



## ATIK KÂĞITTAN ELDE EDİLMİŞ SELÜLOZ NANOKRİSTALLERİ/GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİ NANOKOMPOZİT SENSÖRÜ İLE HİDROJEN PEROKSİTİN KOLORİMETRİK TESPİTİ

<sup>1</sup>Deniz UZUNOĞLU , <sup>2</sup>Ayla ÖZER 

Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mersin, TÜRKİYE

<sup>1</sup>duzunoglu@mersin.edu.tr, <sup>2</sup>ayozer@mersin.edu.tr

(Geliş/Received: 04.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 22.11.2021)

**ÖZ:** Bu çalışma; asit hidrolizi yöntemi ile atık kâğıtlardan selüloz nanokristallerinin (CNC) üretimi, üretilen CNC ve AgNO<sub>3</sub> çözeltisinin karıştırılması ve ortama NaBH<sub>4</sub> ilavesi ile Ag<sup>+</sup> iyonlarının Ag<sup>0</sup>'a indirgenmesi sonucu CNC/AgNPs nanokompozit malzemenin sentezlenmesi, CNC/AgNPs malzemesinin UV-vis spektroskopisi, DLS, SEM, EDX ve XRD yöntemleri ile karakterizasyonu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde sensör olarak kullanılabilirliği çalışmalarının sonuçlarını içermektedir. CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin nicel analizi için 0,001-1,0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi aralığında bir kalibrasyon doğrusu oluşturulmuş, CNC/AgNPs'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'yi minimum tespit sınırı 0,7864 µM olarak belirlenmiştir. CNC/AgNPs'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla çeşitli bileşenlerin varlığında CNC/AgNPs ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespiti çalışmaları gerçekleştirilmiş; KCl, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, oksalik asit, laktik asit, glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre bileşenlerinin varlığında CNC/AgNPs'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde etkin bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Atık kâğıt, Selüloz nanokristalleri, Gümüş nanopartikülleri, Nanokompozit malzeme, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tespiti, Kolorimetrik sensör.

### Colorimetric Detection of Hydrogen Peroxide with Cellulose Nanocrystals Obtained From Waste Paper/ Silver Nanoparticles Nanocomposite Sensor

**ABSTRACT:** This study includes the results of the studies of the production of cellulose nanocrystals (CNC) from waste paper by the acid hydrolysis method, the synthesis of nanocomposite material CNC/AgNPs as a result of mixing the produced CNC and AgNO<sub>3</sub> solution and then reducing the Ag<sup>+</sup> ions to Ag<sup>0</sup> by adding NaBH<sub>4</sub> to the medium, the characterization of CNC/AgNPs by UV-vis spectroscopy, DLS, SEM, EDX and XRD methods, and its usability as a sensor in the colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. For the quantitative analysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with CNC/AgNPs nanocomposite, a calibration line was created in the range of 0.001-1.0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, and the minimum detection limit for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of CNC/AgNPs was determined as 0.7864 µM. In order to determine the selectivity of CNC/AgNPs to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the studies of the colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with CNC/AgNPs was carried out in the presence of various components; it was concluded that CNC/AgNPs can be used effectively in the colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of KCl, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, oxalic acid, lactic acid, glucose, lactose, maltose, fructose, sucrose, urea components.

**Keywords:** Waste paper, Cellulose nanocrystals, Silver nanoparticles, Nanocomposite material, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection, Colorimetric sensor.

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ); çok sayıda oksidaz enziminin yan ürünü olmakla beraber gıda, ilaç, plastik endüstrileri, biyolojik analiz, klinik teşhis ve çevre kimyası gibi çeşitli alanlardaki önemi nedeniyle  $H_2O_2$ 'nin tespiti ve nicel analizi ile ilgili yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.  $H_2O_2$ 'nin tespitinde; titrimetrik, spektrofotometrik, florimetrik, kemilüminesans, elektrokimyasal yöntemler gibi birçok analitik teknik geliştirilmiştir. Bunların arasında, spektrofotometrik ve elektrokimyasal yöntemler basit olması, yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip olması nedeniyle birçok alanda sıklıkla tercih edilmektedir (Yavuz, 2016). Konu ile ilgili literatür değerlendirildiğinde,  $H_2O_2$ 'nin kolorimetrik tespitinin yapılabilmesi amacıyla birçok nanomalzemenin sentezlendiği ve bu nanomalzeme temelli sensörlerin  $H_2O_2$ 'nin kolorimetrik tespitinde etkin olarak kullanılabilirliği görülmektedir. Günümüzde özellikle klinik teşhis alanında düşük derişimlerdeki  $H_2O_2$  tespitinin yapılabilmesi ile ilgili araştırmalar hali hazırda sürmektedir. Bu alanda, vücutta aşırı  $H_2O_2$  üretiminin veya vücuda gereğinden fazla  $H_2O_2$  alınmasının DNA hasarı, yaşlanma ve nörodejeneratif hastalıklar gibi patolojik değişikliklere neden olabileceğini gösteren birçok çalışma bulunmaktadır. Ayrıca, literatürde aşırı  $H_2O_2$  üretiminin kötü huylu tümör, Parkinson hastalığı, Alzheimer hastalığı gibi hastalıkların oluşumu ile yakından ilişkili olabileceği belirtilmiş (Diehn ve diğ., 2009; Temple ve diğ., 2005);  $H_2O_2$  ile bu hastalıklar arasındaki ilişkiyi aydınlatmakta,  $H_2O_2$ 'nin karmaşık biyolojik ortamlarda hassas olarak izlenmesi ile ilgili birtakım zorluklarla karşılaşılacağı de vurgulanmıştır. Yöntemin uygulamasına sınırlama getiren bu durumun iyileştirilmesine/geliştirilmesine yönelik olarak; günümüzde halen sensör olarak kullanılacak nanomalzemelerin aktivitelerinin, hassasiyetlerinin, seçiciliklerinin ve kararlılıklarının artırılması ile ilgili çalışmalar hızla devam etmektedir (Li ve diğ., 2018). Sensör olarak kullanılacak bu malzemelerin hali hazırda kullanılan geleneksel  $H_2O_2$  tespit yöntemlerine alternatif olabilmesi için düşük maliyetli olması gerekmektedir. Maliyeti düşürmek amacı ile bu çalışmada,  $H_2O_2$ 'nin nicel tespitinde kullanılacak bir nanokompozit malzemenin sentezi ve karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Çalışma kapsamında atık kâğıtlardan selüloz nanokristalleri üretimi yapılmış, hazırlanan selüloz nanokristalleri (CNC) ile literatürde kullanılabilirliği kanıtlanan gümüş nanopartikülleri (AgNPs) bir araya getirilip nanokompozit bir malzeme CNC/AgNPs sentezlenmiştir. Selülozik nano yapılar ile metalik nanopartikülleri bir araya getirilerek sentezlenen kompozit malzemeler; metal nanopartiküllerin lokal yüzey plazmon rezonansı (SPR) etkisi sayesinde benzersiz elektronik ve optik özelliklere sahip olabilmektedirler. Selülozik nano yapılar ile metalik nanopartiküller arasındaki sinerjik etki; çözeltideki metalik katyonlar ile hidroksil ve sülfat grupları gibi selüloz moleküllerinin yüksek elektron yoğunluklu bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşimler nedeniyle metal nanopartiküllerin selüloz yüzeyine bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Selüloz; Dünya'da en bol bulunan bileşiklerden bir tanesidir ve odun, pamuk, kâğıt, kenevir, bakteri, yosun gibi lignoselülozik hammadde kaynaklarından elde edilmekte olup, 5-500 nanometre çapında, yüzlerce mikrometre uzunluğundaki selülozun kristal veya lifli birimlerini içerirler. Sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve morfolojik özellikleri nedeniyle elde edilen ürünlere üstün özellikler kazandırmaktadır (Olgaç, 2019). Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) ve Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı (SKSV)'nin 2018 yılı verilerine göre Türkiye'de toplanan toplam atık kağıt miktarı 3.164.776 tondur. Bu miktar göz önüne alındığında, atık kâğıttan elde edilen bir nanomalzemenin  $H_2O_2$ 'nin tespitinde değerlendirilmesi ile atık bir malzemenin yeni bir kullanım alanının yaratılması ve böylelikle bu malzemenin ekonomik değere dönüştürülmesi mümkün görünmektedir.

**MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)****Atık Kâğıtlardan Selüloz Nanokristallerinin Eldesi ve Karakterizasyonu (Characterization and Preparation of Cellulose Nanocrystals from Waste Papers)**

Atık kâğıttaki selüloz liflerinin şişmesi için, atık kâğıt/NaOH çözeltisi oranı (w/v) 1/20 olacak şekilde, %5'lik NaOH çözeltisi ile atık kâğıtlar 100 °C'de 90 dk süre ile ısıtıcı tablada bekletilmiş; daha sonra karışım, filtre kâğıdı ile süzülerek, yıkama suyunun pH'sı nötr oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Bu uygulamadan sonra elde edilen katı kısım (kâğıt hamuru), kâğıt hamuru/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi oranı (w/v) 1/14 olacak şekilde %64'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 45 °C'de 30 dk manyetik olarak karıştırılmış; bu asit ile hidroliz reaksiyonu, ortama hacimce 20 kat soğuk su ilavesiyle durdurulmuştur. Bu işlemler sonrasında elde edilen selüloz nanokristalleri (CNC), 6000 rpm'de santrifüjlenerek, yıkama suyunun pH'sı nötr olana kadar saf su ile yıkanmış; sonuçta CNC içeren süspansiyon elde edilmiş; süspansiyon deneylerde kullanılmak üzere buzdolabında +4 °C'de saklanmıştır (Orue ve diğ., 2017). Sentezlenen CNC malzemesi; Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi (DLS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDX) ile karakterize edilmiştir.

**Atık Kâğıttan Elde Edilmiş Selüloz Nanokristalleri/Gümüş Nanopartikülleri Nanokompozitinin Sentezi ve Karakterizasyonu (Synthesis and Characterization of Cellulose Nanocrystals/Silver Nanoparticles from Waste Paper Nanocomposite)**

Hazırlanan CNC süspansiyonundan alınan 4,0 mL hacim ile 10<sup>-3</sup> M 100 mL AgNO<sub>3</sub> çözeltisi bir erlende karıştırılmış; karışım kaynama sıcaklığına ulaşıncaya kadar ısıtılarak, karışım bu sıcaklıkta 5 dk boyunca karıştırılmıştır. 5 dk sonunda, kaynayan karışıma 4x10<sup>-3</sup> M 1,0 mL NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilmiş, 40 dk süre ile 1000 rpm hızında manyetik olarak karıştırma işlemi sürdürülmüştür. İşlem sırasında NaBH<sub>4</sub> indirgeyicisi ile kimyasal indirgenme sonucu gümüş nanopartikülleri (AgNPs) oluşurken, işlem sonucunda CNC/AgNPs nanokompozit malzemesi sentezlenmiştir. CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözelti oda sıcaklığında ve ışık görmeyen bir yerde saklanmıştır (Teodoro ve diğ., 2019). Hazırlanan CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözeltinin UV-vis spektrofotometresinde spektrum taraması yapılmış, maksimum absorpsiyon piki verdiği dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) tespit edilmiştir. Sentezlenen CNC/AgNPs nanokompoziti; DLS, SEM, EDX, X-ışını Difraksiyonu (XRD) ile karakterize edilmiştir.

**CNC/AgNPs Nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin Kolorimetrik Tespitinde Sensör Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması (Investigation of the Usability of CNC/AgNPs Nanocomposite as a Sensor for the Colorimetric Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

CNC/AgNPs nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde sensör olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla UV-vis spektrofotometresi küveti içerisinde, 2,5 mL CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözelti üzerine, fosfat tamponu (pH=7,4) içerisinde hazırlanan 1,5 mL 10<sup>-6</sup> ve 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri ayrı ayrı eklenmiş; elde edilen karışımın  $\lambda_{max}$ 'daki absorpsiyon azalmaları UV-vis spektrofotometresinde spektrum taraması yapılarak belirlenmiştir (Teodoro ve diğ., 2019).

**CNC/AgNPs Nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için Minimum Tespit Sınırının Belirlenmesi (Determination of Minimum Detection Limit of CNC/AgNPs Nanocomposite for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

CNC/AgNPs nanokompoziti varlığında AgNPs'nin oksidasyonu temeline dayanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik ve nicel tespiti amacı ile; UV-vis spektrofotometresi küveti içerisinde, 2,5 mL hazırlanan CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözelti üzerine, fosfat tamponu (pH=7,4) içerisinde farklı derişimlerde (0,001-500 µM) hazırlanan 1,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri eklenmiş ve elde edilen karışımların  $\lambda_{max}$ 'daki absorpsiyon

azalmaları UV-vis spektrofotometresi ile ölçülerek kaydedilmiştir. Farklı  $H_2O_2$  derişimlerine karşı bu derişimlerde okunan absorbans azalma değerleri grafiğe geğirilmiş, kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Teodoro ve diğ., 2019). Elde edilen doğrunun eğimi ve kontrol çözteltisinin standart sapma değeri kullanılarak CNC/AgNPs nanokompozitinin minimum tespit sınırı ( $LOD=3\sigma/s$ ) hesaplanmıştır.

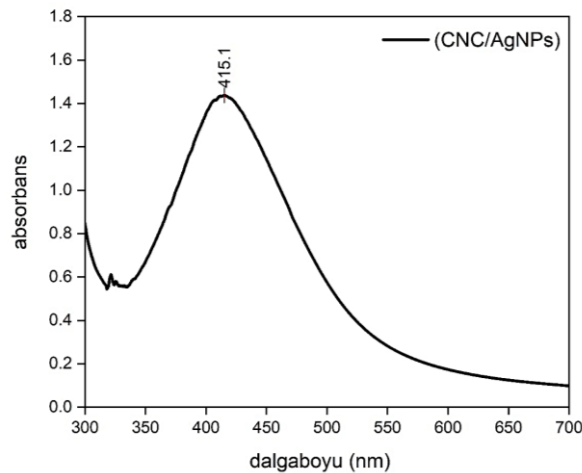
### **$H_2O_2$ 'nin Kolorimetrik Tespitinde CNC/AgNPs Nanokompozitinin Seçiciliğinin Belirlenmesi** (Determination of Selectivity of CNC/AgNPs Nanocomposite for Colorimetric Detection of $H_2O_2$ )

Literatürde  $H_2O_2$ 'nin karmaşık biyolojik ortamlarda hassas olarak izlenmesi ile ilgili bir takım zorluklarla karşılaşıldığı belirtilmiştir. Bu durum göz önüne alınarak biyolojik ortamlarda bulunabilecek; NaCl, KCl,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ , glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre, oksalik asit, laktik asit gibi farklı bileşenlerin varlığında CNC/AgNPs nanokompoziti ile  $H_2O_2$ 'nin kolorimetrik tespiti geręekleřtirilmiřtir. Bu amaçla; UV-vis spektrofotometresi küveti içerisinde, belirtilen farklı bileşenlerin bireysel ve  $H_2O_2$  ile karışım olarak varlığında; 2,5 mL hazırlanan CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözteltinin üzerine, fosfat tamponu ( $pH=7,4$ ) içerisinde hazırlanan  $1,5\text{ mL } 10^{-3}\text{ M}$  bileşen çözteltisinin eklenmesi sonucu elde edilen karışımın  $\lambda_{max}$ 'daki absorbans değerleri UV-vis spektrofotometresi ile ölçülerek kaydedilmiştir. Bileşenlerin  $H_2O_2$  ile karışım olarak varlığında etkisinin incelenmesi amacıyla ise; 2,5 mL hazırlanan CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözteltinin üzerine, fosfat tamponu ( $pH=7,4$ ) içerisinde hazırlanan  $0,75\text{ mL } 10^{-3}\text{ M}$  bileşen ve  $0,75\text{ mL } 10^{-3}\text{ M}$   $H_2O_2$  çözteltilerinin eklenmesi sonucu elde edilen karışımın  $\lambda_{max}$ 'daki absorbans değerleri UV-vis spektrofotometresi ile ölçülerek kaydedilmiştir (Zhang ve Li, 2016).

## **BULGULAR VE TARTIşMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)**

### **CNC ve CNC/AgNPs Nanokompozitinin Karakterizasyonu** (The Characterization of CNC and CNC/AgNPs Nanocomposite)

Sentezlenen CNC/AgNPs nanokompozitinin UV-vis spektrofotometresinde 300-700 nm dalga boyu aralığında spektrum taraması yapılmış; elde edilen spektrum şekil 1'de sunulmuştur.



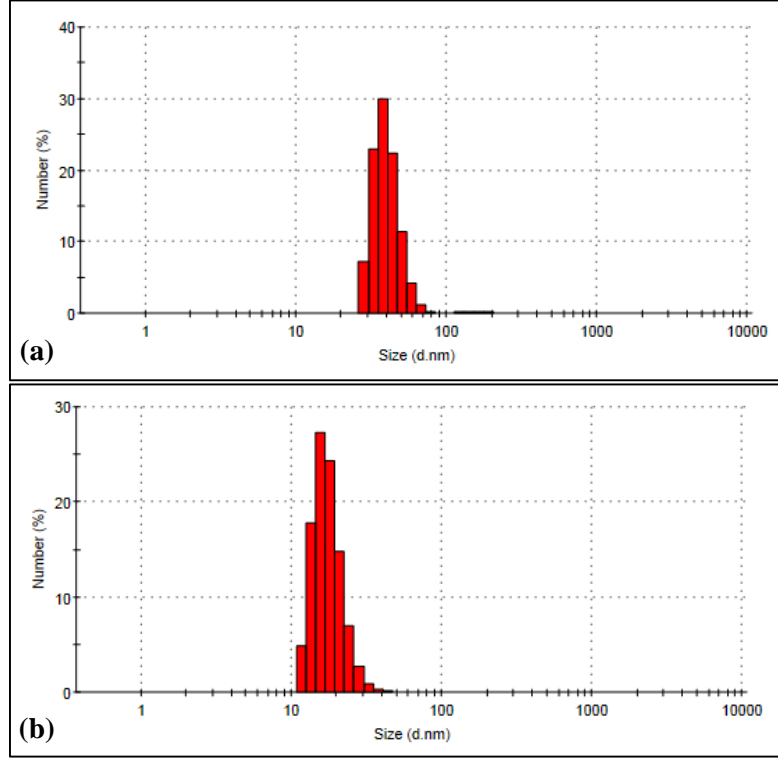
**şekil 1.** CNC/AgNPs nanokompoziti içeren çözteltinin UV-vis spektrum taraması  
*Figure 1.* UV-vis spectrum scanning of the solution containing CNC/AgNPs nanocomposite

şekil 1'den, CNC/AgNPs nanokompozitinin yaklaşık 415 nm'de karakteristik absorpsiyon piki ( $\lambda_{max}$ ) verdiği görölmektedir. Bu tek güçlü absorpsiyon piki koloidal gümüşün yüzey plazmon rezonansından

kaynaklandığı düşünülmektedir. Mie teorisine göre; UV-vis spektrumunda elde edilen tek güçlü absorpsiyon piki AgNPs'nin küresel bir yapıya sahip olduğunu ve anizotropik parçacıklar oluşturmadığını göstermektedir. Ayrıca, CNC/AgNPs nanokompozitinin AgNPs'den kaynaklı absorpsiyon bandının, literatürlerdeki AgNPs'e kıyasla daha geniş bir dalga boyu aralığında yer aldığı tespit edilmiştir (Liu ve diğ., 2014; Chudasama ve diğ., 2010). Teorik olarak AgNPs karakteristik pikinin ( $\lambda_{max}$ ) konumu ve şiddetinin; AgNPs'nin şekli, boyutu ve yüzey kaplama hızı ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Özellikle, yüzey kaplama maddeleri ve kaplama oranı, malzemenin UV absorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Henglein ve Giersig; 1999). Bu durumlar göz önüne alındığında; literatüre göre bu çalışmadaki  $\lambda_{max}$ 'ın daha geniş dalga boyu aralığında elde edilmesinin; CNC'nin AgNPs'nin hem kompozit oluşturmada şablonu hem de kaplama maddesi olarak görev yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

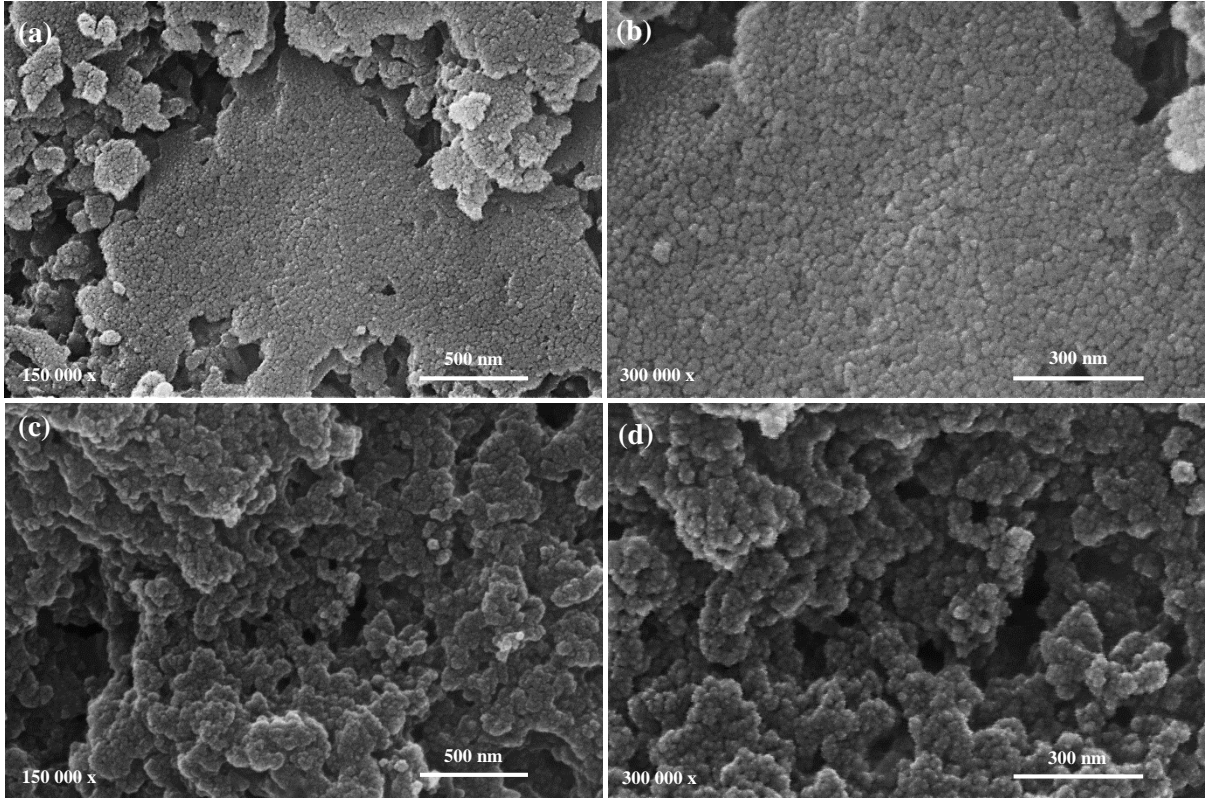
CNC/AgNPs nanokompoziti sentezi için bir mekanizma önerilebilir (Teodoro ve diğ., 2019): *i.* Hazırlanan CNC süspansiyonu ile AgNO<sub>3</sub> çözeltisinin kaynama sıcaklığına kadar ısıtılması sırasında gümüş katyonları negatif yüklü CNC yüzeyine adsorplanması, *ii.* Ortama NaBH<sub>4</sub> eklenmesi ile CNC yüzeyindeki Ag<sup>+</sup> iyonları Ag<sup>0</sup>'a indirgenmesi, *iii.* CNC/AgNPs nanokompozitinin sentezlenmesi. Sentezlenen CNC/AgNPs nanokompoziti içeren çözelti açık kahverenginde olup, Şekil 1'de görüldüğü gibi 415 nm'de karakteristik absorpsiyon pikine sahiptir.

CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin partikül boyut dağılımları Zetasizer cihazında DLS yöntemi kullanılarak analiz edilmiş, elde edilen partikül boyut dağılımları Şekil 2 (a) ve (b)'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre; CNC'nin ve CNC/AgNPs nanokompozitinin ortalama partikül çapları sırasıyla 226,7469 nm ve 109,5197 nm olarak belirlenmiştir. CNC içeriğinde en yoğun bulunan partiküller %30 oranında 37,84 nm boyutunda iken; CNC/AgNPs nanokompoziti içeriğindeki en yoğun partiküller ise %27,3 oranında 15,69 nm boyutuna sahiptirler. CNC'nin ve CNC/AgNPs nanokompozitinin polidispersite indeksleri (PDI) ise sırasıyla 0,360 ve 0,395 olarak belirlenmiştir. Nanopartiküllerin partikül boyutu dağılımını gösteren PDI değeri genel olarak 0,1-0,25 arasında olduğunda monodispers yani dar bir dağılım elde edilirken; PDI değeri 0,5'in üzerinde olduğunda geniş çaplı partiküllerin varlığına ve topaklaşmaya bağlı olarak geniş bir partikül boyutu dağılımı olduğu gösterir (Özkahraman ve diğ., 2014). Buna göre; CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin monodisperse yakın nispeten dar bir dağılım gösterdiği söylenebilir.



**Şekil 2. (a) CNC'nin, (b) CNC/AgNPs nanokompozitinin DLS analiz sonuçları**  
*Figure 2. DLS analysis results of (a) CNC, (b) CNC/AgNPs nanocomposite*

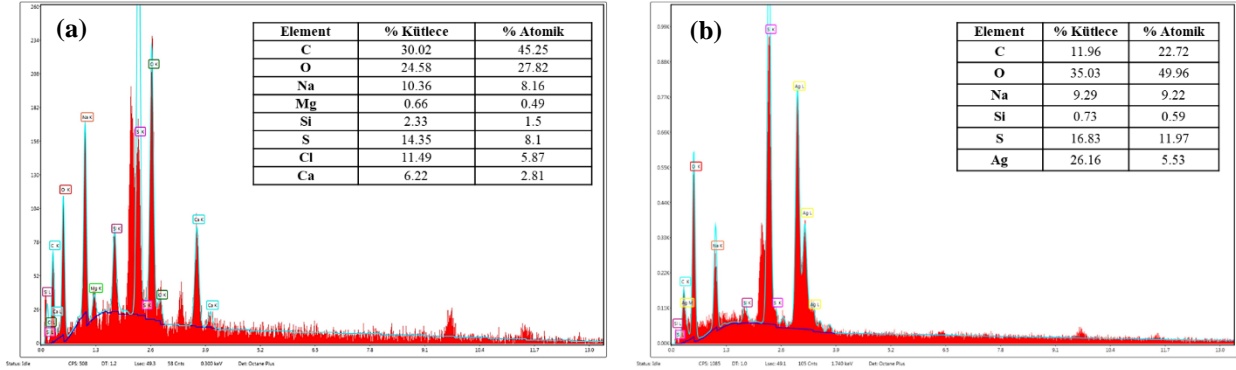
CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM görüntüleme tekniği kullanılmış, SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3 (a)-(d)'de sunulmuştur. CNC ve CNC/AgNPs nanokompozit malzemelerinin küre benzeri yapıya sahip oldukları Şekil 3 (a)-(d)'den görülmektedir. Image-J programında en az 100 partikül kullanılarak CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin ortalama partikül boyutları sırasıyla  $18,55 \pm 2,13$  nm ve  $9,70 \pm 1,59$  nm olarak hesaplanmış, CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin SEM analizi ile belirlenen ortalama partikül boyutlarının DLS ile belirlenen boyuttan daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, DLS analizi yapılırken malzemenin sıvı içerisinde çözünmesi ile partiküllerin hidrodinamik çaplarının belirlenmesidir. Bu durumda, partiküllerin çevresini sıvı bir sınır tabakası kaplamakta ve susuz durumda analiz yapılan SEM analizine göre partikül boyutları daha yüksek çıkmaktadır. Ayrıca, CNC/AgNPs nanokompozitinin partikül boyutunun daha küçük olması sebebi ile CNC'ye göre daha çok topaklandığı Şekil 3 (a)-(d)'den görülmektedir.



**Şekil 3.** (a) CNC (150 000 x büyütme), (b) CNC (300 000 x büyütme), (c) CNC/AgNPs nanokompoziti (150 000 x büyütme), (d) CNC/AgNPs nanokompoziti (300 000 x büyütme)'nin SEM görüntüleri

*Figure 3. SEM images of (a) CNC (150 000x magnification), (b) CNC (300 000x magnification), (c) CNC/AgNPs nanocomposite (150 000x magnification), (d) CNC/AgNPs nanocomposite (300 000x magnification)*

CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin elementel bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla EDX analizi yapılmış; EDX spektrumları ile elementel analiz sonuçları Şekil 4 (a)-(b)'de sunulmuştur. CNC malzemesinin içeriğinde oran olarak en çok C (%30,02) ve O (%24,58) elementlerinin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, CNC yapısındaki S ve Na elementlerinin sentez sırasında kullanılan  $H_2SO_4$  ve NaOH'tan; Si elementinin atık kâğıdın bileşiminden kaynaklandığı (Sofla ve diğ., 2016); diğer Cl, Ca ve Mg elementlerinin ise safsızlık olduğu düşünülmektedir. CNC/AgNPs nanokompoziti içeriğinde ise CNC yapısından kaynaklanan C (%11,96), O (%35,03), S (%16,83), Na (%9,29) ve Si (%0,73) elementlerinin yanı sıra gümüş nanopartikülden kaynaklanan Ag (%26,16) elementinin olduğu EDX analizi sonuçlarından görülmektedir. CNC/AgNPs nanokompozitinin içerdiği O elementinin CNC'den daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, sentezlenen gümüş nanopartiküllerinin bir miktar oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, CNC/AgNPs nanokompozitinin CNC içeriğindeki safsızlıkları (Cl, Ca ve Mg) içermediği Şekil 4 (b)'den görülmektedir.

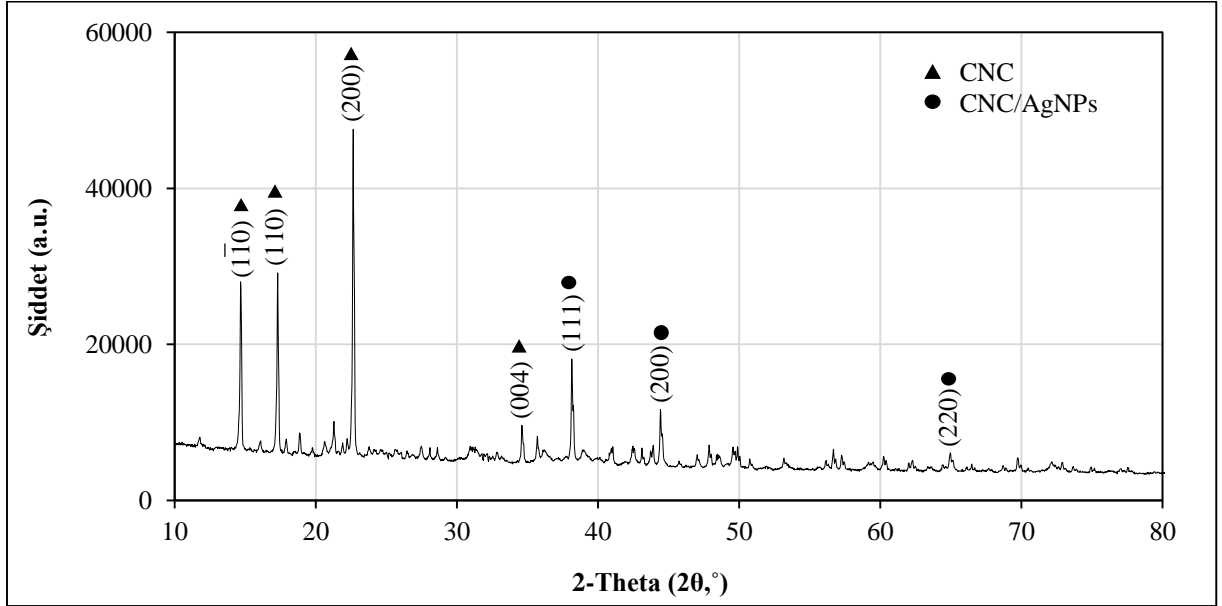


Şekil 4. (a) CNC ve (b) CNC/AgNPs nanokompozitinin EDX spektrumu ve elementel bileşimi

Figure 4. EDX spectrum and the elemental composition of (a) CNC and (b) CNC/AgNPs nanocomposite

Selüloz, doğası gereği amorf olan hemiselüloz ve ligninin aksine kristal bir yapıya sahiptir. Bunun nedeninin, selülozun sahip olduğu hidrojen bağı etkileşimleri ve bitişik molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleri olduğu düşünülmektedir (Johar ve diğ., 2012). Bu bilgilere dayanarak, CNC/AgNPs nanokompozitinin kristal yapısının ortaya konulması amacıyla XRD analizi yapılmış, elde edilen XRD spektrumları Şekil 5'te sunulmuştur. Selülozun; selüloz-I $\alpha$ , selüloz-I $\beta$  ve selüloz-II olmak üzere 3 farklı kristal yapıya sahip olduğu bilinmektedir (Santmartí ve Lee, 2018). Bunlar arasında; CNC/AgNPs nanokompozitinin selüloz-I $\beta$  kristal yapısına ait karakteristik pikleri içerdiği belirlenmiş, buna göre; 14,9°, 17,2°, 22,7°, 34,7° 2 $\theta$  değerlerinde elde edilen piklerin sırasıyla yaklaşık selüloz-I $\beta$  kristal yapısına ait karakteristik (110), (110), (200) ve (004) düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir (Lee ve diğ., 2009; Hu ve diğ., 2014; Theivasanthi ve diğ., 2018). 38,1°, 44,4° ve 65° 2 $\theta$  değerlerinde elde edilen piklerin ise sırasıyla yüzey merkezli kübik yapıdaki Ag'ye ait karakteristik (111), (200) ve (220) düzlemlerini temsil ettiği belirlenmiştir (Zhang ve diğ., 2019). Bu pikler haricinde kalan küçük şiddetli piklerin ise CNC/AgNPs nanokompoziti yapısında bulunan bazı safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu safsızlıklardan kaynaklı CNC ve AgNPs'ye ait bazı pik değerlerinde küçük miktarlarda kaymaların olduğu da tespit edilmiştir (Xu ve diğ., 2013).



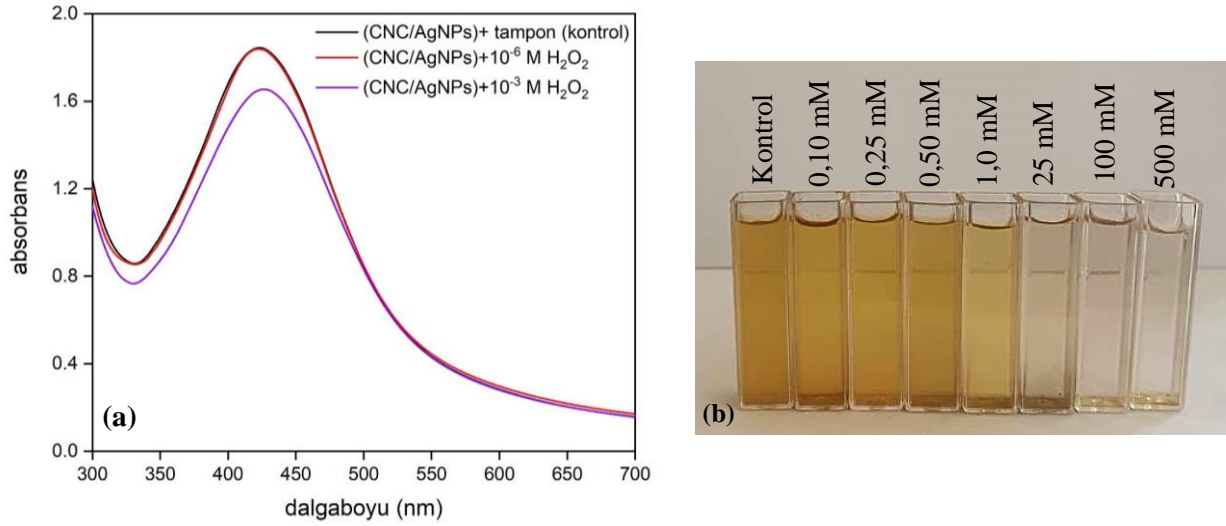


Şekil 5. CNC/AgNPs nanokompozitinin XRD grafiği

Figure 5. XRD plot of CNC/AgNPs nanocomposite

#### CNC/AgNPs Nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin Kolorimetrik Tespitinde Sensör Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması (Investigation of the Usability of CNC/AgNPs Nanocomposite as a Sensor for the Colorimetric Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

CNC/AgNPs nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde sensör olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla UV-vis spektrofotometresi küveti içerisinde, 2,5 mL CNC/AgNPs nanokompoziti içeren çözeltinin üzerine, fosfat tamponu (pH=7,4) içerisinde hazırlanan 1,5 mL 10<sup>-6</sup> ve 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri ayrı ayrı eklenmiş; elde edilen karışımın 415 nm'deki absorbans azalmaları UV-vis spektrofotometresinde spektrum taraması yapılarak belirlenmiştir. Elde edilen spektrum taramalarına (Şekil 6 (a)) göre, 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi eklenen CNC/AgNPs nanokompozitinin 415 nm'deki absorpsiyon pikinde belirgin bir azalma olduğu görülürken, 10<sup>-6</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi eklenen CNC/AgNPs nanokompozitinin 415 nm'deki absorpsiyon pikinde oldukça az bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durum, CNC/AgNPs nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde sensör olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.



**Şekil 6. (a)** Tampon,  $10^{-6}$  M  $H_2O_2$  ve  $10^{-3}$  M  $H_2O_2$  çözeltileri eklenen CNC/AgNPs nanokompoziti içeren karışımların UV-vis spektrum taramaları, **(b)** CNC/AgNPs nanokompoziti içeren çözeltiliye artan derişimlerde  $H_2O_2$  eklenmesi sonucu rengi açılan karışımların fotoğrafı

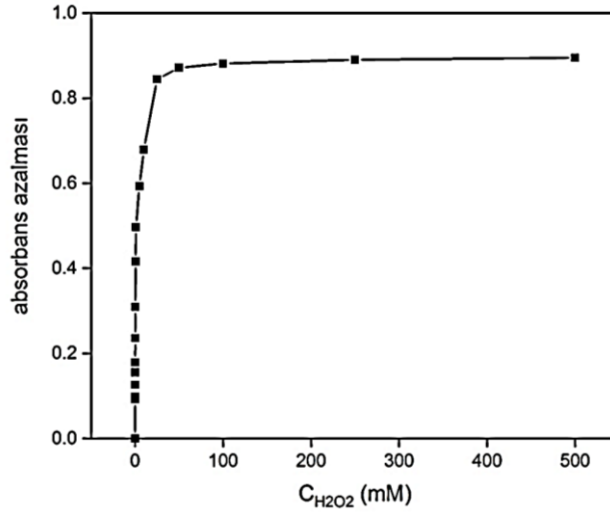
*Figure 6. (a) UV-vis spectrum scans of CNC/AgNPs nanocomposite containing mixtures where added buffer,  $10^{-6}$  M  $H_2O_2$  and  $10^{-3}$  M  $H_2O_2$  solutions, (b) Photograph of mixtures that lighten as a result of adding increasing concentrations of  $H_2O_2$  to the solution containing CNC/AgNPs nanocomposite*

CNC/AgNPs ile  $H_2O_2$ 'nin kolorimetrik tespiti mekanizması Eşitlik 1'de verilen Ag ile  $H_2O_2$  arasındaki redoks reaksiyonuna dayandığı düşünülmektedir. Bu mekanizmaya göre; CNC/AgNPs nanokompoziti içeriğindeki AgNPs'nin katalitik etkisi ile  $H_2O_2$  su ve oksijen oluşturacak şekilde bozunurken, AgNPs içeriğindeki  $Ag^0$ 'nın oksidasyona uğraması sonucu  $Ag_2O$ 'ya dönüşümü gerçekleşir. Bu reaksiyon sonucunda ortama  $H_2O_2$  çözeltisinin eklenmesi ile açık kahverenkli olan CNC/AgNPs nanokompoziti içeren çözeltinin rengi açılır ve bu çözelti rengindeki açılma ortama eklenen  $H_2O_2$  derişimi arttıkça artar (Şekil 6 (b)). Bu durumda CNC/AgNPs nanokompozitinin 415 nm'deki absorpsiyon pikinin şiddetinde azalmalar meydana gelir (Farrokhnia ve diğ., 2017).



#### CNC/AgNPs Nanokompozitinin $H_2O_2$ için Minimum Tespit Sınırının Belirlenmesi (Determination of Minimum Detection Limit of CNC/AgNPs Nanocomposite for $H_2O_2$ )

CNC/AgNPs nanokompoziti içeriğindeki AgNPs'nin oksidasyonu temeline dayanan  $H_2O_2$ 'nin kolorimetrik ve nicel tespiti amacı ile UV-vis spektrofotometresi küveti içerisinde, 2,5 mL hazırlanan CNC/AgNPs nanokompoziti çözeltisi üzerine, fosfat tamponu (pH=7,4) içerisinde farklı derişimlerde (0,001-500  $\mu$ M) hazırlanan 1,5 mL  $H_2O_2$  çözeltileri eklenmiş ve elde edilen karışımların 415 nm'deki absorpsiyon azalmaları UV-vis spektrofotometresi ile ölçülerek kaydedilmiştir. Farklı  $H_2O_2$  çözeltisi eklenen CNC/AgNPs nanokompozitinin kontrol karışımına (CNC/AgNPs+1,5 mL tampon çözeltisi) göre 415 nm'deki absorpsiyon azalmaları Şekil 7'de sunulmuştur.

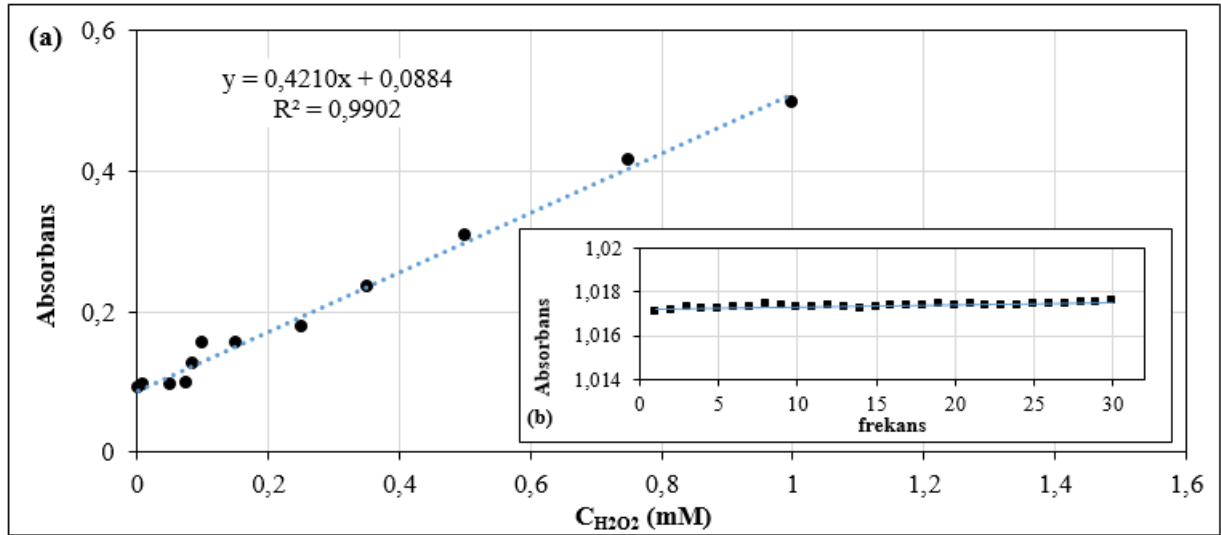


**Şekil 7.** Farklı derişimlerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi eklenen CNC/AgNPs nanokompoziti içeren karışımların kontrol karışımına göre 415 nm'deki absorbans azalmaları

*Figure 7.* The absorbance decreases compared to the control mixture at 415 nm of the mixtures containing CNC/AgNPs nanocomposite to which different concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions were added

Şekil 7'ye göre; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi arttıkça 415 nm'deki absorbans azalmalarının 50 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine kadar arttığı, daha sonra yaklaşık sabit kaldığı gözlenmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi artışı ile ortamdaki AgNPs'nin oksidasyonunun artması sonucu absorbans değerlerinde azalmaların olduğu, 50 mM'dan daha yüksek derişimlerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi durumunda ise ortamda oksidasyona uğrayacak yeterli miktarda AgNPs olmaması nedeniyle absorbans değerlerinde belirgin bir azalmanın gözlenmediği ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bu derişiminden sonra 415 nm'deki absorbans azalmalarının yaklaşık sabit kaldığı gözlenmiştir.

CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin nicel tespitinin yapılabilmesi amacıyla Şekil 7'de verilen grafiğin doğrusal kısmı kullanılarak bir kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerine karşı bu derişimler için elde edilen absorbans azalmaları kullanılarak çizilen kalibrasyon doğrusu Şekil 8'de verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi 0,001-1,0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişim aralığı için  $A = 0,4210 \cdot C_{H_2O_2} + 0,0884$  şeklindedir.



Şekil 8. (a) CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde kullanılacak kalibrasyon doğrusu, (b) kontrol çözeltisinin 415 nm'de ölçülen 30 absorbans değeri

Figure 8. (a) The calibration line to be used in the colorimetric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with CNC/AgNPs nanocomposite, (b) 30 absorbance values of the control solution measured at 415 nm

Şekil 8'de verilen doğrunun eğimi ve kontrol çözeltisinin standart sapma değeri kullanılarak CNC/AgNPs nanokompozitin minimum tespit sınırı ( $LOD=3\sigma/s$ ) 0,7864  $\mu$ M olarak hesaplanmıştır. CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespiti prosesinde doğrusal tespit aralığının ve CNC/AgNPs nanokompozitinin LOD değerinin karşılaştırılması amacıyla bir literatür taraması yapılmış ve sonuçlar Çizelge 1'de özetlenmiştir. Literatürde verilen diğer çalışmalara göre CNC/AgNPs nanokompozitinin kalibrasyon doğrusunun derişim aralığı nispeten geniş ve LOD değeri kabul edilebilir düzeyde düşük olduğu için CNC/AgNPs nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde sensör olarak etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

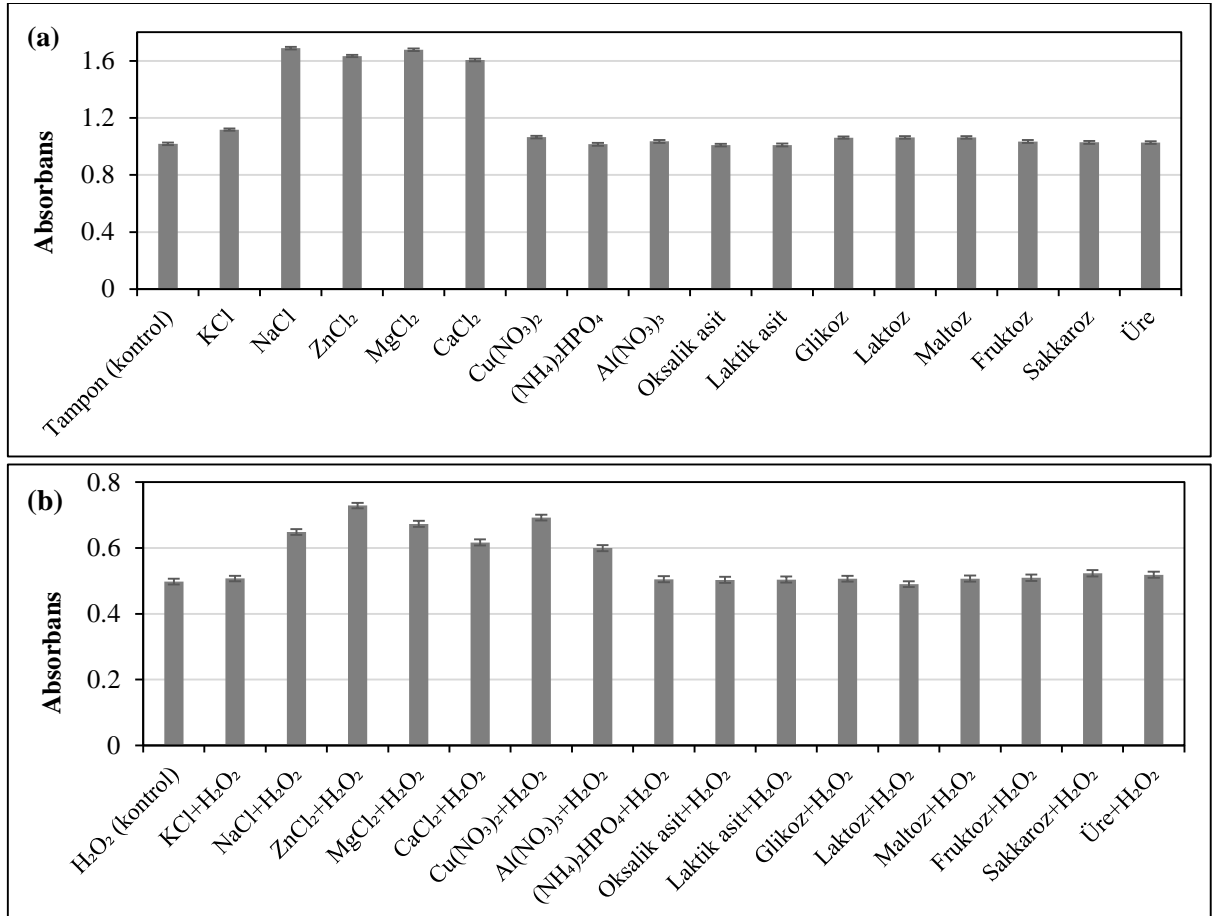
Çizelge 1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespiti proseslerine ait doğrusal tespit aralıkları ve LOD değerleri

Table 1. The linear detection ranges and LOD values of the colorimetric detection processes of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Kolorimetrik Sensör	Doğrusal aralık	LOD	Kaynak
Yeşil sentezlenmiş AgCl nanopartikülleri	1,0-120 $\mu$ M	8,6 nM	Farrokhnia ve diğ., 2017
Nişasta-Ag nanopartikülleri	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-6</sup> M	0,4 $\mu$ M	Vasileva ve diğ., 2011
Ag nanopartikülleri	50 $\mu$ M-5,0 mM	0,50 $\mu$ M	Amirjani ve diğ., 2016
CNC/AgNPs nanokompoziti	0,001-1,0 mM	0,7864 $\mu$ M	Bu çalışma
(Poli (dialildimetilamonyum klorür))-(Au+Ag) nanopartikülleri	6,25-1250 $\mu$ M	1,2 $\mu$ M	Rivero ve diğ., 2017
Ag nanopartikülleri	10-80 $\mu$ M	1,60 $\mu$ M	Nitinaivinij ve diğ., 2014
Farklı morfolojideki Ag nanopartikülleri	1 nm-1 $\mu$ M (üçgensel) 10-40 $\mu$ M (küresel) 200-500 $\mu$ M (kübik)	0,37 nm 5,0 $\mu$ M 110 $\mu$ M	Zhang ve Li, 2016

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin Kolorimetrik Tespitinde CNC/AgNPs Nanokompozitinin Seçiciliğinin Belirlenmesi (Determination of Selectivity of CNC/AgNPs Nanocomposite for Colorimetric Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Literatürde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin karmaşık biyolojik ortamlarda hassas olarak izlenmesi ile ilgili birtakım zorluklarla karşılaşıldığı bildirilmiştir. Bu durum göz önüne alınarak bu çalışmada; biyolojik ortamlarda bulunabilecek NaCl, KCl, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre, oksalik asit, laktik asit gibi farklı bileşenlerin varlığında CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespiti gerçekleştirilerek, bu bileşenlerin bireysel ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birlikte eklenmesi sonucu CNC/AgNPs nanokompozitini içeren karışımların 415 nm'deki absorbans değerleri UV-vis spektrofotometresi ile ölçülerek kaydedilmiştir ve sonuçlar Şekil 9 (a) ve (b)'de sunulmuştur. Şekil 9 (a) ve (b)'den; NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> bileşenlerinin CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitine etkileşimde buldukları; bu bileşenler haricindeki diğer bileşenlerin (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, oksalik asit, laktik asit, glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre) ise tampon ile yaklaşık aynı etkileşimi gösterdikleri, yani yönteme önemli bir olumsuz etkide bulunmadıkları belirlenmiştir.



Şekil 9. Farklı bileşenlerin (a) bireysel ve (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birlikte varlığında CNC/AgNPs nanokompoziti içeren karışımların 415 nm'de okunan absorbans değerleri

Figure 9. Absorbance values at 415 nm of mixtures containing CNC/AgNPs nanocomposite in the presence of different components (a) individually and (b) together with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Farklı bileşenler varlığında okunan absorbands değerlerinin geri kazanım oranları tampon çözeltisi referans alınarak hesaplanmış (Eşitlik 2) ve sonuçlar Çizelge 2’de sunulmuştur.

$$\text{Geri kazanım oranı (\% GK)} = \frac{A_i}{A_r} \times 100 \quad (2)$$

Burada;  $A_i$ : i bileşeni varlığında okunan absorbands değeri,  $A_r$ : referans madde (tampon çözeltisi) varlığında okunan absorbands değeridir.

Çizelge 2’ye göre;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , oksalik asit, laktik asit, glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre bileşenlerinin bireysel varlığında geri kazanım oranları % 99,19-104,75 aralığındadır.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile birlikte KCl,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , oksalik asit, laktik asit, glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre bileşenlerinin varlığında ise geri kazanım oranları % 98,47-105,04 aralığındadır.  $\text{H}_2\text{O}_2$  varlığında elde edilen bu geri kazanım oranları (-%1,53/+%5,04) kabul edilebilir bir aralıkta olup; NaCl,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ve  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bileşenlerinin haricinde test edilen diğer bileşenler varlığında CNC/AgNPs nanokompozitinin  $\text{H}_2\text{O}_2$ ’nin kolorimetrik tespitinde etkin bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlar; KCl ve  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  haricindeki metal tuzlarının CNC/AgNPs nanokompoziti ile  $\text{H}_2\text{O}_2$ ’nin kolorimetrik tespitine önemli ölçüde etkileşimde bulduklarını göstermiştir.

**Çizelge 2.** Farklı bileşenler varlığında hesaplanan geri kazanım oranları

*Table 2. The calculated recovery rates in the presence of different components*

Bileşen	Geri kazanım oranı	
	Bireysel	$\text{H}_2\text{O}_2$ ile birlikte
KCl	109,8889	101,9289
NaCl	165,9786	130,2592
$\text{ZnCl}_2$	160,5524	146,4336
$\text{MgCl}_2$	164,858	135,2421
$\text{CaCl}_2$	157,9475	123,91
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	104,7577	139,0195
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	99,78374	120,5144
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	101,7596	101,4667
Oksalik asit	99,19394	101,0247
Laktik asit	99,3119	101,2658
Glikoz	104,394	101,748
Laktoz	104,5513	98,47298
Maltoz	104,453	101,7882
Fruktoz	101,7301	102,3307
Sakkaroz	101,1206	105,0432
Üre	101,0715	104,1591

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada; özellikle klinik teşhis alanında tespiti zor olan düşük derişimlerdeki  $\text{H}_2\text{O}_2$ ’nin kolorimetrik tespitinde kullanılacak bir nanokompozit malzemenin sentezlenmesi ve karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır; bu kapsamında, atık kağıtlardan selüloz nanokristalleri (CNC) elde edilerek gümüş nanopartiküller (AgNPs) ile bir araya getirilip nanokompozit bir malzeme CNC/AgNPs sentezlenerek karakterize edilmiştir. Sentezlenen CNC/AgNPs nanokompozit malzemesinin  $\text{H}_2\text{O}_2$ ’nin kolorimetrik tespiti

için sensör özellikleri de belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar; hem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin özellikle klinik teşhis çalışmalarında kolorimetrik tespitinin yüksek hassasiyet ve seçicilikte yapılmasını sağlayan bir sensör geliştirilebildiğini, hem de atık bir malzemenin yeni bir kullanım alanı yaratılarak, ekonomik değere dönüştürülebileceğini göstermiştir.

#### KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2020-1-AP7-4087).

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Amirjani, A., Bagheri, M., Heydari, M., Hesaraki, S., 2016, "Label-free surface plasmon resonance detection of hydrogen peroxide; A bio-inspired approach", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 227, pp. 373–382.
- Chudasama B., Vala A.K., Andhariya N., Mehta R.V., Upadhyay R.V., 2010, "Highly bacterial resistant silver nanoparticles: synthesis and antibacterial activities", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 12, pp. 1677–1685.
- Diehn, M., Cho, R. W., Lobo, N. A., Kalisky, T., Dorie, M. J., Kulp, A. N., Qian, D., Lam, J. S., Ailles, L. E., Wong, M., Joshua, B., Kaplan, M. J., Wapnir, I., Dirbas, F. M., Somlo, G., Garberoglio, C., Paz, B., Shen, J., Lau, S. K., 2009, "Association of Reactive Oxygen Species Levels and Radioresistance in Cancer Stem Cells", *Nature*, Vol. 458, No. 7239, pp. 780–783.
- Farrokhnia, M., Karimi, S., Momeni, S., Khalililaghlab, S., 2017, "Colorimetric sensor assay for detection of hydrogen peroxide using green synthesis of silver chloride nanoparticles: Experimental and theoretical evidence", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 246, pp. 979–987.
- Henglein A., Giersig M., 1999, "Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 103, pp. 9533–9539.
- Hu, Y., Tang, L., Lu, Q., Wang, S., Chen, X., Huang, B., 2014, "Preparation of cellulose nanocrystals and carboxylated cellulose nanocrystals from borer powder of bamboo", *Cellulose*, Vol. 21, No. 3, pp. 1611–1618.
- Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A., 2012, "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk", *Industrial Crops and Products*, Vol. 37, No. 1, pp. 93–99.
- Lee, S. Y., Mohan, D. J., Kang, I. A., Doh, G. H., Lee, S., Han, S. O., 2009, "Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading", *Fibers and Polymers*, Vol. 10, No. 1, pp. 77–82.
- Li, N., Huang, J., Wang, Q., Gu, Y., and Wang, P., 2018, "A Reaction Based One- and Two-Photon Fluorescent Probe for Selective Imaging H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Living Cells and Tissues", *Sensors & Actuators: B. Chemical*, Vol. 254, pp. 411–416.
- Liu Z.G., Wang Y.L., Zu Y.G., Fu Y.J., Li N., Guo N., Liu R.S., Zhang Y.M., 2014, "Synthesis of polyethylenimine (PEI) functionalized silver nanoparticles by a hydrothermal method and their antibacterial activity study", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 42, pp. 31–37.
- Nitinaivinij, K., Parnklang, T., Thammacharoen, C., Ekgasit, S., Wongravee, K., 2014, "Colorimetric determination of hydrogen peroxide by morphological decomposition of silver nanoprisms coupled with chromaticity analysis", *Analytical Methods*, Vol. 6, No. 24, pp. 9816–9824.
- Olgaç, N., 2019, *Nanokristalin Selülozun (CNC) Kimyasal Modifikasyonu ve Nanokompozit Malzeme Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Orue, A., Santamaria-Echart, A., Eceiza, A., Peña-Rodriguez, C., Arbelaz, A., 2017, "Office waste paper as cellulose nanocrystal source", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 134, No. 3, pp. 45257–45268.

- Özkahraman, B., Işıl, A. C. A. R., Gök, M. K., Güçlü, G., 2014, "Poli (N-Vinilkaprolaktam) Mikrojellerinin Sentez Şartlarının Optimizasyonu", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Vol. 14, No. 1, pp. 13-21.
- Rivero, P. J., Ibañez, E., Goicoechea, J., Urrutia, A., Matias, I. R., Arregui, F. J., 2017, "A self-referenced optical colorimetric sensor based on silver and gold nanoparticles for quantitative determination of hydrogen peroxide", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 251, pp. 624-631.
- Santmartí, A., Lee, K. Y., 2018, "Crystallinity and thermal stability of nanocellulose", *Nanocellulose and sustainability*, 1st Edition, Edited by Koon-Yang Lee, CRC Press, Boca Raton, U.S.A.
- Sofla, M. R. K., Brown, R. J., Tsuzuki, T., Rainey, T. J., 2016, "A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 7, No. 3, pp. 1-9.
- Temple, M. D., Perrone, G. G., and Dawes, I. W., 2005, "Complex Cellular Responses to Reactive Oxygen Species", *Trends in Cell Biology*, Vol. 15, No. 6, pp. 319-326.
- Teodoro, K. B., Migliorini, F. L., Christinelli, W. A., & Correa, D. S., 2019, "Detection of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) using a colorimetric sensor based on cellulose nanowhiskers and silver nanoparticles", *Carbohydrate polymers*, Vol. 212, pp. 235-241.
- Theivasanthi, T., Christma, F. A., Toyin, A. J., Gopinath, S. C., Ravichandran, R., 2018, "Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose", *International journal of biological macromolecules*, Vol. 109, pp. 832-836.
- Vasileva, P., Donkova, B., Karadjova, I., Dushkin, C., 2011, "Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 382, No. 1-3, pp. 203-210.
- Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J. Y., Haagensohn, D., Wiesenborn, D. P., 2013, "Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents", *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 5, No. 8, pp. 2999-3009.
- Yavuz, T., 2016, Development of A New Spectrophotometric Method For The Determination of Hydrogen Peroxide, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Zhang, L., Li, L., 2016, "Colorimetric detection of hydrogen peroxide using silver nanoparticles with three different morphologies", *Analytical Methods*, Vol. 8, No. 37, pp. 6691-6695.
- Zhang, X., Sun, H., Tan, S., Gao, J., Fu, Y., Liu, Z., 2019, "Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study", *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 100, pp. 44-50.