır. Ayrıca, araya katılmış yapı oluştuğu görülmektedir. TEM sonuçlarına biyokütle dolguların polimer içinde nano ölçekte iyi bir dağılım gösterdiği söylenebilir. Ayrıca nano dağılım örneklerinin XRD difraktogramlarından gözlenen pikler ile de uyumludur.



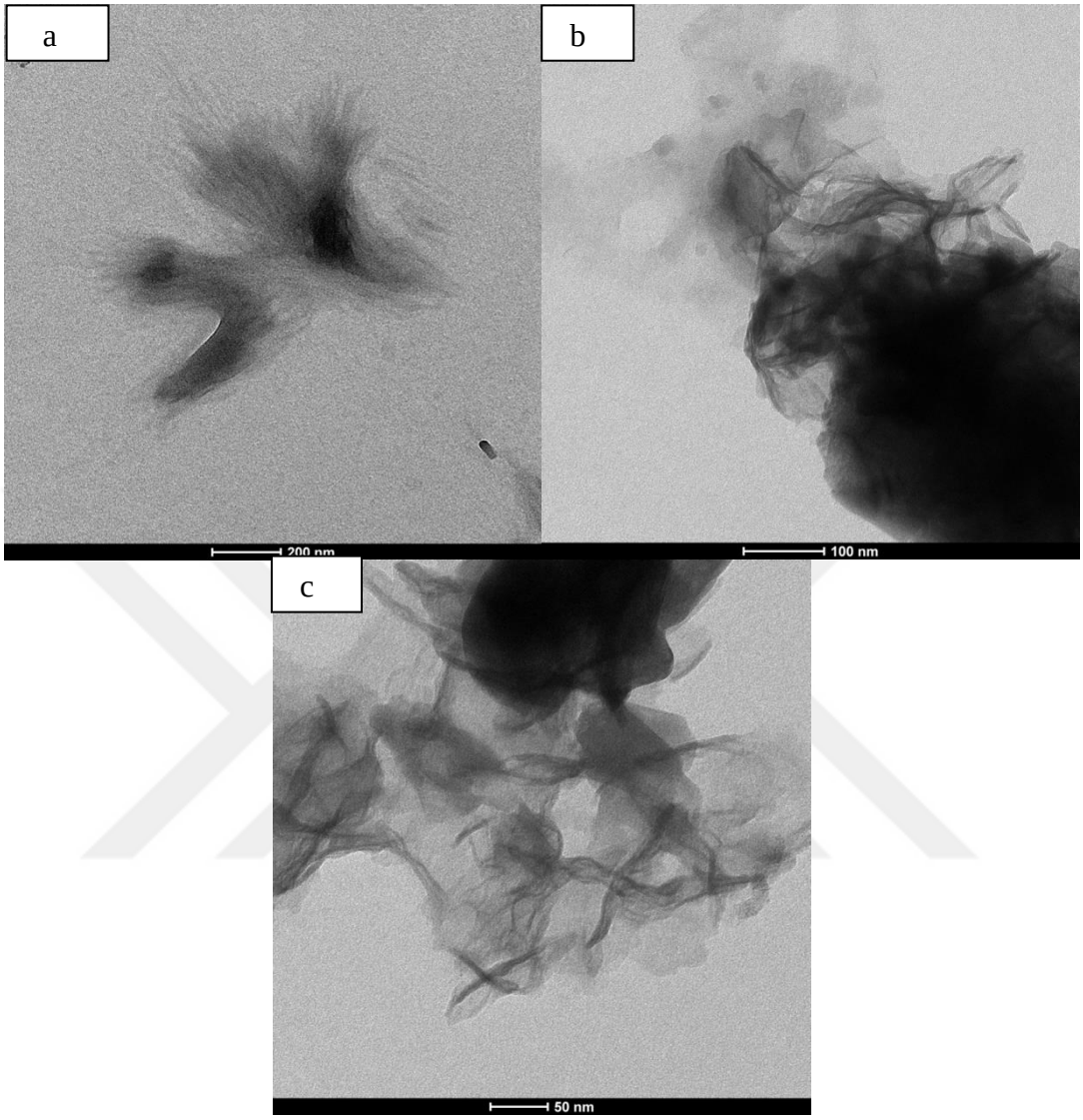

Şekil 8.16. Muz kabuğundan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitin a) 200 nm (üst solda), b) 100 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) ölçeklerinde TEM görüntüleri



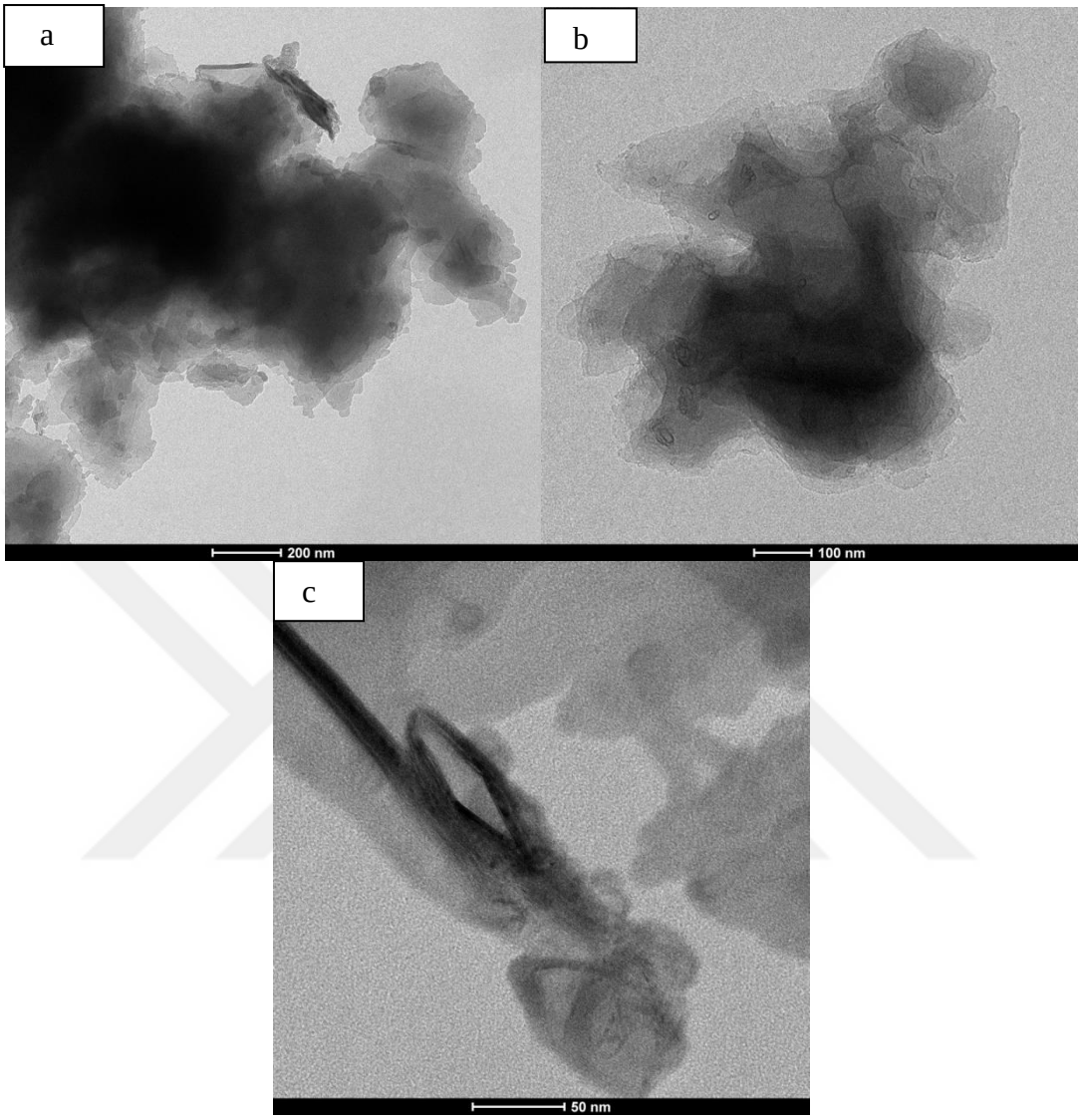

Şekil 8.17. Samandan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitin a) 200 nm (üst solda), b) 100 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) ölçeklerinde TEM görüntüleri



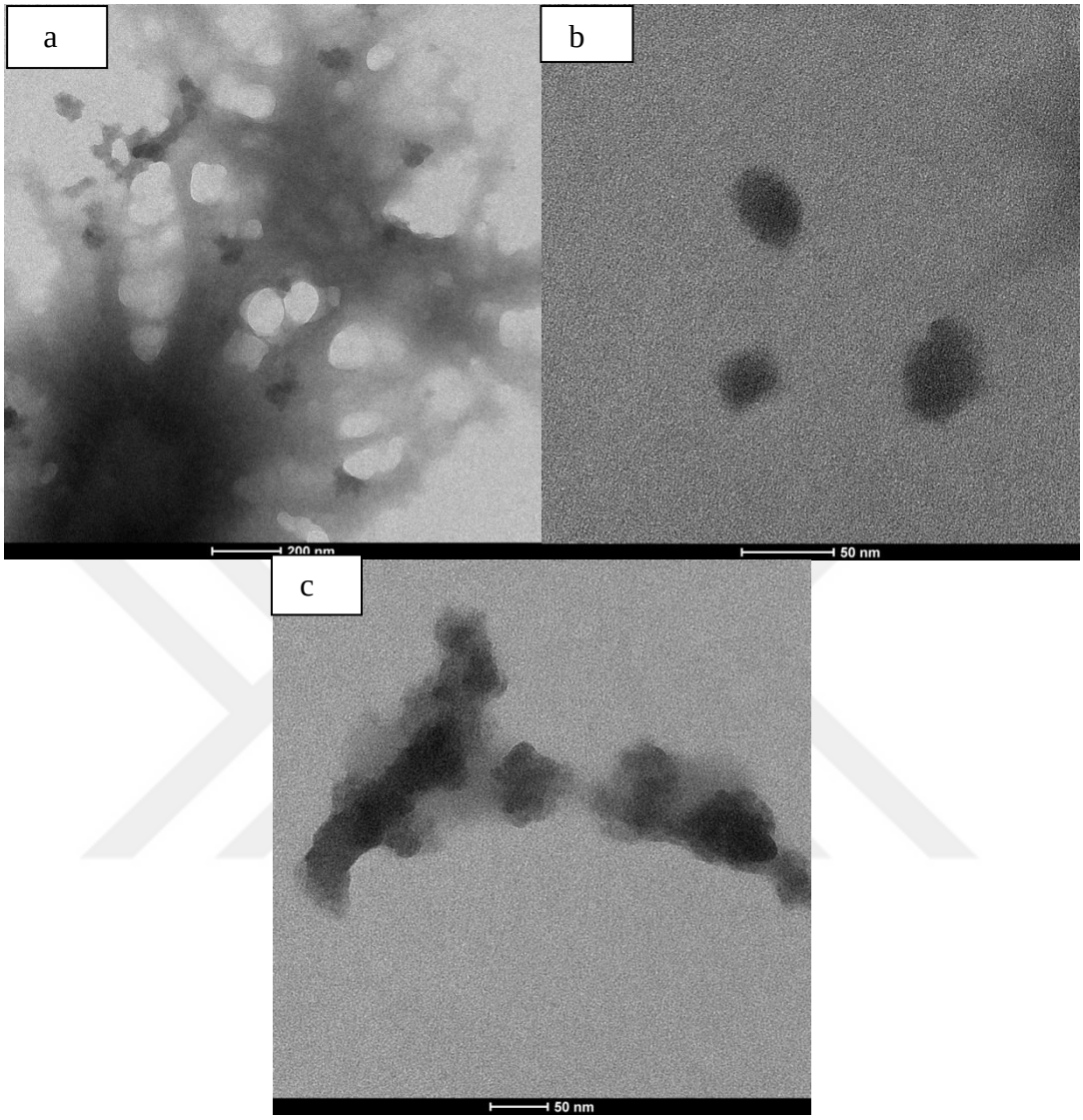

Şekil 8.18. Talaştan elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitin a) 100 nm (üst solda), b) 50 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) ölçeklerinde TEM görüntüleri




Şekil 8.19. Muz kabuğu dolgulu kompozitin a) 200 nm (üst solda), b) 100 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) ölçeklerinde TEM görüntüleri




Şekil 8.20. Saman dolgulu kompozitin a) 200 nm (üst solda), b) 100 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) ölçeklerinde TEM görüntüleri




Şekil 8.21. Talaş dolgulu kompozitin a) 200 nm (üst solda), b) 100 nm (üst sağda), c) 50 nm (alt solda) ölçeklerinde TEM görüntüleri

Alemdar ve Sain (2008) yaptıkları çalışmada, buğday samanı nanoliflerinin 10–80 nm aralığında çaplara ve birkaç bin nanometre uzunluğa sahip olduğu belirlenmiştir. Degradasyon sıcaklığı 290 ℃'nin üzerine çıkmıştır. Nilsson, (2017) çalışmasında, selülozu alkali ekstrakte edilmiş buğday kepeğinden nanoselüloza dönüştürmenin mümkün olup olmadığını araştırmıştır. Nanoselüloz üretimi için sülfürik asitle asit hidrolizi kullanmıştır. Agregaların, çapı 80 ila 100 nm arasında değişen nano boyutlara sahip küre kümelerinden oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Bu çalışmalara kıyasla buğday samanı ve buğday

samanından elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin buğday samanı nanoliflerinin 200-100-50 nm ölçeğinde daha kısa uzunluklara sahiptir. Buğday samanı ve buğday samanından elde edilen hemiselüloz dolgulu kompozitlerin, doldurulmuş buğday samanı liflerinin bozulmasının başlangıcı sırasıyla 217 ve 231 ℃'de meydana gelir ve bu da termoplastiklerle, özellikle PVA ile işlenmek üzere doldurulan bu liflerin uygunluğunu gösterir. Doldurulmuş yarı selüloz liflerinin, doldurulmuş saf liflere göre nispeten daha yüksek bozunma sıcaklığı başlangıcı, gelişmiş termal stabiliteyi gösterir. Yarı selülozlarla doldurulmuş lifler, doldurulmuş bozulmamış buğday samanından (324.7 ℃) hazırlanandan daha yüksek bir tepe bozunma sıcaklığı (351.5 ℃) sergiler. Maksimum sıcaklık artışı, oluşan bozunma ürünlerinin daha düşük bir difüzyonunu gösterir.

Pun˜al vd., (2012) yaptıkları çalışmada, üç sert ağaç ve iki yumuşak ağaç türü dikkate alınmıştır: Anadolu kestanesi (Castannea sativa) , Okaliptüs (Eucaliptus globulus), Saplı meşe (Quercus robur), Sahil çamı (Pinus pinaster) ve Sarıçam (Pinus sylvestris). Bu türlerden elde edilen odun tozu, etanol ile ekstrakte edilmiş odun, holoselüloz ve ligninin termogravimetrik analizi, sert ağaç ve yumuşak ağaç holoselülozları arasında bazı önemli farklılıkları ve her iki ahşap türünde de gözlemlenen farklı davranışları açıklayan etanol ekstraktlarının önemli bir rolünü ortaya çıkarmıştır. Gašparovič vd., (2009) yaptıkları çalışmada, odun yongası karışımının ve hemiselüloz selüloz ve lignin gibi ana odun bileşiklerinin pirolizi termogravimetri ile incelenmiştir. Hemiselüloz ve selülozun ayrışması 200℃- 380℃ ve 250℃ -380℃ sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Lignin ayrışması 180℃ ile 900 ℃ arasında değişmektedir. Ayrışma sürecinin sonunda aktivasyon enerjisinin değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Shebani vd., (2008) yaptıkları çalışmada dört ağaç türünün termal stabilitesi incelenmiştir. Selüloz ve lignin içeriği yüksek olan ahşap daha iyi bir termal stabilite göstermiştir. İncelenen odun özütlerinin bozulması, geniş bir sıcaklık aralığında düşük oranlarda meydana gelmiştir. Saf selüloz, ahşaba kıyasla üstün termal stabilite sergilemiştir.

Bu çalışmalara kıyasla TGA tarafından doldurulmuş saf ahşap ve hemiselüloz kompozitlerinin termal bozunma profilleri, bozunma olaylarının çoğunun 300 ila 500 ℃ arasında gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. PVA polimeri 150 ila 200 ℃ sıcaklık

aralığında bozulurken, biraz daha düşük sıcaklık seviyesinde bozulmamış ahşapla doldurulmuş kompozit bozulmamış ahşapla doldurulmuş ve hemiselülozla doldurulmuş kompozitten çok daha dar bir sıcaklık aralığında (50℃ 'den az) bozunur, ahşap hemiselülozdan biraz daha kademeli olarak başlar. Tipik olarak odun, hemiselülozların bozunması nedeniyle selülozun bozulmasından önce daha geniş bir omuz bölgesine sahiptir, ancak hemiselülozların çoğu buhar patlaması ve su ekstraksiyonundan sonra çıkarılır. Buna ek olarak, odun 350 ℃ 'de tesviye edilmeden önce gaz atarak orijinal ağırlığının %60'ından fazlasını kaybetmezken, hemiselüloz, %80'lik bir toplam kilo kaybı ile 360 ℃'de keskin bir düşüşe sahiptir. Bu genel olarak odun ve hemiselülozun termal bozunması hakkındaki raporlarla uyum içindedir (Sefain vd., 1991; Müller-Hagedorn vd., 2003).

Pelissari vd., (2014) kompozitlerde takviye olarak muz kabuğu kepeğinden izole edilen selüloz nanoliflerin potansiyel kullanımını araştırmak için, yüksek basınçlı bir homojenizatör kullanarak mekanik işlemenin nanoliflerin yapısını nasıl etkilediğini incelemiştir. Selüloz nanolifler, alkalin muamelesi, ağartma ve asithidroliz gibi kimyasal işlemlerin bir kombinasyonu kullanılarak muz kabuğundan izole edilmiştir. Tüm örnekler, uzun nanolifler aralığında en boy oranını sunmuştur. Dolayısıyla potansiyel olarak kompozitlerde takviye ajanları olarak uygulanabilir. X-ışını kırınım çalışmaları, homojenleştirilmiş nanofiber süspansiyonların homojenize olmayan süspansiyonlara göre daha kristal olduğunu ortaya koymuştur. İşlem görmüş muz liflerinin kristalliği %300 artmıştır. Nanofiber numuneler gelişmiş termal özellikler göstermiştir; homojenizatördeki geçiş sayısının bir fonksiyonu olarak termal stabilite artmıştır. , tarımsal endüstriyel bir kalıntı olan muz kabuklarının yenilenebilir bir nanolif kaynağı olarak kullanılmasını teşvik etmektedir. Genel olarak, muz kabuğundan izole edilen nanopartiküller, çeşitli polimer kompozit sistemlerde takviye edici elemanlar olarak potansiyel uygulamaya sahiptir. Ibrahim vd., (2010) yaptıkları çalışmada, Muz bitkisi atığı, lignoselülozik lif olarak, muz lifleri ve muz mikro lifleri üretmek için alkali hamur ve buhar patlaması ile işlenmiştir. Takip eden liflerin ve mikrofibrillerin kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Muz mikrofibrilleri kullanıldığında daha iyi uyumluluk ve gelişmiş mekanik özellikler elde edilmiştir. Liflerin lignin ve selüloz açısından kimyasal bileşiminin ve kristallik

derecelerinin, kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Buharla patlatılmış muz lifinin yüksek kristalliğinin yüksek bir modül ile sonuçlandığı ve daha yüksek lignin içeriğinin polimer matris içine lif dağılımını kolaylaştırdığı görülmüştür. Elde edilen kompozitin daha yüksek derecede kristallik ile yüksek bir gerilme mukavemetinde sonuçlandığı gösterilmiştir.

# 9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Selüloz, hemiselüloz, lignin dâhil olmak üzere biyokütle bileşenleridir ve bu yapısal polisakaritler, biyokütlenin hücre duvarından sırayla elde edilir. Tarımsal atık malzeme olarak muz kabukları, odun talaşı ve buğday samanı kompozitlerin tutarlı ve hızlı sentezi için başarıyla kullanılabilinir. Ek olarak, kompozitlerin sentezinde lignin, selüloz, hemiselüloz ve pektinler gibi doğal polimerler açısından zengin olan birçok biyokütle kullanılmaktadır. Biyokütle numunelerinin ve biyokütleler kullanılarak hazırlanan kompozitlerin ayrıntılı fizikokimyasal bilgi elde etmek için karakterizasyonları gerekmektedir. TGK, katı yüzeyleri ayırt etmek için çok hassas ve güvenilir bir tekniktir. TGK ile sonsuz seyreltme bölgesinde çalışılarak, doğal biyokütlelerin (muz kabukları, odun talaşı ve buğday samanı), doğal biyokütleler ve bu biyokütlelerden elde edilen hemisolüzları katkılı (dolgulu) hazırlanan kompozitlerinin yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeninin nasıl değiştiği hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, incelenen numunelerin artan kolon sıcaklığı ile yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeninin kademeli olarak azaldığını göstermektedir. Bu çalışmada suda çözünen polimer (PVA), matris malzemesi olarak kullanılarak çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle polimer kompozitler hazırlanmıştır. Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, $\gamma_s^d$ değerleri Schultz yöntemine göre hesaplanmıştır. Ters gaz kromatografisi ile incelenen tüm maddelerde $\gamma_s^d$ değerleri artan sıcaklıkla azalmaktadır. Ayrıca $RTlnV_N$–a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafikleri tüm maddeler için iyi bir lineerlik göstermiştir.

Doğal biyokütlelerin ve hazırlanan kompozitlerin yüzey morfolojileri, yeni selüloz nanoliflerin kullanıldığı potansiyel uygulamalar için gerekli olan XRD analizleri ile belirlenmiştir. Bu çalışmada, muz kabuğu atıklarının, odun talaşının ve buğday samanının kompozit üretimi için ilginç bir biyomateryal kaynağı olduğunu ortaya koymuştur. XRD'nin kırınım desenlerinden keskin piklerin numunelerdeki kristal bölgelere ait olduğu ve bununda bileşiminlerinde bulunan selüloz içeriğine göre değiştiği gözlenmiştir.

Hazırlanan kompozitlerin TEM görüntülerinden doğal muz kabuğu, saman, talaş ve bu biyokütlelerden elde edilen hemiselüloz dolguluları polimer içinde homojen olarak dağılmışlardır. TEM sonuçlarına biyokütle dolguların polimer içinde nano ölçekte iyi bir dağılım gösterdiği söylenebilir. Ayrıca nano dağılım örneklerin XRD difraktogramlarından gözlenen pikler ile de uyumludur. Kompozitlerin termal stabilitesi (ısı dayanımları ve bozunma sıcaklıkları) termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki buharlaşmalardan sonra kütle kaybı sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. PVA polimer matrisi içerisine eklenen dolgu maddeleri (muz kabuğu, buğday samanı, talaş ve bu biyokütlelerden elde edilen hemiselülozları) gaz uçuculuğunu azalttıkları için hazırlanan kompozitlerin termal stabilitesi (ısı dayanımları) artmıştır.

Tarımsal atıklar biyokütle etimolojisine sahip yenilenebilir bir kompozit kaynağı olarak düşünülmektedir ve biyo-nanokompozitlerin üretimi için bir takviye (dolgu) maddesi olarak büyük bir uygulama alanına sahiptirler. Ayrıca, biyokütle numuneleri, çevresel iyileştirme uygulamalarında yüksek kapasiteli biyo-adsorbanlar geliştirmeye yönelik gelecekteki araştırmalar için temel oluşturmaktadırlar. Çevre kirliliğini ortadan kaldırmak için maliyetli adsorbanlara alternatif olarak daha ucuz, ekonomik ve seçici bir adsorban özelliğine sahiptirler. Bir bitkisel ürün olan muz kabuğu, buğday samanı ve odun talaşı ve bunlardan izole edilen hemiselülozlar, kompozitlerde takviye malzemesi olarak potansiyel uygulamalara işaret eden özelliklere sahiptirler.

Sonuç olarak, ülkemizde oldukça bol yetiştirilen biyokütleler dolgu (destek) malzemesi olarak ve farklı polimerler matris olarak kullanılarak yeni malzemeler hazırlanabilir. Nanokompozitler, polimerlerin tek başına sahip olduğu özellikler veya geleneksel kompozitler ile mukayese edildiğinde benzeri olmayan özelliklere sahiptirler. Uygulama alanlarındaki farklı ihtiyaçlara göre, farklı karakterizasyon çalışmaları ile hazırlanan malzemelerin farklı özellikleri de araştırılabilir. Yeşil sentez yaklaşımı, uygun maliyetli, toksik olmayan, çevre dostu bir alternatif gibi görünmektedir ve büyük ölçekli üretim için uygun olacaktır. Hazırlanan kompozitler, çevre kirlenmesini azaltmak için atık arıtma işleminde de kullanılabilirler.

# KAYNAKLAR DİZİNİ


Adıgüzel, A. O., 2013, Lignoselülozik materyallerden biyoetanol üretimi için kullanılan ön-muamele ve hidroliz yöntemleri. SAÜ, Fen Bil. Der., 17(3), s. 381-397.

Ahmad, I., Yaseen, A., Mir, M. M., 2012, "Biochemical constituents of the developing grains of wheat cultivars", International Journal of Biosciences, 2(2), 53-55.

Akil, H. M., Omar, M. F., Mazuki, A. A. M., Safiee, S., Ishak, Zam., Abu, Bakar, 2011, Kenaf, A. "Fiber reinforced composites: A review", Materials & Design, 32(8-9), 4107-4121.

Alemdar, A., Sain, M., 2008, Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties, Composites Science and Technology, 60(2), 557–565.

Alemdar, A., Sain, M., 2008, Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues –Wheat straw and soy hulls. Bioresource Technology, 99(6), 1664–1671.

Anwar Z., Gulfraz M., Irshad M., 2014, Agro-industrial ligno cellulosic biomass a key toun lock the future bio-energy: A brief review, Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 7, 163-173.

Ashori A., Nourbakhsh A., 2010, Performance properties of microcrystalline cellulose as a reinforcing agent in wood plastic composites, Composites Part B: Engineering, 41, 578-581.

Aşkın, A. and Bilgiç, C., 2005, Thermodynamics of adsorption of hydrocarbons on molecular sieves NaY and CaY by inverse gas chromatography, Chemical Engineering Journal 112, p. 159-165.

Avella, M., Rota, G., Martuscelli, E., Raimo, M., Sadocco, P., Elegir, G., Riva, R., 2000, Poly(3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) andwheat strawfibre composites: Thermal, mechanical properties and biodegradation behavior, Journal of Material Science, 35(4), 829–836.

Azubuike CPC, Okhamafe AO, Falodun A., 2011, Some pharmacopoeial and diluent-binder properties of maize cobderived from a-cellulose in selected tablet formulations, J Chem Pharm Res 3(3):481–488.

Bainbridge, D., 1986, High performance low cost building of straw, Agriculture,Ecosystems & Environment, 16(3-4), 281-284.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Baishya, P., Maji, T. K.,2014, Studies on effects of different cross-linkers on the properties of starchbased wood composites. ACS Sustain. Chem. Eng., 2, 1760. DOI: 10.1021/sc5002325

Baishya, P., Mandal, M., Gogoi, P., Maji T., K., 2017, Natural Polymer Based Nanocomposites: A Greener Approach for the Future, Department of Chemical Sciences, Tezpur University, Assam, India.

Balard, H., 2015, Notes on Inverse Gas Chromatography, DOI: 10.13140 / RG.2.1.4905.8407.

Bano, S., Negi, Y.S., 2017, Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells, Carbohydrate Polymers 157, 1041–1049.

Berglund, A., Brelid, H. Rindby, A. and Engström, P. ,1999, Spatial distribution of metal ions in spruce wood by synchotron radiation microbeam X-ray fluorescence analysis, Holzforschung 53(5): 474-480.

Bilgiç, C., Karakehya, N., (2014), Surface characterisation of montmorillonite/PVC nanocomposites by inverse gas chromatography, International Journal of Adhesion and Adhesives, 51, p. 140–147.

Bilgiç, C., Karakehya, N., (2016), Inverse gas chromatographic characterization of polystyrene and organo-montmorillonite/polystyrene nanocomposites, Journal of Adhesion Science and Technology, 1568-5616.

Bilgiç, C., Karakehya, N., (2016), Inverse gas chromatographic determination of the surface energy of PMMA and PMMA/organophilic montmorillonite nanocomposites, Surface and interface analysis, cilt.48, p. 519-521.

Bledzki, A. K., Faruk, O., Huque, M., 2002, Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 41(3), 435–451.

Bledzki, A. K., Gassan, J.,1999, Composites reinforced with cellulose based fibres, Progress in Polymer Science, 24(2), 221–274.

Bledzki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J., 1996, Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites, *Journal of Applied Polymer Science*, *59*, 1329–1336.

Bogati D.R., 2011, Cellulose based Biochemicals and their Applications Degree Programme in Chemical Engineering, Bachelor's Thesis, Saimaa University, Imatra, 2011.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Braconnot, H., 1819, Sur la conversion du corps ligneux en gomme, en sucre, et en un acide d'une nature particulière, par le moyen de l'acide sulfurique; conversion de la même substance ligneuse en ulmine par la potasse, Annuaire de Chimie, 12, 172-195.

Chen, H., 2014, Biotechnology of lignocellulose: theory and practice, Chemical Industry Press, Beijing.

Cherubini, F., 2010, The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, Energy Conversion and Management, 51, 1412-1421.

D. Klemm, H., Schmauder, T. Heinze, 2002, Cellulose, Biopolymers, 6, 275-319.

David G.B., Ray L.W., 2008, Cellulose, In: Access Science, Cellulose: McGraw-Hill, 419.

Dufresne, A., 2012, Nanocellulose: From nature to high-performance tailored materials, de Gruyter, Berlin/Boston.

Elanthikkal, S., Gopalakrishnapanicker, U., Varghese, S., Guthrie, J. T., 2010, Cellulose microfibres produced from banana plant wastes: Isolation and characterization, Carbohydrate Polymers, (80), 852.

Emerson, J. W., 1977, Production of high strength packaging papers from straw U.S. Patent No.4,040,899, US.

Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., Sain, M., 2012, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, *Progress in Polymer Science*, *37*(11), 1552–1596.

Gacitua E,W., Ballerini A, A., Zhang, J., 2005, Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review, Maderas, Ciencia y tecnología 7(3): 159-178.

Gooding, M., Davies, W., 1997, Wheat production and utilization: Systems, quality and environment, Wallington, Oxon, UK.

Han, G., 2001, Development of high–performance reed and wheat straw composite panels, Wood Research: Bulletin of the Wood Research Institute Kyoto University, (88), 19-39.

Hazarika, A., Baishya, P., et al., 2015, Bio based wood polymer nanocomposites: a sustainable high performance material for future. In: Eco-Friendly Polymer Nanocomposites, V.K. Thakur & M. K. Thakur (Eds.), 233–257, Springer.

Ho, R., Heng, J.Y.Y., A Review of Inverse Gas Chromatography and its Development as a tool to Charakterize Anisotropic Surface Properties of Pharmaceutical Solids, 2013, KONA Powder and Particle Journal No.30.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hornsby, P. R., Hinrichsen, E., Tarverdi, K., 1997, Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres: part I fibre characterization. Journal of materials science, 32(2), 443-449.

Ibrahim, M. M., El-Zawawy, W. K., Jüttke, Y., Koschella, A., Heinze, T., 2013, Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: preparation and characterization, Cellulose, (20), 2403–2416.

Ibrahim, M.M., Dufresne, A., El-Zawawy, W.K., Agblevor, F.A., 2010, Polimer kompozitlerde lignoselülozik takviye olarak muz lifleri ve mikrofibriller, Karbonhidrat Polimerleri, 81(4), s. 811-819.

Jiamin, L. Z. Y. M. F., Rui, H., 2000, Composite of wheat straw/PP, China Plastic Industry , 4(003).

John, M. J.; Thomas, S.,2008, "Biofibres and biocomposites", Carbohydrate Polymers, 71(3), 343–364.

Kalia S., Dufresne A., Cherian B. M., Kaith B. S., Averous L., Njuguna J., Nassiopoulos E., 2011, Cellulosebased bio- and nanocomposites: A review. International Journal of Polymer Science, 2011, 837875/1–837875/ 35.

KB, 2018, On Birinci Kalkınma Planı (2019-2023)-Ormancılık ve Orman Ürünleri Çalışma Grubu Raporu, https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2020/04/Ormancilik_ve_Orman_UrunleriCalismaGrubuRaporu.pdf , Erişim Tarihi: 20.04.2020.

Källbom, S., 2015, Surface characterisation of thermally modified spruce wood and influence of water vapour sorption, 1-50.

Kamide, K., 2005,. Cellulose and Cellulose Derivatives. Elsiever B. V., Amsterdam.

Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y. and Kumar, R., 2013, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review, Progress in Polymer Science, 38, 1232-1261.

Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y. and Kumar, R., 2013, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review, Progress in Polymer Science, 38, 1232-1261.

Kaparaju, P., Serrano, M., Thomsen, A., Kongian, P., Angelidaki, I., 2009, Bioethanol,biohydrogen and biogas production from wheat strawin biomass-powered microbial fuel cells, Bioresource Technology, 100(9), 2562-2568.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Khalil, A., Bhat, A. H., Yusra, I., 2012, Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review, Carbohydrate Polymers, 87 (10), 963-979

Klemm D., Heublein, B., Fink, H. P., Bohn, A., 2005, Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, Angewandte Chemie Inernational Edition, 44, 2-37.

Kurtuluş, M., 2010, Lignoselülozik Materyallerden Termokatalitik İşlemlerle Suda Çözündürülen Polisakkaritlerin Moleküler Yapılarının İncelenmesi, Fen BilimleriEnstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yükseklisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Çukurova, s. 1-90.

La Mantia, F., Morreale, M., 2011, Green Composites: A brief review, *Composites Part A, 42*(6), 579-588.

Lavielle L, Schultz J., 1991, Surface properties of carbon fibers determined by inverse gas chromatography: role of pretreatment, Langmuir, 7:978–981.

Li, Y., Mai, Y.W., Ye, L.,2000, "Sisal fibre and its composites: A review of recent developments", Composites Science and Technology, 60(11), 2037–2055.

Lindsay, B., Abel, M.-L., Watts, J.F., 2007, A Study of Electrochemically Treated PAN Based Carbon Fibres by IGC and XPS, Carbon, 45, 2433-2444.

Lobovikov, M., Paudel, S., Piazza, M., Ren, H., Wu, J., 2007, World bamboo resources: A thematic study prepared in the framework of the global forest resources assessment 2005, FAO, Rome, Italy, p. 1–37.

Madaleno, L., Schjødt-Thomsen, J. and Pinto, J.C., 2010, Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding, Composites Science and Technology, 70, 804-814.

Marti-Ferrer, F., Vilaplana, F., Ribes-Greus, A., Benedito-Borras, A., Sanzbox, C., 2006, Flour rice husk as filler in block copolymer polypropylene: Effect of different coupling agents, *Journal of Applied Polymer Science*, *99*(4), 1823–1831.

Mengeloglu, F., Karakus, K., 2008, Thermal degradation, mechanical properties and morphology of wheat straw flour filled recycled thermoplastic composites, Sensors, 8(1), 500–519.

Mohammadi-Jam,S., Waters, K.E.,2014, Inverse gas chromatography applications: A review, Advances in Colloid and Interface Science, 212:21–44.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mohanty A. K., Misra, M., Hinrichsen, G., 2000, Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, *Macromolecular Materials and Engineering*, *276–277*(1), 1–24.

Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, Selke SE, Harte BR, Hinrichsen G., 2005, Natural fibers, Biopolymers and Biocomposites: An Introduction. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites, London: CRC Press.

Mohanty, A. K., Misra, M.,1995, "Studies on jüte composites: A literatüre review", Polymer-Plastics Technology and Engineering, 34(5), 729–792.

Monica, E. K., Gellerstedt, G., Henriksson, G., 2009, Wood Chemistry and Wood Biotechnology Volume 1, de Gruyter, Berlin, Boston.

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Yougblood, J., 2011, Cellulose nanomaterials review structure, properties and nanocomposites, Chemical Society Reviews, 40: 3941-3994.

Morgan, A. B., Gilman, J. W., 2003, Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study, Journal of Applied Polymer Science, 87, 1329-1338.

Morgan, A. B., Gilman, J. W., 2003, Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study, Journal of Applied Polymer Science, 87, 1329-1338.

Mülhaupt, R., 2004, Hermann Staudinger and the Origin of Macromolecular Chemistry, Angewandte Chemie International Edition, 43, 1054-1063.

Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L., & Müller, U., 2003, A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. Journal of analytical and Applied Pyrolysis, 68, 231-249.

Neto, W.P.F., 2017, Morphological investigation of cellulose nanocrystals and nanocomposite applications, Micro and nanotechnologies/Microelectronics, Universidade Federal de Uberlândia, Brazil, 1-142.

Nilsson, C., 2017, Preparation and characterization of nanocellulose from wheat bran, Department of Chemical Engineering, Master Thesis, Lund University, Sweden.

Niska, K. O., Sain, M.,2008, (Eds.), Wood–Polymer Composites; Elsevier; Amsterdam.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nuruddin, Md., Narteh, A. T., Hosur, M., Chowdhury, R. A., Jeelani, S., Gichuhi, P., 2013, Cellulose Microfibrils Extracted From WheatStraw: A Novel Approach, Malzeme ve Proses Mühendisliği Geliştirme Derneği , s. 1-3.

O'Sullivan, A. C., 1997, Cellulose: the structure slowly unravels, Cellulose, 4, 173-207.

OGM, 2017, Türkiye Orman Varlığı, https://web.ogm.gov.tr/Documents/Resim_ve_Logolar/TurkiyeOrmanVarligi/or_var_kitap.pdf

OGM, 2018, https://sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2020/04/Ormancilik_ve_Orman_UrunleriCalismaGrubuRaporu.pdf

Olsson, C., Westman, G., 2013, Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications, In: van de Ven, T., Goldbout, L. (eds), Cellulose – Fundamental Aspects, InTech, 143-178. DOI: 10.5772/52144.

Peltola, H., P¨a¨akk¨onen, E., Jetsu, P., Heinemann, S., 2014, Wood based PLA and PP composites: Effect of fiber type andmatrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 61:13–22.

Pérez, S., Mazeau, K., 2004, Conformations, Structures and Morphologies of Celluloses, In: Dimitriu, S. (eds), Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, Marcel Dekker, p. 41-68.

Ramamoorthy, S.-K., Skrifvars, M., Persson, A., 2015, A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers, *Polymer Reviews*, 55:1, 107-162.

Rowel, R. M., 2012, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, CRC Press, p. 703.

Sain, M., Panthapulakkal, S., 2006, Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. Industrial Crops and Products, 23(1), 1-8.

Santos, J.M.R.C.A., Fagelman, K. and Guthrie, J.T., 2002, Characterisation of the surface Lewis acid–base properties of poly(butyleneterephthalate) by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 969, p. 111-118.

Santos, J.M.R.C.A., Fagelman, K. and Guthrie, J.T., 2002, Characterisation of the surface Lewis acid–base properties of poly(butyleneterephthalate) by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 969, 111-118.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sefain, M. Z., Nagieb, Z. A., El-Wakil, N. A., & Naoum, M. M., 1991, Thermal degradation of paper sheets made from wood treated with phenolic resin and bagasse pulps. Thermochimica acta, 191(1), 21-27.

Selke, S. E., Wichman, I., 2004, Wood fiber/polyolefin composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 35(3), 321–326.

Shahzad A., 2012, "Hemp fiber and its composites: A review", Journal of Composite Materials,46(8), 973–986.

Shi, B., Wang, Y. and Jia, L., 2011, Comparison of Dorris–Gray and Schultz methods for the calculation of surfacedispersive free energy by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 1218, 860-862.

Sinclair, A.C., 2018, Production of Cellulose Nanofibers using Midwest Biomass and Their High-Performance Rubber Nanocomposites, Agriculture and Applied Science, Mechanical Engineering, North Dakota State University, Master of Science, Fargo, North Dakota, p. 31.

Singh, M., Kaushik, A., Ahuja, D., 2016, Surface functionalization of nanofibrillated cellulose extracted from wheat straw: Effect of process parameters. Carbohydrate Polymers, 150, 48-56.

Siró, I., Plackett, D., 2010, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review, Cellulose, 17: 459-494.

Staiger, M. P.; Tucker, N., 2008, "Natural-fibre composites in structural applications", In: Pickering K, ed.; Properties and Performance of Natural-Fibre Composites; Woodhead Publishing: UK, p. 269–300.

Stark, N. M., Rowlands, R. E., 2003, Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites, Wood and Fiber Science, 35(2), 167–174.

Staudinger, H., 1926, Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekule`schen Strukturlehre. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 56: 3019-3043.

Stokke, D. D., Wu, Q., Han, G., 2013, Introduction to Wood and Natural Fiber Composites; Wiley: NJ.

Sun, C., Berg, J.C., 2003, A review of the different techniques for solidsurface acid–base characterization, Advances in Colloid and Interface Science, 105: 151-175.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sundarraj, A.A., Ranganathan, T.V., 2018, A review on cellulose and its utilization from agro-industrial waste, Drug Invention Today, 10(1), 89-94.

Sundstol, F., Owen, E., 1984, Straw and Other Fibrous By-Products as Feed; Elsevier Science: Amsterdam.

Sutay Kocabas, D., Yurtdaş, E., Demir A.N., 2017, Valorization of olive-oil industry solid waste: statistical optimization of alkaline extraction conditions for light-coloured hemicelluloses, The Journal of Food, 42(3): 329-338.

Sutay Kocabas, D., Yurtdaş, E., Demir A.N., 2017. Valorization of olive-oil industry solid waste: statistical optimization of alkaline extraction conditions for light-coloured hemicelluloses, The Journal of Food, 42(3): 329-338.

Tayeb, A.H., Amini, E., Ghasemi, S., Tajvidi, M., 2018, Cellulose Nanomaterials-Binding Properties and Applications: A Review, Molecules, 18; 23 (10): 2684.

TEPGE, 2020, Buğday Tarım Ürünleri Piyasa Raporu/2020, https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasalar%C4%B1/2020-Ocak%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Raporu/Bu%C4%9Fday%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasa%20Raporu%202020%20ocak.pdf .

Thielmann, F., 2004, Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 1037, 115-123.

Thielmann, F., Butler, D.A., Williams, D.R., Baumgarten, E., 2000, Characterisation of microporous materials by Dynamic Sorption Methods, Studies in Surface Science and Catalysis, 129, 633-638.

Tibolla, H., Pelissari, F., Martins, J., Vicente, A., Menegalli, F., 2018, Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: Characterization and cytotoxicity assessment, Food Hydrocolloids, 75: 192-201.

TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, 2019, Muz Raporu/2019, https://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=32505&tipi=38&sube=0# , (Erişim Tarihi: 18.04.2020).

TMO, (2021, 15 Mart), Dünya Hububat Ve Bakliyat raporu, https://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/hubbaklidurumu.pdf .

Tye Y. Y., Lee K. T., Wan Abdullah W. N., Leh C. P., 2016, The world availability of non-wood lignocellulosic biomass for the production of cellulosic ethanol and potential pretreatments for the enhancement of enzymatic saccharification. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 60:155–172.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Updegraff, D.M. (1969). Semimicro determination of cellulose in biological materials. Analytical Biochemistry, 32, 420-424. doi:10.1016/S0003-2697(69)80009-6, D.M., 1969, Semimicro determination of cellulose in biological materials, Analytical Biochemistry, 32, 420-424. doi:10.1016/S0003-2697(69)80009-6

Varshney, V. K., Naithani, S., 2011, Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources, In: Kalia, S., Kaith, B. S., Kaur, I. (eds), Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites, Springer Berlin Heidelberg, p. 43-60.

Voelkel, A., Strzemiecka, B., Adamska, K., Milczewska, K., 2009, Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data, Journal of Chromatography A, 1216, 1551–1566 .

Westermark, U., Hardell, H.L. and Iversen, T.,1986, The content of protein and pectin in the lignified middle lamella primary wall from spruce fibers, Holzforschung 40(2): 65-68.

Woodings, C., 2001, Regenerated Cellulose Fibres; Woodhead Publishing, Cambridge, England.

Xue, X., Zhang, H., Zhang, S., 2014, Preparation of MgAl LDHs intercalated with amines and effect on thermal behavior for poly (vinyl chloride), Advances in Materials Physics and chemistry, 4(12), 258.

Yan, L., Chouw, N., Jayaraman, K., 2014, "Flax fibre and its composites: A review", Composites Part B: Engineering, 56: 296–317.

Ylä-Mäihäniemi, P.P., Heng. J.Y.Y., Thielmann, F. and Williams, D.R., 2008, Inverse gas chromatographic method for measuring the dispersivesurface energy distribution for particulates, Langmuir, American Chemical Society Journal 24, p. 9551-9557.

Zhang, Y., Min, B., Huang, L., Angelidaki, I, 2009, Generation of electricity and analysis of microbial communities in wheat straw biomass-powered microbial fuel cells, Aplplied and Environmental Microbiology, 75(11), 3389-3395.

Zhang, Y., Min, B., Huang, L., Angelidaki, I., 2009, "Generation of electricity and analysis of microbial communities in wheat straw biomass-powered microbial fuelcells", Applied and Environmental Microbiology, 75(11), 3389–3395.

Zou, Y., Huda, S., Yang, Y., 2010, Lightweight composites fromlong wheat straw and polypropylene web., Bioresource Technology, 101(6), 2026-2033.