

Nanoselüloz: yapısı, çeşitleri ve kullanım alanları

Gülyaz AL^{1,*}, Deniz AYDEMİR²

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Çanakkale, Türkiye

²Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 10.09.2023

Kabul: 03.01.2024

Yayın: 23.04.2024

Derleme Makalesi



Öz – Son yıllarda artan çevre bilinci, iklim değişiklikleri ve petrolün tükenmesi, gibi nedenlerden dolayı petrol türevli malzemelerin yerini doğal kaynaklardan elde edilen ve doğada parçalanabilen malzemeler almaya başlamıştır. Dünyada en çok bulunan doğal bir polimer olan selüloz çeşitli kaynaklardan (ağaç, bitki, su yosunu, hayvan, amip, bakteri vb.) elde edilebilmektedir. Öncelikle kağıt olmak üzere pek çok alanda yüzyıllardır kullanılan bir malzeme olan selüloz nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte yeni bir form kazanmış ve Nanoselüloz (NC) adı verilen malzeme ortaya çıkmıştır. Bitki hücre duvarından elde edilebilen doğal bir nanomateryal olan NC öne çıkan yeşil malzemelerden birisidir. NC üretiminde kullanılan kaynaklar fazla ve çok çeşitlidir. Gelecek vaat eden NC' ler yüksek en-boy oranına sahip olup, selüloza nazaran daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Bunun yanı sıra yenilenebilir bir malzeme olup, biyoyumlu olması da artan çevresel endişeler dolayısıyla bu malzemeyi cazip kılmaktadır. İçeriğinde bol miktarda fonksiyonel hidroksil grubu barındırdığından dolayı kimyasal reaksiyonlarla çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Günümüzde özellikle polimer kompozitler içerisinde NC takviye edilmeye başlamıştır. Yeni bir biyopolimer kompozit endüstrisinin temelini oluşturacak ideal malzemeler olarak görülen nanoselülozun; selüloz nanokristal (CNC), selüloz nanofibril (CNF) ve bakteriyel nanoselüloz (BC) olmak üzere üç farklı çeşidi bulunmaktadır. Sahip olduğu özellikler nedeniyle geleceğin malzemesi olarak görülen NC' ler ile ilgili bu derlemede NC çeşitlerinden, avantajlarından ve kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

Anahtar Kelimeler – Selüloz, nanoselüloz, selüloz nanokristal, selüloz nanofibril, bakteriyel nanoselüloz

Nanocellulose: structure, types, and applications

¹Canakkale Onsekiz Mart University, Vocational School of Technical Sciences, Çanakkale, Türkiye

²Bartın University, Faculty of Forestry, Department of Forest Industrial Engineering, Bartın, Türkiye

Article History

Received: 10.09.2023


Accepted: 03.01.2024


Published: 23.04.2024

Review Article

Abstract – In recent years, due to increasing environmental awareness, climate changes, and oil depletion, petroleum-derived materials have begun to be replaced by materials obtained from natural resources and biodegradable. Cellulose, the most abundant natural polymer in the world, can be obtained from various sources (trees, plants, algae, animals, amoeba, bacteria, etc.). Cellulose is a material that has been used for centuries in many fields, especially paper. With the development of nanotechnology, cellulose gained a new form, and the material called Nanocellulose (NC). NC, a natural nanomaterial obtained from the plant cell wall, is one of the prominent green materials. A great variety of resources are used in NC production. Promising NCs have a high aspect ratio and better mechanical properties than cellulose. NC contains plenty of functional hydroxyl groups. In this way, it has a wide range of uses through chemical reactions. Nowadays, NCs have started to be used as reinforcement materials, especially in polymer composites. Nanocellulose is an ideal material that will form the basis of a new biopolymer composite industry. There are three different types: crystalline nanocellulose (CNC), cellulose nanofibril (CNF), and bacterial nanocellulose (BC). In this review about NCs, which are seen as future materials due to their properties, NC types, advantages, and usage areas are mentioned.

Keywords – Cellulose, nanocellulose, crystalline nanocellulose, cellulose nanofibril, bacterial nanocellulose

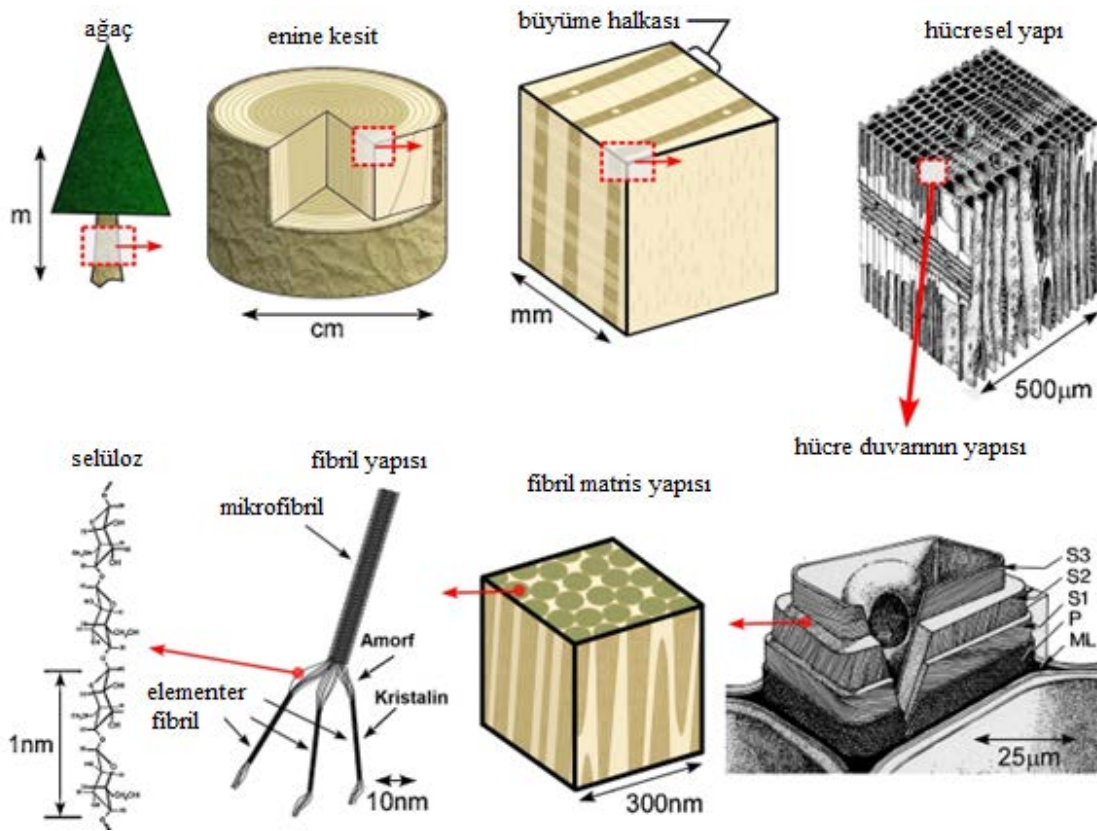
¹  gulyaz@comu.edu.tr

²  denizaydemir@bartin.edu.tr

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Bitki hücre duvarları, birbirine kenetlenen polisakkaritlerin çeşitli konfigürasyonlarından oluşan karmaşık yapılarıdır. Şekil 1’ de odun hücresindeki selüloz düzenlemesi verilmiştir. Hücre duvarı yapısına ve bileşimine bağlı olarak üç farklı katmana ayrılmaktadır; orta lamel, primer çeper ve sekonder çeper. Orta lamel yüksek oranda lignin içermekte olup hücreleri birbirine bağlayan amorf özellikte bir yapıya sahiptir. Hücrenin gelişme evresinde pektin içeren bu tabaka olgunlaşma evresinde lignince zenginleşmektedir. Hücrenin tabakalarından biri olan ve ağacın ilk yıllarında oluşan primer çeper yaklaşık 30-1000 nm kalınlığındadır. Hücrenin gelişim sürecinde ilk olarak meydana gelen çeper olup selüloz mikrofibriller çapraz olarak düzenlenmiştir. Bu çeper selüloz, hemiselüloz ve pektin olmak üzere üç ana bileşen içermektedir. Büyük oranda mikrofibrillerden meydana gelen sekonder çeper ince dış tabaka (S1), kalın orta tabaka (S2) ve ince iç tabaka (S3) olmak üzere üç katmandan meydana gelmektedir. Bu üç katman içerisinde yüksek oranda selüloz içeren S2 tabakası en değerli olanıdır (Abdul Khalil, vd., 2012; Dufresne, 2013; Gilbert vd., 2013; Nasir vd., 2017).



Şekil 1. Odunun hiyerarşik yapısı: ağaçtan selüloza (Dufresne, 2013).

Dünyada kaynakların sınırlı olması ve dünya üzerindeki nüfusun artması gibi nedenlerden dolayı doğal malzemelere ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Selüloz çevreye duyarlı, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve biyolojik kökenli malzemeler arasında yer almaktadır. Selüloz ağaç, bitki, su yosunu, hayvan, amip, bakteri (Tablo 1) gibi çeşitli kaynaklardan elde edilebilmektedir. Dünyada en çok bulunan doğal bir polimer olan selüloz hücre duvarını oluşturan ana bileşenlerden birisidir. Anselme Payen 1938 yılında odunu nitrik asitle muamele etmiş ve selülozu elde etmiştir. Selüloz ($n < 20.000$) tekrar eden halkalı anhidro- β -D-glikoz monomerlerinden oluşan doğrusal zincirli bir homopolimer olup genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ 'dir (Brinchi vd., 2013; Ioelovich, 2016; Nasir vd., 2017; Özkan ve Güner, 2021).

Tablo 1

Selüloz üretiminde kullanılan kaynaklar (Trache vd., 2020).

Kaynak grubu	Kaynak
Yapraklı ağaçlar	Okaliptüs, Titrek Kavak, Balsa, Meşe, Karaağaç, Akçaağaç, Huş Ağacı
İğne yapraklı ağaçlar	Çam, Ardiç, Ladin, Kanada Çamı, Porsuk Ağacı, Karaçam, Sedir
Yıllık bitkiler/Tarımsal artıklar	Palmiye ağacı, Kenevir, Jüt, Sabır otu, Sisal, Kenaf, Hindistan cevizi kabuğu, Şeker kamışı küspesi, Mısır yaprağı, Ayçiçeği, Bambu, Kanola, Buğday, Pirinç, Ananas yaprağı ve Hindistan cevizi lifi, Yer fıstığı kabukları, Patates kabuğu, Domates kabuğu, Dut lifi
Hayvan	Tunicata, Chordata, Styela clava, Halocynthia roretzi Drasche
Bakteri	Gluconacetobacter, Salmonella, Acetobacter, Azotobacter, Agrobacterium, Rhizobium, Alkaligenes, Aerobacter, Sarcina, Pseudomonas, Rhodobacter
Alg	Su yosunu, Cystoseria myrica, Deniz erişttesi

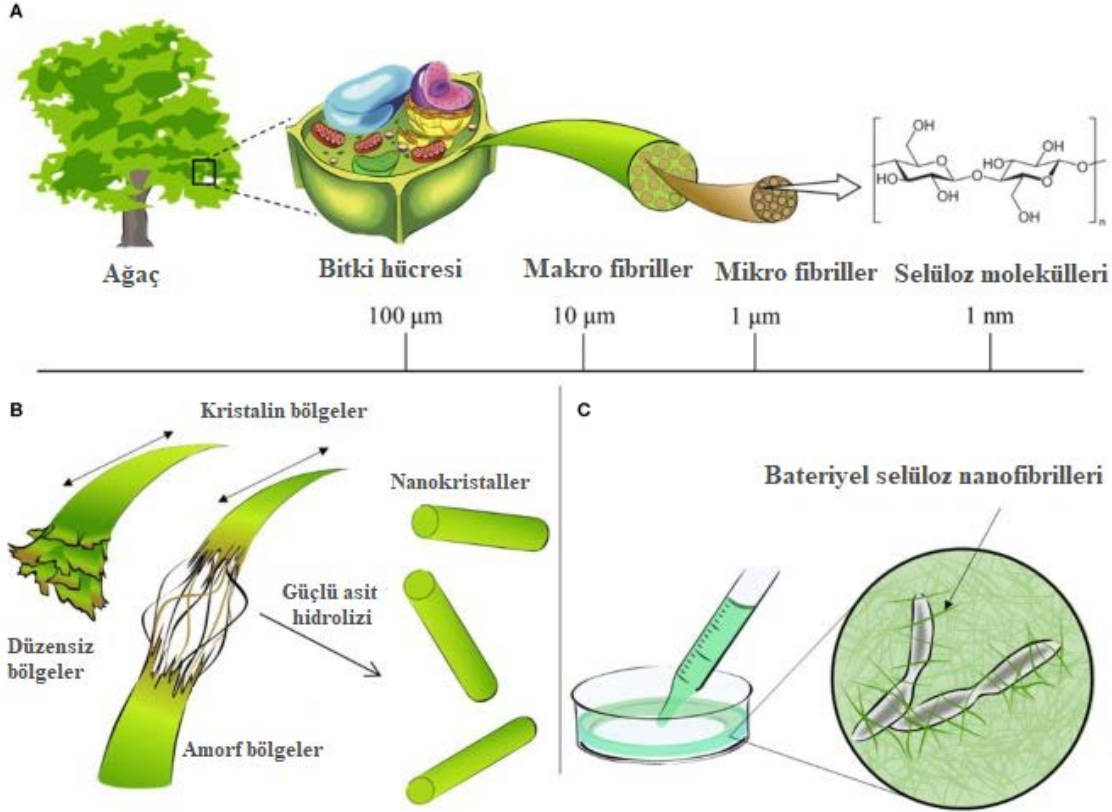
Selüloz, binlerce yıldır lifli malzemeler (pamuk, keten, rami, kenevir vb.) veya ahşap türevli kompozit malzemeler gibi çeşitli formlarda insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamıştır. 5000 yıl önce eski Mısır'da selüloz kumaşların sadece giysi olarak değil, aynı zamanda yara ve yanıkların tedavisinde pansuman olarak da kullanıldığı bulunmuştur. Günümüzde hala selüloz bandajlar ve pamuk yünü en yaygın yara pansumanları olarak kullanılmaktadır. 20. yüzyılda selüloz pansumanlarında selüloz liflerinin yanı sıra toz formda olan mikrokristalin selüloz da kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca yirmi birinci yüzyılda bu ürünlere nanoselüloz (NC) da katılmıştır (Ioelovich, 2016). İnsanların çevreyi koruma konusunda bilinçlendiği 21. yüzyılda yenilenebilir kaynakların kullanımı, doğaya dost olması nedeniyle günlük yaşamda giderek daha önemli hale gelmektedir (Dufresne, 2012, 2013; Phanthong vd., 2018).

2. Nanoselüloz (NC)

Nanoteknoloji, biyonanokompozitlerden tıbbi uygulamalara ve hatta algılama ve biyoalgılama uygulamalarına kadar birçok alanda yeni bir sanayi devriminin arkasındaki itici güçlerden biri haline gelmiştir. Nano ölçekli malzemelerin en az bir boyutu yaklaşık 100 nm boyutunda olup yığın malzemelere kıyasla belirli fizikokimyasal, optik, manyetik ve biyolojik özelliklere sahiptir (Trache vd., 2020). En eski ve en önemli polimer olan selüloz nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte yeni bir form kazanmıştır. Selülozik nano partiküller genellikle nanoselüloz adı ile anılmaktadırlar. Nanoselüloz, nano ölçekli doğal selülozdan (bitkilerde, hayvanlarda ve bakterilerde bulunan) elde edilen ürünler olarak tanımlanır. Gelecek vaat eden doğal bir malzeme olan NC' ler geri dönüştürülebilirlik, biyoyumluluk, düşük toksisite riski ve ayarlanabilir yüzey özellikleri gibi dikkat çekici özellikleri nedeniyle bilim camiasında büyük bir ilgi görmektedir (Dufresne, 2012; Lin ve Dufresne, 2014; Salimi vd., 2019).

Genel olarak nanoselüloz ailesi üç gruba ayrılabilir:

1. Selüloz nanokristalleri (CNC), nanokristalin selüloz, selüloz (nano) kılçıkları, çubuk benzeri selüloz mikrokristalleri gibi diğer adlarla;
2. Selüloz nanofibrilleri (CNF), nanofibrillenmiş selüloz (NFC), mikrofibrillenmiş selüloz (MFC), selüloz nanofiberleri ile eş anlamlıdır;
3. Mikrobiyal selüloz olarak da adlandırılan bakteriyel selüloz (BC) (Lin ve Dufresne, 2014).



Şekil 2. (a) Bitkilerde veya ağaçlarda bulunan selülozun metreden nanometre ölçeğine kadar hiyerarşik yapısı (b) Nanoselüloz üretiminde selüloz ile kuvvetli asit arasındaki reaksiyonun şematik diyagramı (c) Selüloz sentezleyen bakterilerden kültürlenen bakteriyel nanoselüloz (Miyashiro vd., 2020).

Son yıllarda nanoselüloza olan ilgi büyük ölçüde artmıştır, bunun çeşitli nedenleri bulunmaktadır. Bunlar;

1. Nanoselülozlar, kısmen geleneksel ve yaygın olarak kullanılan kağıt hamuru üretimi /ağartma teknolojileri kullanılarak bol miktarda odun biyokütlesinden üretilebilir.
2. Karbon nanotüpler ve grafen gibi nanoteknolojiyle ilgili bilim ve mühendislikteki son gelişmeler, yüksek teknoloji malzeme alanlarında yeni uygulamalara yol açmıştır.
3. Yeniden üretilebilir doğal biyokütlelerden elde edilen nanoselülozların üretim süreci, enerji tüketimi, çevre ve güvenlik konuları açısından çok daha tercih edilebilir ve faydalı olduğu düşünülmektedir;
4. Özellikle gelişmiş ülkelerdeki kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi ağaç lifleri için yeni uygulamalar aramaktadır.
5. Nanoselülozların yeni biyo bazlı nanomalzemeler olarak kullanılma potansiyeli büyüktür (Isogai, 2013).

NC, bitki hücre duvarından elde edilebilen doğal bir nanomateryal olup yüksek mukavemet, mükemmel sertlik ve yüksek yüzey alanı gibi çekici özelliklere sahiptir. Ayrıca NC yapısı itibarıyla yüzey modifikasyonuna uygun bol miktarda hidroksil grubu içerir. Bu nanomalzemeler, çeşitli uygulamalara yönelik olağanüstü özellikleri nedeniyle popülerlik kazanmıştır. Selüloz bazlı malzemelerin işlevsellik, tekdüzelik ve dayanıklılık gibi zorunlu özelliklerinden bazıları NC kullanımıyla geliştirilebilir. NC' ler yüksek yüzey alanları, yüksek su tutma kapasiteleri ve hemen hemen istenilen her fonksiyonel grubun eklenebildiği -OH yan gruplarının reaktif yüzeyi nedeniyle gelişmiş mekanik özellikler sunarlar (Blanco vd., 2018).

2.1. NC' nin Yapısal Özellikleri

NC, çeşitli organizmaların selülozik biyokütlesinin en küçük yapısal parçasıdır. CNF genellikle mekanik işlemlerle üretilirken, CNC konsantre asit hidrolizi ile üretilmektedir. Bu nedenle CNF CNC' ye göre daha amorf yapıda olan bşr malzemedir. Bu yapısal farklılık CNF ve CNC' nin farklı uygulama alanlarında kullanılmasını

sonucunu doğurmaktadır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile CNC ve CNF' nin elastik modülü değerlendirilmiş ve TEMPO ile elde edilen selüloz nanoliflerinin 200- 300 MPa' lık yüksek gerilme mukavemetine ve 6- 7 GPa' lık elastik modüle sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Nanofibriler selülozun yüksek mukavemeti, potansiyel ekonomik avantajlarıyla birleştiğinde, daha dayanıklı, daha hafif ve güçlü malzemeler üretme fırsatı sunmaktadır (Bharimalla vd., 2015; Isogai vd., 2011).

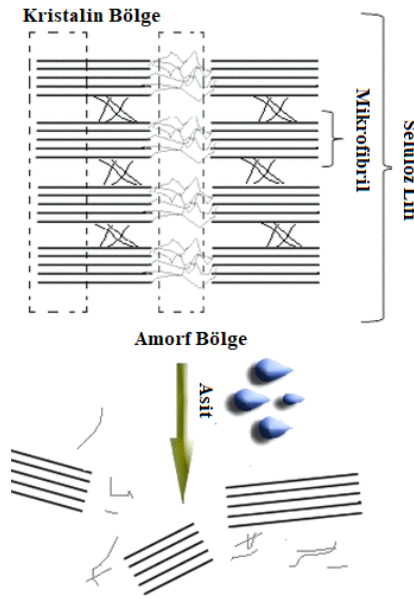
2.2. Üretim Yöntemleri

NC üretiminde temel adım uygun kaynağın seçilmesidir. Selüloz içeriği farklı kaynaklarda farklılık göstermektedir. Bu NC' nin özelliklerinin yanı sıra üretim verimliliğini de etkileyebilmektedir. Uygun kaynak seçildikten sonra yabancı maddelerin (hemiselüloz, lignin, mum vb.) uzaklaştırılması için bir ön işleme ihtiyaç duyulmaktadır. Bu işlemlerle birlikte yabancı maddeler uzaklaştırılarak selüloz işlenmeye hazır hale getirilmektedir. Ön işlemler genellikle fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir (Salimi vd., 2019). Selülozdan NC üretmek için çeşitli teknikler mevcut olup bu teknikler içerisinde en önemli ve sık kullanılan yöntemler; kimyasal, fiziksel, mekanik ve biyolojik yöntemlerdir (Frone vd., 2011; Salimi vd., 2019).

2.2.1. Kimyasal Yöntem

2.2.1.1. Asit Hidrolizi

H₂SO₄, HCl ve H₃PO₄ gibi asitler kullanılarak selüloz nano liflerinin kararlı sulu süspansiyonları hazırlanabilmektedir. Asit hidrolizi selülozun amorf bölgeleri ortadan kaldırarak yüksek derecede kristallığe sahip mikro ve nano liflerin izolasyonuna yol açmaktadır. Hidroliz reaksiyonunun süresi ve sıcaklığı ile asit konsantrasyonu, elde edilen liflerin morfolojisi ve boyutları üzerinde önemli rol oynamaktadır. Bu yöntem tek başına kullanılabileceği gibi diğer yöntemlerle birlikte de kullanılabilir (Frone vd., 2011).



Şekil 3. Asit hidrolizi yoluyla CNC üretimi (Salimi vd., 2019).

2.2.1.2. Alkali Hidrolizi

Alkali hidrolizi ligninin yapısını bozmakta ve selüloz liflerinin hücre duvarından kısmen ayrılmasını sağlamaktadır. Bu işlem selülozun fiziksel, kimyasal özelliklerini ve özellikle diğer kimyasal maddelere karşı reaktivitesinin iyileştirilmesini sağlamaktadır. Bu işlem genellikle düşük veya yüksek sıcaklıklarda seyreltilmiş NaOH (%1-10) çözeltileri ve yalnızca düşük sıcaklıklarda %10'un üzerinde konsantre NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmaktadır. İstenmeyen selüloz bozunmasını önlemek, hidrolizin yalnızca lif yüzeyinde meydana gelmesini sağlamak ve böylece bozulmamış nano liflerin ekstrakte edilebilmesi için alkali ekstraksiyonunun dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. (Frone vd., 2011; Islam vd., 2014).

2.2.1.3. Oksidatif Ön İşlem (TEMPO)

Prensip olarak 2,2,6,6-Tetrametil-piperidin-1-il)-oksil (TEMPO) radikali ilave negatif karboksilik (COOH) gruplarının eklenmesine yardımcı olmaktadır. Bu yöntemle selüloz malzemenin amorf bölgelerinin asit hidrolizi ile uzaklaştırılmasının aksine nano boyutlu elemanların serbest bırakılmasına karşı, liflerin tek tek suda dispersiyonlar oluşturmasına izin vermektedir (Noremylia vd., 2022).

2.2.1.4. Enzimatik Hidroliz

Asit hidrolizi ve mekanik işlemler CNC ve CNF elde edilmesinde kullanılan en yaygın yöntemler arasında yer almaktadır. Ancak bu yöntemlerde yüksek oranlarda su kullanılmasından kaynaklı olarak ekonomik ve çevresel yönden dezavantajlar bulunmaktadır. Bu nedenle bu yöntemlere alternatif bir yöntem olarak NC üretilmesinde enzimatik hidroliz yöntemi ortaya çıkmıştır. Bu yöntem çevre dostu olması nedeniyle avantajlı olsa da maliyetli bir işlemdir (Noremylia vd., 2022).

2.2.2. Fiziksel Yöntem

Mekanik küçültme yönteminde gerekli olan enerjinin büyük olması nedeniyle selüloz nano boyutlu yapıların izolasyonu için yeni ve çevre dostu yöntemler araştırılmaktadır. Bu yöntemler arasında ultrasonikasyon ve mikrodalga yöntemleri kullanılmaktadır. Ultrasonikasyon, selüloz lifleri elde etmek için tek başına veya diğer yöntemlerle (asit hidrolizi gibi) birlikte kullanılabilir. Mikrodalga kullanılarak selüloz liflerinin nano ölçeğe kadar parçalanması sağlanabilmektedir. Fakat elde edilen malzeme yüksek oranda bozunmakta ve nano liflerin mukavemet özelliklerinin düşmektedir (Frone vd., 2011).

2.2.3. Mekanik Yöntem

Bu yöntemle 50 ila 1000 nm arasında değişen çaplarda NFC üretebilmektedir. Mekanik kuvvetlerin etkisi altında lifli malzemede kritik gerilim merkezleri oluşturan bir çatlama meydana gelmektedir. Mekanik yöntem özellikle kimyasal yöntemle birlikte kullanılmaktadır (Islam vd., 2014; Salimi vd., 2019).

2.2.3.1. Yüksek Basıncılı Homojenizasyon

Bu yöntemin avantajları; organik solvent kullanılmadan yüksek verimlilik elde edilmesi ve işlemin basit olmasıdır. Ancak ekipman temizliğinin zor olması bu yöntemin dezavantajıdır (Islam vd., 2014; Salimi vd., 2019).

2.2.3.2. Mikroakışkanlaştırma (Microfluidization)

CNF üretiminde kullanılan diğer bir geleneksel mekanik işlem yöntemidir. Bu yöntemin de tek başına veya diğer yöntemlerle birlikte kullanılması mümkündür. Ancak bu yöntem endüstriyel ölçekli üretim için uygun değildir. Bu yöntemde selülozun moleküller arası hidrojen bağlarını daha kolay kırabildiği için HPH yöntemine kıyasla daha dar bir parçacık boyutu dağılımı sağlanabilmektedir (Salimi vd., 2019).

3. Liflendirme (Refining)

Seyreltik lif süspansiyonu rotor ve stator diskleri arasındaki bir boşluktan geçirilmektedir. Bu diskler, liflerin tekrarlanan döngüsel gerilimlere maruz kaldığı çubuklar ve oyuklarla donatılmış yüzeylere sahiptirler. Bu mekanik işlem liflerin morfolojilerini ve boyutlarını değiştirmekte ve bağlanma potansiyelini arttırmaktadır (Islam vd., 2014; Salimi vd., 2019).

4. Kriyo Kırma (Cryocrushing)

Bu yöntemde sıvı nitrojen lifleri dondurmaktadır, sonrasında yüksek kesme kuvvetleri uygulanarak bunlar dökme demir havan ve havan tokmağı ile ezilmektedir. Mekanik etki altında, buz kristalleri selülozun hücre duvarlarına baskı uygulayarak hücre duvarlarını kırmakta ve böylece CNF elde edilmektedir. Bu yöntemde ince lifler (1 µm ile 100 nm arasındaki boyutlar) üretilmemesi nedeniyle bu yöntem tek başına nadiren kullanılmaktadır (Salimi vd., 2019).

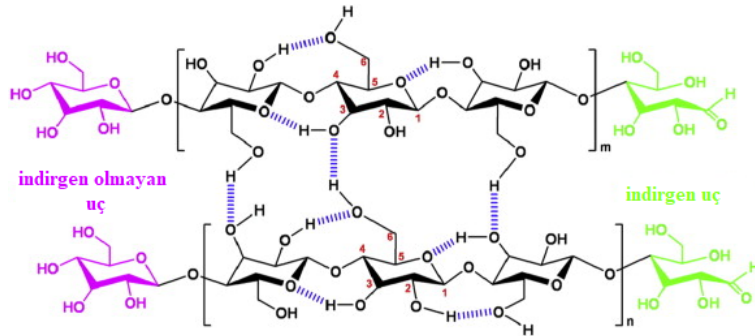
2.2.4. Biyolojik Yöntem

Bu yöntemde enzimlerin etkisi altında selüloz malzemeleri bozunma sürecine maruz bırakılmaktadır. Mikroorganizmalar (mantar ve bakteri gibi) aracılığıyla veya doğrudan lignin ve hemiselülozu parçalayan bir selüloz enzimi yardımı ile biyolojik bir reaksiyon gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Selülozun parçalanmasını sağlayan özel enzimler arasında ligninazlar, ksilanazlar ve selülazlar yer almaktadır. Mantarlar selülaz üreten ana mikroorganizmalar olup birkaç bakteri ve aktinomiset de selülaz aktivitesi sağlayabilmektedir. Kimyasal malzeme kullanılmadan NC üretildiği için bu yöntem çevresel açıdan sürdürülebilir bir süreç olmaktadır. CNC, CNF ve BC üretiminde bu yöntemden faydalanılabilmektedir (Frone vd., 2011; Salimi vd., 2019).

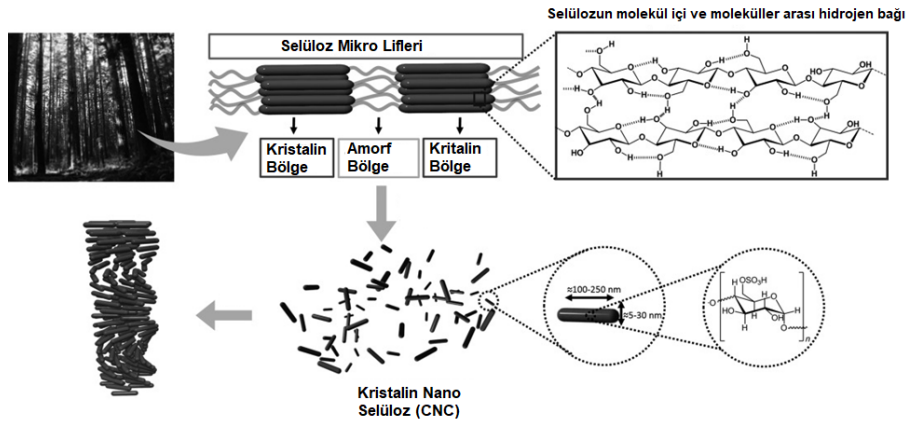
2.3. NC Türleri

2.3.1. Selüloz Nanokristal (CNC)

1949 yılında Rånby suda dağılmış selüloz liflerine asit hidrolizi kullanarak CNC'yi üretmiştir. Bu yöntemde, selülozun amorf bölgelerini parçalayan ve kristalin bölgeleri bozulmadan bırakan derişik sülfürik asit yaygın olarak kullanılır ve yüzeylerinde sülfat grupları bulunan çubuk benzeri rijit CNC üretilir. CNC'lerin morfolojileri genellikle selülozun kaynağına bağlıdır. Selülozun asidik işleme biyopolimerin amorf kısımlarını seçici olarak hidrolize eder ve böylece nanokristal çubuklar kalır. Asit hidroliz işleminin koşullarına ve selüloz kaynağına bağlı olarak bu çubukların uzunluğu 100 µm'a kadar olup genişliği 3 ila 100 nm (ISO/TS 20477:2017 (en)) arasında değişmektedir. Selüloz kristallerinin boyutları hidroliz süresine bağlı olduğundan dolayı reaksiyon süresi uzadıkça daha kısa kristallerin oluştuğu bildirilmiştir. Selüloz nanokristallerine genellikle bıyıklar, nanokristaller, nanopartiküller, mikrokristalitler veya nanofiberler denir (Giese vd., 2015; Habibi, 2014; Klemm vd., 2011; Nechporchuk vd., 2016)



Şekil 4. Selülozün kimyasal yapısı ve molekül içi, moleküller arası hidrojen bağlarının şematik gösterimi (Lin ve Dufresne, 2014).



Şekil 5. CNC'lerin odundan izolasyonu birbirini takip eden iki adımdan oluşmaktadır; Ağaçların yumuşak odun hamuru haline getirilmesi, selüloz mikrofibrillerinde yer alan amorf bölgelerin yok edilmesi için 45 °C'de H₂SO₄ ile işlenmesi (Giese vd., 2015).

2.3.2. Selüloz Nanofibril (CNF)

1982 yılında Turbak ve ark. okaliptüs hamurundan nanoselüloz, yani selüloz nanofibrillerini (CNF' ler) çıkarmak için yüksek basınçlı bir homojenleştirici kullanmıştır (Nechyporchuk vd., 2016; Yi vd., 2020). Selüloz nanofibrilleri (CNF), bilim camiasının giderek daha fazla ilgisini çeken bir malzemedir. 2008'den bu yana, selüloz nanofibrilleri daha fazla ilgi görmeye başlamış ve şu anda Avrupa'da önemli bir biyoekonomik öncelik haline gelmiştir. Odun hücre duvarı; çapı ~4 nm olan uzun, lifli nanofibriller olan "mikrofibriller" formunda kabaca %40 oranında selüloz içermektedir. Ahşabın mekanik özellikleri büyük ölçüde, son on yılda aktif bir araştırma alanı olan bu selüloz nanofibrillerin (CNF) yüksek kristal modülüne (~136 GPa) ve mukavemetine (~3 GPa) dayanmaktadır. CNF, uygun kimyasal/enzimatik ön işlemler ve ardından mekanik bir işlem kullanılarak odun hamurundan veya odunsu olmayan kaynaklardan elde edilebilen nano boyutlu çaplara (5-50 nm aralığında) ve birkaç mikrometreye kadar uzunluklara sahip selülozik parçacıklardır (Alves vd., 2019)

CNF selülozun özelliklerinin çoğunu (düşük yoğunluk, yenilenebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve biyolojik uyumluluk) taşımaktadır. Bunun yanı sıra yüksek spesifik yüzey alanı, geniş en boy oranı, yüksek kristallik, yüksek yüzey aktivitesi ve iyi reolojik özellikler gibi diğer birçok mükemmel özelliğe de sahiptir (Yang vd., 2019).



Şekil 6. Farklı selüloz kaynakları (odun veya yıllık bitki), ardından farklı mekanik işlemler kullanılarak selüloz liflerinin hücre duvarından ekstraksiyonunun yapılması ve NFC jel süspansiyonu eldesi (Missoum vd., 2013).

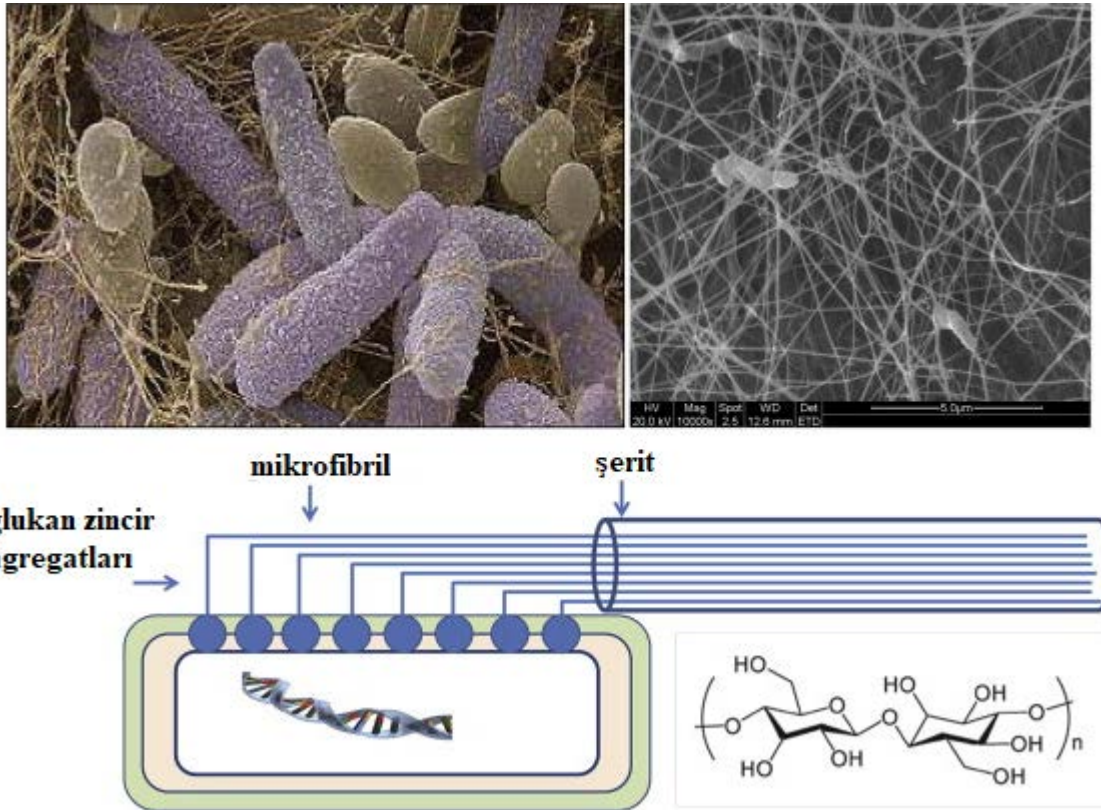
2.3.3. Bakteriyel Nanoselüloz (BC)

Selüloz bitkiler dışında mantar, bakteri, alg gibi birçok mikroorganizmada da bulunmaktadır. Bakteriler-den, özellikle *Acetobacter xylinum*' dan (*A. xylinum*) üretilen selülozun ilk raporu 1886'da Brown tara-fından açıklanmıştır. BC mikrofibrilleri ilk kez 1949 yılında Muhlethalerin tarafından tanımlanmış olup bu mikrofibriller bitki selülozundan yaklaşık 100 kat daha küçüktür. Mikrobiyal bir polisakarit olan BC (1→4) β-glikosidik bağlantılı gliukoz birimlerinden oluşan, nanofibrillere sahip dallanmamış bir polimerdir. Bu doğrusal glukan zincirleri oldukça düzenli molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturur. Bu liflerin oluşturulması sürecinde polimerizasyon ve kristalleşme her iki özelliği de içerecek şekilde birlikte gerçekleşir. Bu nanofibriller nm aralığında kesit boyutlarına sahiptir ve bunlar daha sonra 50-80 nm genişliğinde ve 3-8 nm kalınlığında mikrofibriller oluşturacak şekilde bir araya gelebilirler. Bunlar daha sonra 3 boyutlu bir ağ yapısı oluşturabilir (Şekil 7). Bu ince yapı BC' yi diğer mikrobiyal polisakaritlerden farklı kılmaktadır (Akoğlu vd., 2010; Azeredo vd., 2019; Esa vd., 2014; Shi vd., 2014; Shoda ve Sugano, 2005; Vandamme vd., 1998; Wang vd., 2019).

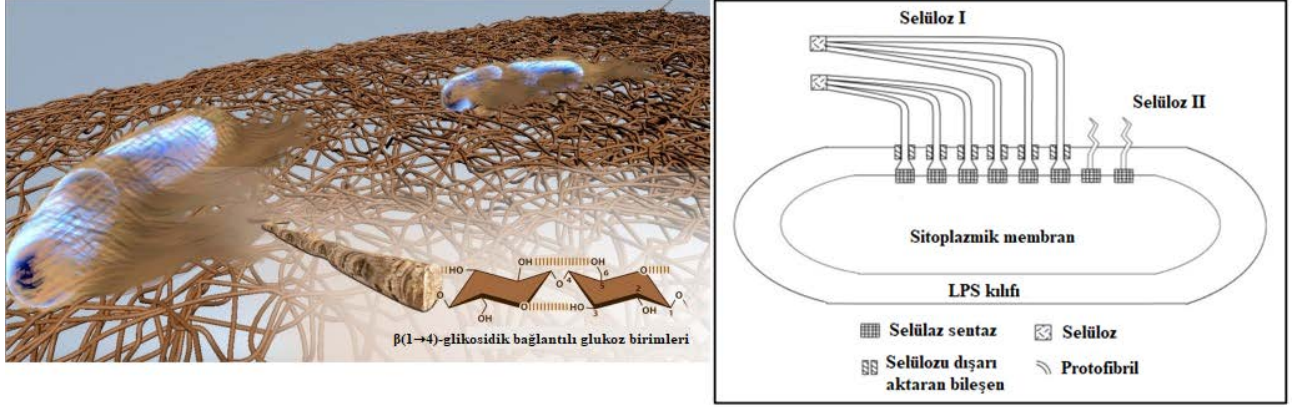
BC' nin lifli ağı, iyi düzenlenmiş üç boyutlu nano liflerden meydana gelmektedir ve durum yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip hidrojel tabakanın oluşmasına neden olmaktadır. Şekil 6' da açıklandığı gibi *Acetobacter xylinum*, selüloz I (şerit benzeri polimer) ve selüloz II' yi (termodinamik olarak istikrarlı polimer) üretir. Sentez işlemi sırasında, glikoz zincirinin protofibrilleri bakteri hücre duvarı yoluyla salgılanır ve bir araya gelerek nanofibriller selüloz şeritlerini oluşturur. Bu şeritler BC' nin ağ yapısını (oldukça gözenekli, matrisli ağ şeklinde) oluşturur. Oluşan selüloz, hidrofiliklik, biyobozunabilirlik ve kimyasal değiştirme kapasitesi olarak açıklanan, bol miktarda hidroksil grubu yüzeyine sahiptir (Esa vd., 2014).

Moleküler formülü bitki selülozuna benzer olsa da BC' nin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır. Bitki selülozu genellikle hücre duvarında bulunmakta olup, hemiselüloz, lignin ve diğer yabancı maddelerle karmaşık bir yapı oluşturmaktadır. Mikrofibril demetlerinden oluşan bir şerit şeklinde salgılanan BC şeritleri çok ince olup genişliği bitki selülozunun yalnızca yüzde biri kadardır. Şerit selüloz ayrıca bitki selülozunun aksine düzenli bir yapı oluşturarak görünür bir ağı yapı halinde büyür. BC;

- Bitki selülozunda bulunan lignin ve hemiselüloz BC' de olmadığı için BC yüksek saflığa,
- Yüksek kristaniliteye,
- BC tabakaları formu, iki boyutlu organik malzemeler içerisinde en yüksek Young modülü' ne (15~30 GPa),
- Mükemmel bir biyobozunurluğa,
- Ağırlığının yüz katına kadar büyük su tutma kapasitesine,
- Yapısında bulundurduğu hidroksil grupları sayesinde mükemmel bir etkileşim özelliğine sahiptir (Shi vd., 2014; Shoda ve Sugano, 2005).



Şekil 7. *Acetobacter xylinum*'un SEM görüntüleri ve Bakteriyel selüloz oluşumu (Shi vd., 2014).



Şekil 8. *Acetobacter xylinum* bakterileri tarafından salgılanan 3 boyutlu ağın temsili şeması ve *Acetobacter xylinum* tarafından selüloz mikrofibrillerinin üretimi (de Oliveira Barud vd., 2016; Esa vd., 2014).

BC' nin sentez süresi polimerin moleküler özellikleri üzerine etkili olup bu süre 6 güne kadar uzatıldığında, BC' nin polimer oluşum derecesi yükselmektedir. Bu süre 28 güne kadar uzarsa polimer oluşum derecesi düşmekte ve polidispersite artırmaktadır. Genel olarak suda çözünmeyen, esnek, gerilme direnci yüksek, elastik bir polimer olan BC ağsı bir yapıya sahip olup kristalize özelliği yüksektir. Yüksek miktarda su içerdiği için jelatinimsi bir görünüme sahiptir. Jeldeki su moleküllerinin büyük bir bölümü selüloza gevşek ya da sıkı şekilde bağlı olup suyun fazlası polimere bağlanmadığı için polimerin yavaşça bastırılması halinde fazla su dışarı çıkabilmektedir. Kurutulmuş BC, ses dalgalarını hızlı bir şekilde iletebildiği için akustik membran olarak kullanılabilirler (Akoğlu vd., 2010).

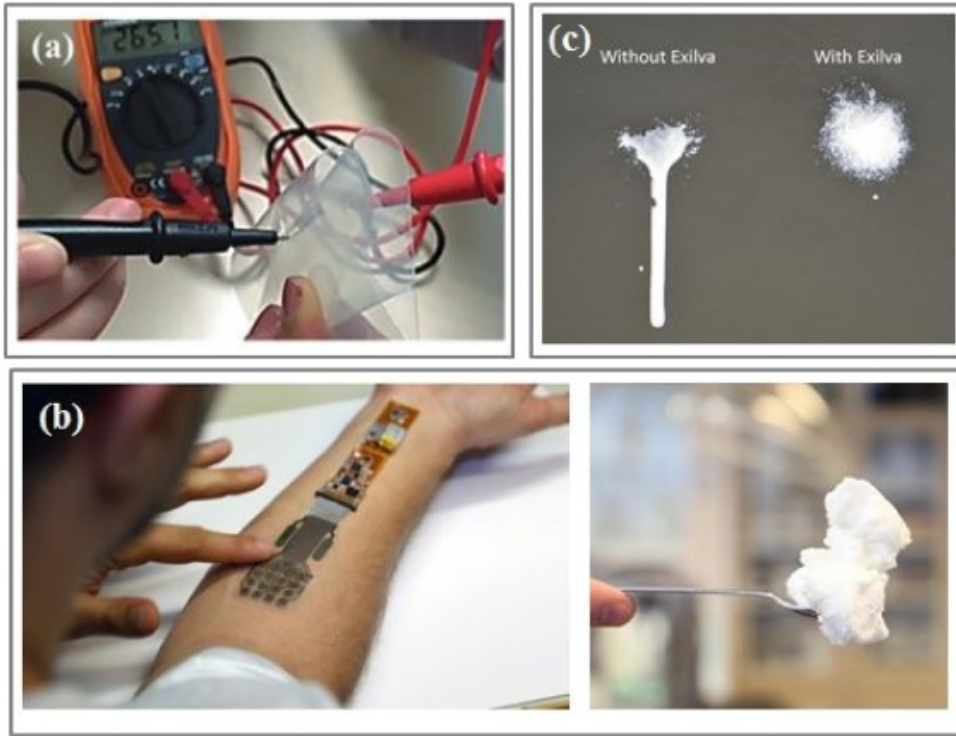
3. Nanoselülozun Kullanım Alanları

CN' ler nano ölçekli boyutları, yüksek yüzey alanı, benzersiz morfolojisi, düşük yoğunluğu (saf kristalli selüloz I β için 1,61 g/cm³ olduğu tahmin edilmektedir), mekanik dayanımları gibi özelliklerinden dolayı nanokompozit alanında büyük ilgi çekmiştir. Ayrıca kolaylıkla (kimyasal olarak) modifiye edilebilirler, kolayca elde edilebilirler, yenilenebilirler ve biyolojik olarak parçalanabilirler (Habibi, 2014). CN' ler, yeni bir biyopolimer kompozit endüstrisinin temelini oluşturacak ideal malzemelerdir (Moon vd., 2011). Küresel ısınmanın önlenmesi amacıyla karbondioksit emisyonlarının kontrol altına alınması ve yakıt tüketiminin azaltılması uzun süredir devam eden bir konudur. Otomotiv endüstrisi, havacılık ve demiryolları gibi birçok alanda kullanılan araçların ağırlıklarının çoğu gövdedir. Yakıt tüketiminin azaltılması için bu ağırlığın azaltılması önemlidir. Direksiyon sağlamlığının korunabilmesi ve güvenlik açısından gövdenin sertliğinin yüksek olması gerekmektedir. Plastik, epoksi ve NC' den üretilen kompozitler gösterge paneli, kapı panelleri ve araç gövdesinin iç panelleri gibi çeşitli parçalarda takviye amacıyla kullanılmaktadırlar. Ayrıca 2015 yılında Fin şirketi UPM NC kullanılmış konsept bir araba, 2019 yılında ise Tokyo Otomobil Fuarı' nda nano selüloz araç (NCV) sergilenmiştir (Miyashiro vd., 2020). Özetle NC' ler; nanokompozit, plastik, kağıt ve karton kutu, yapı, otomotiv, tekstil, gıda, çevre, ilaç, kozmetik, biyosensör, elektronik cihazlar, nanokağıt alanında ve 3D yazıcılarda kullanılmaktadırlar (Blanco vd., 2018).

CNC' nin insan vücudu için toksik olmaması nedeniyle CNC ve CNC kompozitler biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca antibakteriyel özellikleri nedeniyle antibakteriyel uygulama alanlarında da kullanılmaktadırlar. Nano boyutlu, biyoyumlu, biyolojik olarak parçalanabilen ve kolay modifiye edilebilen CNC' ler, biyomedikal uygulamalar için biyoaktif moleküllerin taşıyıcıları olarak ümit verici bir malzemedir. Ayrıca biyo görüntüleme alanında gelecek vaat eden malzemeler arasında yer almaktadır. Bunun yanı sıra CNC' ler iyi mekanik özelliklerinden dolayı biyokompozitlerde takviye malzemesi olarak da kullanılmaktadırlar (Xue vd., 2017).

CNF birçok uygulama alanında giderek artan ilgi çekici bir malzeme haline gelmiştir. Son on yılda biyolojik tıp, kaplama ve polimer nanokompozitleri güçlendirmek için katkı maddeleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Yang vd., 2019). Enerji depolama cihazlarında (örneğin Li-iyon pillerdeki elektrotlar) bağlayıcı olarak

CNF kullanılması yeni çalışmalar arasında yer almaktadır. Bu gelişme ile birlikte petrol bazlı polimerlere alternatifler düşünülmektedir. Ancak bu tür uygulamalardaki zorluklardan biri nanofibrillerde sıkışan su miktarıdır. Performans üzerinde olası olumsuz etkileri önlemek ve ilgili enerji kapasitesini artırmak için yalnızca düşük CNF oranları (ağırlıkça ~%4) kullanılabilir. Su içeriği değerinin 20–50 ppm’den fazla olması lityum tuzunun bozulmasına neden olabilmektedir. Bunun yanı sıra selüloz 20.000-120.000 ppm arasında hapşolmuş su içerebileceğinden, fazla suyun uzaklaştırılması için uzun süreli bir ısı işlem uygulanması gerekmektedir. Ayrıca, CNF’ nin umut verici yapışma etkisine rağmen, elektrot etrafında nispeten düşük bir esnekliğe sahip olması, esnek cihazlarda kullanımını kısıtlayabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı mevcut elektrot bağlayıcıların nanoselüloz veya nano ölçekli türevleriyle tamamen değiştirilmesi için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Fakat uygulanabilir olduğu kanıtlanırsa, bu tür bir alternatif temel olarak enerji verimliliğini artırabilir. CNF’ nin en umut verici bağlayıcı uygulamalarından biri, üre-formaldehit (UF) reçinesinin yerine geçecek şekilde yonga levhaların ve orta yoğunluklu lif levhaların (MDF) üretimidir. Formaldehitin hem üretimi hem de kullanımı sırasında emisyon ortaya çıkmaktadır. UF içeren levhaların önemli bir dezavantajı, kanserojen olduğu kanıtlanmış formaldehit içermesidir. Selüloz nanofibrilleri, formaldehit içermeyen bir üretim süreci yoluyla ahşap parçacıkları/lifleri arasında güçlü bir bağ kurabilmektedir. Petrol bazlı kimyasallardan tamamen bağımsız oldukları için bu sistemler için tamamen sürdürülebilir bir alternatif sunabilmektedir. Fakat bu levhaların nem içeriği geleneksel bir üre-formaldehit reçine sisteminde preslenecek bir yonga levha matının ortalama nem içeriğinden daha fazladır. Bu nedenle suyun uzaklaştırılması ve kurutma konusunda daha fazla çalışmanın yapılması gerekmektedir (Tayeb vd., 2018).



Şekil 9. CNF’ lerin kullanım alanları; a) iletken malzemelerin hazırlanması, b) 3 boyutlu baskı ve biyomedikal uygulamalar, c) boyama (Rol vd., 2019).

Bakteriyel selüloz, yüksek saflığı ve özel fizikokimyasal özellikleri ve ayrıca doğal, yenilenebilir bir polimer olması nedeniyle geniş bir uygulama yelpazesi sunmaktadır. Yüksek su emme kapasitesi nedeniyle ıslak selüloz, ciddi cilt yanıklarının tedavisinde geçici yapay deri olarak kullanılabilir. BC’ nin farklı endüstriyel alanlarda uygulama alanları mevcuttur. Bu endüstri kollarındaki bazı uygulamaları; gıda ambalajı, şeffaf kaplama veya film, pil ayırıcı, adsorban, ilaç endüstrileri, su arıtma, kozmetik, biyomalzemeler, etanol üretimi, elektrik iletkenleri veya manyetik malzemeler, yapay kan damarları ve yapay doku mühendisliği yapı iskeleleri’ dir (Vandamme vd., 1998; Wang vd., 2019).



Şekil 10. Biyomedikal alanda bazı bakteriyel selüloz uygulamaları ve yara pansumanı olarak BC membranının temsili şeması (Yaralıları kaplayan BC ağı ayrıntılı olarak örneklendirilmiştir.) (de Oliveira Barud vd., 2016).

BC' ler bir tür diyet lifi olup genel olarak güvenli olarak kabul edilen" (GRAS) olarak sınıflandırılmıştır ve 1992 yılında ABD Gıda ve İlaç İdaresi tarafından bu şekilde kabul edilmiştir. Diyabet, obezite, kardiyovasküler hastalık ve divertikül gibi kronik hastalık riskini azaltmaya yardımcı olduğu bilinen diyet liflerinden biri olan BC' nin diğer diyet liflerine nazaran birçok avantajı vardır. Mikroorganizmalar tarafından üretilen bakteriyel selüloz, selülozun son derece saf bir formudur. Bitki kaynaklarından elde edilen selülozun üretimi için gerekli olan izolasyon ve saflaştırmada kullanılan zararlı kimyasal işlemler gerektirmez. BC meyvenin doğal aroma ve pigmentini verebilir. BC gıdada birçok farklı uygulama alanında (filmler, çok şekilli hamurlar, filamentler, küreler, parçacıklar, bıyıklar vb. gibi çeşitli şekil ve dokuların üretilmesi) kullanılabilir (Choi vd., 2022; Shi vd., 2014).

4. Sonuç

Son 50 yıldır insan popülasyonunun artması ve buna paralel olarak doğal kaynakların azalması ve çevresel kirlilik nedeniyle petrol türevli malzemelere alternatif malzeme arayışını hızlandırmıştır. Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte doğal kaynaklı malzemelerin kullanımına yönelik çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Bu malzemelerden biri olan selüloz yeni işlemlere sahip malzemeler üretilmesi konusunda araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Özellikle nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte nano boyutta selülozik materyaller geliştirilmiş ve bu materyaller kısaca NC olarak isimlendirilmiştir. NC, selülozun kendine özgü özelliklerini bünyesinde barındırırken aynı zamanda nano ölçekli malzemelerin benzersiz özelliklerini de taşımaktadır. Ayrıca NC, yüksek mekanik özelliklere sahip olup, biyouyumlu, biyobozunur, antimikrobiyal özelliklere sahip ve toksik olmayan bir malzemedir. Bu sebeplerden dolayı günümüzde gerek yıllık bitkiler gerekse odunsu bitkilerden farklı metotlarla benzer özelliklere sahip olan NC' ler elde edilmektedir. Bu materyaller pek çok farklı sektörde (ilaç, kozmetik, kaplama, polimer kompozitler, gıda vb.) yaygın olarak kullanılmaktadır. CNF' ler CNC' lere nazaran daha yüksek en boy oranına sahip olup, takviye malzemesi olarak kullanıldığı kompozitlerin mekanik özelliklerinin yükselmesini sağlamaktadır. CNC yüksek oranda hidrojen bağı içerdiğinden yüksek bir bağlanma özelliğine sahiptir bu nedenle özellikle ilaç taşıyıcı maddeler olarak kullanılmaktadırlar. Bunun yanı sıra kristal yapılarından dolayı benzersiz bir optik özelliğe sahip olup transparan özelliklerinden dolayı optik malzeme alanında kullanımları da mevcuttur. Tamamen bakteriler tarafından sentezlenen BC ise özellikle biyomühendislik ve biyomedikal uygulamalarında tercih edilmektedir. Günümüzde insan yaşamında önemli bir yere sahip olan NC, Birleşmiş Milletlerin sürdürülebilir kalkınma hedeflerinde ve ülkemizde kalkınmada öncelikli alanlar içerisinde yer almaktadır. Bu nedenlerden dolayı gelecekte NC' nin malzeme biliminde önemli bir role sahip olacağı ve malzeme bilimine daha fazla katkıları olacağı düşünülmektedir.

Yazar Katkıları

Gülyaz AL: Makaleyi yazmıştır.

Deniz AYDEMİR: Düzeltme yapmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Abdul 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. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>
- Akoğlu, A., Gül Karahan, A., Lütfü Çakmakçı, M., ve Çakır, İ. (2010). Bakteriyel Selülozun Özellikleri ve Gıda Sanayisinde Kullanımı. *The Journal of Food*, 35(2), 127-134.
- Alves, L., Ferraz, E., Gamelas, J. A. F. (2019). Composites of nanofibrillated cellulose with clay minerals: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 101994. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.101994>
- Azeredo, H. M. C., Barud, H., Farinas, C. S., Vasconcellos, V. M., Claro, A. M. (2019). Bacterial Cellulose as a Raw Material for Food and Food Packaging Applications. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 3, 429319. <https://doi.org/10.3389/FSUFS.2019.00007/BIBTEX>
- Bharimalla, A. K., Deshmukh, S. P., Patil, P. G., Vigneshwaran, N. (2015). Energy Efficient Manufacturing of Nanocellulose by Chemo- and Bio-Mechanical Processes: A Review. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 05(04), 204-212. <https://doi.org/10.4236/WJNSE.2015.54021>
- Blanco, A., Monte, M. C., Campano, C., Balea, A., Merayo, N., Negro, C. (2018). Nanocellulose for Industrial Use: Cellulose Nanofibers (CNF), Cellulose Nanocrystals (CNC), and Bacterial Cellulose (BC). *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, 74-126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00005-5>
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., Kenny, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 154-169. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2013.01.033>
- Choi, S. M., Rao, K. M., Zo, S. M., Shin, E. J., and Han, S. S. (2022). Bacterial Cellulose and Its Applications. *Polymers 2022, Vol. 14, Page 1080*, 14(6), 1080. <https://doi.org/10.3390/POLYM14061080>
- de Oliveira Barud, H. G., da Silva, R. R., da Silva Barud, H., Tercjak, A., Gutierrez, J., Lustri, W. R., de Oliveira Junior, O. B., Ribeiro, S. J. L. (2016). A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 153, 406-420. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.07.059>
- Dufresne, A. (2012). Nanocellulose: potential reinforcement in composites. S. T. Maya J John (Ed.), *Natural Polymers: Volume 2: Nanocomposites* (C. 2, ss. 1-32).
- Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, 16(6), 220-227. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>
- Esa, F., Tasirin, S. M., Rahman, N. A. (2014). Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2, 113-119. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2014.11.017>
- Frone, A. N., Panaitescu, D. M., Donescu, D. (2011). Some Aspects Concerning the Isolation of Cellulose Micro-and Nano-Fibers. *Bull., Series B*, 73(2).
- Giese, M., Blusch, L. K., Khan, M. K., MacLachlan, M. J. (2015). Functional Materials from Cellulose-Derived Liquid-Crystal Templates. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(10), 2888-2910. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201407141>
- Gilbert, H. J., Knox, J. P., Boraston, A. B. (2013). Advances in understanding the molecular basis of plant cell wall polysaccharide recognition by carbohydrate-binding modules. *Current Opinion in Structural Biology*, 23(5), 669-677. <https://doi.org/10.1016/j.sbi.2013.05.005>
- Habibi, Y. (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*, 43(5), 1519-1542. <https://doi.org/10.1039/C3CS60204D>
- Ioelovich, M. (2016). Nanocellulose—fabrication, structure, properties, and application in the area of care and cure. İçinde *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials* (ss. 243-288). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41533-0.00009-X>

- Islam, M. T., Alam, M. M., Patrucco, A., Montarsolo, A., Zoccola, M. (2014). Preparation of Nanocellulose: A Review. <https://doi.org/10.14504/ajr.1.5.3>, 1(5), 17-23. <https://doi.org/10.14504/AJR.1.5.3>
- Isogai, A. (2013). Wood nanocelluloses: Fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *Journal of Wood Science*, 59(6), 449-459. <https://doi.org/10.1007/S10086-013-1365-Z/FIGURES/5>
- Isogai, A., Saito, T., and Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71-85. <https://doi.org/10.1039/C0NR00583E>
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201001273>
- Lin, N., Dufresne, A. (2014). Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *European Polymer Journal*, 59, 302-325. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025>
- Missoum, K., Belgacem, M. N., and Bras, J. (2013). Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. *Materials 2013, Vol. 6, Pages 1745-1766*, 6(5), 1745-1766. <https://doi.org/10.3390/MA6051745>
- Miyashiro, D., Hamano, R., Umemura, K. (2020). A Review of Applications Using Mixed Materials of Cellulose, Nanocellulose and Carbon Nanotubes. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/NANO10020186>
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>
- Nasir, M., Hashim, R., Sulaiman, O., Asim, M. (2017). Nanocellulose: Preparation methods and applications. İçinde *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites* (ss. 261-276). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00011-5>
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2-25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>
- Noremylia, M. B., Hassan, M. Z., Ismail, Z. (2022). Recent advancement in isolation, processing, characterization and applications of emerging nanocellulose: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 206, 954-976. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2022.03.064>
- Özkan, B. Ç., Güner, M. (2021). Ultrasonik Destekli Asit Hidrolizi ile Nanokristalin Selüloz Üretimi. *International Journal of Innovative Engineering Applications*, 5(2), 101-106. <https://doi.org/10.46460/ijiea.946875>
- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 32-43. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>
- Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A., Bras, J. (2019). Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science*, 88, 241-264. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002>
- Salimi, S., Sotudeh-Gharebagh, R., Zarghami, R., Chan, S. Y., Yuen, K. H. (2019). Production of Nanocellulose and Its Applications in Drug Delivery: A Critical Review. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(19), 15800-15827.
- Shi, Z., Zhang, Y., Phillips, G. O., Yang, G. (2014). Utilization of bacterial cellulose in food. *Food Hydrocolloids*, 35, 539-545. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.07.012>
- Shoda, M., and Sugano, Y. (2005). Recent advances in bacterial cellulose production. *Biotechnology and Bio-process Engineering*, 10(1), 1-8.
- Tayeb, A. H., Amini, E., Ghasemi, S., Tajvidi, M. (2018). Cellulose Nanomaterials—Binding Properties and Applications: A Review. *Molecules 2018, Vol. 23, Page 2684*, 23(10), 2684. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES23102684>
- Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., Hamidon, T. S., Masruchin, N., Brosse, N., Hussin, M. H. (2020). Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. *Frontiers in chemistry*, 8, 392. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00392>
- Vandamme, E. J., De Baets, S., Vanbaelen, A., Joris, K., De Wulf, P. (1998). Improved production of bacterial cellulose and its application potential. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3), 93-99. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00185-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00185-7)
- Wang, J., Tavakoli, J., Tang, Y. (2019). Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review. *Carbohydrate Polymers*, 219, 63-76. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.008>
- Xue, Y., Mou, Z., Xiao, H. (2017). Nanocellulose as a sustainable biomass material: structure, properties, present status and future prospects in biomedical applications. *Nanoscale*, 9(39), 14758-14781. <https://doi.org/10.1039/C7NR04994C>

- Yang, B., Zhang, M., Lu, Z., Tan, J., Luo, J., Song, S., Ding, X., Wang, L., Lu, P., Zhang, Q. (2019). Comparative study of aramid nanofiber (ANF) and cellulose nanofiber (CNF). *Carbohydrate Polymers*, 208, 372-381. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.086>
- Yi, T., Zhao, H., Mo, Q., Pan, D., Liu, Y., Huang, L., Xu, H., Hu, B., Song, H. (2020). From Cellulose to Cellulose Nanofibrils—A Comprehensive Review of the Preparation and Modification of Cellulose Nanofibrils. *Materials* 2020, Vol. 13, Page 5062, 13(22), 5062. <https://doi.org/10.3390/MA13225062>