Kitosan Esaslı Biyobozunur Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Tuğba İrem Günaydın

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat 2023

Synthesis of Chitosan-Based Biodegradable Nanocomposites and Determination of Surface Properties

Tuğba İrem Günaydın

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

February 2023

Kitosan Esaslı Biyobozunur Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Tuğba İrem GÜNAYDIN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Naile KARAKEHYA

"ESOGÜ-BAP tarafından 2022-2498 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir."

Şubat 2023

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Tuğba İrem Günaydın'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Kitosan Esaslı Biyobozunur Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ

İkinci Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Naile KARAKEHYA

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ
Üye: Prof. Dr. İlknur DEMİRAL
Üye: Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ……..…….. tarih ve ……..…… sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Ceyda Bilgiç ve Dr. Öğr. Üyesi Naile Karakehya danışmanlığında hazırlamış olduğum "Kitosan Esaslı Biyobozunur Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel 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. 28/02/2023

Tuğba İrem Günaydın

İmza

ÖZET

Geleneksel kompozitlerde polimere katılan dolgu miktarı oldukça fazladır. Ancak yeni bir kompozit sınıfı olan nanokompozitlerde, dağılmış taneciklerin en az bir boyutu nanometre ölçüsündedir ve polimere ağırlıkça %5 veya çok daha az miktarlarda katılırlar. Polimerin dezavantajları olarak sayılabilecek kırılganlık, ağırlık ve matlığındaki artış dolgu madddesi eklenmesiyle giderilebilir. Bu tez çalışması, farklı biyokütle türlerinden (muz kabuğu, portakal kabuğu albedosu, şeker pancarı küspesi, bahçe çimeni) selüloz ekstraksiyonu, selülozlardan nanokristal selüloz (NCC) sentezi, kitosan matrisli nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyon çalışmaları olmak üzere 4 aşamadan oluşmaktadır. Birçok karakterizasyon tekniği kullanılarak hammaddelerin, elde edilen NCC'lerin ve sentezlenen nanokompozitlerin kimyasal yapıları, termal davranışları, yüzey ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Kullanılan analiz teknikleri; Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X Işını kırınım dağılımı (XRD) yöntemi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Termogravimetrik Analiz (TGA), zeta size ve zeta potansiyel ölçümleridir. Ayrıca hammaddelerin, polimerin ve nanokompozitlerin yüzey özellikleri Ters Gaz Kromatografisi (TGK) yöntemiyle belirlenmiştir.

Yapılan karakterizasyon işlemleri ve elde edilen veriler ışığında nanokompozit üretiminde tarımsal endüstriyel atıklardan elde edilen nanoselülozların dolgu maddesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Termal kararlılığı, mukavemeti ve zeta potansiyeli geliştirilmiş doğal selüloz katkılı kitosan matrisli biyobozunur nanokompozitler elde edilmiştir. Çevre ve sağlık açısından risk oluşturmayan biyobozunur olarak sentezlenen nanokompozitlerin, gıda ambalajı ve yenilebilir kaplama gibi uygulamalarda geleneksel polimerlerin yerine kullanılma potansiyeli mevcuttur.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Muz kabuğu, Portakal kabuğu albedosu, Şeker pancarı küspesi, Bahçe çimeni, Dondurarak Kurutma

SUMMARY

In traditional composites, the amount of filler added to the polymer is relatively high. However, in nanocomposites, a new class of composites, at least one dimension of the dispersed particles is nanometer in size and they are added to the polymer in amounts of 5% by weight or much less. The brittleness, increase in weight, and opacity, which can be counted as disadvantages of the polymer, can be eliminated by adding filler material. This thesis consists of 4 stages: cellulose extraction from different types of biomass (banana peel, orange peel albedo, sugar beet pulp, garden grass), synthesis of nanocrystalline cellulose (NCC) from cellulose, preparation of chitosan matrix nanocomposites and characterization studies. Chemical structures, thermal behaviors, surface and morphological properties of raw materials, obtained NCCs and synthesized nanocomposites were investigated using many characterization techniques. Analysis techniques used; Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-Ray diffraction dispersion (XRD) method, Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmissive Electron Microscopy (TEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), zeta size and zeta potential measurements. In addition, the surface properties of raw materials, polymers, and nanocomposites were determined by Reverse Gas Chromatography (TGC) method.

In light of the characterization processes and the data obtained, it was concluded that nano celluloses obtained from agricultural and industrial wastes could be used as fillers in the production of nanocomposites. Biodegradable nanocomposites with chitosan matrix with natural cellulose doped with improved thermal stability, strength, and zeta potential were obtained. Nanocomposites synthesized as biodegradable, which do not pose a risk to the environment and health, have the potential to be used instead of traditional polymers in applications such as food packaging and edible coating.

Keywords: Chitosan, banana peels, orange peels, sugar beet bagasse, garden grass, Freeze-Drying.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, rehberliği ve anlayışı ile her zaman yanımda olan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ'e ve tezimin her aşamasında büyük emeği olan, deneysel çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğiyle bana yol gösteren ikinci danışman hocam çok değerli Dr. Öğr. Üyesi Naile KARAKEHYA'ya,

Lisans ve lisansüstü öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tüm ESOGÜ Kimya Mühendisliği bölüm hocalarıma,

"Kitosan Esaslı Biyobozunur Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi" ve "Nanoselüloz Dolgulu (Katkılı) Yeşil Kompozitlerin Hazırlanması ve Yüzey Karakterizasyonu" adlı projeler kapsamında yapılan analizler için ESOGÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Laboratuvar sürecim boyunca yardımını ve desteğini eksik etmeyen değerli arkadaşım Ceren DOĞAN'a, tez yazım sürecinde zorlu zamanları atlatmamda, sabır ve hoşgörü ile her zaman yanımda olan canım arkadaşlarım Orhan GÖKHAN, Rumeysa ÇALIŞIR, Berfin KARABAY ve Hürrem Hatice CİN'e,

Son olarak bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan ve bir an olsun desteğini esirgemeyen kıymetli annem Nurcan GÜNAYDIN'a, maddi ve manevi her daim yanımda olan değerli babam Erol GÜNAYDIN'a, her zaman bir telefon uzağımda olan canım ablam Özlem GÜNAYDIN YILDIRIM'a ve neşesi ile bana motivasyon sağlayan canım ablam Kübra GÜNAYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tuğba İrem GÜNAYDIN

Şubat, 2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. TARIMSAL ATIKLAR 3
3. LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLE YAPISI VE BİLEŞENLERİ 4
3.1. Çimen 7
3.2. Muz 9
3.3. Şeker Pancarı 10
3.4. Portakal 12
4. SELÜLOZ 14
4.1. Selülozun Kullanımında Avantajlar ve Dezavantajlar 15
4.2. Selüloz Nanokristalleri 16
4.3. Selüloz Nanokristallerinin İzolasyonu ve Morfolojik Analizleri 17
5. KİTOSAN 21
5.1. Kitosan Bazlı Biyonanokompozitlerin Üretimi için Yöntem ve Teknikler 22
5.2. Kitosan Bazlı Biyonanokompozitlerin Uygulamaları 24
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 26
7. MATERYAL VE YÖNTEM 31
7.1. Maddeler 31
7.2. Kullanılan Cihazlar ve Çalışma Şartları 32
7.3. Deneysel Yöntemler 33
7.3.1. Hammaddelerin hazırlanması 33
7.3.2. Hammaddelerin karakterizasyonu 34
7.3.3. Selüloz ekstraksiyonu 35

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

7.3.4. Nanokristalin selüloz liflerin hazırlanması 36
7.3.5. Nanokompozitlerin hazırlanması 37
8. DENEYSEL VERİLER VE HESAPLAMALAR 38
8.1. TGK ile yüzey enerjisinin dağılım bileşeninin hesaplanması 39
8.1.1. Çimen kırpıntıları (ÇK-HM) 39
8.1.2. Muz kabuğu (MK-HM) 41
8.1.3. Şeker pancarı küspesi (ŞP-HM) 43
8.1.4. Portakal kabuğu albedosu (PK-HM) 45
8.1.5. Kitosan (CH) 47
8.1.6. ÇK/CH nanokompoziti 49
8.1.7. MK/CH nanokompoziti 51
8.1.8. ŞP/CH nanokompoziti 53
8.1.9. PK/CH nanokompoziti 55
8.1.10. Gözenekli Kitosan 57
9. BULGULAR VE TARTIŞMA 60
9.1. Ters Gaz Kromatografisi Analizleri 60
9.2. TEM Analizi 63
9.3. SEM Analizi 65
9.4. EDX Analizi 70
9.5. TGA Analizi 71
9.6. FTIR Analizi 74
9.7. XRD Difraktogramları 77
9.8. Zeta Size ve Zeta Potansiyel Ölçümü 81
10. SONUÇ VE ÖNERİLER 84
KAYNAKLAR DİZİNİ 87

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3. 1. Lignoselülozik Biyokütlenin Ana Bileşenlerinin Şeması (Ilyas vd., 2020)……....4

3. 2. Selüloz Lif Hücre Duvarının Yapısı ve Düzeni (Ilyas vd., 2020)…...……6

3. 3. Lolium perenne (İngiliz Çimi)…….7

3. 4. Muz Bitkisinin Ana Kısımları (yaprak, meyve, çiçek, gövde, soğan, emici, kök)……..9

3. 5. Bölgelere göre muz üretim payı (FAO, 2020)…….....9

3. 6. Şeker Pancarının ana kısımları……..10

3. 7. Bölgelere göre şeker pancarı üretim payı (FAO, 2020)……....11

3. 8. Portakalın kısımları……12

3. 9. Bölgelere göre portakal üretim payı (FAO, 2020)……...…..12

4. 1. Selülozun polimerik zincir yapısı (Moon vd., 2011)……..……...14

4. 2. Selüloz nanomalzemeler için standart terimler(Jonoobi vd., 2015)……..16

4. 3. Asit hidrolizi yöntemiyle selülozdan nanoselüloz üretimi (Tozluoğlu vd., 2015)……18

5. 1. Kitinden deasetilasyon yoluyla kitosan eldesi (Jayakumar vd., 2010)……..21

5. 2. Polimer/dolgu malzemesi nanokompozitinin çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi……...22

5. 3. Kitosan bazlı biyonanokompozitlerin uygulama alanları(Ilyas vd., 2020)……24

7. 1. Analizler için hazır hale getirilmiş numuneler……..33

7. 2. Nanoselüloz üretiminde uygulanan genel prosedür……...37

7. 3. Nanokompozit üretim prosesi……38

8. 1. ÇK-HM için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık ($\ln V_N$) grafiği……...….41

8. 2. ÇK-HM için RT $\ln V_N$ –a.(γ_L^d)$^{1/2}$ grafiği…...……..……..42

8. 3. MK-HM için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık ($\ln V_N$) grafiği……...…….43

8. 4. MK-HM için RT $\ln V_N$ – a.(γ_L^d)$^{1/2}$ grafiği...…….……..44

8. 5. ŞP-HM için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık ($\ln V_N$) grafiği..45

8. 6. ŞP-HM için RT $\ln V_N$ – a.(γ_L^d)$^{1/2}$ grafiği…...……...…….....46

8. 7. PK-HM için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık ($\ln V_N$) grafiği.47

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

8. 8. PK-HM için RT lnV_N – a.($\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği……..…….48

8. 9. CH-HM için 40-70 ℃ sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği.49

8. 10. Kitosan için RTlnVN– a.($\gamma_L^d)^{1/2}$ /grafiği…..……...…….50

8. 11. ÇK/CH nanokompoziti için 40-70 ℃ sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği……..……51

8. 12. ÇK/CH nanokompoziti için RT lnV_N – a.($\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği……..……...52

8. 13. MK/CH nanokompoziti için 40-70 ℃ sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği……..53

8. 14. MK/CH nanokompoziti için RTlnV_N – a.($\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği…….54

8. 15. ŞP/CH nanokompoziti için 40-70 ℃ sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği……..55

8. 16. ŞP/CH nanokompoziti için RTlnV_N – a.($\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği……...56

8. 17. PK/CH nanokompoziti için 40-70 ℃ sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği……..57

8. 18. PK/CH nanokompoziti için RT lnV_N – a.($\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği…….58

8. 19. Gözenekli CH için 40-70 ℃ sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği…….....59

8. 20. Gözenekli CH için RT lnV_N – a.($\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği……...……60

9. 1. MK-NCC için 1 μm ve 200 nm'de TEM görüntüleri (genişlik: 10,86 nm-17,90 nm)……..64

9. 2. PK-NCC için 1 μm'de TEM görüntüleri (genişlik: 20,91 nm-36,67 nm)…….64

9. 3. ÇK-NCC için 1 μm ve 200 nm'de TEM görüntüleri (genişlik: 16,96 nm-20.48 nm)……...64

9. 4. ŞP-NCC için 1 μm ve 500 nm'de TEM görüntüleri (genişlik: 15,59 nm-17,61 nm)……65

9. 5. MK-HM (a ve b), MK-NCC (c ve d) ve MK-CH (e ve f) nanokompoziti için SEM görüntüleri (NCC genişlik: 169 nm-298 nm)……...66

9. 6. PK -HM (a ve b), PK-NCC (c ve d) PK-CH (e ve f) nanokompoziti için SEM görüntüleri (NCC genişlik: 133 nm-209 nm)……...67

9. 7. ŞP-HM (a ve b), ŞP-NCC (c ve d) ŞP-CH (e ve f) nanokompoziti için SEM görüntüleri (NCC çapı: 2,91 μm-811nm)…….68

9. 8. ÇK-HM (a ve b), ÇK-NCC (c ve d) ÇK-CH (e ve f) nanokompoziti için SEM görüntüleri…69

9. 9. CH-HM (a ve b) ve Gözenekli CH (c ve d) için 50 ve 10 μm'de SEM görüntüleri……..70

9. 10. ÇK-HM, ÇK-NCC ve ÇK-CH'nin TGA eğrileri……72

9. 11. MK-HM, MK-NCC ve MK-CH'nin TGA eğrileri……..73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

9. 12. PK-HM, PK-NCC ve PK-CH'nin TGA eğrileri……..73
9. 13. ŞP-HM, ŞP-NCC ve ŞP-CH'nin TGA eğrileri……...…….74
9. 14. CH-HM ve Gözenekli CH'nin TGA eğrileri……...…….74
9. 15. ÇK-NCC ve ÇK-CH numunelerinin FTIR spektrumları…...……..75
9. 16. MK-NCC ve MK-CH numunelerinin FTIR spektrumları……...76
9. 17. PK-NCC ve PK-CH numunelerinin FTIR spektrumları……..76
9. 18. ŞP-NCC ve ŞP-CH numunelerinin FTIR spektrumları……...77
9. 19. Gözenekli-CH numunesini FTIR spektrumu……...77
9. 20. ÇK-HM, ÇK-NCC ve ÇK-CH için XRD difraktogramları…….79
9. 21. MK-HM, MK-NCC ve MK-CH için XRD difraktogramları……..79
9. 22. PK-HM, PK-NCC ve PK-CH için XRD difraktogramları……...……...80
9. 23. ŞP-HM, ŞP-NCC ve ŞP-CH için XRD difraktogramları……...…….80
9. 24. CH-HM ve Gözenekli CH için XRD difraktogramları……..……..81
9. 25. NCC numuneleri için DLS ile elde edilen parçacık boyutu dağılımı……..83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2. 1. Tarımsal-Endüstriyel Atıklar ve Sınıflandırılması……...……...3

3. 1. Bazı lignoselülozik materyallerin selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri (Adiguzel, 2013)...6

3. 2. Tahıllar ve diğer bitkisel ürünlerin üretim miktarları, 2022……..13

4. 1. Selülozik nanomalzeme boyutları (TAPPI WI3021)…….16

4. 2. CNC üretimi yapan şirketlerin üretim yöntemleri ve kapasiteleri (2018 ton/yıl, kuru madde).19

4. 3. Çeşitli kaynaklardan CNC'lerin geometrik özellikleri: uzunluk, çap ve en boy oranı……..20

5. 1. Kitosan bazlı biyonanokompozitlerin avantajları ve dezavantajları……..25

7.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri……31

7. 2. Ters Gaz Kromatografisinde kullanılan uçucu bileşikler ve özellikleri……32

7. 3. Numunelerin isimlendirilmesinde kullanılan kısaltmalar……..32

8. 1. ÇK-HM için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)…….40

8. 2. ÇK-HM için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri……..……...41

8. 3. MK-HM için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)…….....42

8. 4. MK-HM için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri…….43

8. 5. ŞP-HM için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)……...……..44

8. 6. ŞP-HM için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri……...45

8. 7. PK-HM n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)……...……..46

8. 8. PK-HM için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri……..47

8. 9. CH-HM için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)……...……..48

8. 10. CH-HM için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri……49

8. 11. ÇK/CH nanokompoziti için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)……...……...50

8. 12. ÇK/CH nanokompoziti için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri……51

8. 13. MK/CH nanokompoziti için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)……..52

8. 14. MK/CH nanokompoziti için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri……...53

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

8. 15. ŞP/CH nanokompoziti için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)……..54

8. 16. ŞP/CH nanokompoziti için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri…….55

8. 17. PK /CH nanokompoziti için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)……...56

8. 18. PK/CH için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri…….57

8. 19. Gözenekli CH için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)…….58

8. 20. Gözenekli CH için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri……..59

8.21. Hammadde ve nanokompozitlerin yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri…….60

9. 1. Kullanılan hammaddelerin kaba analiz sonuçları……...……...61

9.2. Ters gaz kromatografisinde incelenen tüm maddelerin çalışma koşulları……..62

9. 3. Kullanılan hammaddelerin sıcaklıkla γs^d değerlerinin değişimi……...63

9. 4. Hazırlanan nanokompozitlerin sıcaklıkla γs^d değerlerinin değişimi…….63

9. 5. Kullanılan hammaddelerin, nanoselülozların ve nanokompozitlerin EDX analizi……...71

9. 6. NCC numuneleri için DLS cihazından elde edilen Z-ortalama parçacık boyutları……...82

9. 7. NCC süspansiyonlarının zeta potansiyel değerleri……84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
$(C_6H_{10}O_5)_n$	Selüloz
C_2H_6O	Etanol
C_6H_6	Benzen
CH_3COOH	Asetik Asit
D	Çap
H_2SO_4	Sülfürik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
L	Uzunluk
$NaClO_2$	Sodyum Klorit
P_g ve $P_ç$	Kolon giriş ve çıkış basınçları
T	Kolon sıcaklığı
T_0	Oda sıcaklığı
t_A	n-alkanın kolonda kalış süresi
t_0	Kolondaki katı ile etkileşimi olmayan maddenin kalış süresi
V_N	Net alıkonma hacmi
γ_s^d	Sabit katı fazın yüzey dağılım serbest enerjisi

Kısaltmalar	**Açıklama**
CH	Kitosan
CH-HM	Kitosan Hammadde
ÇK-CH	Çimen Kırpıntıları-Kitosan Nanokompoziti
ÇK-HM	Çimen Kırpıntısı
ÇK-NCC	Çimen Kırpıntısı Nanoselülozu
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
MCC	Mikrokristalin selüloz
MK-CH	Muz Kabuğu-Kitosan Nanokompoziti
MK-HM	Muz Kabuğu
MK-NCC	Muz Kabuğu Nanoselülozu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
NFC	Nanofibriler selüloz
NCC	Nanokristal selüloz
PK-CH	Portakal Kabuğu Albedosu-Kitosan Nanokompoziti
PK-HM	Portakal Kabuğu Albedosu
PK-NCC	Portakal Kabuğu Albedosu Nanoselülozu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
ŞP-CH	Şeker Pancarı Küspesi-Kitosan Nanokompoziti
ŞP-HM	Şeker Pancarı Küspesi
ŞP-NCC	Şeker Pancarı Küspesi Nanoselülozu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TGK	Ters Gaz Kromatografisi
XRD	X-ışını difraktometresi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda, küresel iklim değişikliği karşısında, doğal olarak parçalanabilen, fosil bazlı olmayan, en az çevresel toksisiteye sahip, tükenmeyen ve sürdürülebilir rezervuarlardan üretilen akıllı malzemelere olan talep her geçen gün artmaktadır (Marakana vd., 2021). Lignoselülozik malzemeler, biyopolimer üretimi için en önemli doğal kaynaklardan biridir. Biyobozunur olmaları, iyi mekanik özellikleri ve düşük yoğunlukları nedeniyle son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir. Yapılan çalışmalar bu ilginin, genel olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç fraksiyondan oluşan yüksek lignoselülozik madde içeriğinden dolayı tarımsal faaliyetlerden elde edilen atıkların kullanımına odaklanmıştır (Mateo vd., 2021).

Selüloz, biyokütle atıklarının ana bileşenidir ve bu bileşenin yüksek katma değerli bir şekilde verimli kullanımı, biyokütle atıklarının kullanımı için parlak bir gelecekte yeni bir pencere açabilir. Ana kaynakları arasında bitkiler, hayvanlar ve bakteriler bulunan nanoselüloz, nanometre boyutundaki selülozik malzemeyi tanımlar (Yu vd., 2021). Nanoselülozun özellikleri, kâğıt ve karton üretimi, gıda ürünleri, kaplama, kozmetik, ilaç, yumuşak doku implantı ve diğerleri gibi birçok uygulama için ilginç bir malzeme olmasını sağlar. Farklı lignoselülozik malzemelerden nanoselüloz elde etmek için farklı yöntemler kullanılabilir. Bunlar asit hidrolizi, mekanik işlem ve enzimatik hidrolizdir. Bu alanda küspe, pirinç kabuğu, buğday samanı, keten, kenevir, pamuk ve ananas gibi farklı malzemelerden nanoselüloz eldesi için farklı çalışmalar yapılmıştır (Bacha ve Demsash, 2021).

Ticari olarak kullanımı tercih edilen nanoselülozun çoğu odun hamuru, pamuk gibi yüksek kaliteli lifli malzemelerden hazırlanmaktadır. Nanoselüloz eldesi için biyokütle atıklarının hammadde olarak kullanılması, çöpe gidecek veya yakılarak yok edilecek böyle değerli bir hazinenin kullanımı için yeni ve değerli bir yaklaşım sunmaktadır. Genel olarak, nanoselüloz hazırlama yöntemleri fiziksel, kimyasal, biyolojik ve kombine yöntemler olmak üzere dört kategoriye ayrılmaktadır. Hammadde kaynağı varyasyonları nedeniyle, aynı hazırlama yöntemi farklı yapısal ve kimyasal özelliklere sahip nanoselüloz verebilir (Yu vd., 2021).

Polimer nanokompozit filmler, bir polimer matrisi içinde dağılmış nano dolgu maddeleri içerir. Bu nanokompozit filmler son zamanlarda ekonomik, çevresel ve performans açısından büyük bir endişe konusu haline gelmiştir. Bu sorun, inorganik dolgu maddelerinin yerinin doğal malzemelerle değiştirilmesiyle aşılabilir (Handoko ve Yusuf, 2021).

Nanokompozitin nihai uygulamasına ve istenen özelliklerine bağlı olarak, nanodolgu maddesinin türü ve konsantrasyonu incelenebilir. Biyobozunur nanokompozitler, hafif olmaları, şeffaf olmaları ve çok düşük nanodolgu konsantrasyonunda bile geleneksel kompozitlerden daha iyi mekanik, termal ve bariyer özelliklerine sahip olmaları nedeniyle daha avantajlı olarak kabul edilmektedir. Nanodolgu maddesinin polimerde etkin dağılımı, bileşenler arasında artan bir arayüzey etkileşimi olduğunu gösterir. Bu sebeple biyobozunur polimerler ile hazırlanan nanokompozitlerin özelliklerinin araştırılması önemlidir.

Nanokompozitlerin hazırlanmasında matris olarak kullanılan biyobozunur polimerler arasında poli(laktik asit), selüloz, aljinat, bitkisel yağ bazlı polimerler ve epoksiler bulunur. Bu biyobozunur nanokompozitlerde iyileştirilmesi amaçlanan özellikler, biyobozunurluklarını korurken termal, mekanik, reolojik ve kristal özelliklerini içerir. Bu nanokompozitlerin uygulamasına bağlı olarak uygun nano dolgu maddesi seçilebilir (Yu vd., 2021).

Bu çalışmada kitosan polimeri matris olarak kullanılmıştır. Dolgu (destek) malzemesi olarak kullanılan biyokütlelerin her birinden (şeker pancarı küspesi, muz kabuğu, portakal kabuğu ve çimen atıkları) elde edilen nanoselülozlar %5 oranında polimer matrise, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle eklenerek nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın genel amacı geleneksel kompozitlere göre sertlik, güç tutuşurluk, oksidatif kararlılık, bariyer özellikleri gibi birçok konuda üstünlük sağlayan polimer nanokompozitlerini, çözeltilerin birleştirilmesi yoluyla elde etmek, termal ve yüzey özelliklerini çeşitli karakterizasyon teknikleri ile incelemektir.

2. TARIMSAL ATIKLAR

Dünya demografik genişlemesinin hızlı temposu, sarf malzemelerine olan talebi büyük ölçüde artırmış ve bu nedenle yıl boyunca büyük miktarda atık oluşumuna sebep olmuştur. Yapılan araştırmalar sonucunda dünya çapında yaklaşık 2 milyar ton katı atık üretilmiştir ve bu sayının 2050'de 3,40 milyar tona çıkması beklenmektedir (Kaza vd., 2018).

Geleneksel olarak, tarımsal endüstrilerin yan ürünleri, gübreler ve hayvan yemi gibi tarımsal amaçlar için yeniden kullanılmış ve toprağa geri dönüştürülmüştür. Tarımsal sanayi üretimindeki artışla beraber atık yığını sorunu ortaya çıkmıştır. Bu atıkların uzaklaştırılmasının en kolay yolu yakma veya depolamadır. Uygun atık yönetimi olmadan, yüksek besinli tarımsal sanayi atıkları çevre, insan ve hayvan sağlığı için bir tehdittir. Bu nedenle, tarımsal sanayi atıklarının doğru ve ekonomik bir şekilde yönetilmesi sadece çevreyi korumak için değil, aynı zamanda potansiyel olarak katma değerli ürünler üretmek için de gereklidir (Khorairi vd., 2021).

Tarımsal sanayi atıkları, Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi sınıflandırılabilir.

Çizelge 2. 1. Tarımsal-Endüstriyel Atıklar ve Sınıflandırılması

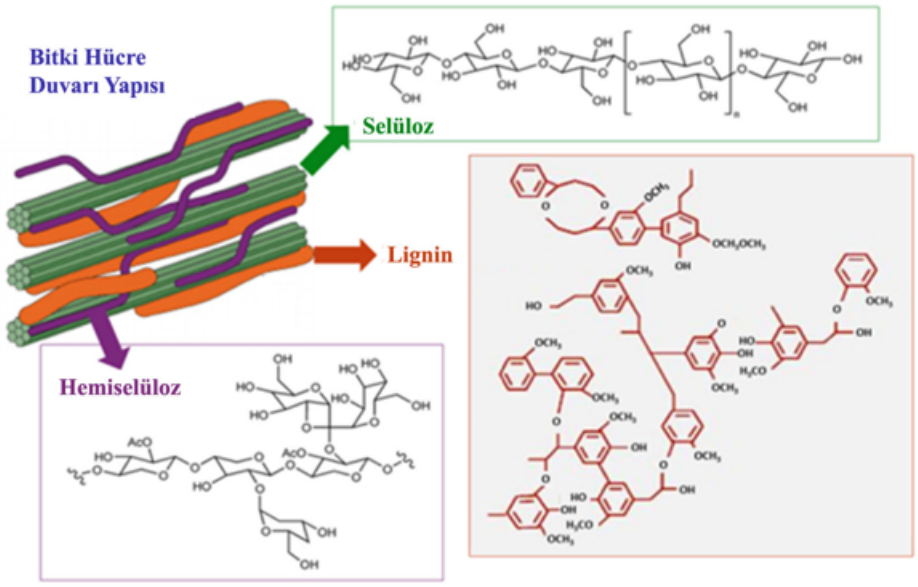
Tarımsal-Endüstriyel Atıklar	
Tarımsal Atıklar	**Endüstriyel Atıklar**
Kökler Tohum	Kabuklar
Saplar Küspe	Posa
Yapraklar	

Genel olarak, tarımsal endüstriyel atıkların çoğu lignoselülozik malzemelerden, yani selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Selüloz gibi lignoselülozik malzemelerin katma değerli ürünlere dönüştürülmesi hem bilim camiası hem de endüstri için ilgi çekici bir konu haline gelmiştir (Khorairi vd., 2021).

3. LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLE YAPISI VE BİLEŞENLERİ

Lignoselülozik biyokütle, çoğunlukla bitkileri veya bitki bazlı malzemeleri ifade eden çeşitli doğal organik maddeleri içerir. Sürdürülebilir karbon malzeme grubunun önde gelen üyesi olan lignoselülozik biyokütle, biyokimyasal, biyoetanol ve biyoyakıt üretiminin sürdürülebilirliği için en çok umut vaat eden hammadde grubudur. Lignoselülozik biyokütle, çevre dostu özellikleri sayesinde petrol bazlı polimerlerin yerini alabilecek doğal bir lif kaynağıdır.

Lignoselülozik biyokütlenin hücre duvarı yapısı lignin, hemiselüloz ve selüloz olmak üzere üç çeşit polimerden oluşur. Bununla birlikte, bu üç bileşenin oranı, lignoselülozik biyokütlenin türleri ve kaynaklarındaki farklılıklar nedeniyle değişiklik gösterir (Phanthong vd., 2018). Şekil 3.1'de lignoselülozik biyokütlenin bileşenleri gösterilmiştir.

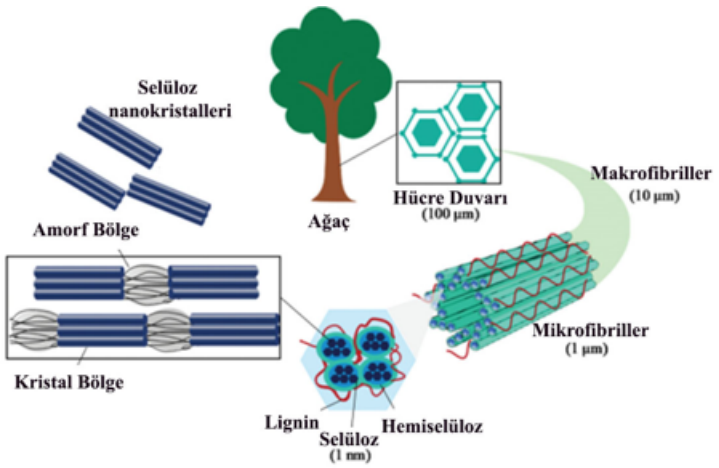


Şekil 3. 1. Lignoselülozik Biyokütlenin Ana Bileşenlerinin Şeması (Ilyas vd., 2020)

Lignin, kuru lignoselülozik biyokütlenin ağırlıkça %10-25'ini oluşturur ve selüloz ile hemiselülozlar arasında bağlayıcı görevi görür. Lignin, bağlayıcı işlevi ile bitki hücre duvarına sertlik, basınç dayanımı, çürümeye karşı dayanıklılık ve su geçirmezlik sağlar. Ligninin lignoselülozik biyokütleden izolasyonu ve ligninin depolimerizasyonu esas olarak biyoyakıtların ve doğal malzemelerden kimyasalların üretimi için çalışılmaktadır (Khairuddin vd., 2021).

Hemiselüloz, lignoselülozik biyokütlede yaklaşık %20-35'i temsil eder. Hemiselüloz, pentozlar ve heksozlar gibi farklı monomer türlerinin kısa, doğrusal ve dallı zincirlerinden oluşan heteropolimerdir. Yaygın hemiselüloz türleri ksilanlar ve glukomannanlardır. Ksilanlar sert ağaçta bol miktarda bulunurken, glukomannanlar çoğunlukla yumuşak ağaçta bulunur. Hemiselüloz, hidrojen bağları ve Van der Waals etkileşimleri yoluyla selüloz fibrillerine yapışır. Ayrıca lignin ile çapraz bağlar oluşturur. Hemiselülozun selüloz ve lignin ile iç içe geçmesi, bitki hücre duvarının yapısındaki güç ile ilgilidir (Phanthong vd., 2018). Hemiselüloz bazlı polisakkaritler, konsantre ve seyreltik asit muamelesi, hidrotermal ön muamele, buhar patlaması ve alkali muamele gibi çeşitli işlemler kullanılarak ekstrakte edilebilir (Marakana vd., 2021)

Lignoselülozik biyokütlenin ana bileşeni olan selüloz, hücre duvarında yaklaşık %35-50 oranında bulunur ve doğada en bol bulunan organik maddedir. Selüloz, diğer bileşiklerin üretimi için yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen bir enerji ve hammadde kaynağı olarak kabul edilebilir, çünkü basit ama çok çeşitli lifler, filmler ve fonksiyonel polimerler üretebilen kolayca değiştirilebilir bir kimyasal yapıya sahiptir. Selülozun fiziksel gücü, normalde kristalimsi bir polimer olmasından kaynaklanmaktadır (Mateo vd., 2021). Şekil 3.2’de selüloz lif hücre duvarının yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3. 2. Selüloz Lif Hücre Duvarının Yapısı ve Düzeni (Ilyas vd., 2020)

Örnek olarak, bazı biyokütlelerin bileşimi, varyasyon aralığı hakkında bir fikir vermek için Çizelge 3.1'de bildirilmiştir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri coğrafi alana, türlere ve kullanılan analitik yönteme bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir.

Çizelge 3. 1. Bazı lignoselülozik materyallerin selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri (Adiguzel, 2013)

Tarımsal Atıklar	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin
Mısır Koçanı	33,7-41,2	31,9-36	6,1-15,9
Şeker Kamışı Küspesi	40-41,3	27-37,5	10-20
Buğday Samanı	32,9-50	24-35,5	8,9-17,3
Pirinç Samanı	36,2-47	19-24,5	9,9-24
Mısır Sapı	35-39,6	16,8-35	7-18,4
Pamuk Sapı	38,4-42,6	20,9-34,4	21,45
Muz Atığı	13	15	14
Fındık Kabuğu	25-30	22-28	30-40
Çim	25-40	25-50	10-30

Mekanik olarak bakıldığında, bitki materyallerinin yapısal organizasyonu, uzunlamasına ve enine yönlerde farklı mekanik özellikler (Young modülü, çekme mukavemeti, Poisson katsayısı, vb.) sergileyen anizotropik (yöne bağlı olarak atomik düzenlemelere sahip malzemeler) yönelime sahip lifli bir malzeme ile sonuçlanır (Guo vd., 2012). Young modülü ve çekme mukavemeti kısmen selüloz içeriği ile ilişkilidir (Pickering vd., 2016).

Biyokütle canlı bir malzeme olduğundan, mekanik özelliklerini değiştiren nem, sıcaklık ve ayrışma etkisi altında zamanla gelişir (M. Annoussamy vd., 2000). Sonuç olarak, aynı biyokütle türü mekanik özellikler için yüksek bir değişkenlik gösterebilir. Biyokütlenin mekanik özellikleri çekme testleriyle belirlenebilir (Chen vd., 2017; Leblicq vd., 2015). Ek olarak, bir öğütücüde veya bir değirmende, mekanik gerilmeler uzunlamasına ve enine yönlerde rastgele uygulanır ve belirli bir biyokütlenin mekanik özellikleriyle ilgili davranışını doğru bir şekilde tahmin etmek hala çok zordur.

3.1. Çimen

Çim alanlar toprağın yüzeyini kaplayan ve düzenli bir dağılım oluşturan bitki ya da bitki topluluklarından oluşmaktadır. Lolium perenne (İngiliz çimi), çim alanların yapımında en çok kullanılan türler arasındadır ve ülkemizin hemen hemen her yerinde yetişebilir. Çok yıllık buğdaygil bitkisi olup serin iklim çim türleri içerisinde yer alır. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi yaprakların rengi gençken canlı yeşil ve ince bir yapıya sahipken, yaşlandıkça kalınlaşarak saman rengi yeşile dönüşür (Özşafak ve Öner, 2013). Çevre koşullarına çok dayanıklıdır.



Şekil 3. 3. Lolium perenne (İngiliz Çimi)

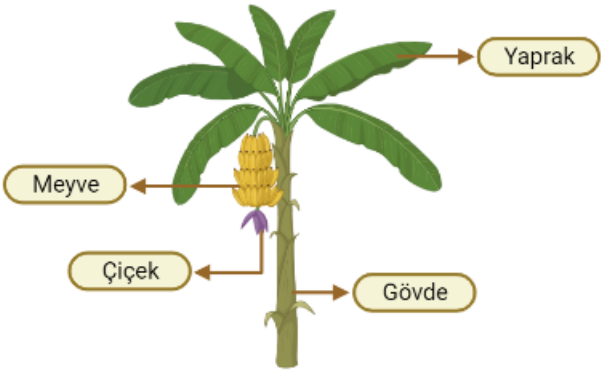
Çim alanlarının bakımı ciddi miktarda yeşil atık üretir. Bunlar, önemli ticari kullanımları veya endüstriyel önemi olmayan birikmiş atıklardır. Genellikle herhangi bir özel kullanım olmaksızın stoklar halinde biriktirilir, daha sonra toplanır ve yakılır. Bu da hava kirliliği ve küresel ısınmaya neden olur. Sürdürülebilir kalkınma için, çimen atıkları dâhil tarımsal atıkların insan ve çevreye faydalı olacak değerli ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir (Danial vd., 2020).

Selüloz, tipik olarak çoğu çim türünde kütlece en bol bulunan bileşendir. Genel itibariyle çimen %40-46 selüloz, %26-27 hemiselüloz, %17-25 lignin ile karakterize edilen kimyasal bileşime sahiptir (Luzi vd., 2019). Yapılan bir çalışmada çimende bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdesi sırasıyla %39,67, %16,89 ve %17,63 olarak verilmiştir (Bhange vd., 2012). Bir başka çalışmada ise bu yüzde sırasıyla %40, %21 ve %27 olarak verilmiştir. Bu farklılığın sebebi, çimenlerin kimyasal bileşiminin tür, çeşit, iklim koşulları, yılın mevsimi, hasat tarihi, gübreleme gibi sayısız faktörden etkilenmesidir (Olszewska, 2022).

Dünyada tarım alanlarının yaklaşık %69'unu çimlik alanların kapladığı göz önüne alınırsa bu alanların bakımı sonucu ortaya çıkan atıklar, gelecekte yakıtlar ve kimyasallar için düşük maliyetli, önemli lignoselülozik hammadde haline gelebilir. Çim atıklarından elde edilen bitkisel lif maliyetinin atık kullanımı olduğu gerçeğinden hareketle oduna kıyasla daha düşük olması beklenmektedir. Ayrıca selüloz kaynağı olarak odunun kullanılması ormansızlaşma gibi ciddi çevresel sorunlara yol açmıştır. Ormansızlaşma etkisini azaltmak için, çim atıklarının değerlendirilmesi önemli bir alternatif yaklaşım olarak görülmektedir. (Danial vd., 2020).

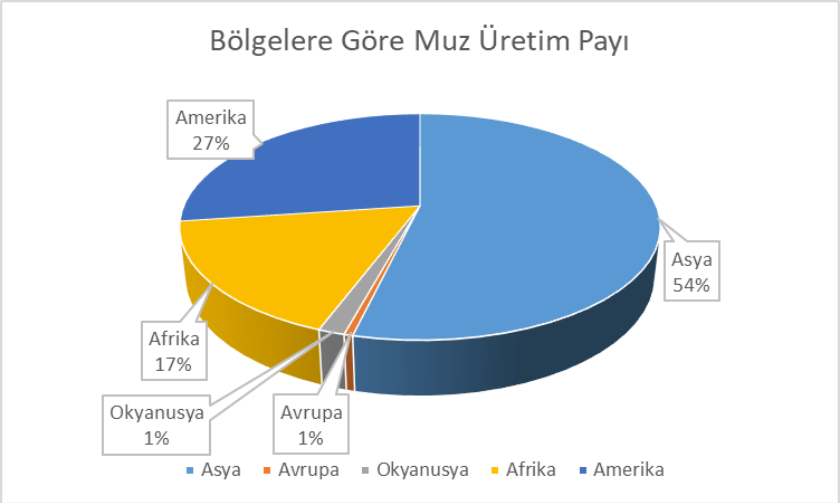
3.2. Muz

Bilimsel olarak Musaceae olarak bilinen muz bitkisi tüm dünyada yaygın olarak yetiştirilmektedir. Muz bitkisinin ana kısımları Şekil 3.4'te gösterildiği gibi yapraklar, meyve salkımı, emiciler, yeraltı sapı ve erkek çiçeklerden oluşur.



Şekil 3. 4. Muz Bitkisinin Ana Kısımları (yaprak, meyve, çiçek, gövde, soğan, emici, kök)

Şekil 3.5'te Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization of the United Nations-FAOSTAT)'den alınan bilgiler ışığında bölgelere göre muz üretim payı verilmiştir. Dünya muz üretiminde Hindistan %26,6'lık üretim payı ile ilk sırada yer alırken, %10'luk üretim payı ile Çin ikinci sırada, %6,3'lük üretim payı ile Endonezya üçüncü sırada yer almaktadır.



Şekil 3. 5. Bölgelere göre muz üretim payı (FAO, 2020)

Muzun yenebilir kısmı bitkinin sadece ağırlıkça %12'sini oluşturur. Muzun hasat edilmesinden sonra biyokütlesinin büyük bir kısmı atık olarak kalır. Muz mahsulünün her hektarı, esas olarak lignoselülozik malzemeden oluşan yaklaşık 220 ton atık üretir. Üretilen bu atıkların çoğu, çiftçiler tarafından yakındaki nehirlere, göllere ve yollara atılmakta ve bu da ciddi çevre kirliliğine neden olmaktadır (Gabhane vd., 2014). Oysaki bu atık bileşenler arasında, yalancı gövdelerden ve yapraklardan lif eldesi için büyük bir potansiyel mevcuttur. Hasattan sonra muz tarafından üretilen büyük miktarda selülozik atık, liflere dönüştürülmek için kullanılabilir. Bir çalışmada muz atığının selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği sırasıyla %28,92 %25,23 ve %10,56 olarak bildirilmiştir (Reddy ve Yang, 2009), ancak muz türü, büyüme ve diğer çevresel koşullardaki değişiklikler sebebiyle bu oranlarda farklılıklar olabilir. Muz kabuğu önemli miktarda selüloz içerdiğinden, selüloz ekstraksiyonu ile yüksek miktarda nanolifler elde edilebilir ve bu malzeme potansiyel olarak yüksek performanslı kompozitlerde bir takviye bileşeni olarak kullanılabilir (Madhushani vd., 2021; Pelissari vd., 2014).

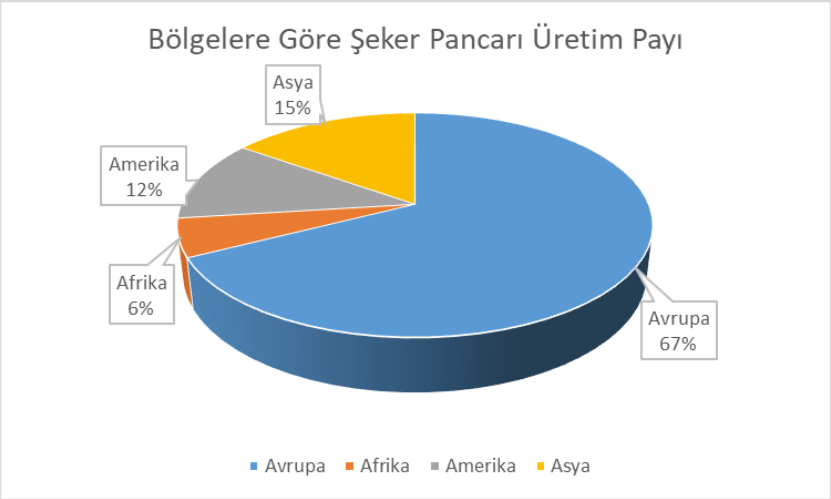
3.3. Şeker Pancarı

Çıkış yeri Ortadoğu olarak kabul edilen şekerpancarı; *Chenopodiaceae* familyasından olup 2 yıllık bir bitkidir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi toprak altında kök ve gövde, toprak üstünde ise çiçek, tohum, sap ve yapraklardan oluşmaktadır. İlk yıl yapraklar ve şeker elde edilen kök gövdesini yani şeker pancarını oluştururken, ikinci yılda ise çiçek ve tohum oluşturur. Şeker pancarının boyu türüne, yetiştiği iklime ve bulunduğu bölgeye göre değişiklik gösterir (Evkaya, 2014).



Şekil 3. 6. Şeker Pancarının ana kısımları

Türkiye; pancardan şeker üreten ülkeler arasında önemli bir konuma sahip olup, Dünya'da Rusya, Fransa, Almanya ve ABD'nin ardından beşinci sırada yer almaktadır. Dünya şeker pancarı üretiminde bölgelere göre üretim payı şekil 3.7'de verilmiştir.

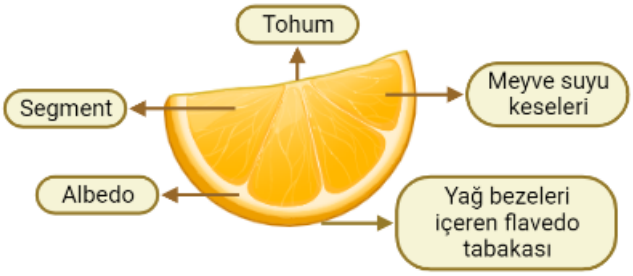


Şekil 3. 7. Bölgelere göre şeker pancarı üretim payı (FAO, 2020)

Küspe, şeker pancarı bitkisinden sükroz ekstraksiyonundan sonra elde edilen yan üründür. Genel olarak, her bir ton şeker pancarı için yaklaşık 280 kg şeker pancarı küspesi üretilir (Mzimela vd., 2018). Bu tarımsal atığı, kimyasal bileşimi nedeniyle, kullanılabilir bir forma dönüştürmek için uygun değerlendirme tekniklerine tabi tutulduktan sonra takviye malzemesi olarak çeşitli uygulamalarda kullanılabilmektedir (Waghmare ve Khan, 2021). Şeker pancarı küspesi ucuz bir lignoselülozik malzemedir, kolayca temin edilebilen endüstriyel kalıntıdır ve her yıl büyük miktarlarda üretilir (Ramesh vd., 2021). Şeker pancarı küspesinin başlıca bileşenleri lignin (yaklaşık %23,5), hemiselüloz (yaklaşık %28,6) ve selülozdur (yaklaşık %48,3) (Mzimela vd., 2018). Şeker pancarı küspesinin bileşimi çeşitlilik, köken, yetiştirme türü ve karakterizasyon için kullanılan analitik yönteme göre değişir (Chandel vd., 2014). Yüksek selüloz içeriği, şeker pancarı küspesini kompozit takviye için ideal bir bileşen yapar (Waghmare ve Khan, 2021). Küspe, böylesine ucuz bir biyokütle kaynağından katma değerli ürünler üretmek için ideal bir fırsat sağlamaktadır (Bhattacharya vd., 2008).

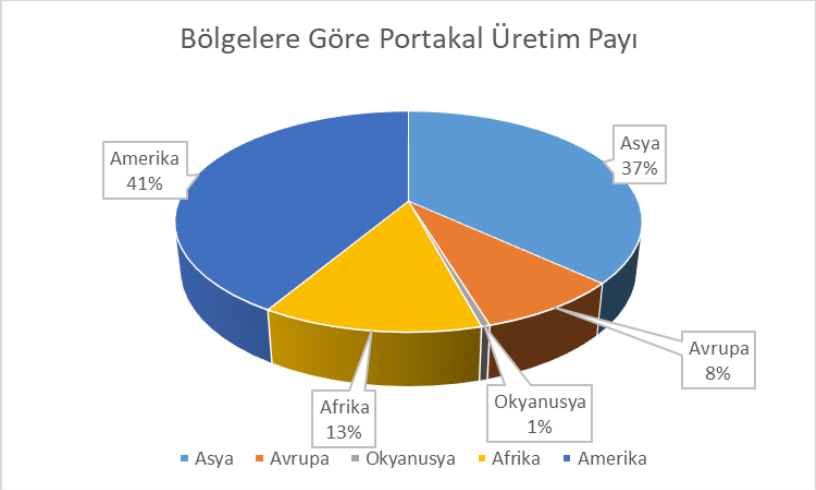
3.4. Portakal

Portakal, tüm dünyada üretimi yapılan ya doğrudan ya da meyve suyu veya marmelat haline getirilip tüketilmektedir. Genel olarak C, A ve B vitaminleri, mineraller, amino asitler, fenolik asitler, karotenoidler ve çeşitli fitokimyasallar dahil olmak üzere birçok besin içerir. Şekil 3.8'deki gibi çeşitli kısımlardan oluşmaktadır.



Şekil 3. 8. Portakalın kısımları

Anavatanı Güney Doğu Asya olan ve bugün elmadan sonra dünyanın en çok tüketilen meyvesi olduğu bilinen portakal; turunçgil üretimlerinin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır. Dünya portakal üretiminde bölgelere göre üretim payı şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3. 9. Bölgelere göre portakal üretim payı (FAO, 2020)

Meyve suyu üretimi sırasında, meyve suyu ekstraksiyonundan sonra taze meyve ağırlığının yaklaşık %50'sinin, esas olarak kabuk, tohum ve zar kalıntılarından oluşan atık olarak kabul edildiği tahmin edilmektedir (Lei vd., 2021). Portakal kabuğu atıkları, gıda endüstrisinde en çok bulunan atıklardan birini oluşturmaktadır (Panić vd., 2021). Oluşan atık

portakal kabuklarının bir kısmının kurutularak değerlendirildiği, bir kısmının hayvan yemi olarak kullanıldığı ve geri kalan kısmının ise kentsel katı atık depolama tesislerine götürülüp yakıldığı saptanmıştır. Bu atık işleme yöntemi, toprağı, yeraltı ve yüzey sularını olumsuz etkileyebilecek kimyasal ve biyolojik oksijen değerleri açısından oldukça kirli atık su üretir (Rezzadori vd., 2012). Bu durum özellikle narenciye üretimi yapılan yerleşim yerlerindeki belediyeler için önemli bir sorun oluşturmaktadır (Günkaya vd., 2016).

Portakal kabuğu selüloz üretimi için hammadde olarak kullanılabilir. İzole selülozik malzemenin türevlendirilmesi atık bertaraf sorununu ortadan kaldırabilir ve ekonomik önem kazanabilir (Islam vd., 2012). Ancak bu konuyla ilgili çalışmalar yetersizdir. Turunçgil kabuklarından selülozun ekstraksiyonu ile ilgili güncel literatür taraması sonucu elde edilen lifli malzemelerin, kâğıt yapım süreçlerinde katkı maddeleri olarak, metal iyonlarının tutulması için adsorban substratlar olarak veya selüloz türevlerinin hazırlanması için hammadde olarak kullanıldığı saptanmıştır (Bicu ve Mustata, 2011).

İlgili hammaddelerin Türkiye için 2021-2022 üretim tahminleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Bu üretim miktarlarına göre oluşabilecek atıkların katma değeri daha yüksek bir ürüne dönüştürülerek uygun bir endüstri dalında kullanılabilmesi için, hala araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2022).

Çizelge 3. 2. Tahıllar ve diğer bitkisel ürünlerin üretim miktarları, 2022 (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2022)

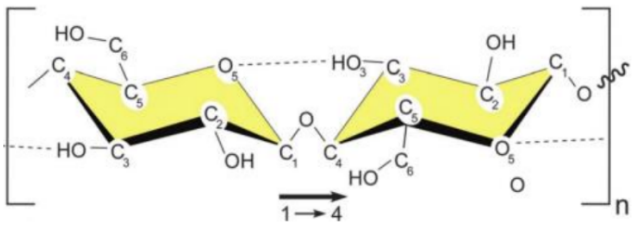
	Üretim				
	2021	Pay (%)	2022	Pay (%)	Değişim (%)
Şeker Pancarı	18 250 000	29,6	19 000 000	27,9	4,1
Muz	883 455	3,5	962 300	3,7	8,9
Portakal	1 742 000	7	1 550 000	5,9	-11
Çim Tohumu	3 166	0	2 870	0	-9,3

4. SELÜLOZ

Selüloz dünyada en bol bulunan doğal biyopolimerdir. Herhangi bir doğal lifin selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana bileşeni vardır. Hemiselülozlar ve lignin bir matris gibi hareket ederken, selüloz matrise takviye görevi görür. Bu, kompozitlerde takviye maddesi olarak selülozun seçilmesinin temel nedenlerinden biridir. Bitki liflerinin mekanik özellikleri polimerizasyon derecesi, selüloz içeriğinin yüzdesi ve mikrofibril açısı ile belirlenir. Polimer kompozitlerde takviye olarak kullanılan lifin, yüksek selüloz içeriği ve düşük mikrofibril açısı olması tercih edilir. (Lima vd., 2004).

Genel olarak selüloz, bitki hücre duvarlarının yapısının korunmasında önemli bir rol oynayan lifli, sert, suda çözünmeyen bir maddedir. Tadı ve kokusu yoktur. Selülozlar, hidrojen bağlarının etkisiyle inşa edilir ve hücre içerisinde demetler halinde uzamaktadır (Biagiotti vd., 2004).

Selüloz, $(C_6H_{10}O_5)_n$' nin tekrar eden formülüne sahip doğal bir polimerdir. Selülozun kimyasal yapısı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 1. Selülozun polimerik zincir yapısı (Moon vd., 2011)

Molekül başına tekrar eden birimlerin sayısı, polimerizasyon derecesi (DP) olarak bilinir ve selülozun özelliklerini etkiler. Selüloz hammaddesinin kökenine ve işlenmesine bağlı olarak, polimerizasyon derecesi değişiklik gösterir (Klemm vd., 2005).

4.1. Selülozun Kullanımında Avantajlar ve Dezavantajlar

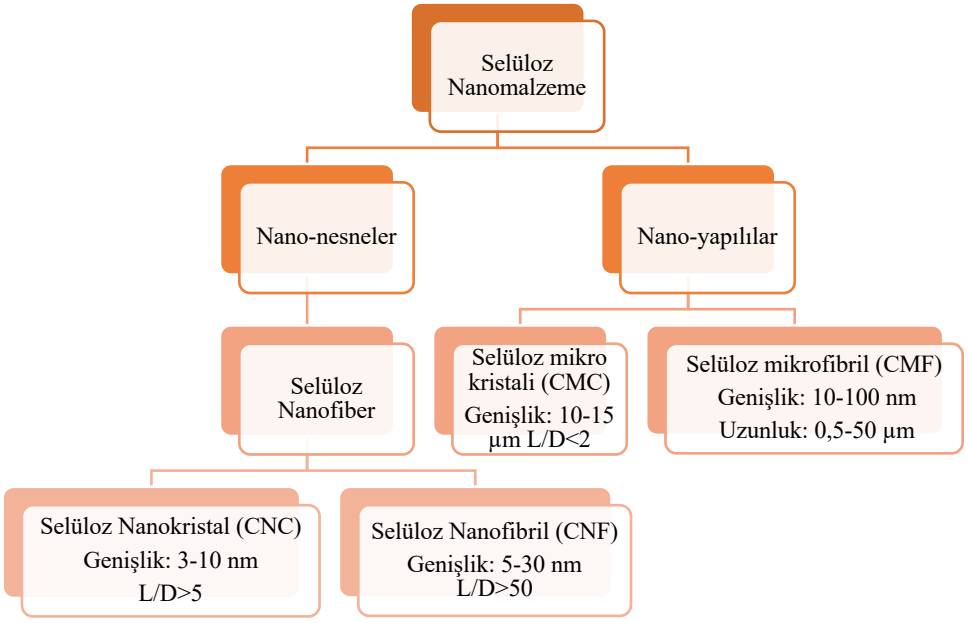
Kompozit malzemelerde takviye olarak kullanılan doğal liflerin, sentetik liflere kıyasla avantajları arasında, bol miktarda bulunmaları, yenilenebilir olmaları ve düşük maliyetli olmaları sayılabilir. Kırılgan liflerin aksine, selüloz lifleri esnektir ve keskin eğriler üzerinde işlendiğinde kırılmazlar. Selüloz lifleri toksik değildir, kullanımı kolaydır ve lifli toz solunduğunda cam lifleri gibi cilt tahrişlerine ve solunum yolu hastalıklarına neden olabilecek sağlık sorunları oluşturmaz. Biyolojik olarak parçalanabilirler. Selüloz liflerinin hammadde kaynağı olarak kullanılması sosyo-ekonomik açıdan bakıldığında, kırsal alanlarda gıda dışı tarım ürünleri için ekonomik bir gelişme fırsatı yarattığından faydalıdır (Islam vd., 2012).

Selülozlar ve bunların kompozitleri potansiyel olarak çevre dostu ve yenilenebilir olsa da kullanımlarında birçok engel vardır. Selüloz lifleri kullanmanın birincil dezavantajı, eriyik işleme sıcaklığı 200 – 220 ºC'ye yaklaştıkça meydana gelen gözle görülür bozulma ile sınırlı termal stabiliteleridir (Manikandan Nair vd., 2001; Siqueira vd., 2010). Bu durum, selüloz lifleri ile kullanılabilen termoplastik türünü, düşük erime sıcaklıklı termoplastiklerle sınırlar (Dufresne ve Belgacem, 2010). Termoplastikler gibi hidrofobik malzemelere hidrofilik liflerin dahil edilmesi, matriste homojen olmayan lif dağılımına ve sonuç olarak kompozitin zayıf mekanik özellikleriyle sonuçlanan düşük lif matris bağlanmasına neden olmaktadır. Bu, genel mekanik özelliklerin zayıf olmasına yol açan boşlukların veya gözenekliliğin ve zayıf fiber-matriks arayüzlerinin varlığına yol açmaktadır (Akil vd., 2011).

Selülozun en büyük dezavantajlarından biri, biyolojik olarak parçalanmalarının yüksek olmasıdır. Bu yüzden, dış mekân uygulamalarında biyokompozitlerin kullanımı sınırlıdır. Doğal lifler, sentetik liflere kıyasla kalite bakımında aynı tutarlılığa sahip değildir. Doğal lifler aynı zamanda, aynı yetiştirme koşullarındaki bitkiler arasında bile, homojen olmayan boyut farklılıklarına sahiptir (Kalia vd., 2011; Thomsen vd., 2006). Doğal lifler çürümeye karşı hassastır ve mikrobiyal üremeye karşı dirençsizdir. Bu sınırlamalar, hammaddenin uzun süre stoklanmasında sorunlara neden olmaktadır. Literatürde termoplastiklerde takviye olarak selüloz liflerinin potansiyel kullanımı ve sınırlandırılması hakkında birçok araştırma bulunmaktadır (Mariano vd., 2014)

4.2. Selüloz Nanokristalleri

Selüloz nanoliflerinin nanokompozitlerde takviye fazı olarak incelenmesi yirmi yıl öncesine dayanmaktadır (Abdul Khalil vd., 2012; Eichhorn ve Young, 2004). Her bir alt grup için geçerli olan isimlendirme, kısaltma ve boyutlar Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 2. Selüloz nanomalzemeler için standart terimler(Jonoobi vd., 2015)

Çizelge 4. 1. Selülozik nanomalzeme boyutları (TAPPI WI3021)

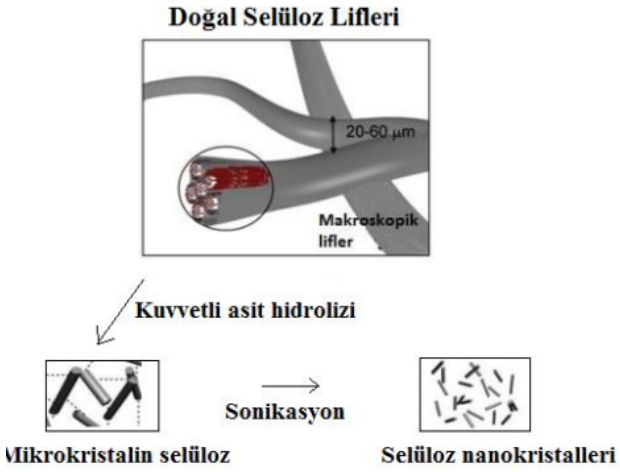
Selüloz nanomalzemelerin terminolojisi	Genişlik (nm)	Uzunluk (nm)	En boy oranı (uzunluk/genişlik)
Selüloz nanofibril (CNF) Nanofibriler selüloz (NFC)	2-10	>10,000	>1000
Selüloz nanokristaller (CNC'ler) Nanokristal selüloz (NCC) Selüloz bıyıkları	2-20	100-600	10-100
Selüloz mikro kristalleri (CMC'ler) Mikrokristalin selüloz (MCC)	>1000	>1000	-1
Selüloz mikrofibril (CMF) Mikrofibillar selüloz (MFC)	10-100	500-10 000	50-100
Bakteriyel selüloz	10-40	>1000	100-150

4.3. Selüloz Nanokristallerinin İzolasyonu ve Morfolojik Analizleri

Selüloz liflerinden nanoselüloz elde etmek için asit hidrolizi veya mekanik parçalama yöntemleri kullanılır. Selülozun nano takviye malzemesi olarak kullanılabilmesi için amorf bölgelerin kristal bölgelerden ayrılması gerekir. Nanokristallerin ayrılması için kimyasal işlem ve onları süspansiyon içinde dağıtmak için mekanik işlemi içeren en yaygın yöntem asit hidrolizidir. Uygun koşullar altında asit hidrolizi, amorf bölgeleri bozarak selülozun yapısını tek tek iğne benzeri kristal çubuklara ayırır (Moon vd., 2011).

CNC'ler, şeker pancarı küspesi, pamuk, muz kabuğu, bambu gibi çeşitli kaynaklardan asit hidrolizi yoluyla üretilebilir. Hidroliz parametreleri (sıcaklık, zaman), asit tipi ve asit konsantrasyonu gibi çeşitli faktörler hidroliz verimliliğini etkiler. Dong vd. yapmış oldukları çalışmada, mikrokristalin selülozun hidrolizinin daha yüksek sıcaklıkları ve daha uzun reaksiyon sürelerinin, düşük en-boy oranlarına sahip daha kısa CNC'ler ürettiğini bildirmişlerdir (Dong vd., 1998). Bondeson vd. yapmış oldıukları bir çalışmada hidroliz sırasında asit ve mikrokristalin selüloz konsantrasyonu, hidroliz süresi ve sıcaklık parametrelerini değiştirmiş ve sonucunda 200-400 nm uzunluğunda ve 10 nm'den az genişliğe sahip CNC'lerin, 2 saatte %63,5'lik (w/w) sülfürik asit konsantrasyonu kullanılarak %30'luk bir verimle üretildiğini bildirmişlerdir (Bondeson vd., 2006).

Asit hidrolizi için yaygın olarak kullanılan asit, sülfürik asittir. Bazı çalışmalarda hidroklorik ve fosforik asit kullanımı da bildirilmiştir. Sülfürik asit (H_2SO_4), CNC'lerin yüzeyine sülfat ester gruplarını sokar, bu da nanokristallerin süspansiyon içinde dağılmasını teşvik ederek oldukça kararlı süspansiyonlar sağlar (Beck-Candanedo vd., 2005). Şekil 4.3'te asit hidroliziyle nanoselüloz üretimi gösterilmiştir.



Şekil 4. 3. Asit hidrolizi yöntemiyle selülozdan nanoselüloz üretimi (Tozluoğlu vd., 2015)

Asit hidrolizi işleminden sonra, elde edilen süspansiyon temizlenmesi amacıyla sırasıyla santrifüj ve diyaliz işlemi, nanokristal selüloz liflerinin su içerisindeki dağılımını sağlamak amacıyla da ultrasonikasyon işlemi gerçekleştirilmektedir (Dufresne ve Belgacem, 2010; Habibi vd., 2010).

Mekanik parçalama yönteminde lifler, yüksek basınçlı homojenizatörler yardımıyla birbirinden ayrılmakta ve nanoselüloz elde edilmektedir. Elde edilen ürünün, kristalin olmayan amorf bölgelerin önemli bir kısmının bozunmadan kalması sebebiyle selüloz nanokristallere göre polimerizasyon derecesi daha düşüktür.

Nanokristal selüloz üretimi ve hibrit kompozitler, bariyer filmler, elektronik cihazlar, antimikrobiyal filmler, emülsiyon stabilizatörleri gibi çeşitli alanlarda birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin, yüksek sertlik ve yüzey alanının yanı sıra, düşük pürüzlülük (~2 nm) ve yoğunluk (1.6 g/cm^3) nedeniyle, CNC'ler esnek yüzeylerde kullanım için uygundur (Šturcová vd., 2005). Ayrıca, yaklaşık 150 GPa'da mükemmel Young modüllerine sahiptirler ve bu da onları kompozitlerde yeşil takviye malzemeleri olarak uygun bir aday haline getirir (Dufresne ve Belgacem, 2010).

Selüloz kaynağının türü CNC liflerinin özelliklerini etkileyen ana unsur olarak görülürken, CNF liflerinin özelliklerini etkileyen ana unsurun ise kullanılan üretim yöntemi olduğu ifade edilmektedir.

Son yıllarda araştırmacılar ve çeşitli şirketler nanoselüloz üretimini laboratuvar ölçeğinden endüstriyel boyuta taşımaya başlamışlardır. Çizelge 4.2'de CNC üretimi yapan farklı firmaların 2018 yılına ait üretim kapasiteleri ve kullandıkları yöntemler yer almaktadır.

Çizelge 4. 2. CNC üretimi yapan şirketlerin üretim yöntemleri ve kapasiteleri (2018 ton/yıl, kuru madde) (Miller, 2018)

Üretici Firma, Ülke	Üretim Yöntemi	Kapasite
Celluforce, Kanada	Sülfürik Asit Hidrolizi	260
Melode, İsveç	Sülfürik Asit Hidrolizi	35
Alberta Innovates, Kanada	Asit Hidrolizi	5
U.S. Forest Products Lab, Abd	Sülfürik Asit Hidrolizi	3
Blue Goose Biorefineries, Kanada	Katalitik Dönüşüm	2
Fpınnovations, Kanada	Sülfürik Asit Hidrolizi	Deneme
Hangzhou Yeuha Technology Co., Çin	Patentli	Deneme
Tianjin Haojia Cellulose Co., Çin	Modifiyeli ve Modifiye Edilmemiş	Deneme

CNC'lerin morfolojik özellikleri genellikle geçirimli elektron mikroskobu (TEM), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), küçük açılı nötron saçılması (SANS) ve polarize-depolarize dinamik ışık saçılması (DLS, DDLS) gibi çeşitli teknikler kullanılarak gerçekleştirilir. Tüm teknikler arasında, TEM ve AFM, CNC'lerin boyutları ve dağılımı hakkında ayrıntılı bilgi sağlama yeteneğine en çok sahip olanlardır. CNC'lerin fiziksel özellikleri, hidroliz de kullanılan reaktif maddde, hidroliz süresi ve sıcaklık gibi hazırlık koşullarına bağlıdır. Bu arada, en boy oranı, çapları ve kümelenme eğilimleri gibi özellikler CNC'ler için önemli parametrelerdir.

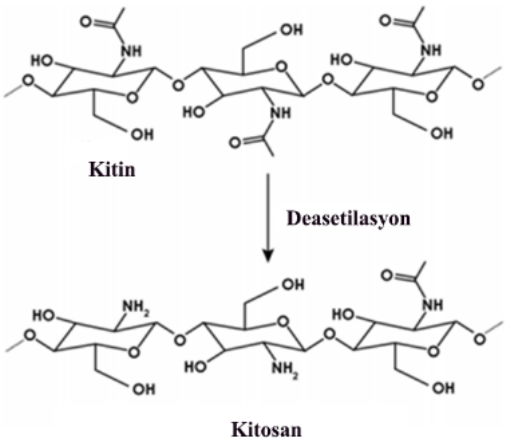
Çizelge 4.3, çeşitli kaynaklardan elde edilen CNC'lerin geometrik özelliklerini özetlemektedir. CNC'lerin çapının, selüloz kaynağının doğasına bağlı olduğu görülebilir. Genişlik tipik olarak birkaç nanometre iken CNC'lerin uzunluğu onlarca nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişir. Uzunluk-çap oranı olarak tanımlanan en-boy oranının farklı selüloz kaynakları arasında da değiştiği görülmektedir. Örneğin, pamuklu CNC'lerin en boy oranı 10 iken şeker kamışı küspesi için bu oran 64'tür.

Çizelge 4. 3. Çeşitli kaynaklardan CNC'lerin geometrik özellikleri: uzunluk, çap ve en boy oranı (Kalia vd., 2011)

Kaynak	**Uzunluk, L (nm)**	**Çap, D (nm)**	**L/D**
Muz	500-1000	5	-
Pamuk	100-300	5-15	10
Keten	100-500	10-30	15
MCC	150-300	3-7	-
Dut	400-500	20-40	-
Sisal	215	5	42
Şeker Kamışı Küspesi	200-310		64
Hindistan Cevizi Kabuğu Lifleri	80-500	6	39
Buğday Samanı	150-300	5	45
Odun	100-300		50

5. KİTOSAN

Kitin, selülozdan sonra en bol bulunan doğal polimerdir. Karideslerin, yengeçlerin, böceklerin kütiküllerinin ve mantarların hücre duvarlarının dış iskeletlerinde bulunabilir (Younes ve Rinaudo, 2015). Kitin, kimyasal veya enzimatik hidroliz yoluyla deasetillenmiş türevi olan kitosan'a dönüştürülür (El Knidri vd., 2020). (Şekil 5.1).



Şekil 5. 1. Kitinden deasetilasyon yoluyla kitosan eldesi (Jayakumar vd., 2010)

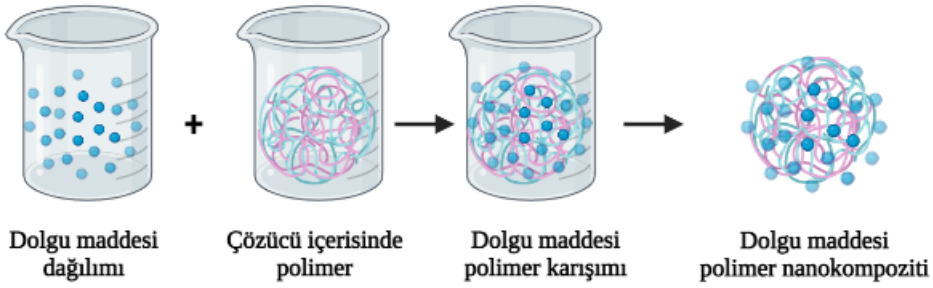
Kitosanın yapısı, fizikokimyasal özelliklerini etkilediği için büyük önem taşımaktadır. Kitosanın ayırt edici özelliği, yüksek derecede deasetilasyonu ve düşük kristalli bölge içeriğidir. Bu özellik, eczacılık ve biyoteknoloji gibi çeşitli pratik uygulamalar için kitosanı ilgi çekici bir aday haline getirir (Ghosh ve Ali, 2012). Kitosanın sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü ve kompleksleri oluşturma kapasitesi esas olarak deasetilasyon derecesine ve kristalinitesine bağlıdır. Kitosanın önemi, biyobozunabilirlik, biyouyumlu, antibakteriyel, toksik olmayan, absorpsiyon özellikleri gibi mükemmel özelliklerine ek olarak, biyosensörler, ayırma membranı, doku mühendisliği ve atık su arıtımı gibi çeşitli uygulamalar için en çok önerilen ve uygun fonksiyonel malzemelerden biri olmasından kaynaklanır (M Ahmed vd., 2021).

5.1. Kitosan Bazlı Biyonanokompozitlerin Üretimi için Yöntem ve Teknikler

a. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi

Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi, polimer nanokompozitler yapmak için en kolay yöntemdir. Bu yöntemde nanokompozitlerin hazırlanması için üç aşama vardır. Dolgu maddeleri başlangıçta mekanik çalkalama veya sonikasyon yoluyla uygun bir çözücü içinde çözülür veya dağıtılır. Elde edilen polimer daha sonra benzer bir çözücü içinde eritilir. Son olarak, dolgu maddeleri içeren çözelti, uygun bir sıcaklıkta polimer çözeltisi ile karıştırılır. Bu karışımın dökümü veya çökeltilmesi biyonanokompozitlerin oluşmasına neden olur.

Polimer/nano dolgulu kompozitlerin fiziksel özelliklerinde, çözücünün uzaklaştırılması önemli bir rol oynar. Çözücünün yavaş buharlaşması, yüksek polimer kristalliğine sahip bir kompozit verebilir. Çözeltilerin birleştirilmesi metodu, genellikle kolay işletimi, mükemmel parçacık dağılımı ve eşleşme reaksiyonları nedeniyle laboratuvar ölçeğinde termoplastik ve termoset kompozitler (epoksi kompozitler) hazırlamak için kullanılır. Şekil 5.2'de çözeltilerin birleştirilmesi yönteminin ana basamakları verilmiştir (Regiel-Futyra vd., 2015).



Şekil 5. 2. Polimer/dolgu malzemesi nanokompozitinin çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi

b. İn-situ yöntemi

Homojen olarak dağılmış dolgu bileşenleri ile biyonanokompozitler üretmek için en etkili yöntemdir. Bu teknikte dolgu bileşikleri, çözücü varlığında veya yokluğunda monomerler içinde dağıtılır. Ardından, kürleme maddesi mükemmel polimerizasyon için gerekli sıcaklıkta dahil edilir (Hebeish vd., 2014).

c. Elektrospinning tekniği

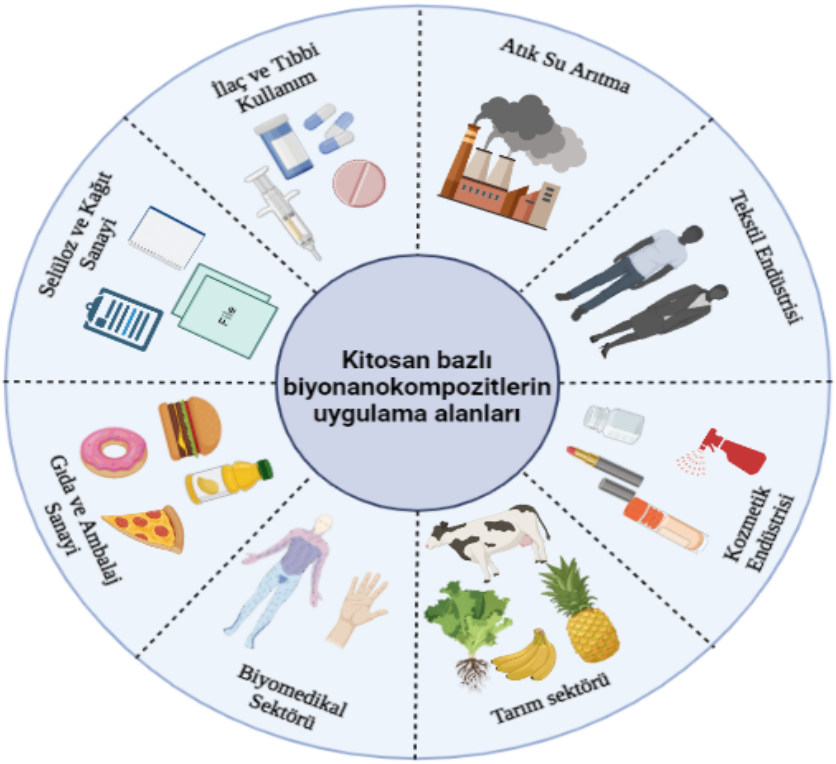
Elektrospinning tekniği, nanometre çapında mükemmel ve ince lifler üretebilir. Elektrospinning cihazlarının yüksek voltajlı bir elektrik kaynağı, çok iğneli iplik memeciği ve toplayıcı görevi gören topraklanmış bir iletken olmak üzere üç ana bileşeni vardır. Elektrospinning sıvısı bir şırıngaya doldurulur ve şırınga pompası tarafından yönetilen belirli bir hızda yüklenir. Bir sıvı damlacığının yüzeyindeki yüklerin hareketsiz hale getirilmesiyle sürekli bir jet üretilir. Akışkan filamentin hızlandırılmış çırpma ve gerilmesi, nanoliflerin oluşumuna yol açar (Naseri vd., 2014).

d. Dondurarak kurutma tekniği

Polimer ve dolgu çözeltisinin homojen bir karışımı bakır bir kalıba dökülür ve aşırı düşük sıcaklıklarda sıvı azotta söndürülür. Polimer iskele daha sonra çözücüleri ortadan kaldırmak için dondurularak kurutulur. Hazırlanan iskele %90'lık bir gözenekliliğe sahiptir ve gözenek boyutu 15 ila 35 μm arasındadır. Bu iskeleler doku mühendisliğinde büyük popülerlik kazanmıştır (Liu vd., 2013).

5.2. Kitosan Bazlı Biyonanokompozitlerin Uygulamaları

Kitosan, gelişmiş yara bakımı, ilaç, kozmetik, tarım ve gıda işleme endüstrileri alanında ezber bozan bir malzeme haline getiren birçok istisnai özelliğe sahiptir. Uygulama alanları Şekil 5.3'te belirtilmiştir.



Şekil 5. 3. Kitosan bazlı biyonanokompozitlerin uygulama alanları(Ilyas vd., 2020)

Kitosan bazlı biyonanokompozitler, toksik olmamaları, biyouyumlulukları, biyoçözünürlükleri ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle biyomedikal uygulamalar için umut verici adaylar olarak kabul edilmektedir. Kitosanın katyonik özellikleri ve primer amino gruplarının varlığı, onu çeşitli ilaç dağıtım amaçları için en önemli polisakkarit haline getirir (Alonso ve Sánchez, 2010). Kitosan bazlı biyonanokompozitler yara iyileştirici materyaller olarak kullanılmaktadır. Bu biyonanokompozitler, yara veya yanık bölgesini tedavi etmek için harici anti-mikrobiyal ajanlar sağlar (Swain ve Prusty, 2018).

Kitosan biyopolimerleri, plastik polimerlerden yapılmış gıda ambalaj malzemelerinin yerini hızla almıştır. Kitosan bazlı biyonanokompozitler, su kaybını önleyerek gıdaları koruyabilen ve raf ömürlerini uzatabilen mükemmel film oluşturma yeteneklerine sahiptir. Bir diğer önemli husus, kitosan bazlı biyonanokompozit matriste, eklenen nanomalzemelerin mükemmel bir şekilde dağılmasıdır; böylece, paketleme uygulamaları için olağanüstü bariyer özellikleri sağlayarak gaz penetrasyonunu engellemeye yardımcı olur (Swain ve Prusty, 2018).

Kemik dokusu mühendisliğinde, kitosan bazlı biyonanokompozitler sentetik polimerlerin yerine geçebilir. Birçok sentetik polimerin aksine kitosan, hücre yapışmasını ve çoğalmasını destekleyen hidrofilik bir yüzeye sahiptir. Kitosan molekülleri çok yönlüdür ve hücre nakli ve doku rejenerasyonunda geniş kapsamlı uygulamalara sahip ince filmlere ve yapı iskelelerine kolayca dönüştürülür (Younes ve Rinaudo, 2015).

Bununla birlikte, kitosan bazlı biyonanokompozit, tekstil endüstrisinde biyouyumluluğu, anti-mikrobiyal aktiviteyi, yıkama dayanıklılığını ve kumaşların hava geçirgenliğini geliştirmek için kullanılmaktadır (Shukla vd., 2013; Zafar vd., 2016).

Çizelge 5.1'de kitosan bazlı biyonanokompozitlerin avantajları ve dezavantajları listelenmiştir.

Çizelge 5. 1. Kitosan bazlı biyonanokompozitlerin avantajları ve dezavantajları

Avantajlar	**Dezavantajlar**
Biyouyumluluk	Düşük çözünürlük
Toksisite olmaması	Hijyen ve güvenlikle ilgili belirsizlik
Biyolojik olarak parçalanabilirlik	Düşük kolloidal stabilite
Mükemmel film oluşturma yeteneği	Yüksek elastikiyet
Termal kararlılık	Ekonomik sorun
Mükemmel mekanik ve bariyer tesisi	
Güçlü anti-mikrobiyal aktivite	

Kitosan bazlı biyonanokompozitlerin uygulama kapsamı ve faydaları hakkındaki tartışma, gelecekte olası küresel sorunları azaltmak için umut verici bir biyopolimer gibi görünmektedir. Bununla birlikte, farklı alanlarda herhangi bir amaçta kullanılabilirliğini sağlamak için tasvir edilen bazı dezavantajlar ve zorluklar acilen çözülmelidir.

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Pelissari vd. tarafından yapılan bir çalışmada, selüloz nanolifleri alkali işlem, ağartma ve asit hidrolizi gibi kimyasal işlemlerin bir kombinasyonu kullanılarak muz kabuğundan izole edilmiştir ve muz kabuğundan izole edilen selüloz nanoliflerinin kompozitlerde takviye olarak potansiyel kullanımını araştırmak için, yüksek basınçlı homojenleştirici kullanılarak mekanik işlemin nanoliflerin yapısını nasıl etkilediği incelenmiştir. Homojenizatördeki artan geçiş sayısı, selüloz nanoliflerini kısaltırken, -16,1 ila -44.1 mV arasında değişen zeta potansiyel değerlerine sahip daha kararlı sulu süspansiyonlar sağlamıştır. XRD analizi, homojenize nanofiber süspansiyonların homojenize edilmemiş süspansiyonlardan daha kristalin olduğunu ortaya koymuştur. Selüloz nanoliflerinin FTIR spektrumları, alkali muamele ve ağartmanın muz liflerinde bulunan hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin çoğunu çıkardığını doğrulamıştır. Nanofiber numuneleri gelişmiş termal özellikler sergilediği ve homojenleştiricideki geçiş sayısının bir fonksiyonu olarak termal stabilitesi arttığı görülmüştür. Genel olarak, muz kabuğundan izole edilen nanopartiküller, çeşitli polimer kompozit sistemlerde takviye elemanları olarak potansiyel uygulamaya sahiptir. Bu, yenilenebilir bir nanolif kaynağı olarak tarımsal bir endüstriyel atık olan muz kabuklarının kullanımını teşvik etmektedir (Pelissari vd., 2014).

Madhushani vd. ise selüloz liflerini, muz kabuğundan kimyasal ve mekanik yöntemlerle ekstrakte edip kristallik indeksine göre lignoselülozik liflerden selüloz eldesi için en iyi yöntemi belirlemeyi hedeflemişlerdir. Kimyasal olarak ekstrakte edilen selüloz, mekanik ekstraksiyona (%50,8) kıyasla XRD analizinde daha yüksek kristallik indeksi (%61,7) gösterdiği için asit hidrolizi kullanılarak nanoselüloza dönüştürülmüştür. Kimyasal ekstraksiyonda lif verimi, mekanik ekstraksiyon yöntemine kıyasla daha düşüktür. FTIR analizi hem kimyasal hem de mekanik ekstraksiyonun, lignin gibi selüloz olmayan bileşiklerin çoğunun uzaklaştırıldığını göstermektedir. Asit hidrolizi ile mekanik ve kimyasal ekstraksiyonlar, selülozik olmayan bileşiğin çıkarılmasına yol açmıştır ve bu da kristallik indeksinin artmasına ancak daha düşük lif verimine neden olmuştur. Ayrıca, nanoselülozun %70,7'lik daha yüksek kristallik indeksine sahip olduğu bulunmuştur, bu da kristallik indeksinin ekstraksiyon koşullarına bağımlı olduğunu gösterir (Madhushani vd., 2021).

Hideno vd. yapmış olduğu çalışma, portakal kabuğundan esas olarak selüloz mikrofibrillerinden oluşan nanoliflerin izolasyonu ve karakterizasyonunu bildirmektedir. Portakal kabuğundan elde edilen nanoliflerin genişliği 10-50 nm olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler, selüloz mikrofibrillerini kaplayan pektik polisakkaritlerin ve hemiselülozların uzaklaştırılmasının portakal kabuğundan nanofiberlerin hazırlanması için önemli olduğunu göstermiştir. Üretilen nanofiberlerin gıda maddeleri, farmasötikler ve filtreler olarak uygulanabileceğini önermişlerdir (Hideno vd., 2014).

Islam vd. ise portakal kabuğundan selüloz elde etmişlerdir. Daha sonrasında elde ettikleri selülozu asetat esterine dönüştürmüş ve karakterize etmişlerdir. Portakal kabuğundan selüloz eldesinde kimyasal işlem uygulanmıştır. Portakal kabuğundan elde edilen selüloz asetat (%50,9) verimi, diğer kaynaklardan elde edilen verim ile karşılaştırıldığında tatmin edici olduğunu bildirmişlerdir (Islam vd., 2012).

Bacha ve Demsash ise çimden nanoselüloz ekstraksiyonu ve karakterizasyonu üzerine bir çalışma yapmıştır. Selüloz sıcak alkali arıtma yöntemi ile, nanoselüloz ise asit hidroliz yöntemi ile ekstrakte edilmiş ve süspansiyondan asiti uzaklaştırmak için diyaliz işlemi yapılmıştır. FTIR sonucu, çimende bulunan lignin, hemiselüloz ve diğer amorf parçaların azaldığını ve tamamen çıkarıldığını göstermektedir. Çimen ve nano selülozun kristallik indeksi sırasıyla %47,7 ve %77,1'dir. Nanoselüloz, çimende %42,8'lik bir verimle delignifikasyon, alkali muamele ve asit hidrolizi ile başarılı bir şekilde ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen nanoselülozun özellikleri farklı alanlarda uygulanması için idealdir ve tavsiye edilir (Bacha ve Demsash, 2021).

Danial vd. yapmış olduğu çalışmada belediye çim atıklarından selüloz nanokristallerinin (CNC) eldesi gerçekleştirilmiştir. Çim atıkları suda kaynatma ön işlemine ve selüloz liflerinin ekstraksiyonu için alkali ve ağartma işlemlerine tabi tutulmuş ardından CNC'lerin geleneksel asit hidroliz tekniği ile izolasyonu yapılmıştır. FTIR, TEM ve SEM görüntüleri selüloz liflerinin ve CNC'lerin varlığını doğrulamıştır. CNC'lerin çapları 5-15 nm aralığında olup, uzunluk 100 nm ila 500 nm arasında değişirken, XRD analizinden %58,2'lik bir kristallik indeksi belirlenmiştir. Bu çalışma, belediye çim atıklarından selüloz nanokristalleri elde etmenin uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır. Elde edilen CNC'ler, çap için ortalama 8.4 nm boyut ve 100 ila 500 nm arasında değişen uzunluk ile nano whisker

özelliği sergilemiştir. Belediye çim atıklarının bolluğu ve azaltılması ihtiyacı göz önüne alındığında, bu çalışma CNC'lerin sadece yeni bir nanomalzeme kaynağı olarak katkıda bulunmakla kalmayıp aynı zamanda çevresel sorumluluğu en aza indirerek başarılı bir şekilde elde edilebileceğini göstermiştir (Danial vd., 2020).

Bhattacharya vd. yaptığı çalışmada şeker pancarı küspesinden selüloz mikrofiberlerinin izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Tüm selüloz liflerini mikron boyutlu parçacıklara ayırmak için mekanik işlem ve kontrollü hidroliz işlemi uygulanmıştır. Ortaya çıkan mikro liflerin boyutlarının hidroliz koşullarına bağlı olduğu bildirilmiştir. Optimum hidroliz koşulu %60 sülfürik asit ile 60 ° C'de 2,5 saat olarak belirlenmiştir. SEM görüntüleri elde edilen liflerin çapının 200 nm ila birkaç mikron arasında değiştiğini göstermiştir (Bhattacharya vd., 2008).

Kumar vd. tarımsal atık olarak şeker kamışı küspesinden asit hidrolizi ile ekstrakte edilen selüloz nanokristallerin (CNC'ler) yüzey morfolojisi, topografyası, yapısal, elementel ve termal özelliklerini araştırmışlardır. CNC'lerin eldesıı, kimyasal saflaştırma ve asit hidroliz yoluyla yapılmıştır. Asidik sodyum klorit ve alkali muamelesi yoluyla kimyasal saflaştırma işlemi, CNC'leri çıkarmak için ayrıca asitle hidrolize edilen beyaz renkli kimyasal olarak saflaştırılmış selülozu verir. Morfolojik karakterizasyon, 250-480 nm (uzunluk) ve 20-60 nm (çap) aralığında boyuta sahip çubuk şekilli CNC'lerin oluşumunu açıkça göstermiştir. Element analizi (EDX), CNC'lerde diğer ana bileşenlerle birlikte ağırlıkça %0,72 kükürt safsızlığı göstermiştir. XRD ve termal analiz, CNC'lerin doğal selüloza (% 63.5) kıyasla daha düşük termal stabilite ve daha yüksek kristallik (% 72.5) gösterdiğini ortaya çıkarmıştır (Kumar vd., 2014).

Pavalaydon vd. yapmış olduğu çalışmada PVA bazlı kompozitlerde takviye elemanı olarak şeker kamışı küspesi ve hindistan cevizinden elde edilen selüloz nanokristallerinin kullanılması üzerine odaklanmışlardır. Ağartma ve asit hidrolizi gibi kimyasal yöntemler kullanarak şeker kamışı küspesi ve hindistan cevizinden nanoselüloz eldesi gerçekleştirilmiştir. İki biyokütleden ekstrakte edilen nanopartiküllerdeki farklılıklar, kristallik indeksleri ve partikül büyüklüğü belirlenerek incelenmiştir. Hindistan cevizinden elde edilen selüloz nanokristalleri (CNC'ler) toplam kristallik indeksi (TCI) 1.03 ve ortalama partikül büyüklüğü 137.3 nm sergilerken, benzer muamele koşulları altında şeker kamışı

küspesinden ekstrakte edilen CNC'ler TCI 0.85 ve ortalama partikül büyüklüğü yaklaşık 48 µm idi. Dinamik ışık Saçılımı bulguları, dondurularak kurutulduktan sonra topaklanma riski olduğunu göstermiştir. Matris olarak polivinil alkol (PVA) içeren biyo-nanokompozit filmler çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile üretildi. En yüksek gerilme mukavemeti (38.2 MPa), takviye edilmemiş PVA matrisine kıyasla gerilme mukavemetinde %96.9'luk bir artışı temsil eden ağırlıkça %0.5'lik bir CNC/PVA yüklemesinde liflerden çıkarılan CNC'ler için elde edilmiştir. Bu çalışma, şeker kamışı küspesi ve Hindistan cevizinin uygun nanoselüloz kaynakları olduğunu ve oldukça yüksek gerilme mukavemetine sahip biyo-kompozitlerin hazırlanmasında kullanılabileceğini göstermiştir (Pavalaydon vd., 2022).

Corsello vd. yapmış olduğu bir çalışmada ise çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle kitosan/selüloz nanokristalleri (CH/CN) nanokompozit filmler üretilmiş ve nanodolgu içeriğinin değişmesi sonucu ortaya çıkan morfoloji ve film özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar nanodolgu maddesi ve polimer matris arasındaki etkileşimin varlığını göstermiş ve ağırlıkça %5'in altındaki konsantrasyonlarda selüloz nanokristallerinin polimer matris içinde iyi bir şekilde dağıldığını ortaya koymuştur. Biyonanokompozit filmler, polimer matrisine kıyasla hafif gelişmiş performans göstermiştir. Antimikrobiyal aktivite selüloz nanokristal içeriği ile değişiklik göstermemiştir. Selüloz nanokristal takviyeli kitosan biyonanokompozit filmler, bu malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesi nedeniyle farklı alanlarda umut verici bir etkiye sahiptir (Corsello vd., 2017).

Yin vd. ise, bitki kaynaklı nanoselüloz fibrillerin (CNF), kristallerin (CNC'ler) veya ikisinin (CNB) bir karışımının kitosana eklenmesinin, elde edilen kompozitlerin yapısı ve özellikleri üzerindeki etkilerini bildirmişlerdir. Elde edilen nanoselüloz ve kitosan çözeltileri 10 ve 1 °C/dk soğutma hızları ile dondurarak döküldüğünde, oldukça çekici mimarilere ve mekanik özelliklere sahip iskeleler ortaya çıkardığı gözlenmiştir. Bu sistematik çalışma, aynı nominal bileşim (nanoselüloz-kitosan oranı) için uygulanan soğutma hızının artmasıyla gözenek boyutunun azaldığını, sırt, sütun ve köprü sayısının arttığını ve bunların hepsinin mekanik özelliklerin (modül, mukavemet ve tokluk) artmasına neden olduğunu ortaya koymuştur. Uygulanan soğutma hızının ve nanoselüloz tipinin, donma ve liyofilizasyondan sonra tutulan nem içeriği üzerindeki etkileri de dikkate değerdir. Nem içeriği hücre duvarı malzemesini plastikleştirir ve daha düşük mekanik özelliklere yol açar. Kanıtlanmış biyouyumluluk ve gözlemlenen özellikler, sadece biyomedikal implantlar ve cihazlar için

kitosan-nanoselüloz kompozitlerinin vaadini değil, aynı zamanda enerji üretimi ve depolamadan su filtrasyonuna ve ısı yalıtımına kadar değişen diğer olası uygulamaları da vurgulamaktadır (Yin vd., 2019).

Başka bir çalışmada, Talebi vd. ise iki tip nanoselülozun kitosan filmin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Kitosan (CH) filmleri farklı oranlarda selüloz nanokristal (CNC) ve selüloz nanolif (CNF) ile güçlendirilmiştir. Ağırlıkça %0-7 nanolif içeren CH/CNC ve CH/CNF nanokompozitleri çözelti döküm yöntemiyle üretilmiştir. Ağırlıkça %7 CNF ve CNC içeren nanokompozitlerin, mekanik özellikler üzerinde en fazla artan etkiye sahip olduğu görülmüştür. Kitosan filmin çekme mukavemetini sırasıyla %104 ve %52 artmıştır. Ayrıca, CH/CNC ve CH/CNF filmlerinin değerleri, saf kitosan filme kıyasla daha yüksek depolama modülü göstermiştir. Modüldeki bu artış, CNC veya CNF ilavesinin kitosanın moleküler hareketlerinin kısıtlanmasıyla açıklanabilir. SEM görüntülerinin incelenmesi, bileşenlerin uygun dağılımını ve filmlerin yüzeyindeki bazı kırıkları belirlemiştir. Bu, CNF ve CNC nanopartiküllerinin güçlü etkileşimleri nedeniyle CH matrisine gömüldüğünü gösterir. Sonuçlar, CNF ve CNC'nin CH bazlı nanokompozit filmlerin üretimi için takviye malzemesi olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Araştırmacılar, bu kompozitlerin yapay deri ve yara örtüleri olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Talebi vd., 2022).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Maddeler

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak kullanılan şeker pancarı küspesi Kazım Taşkent Eskişehir Şeker Fabrikasından, muz kabuğu ve portakal kabuğu yerel esnaflardan, çimen atıkları ise Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nden bahçe çimeni kırpıntıları olarak temin edilmiştir. Polimer matris olarak kullanılan düşük molekül ağırlıklı Kitosan, Acros Organics'ten temin edilmiştir (M_A= 44.053g/mol). Benzen (C_6H_6, ≥%99, Sigma Aldrich), Etanol (C_2H_6O, Merck), Sodyum Klorit ($NaClO_2$, %80, Sigma Aldrich), Asetik Asit (CH_3COOH, %99,8, SigmaAldrich), Potasyum Hidroksit (KOH, %90, SigmaAldrich) ve Sülfürik Asit (H_2SO_4, %95-97, SigmaAldrich) biyokütle atıklarından selüloz eldesi için kullanılmıştır. Tüm kimyasal reaktifler analitik derecede olup ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. Diyaliz tüpü selüloz membranı (moleküler ağırlık kesme = 12.000 Da) Sigma Chemical'dan (St. Louis, MO) satın alındı. Bu çalışmada kompozit dolgu maddesi olarak Çimen, Muz Kabuğu, Şeker Pancarı Küspesi ve Portakal Kabuğu albedosu biyokütlelerinden elde edilen nanoselülozlar kullanılmıştır. Yapısında selüloz bulunan dört hammaddenin kimyasal bileşimleri hakkında literatürden elde edilen bilgiler Çizelge 7.1'de, Ters gaz kromatografisi analizlerinde kullanılan uçucu bileşikler ve özellikleri ise Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7. 1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri

Hammadde	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Referans
Çimen Kırpıntıları	39,67	16,89	17,63	(Bhange vd., 2012).
Muz Kabuğu	28,92	25,23	10,56	(Reddy ve Yang, 2009)
Şeker Pancarı Küspesi	37,2	22,1	26,5	(Imman vd., 2021)
Portakal Kabuğu Albedosu	69,09	9,01	19,8	(Ayala vd., 2021)

Çizelge 7. 2. Ters Gaz Kromatografisinde kullanılan uçucu bileşikler ve özellikleri (Santos vd., 2002; Shi vd., 2011)

	Molekül Ağırlığı (g/mol)	**Saflık (%)**	**A (Å)^2**	γ_L^d **(mJ/m^2)**
n-Hekzan	86,18	99,0	51,5	18,4
n-Heptan	100,21	99,0	57,0	20,3
n-Oktan	114,23	99,0	62,8	21,3
n-Nonan	128,6	99,0	68,9	22,7

Bu bölüm ve sonrasında numunelerin isimlendirilmesinde kullanılan kısaltmalar Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7. 3. Numunelerin isimlendirilmesinde kullanılan kısaltmalar

Çimen Kırpıntısı	ÇK-HM	Muz Kabuğu Nanoselülozu	MK-NCC
Muz Kabuğu	MK-HM	Şeker Pancarı Küspesi Nanoselülozu	ŞP-NCC
Şeker Pancarı Küspesi	ŞP-HM	Portakal Kabuğu Albedosu Nanoselülozu	PK-NCC
Portakal Kabuğu Albedosu	PK-HM	Çimen Kırpıntısı-Kitosan Nanokompoziti	ÇK-CH
Kitosan	CH-HM	Muz Kabuğu-Kitosan Nanokompoziti	MK-CH
Gözenekli Kitosan	CH	Şeker Pancarı Küspesi-Kitosan Nanokompoziti	ŞP-CH
Çimen Kırpıntısı Nanoselülozu	ÇK-NCC	Portakal Kabuğu Albedosu-Kitosan Nanokompoziti	PK-CH

7.2. Kullanılan Cihazlar ve Çalışma Şartları

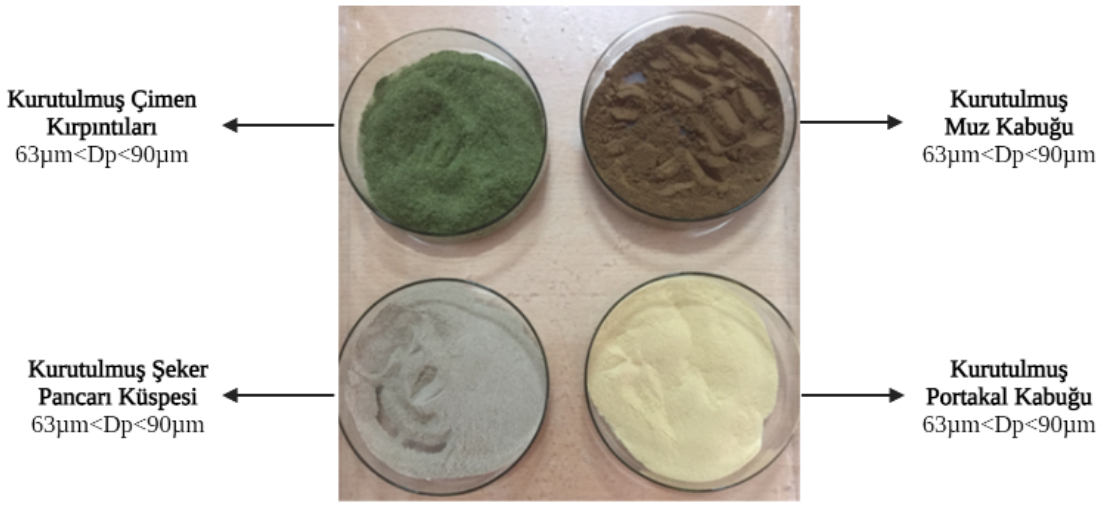
Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı kullanılarak elüsyon pikleri elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 40 mL/dk akış hızında azot ve analizler için, iç çapı 5,35 mm olan 2 m uzunluğunda paslanmaz çelik kolon kullanılmıştır. Numunelerin FTIR spektrumları ESOGÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında Perkin Elmer marka Spektrum 100 model Fourier Transform Infrared spektrometre (FTIR) cihazında, toz halde (Dp <90 μm) KBr pellet disk üzerinde 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında absorbans modunda 8 tarama ile alınmıştır. Numunelerin TGA analizleri ESOGÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında Perkin Elmer STA 8000 marka TGA cihazında, toz halde (Dp <90 μm), 25^{o}C-725^{o}C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin XRD analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarlarında Rigaku Ultima IV, x-ışını kırınım cihazında, toz halde (Dp <90 μm), 2Θ tarama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin TEM analizleri ESOGÜ Merkezi Araştırma

Laboratuvarında numuneler JEOL 1220 JEM marka TEM cihazında karakterize edilmiştir. Numunelerin SEM analizleri ESOGÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında Hitachi Regulus 8230 Taramalı Elektron Mikroskop cihazı ile karakterize edilmiştir. Numunelerin saf su içindeki partikül boyutları ve zeta potansiyelleri, katlanmış kapiler hücrelerde Zetasizer Nano-ZS ekipmanı kullanılarak 173° saçılma açısında ve 25°C'de ölçülmüştür.

7.3. Deneysel Yöntemler

7.3.1. Hammaddelerin hazırlanması

Nanoselüloz üretimi için çimen kırpıntıları (ÇK), muz kabuğu (MK), şeker pancarı küspesi (ŞP) ve portakal kabuğu albedosu (PK) kullanılmıştır. Bu dört biyoatık için aynı deneysel yöntem izlenmiştir. Hammaddeler ayrı ayrı 70 °C'de yaklaşık 36 saat kurutulmuş ve çapraz çırpıcı bir değirmende (Retsch, SK 100, Glen Mills Inc., Clifton, NJ) öğütülmüştür. Daha sonra elek analizi yapılarak 63µm<Dp<90µm tanecik boyutu aralığı belirlenmiş ve bu aralıktaki hammaddeler nanoselüloz üretimi için kullanılmıştır. Şekil 7.1'de analizler için hazır hale getirilmiş numuneler verilmiştir.



Şekil 7. 1. Analizler için hazır hale getirilmiş numuneler

7.3.2. Hammaddelerin karakterizasyonu

a. Nem Tayini

Analiz edilecek numune, sabit tartıma getirilmiş saat camı üzerine bir miktar alınarak 103±2 °C'ye ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. 2 saat aralıklarla tartım alınmış ve iki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar işlem tekrarlanmıştır. % Nem miktarı, Denklem (7.1) kullanılarak hesaplanmıştır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem}\ (\%) = \left[\frac{A-B}{A}\right] * 100 \qquad (7.1)$$

A: Başlangıçta numunenin kütlesi, (g)

B: Kurutma işleminden sonra numunenin kütlesi, (g)

b. Kül Miktarı Tayini

Kroze ve kapağı 600°C'lik kül fırınında sabit tartıma getirilmiştir. Analizi yapılacak hammaddelerden 2 gram tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş krozelere alınmıştır. Kroze ile tartımı alınan numune 105 °C'lik etüvde kurutulmuştur. 1 saat sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınmış ve soğuduktan sonra tartımı alınmıştır. Bu işlem sabit tartıma gelene kadar tekrar edilmiştir. Kroze içindeki numune, krozenin kapağı açık olacak şekilde 580-600 °C'lik fırında tüm karbon giderilinceye kadar yakılmıştır. Yakma işleminden sonra fırından çıkarılan krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınmış ve soğutulmuştur. Bu işlem yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar tekrarlanmıştır. Kuru temelde kül miktarı ağırlık yüzdesi olarak Denklem (7.2)'den hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84)

$$\text{Kül}\ \% = \left[\frac{A}{B}\right] * 100 \qquad (7.2)$$

A: Kül kütlesi, (g)

B: Fırındaki kuru numunenin kütlesi, (g)

c. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, kurutulmuş numuneden 1 g tartılmıştır. Kroze kapağı kapatılarak 950±20 °C'deki fırına konulmuştur. Numunenin yanmamasına dikkat edilmiştir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra fırından çıkarılara desikatörde soğutulmuş ve tartımı alınmıştır. Numunedeki uçucu madde miktarı Denklem (7.3)'ten hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$Uçucu\ Madde\ (\%) = \left[\frac{A-B}{A}\right] * 100 - C \qquad (7.3)$$

Burada;

A: Numunenin kütlesi, (g)

B: Isıtıldıktan sonra numune kütlesi, (g)

C: Numunenin % nem miktarı

d. Sabit Karbon Miktarı Tayini

Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı toplamları 100 kabul edilmiş ve aradaki farktan sabit karbon için kütlece yüzde değeri Denklem (7.4)'ten hesaplanmıştır.

$$\%\ Sabit\ Karbon = 100 - (\%\ Uçucu\ Madde + \%\ Nem + \%\ Kül\ Miktarı) \qquad (7.4)$$

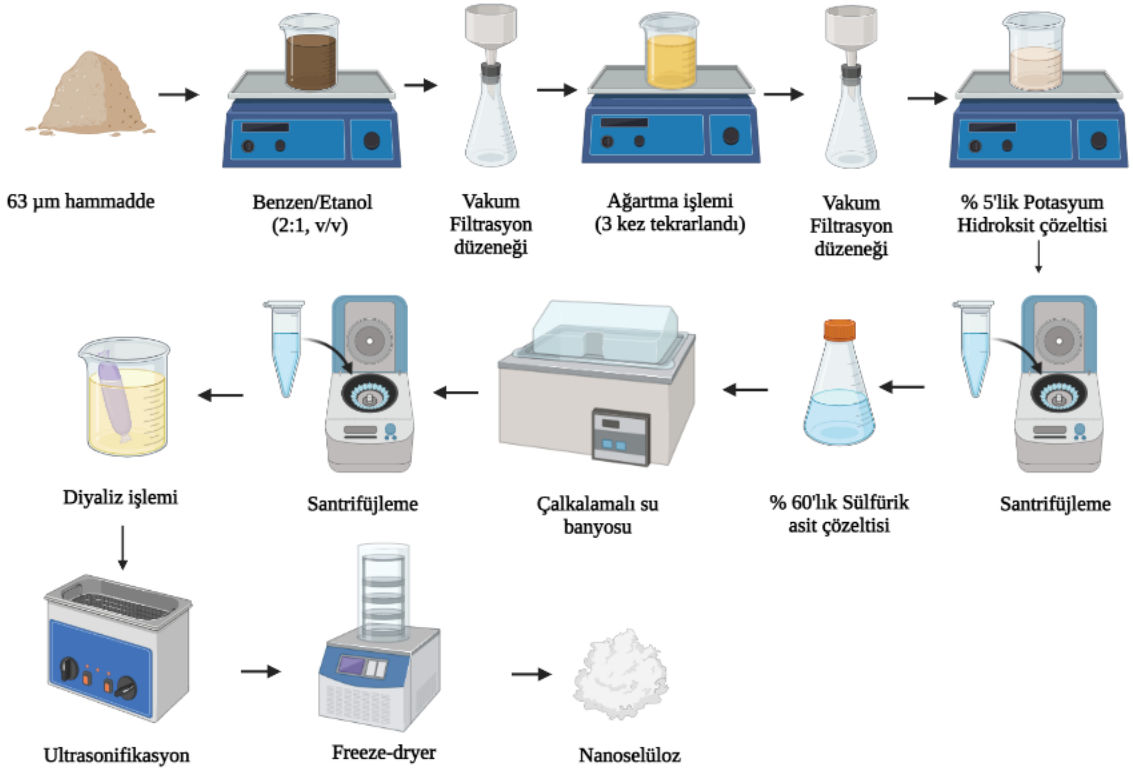
7.3.3. Selüloz ekstraksiyonu

Selüloz ekstraksiyonu için 25 gram numune tartılmış ve 450 ml Benzen/Etanol (2:1, v/v) çözeltisinde oda sıcaklığında, 24 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu aşamada numunede bulunan safsızlıkların, mum, pigmentler ve yağların tamamen uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Karışım daha sonra vakum filtrasyon düzeneğiyle süzülmüş ve yıkama suyu pH'ı 5 olana kadar saf su ile defalarca yıkanmıştır. Mumdan arındırılmış numune daha sonra ağartma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için ağırlıkça %1,4 sodyum klorit içeren ve asetik asit kullanılarak pH'ı 3'e ayarlanan 1000 ml saf su çözeltisine numune eklenmiş ve 70 °C'de 4 saat karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda tekrar vakum filtrasyon ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Ağartma işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Beyaz renkli kalıntı, potasyum hidroksit çözeltisinde (600 ml ve ağırlıkça %5 KOH) 90 °C'de 4 saat karıştırılmış

elde edilen selüloz, santrifüjleme yoluyla karışımdan ayrılmış ve pH'ı 5 olana kadar saf su ile yıkanmıştır.

7.3.4. Nanokristalin selüloz liflerin hazırlanması

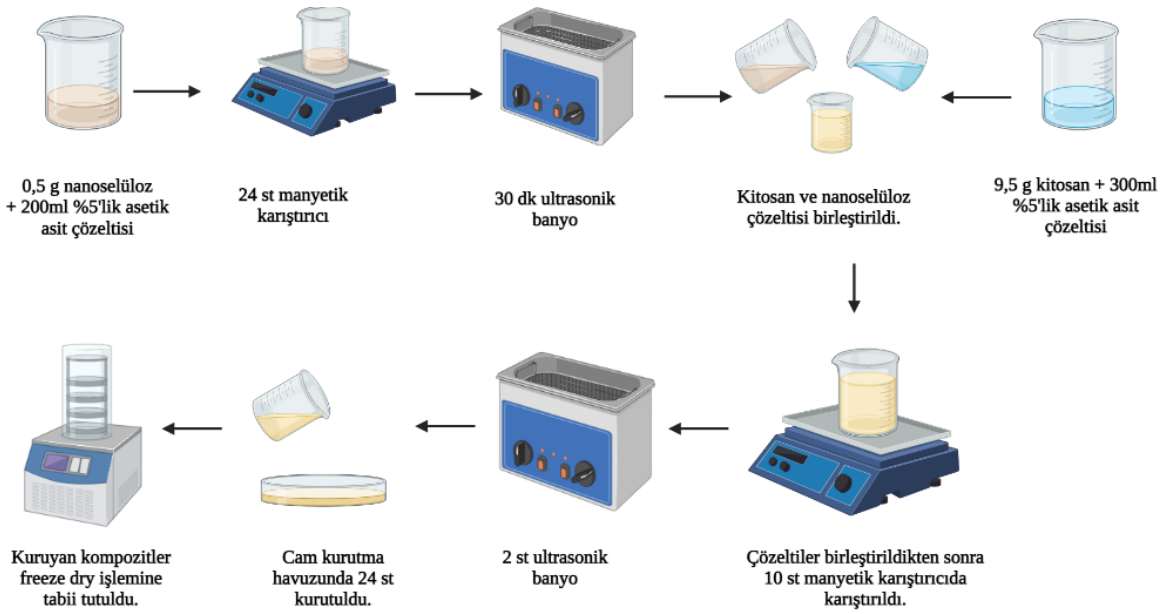
90 mL sülfürik asit (ağırlıkça %60) çözeltisi hazırlanmış ve çözelti tamamen soğuduktan sonra selüloz ekstraksiyonu sonucu elde edilen selüloz çözeltiye ilave edilmiştir. Karışım, çalkalamalı su banyosunda (Nüve ST 30) 40 °C'de ve 110 rpm çalkalama hızında 1 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda karışımın hacimce on katı soğuk su eklenerek hidroliz durdurulmuştur. Elde edilen süspansiyon 10 °C'de ve 7000 rpm'de 15 dk santrifüjlenmiştir (Thermo SL 8R). Kalıntıları uzaklaştırmak için nanokristalin selüloz (NCC) saf suya karşı diyaliz edilmiş pH'ı 5 olana kadar bu işleme devam edilmiştir. Daha sonra süspansiyon, buz banyosunda 30 dakika soniklenmiş (Çalışkan,Ultrasonic Cleaner), ardından dondurularak kurutulmuştur (LC-10N-50C). Son olarak elde edilen numuneler, sıvı azot ile dondurularak (Retsch Cryomill cihazında) öğütülmüştür. Şekil 7.2'de nanoselüloz üretiminde uygulanan genel prosedür gösterilmiştir.



Şekil 7. 2. Nanoselüloz üretiminde uygulanan genel prosedür

7.3.5. Nanokompozitlerin hazırlanması

İlk olarak, kitosanı ve nanoselülozları çözmek amacıyla ağırlıkça %5 asetik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Biyokütle dolgulu kompozitlerin hazırlanması için; 0,5 gram nanoselüloz, 100 ml %5'lik asetik asit çözeltisinde çözüldükten sonra 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra yarım saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. 9,5 gram kitosan, 300 mL %5'lik asetik asit çözücüsü (50±5ºC) içerisinde 5 saat çözdürülmüştür. Çözelti soğuduktan sonra nanoselüloz çözeltisi ile birleştirilmiş ve oda sıcaklığında 10 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışım 2 saat ultrasonik banyoda bekletilmiş ve cam kurutma havuzuna dökülmüştür. Hazırlanan kompozitler 24 saat oda sıcaklığında çözücünün uzaklaştırılması için bekletildi. Daha sonrasında nanokompozitler liyofilizatör cihazına koyularak 3 gün süre ile kurutulmuş ve elde edilen numuneler, sıvı azot ile dondurularak (Retsch Cryomill cihazında) öğütülmüştür. Şekil 7.3'te nanokompozit üretim prosesi gösterilmektedir.



Şekil 7. 3. Nanokompozit üretim prosesi

8. DENEYSEL VERİLER VE HESAPLAMALAR

Bu bölümde ters gaz kromatografisi ile analizi gerçekleştirilen maddelerin verileri ve bu veriler yardımıyla hesaplanan yüzey enerjisinin dağılım bileşeninin belirlenmesi için yapılan hesaplamalar yer almaktadır. Ters gaz kromatografisi ile yapılan tüm analizlerde taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmış ve akış hızı 666,7 mm^3/s seçilmiştir.

Katıların yüzey serbest enerjisi kompozitlerde bileşenlerin birbiriyle uyumlarında ve yapışmasında önemli bir özellik olarak ortaya çıkar. Katıların yüzey serbest enerjilerinin karakterizasyonu, yüzey kalitelerini iyileştirebilmek ve özellikle yüzey modifikasyonları yapabilmek için önemli bilgiler elde etmemizi sağlar (Karakehya & Bilgiç, 2014). Yüzey enerjisi, katının yüzeyindeki dengesiz moleküler kuvvetlerin sonucudur. İki farklı katkı; dağılım bileşeni ve spesifik bileşen ile oluştuğu düşünülebilir. Bir dizi homolog n-alkanın alıkonma süresi, yüzey serbest enerjisinin (γ_s^d) dağılım bileşenini belirlemek için kullanılır.

Bir katının yüzey serbest enerjisini hesaplamak için kullanılan Denklem 8.1'de verilmiştir.

$$R * T * \ln(V_{N,n}) = 2N * a * \sqrt{\gamma_s^d} * \sqrt{\gamma_L^d} + C' \qquad (8.1)$$

Burada R ideal gaz sabiti, T mutlak kolon sıcaklığı, a adsorbe edilen alkanın moleküler yüzey alanı, N Avogadro sayısı, probun yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni, C bir sabit ve V_N, n-alkan probunun net alıkonma hacmidir.

Net alıkonma hacmi (V_N), belirli bir probu elute etmek için gereken taşıyıcı gazın hacmidir ve Denklem 8.2 kullanılarak hesaplanır.

$$V_N = F_0 * \frac{T}{T_0} * \frac{3}{2}\left[\frac{(P_g/P_ç)^2 - 1}{(P_g/P_ç)^3 - 1}\right] * (t_A - t_0) \qquad (8.2)$$

t_A n-alkanın kolondaki kalış süresini, t_0 kolondaki katı ile etkileşimi olmayan maddenin kalış süresini, P_g ve $P_ç$ kolon giriş ve çıkış basınçlarını ifade eder. T/T_0 oranı ise akış hızı oda sıcaklığında (T_0) ölçüldüğünden, kolon sıcaklığındaki (T) akış hızı değerine geçmek için kullanılır. Taşıyıcı gazın kolon çıkışında ve oda sıcaklığında ölçülen akış hızı ise F_0 ile ifade edilmiştir (Aşkın & Bilgiç, 2005).

Sıvı n-alkan serisi için $RT.\ln(V_{N,n})$'e karşı $a.\sqrt{\gamma_s^d}$ değerleri çizilirse bir doğru elde edilir. Böylece katı sabit fazın dağılım serbest enerjisi doğrunun eğiminden hesaplanabilir. Hesaplamalar için gereken $a.\sqrt{\gamma_L^d}$ değerleri literatürden bulunabilir (Voelkel vd., 2009).

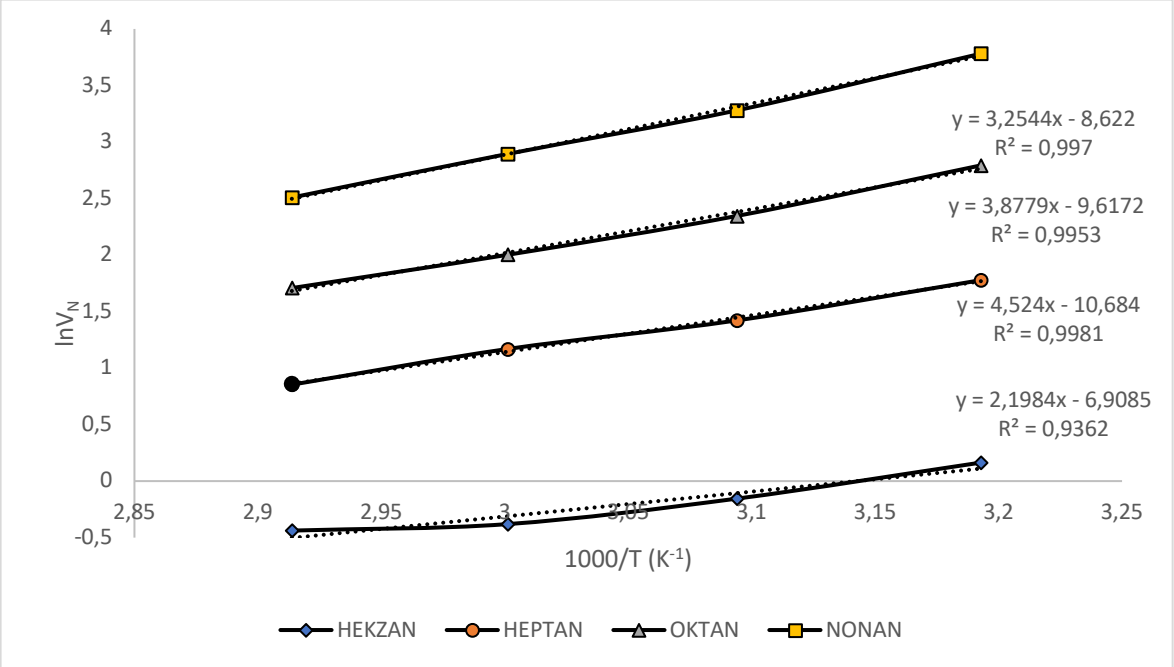
8.1. TGK ile yüzey enerjisinin dağılım bileşeninin hesaplanması

8.1.1. Çimen kırpıntıları (ÇK-HM)

Çimen kırpıntıları için n-alkanların elüsyon pikleri ve alıkonma hacimleri Çizelge 8.1'de verilmiştir.

Çizelge 8. 1. ÇK-HM için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)

***n*-alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	40	27,6	1377,7786	688,8900	0,985	1,029	1,1781
	50	27,6	1377,7869	688,8942	0,955	0,986	0,8565
	60	27,6	1377,6855	688,8435	0,929	0,953	0,6836
	70	27,6	1377,5459	688,7737	0,904	0,926	0,6455
***n*-Heptan**	40	27,6	1377,2501	688,6258	0,985	1,206	5,9171
	50	27,6	1377,0650	688,5332	0,955	1,105	4,1444
	60	27,6	1377,0794	688,5404	0,929	1,042	3,2187
	70	27,6	1376,7154	688,3584	0,904	0,984	2,3471
***n*-Oktan**	40	27,6	1376,6564	688,3289	0,985	1,595	5,5157
	50	27,6	1376,0607	688,0310	0,955	1,333	7,4059
	60	27,6	1375,7979	687,8997	0,929	1,189	10,4438
	70	27,6	1375,6904	687,8459	0,904	1,092	16,3323
***n*-Nonan**	40	27,6	1312,1706	625,0853	0,985	2,686	12,2859
	50	27,6	1311,9306	624,3276	0,955	1,954	18,0785
	60	27,6	1313,6600	626,7350	0,929	1,587	26,5715
	70	27,6	1313,9858	627,1471	0,904	1,338	43,8785

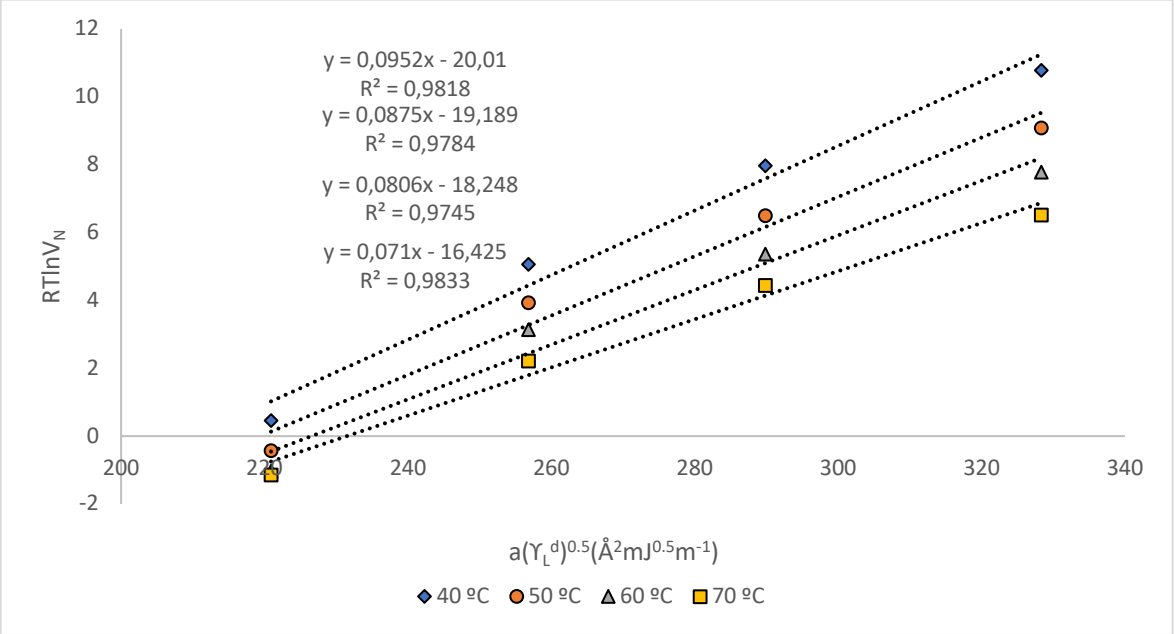


Şekil 8. 1. ÇK-HM için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği

40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan RTlnVN değerleri Çizelge 8.2.'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 7.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_{Ld})^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 8.2.'daki RTlnVN değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 8.2.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_{sd} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 2. ÇK-HM için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	RTlnVN (kj/mol)				**a. $(Y_L)^{1/2}$**
	40 (ºC)	**50 (ºC)**	**60 (ºC)**	**70 (ºC)**	
***n*-Hekzan**	0,4676	-0,4291	-1,0221	-1,1400	220,9104
***n*-Heptan**	5,0729	3,9386	3,1411	2,2217	256,8165
***n*-Oktan**	7,9699	6,4990	5,3803	4,4465	289,8341
***n*-Nonan**	10,7898	9,0859	7,7784	6,5319	328,2707



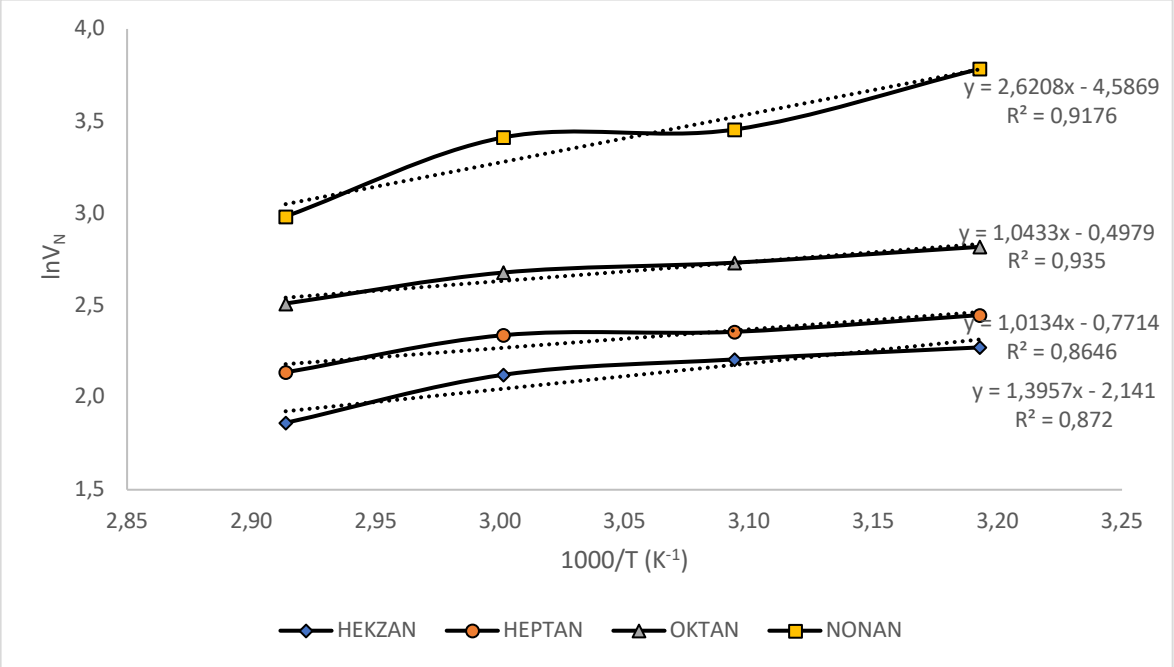
Şekil 8. 2. ÇK-HM için RTlnVN–a.(γ_L^d)$^{1/2}$ grafiği

8.1.2. Muz kabuğu (MK-HM)

Muz kabuğu için n-alkanların elüsyon pikleri ve alıkonma hacimleri Çizelge 8.3'te verilmiştir.

Çizelge 8. 3. MK-HM için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)

***n*-alkanlar**	**T (ºC)**	**T_0 (ºC)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	40	28,4	1379,3745	689,6880	0,993	1,064	1,8959
	50	28,4	1379,3745	689,6880	0,965	1,024	1,6258
	60	28,4	1379,5204	689,7609	0,936	0,981	1,2784
	70	28,4	1379,5287	689,7650	0,901	0,945	1,2875
***n*-Heptan**	40	28,2	1379,2659	689,6337	0,993	1,235	6,4665
	50	28,2	1379,1904	689,5959	0,965	1,131	4,5773
	60	28,2	1379,3311	689,6663	0,936	1,069	3,7808
	70	28,2	1379,9072	689,9543	0,901	1,005	3,0452
***n*-Oktan**	40	28,4	1379,3321	689,6668	0,993	1,837	22,5376
	50	28,4	1379,6807	689,8411	0,965	1,517	15,2109
	60	28,4	1379,5824	689,7919	0,936	1,318	10,8521
	70	28,4	1379,8462	689,9238	0,901	1,178	8,1053
***n*-Nonan**	40	28,4	1299,6318	609,2310	0,993	3,408	61,3580
	50	28,4	1306,6878	616,4422	0,965	2,582	42,6050
	60	28,4	1310,4852	620,2991	0,936	1,984	28,5415
	70	28,4	1313,2561	623,2996	0,901	1,602	19,7058

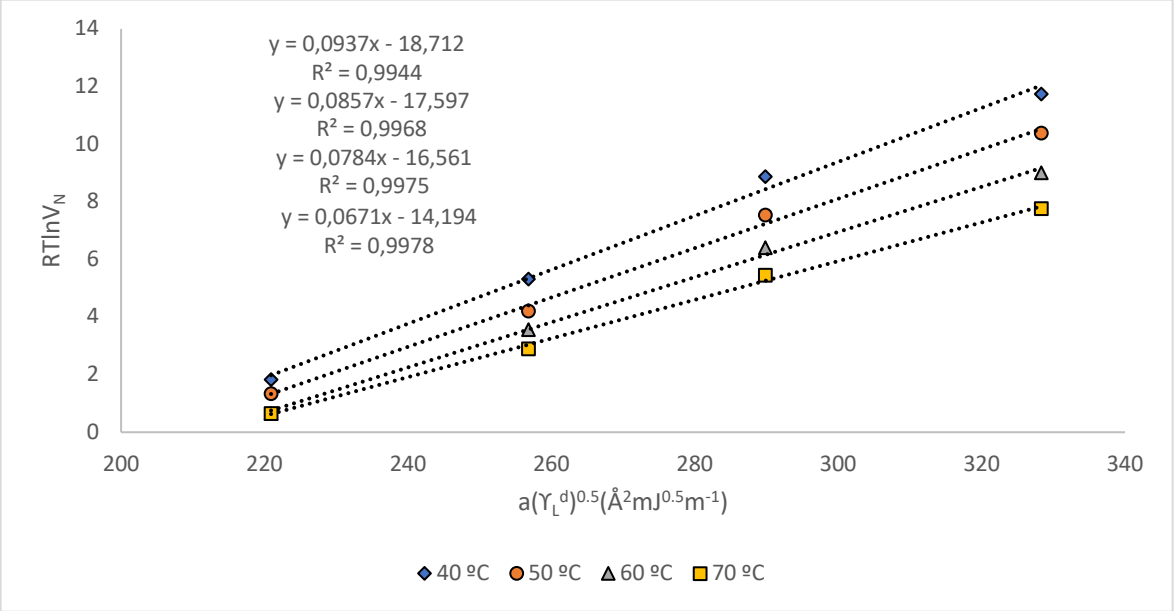


Şekil 8. 3. MK-HM için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği

40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan RTlnVN değerleri Çizelge 8.4.'te verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 7.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_{Ld})^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 8.4.'teki RTlnVN değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 8.4.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_{sd} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 4. MK-HM için n-alkanların RTlnVN değerleri

	RTlnVN (kj/mol)				
	40 (ºC)	**50 (ºC)**	**60 (ºC)**	**70 (ºC)**	**a. $(Y_L)^{1/2}$**
***n*-Hekzan**	1,8253	1,3463	0,6599	0,6580	220,9104
***n*-Heptan**	5,3262	4,2138	3,5737	2,8996	256,8165
***n*-Oktan**	8,8888	7,5406	6,4070	5,4488	289,8341
***n*-Nonan**	11,7465	10,3938	9,0054	7,7621	328,2707



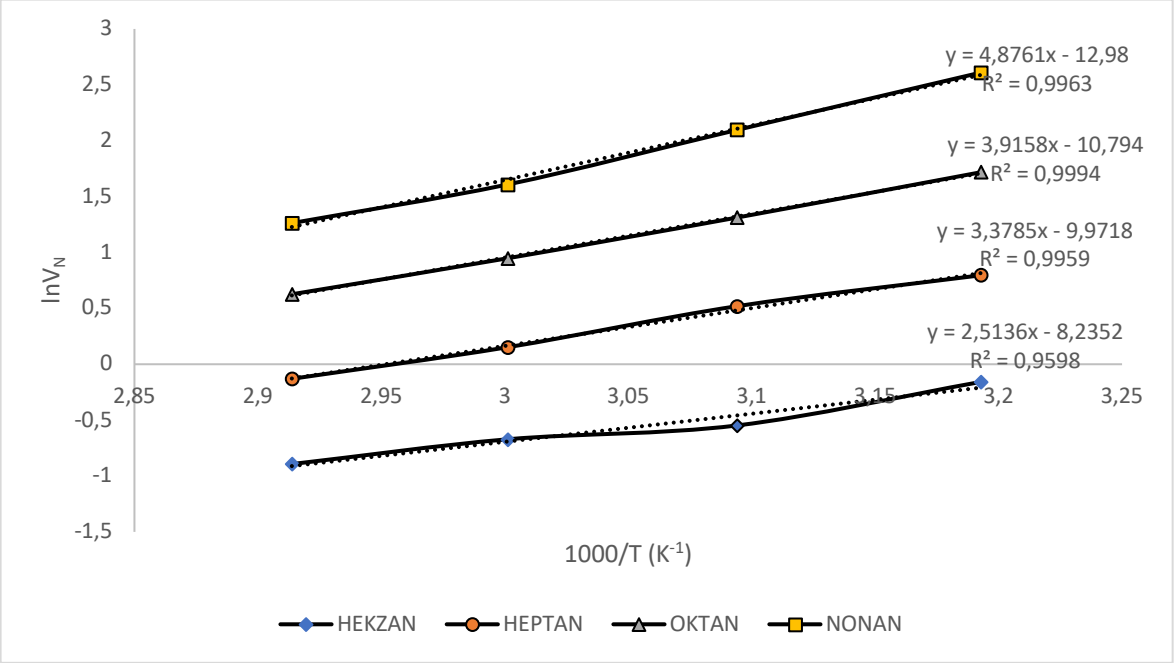
Şekil 8. 4. MK-HM için RTlnVN– a.(γ_L^d)$^{1/2}$ grafiği

8.1.3. Şeker pancarı küspesi (ŞP-HM)

Şeker pancarı küspesi için n-alkanların elüsyon pikleri ve alıkonma hacimleri Çizelge 8.5'te verilmiştir.

Çizelge 8. 5. ŞP-HM için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)

***n*-alkanlar**	**T (ºC)**	**T_0 (ºC)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	40	28,6	1376,7557	688,3786	1,007	1,039	0,8539
	50	28,6	1376,5054	688,2534	0,981	1,002	0,5783
	60	28,6	1376,3554	688,1784	0,954	0,972	0,5110
	70	28,6	1376,2189	688,1102	0,926	0,94	0,4094
***n*-Heptan**	40	28,4	1375,8166	687,9090	1,007	1,09	2,2164
	50	28,4	1374,8640	687,4327	0,981	1,042	1,6809
	60	28,4	1374,5754	687,2884	0,954	0,995	1,1647
	70	28,4	1375,5270	687,7642	0,926	0,956	0,8778
***n*-Oktan**	40	28,8	1374,6147	687,3081	1,007	1,216	5,5736
	50	28,8	1379,3880	689,6947	0,981	1,116	3,7151
	60	28,8	1379,3942	689,6978	0,954	1,045	2,5818
	70	28,8	1379,2380	689,6197	0,926	0,99	1,8702
***n*-Nonan**	40	28,8	1317,0566	627,7005	1,007	1,536	13,5966
	50	28,8	1320,4982	631,4472	0,981	1,287	8,1371
	60	28,8	1322,4742	633,5432	0,954	1,136	4,9965
	70	28,8	1323,3115	634,1157	0,926	1,051	3,5354

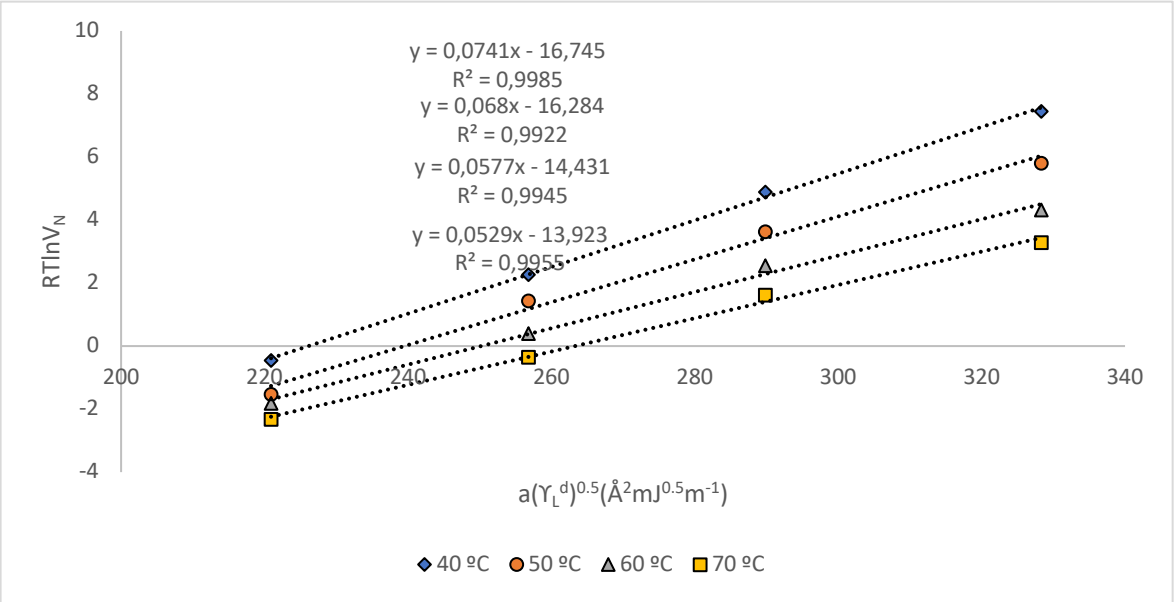


Şekil 8. 5. ŞP-HM için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği

40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan RTlnVN değerleri Çizelge 8.6.'da verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 7.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_{Ld})^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 8.6.'daki RTlnVN değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 8.6.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_{sd} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 6. ŞP-HM için *n*-alkanların RTlnVN değerleri

	RTlnVN (kj/mol)				**a. $(Y_L)^{1/2}$**
	40 (ºC)	**50 (ºC)**	**60 (ºC)**	**70 (ºC)**	
***n*-Hekzan**	-0,4505	-1,5172	-1,8040	-2,3256	220,9104
***n*-Heptan**	2,2709	1,4387	0,4098	-0,3393	256,8165
***n*-Oktan**	4,9022	3,6357	2,5486	1,6302	289,8341
***n*-Nonan**	7,4468	5,8076	4,3228	3,2883	328,2707



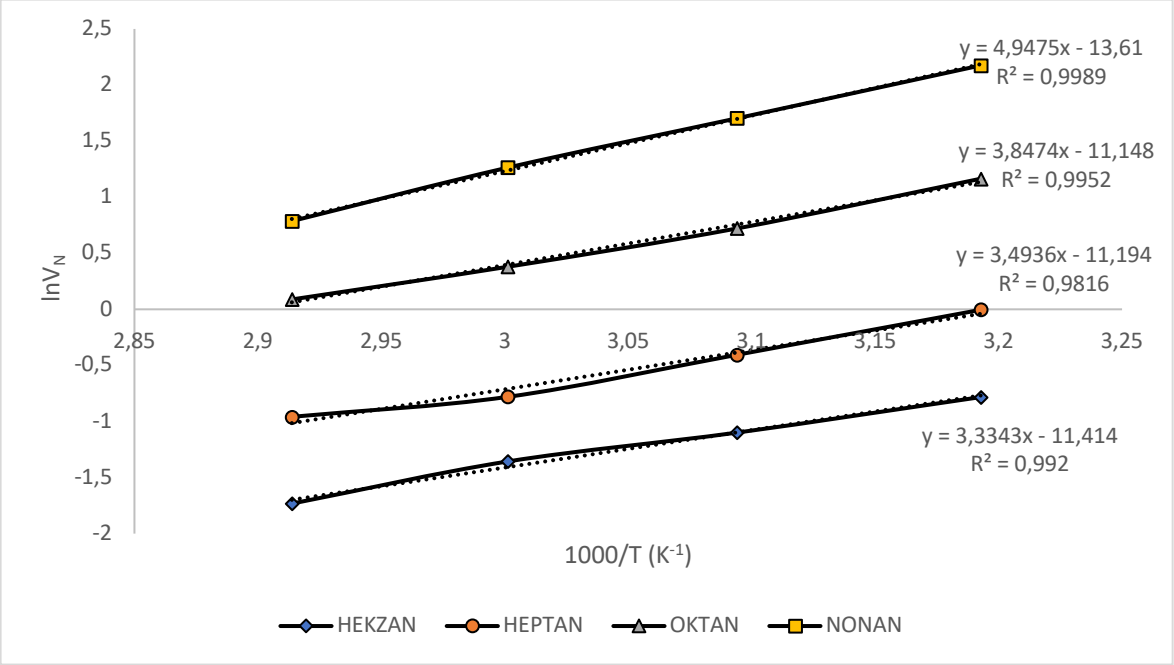
Şekil 8. 6. ŞP-HM için RTlnVN– a.(γ_L^d)$^{1/2}$ grafiği

8.1.4. Portakal kabuğu albedosu (PK-HM)

Portakal kabuğu albedosu için n-alkanların elüsyon pikleri ve alıkonma hacimleri Çizelge 8.7'de verilmiştir.

Çizelge 8. 7. PK-HM n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)

***n*-alkanlar**	**T (ºC)**	**T_0 (ºC)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	40	26,2	1386,2919	693,1467	0,752	0,769	0,4573
	50	26,2	1386,2350	693,1182	0,73	0,742	0,3331
	60	26,2	1386,0427	693,0220	0,711	0,72	0,2576
	70	26,2	1385,9413	692,9714	0,691	0,697	0,1769
***n*-Heptan**	40	26	1385,2431	692,6223	0,752	0,789	0,9959
	50	26	1384,8687	692,4351	0,73	0,754	0,6666
	60	26	1384,7653	692,3834	0,711	0,727	0,4582
	70	26	1385,4066	692,7040	0,691	0,704	0,3834
***n*-Oktan**	40	25,8	1384,3402	692,1708	0,752	0,871	3,2053
	50	25,8	1384,1861	692,0938	0,73	0,804	2,0569
	60	25,8	1384,5750	692,2882	0,711	0,762	1,4614
	70	25,8	1384,5812	692,2913	0,691	0,728	1,0921
***n*-Nonan**	40	26	1296,0195	604,6760	0,752	1,097	8,8031
	50	26	1305,1492	614,7604	0,73	0,937	5,4912
	60	26	1299,3080	608,1409	0,711	0,841	3,5377
	70	26	1304,1248	613,7132	0,691	0,769	2,1956

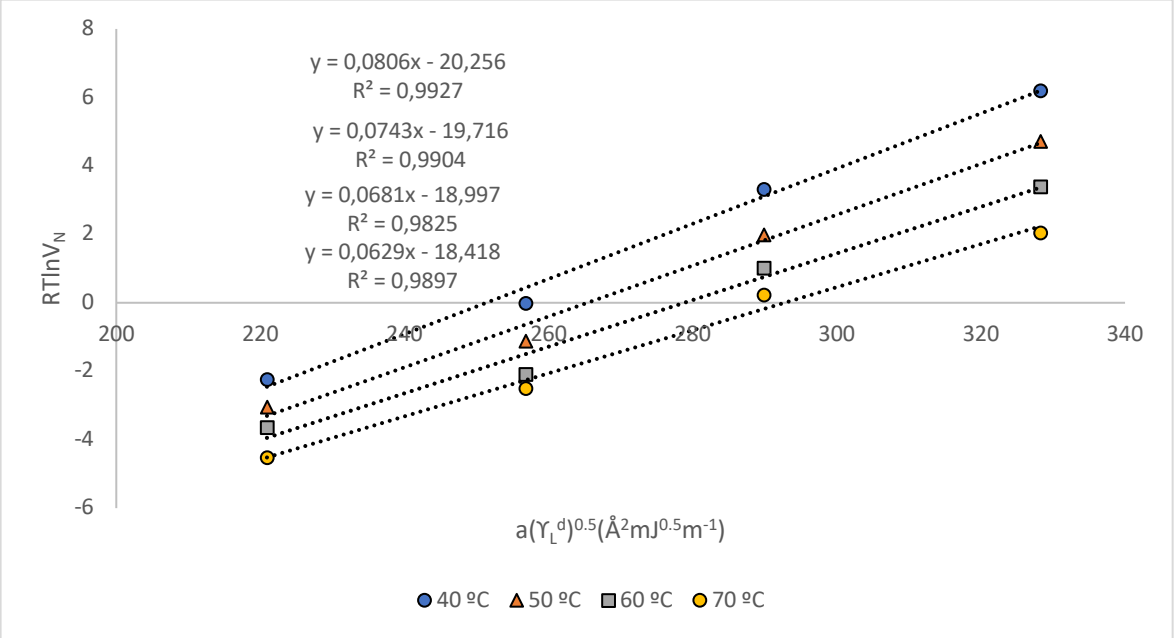


Şekil 8. 7. PK-HM için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnVN) grafiği

40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan RTlnVN değerleri Çizelge 8.8.'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 7.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_{Ld})^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 8.8.'deki RTlnVN değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 8.8.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_{sd} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 8. PK-HM için *n*-alkanların RTlnVN değerleri

	RTlnVN (kj/mol)				**a. $(Y_L)^{1/2}$**
	40 (ºC)	**50 (ºC)**	**60 (ºC)**	**70 (ºC)**	
***n*-Hekzan**	-2,2326	-3,0453	-3,6451	-4,5111	220,9104
***n*-Heptan**	-0,0116	-1,1233	-2,0972	-2,4960	256,8165
***n*-Oktan**	3,3236	1,9978	1,0195	0,2294	289,8341
***n*-Nonan**	6,2064	4,7181	3,3951	2,0479	328,2707



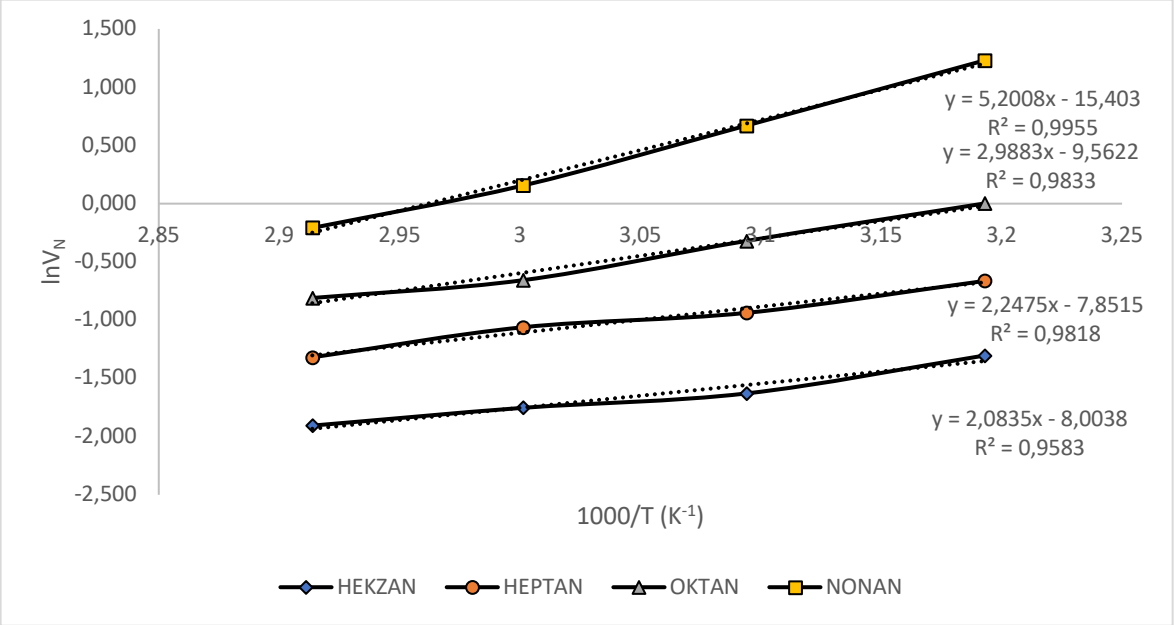
Şekil 8. 8. PK-HM için RTlnVN– a.(γ_L^d)$^{1/2}$ grafiği

8.1.5. Kitosan (CH)

Kitosan için n-alkanların elüsyon pikleri ve alıkonma hacimleri Çizelge 8.9'da verilmiştir.

Çizelge 8. 9. CH-HM için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)

***n*-alkanlar**	**T (ºC)**	**T_0 (ºC)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	70	23,6	1382,363	691,182	0,654	0,659	0,149
	60	23,6	1382,290	691,146	0,674	0,68	0,173
	50	23,6	1382,466	691,234	0,695	0,702	0,196
	40	23,6	1380,477	690,239	0,715	0,725	0,271
***n*-Heptan**	70	24	1382,502	691,252	0,654	0,663	0,267
	60	24	1381,944	690,973	0,674	0,686	0,346
	50	24	1382,109	691,055	0,695	0,709	0,391
	40	24	1382,339	691,170	0,715	0,734	0,515
***n*-Oktan**	70	24,4	1381,970	690,986	0,654	0,669	0,445
	60	24,4	1382,109	691,055	0,674	0,692	0,518
	50	24,4	1382,058	691,029	0,695	0,721	0,726
	40	24,4	1381,993	690,997	0,715	0,752	1,001
***n*-Nonan**	70	24	1286,889	596,200	0,654	0,683	0,812
	60	24	1285,847	595,176	0,674	0,717	1,168
	50	24	1290,437	599,706	0,695	0,769	1,956
	40	24	1285,493	594,674	0,715	0,849	3,419

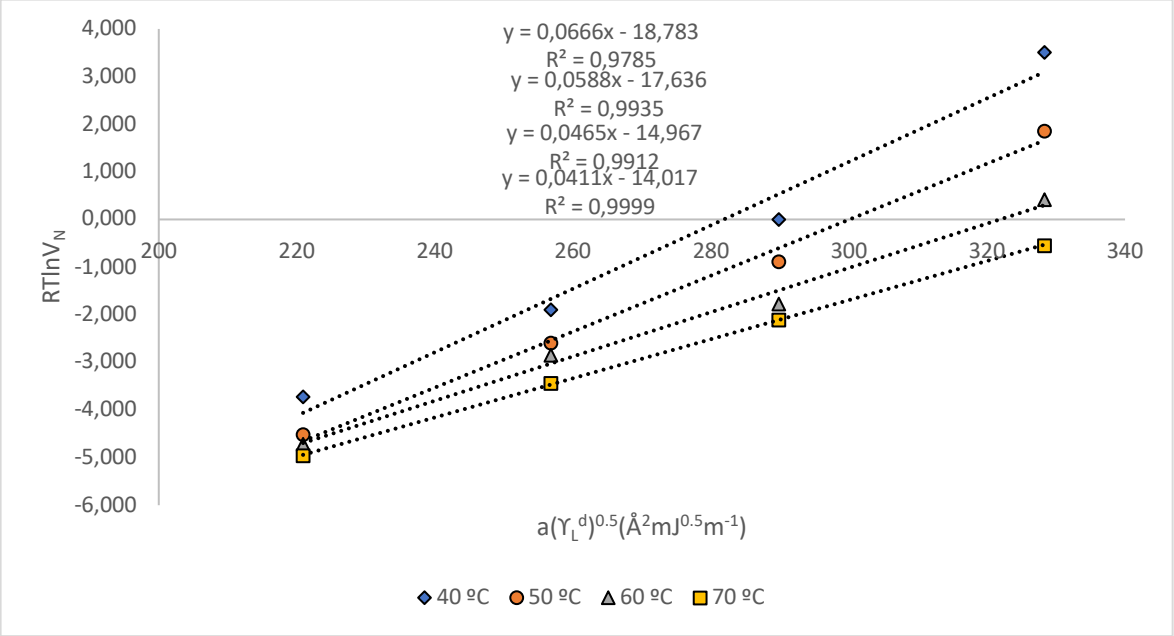


Şekil 8. 9. CH-HM için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği

40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan RTlnVN değerleri Çizelge 8.10.'da verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 7.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_{Ld})^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 8.10.'daki RTlnVN değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 8.10.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_{sd} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 10. CH-HM için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	RTlnVN (kj/mol)				**a. $(Y_L)^{1/2}$**
	40 (ºC)	**50 (ºC)**	**60 (ºC)**	**70 (ºC)**	
***n*-Hekzan**	-3,722	-4,514	-4,711	-4,963	220,9104
***n*-Heptan**	-1,894	-2,598	-2,852	-3,436	256,8165
***n*-Oktan**	0,004	-0,887	-1,766	-2,109	289,8341
***n*-Nonan**	3,508	1,858	0,417	-0,543	328,2707



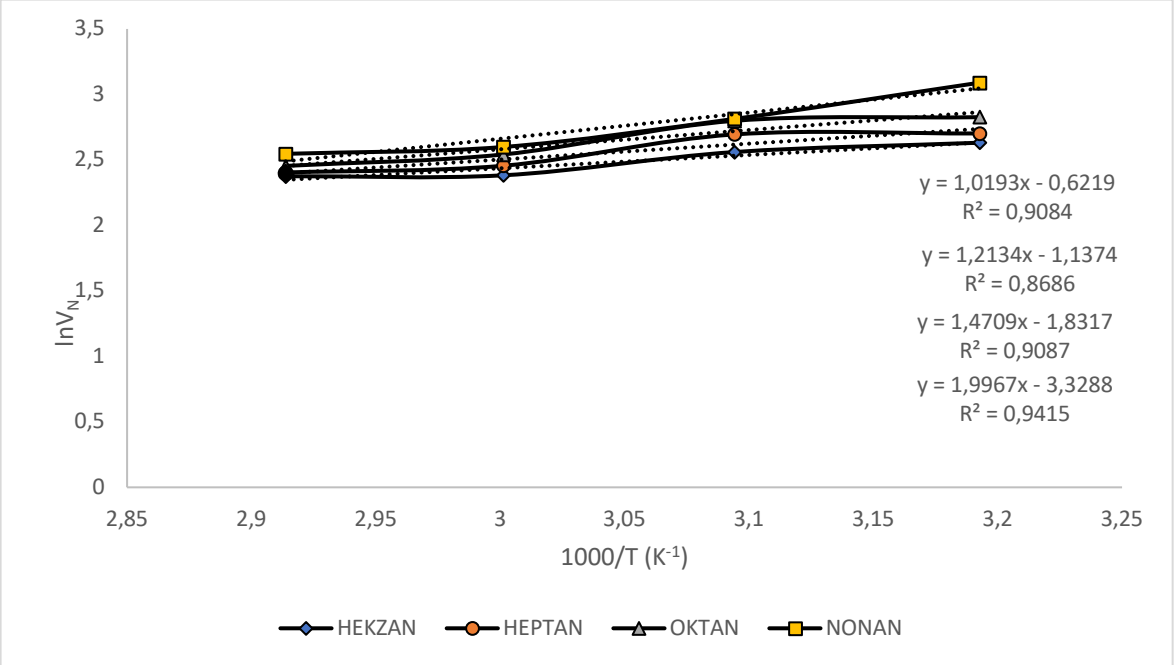
Şekil 8. 10. Kitosan için RTlnVN– a.($\boldsymbol{\gamma_L^d}$)$^{1/2}$ grafiği

8.1.6. ÇK/CH nanokompoziti

Çimen Kırpıntıları/Kitosan nanokompoziti için n-alkanların elüsyon pikleri ve alıkonma hacimleri Çizelge 8.11'de verilmiştir.

Çizelge 8. 11. ÇK/CH nanokompoziti için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)

***n*-alkanlar**	**T (ºC)**	**T_0 (ºC)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	70	24,6	1383,6979	691,8497	1,218	1,702	10,7573
	60	24,6	1383,7589	691,8802	1,397	1,899	10,8323
	50	24,6	1382,1578	691,0796	1,427	2,045	12,9351
	40	24,6	1382,4454	691,2234	1,527	2,212	13,8939
***n*-Heptan**	70	24,6	1383,7300	691,8657	1,218	1,716	11,0685
	60	24,6	1383,8003	691,9009	1,397	1,937	11,6523
	50	24,6	1384,1737	692,0876	1,427	2,134	14,7980
	40	24,6	1381,1287	690,5651	1,527	2,262	14,9080
***n*-Oktan**	70	24,8	1383,6048	691,8031	1,218	1,742	11,6385
	60	24,8	1383,8013	691,9014	1,397	1,986	12,7011
	50	24,8	1384,0827	692,0421	1,427	2,212	16,4195
	40	24,8	1385,0001	692,5008	1,527	2,36	16,8844
***n*-Nonan**	70	24,8	1161,3928	469,5321	1,218	1,898	12,7621
	60	24,8	1161,3659	469,4778	1,397	2,135	13,4460
	50	24,8	1160,2152	468,2160	1,427	2,371	16,6598
	40	24,8	1161,6022	469,2555	1,527	2,811	21,9775

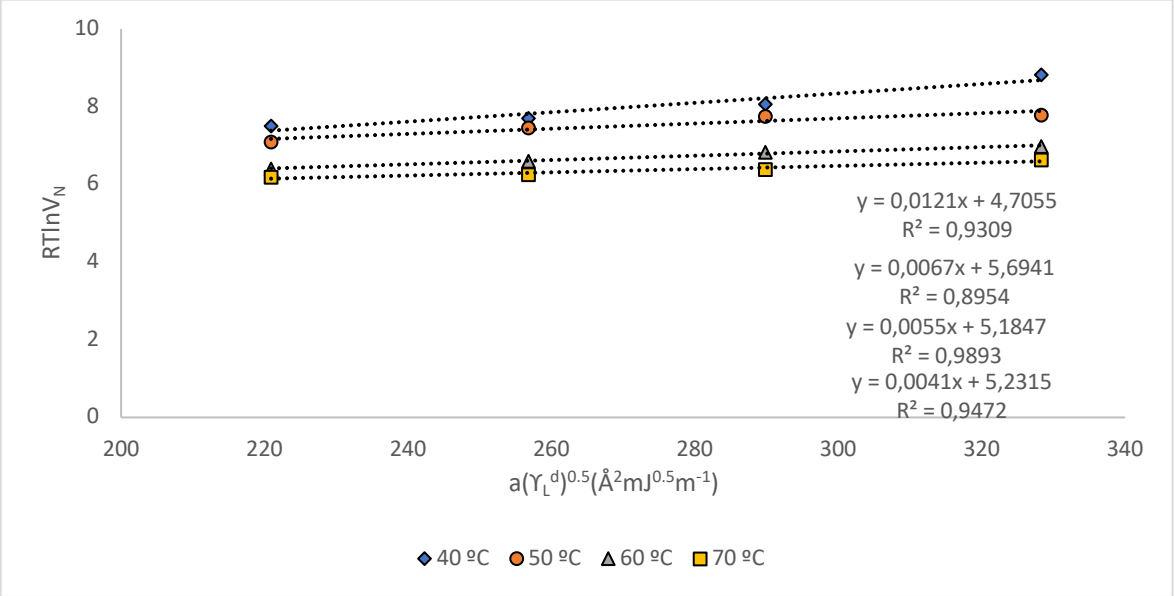


Şekil 8. 11. ÇK/CH nanokompoziti için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği

40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan RTlnVN değerleri Çizelge 8.12'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 7.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_{Ld})^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 8.12.'deki RTlnVN değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 8.12.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_{sd} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 12. ÇK/CH nanokompoziti için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	RTlnVN (kj/mol)				**a. $(Y_L)^{1/2}$**
	40 (ºC)	**50 (ºC)**	**60 (ºC)**	**70 (ºC)**	
***n*-Hekzan**	7,5085	7,0916	6,4021	6,1859	220,9104
***n*-Heptan**	7,7095	7,4643	6,5981	6,2601	256,8165
***n*-Oktan**	8,0647	7,7524	6,8297	6,3909	289,8341
***n*-Nonan**	8,8170	7,7926	6,9829	6,6309	328,2707



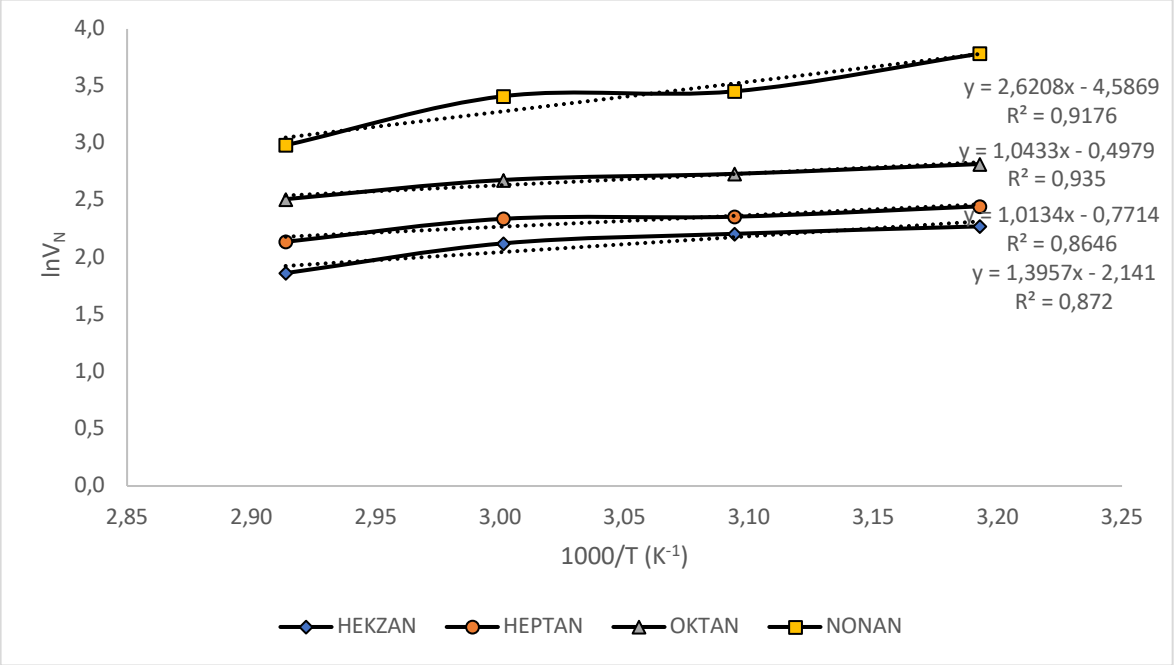
Şekil 8. 12. ÇK/CH nanokompoziti için RTlnVN– a.(γ_L^d)$^{1/2}$ grafiği

8.1.7. MK/CH nanokompoziti

Muz Kabuğu/Kitosan nanokompoziti için n-alkanların elüsyon pikleri ve alıkonma hacimleri Çizelge 8.13'te verilmiştir.

Çizelge 8. 13. MK/CH nanokompoziti için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)

***n*-alkanlar**	**T (ºC)**	**T_0 (ºC)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	70	24	1380,9849	690,4932	1,97	2,187	6,4437
	60	24	1391,2162	695,6088	1,946	2,236	8,3604
	50	24	1381,0305	690,5159	1,963	2,288	9,0883
	40	24	1391,1076	695,5545	2,024	2,382	9,7013
***n*-Heptan**	70	23,6	1391,9299	695,9657	1,97	2,255	8,4743
	60	23,6	1392,0643	696,0329	1,946	2,305	10,3636
	50	23,6	1380,9715	690,4865	1,963	2,34	10,5566
	40	23,6	1392,2577	696,1296	2,024	2,45	11,5596
***n*-Oktan**	70	22,2	1393,0262	696,5138	1,97	2,382	12,3086
	60	22,2	1393,4937	696,7476	1,946	2,448	14,5604
	50	22,2	1393,6727	696,8371	1,963	2,509	15,3613
	40	22,2	1394,0181	697,0098	2,024	2,638	16,7400
***n*-Nonan**	70	22,2	1282,7650	585,6294	1,97	2,679	19,7391
	60	22,2	1280,7636	583,4884	1,946	3,069	30,3039
	50	22,2	1278,9267	581,5895	1,963	3,173	31,6260
	40	22,2	1273,5489	576,1553	2,024	3,767	43,9673

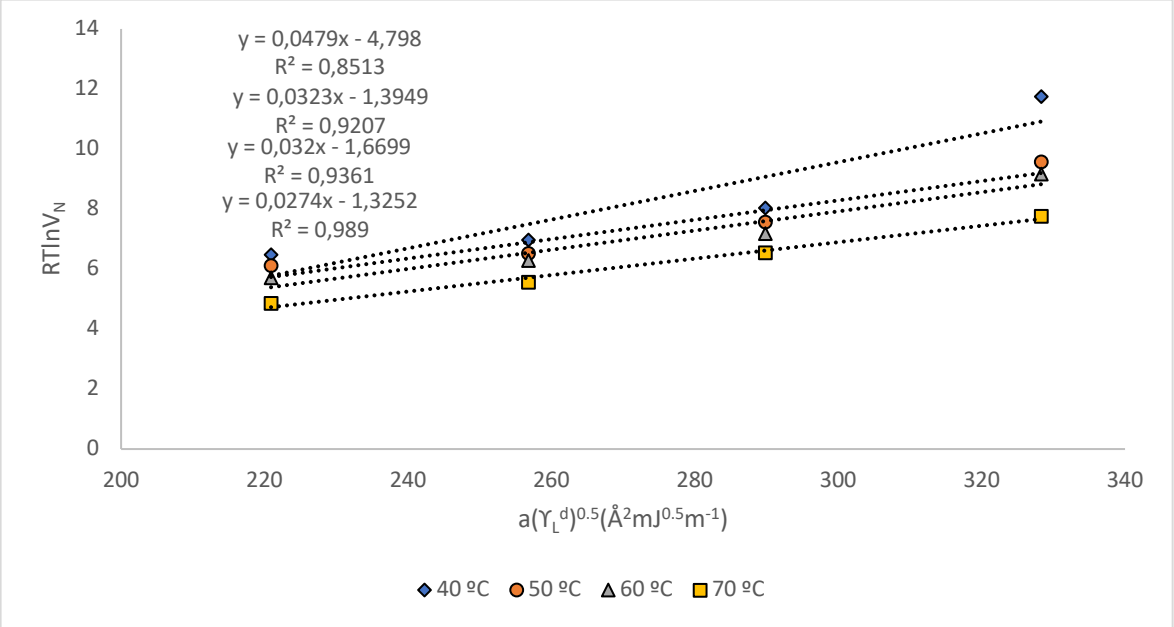


Şekil 8. 13. MK/CH nanokompoziti için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği

40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan RTlnVN değerleri Çizelge 8.14'te verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 7.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_{Ld})^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 8.14.'deki RTlnVN değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 8.14.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_{sd} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 14. MK/CH nanokompoziti için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	RTlnVN (kj/mol)				**a. $(Y_L)^{1/2}$**
	40 (ºC)	**50 (ºC)**	**60 (ºC)**	**70 (ºC)**	
***n*-Hekzan**	6,4836	6,1138	5,7061	4,8514	220,9104
***n*-Heptan**	6,9837	6,5287	6,2832	5,5647	256,8165
***n*-Oktan**	8,0402	7,5678	7,1968	6,5367	289,8341
***n*-Nonan**	11,7465	9,5683	9,1664	7,7665	328,2707



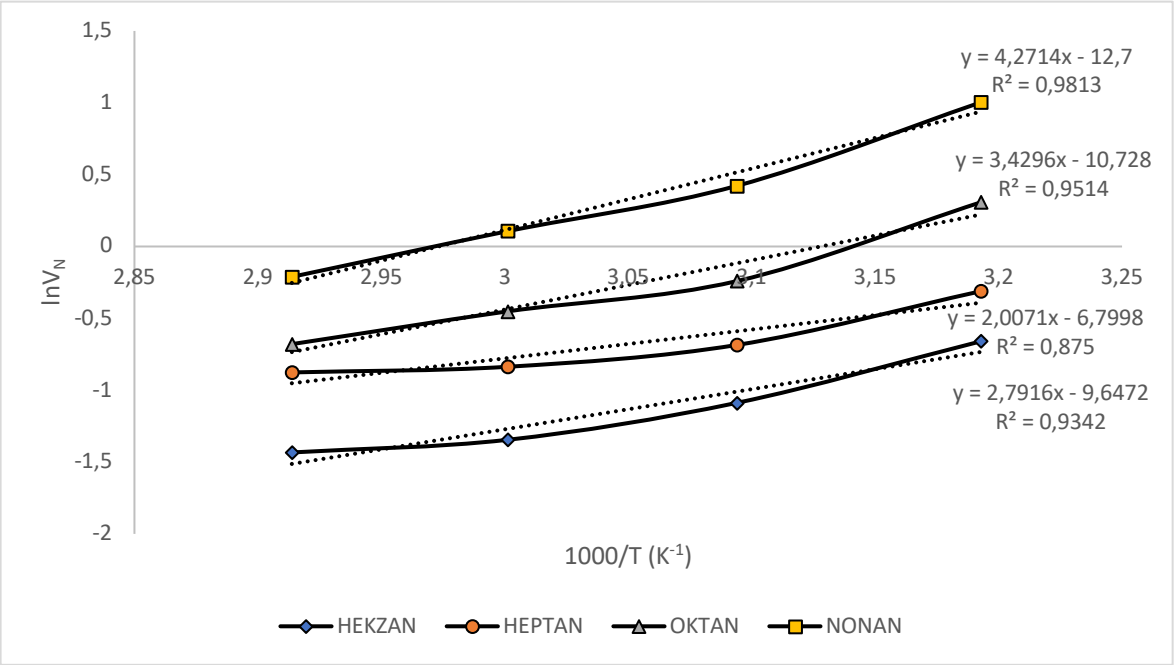
Şekil 8. 14. MK/CH nanokompoziti için RTlnVN– a.($\boldsymbol{\gamma_L^d}$)$^{1/2}$ grafiği

8.1.8. ŞP/CH nanokompoziti

Şeker Pancarı Küspesi/Kitosan nanokompoziti için n-alkanların elüsyon pikleri ve alıkonma hacimleri Çizelge 8.15'te verilmiştir.

Çizelge 8. 15. ŞP/CH nanokompoziti için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)

***n*-alkanlar**	**T (ºC)**	**T_0 (ºC)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	70	22,8	1379,4666	689,7340	0,65	0,658	0,2385
	60	22,8	1379,6062	689,8038	0,67	0,679	0,2605
	50	22,8	1379,5204	689,7609	0,692	0,704	0,3369
	40	22,8	1379,6217	689,8116	0,705	0,724	0,5170
***n*-Heptan**	70	23,6	1379,0291	689,5153	0,65	0,664	0,4163
	60	23,6	1378,4582	689,2298	0,67	0,685	0,4330
	50	23,6	1379,4614	689,7314	0,692	0,71	0,5040
	40	23,6	1378,6009	689,3012	0,705	0,732	0,7326
***n*-Oktan**	70	22,8	1378,8408	689,4211	0,65	0,667	0,5068
	60	22,8	1379,0477	689,5246	0,67	0,692	0,6368
	50	22,8	1378,9112	689,4563	0,692	0,72	0,7862
	40	22,8	1378,8822	689,4418	0,705	0,755	1,3604
***n*-Nonan**	70	23,8	1279,3073	590,0407	0,65	0,679	0,8059
	60	23,8	1281,0258	591,7602	0,67	0,711	1,1047
	50	23,8	1280,4047	591,0181	0,692	0,75	1,5170
	40	23,8	1280,1725	590,8950	0,705	0,812	2,7099

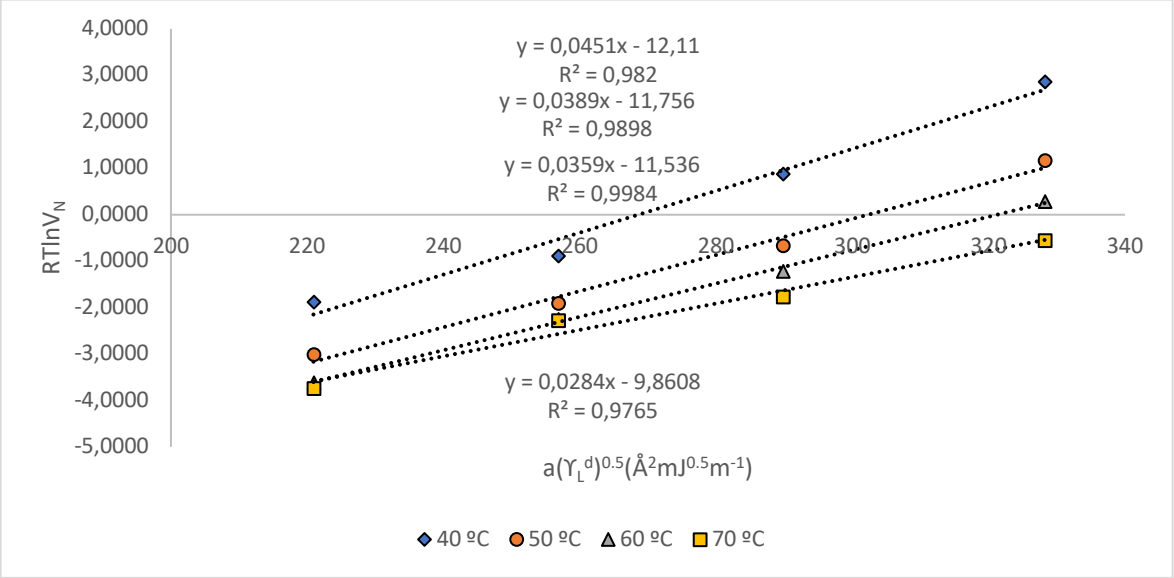


Şekil 8. 15. ŞP/CH nanokompoziti için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği

40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan RTlnVN değerleri Çizelge 8.16.'da verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 7.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_{Ld})^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 8.16.'daki RTlnVN değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 8.16.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_{sd} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 16. ŞP/CH nanokompoziti için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	RTlnVN (kj/mol)				**a. $(Y_L)^{1/2}$**
	40 (ºC)	**50 (ºC)**	**60 (ºC)**	**70 (ºC)**	
***n*-Hekzan**	-1,8826	-3,0137	-3,6144	-3,7323	220,9104
***n*-Heptan**	-0,8876	-1,8979	-2,2490	-2,2821	256,8165
***n*-Oktan**	0,8783	-0,6665	-1,2126	-1,7695	289,8341
***n*-Nonan**	2,8446	1,1544	0,2677	-0,5620	328,2707



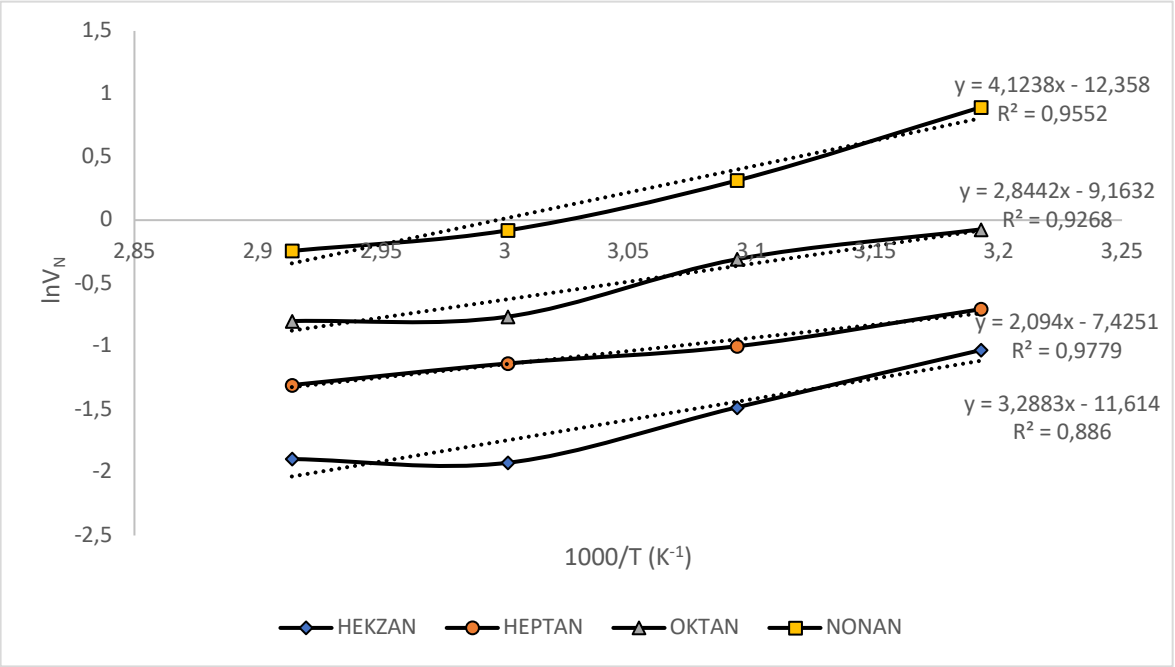
Şekil 8. 16. ŞP/CH nanokompoziti için RTlnVN– a.($\boldsymbol{\gamma_L^d}$)$^{1/2}$ grafiği

8.1.9. PK/CH nanokompoziti

Portakal Kabuğu Albedosu/Kitosan nanokompoziti için n-alkanların elüsyon pikleri ve alıkonma hacimleri Çizelge 8.17'de verilmiştir.

Çizelge 8. 17. PK /CH nanokompoziti için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 ℃)

***n*-alkanlar**	**T (ºC)**	**T_0 (ºC)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	70	20	1383,8055	691,9035	0,655	0,66	0,1505
	60	20	1386,9570	693,4792	0,674	0,679	0,1461
	50	20	1386,9404	693,4709	0,692	0,7	0,2268
	40	20	1386,7056	693,3535	0,716	0,729	0,3571
***n*-Heptan**	70	20,4	1383,1177	691,5596	0,655	0,664	0,2705
	60	20,4	1384,5109	692,2562	0,674	0,685	0,3210
	50	20,4	1384,6277	692,3146	0,692	0,705	0,3680
	40	20,4	1384,4571	692,2293	0,716	0,734	0,4938
***n*-Oktan**	70	21,4	1384,7001	692,3508	0,655	0,67	0,4493
	60	21,4	1384,7332	692,3673	0,674	0,69	0,4653
	50	21,4	1384,7312	692,3663	0,692	0,718	0,7335
	40	21,4	1384,7229	692,3622	0,716	0,75	0,9295
***n*-Nonan**	70	21,8	1279,6466	586,8344	0,655	0,683	0,7834
	60	21,8	1277,4177	584,8692	0,674	0,708	0,9223
	50	21,8	1278,3899	585,8311	0,692	0,744	1,3693
	40	21,8	1278,0356	585,1123	0,716	0,812	2,4478

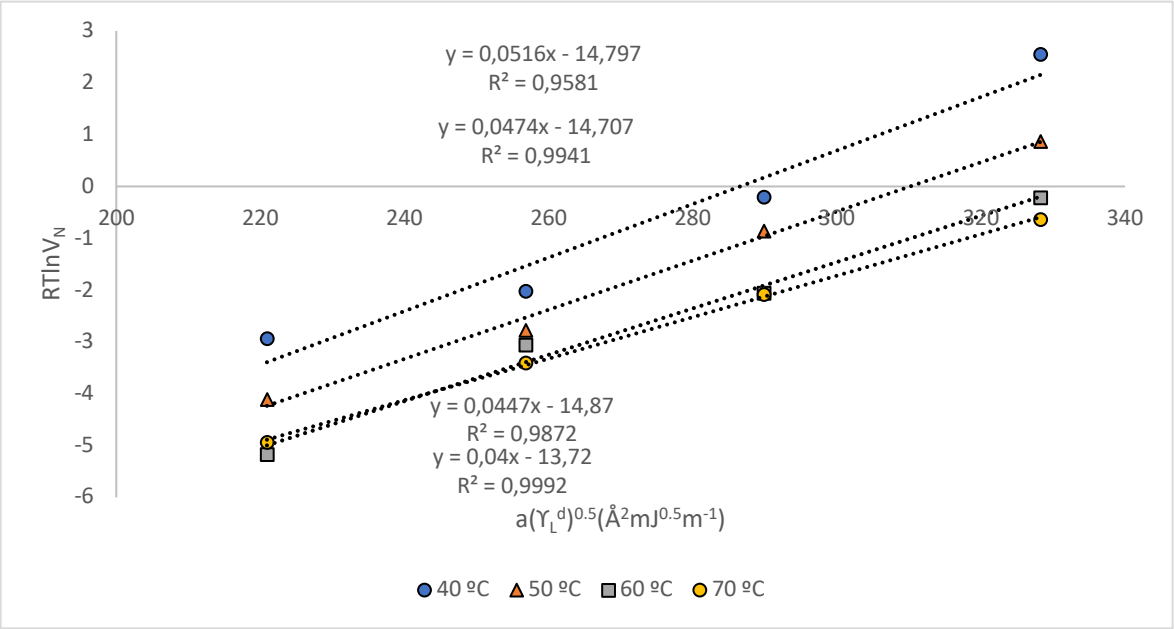


Şekil 8. 17. PK/CH nanokompoziti için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği

40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan RTlnVN değerleri Çizelge 8.18.'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 7.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_{Ld})^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 8.18.'deki RTlnVN değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 8.18.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_{sd} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 18. PK/CH için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	RTlnVN (kj/mol)				**a. $(Y_L)^{1/2}$**
	40 (ºC)	**50 (ºC)**	**60 (ºC)**	**70 (ºC)**	
***n*-Hekzan**	-2,9383	-4,1106	-5,1683	-4,9314	220,9104
***n*-Heptan**	-2,0137	-2,7694	-3,0533	-3,4044	256,8165
***n*-Oktan**	-0,2086	-0,8587	-2,0556	-2,0831	289,8341
***n*-Nonan**	2,5543	0,8706	-0,2172	-0,6358	328,2707



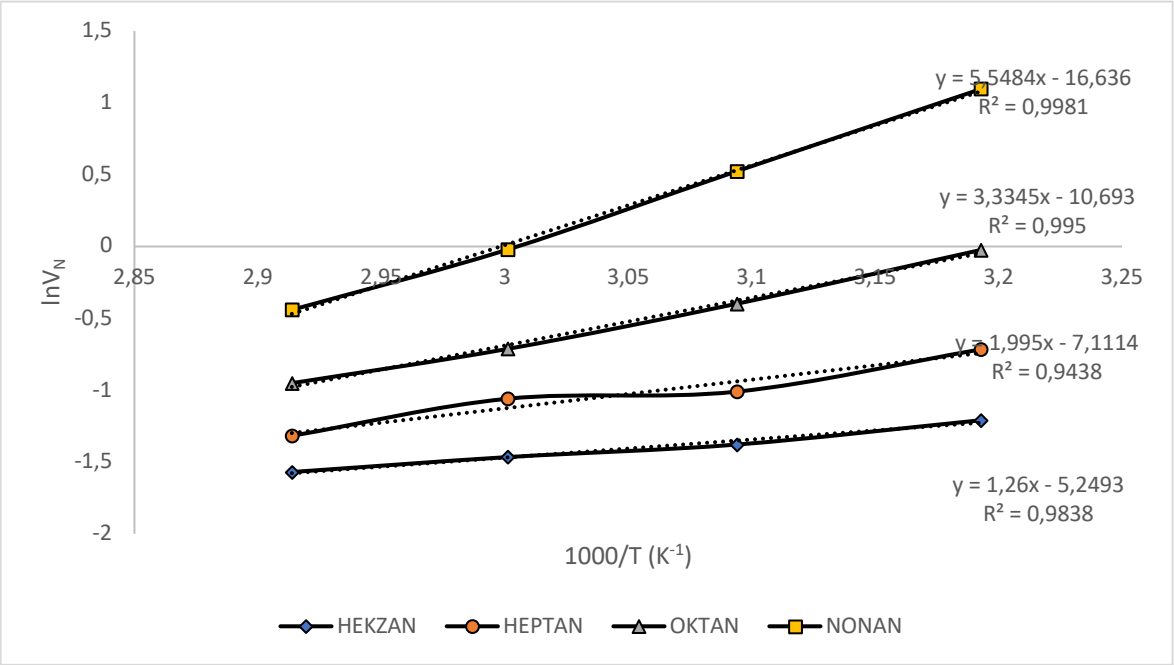
Şekil 8. 18. PK/CH nanokompoziti için RTlnVN– a.(γ_L^d)$^{1/2}$ grafiği

8.1.10. Gözenekli Kitosan

Gözenekli Kitosan için n-alkanların elüsyon pikleri ve alıkonma hacimleri Çizelge 8.19'da verilmiştir.

Çizelge 8. 19. Gözenekli CH için n-alkanların kromatografik pik şartları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi verileri (40-70 °C)

***n*-alkanlar**	**T (ºC)**	**T_0 (ºC)**	**P_g (mmHg)**	**$P_ç$ (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	70	23,6	1378,7767	689,3891	0,651	0,658	0,20814
	60	23,6	1378,8512	689,4263	0,669	0,677	0,23094
	50	23,6	1378,8719	689,4367	0,691	0,7	0,25201
	40	23,6	1379,0787	689,5401	0,71	0,721	0,29849
***n*-Heptan**	70	23,4	1379,7097	689,8555	0,651	0,66	0,26779
	60	23,4	1379,2235	689,6125	0,669	0,681	0,34665
	50	23,4	1379,2908	689,6461	0,691	0,704	0,36427
	40	23,4	1379,4201	689,7107	0,71	0,728	0,48876
***n*-Oktan**	70	23,8	1378,8822	689,4418	0,651	0,664	0,38629
	60	23,8	1378,9494	689,4754	0,669	0,686	0,49042
	50	23,8	1378,9546	689,478	0,691	0,715	0,67158
	40	23,8	1379,0994	689,5504	0,71	0,746	0,97621
***n*-Nonan**	70	23,4	1280,4844	591,1577	0,651	0,674	0,64338
	60	23,4	1282,3926	593,0815	0,669	0,705	0,97904
	50	23,4	1283,2071	593,8805	0,691	0,755	1,68923
	40	23,4	1282,5555	593,216	0,71	0,827	2,99113

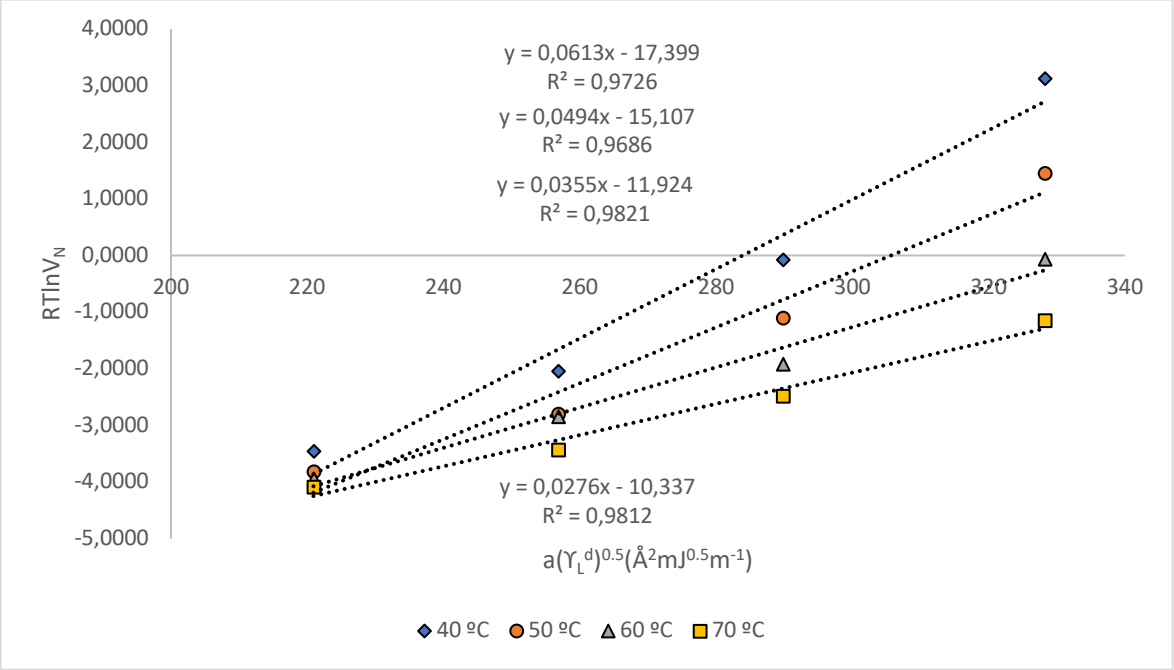


Şekil 8. 19. Gözenekli CH için 40-70 °C sıcaklık aralığında n-alkanlar için (1000/T) ye karşılık (lnV_N) grafiği

40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan RTlnVN değerleri Çizelge 8.20'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 7.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_{Ld})^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 8.20.'deki RTlnVN değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 8.20.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_{sd} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 20. Gözenekli CH için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	RTlnVN (kj/mol)				**a. $(Y_L)^{1/2}$**
	40 (ºC)	**50 (ºC)**	**60 (ºC)**	**70 (ºC)**	
***n*-Hekzan**	-3,4498	-3,8181	-3,9381	-4,0870	220,91
***n*-Heptan**	-2,0427	-2,7976	-2,8468	-3,4308	256,816
***n*-Oktan**	-0,0687	-1,1029	-1,9145	-2,4768	289,834
***n*-Nonan**	3,1263	1,4523	-0,0569	-1,1484	328,271



Şekil 8. 20. Gözenekli CH için RTlnVN– a.($\boldsymbol{\gamma_L^d}$)$^{1/2}$ grafiği

Çizelge 8. 21. Hammadde ve nanokompozitlerin yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri

Hammaddeler	Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, $\boldsymbol{\gamma_s^d}$, (mJ/m2)			
	40 ℃	**50 ℃**	**60 ℃**	**70 ℃**
Çimen Kırpıntıları	62,541	52,778	44,759	34,736
Muz Kabuğu	60,514	50,634	42,379	31,073
Şeker Pancarı Küspesi	37,829	31,884	22,947	19,290
Portakal Kabuğu Albedosu	44,799	38,075	32,021	27,303
Kitosan	30,635	23,828	14,916	11,642
Nanokompozitler	Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, $\boldsymbol{\gamma_s^d}$, (mJ/m2)			
	40 ℃	**50 ℃**	**60 ℃**	**70 ℃**
ÇK/CH	1,013	0,308	0,212	0,118
MK/CH	10,858	7,182	7,050	5,177
ŞP/CH	14,026	10,432	8,896	5,559
PK/CH	18,392	15,509	13,786	11,034
Gözenekli CH	25,913	16,852	8,711	5,241

9. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada nanoselüloz üretimi için seçilen hammaddelerin nem, kül, uçucu madde tayinleri yapılmıştır. Öğütülmüş hammaddelerin kaba analizleri Çizelge 9.1'de verilmiştir.

Çizelge 9. 1. Kullanılan hammaddelerin kaba analiz sonuçları

Kaba Analiz	Çimen (Kütlece %)	Muz (Kütlece %)	Şeker Pancarı (Kütlece %)	Portakal (Kütlece %)
Nem	6,5	7,6	5	6
Kül	8,9	8,8	8,5	7,8
Uçucu Madde	70,4	68	74	74
Sabit Karbon	14,2	15,6	12,5	12,2

9.1. Ters Gaz Kromatografisi Analizleri

Ters gaz kromatografisi (TGK), dinamik bir sorpsiyon tekniğidir. Geleneksel gaz kromatografisinden farklı olarak, ters gaz kromatografisi öncelikle kolonun içine toz, elyaf veya film şeklinde doldurulmuş katı maddeye odaklanır ve kolona uçucu olmayan bileşikler de enjekte edilir (Karakehya ve Bilgiç, 2014).

Ters gaz kromatografisinde, incelenecek örnek yani durağan faz kolona yerleştirilir. Bu fazı analiz etmek için, polarite, asitlik ve moleküler alan gibi bilinen özelliklere sahip uçucu test bileşikleri bir diğer adıyla problar kullanılır. Durağan fazın özellikleri problar ile durağan faz arasındaki etkileşimin alıkonma zamanı verilerinin yardımıyla belirlenir. Bu analizler sonsuz seyrelme ve sonlu derişim olmak üzere iki kromatografik koşul altında yapılabilir. Sonsuz seyrelmede sisteme çok düşük miktarda çözücü molekülü verilerek etkileşimlerinin yüzeyde bulunan yüksek enerji bölgelerinde gerçekleştiği varsayılır. Sonsuz seyreltme çalışıldığında, yüzey enerjisinin dispersif bileşeni, termodinamik parametreler ve asit/baz sabitleri gibi malzemenin yüzey karakteristiği analiz edilebilir. TGK, kaba ve gözenekli tozların yüzey enerjisini ölçmek için mükemmel bir yöntem sağlar.

Kolonda incelenecek bütün numuneler 150 μm <Dp <300 μm tanecik boyutuna elenerek analize hazır hale getirilmiştir. Kolon hazırlığının ilk adımında kolondan saf su geçirilmiş ardından asetonla temizleme işlemi yapılmış ve sıcaklığı 100 $°C$ olan etüvde

kuruması için bir gece bekletilmiştir. Dolgu maddesi kolona vakum yardımıyla doldurulmuştur. Kolonun iki ucu, numunelerin detektöre kaçmasını engellemek amacıyla cam yünü ile kapatılmıştır. Dedektör ucunun bağlantısı yapılmadan, sadece enjeksiyon kısmı bağlanarak analizdeki en yüksek çalışma sıcaklığında 1 saat boyunca kolondan taşıyıcı azot gazı geçirilerek dolgu maddesi şartlandırılmıştır.

Analizlere başlamadan önce uygun taşıyıcı gaz akış hızı ve kolon sıcaklığı ön denemeler yapılarak belirlenmiştir. Sonsuz seyrelme bölgesinde çalışıldığından emin olmak adına farklı enjeksiyon hacimlerinde (0,02 µL, 0,1 µL, 0,2 µL vs.) denemeler yapılmış ve elüsyon pikinin değişip değişmediği kontrol edilmiştir. Tüm analizler 0.1 µL enjeksiyon hacmine sahip, Hamilton gaz geçirmez şırınga kullanılarak otomatik enjektörde gerçekleştirilmiştir. Metan gazı kullanılarak kolondaki ölü zaman belirlenmiş her bir net alıkonma hacmi en az üç kez tekrarlanan analizlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Tüm analizlerde alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılmıştır. İncelenen maddeler için ters gaz kromatografisindeki çalışma koşulları Çizelge 9.2'de verilmiştir.

Çizelge 9. 2. Ters Gaz Kromatografisinde incelenen tüm maddelerin çalışma koşulları

İncelenen Maddeler	Dolgu Maddesi Miktarı (g)	Dedektör Sıcaklığı (°C)	Enjektör Sıcaklığı (°C)	Kolon Sıcaklığı (°C)
Saf Halleri				
Çimen Kırpıntısı	1	350	300	40-50-60-70
Muz Kabuğu	1	350	300	40-50-60-70
Şeker Pancarı Küspesi	1	350	300	40-50-60-70
Portakal Kabuğu Albedosu	1	350	300	40-50-60-70
Kitosan				
Nanokompozitler				
Çimen Kırpıntısı	0,5	350	300	40-50-60-70
Muz Kabuğu	0,5	350	300	40-50-60-70
Şeker Pancarı Küspesi	0,5	350	300	40-50-60-70
Portakal Kabuğu Albedosu	0,5	350	300	40-50-60-70
Kitosan	0,5	350	300	40-50-60-70

Ters gaz kromatografisi ile incelenen çimen kırpıntılar, muz kabuğu, şeker pancarı küspesi ve portakal kabuğu albedosu için 40-50-60-70 °C olmak üzere dört sıcaklık için hesaplanan γ_s^d değerleri Çizelge 9.3'te verilmiştir.

Çizelge 9. 3. Kullanılan hammaddelerin sıcaklıkla γ_s^d değerlerinin değişimi

Hammaddeler	Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, γ_s^d , (mJ/m2)			
	40 ℃	50 ℃	60 ℃	70 ℃
Çimen Kırpıntıları	62,541	52,778	44,759	34,736
Muz Kabuğu	60,514	50,634	42,379	31,073
Şeker Pancarı Küspesi	37,829	31,884	22,947	19,290
Portakal Kabuğu Albedosu	44,799	38,075	32,021	27,303
Kitosan	30,635	23,828	14,916	11,642

Nanoselüloz ve kitosan ile hazırlanan nanokompozitleri için 40-50-60-70 ℃ olmak üzere dört sıcaklık için hesaplanan γ_s^d değerleri Çizelge 9.3'te verilmiştir.

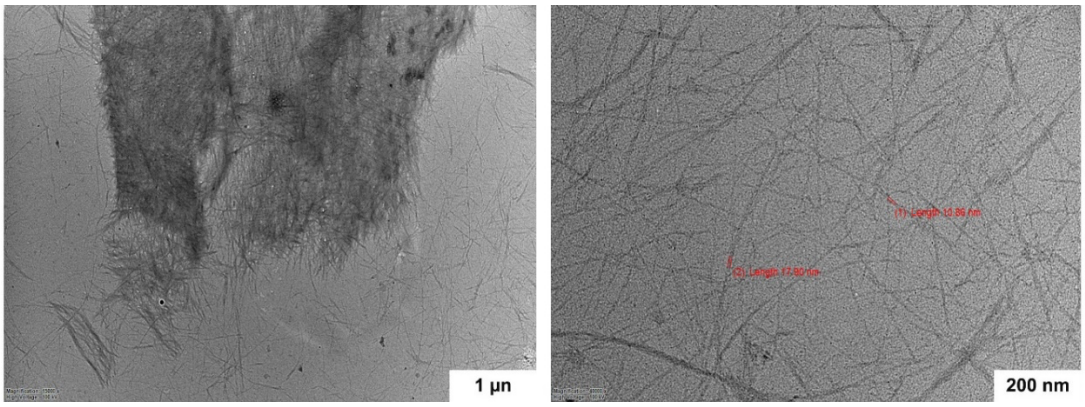
Çizelge 9. 4. Hazırlanan nanokompozitlerin sıcaklıkla γ_s^d değerlerinin değişimi

Nanokompozitler	Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, γ_s^d , (mJ/m2)			
	40 ℃	50 ℃	60 ℃	70 ℃
ÇK/CH	1,013	0,308	0,212	0,118
MK/CH	10,858	7,182	7,050	5,177
ŞP/CH	14,026	10,432	8,896	5,559
PK/CH	18,392	15,509	13,786	11,034
Gözenekli CH	25,913	16,852	8,711	5,241

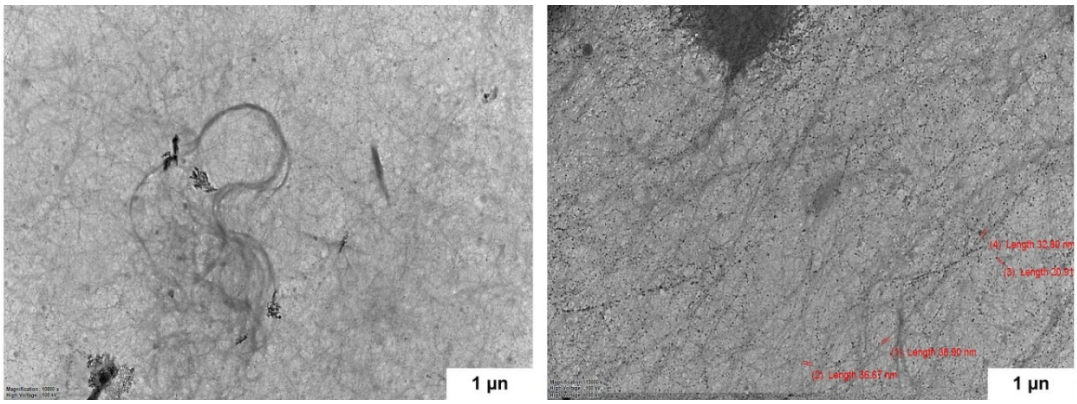
Deneysel sonuçlar, incelenen materyallerin değerlerinin, Gibbs serbest enerjisinin temel kavramı ile tutarlı olan artan kolon sıcaklığı ile yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeninin kademeli olarak azaldığını göstermektedir. Numunelerin saf hallerinin yüzey serbest enerjisi, elde edilen nanokompozitlerle kıyaslandığında daha yüksektir. Bunun sebebi olarak nanoselüloz dolgusunun kitosan içerisinde iyi dağılamaması gösterilebilir. Uygulama açısından, yüzey enerjisi ne kadar yüksek olursa, daha reaktif yüzey anlamına gelir. Biyokütle içeren dolgulu kompozitlerde polimerin varlığı yüzey enerjisini düşürmüştür.

9.2. TEM Analizi

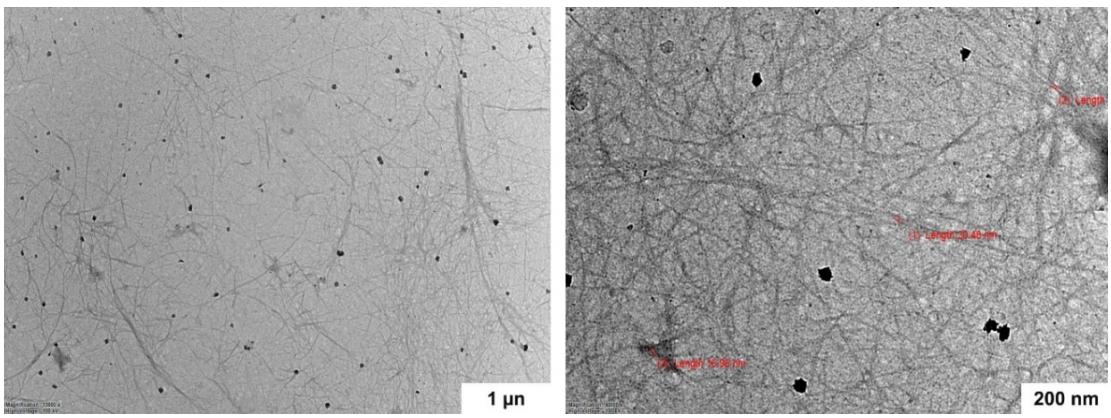
NCC numunelerinin yüzey morfolojisi incelemeleri için Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Şekil 9.1-9.4'te NCC numunelerinin TEM görüntüleri verilmiştir.



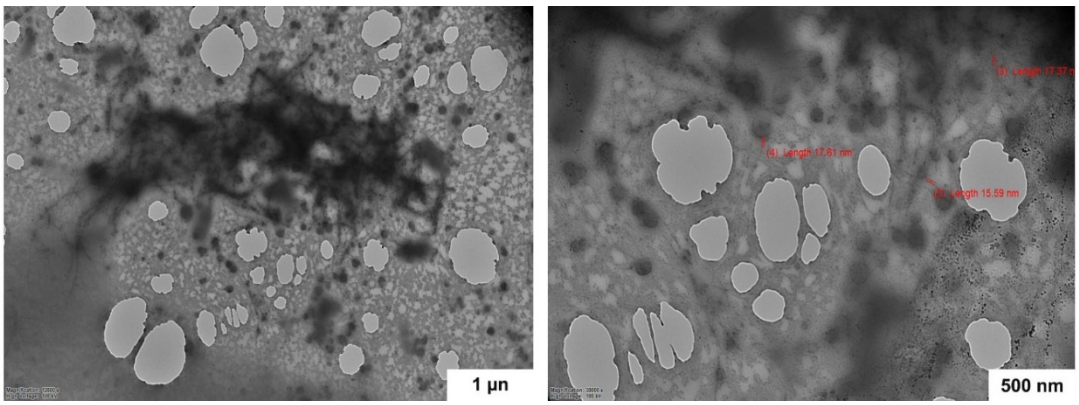
Şekil 9. 1. MK-NCC için 1 µm ve 200 nm'de TEM görüntüleri (genişlik: 10,86 nm-17,90 nm)



Şekil 9. 2. PK-NCC için 1 µm'de TEM görüntüleri (genişlik: 20,91 nm-36,67 nm)



Şekil 9. 3. ÇK-NCC için 1 µm ve 200 nm'de TEM görüntüleri (genişlik: 16,96 nm-20.48 nm)

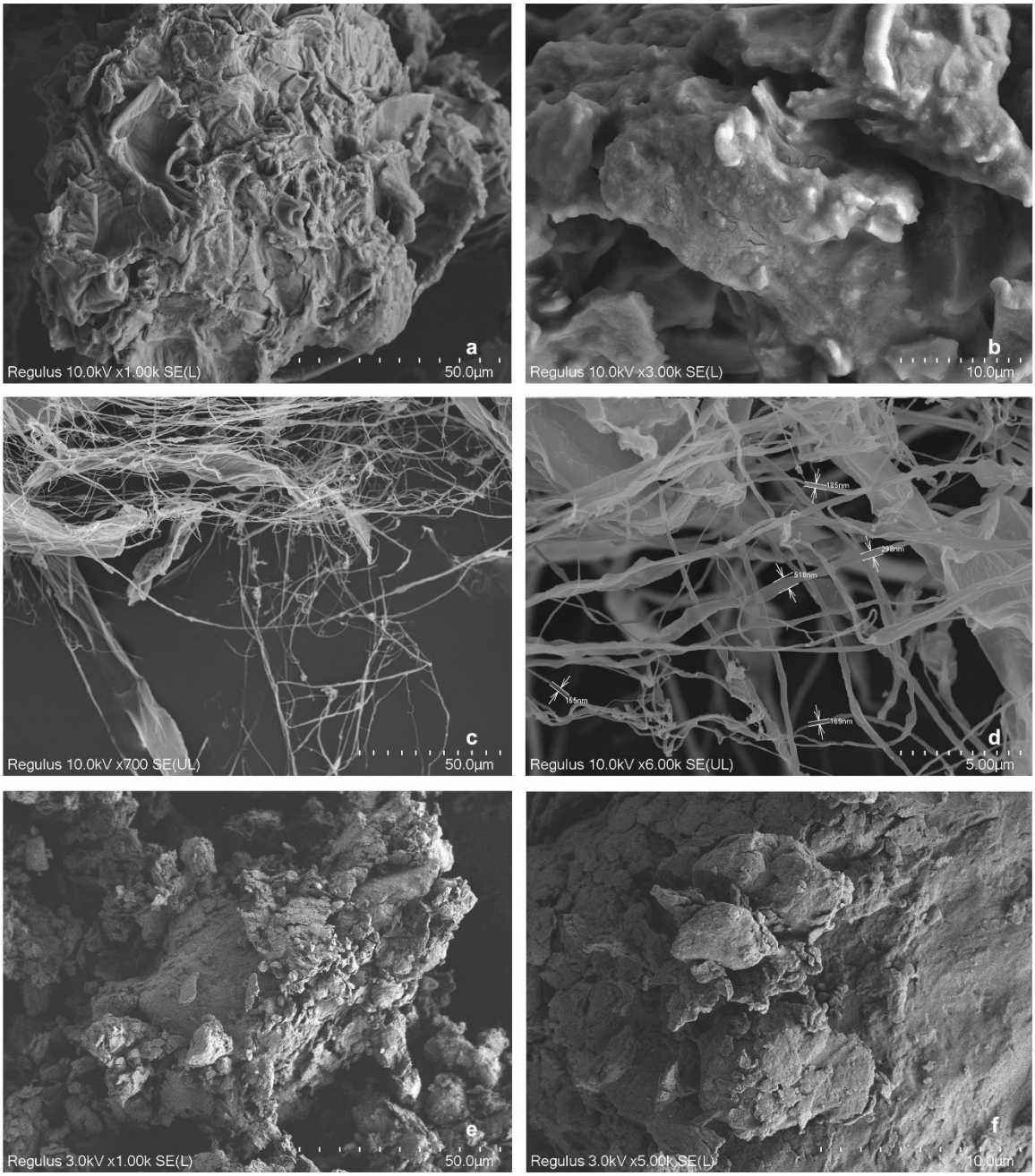


Şekil 9. 4. ŞP-NCC için 1 µm ve 500 nm'de TEM görüntüleri (genişlik: 15,59 nm-17,61 nm)

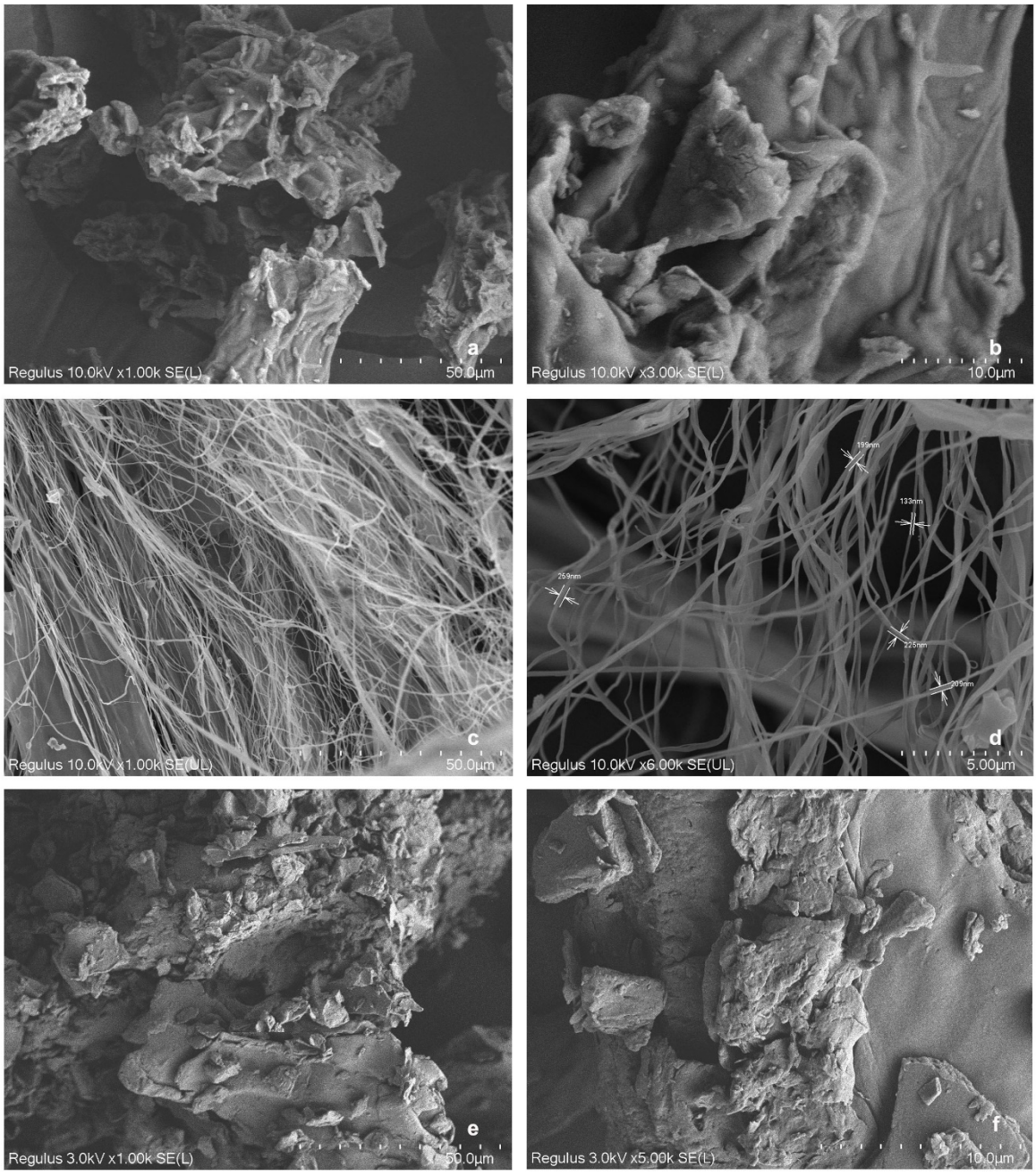
TEM görüntülerine göre NCC lifleri ağsı bir yapı oluşturmuş ve 10-40 nm genişliğe sahip tek tip küçük, çubuk benzeri yapılar üretilmiştir. Ortaya çıkan bu nanoyapılar "bıyık" veya nanokristaller olarak bilinir ve iğne benzeri yapılar (düz), yüksek kristalliği ve yüksek gerilme mukavemeti ile tanımlanır (de Campos vd., 2013). Bu özelliklerin gelişimi, yüksek en-boy oranından, geniş yüzey alanından ve yüzeyde hidroksil gruplarının bolluğundan kaynaklanmaktadır. Bazı çubuk benzeri yapıların uzunlamasına düzenlenmesi, hidrojen bağının varlığına bağlanabilir (Danial vd., 2020). ŞP-NCC numunesi diğerlerine kıyasla daha fazla kümelenmiştir. Bu da nispeten zayıf kararlı faza işaret etmektedir.

9.3. SEM Analizi

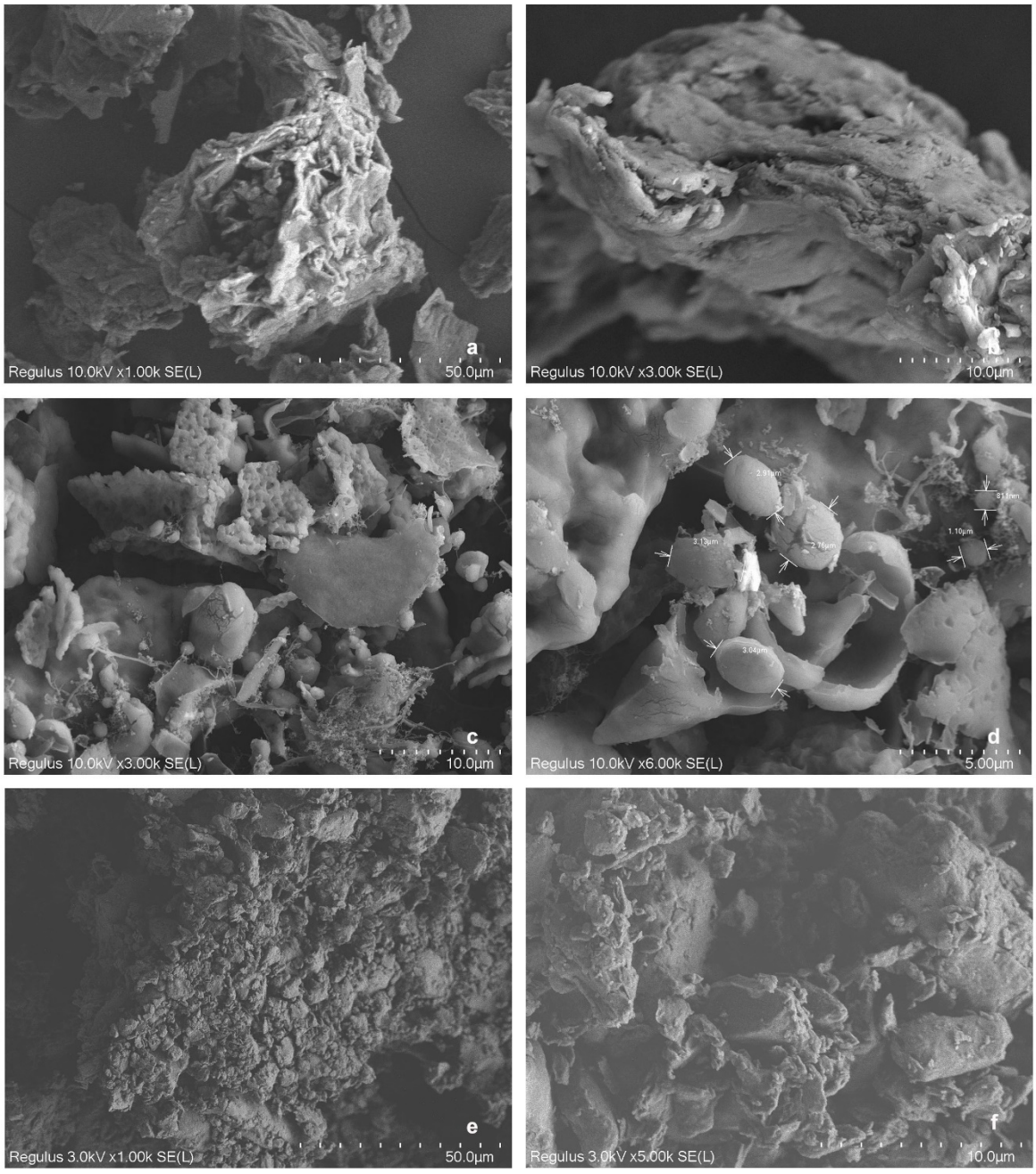
Kullanılan hammaddelerin (MK-PK-ŞP-ÇK-CH) ve elde edilen NCC'lerin yüzey morfolojisini araştırmak için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanıldı. Şekil 9.5-9.9'da hammaddelerin, nanokristal selülozların ve bunlardan elde edilen nanokompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



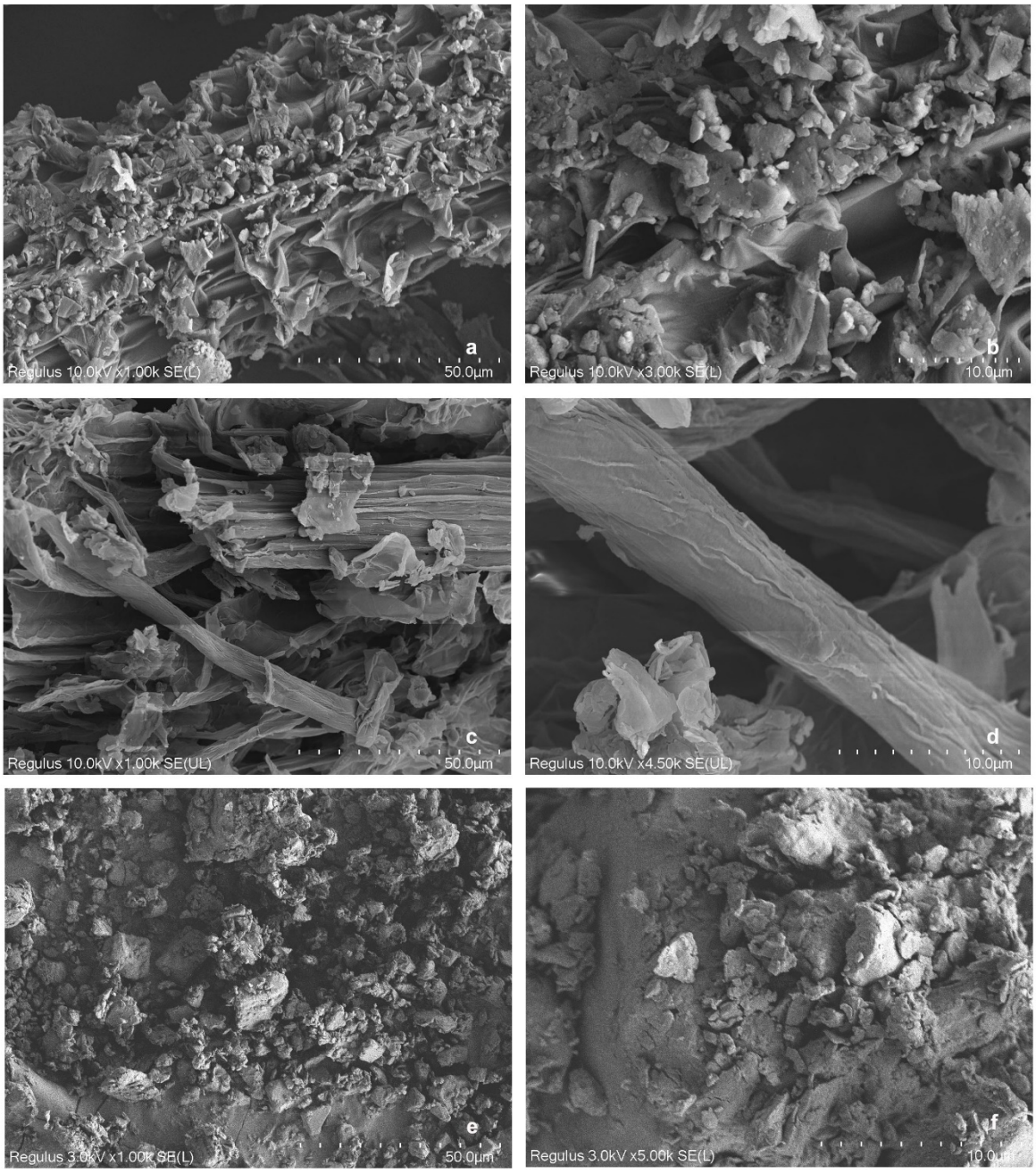
Şekil 9. 5. MK-HM (a ve b), MK-NCC (c ve d) ve MK-CH (e ve f) nanokompoziti için SEM görüntüleri (NCC genişlik: 169 nm-298 nm)



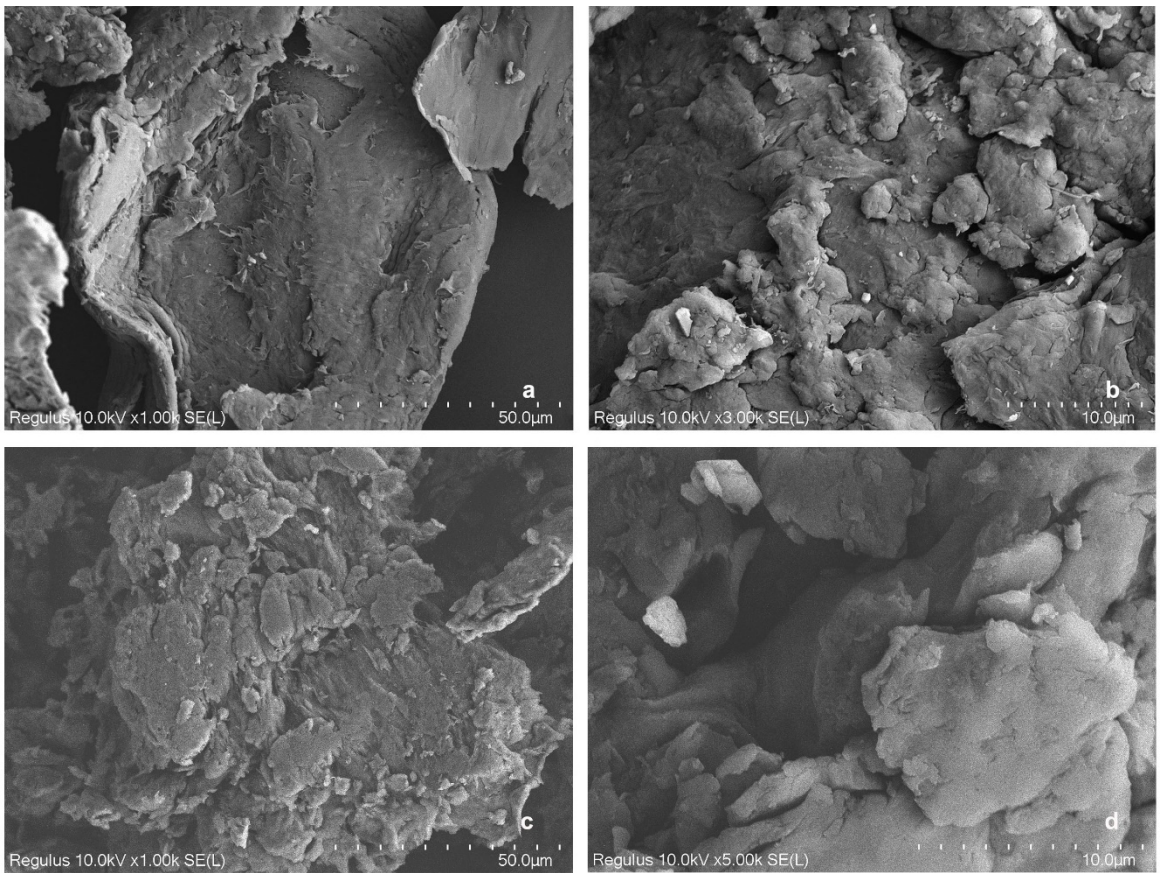
Şekil 9. 6. PK -HM (a ve b), PK-NCC (c ve d) PK-CH (e ve f) nanokompoziti için SEM görüntüleri (NCC genişlik: 133 nm-209 nm)



Şekil 9. 7. ŞP-HM (a ve b), ŞP-NCC (c ve d) ŞP-CH (e ve f) nanokompoziti için SEM görüntüleri (NCC çapı: 2,91 µm-811nm)



Şekil 9. 8. ÇK-HM (a ve b), ÇK-NCC (c ve d) ÇK-CH (e ve f) nanokompoziti için SEM görüntüleri



Şekil 9. 9. CH-HM (a ve b) ve Gözenekli CH (c ve d) için 50 ve 10 µm'de SEM görüntüleri

Tezcan vd. göre, yapı ne kadar fazla lifli olursa, malzemenin saflığı o kadar yüksek ve mevcut safsızlık miktarı o kadar düşük olur. Buna göre MK-NCC ve PK-NCC numunelerinin SEM görüntülerinden malzemenin 133 nm ile 250 nm aralığında genişliğe sahip lifli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. ŞP-NCC numunesinde ise liflerin küresel şekilde olduğu ve çaplarının 1-3 µm aralığında olduğu saptanmıştır. Meyabadi vd. yapmış olduğu bir çalışmada 0,526 µm ve 100 nm'den az küresel lifler elde edilmiştir (Fattahi Meyabadi vd., 2014). Mendes vd. ise 1-10 µm aralığında küresel ve düzensiz şekillere sahip partiküller ürettiğini bildirmişlerdir (Mendes vd., 2015).

Nanoselüloz dolgunun kitosan polimer matrisine dahil edilmesiyle indüklenen morfolojik değişimler Şekil 9.5-9.9'da görülmektedir. Nanoselüloz dolgu olmadan kitosandan hazırlanan film nispeten pürüzsüz bir yüzey sergilemiştir. Nanokompozitlerin SEM görüntülerinde topak benzeri yapılar görülmektedir. Küçük parçacık boyutundan dolayı kitosan matrisindeki dolgu maddesi dağılımının bireysel olarak gözlemlenmesi zordur.

9.4. EDX Analizi

EDX spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenen maddenin elementel bileşiminin tespit edilmesini sağlar. Çizelge 9.4'te numunelerin EDX analizi sonuçları verilmiştir.

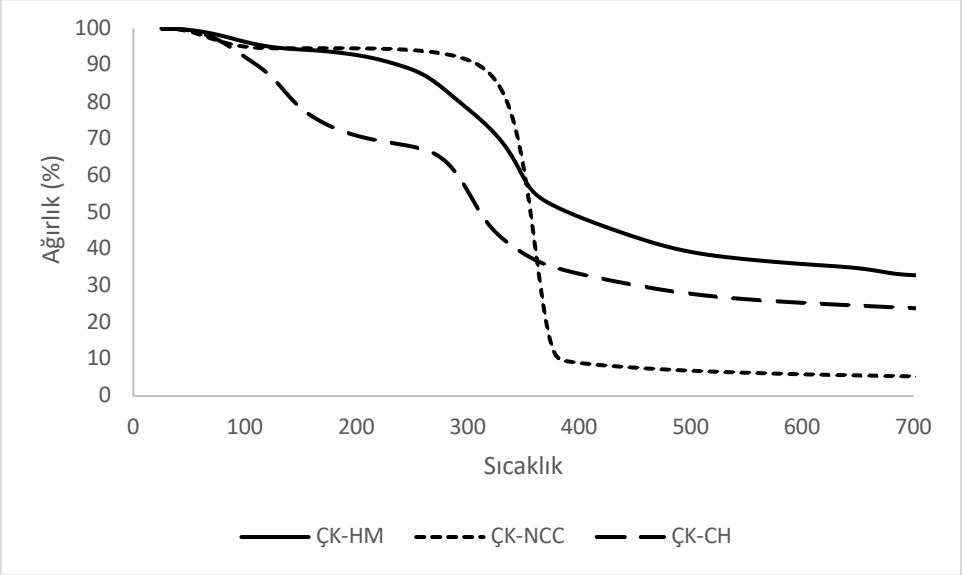
Çizelge 9. 5. Kullanılan hammaddelerin, nanoselülozların ve nanokompozitlerin EDX analizi

Element (Wt %)	***C***	***O***	***Cl***	***K***	***S***	***N***
MK-HM	45,9	20,19	8,18	25,73	-	-
MK-NCC	72,68	27,32	-	-	-	-
MK-CH	59,11	5,91	-	-	-	34,98
PK-HM	62,5	37,5	-	-	-	-
PK-NCC	66,5	33,5	-	-	-	-
PK-CH	59,43	5,69	-	-	-	34,89
ŞP-HM	64,63	35,37	-	-	-	-
ŞP-NCC	51,3	45,75	-	-	2,96	-
ŞP-CH	59,17	5,75	-	-	-	35,08
ÇK-HM	42,98	25,29	15,21	16,53	-	-
ÇK-NCC	57,04	42,96	-	-	-	-
ÇK-CH	58,98	5,99	-	-	-	35,03

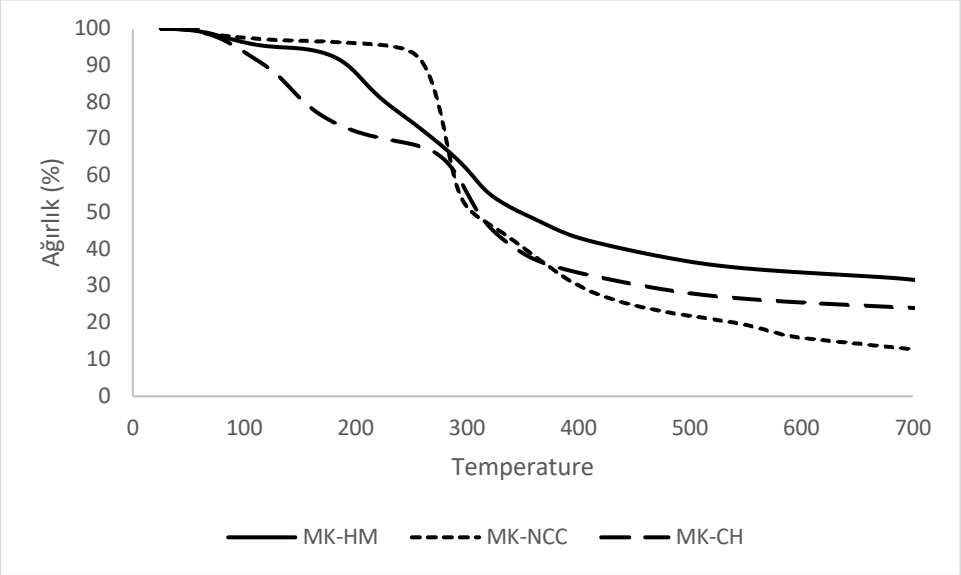
Çizelge 9.4 incelendiğinde selüloz izolasyon adımlarından sonra numunenin karbon ve oksijen içeriğinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, nanoselüloz üretiminde uçucu bileşenler ve safsızlıklar yapıdan uzaklaştırılırken yüksek karbon içeren lifsi yapıların meydana gelmesine bağlanabilir. ŞP-NCC numunesinde %2,96 kükürt bulunması ise asit hidrolizi sonrasında NCC'nin yüzeyine eklenen sülfat gruplarından kaynaklanmaktadır ve yıkama işleminde kükürtün iyi giderilemediğini gösterir. Nanokompozitlerde görülen azot varlığı ise kitosan polimerinde bulunan amin ($-NH_2$) grubundan kaynaklanmaktadır.

9.5. TGA Analizi

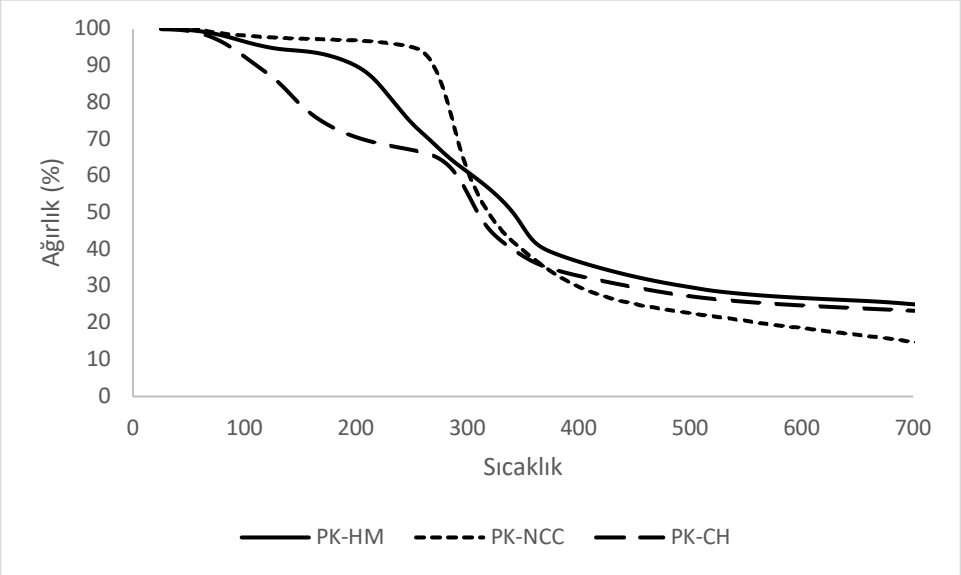
Hammaddelerden elde edilen nanoselülozun ve nanoselüloz ile hazırlanan nanokompozitlerin ısıl karakterizasyonu TGA analizi ile gerçekleştirilmiştir. TGA numunenin ağırlık kaybına uğradığı sıcaklığı saptar. Bu kayıp numunenin bozunduğunu veya buharlaştırdığını gösterir. Ağırlık kaybının olmadığı sıcaklık aralığı ise numunenin kararlı olduğu durumu ifade eder. TGA analizi N_2 atmosferi altında, 25-725 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.10-9.14'te hammadde, nanoselüloz ve kompozitler için elde edilen TGA eğrileri verilmiştir.



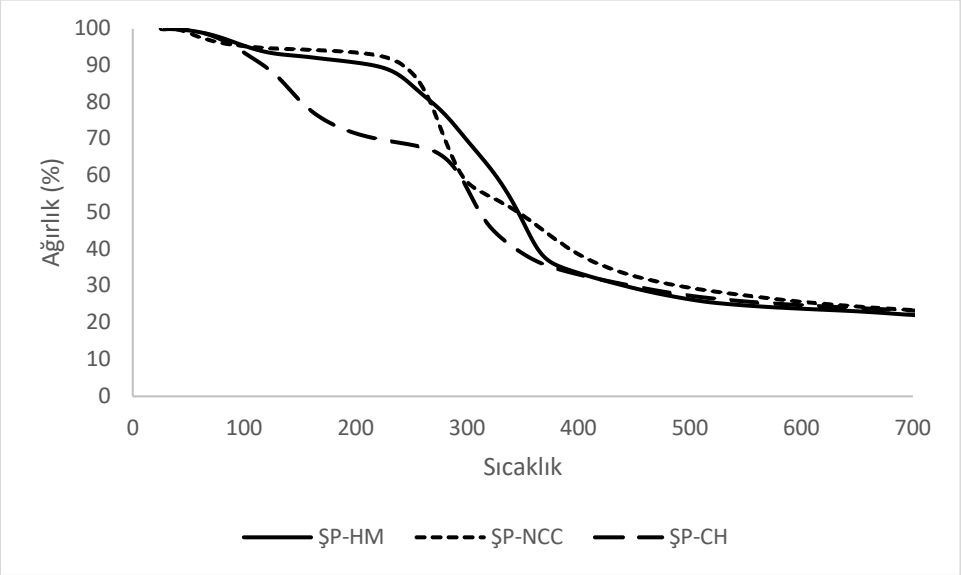
Şekil 9. 10. ÇK-HM, ÇK-NCC ve ÇK-CH'nin TGA eğrileri



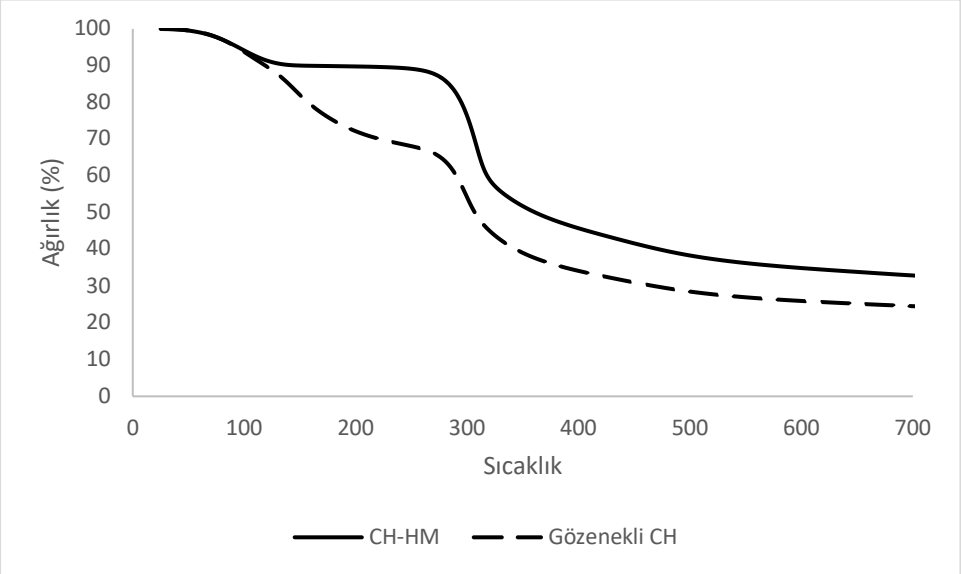
Şekil 9. 11. MK-HM, MK-NCC ve MK-CH'nin TGA eğrileri



Şekil 9. 12. PK-HM, PK-NCC ve PK-CH'nin TGA eğrileri



Şekil 9. 13. ŞP-HM, ŞP-NCC ve ŞP-CH'nin TGA eğrileri



Şekil 9. 14. CH-HM ve Gözenekli CH'nin TGA eğrileri

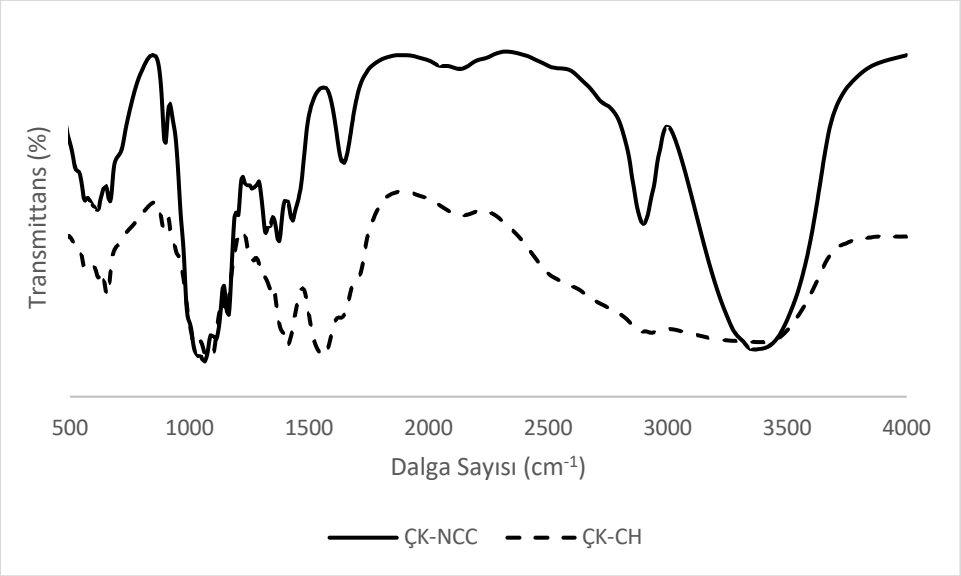
Yatay eğri, numunede bozunmanın olmadığını gösterir. Şekil 9.10-9.14'te gözlenen eğriler tipik bir TGA eğrisidir. 25-55 °C sıcaklık aralığında bulunan ilk ağırlık kaybı, esas olarak numunelerden emilen suyun ve diğer uçucu bileşiklerin uzaklaştırılması ile ilgilidir. Nanoselülozlarda genel olarak 250-350 ℃ arasında maksimum bozulma ile tek bir ağırlık kaybı adımı görülmüştür. İkinci değişim 200-300 ℃ sıcaklık aralığında endoterm pik vermektedir. Bunun sebebi olarak yapıda bulunan hemiselüloz içeriğinin bozunması gösterilebilir. Üçüncü değişim 300-400 ℃ sıcaklık aralığında gerçekleşmekte olup yine endoterm pik vermektedir. Bu pik temel olarak selülozik bozulmaya karşılık gelir. Dördüncü

değişim ise 550-600 ℃ sıcaklık aralığındadır ve esas olarak ligninin bozunmasıyla ilgilidir. Yapıda bulunan lignin, hemiselüloza göre daha zor uzaklaşır ve bu nedenle bozunma daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşir.

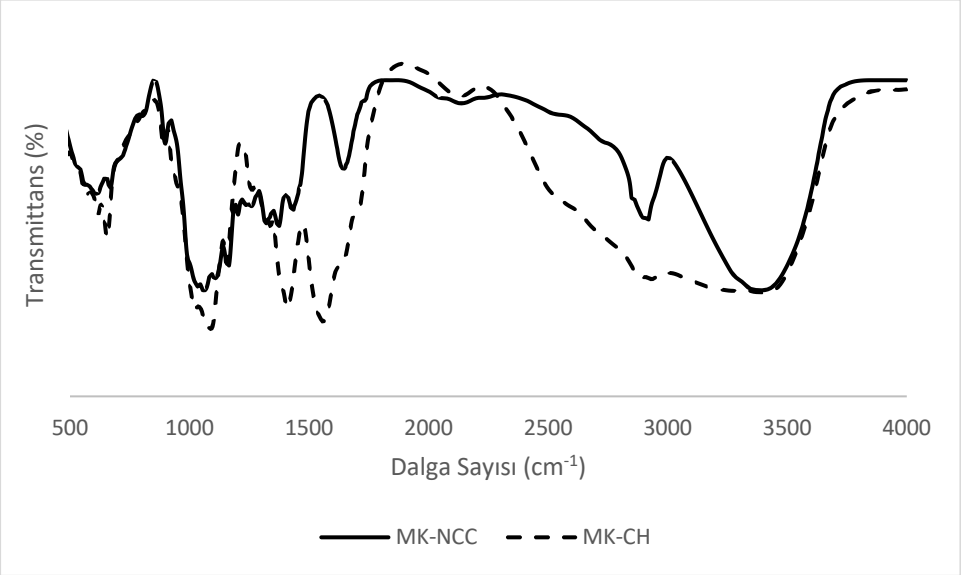
Şekil 9.10-9.14 incelendiğinde ağırlık kaybının 170-250°C arasında başladığı görülmektedir. Örneklere ait eğriler incelendiğinde %5 dolgu maddesi (NCC) içeren nanokompozitlerde ağırlık kaybının yaklaşık olarak aynı sıcaklıklarda başladığı görülmektedir.

9.6. FTIR Analizi

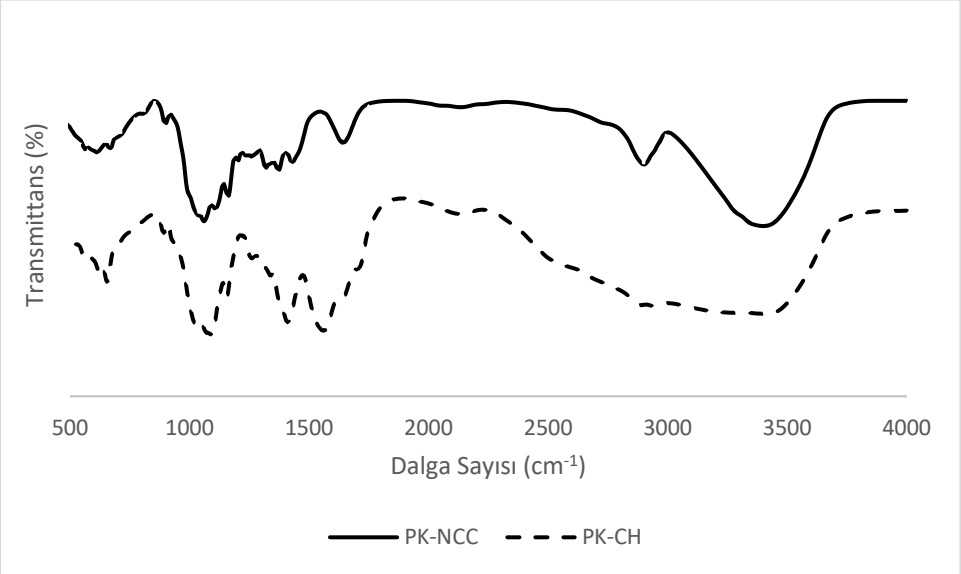
Elde edilen nanoselüloz süspansiyonlarının ve nanokompozitlerin fonksiyonel grubunun incelenmesi Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılarak yapılmıştır ve her fonksiyonel grupta gözlenen pik bazında yorumlanmıştır. Şekil 9.15-9.19'da nanoselüloz ve nanokompozit numunelerinin FTIR spektrumları verilmiştir.



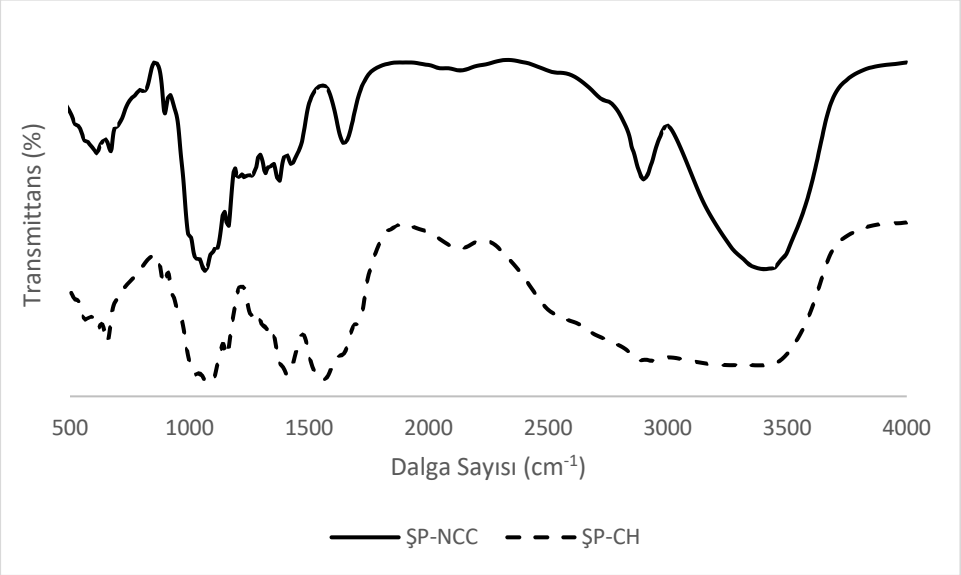
Şekil 9. 15. ÇK-NCC ve ÇK-CH numunelerinin FTIR spektrumları



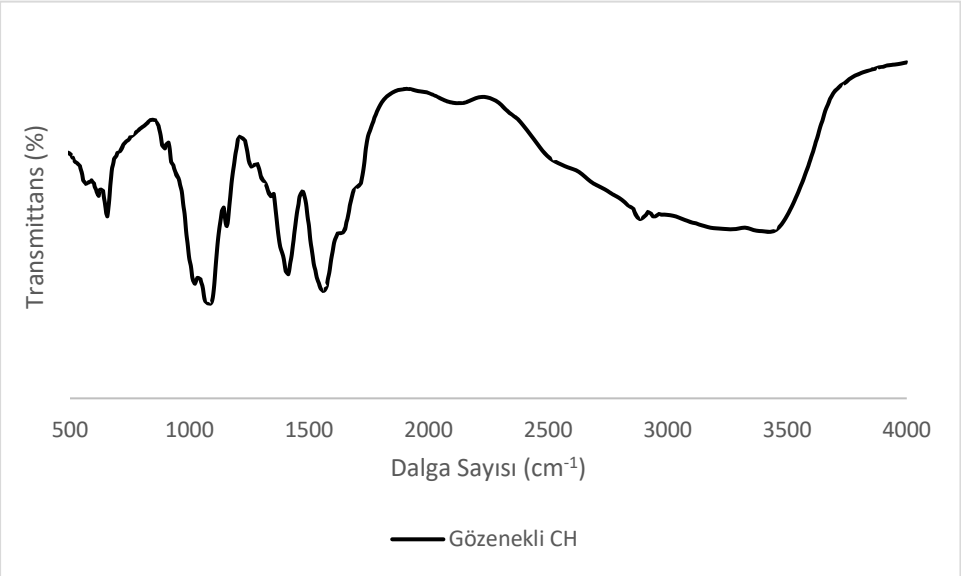
Şekil 9. 16. MK-NCC ve MK-CH numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 9. 17. PK-NCC ve PK-CH numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 9. 18. ŞP-NCC ve ŞP-CH numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 9. 19. Gözenekli-CH numunesini FTIR spektrumu

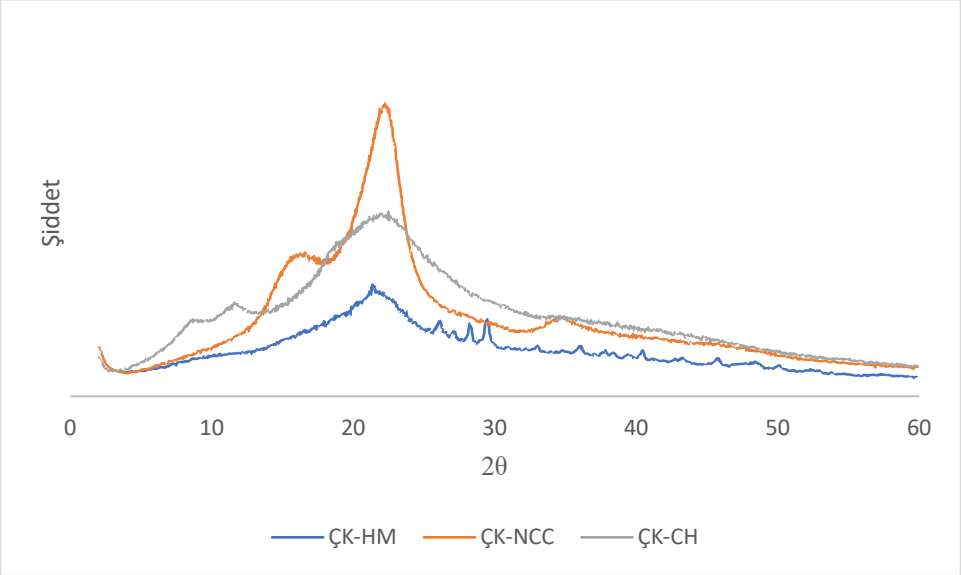
Tüm numunelerin spektrumları, yaklaşık 3400 cm^{-1}'de O-H gerilme titreşimini göstermiştir. Bu, yapılan kimyasal işlemler boyunca selüloz içeriğinin korunduğunun bir göstergesidir. 2900 cm^{-1}'deki pik, genel organik içeriğe karşılık gelen karakteristik C–H gerilme titreşiminden kaynaklanır. Beklendiği gibi bu durum, tüm örnekler için benzerdir (Danial vd., 2020). 1638-1648 cm^{-1} arasındaki bölge adsorbe olmuş su nedeniyle O-H bükülmesini ifade eder (Ditzel vd., 2017). 1372 cm^{-1}'deki pik, C-H eğilme titreşiminden kaynaklanır. 1260 cm^{-1}'deki pik, aril grubunun C–O bağının uzamasıyla ilgilidir. Bu,

saflaştırma aşamaları sırasında lignin ve hemiselülozun azaldığını gösterir. 1232 cm^{-1}'de görülen titreşim lignin ile ilgili olmakla birlikte eter, ester ve fenol gruplarında yaygın bir şekilde bulunan C–O–C bağını simgelemektedir (Danial vd., 2020). 1200 cm^{-1}'deki absorbans, asit hidrolizi sırasında yüzey hidroksil gruplarının esterleşme reaksiyonundan dolayı ortaya çıkan S=O titreşimini ifade eder. 1160 cm^{-1}'de ortaya çıkan pik, selülozun varlığından dolayı halka C–C bağını yansıtırken 1109 cm^{-1}'deki pik C–O–C glikozidik eter bağına karşılık gelir. 1060 cm^{-1}'deki pik, piranoz halkasındaki C-O-C gerilmesini ifade eder. 897 cm^{-1} civarında görülen pik ise selüloz molekülündeki β-glikozidik bağların varlığını kanıtlamaktadır (Ditzel vd., 2017).

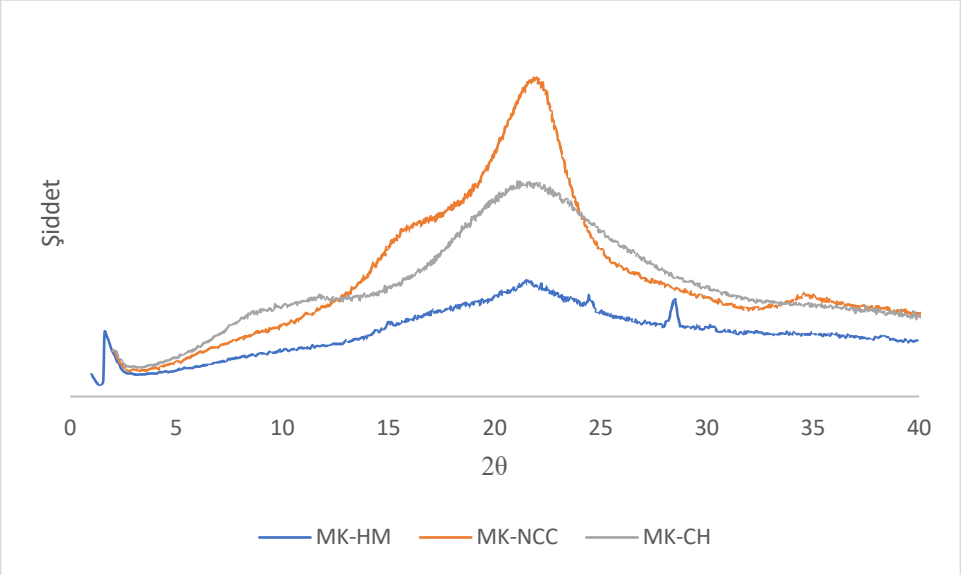
Spektrumlarda 3440 cm-1'de gözlenen geniş pik, kompozite adsorplanan serbest sudaki –OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu pik 3075 cm-1 civarında kitosana ait N–H düzlem içi eğilmesini büyük ölçüde perdelemektedir. 2850 cm-1 ve 2920 cm-1'de (–CH2 gerilme titreşimleri), 1638 cm-1'de (C=O gerilme), 1605 cm-1 (–NH2 gerilme) ve 1393 cm-1'de (amid III) kitosanın karakteristik bandları görülmektedir (Mandalia & Bergaya, 2006).

9.7. XRD Difraktogramları

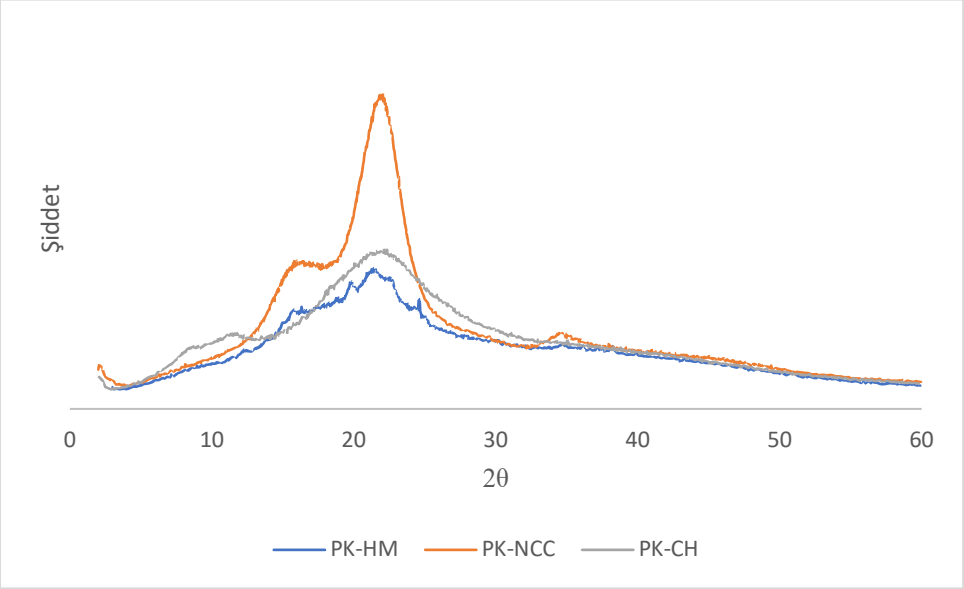
Hammadde, nanoselüloz ve nanokompozitlerin kristalliğindeki değişiklikleri görmek için X-ışını Difraktometrisi (XRD) cihazı kullanılmıştır. Bu yöntem, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içinde kırması esasına dayanır. Bu kırınım profilleri, her kristal faz için bir nevi parmak izi gibi davranır ve o kristali tanımlar. $2\theta = 4\text{-}30^{o}$ aralığındaki XRD analizleri sonucunda elde edilen kırınım desenleri Şekil 9.20-9.24'te verilmiştir.



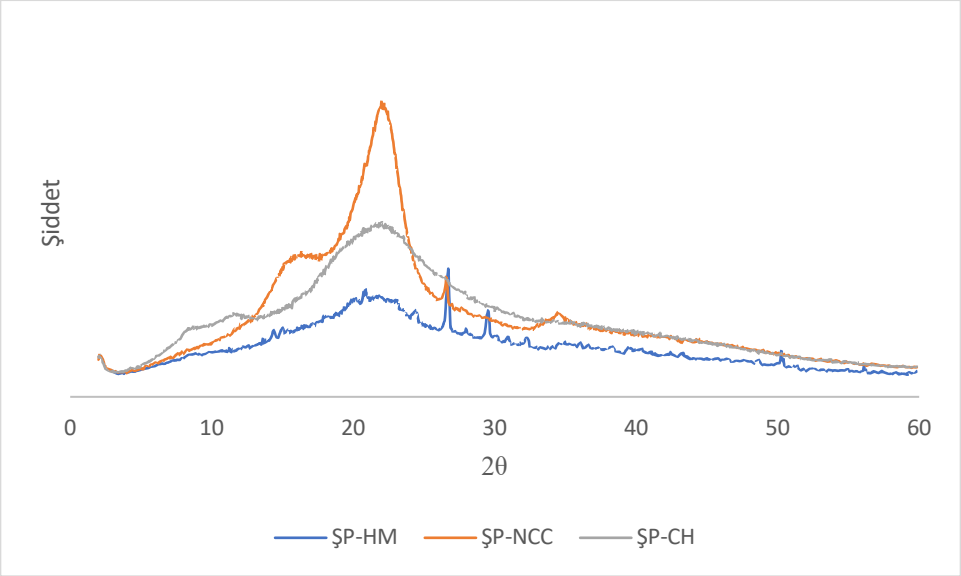
Şekil 9. 20. ÇK-HM, ÇK-NCC ve ÇK-CH için XRD difraktogramları



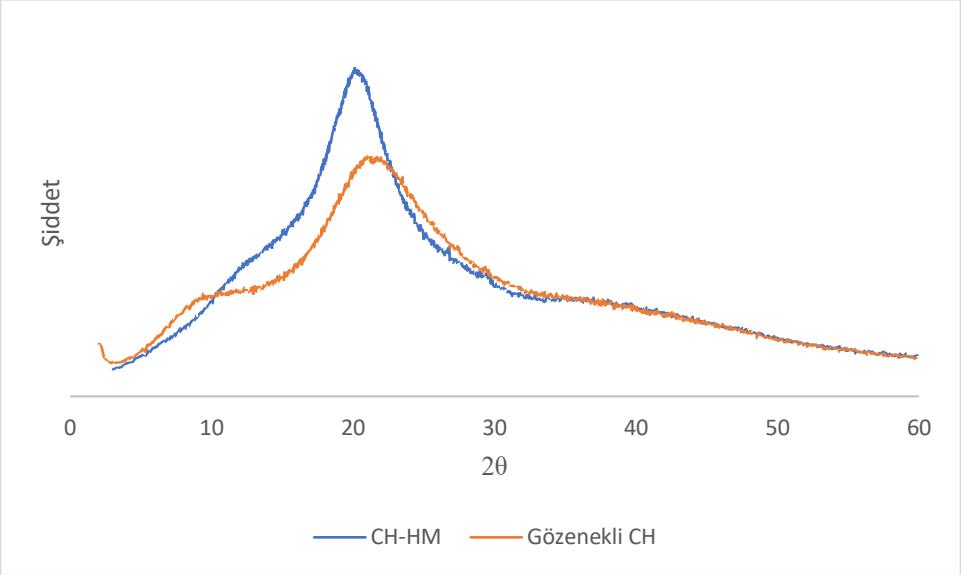
Şekil 9. 21. MK-HM, MK-NCC ve MK-CH için XRD difraktogramları



Şekil 9. 22. PK-HM, PK-NCC ve PK-CH için XRD difraktogramları



Şekil 9. 23. ŞP-HM, ŞP-NCC ve ŞP-CH için XRD difraktogramları



Şekil 9. 24. CH-HM ve Gözenekli CH için XRD difraktogramları

Şekillerde ortak olan 2θ = 22º civarında görülen pikin selülozik yapılı destek malzemesi life ait olduğu bilinmektedir. Ayrıca, 2θ = 11º ve 18º civarında görülen pikler kitosanın amorf ve kristal bölgelerini temsil eder (Hsu vd., 2012). 2θ = 26º ve 28º'de ortaya çıkan iki karakteristik kristal selüloz tepesinin belirgin bir varlığını göstermiştir (Bediako vd., 2017). Atıkların biyokütlesini temsil eden Bragg piklerine ek olarak, 11 º, 21,5º, 26º ve 28º'de dört ek pik de gözlendi. 2θ=11º ve 21,5º'deki bu iki tepe, amorf bölgeden sorumlu olan organik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Elde edilen XRD modeli, önceki çalışmalarla tutarlıdır (Langan vd., 2001; Puttaswamy vd., 2017).

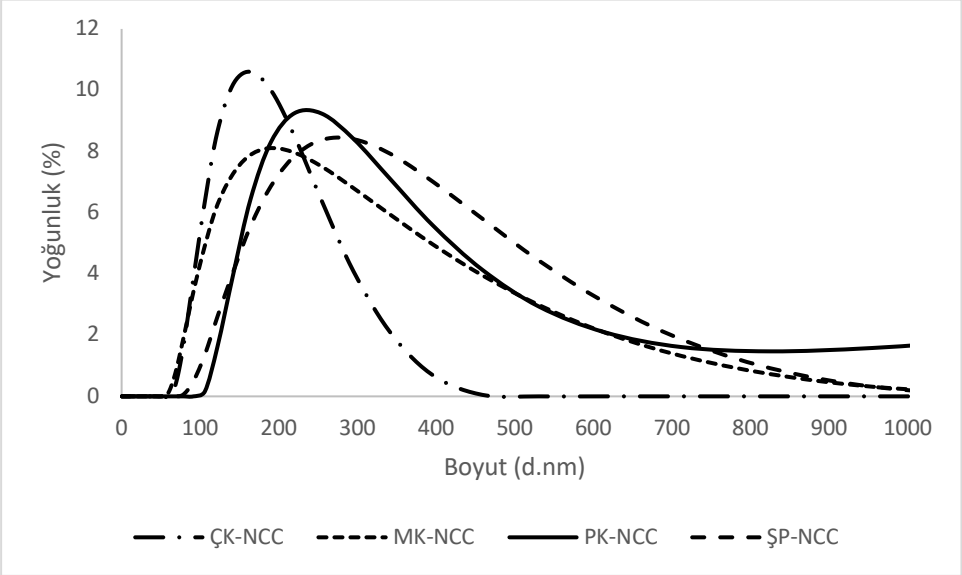
Dolgu maddesi katılmadan hazırlanan gözenekli kitosan 2θ = 11,8º, 16,4 º ve 22 º'de zayıf kristal tepe noktaları gösterdi. Bu literatürle uyumludur (Li vd., 2009). Gözenekli kitosana benzer şekilde, nanokompozitler de zayıf ve geniş kırınım tepe noktaları sergilemiştir. Nanokompozit malzemelerde selüloz ve kitosan arasındaki uyumluluk zayıf olsaydı, kırınım tepe noktaları saf hammaddelerle ile aynı konumlarda bulunurdu. Hammaddeler ile nanokompozitler karşılaştırıldığında yeni kırınım profilleri görülmektedir. Buradan yola çıkarak selüloz ve kitosanın nanokompozitlerde iyi uyumluluk gösterdiği sonucuna ulaşılabilir. Ayrıca, kırınım tepe noktalarının kayması, biyokompozitlerde polimer moleküllerinin yeni düzenlemelerinin olduğu anlamına gelir. Hem selüloz hem de kitosan, yapı değişikliklerine maruz kalması sonucu yeni hidrojen bağı ağları geliştirir. Böylelikle yeni kırınım profilleri oluşmuştur (Yang vd., 2016).

9.8. Zeta Size ve Zeta Potansiyel Ölçümü

Dinamik Işık Saçılması (DLS), bu çalışmada parçacık boyutu dağılımını ve ortalama parçacık boyutunu belirlemek için kullanılmıştır. Bu cihaz parçacık boyutu dağılımını, nanoselüloz süspansiyonun ortalama partikül büyüklüğünü ve numunenin polidispersite indeksini verir. DLS ile elde edilen sonuçlar Çizelge 9.6 ve Şekil 9.25'te verilmiştir.

Çizelge 9. 6. NCC numuneleri için DLS cihazından elde edilen Z-ortalama parçacık boyutları

	MK-NCC		**Boyut (d.nm)**	**% Yoğunluk**
Z-ortalama (d.nm):	238,8	Peak 1:	275,5	85,2
PDI:	0,449	Peak 2:	4122	14,8
	PK-NCC		**Boyut (d.nm)**	**% Yoğunluk**
Z-ortalama (d.nm):	346,1	Peak 1:	304,5	71,3
PDI:	0,354	Peak 2:	2339	28,7
	ŞP-NCC		**Boyut (d.nm)**	**% Yoğunluk**
Z-ortalama (d.nm):	366,7	Peak 1:	317,7	77
PDI:	0,505	Peak 2:	4172	23
	ÇK-NCC		**Boyut (d.nm)**	**% Yoğunluk**
Z-ortalama (d.nm):	358	Peak 1:	165,8	55,2
PDI:	0,773	Peak 2:	4184	44,8



Şekil 9. 25. NCC numuneleri için DLS ile elde edilen parçacık boyutu dağılımı

Z-ortalama, yoğunluğa göre ağırlıklandırılmış ortalama parçacık boyutudur. Polidispersite indeksi (PDI), numunenin süspansiyondaki homojenliğini tanımlar. PDI ne kadar yüksekse, örnek o kadar az homojendir. Genel olarak, PDI değeri 0.1'den küçük olan numuneler monodisperse karşılık gelir ve unimodal tepe verir. PDI değeri 0.1'den büyük olan numuneler polidispersdir ve bimodal veya tri-modal tepe noktaları verebilir (Bacha ve Demsash, 2021).

Bu çalışmada elde edilen pik unimodal idi ve partikül büyüklüğü dağılımı 200 nm ila 400 nm aralığındaydı. Sofla vd. (2016) ve Chattopadhyay vd. (2016) yapmış oldukları çalışmalarda, unimodal bir tepe ile sırasıyla yaklaşık 100 nm ve 348 nm'lik nanoselüloz boyutunu bildirmiştir. Nascimento vd. (2015) atık pamuk liflerinden unimodal bir tepe noktasına sahip 235 nm ortalama parçacık boyutuna sahip nanoselüloz ekstrakte etmiştir.

Zeta potansiyel, parçacık ile içinde bulunduğu sıvı arasında oluşur ve nanosüspansiyonların fiziksel stabilitesini anlamak, yüzey yükünü tahmin etmek için yapılan bir karakterizasyon tekniğidir (Joseph & Singhvi, 2019). Zeta potansiyel değerleri tipik olarak +100 ila −100 mV aralığındadır. Zeta potansiyelin büyüklüğü, kolloidal stabilitenin bir tahminini verir. >+25 mV veya <−25 mV değerlerine sahip nanopartiküllerin zeta potansiyeli genellikle yüksek derecede kararlılığa sahiptir (Shnoudeh vd., 2019).

Sülfürik asit kullanılarak asit hidrolizi ile selüloz nanopartiküllerinin izolasyonu sırasında, selülozun amorf bölgeleri tercihen hidrolize edilir ve yüzey hidroksil gruplarının bir kısmı sülfat grupları ile ikame edilir. Bu da partiküllere negatif yüklü bir grup verir. Nanoselüloz yüzeyindeki bu yük, asit hidroliz etkinliğinin iyi bir göstergesi olarak rapor edilen Zeta potansiyel değeri ile doğrudan ilişkilidir ve kararlı, kolloidal bir süspansiyon oluşumu hakkında bilgi verir (Benini vd., 2018).

Çizelge 9.7'de elde edilen NCC süspansiyonlarına ait zeta potansiyel değerleri verilmiştir. Zeta potansiyel değerleri baz alındığında en kararlı süspansiyona sahip olan numunenin PK-NCC olduğu görülmektedir. Diğer NCC süspansiyonlarının -15 mV'den yüksek zeta potansiyel değerleri parçacıkların ilk aglomerasyonunu temsil eder. Dolayısıyla zayıf fiziksel stabiliteye sahip oldukları söylenebilir. Bu da asit hidrolizinin etkin bir şekilde gerçekleştirilemediğini gösterir ve polimer matrislerde güçlendirici maddeler olarak hareket etme yeteneklerini tehlikeye atabilir.

Çizelge 9. 7. NCC süspansiyonlarının zeta potansiyel değerleri

Numune	Zeta Potansiyel (mV)
MK-NCC	-14,2
PK-NCC	-37,9
ŞP-NCC	-6,68
ÇK-NCC	-1,49

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çevre koruma bilincinin artmasıyla birlikte bitkisel kaynaklardan elde edilen ve çevre dostu bir polimer olan selülozun kullanımı artmaktadır. Selüloz nanokristallerinin kompozit malzemelerin üretiminde geniş bir uygulama alanına sahip olduğu görülmektedir. Özellikle biyopolimerlerin zayıf olan mekaniksel özelliklerinin ve gaz bariyer özelliklerin geliştirilmesinde, tarımsal atıklardan üretilen selüloz nanokristallerinin oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Malzemelerin ısıl, yanma, yüzey ve morfolojik özellikleri incelemek için birçok geleneksel teknik kullanılmıştır. Bu teknikler; Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X Işını kırınım dağılımı (XRD) yöntemi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Termogravimetrik Analiz (TGA), zeta size ve zeta potansiyel ölçümleridir. Ayrıca hammaddelerin, polimerin ve nanokompozitlerin yüzey özellikleri Ters Gaz Kromatografisi (TGK) yöntemiyle belirlenmiştir.

Dört farklı biyokütle atığı (bahçe çimeni kırpıntıları, muz kabuğu, portakal kabuğu albedosu ve şeker pancarı küspesi) öncelikle yağsı ve mumsu safsızlıklardan arındırılmak için selüloz ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu dört hammaddeden nanokristal selülozlar (NCC) asit hidrolizi ve saf suya karşı diyaliz edilerek hazırlanmıştır. NCC numunelerinin yüzey morfolojisi incelemeleri TEM ile yapılmıştır. TEM görüntülerine göre; ÇK-NCC numunesi diğerlerine kıyasla daha lifli kristal bir yapı, ŞP-NCC numunesi diğerlerine kıyasla daha fazla kümelenmiş amorf bir yapı sergilemiştir.

Nanokompozit filmlerin hazırlanmasında çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen nanokristal selülozlar kitosan matrisini güçlendirmek için dolgu maddesi (ağırlıkça %5 oranında) olarak kullanılmıştır. Tüm malzemelerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar FTIR analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki FTIR spektrumları ile benzerlik göstermektedir. Bu durum malzemelerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

Kullanılan hammaddelerin, hammaddelerden elde edilen nanokristal selülozların ve nanokristal selüloz dolgulu nanokompozitlerin ısıl karakterizasyonu TGA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. TGA eğrilerinden elde edilen nanokristal selülozlarda biyokütlelerin yapısında bulunan lignin ve hemiselülozun uzaklaştırıldığı dolayısıyla bozunmanın daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği anlaşılmıştır. Elde edilen nanokompozitlerde ağırlık kaybının yaklaşık olarak aynı sıcaklıklarda başladığı görülmüştür.

Kullanılan hammaddelerin, hammaddelerden elde edilen nanokristal selülozların ve nanokristal selüloz dolgulu nanokompozitlerin yüzey morfolojisini araştırmak için SEM kullanılmıştır. SEM mikrografiklerinden hareketle, sentezlenen NCC'lerin 133 nm ile 250 nm aralığında genişliğe sahip lifli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Şeker pancarı küspesinden elde edilen selüloz ise küresel bir yapılanma göstermiştir. EDX analizlerinden hareketle nanoselülozların numunelerin saf hallerine kıyasla daha yüksek oranda C ve O_2 içerdiği görülmektedir. Nanokristal selüloz dolgunun kitosan polimer matrisine dahil edilmesiyle elde edilen morfolojik değişimler, nanoselüloz dolguların kitosan polimeri içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir.

Kullanılan hammaddelerin, hammaddelerden elde edilen nanokristal selülozların ve nanokristal selüloz dolgulu nanokompozitlerin kristalliğindeki değişiklikleri belirlemek için XRD tekniği kullanılmıştır. Numunelerin XRD difraktogramlarından; hammaddelerden elde edilen selüloz numunelerinde lignin ve hemiselülozun uzaklaştırıldığı kristal formda elde edilebildiklerini göstermiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin XRD desenlerinden nanokristal selülozun ve kitosanın iyi uyumluluk gösterdiği homojen bir dağıldım elde edilmiştir.

Zeta Size ve Zeta potansiyel ölçümü; Z-ortalama, yoğunluğa göre ağırlıklandırılmış ortalama parçacık boyutudur. Zeta potansiyel değerleri baz alındığında en kararlı süspansiyona sahip olan numunenin PK-NCC olduğu görülmektedir.

Kullanılan hammaddelerin, kitosanın ve NCC selüloz katkılı nanokompozitlerin yüzey enerjileri 40-70 ^{o}C sıcaklık aralığında TGK tekniği ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; Çimen kırpıntıları en yüksek yüzey enerjisinin dağılım bileşeni değerine sahiptir. Saf kitosanın yüzey enerjisinin dağılım bileşeni oldukça düşüktür. Çimen kırpıntısı nanokristal selülozu kullanılarak hazırlanan nanokompozit en düşük yüzey enerjisinin dağılım bileşenine sahiptir.

Biyobozunur polimerler, biyolojik olarak parçalanabilme ve yenilenebilir kaynaklardan üretilebilme ve geliştirilebilme özelliklerine sahip polimerlerdir. Doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler biyobozunur, yenilenebilir, çevre dostu ve anti-kanserojen oldukları için petro-kimyasal bazlı plastiklerin yerine geçebilecek iyi materyaller olarak görülmektedir. Ayrıca son yıllarda çevre dostu ambalaj konusundaki taleplerin yoğunlaşması ve teknolojik gelişmeler biyopolimerlerin petrol bazlı plastikler gibi işlenmesine olanak sağlamıştır. Uygulama alanlarındaki ihtiyaçlara göre, farklı karakterizasyon teknikleri ile hazırlanan malzemelerin çeşitli özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Khalil, H. P. S., Bhat, A. H., & Ireana Yusra, A. F., 2012, Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review, Carbohydrate Polymers, 87(2), 963-979.

Adiguzel, A. O., 2013, Pre-treatment and hydrolysis methods for bioethanol production from lignocellulosic material, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 17(3), 381-397.

Khorairi, A. N. S., Sofian-Seng, N.-S., Othaman, R., Abdul Rahman, H., Mohd Razali, N. S., Lim, S. J., & Wan Mustapha, W. A., 2021, A Review on Agro-industrial Waste as Cellulose and Nanocellulose Source and Their Potentials in Food Applications, Food Reviews International, 1-26.

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

Alonso, M. J., & Sánchez, A., 2010, The potential of chitosan in ocular drug delivery, Journal of Pharmacy and Pharmacology, 55(11), 1451-1463.

Aşkın, A., & Bilgiç, C., 2005, Thermodynamics of adsorption of hydrocarbons on molecular sieves NaY and CaY by inverse gas chromatography, Chemical Engineering Journal, 112(1-3), 159-165.

Ayala, J. R., Montero, G., Coronado, M. A., García, C., Curiel-Alvarez, M. A., León, J. A., Sagaste, C. A., & Montes, D. G., 2021, Characterization of Orange Peel Waste and Valorization to Obtain Reducing Sugars, Molecules, 26(5), 1348.

Bacha, E. G., & Demsash, H. D., 2021, Extraction and Characterization of Nanocellulose from Eragrostis Teff Straw: In Review.

Beck-Candanedo, S., Roman, M., & Gray, D. G., 2005, Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions, Biomacromolecules, 6(2), 1048-1054.

Bediako, J. K., Reddy, D. H. K., Song, M.-H., Wei, W., Lin, S., & Yun, Y.-S., 2017, Preparation, characterization and lead adsorption study of tripolyphosphate-modified waste Lyocell fibers, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(1), 412-421.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Benini, K. C. C. de C., Voorwald, H. J. C., Cioffi, M. O. H., Rezende, M. C., & Arantes, V., 2018, Preparation of nanocellulose from Imperata brasiliensis grass using Taguchi method, Carbohydrate Polymers, 192, 337-346.

Bhattacharya, D., Germinario, L. T., & Winter, W. T., 2008, Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibers obtained from bagasse, Carbohydrate Polymers, 73(3), 371-377.

Biagiotti, J., Puglia, D., & Kenny, J. M., 2004, A Review on Natural Fibre-Based Composites-Part I: Structure, Processing and Properties of Vegetable Fibres. Journal of Natural Fibers, 1(2), 37-68.

Bicu, I., & Mustata, F., 2011, Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents, Bioresource Technology, 102(21), 10013-10019.

Bondeson, D., Mathew, A., & Oksman, K., 2006, Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis, Cellulose, 13(2), 171-180.

Chandel, A. K., Antunes, F. A., Anjos, V., Bell, M. J., Rodrigues, L. N., Polikarpov, I., de Azevedo, E. R., Bernardinelli, O. D., Rosa, C. A., Pagnocca, F. C., & da Silva, S. S., 2014, Multi-scale structural and chemical analysis of sugarcane bagasse in the process of sequential acid–base pretreatment and ethanol production by Scheffersomyces shehatae and Saccharomyces cerevisiae, Biotechnology for Biofuels, 7(1), 63.

Chen, T., Li, J., Shi, P., Li, Y., Lei, J., Zhou, J., Hu, Z., Duan, T., Tang, Y., & Zhu, W., 2017, Effects of Montmorillonite on the Mineralization and Cementing Properties of Microbiologically Induced Calcium Carbonate, Advances in Materials Science and Engineering, 2017, 1-13.

Corsello, F. A., Bolla, P. A., Anbinder, P. S., Serradell, M. A., Amalvy, J. I., & Peruzzo, P. J., 2017, Morphology and properties of neutralized chitosan-cellulose nanocrystals biocomposite films, Carbohydrate Polymers, 156, 452-459.

Danial, W. H., Mohd Taib, R., Abu Samah, M. A., Mohd Salim, R., & Abdul Majid, Z., 2020, The valorization of municipal grass waste for the extraction of cellulose nanocrystals. RSC Advances, 10(69), 42400-42407.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

de Campos, A., Correa, A. C., Cannella, D., de M Teixeira, E., Marconcini, J. M., Dufresne, A., Mattoso, L. H. C., Cassland, P., & Sanadi, A. R., 2013, Obtaining nanofibers from curauá and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication, Cellulose, 20(3), 1491-1500.

Ditzel, F. I., Prestes, E., Carvalho, B. M., Demiate, I. M., & Pinheiro, L. A., 2017, Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob, Carbohydrate Polymers, 157, 1577-1585.

Dong, X. M., Revol, J.-F. O., & Gray, D. G., 1998, Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose, 14.

Dufresne, A., & Belgacem, M. N., 2010, Cellulose-reinforced composites: From micro-to nanoscale, Polímeros Ciência e Tecnologia, 20(1), 1-10.

Eichhorn, S. J., & Young, R. J., 2004, Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets, Composites Science and Technology, 64(5), 767-772.

El Knidri, H., Laajeb, A., & Lahsini, A., 2020, Chitin and chitosan: Chemistry, solubility, fiber formation, and their potential applications, Handbook of Chitin and Chitosan (ss. 35-57). Elsevier.

Evkaya, E., 2014, Şeker Pancarı Atığından Geri Kazanılan Selülozun Biyokompozit Olarak Değerlendirilmesi, 79.

FAO, 2020, Kasım 13, FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of the United Nations. https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize

Meyabadi, T., Dadashian, F., Mir Mohamad Sadeghi, G., & Ebrahimi Zanjani Asl, H., 2014, Spherical cellulose nanoparticles preparation from waste cotton using a green method, Powder Technology, 261, 232-240.

Gabhane, J., Prince William, S. P. M., Gadhe, A., Rath, R., Vaidya, A. N., & Wate, S., 2014, Pretreatment of banana agricultural waste for bio-ethanol production: Individual and interactive effects of acid and alkali pretreatments with autoclaving, microwave heating and ultrasonication, Waste Management, 34(2), 498-503.

Ghosh, A., & Ali, M. A., 2012, Studies on physicochemical characteristics of chitosan derivatives with dicarboxylic acids, Journal of Materials Science, 47(3), 1196-1204.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Guo, Q., Chen, X., & Liu, H., 2012, Experimental research on shape and size distribution of biomass particle, Fuel, 94, 551-555.

Günkaya, Z., Demirel, R., & Banar, M., 2016, Effect of orange peels waste derived biocomposite film against aflatoxins, Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, 22(6), 513-519.

Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J., 2010, Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications, Chemical Reviews, 110(6), 3479-3500.

Handoko, F., & Yusuf, Y., 2021, Synthesis and Physicochemical Properties of Poly(vinyl) Alcohol Nanocomposites Reinforced with Nanocrystalline Cellulose from Tea (Camellia sinensis) Waste, Materials, 14(23), 7154.

Hebeish, A. A., Ramadan, M. A., Montaser, A. S., & Farag, A. M., 2014, Preparation, characterization and antibacterial activity of chitosan-g-poly acrylonitrile/silver nanocomposite, International Journal of Biological Macromolecules, 68, 178-184.

Hideno, A., Abe, K., & Yano, H., 2014, Preparation using Pectinase and Characterization of Nanofibers from Orange Peel Waste in Juice Factories: Nanofibers from orange peel waste, Journal of Food Science, 79(6), N1218-N1224.

Hsu, S., Wang, M.-C., & Lin, J.-J., 2012, Biocompatibility and antimicrobial evaluation of montmorillonite/chitosan nanocomposites, Applied Clay Science, 56, 53-62.

Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Ibrahim, R., Atikah, M. S. N., Atiqah, A., Ansari, M. N. M., & Norrrahim, M. N. F., 2020, Production, Processes and Modification of Nanocrystalline Cellulose from Agro-Waste: A Review, Nanocrystalline Materials, IntechOpen.

Imman, S., Khongchamnan, P., Wanmolee, W., Laosiripojana, N., Kreetachat, T., Sakulthaew, C., Chokejaroenrat, C., & Suriyachai, N., 2021, Fractionation and characterization of lignin from sugarcane bagasse using a sulfuric acid catalyzed solvothermal process, RSC Advances, 11(43), 26773-26784.

Islam, M. R., Muslim, T., & Rahman, M. A., 2012, Investigation on Orange Peel: Derivatization of Isolated Cellulosic Material and Analysis of the Fatty Acids Composition, Dhaka University Journal of Science, 60(1), 77-78.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Jayakumar, R., Prabaharan, M., Nair, S. V., Tokura, S., Tamura, H., & Selvamurugan, N., 2010, Novel carboxymethyl derivatives of chitin and chitosan materials and their biomedical applications, Progress in Materials Science, 55(7), 675-709.

Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y., & Davoodi, R., 2015, Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: A review, Cellulose, 22(2), 935-969.

Joseph, E., & Singhvi, G., 2019, Multifunctional nanocrystals for cancer therapy: A potential nanocarrier, Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy (ss. 91-116). Elsevier.

Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S., Avérous, L., Njuguna, J., & Nassiopoulos, E., 2011, Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review, International Journal of Polymer Science, 2011, 1-35.

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

Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., & Van Woerden, F., 2018, What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050, World Bank Group.

Khairuddin, N., Bazlul Mobin Siddique, Md., Sobri Merais, M., Husna Che Hamzah, N., & Nurshahirah Awang Wahab, D., 2021, Nano-Cellulosic Fibers from Agricultural Wastes, A. Sand & S. Banga (Ed.), Cellulose Science and Derivatives, IntechOpen.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A., 2005, Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, Angewandte Chemie International Edition, 44(22), 3358-3393.

Kumar, A., Singh Negi, Y., Choudhary, V., & Kant Bhardwaj, N., 2014, Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste, Journal of Materials Physics and Chemistry, 2(1), 1-8.

Langan, P., Nishiyama, Y., & Chanzy, H., 2001, X-ray Structure of Mercerized Cellulose II at 1 Å Resolution, Biomacromolecules, 2(2), 410-416.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Leblicq, T., Vanmaercke, S., Ramon, H., & Saeys, W., 2015, Mechanical analysis of the bending behaviour of plant stems, Biosystems Engineering, 129, 87-99.

Lei, Q., Kannan, S., & Raghavan, V., 2021, Uncatalyzed and acid-aided microwave hydrothermal carbonization of orange peel waste, Waste Management, 126, 106-118.

Li, Q., Zhou, J., & Zhang, L., 2009, Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 47(11), 1069-1077.

Lima, J. T., Breese, M. C., & Cahalan, C. M., 2004, Variation in microfibril angle in Eucalyptus clones, Holzforschung, 58(2), 160-166.

Liu, M., Wu, C., Jiao, Y., Xiong, S., & Zhou, C., 2013, Chitosan–halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering, Journal of Materials Chemistry B, 1(15), 2078.

Luzi, F., Puglia, D., Sarasini, F., Tirillò, J., Maffei, G., Zuorro, A., Lavecchia, R., Kenny, J. M., & Torre, L., 2019, Valorization and extraction of cellulose nanocrystals from North African grass: Ampelodesmos mauritanicus (Diss), Carbohydrate Polymers, 209, 328-337.

Ahmed, E., Saber, D., Abd ElAziz, K., Alghtani, A. H., Felemban, B. F., Ali, H. T., & Megahed, M., 2021, Chitosan-based nanocomposites: Preparation and characterization for food packing industry, Materials Research Express, 8(2), 025017.

Annoussamy, G. Richard, S. Recous, & J. Guérif., 2000, Change In Mechanıcal propertıes Of Wheat Straw Due To Decomposıtıon And Moısture, Applied Engineering in Agriculture, 16(6), 657-664.

Madhushani, W. H., Priyadarshana, R. W. I. B., Ranawana, S. R. W. M. C. J. K., Senarathna, K. G. C., & Kaliyadasa, P. E., 2021, Determining the Crystallinity Index of Cellulose in Chemically and Mechanically Extracted Banana Fiber for the Synthesis of Nanocellulose, Journal of Natural Fibers, 1-9.

Mandalia, T., & Bergaya, F., 2006, Organo clay mineral–melted polyolefin nanocomposites Effect of surfactant/CEC ratio, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67(4), 836-845.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Manikandan, K. C., Thomas, S., & Groeninckx, G., 2001, Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres, Composites Science and Technology, 61(16), 2519-2529.

Marakana, P. G., Dey, A., & Saini, B., 2021, Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: Synthesis, characterization, modification, and potential applications, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(6), 106606.

Mariano, M., El Kissi, N., & Dufresne, A., 2014, Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 52(12), 791-806.

Mateo, S., Peinado, S., Morillas-Gutiérrez, F., La Rubia, M. D., & Moya, A. J., 2021, Nanocellulose from Agricultural Wastes: Products and Applications—A Review, Processes, 9(9), 1594.

Mendes, C. A. de C., Ferreira, N. M. S., Furtado, C. R. G., & de Sousa, A. M. F., 2015, Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from corn husk, Materials Letters, 148, 26-29.

Miller, J., 2018, Cellulose Nanomaterials Production Update Summer,2018, TAPPI. https://www.tappinano.org/media/1466/2018-cellulose-nanomaterials-production-update.pdf

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J., 2011, Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites, Chemical Society Reviews, 40(7), 3941.

Mzimela, Z. N. T., Linganiso, L. Z., Revaprasadu, N., & Motaung, T. E., 2018, Comparison of Cellulose Extraction from Sugarcane Bagasse Through Alkali, Materials Research, 21(6).

Naseri, N., Algan, C., Jacobs, V., John, M., Oksman, K., & Mathew, A. P., 2014, Electrospun chitosan-based nanocomposite mats reinforced with chitin nanocrystals for wound dressing, Carbohydrate Polymers, 109, 7-15.

Olszewska, M., 2022, Effects of Cultivar, Nitrogen Rate and Biostimulant Application on the Chemical Composition of Perennial Ryegrass (Lolium perenne L.) Biomass, Agronomy, 12(4), 826.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Özşafak, C., & Öner, F., 2013, Çim Alan Tesisi Ve Bakımı, Bahçıvanlık El Kitabı (s. 28).

Panić, M., Andlar, M., Tišma, M., Rezić, T., Šibalić, D., Cvjetko Bubalo, M., & Radojčić Redovniković, I., 2021, Natural deep eutectic solvent as a unique solvent for valorisation of orange peel waste by the integrated biorefinery approach, Waste Management, 120, 340-350.

Pavalaydon, K., Ramasawmy, H., & Surroop, D., 2022, Comparative evaluation of cellulose nanocrystals from bagasse and coir agro-wastes for reinforcing PVA-based composites. Environment, Development and Sustainability, 24(8), 9963-9984.

Pelissari, F. M., Sobral, P. J. do A., & Menegalli, F. C., 2014, Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. Cellulose, 21(1), 417-432.

Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G., 2018, Nanocellulose: Extraction and application, Carbon Resources Conversion, 1(1), 32-43.

Pickering, K. L., Efendy, M. G. A., & Le, T. M., 2016, A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 83, 98-112.

Puttaswamy, M., Srinikethan, G., & Shetty K, V., 2017, Biocomposite composed of PVA reinforced with cellulose microfibers isolated from biofuel industrial dissipate: Jatropha Curcus L. seed shell, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(2), 1990-1997.

Ramesh, S., Doddipatla, P., & Pamidipati, S., 2021, Optimization of parameters for biological pre-treatment route for the production of nanocellulose from sugarcane bagasse, Biomass Conversion and Biorefinery.

Reddy, N., & Yang, Y., 2009, Extraction and characterization of natural cellulose fibers from common milkweed stems, Polymer Engineering & Science, 49(11), 2212-2217.

Regiel-Futyra, A., Kus-Liśkiewicz, M., Sebastian, V., Irusta, S., Arruebo, M., Stochel, G., & Kyzioł, A., 2015, Development of Noncytotoxic Chitosan–Gold Nanocomposites as Efficient Antibacterial Materials, ACS Applied Materials & Interfaces, 7(2), 1087-1099.

Rezzadori, K., Benedetti, S., & Amante, E. R., 2012, Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products, Food and Bioproducts Processing, 90(4), 606-614.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Santos, J. M. R. C. A., Fagelman, K., & Guthrie, J. T., 2002, Characterisation of the surface Lewis acid–base properties of poly(butylene terephthalate) by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 969(1-2), 111-118.

Shi, B., Wang, Y., & Jia, L., 2011, Comparison of Dorris–Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 1218(6), 860-862.

Shnoudeh, A. J., Hamad, I., Abdo, R. W., Qadumii, L., Jaber, A. Y., Surchi, H. S., & Alkelany, S. Z., 2019, Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles, Biomaterials and Bionanotechnology (ss. 527-612), Elsevier.

Shukla, S. K., Mishra, A. K., Arotiba, O. A., & Mamba, B. B., 2013, Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review, International Journal of Biological Macromolecules, 59, 46-58.

Siqueira, G., Bras, J., & Dufresne, A., 2010, Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications, Polymers, 2(4), 728-765.

Šturcová, A., Davies, G. R., & Eichhorn, S. J., 2005, Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers, Biomacromolecules, 6(2), 1055-1061.

Swain, S. K., & Prusty, K., 2018, Chitosan-Based Bionanocomposite for Packaging Applications. M. Jawaid & S. K. Swain (Ed.), Bionanocomposites for Packaging Applications (ss. 107-124), Springer International Publishing.

Talebi, H., Ghasemi, F. A., & Ashori, A., 2022, The effect of nanocellulose on mechanical and physical properties of chitosan-based biocomposites, Journal of Elastomers & Plastics, 54(1), 22-41.

Tarım ve Orman Bakanlığı, 2022, Bitkisel Üretim 1. Tahmini, 2022.

Thomsen, A. B., Thygesen, A., Bohn, V., Nielsen, K. V., Pallesen, B., & Jørgensen, M. S., 2006, Effects of chemical–physical pre-treatment processes on hemp fibres for reinforcement of composites and for textiles, Industrial Crops and Products, 24(2), 113-118.

Tozluoğlu, A., Çöpür, Y., Özyürek, Ö., & Çıtlak, S., 2015, Nanoselüloz üretim teknolojisi, Turkish Journal of Forestry | Türkiye Ormancılık Dergisi, 16(2).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Voelkel, A., Strzemiecka, B., Adamska, K., & Milczewska, K., 2009, Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data, Journal of Chromatography A, 1216(10), 1551-1566.

Waghmare, N. K., & Khan, S., 2021, Extraction and Characterization of Nano-cellulose Fibrils from Indian Sugarcane Bagasse- an Agro Waste, Journal of Natural Fibers, 1-9.

Yang, J., Duan, J., Zhang, L., Lindman, B., Edlund, H., & Norgren, M., 2016, Spherical nanocomposite particles prepared from mixed cellulose–chitosan solutions, Cellulose, 23(5), 3105-3115.

Yin, K., Divakar, P., & Wegst, U. G. K., 2019, Plant-Derived Nanocellulose as Structural and Mechanical Reinforcement of Freeze-Cast Chitosan Scaffolds for Biomedical Applications, Biomacromolecules, 20(10), 3733-3745.

Younes, I., & Rinaudo, M., 2015, Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources, Structure, Properties and Applications. Marine Drugs, 13(3), 1133-1174.

Yu, S., Sun, J., Shi, Y., Wang, Q., Wu, J., & Liu, J., 2021, Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products, Environmental Science and Ecotechnology, 5, 100077.

Zafar, R., Zia, K. M., Tabasum, S., Jabeen, F., Noreen, A., & Zuber, M., 2016, Polysaccharide based bionanocomposites, properties and applications: A review, International Journal of Biological Macromolecules, 92, 1012-1024.