

AKÜ FEMÜBİD 18 (2018) 017102 (357-365)  
DOI: 10.5578/fmbd.66797

AKU J. Sci. Eng. 18 (2018) 017102 (357-365)

## Nanoselüloz Üretimi ve TEMPO, PINO, Periyodat ile Modifikasyonu

Bayram POYRAZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Düzce Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Düzce.  
e posta: bayrampoyraz@duzce.edu.tr

Geliş Tarihi:01.10.2017

; Kabul Tarihi:18.04.2018

### Özet

Bu çalışmada *Eucalyptus camaldulensis* bitkisi kullanılarak odun hamuru üretilmiştir. Ardından üretilen odun hamurundan nanoselüloz elde edilmiştir. Elde edilen nanoselüloz üzerine 2,2,6,6-Tetrametil-piperidin-1-il)-oksil (TEMPO), Ftalimit N-Oksil (PINO) ve Periyodat ilave edilerek nanoselülozun modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye nanoselülozların kimyasal, reolojik ve termal özellikleri CP-MAS <sup>13</sup>C-NMR, reometre ve TGA cihazları kullanılarak incelenmiştir. Çalışma sonucunda TEMPO ve PINO'nun modifikasyonu sonucu oluşan yapıların benzer kimyasal özellik gösterdiği görülmüştür. Modifikasyonlar ile örneklerin viskozluğu ve amorfliği artarken termal kararlılıklarının ise daha düşük değerde olduğu gözlenmiştir. Mevcut çalışmanın endüstriye ve literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

### Anahtar kelimeler

Nanoselüloz,  
Modifikasyon, <sup>13</sup>C-  
NMR, Reoloji

## Nanocellulose Production and It's Modification with TEMPO, PINO, Periodate

### Abstract

In this study, wood pulp was produced using *Eucalyptus camaldulensis* plant. In further step, nanocellulose was produced from the obtained wood pulp. Afterward, the nanocellulose was interacted with TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-yl)oxyl), PINO (Phthalimide N-Oxyl) and Periodate to modify the nanocellulose. Chemical, rheological and thermal properties were carried out by using CP-MAS <sup>13</sup>C-NMR, rheometer and thermogravimetric analysis device, respectively. As the result of present study, structures obtained from TEMPO and PINO revealed similar properties in that chemical property. Modifications that applied to the nanocellulose caused to increase both viscosity and amorphism for all of the samples. Besides, it was seen that substances has lower thermal stability compared to the that of the nanocellulose. It has been thought that the present study will make extra contribution to industry and literature.

### Keywords

Nanocellulose;  
Modification; <sup>13</sup>C-  
NMR; Rheology

## 1. Giriş

Nanoteknoloji uygulamaları endüstriye olan olumlu etkisi nedeniyle son zamanlarda önemli bir trend yakalamıştır. Bu nedenle nano malzemeler her geçen gün hayatımızdaki etkisini artırmaktadır. Uygulama alanındaki genişleme nano teknoloji konusundaki araştırmaların ve elde edilen bilginin gelecek yüzyılda global ekonomik büyüme ve gelişmede önemli bir rol üstleneceğini göstermektedir.

Endüstride, üretilen maddelerin çevreye duyarlı olması önem arz etmektedir. Bu çevreye duyarlı malzemelerden biride nanoselülozdur. Bir biyopolimer olan nanoselüloz biyoaktif kağıtlardan elektronik filmlere kadar pek çok alanda kullanılmaktadır (Güven ve ark. 2016).

Nanoselüloz içerisinde,  $\beta$ -1-4-glukopiranoz birimlerinden oluşan ve glikozidik bağ ile birbirine bağlanan selüloz monomer birimleri, polimerin temel zincirlerini oluşturmaktadır. Selüloz ile hemiselüloz ve ligninde yapıda bulunmaktadır. Fakat nanoselüloz üretiminde, özellikle lignin başta olmak üzere hemiselülozun da varlığı istenmemektedir. Bu amaçla ağartma işlemi ile bu istenmeyen maddeler uzaklaştırılmaktadır. Nanoselülozun fiziksel, kimyasal ve bakteriler ile farklı üretim yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında ise fiziksel ve kimyasal yöntemler daha etkili olan üretim yöntemleridir (Wuhrmann ve ark. 1946; Velasquez-Cock ve ark. 2014).

Nanoselüloz lifli nanoselüloz, kristal nanoselüloz ve bakteriyel nanoselüloz olmak üzere 3 çeşit olarak elde edilmektedir (Klemm ve ark. 2011). Bu nanoselüloz türleri içerisinde en çok kullanılanı ise, yüksek en/boy oranı, esneklik ve güçlü arayüzey bağlanma özelliği nedeniyle nano lifli selülozdur (CNF) (Bismarck ve ark. 2005)

Nanoselüloz, fiziksel özelliklerini geliştirmek için yapılara ilave edilirken aynı zamanda viskoz özelliklerinden dolayı da yiyecek, ilaç, kozmetik ve boya endüstrisinde yoğun bir

şekilde kullanılmaktadır (Andresen ve Stenius 2007). Çünkü viskozitenin kayma hızının artışına bağlı olarak, zamanla azaldığı tür olan, kayma incilmesi davranışına örnek olarak gösterilen nanoselülozun sulu süspansiyonları geniş bir ağ oluşturmakta ve jel tipi davranış göstermektedir (Paakko ve ark. 2007; Hayaka ve ark. 2009)

Nanoselülozun polimerizasyon derecesi (DP) ile mekanik özellikleri arasında da bir ilişki bulunmaktadır. Yüksek DP'ye sahip nanoselüloz yapılarının daha uzun zincire sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte yüksek DP değerinin yüksek çekme direnci gösterdiği de gözlemlenmiştir. Bu özellikleri sayesinde petrol türevli kimyasallardan üretilen plastik malzemelerin üretiminde, direnç özelliklerini artırıcı materyaller olarak sıklıkla kullanılan cam lifi ve kevlar ile kullanılabilirliği karşılaştırılabilir seviyededir. Biyofilm üretiminde de nanoselülozlar sıklıkla kullanılmaktadır. Elde edilen filmlerin 200 MPa değerine kadar çekme direnci gösterdiği gözlenirken, paslanmaz çeliğe oranla 8 kat daha fazla direnç/ağırlık gösterdiği gözlenmiştir (Poyraz ve ark. 2017; Zimmerman ve ark. 2010). Bu özelliklerinden dolayı nanoselüloz üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir.

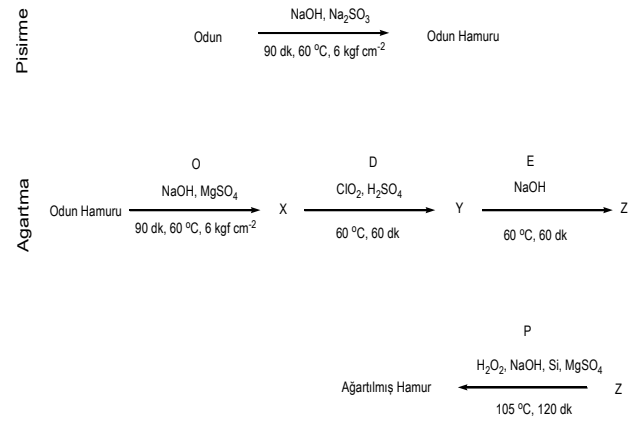
Bu amaçla çalışmada TEMPO, PINO ve periyodat kullanılarak nanoselülozun modifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Sonrasında sentezlenen yeni maddelerin kimyasal, termal ve reolojik özellikleri incelenerek aralarındaki ilişkiler aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

Çalışma kapsamında pişirme, ağartma ve mekanik liflendirme aşamalarının ardından nanoselüloz üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanoselülozun TEMPO, PINO ve Periyodat kullanılarak modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

## 2.1. Nanoselüloz Sentezi

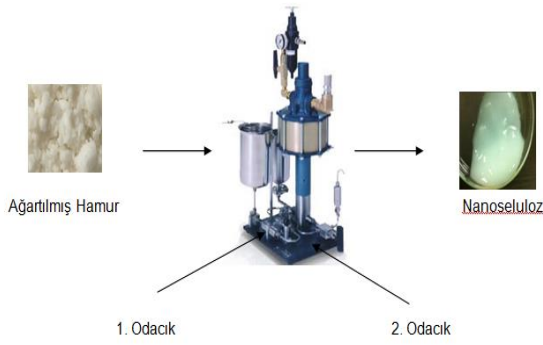
Çalışmada *Eucalyptus camaldulensis* odunu (Mersin-Tarsus Orman İşletme Müdürlüğü Karabucak İşletme Şefliği, Rakım: 5 metre, ağaç yaşı:16) ana hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır. Alınan tomruklar önce 3.5 cm kalınlığındaki disklerle ayrılmış ve 15-20 mm uzunluğunda, 1.5-2 mm kalınlığında ve 20-25 mm genişliğinde olacak şekilde parçalanarak yongalar oluşturulmuştur. Sonrasında elde edilen odun yongalarından pişirme aşamasında 500 g alınmış ve 2,5 L ultra saf su (Purelab Flex, Elga) ilave edilmiştir (çözelti/yonga oranı 5/1). Ardından 1M 100 ml NaOH (Sigma Aldrich, Germany) ile 1,2 M 100 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 150 °C de 150 dakika reaksiyon kazanında (Uniterm Rotary Digester, Uniterm Lab.) etkileştirilmiştir. Pişirme aşamasından sonra uygulanan diğer aşama ağartma aşamasıdır. Bu aşamada 200 gr odun hamuru saf su ile 2 lt'ye tamamlanmıştır. Ardından oduna oranla ağırlıkça %2 oranında (4 g) NaOH ve %0.5 oranında (1 g) MgSO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, Germany) 5 lt'lik reaktör içerisine ilave edilerek 90 °C'de, 850 psi basınçta 60 dk. etkileşmesi sağlanmıştır. Bu aşama O aşaması olarak kısaltılmıştır. Klor dioksit ağartmasında ise 10 g hamur, 100 mL %1 ClO<sub>2</sub> ve 3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%98) solüsyonuyla su banyosunda 60 °C'de 60 dak. muamele edilmiştir (D). Alkali ekstraksiyonu kademesinde lifler 100 mL %2 NaOH ile su banyosunda 60 °C'de 60 dak. muamele edilmiştir (E). Peroksit ağartma kademesi ise 100 g hamur 900 ml su ile karıştırılmıştır (P). Sonrasında odun lifine oranla ağırlıkça %4 lük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ten (Sigma Aldrich, Germany) 32 ml ilave edilmiştir. Ardından, ağırlıkça %1.5 luk NaOH ve %0.5 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, Germany) ile %0.1 MgSO<sub>4</sub> kullanılarak reaktörde 105 °C'de 120 dk. süresince etkileştirilmiştir.



**Şekil 1:** Oduna uygulanan pişirme ve ağartma süreçlerinin reaksiyon şeması

Ağartma işlemi tamamlandıktan sonra lifler 100 mL ultra saf su ile 60 °C'de 60 dk süresince, içerisindeki kimyasal maddeleri uzaklaştırmak için yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir.

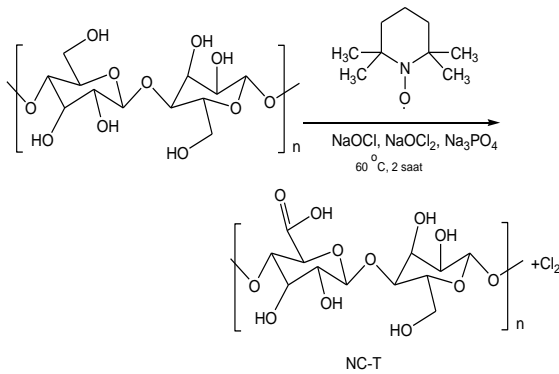
Bu aşamadan sonraki aşama ise mekanik liflendirme aşamasıdır. Bu amaçla elde edilen ağartılmış hamur lifleri önce ağırlıkça % 2 oranda hazırlanarak 10000 rpm de ultra toraks (IKA, T18) karıştırıcıda 2 dk karıştırılmıştır. Ardından hazırlanan lifler farklı odacık boyutlarına (200 µm ve 100 µm) sahip olan yüksek basınçlı homojenizatörden (Microfluidics, M-110 Y) geçirilerek nanoselüloz üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak %2 w/w konsantrasyonundaki lifler 1 kere 200 µm çapındaki odacıktan 14000 psi basınçta geçirilmiştir. Ardından homojenizatör'ün içindeki diğer odacık olan 100 µm çapındaki odacıktan 5 kere 24000 psi basınçla geçirilerek nanoselüloz üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Elde edilen nanoselüloz "NC" olarak isimlendirilmiştir.



**Şekil 2:** Ağartılmış odun hamurundan nanoselüloz üretimi

### 2.2. Nanoselüloz ile TEMPO modifikasyonu

Elde edilen nanoselülozün modifikasyonlarında farklı türde radikaller kullanılmıştır. İlk olarak kullanılan radikal, kararlı bir nitroksil radikali olan ve ticari adı TEMPO olan 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-il)oksil'dir (Sigma Aldrich, Germany). Bu işlemde 5 g ağartılmış odun hamuru, 25 mg TEMPO ve 250 mg NaBr, 500 ml'lik  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  tamponuna inkübatörde (Nüve, GFL 3033) eklenmiş ve ardından  $\text{NaClO}_2$  ve  $\text{NaOCl}$  (Sigma Aldrich, Germany) ilavesi yapılmıştır. Karışım 150 rpm de 2 saat  $60^\circ\text{C}$  de etkileştirilmiştir (Şekil 3).



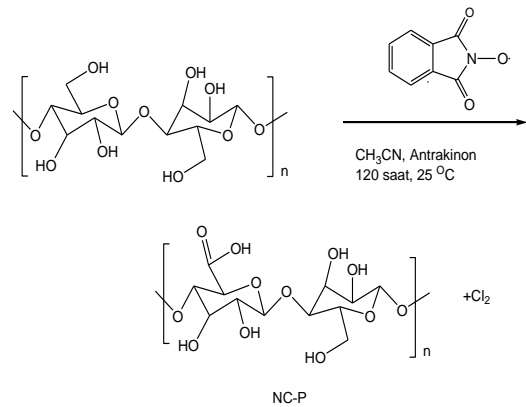
**Şekil 3:** NC-T sentezi

İşlem süresince serbest klorun açığa çıkmasına bağlı olarak renk giderek sarıya dönmüştür. Reaksiyon sonunda oksidasyonu durdurmak için karışıma 100 ml etanol eklenmiştir.

Ardından elde edilen karışım süzülüp, liflerin yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ürün NC-T olarak isimlendirilmiştir.

### 2.3. Nanoselüloz ile PINO modifikasyonu

Çalışmada kullanılan bir diğer nitroksil radikali ise Ftalimit N-oksil (Sigma Aldrich, Germany) olup PINO ticari adıyla kullanılmaktadır. Bu modifikasyon işleminde 16 g fırın kuru lif 1.4 lt saf su-asetonitril karışımı (6:1) olacak şekilde ilave edilmiştir. Ardından 2 g antrakinon eklenmiştir. Ftalimit N-oksil ile oda sıcaklığında 5 gün boyunca etkileştirilmiştir. Süre sonunda karışıma 100 mL etanol eklenerek reaksiyon durdurulmuş ve karışım süzülüp, saf su ve asetonla yıkanmıştır. Ürün NC-P olarak isimlendirilmiştir.

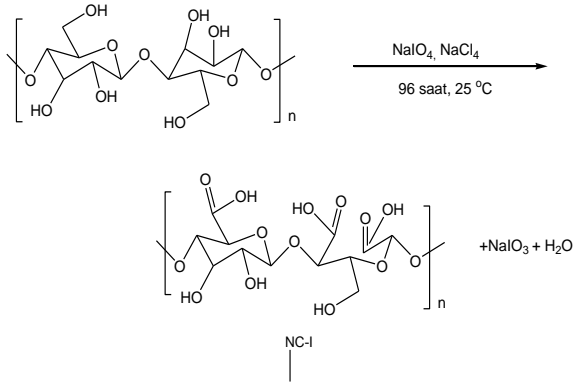


**Şekil 4:** NC-P sentezi

### 2.4. Nanoselüloz ile Periyodat Modifikasyonu

Çalışmada son kullanılan modifikasyon reaktifi periyodattır. Bu işlemde 4 g fırın kuru lif, 5.33 ml  $\text{NaIO}_4$  (Sigma Aldrich, Germany), 15.6 g  $\text{NaCl}$  ile 266 mL saf suya eklenmiş ve karışım oda sıcaklığında 105 rpm'de 96 saat süreyle çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır. Reaksiyon kabının dışı ışık girmesini engellemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. 10, 16, 24 ve 96. saatin sonunda karışımın 4'te 1'i alınıp kalıntı periodatı uzaklaştırılmıştır. Reaksiyonu sonlandırmak amacıyla ise reaksiyon sonunda sisteme gliserol

eklenmiştir. 4 gün sonunda ağartılmış odun lifleri süzülüp, saf suyla yıkanmıştır. Ürün NC-I olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 5: NC-I sentezi

## 2.5. Analizler

Modifikasyon işlemleri sonucunda NC, NC-T, NC-P ve NC-I ürünlerinin fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri viskozimetre, reometre, <sup>13</sup>C-NMR ve termal analiz yöntemleri ile belirlenmiştir.

### 2.5.1. Fiziksel Analizler

Çalışmada kinematik ve dinamik viskozite analizleri gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada kinematik viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yerçekimi prensibi ve belli bir stres altında iki farklı kinematik viskozite ölçümü gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, polimerizasyon derecesi hakkında bilgi sahibi olmak için spindle'lı viskozimetre cihazı ile ölçüm gerçekleştirilmiştir (Expert-I, Fungilab, Spain). Bu viskozite ölçümü ile, ön işlemler sonucunda yapıda ne kadar parçalanma olduğunu gözlemleyerek DP'deki değişim belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla 0.1 g hamur alınmış, üzerine 10 ml saf su ve 10 ml bakır etilen diamin (Cu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) eklenerek oda koşullarında 200 rpm'de, 15-40 N/m<sup>2</sup> dönme hızında viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Modifikasyonlar sonrasında elde edilen modifiye NC, NC-T, NC-P ve NC-I numunelerinin kayma hızına bağlı viskozite ölçümleri için ise cone-plate (37.5 mm) geometrisine sahip reometre (Brookfield RST-CP) kullanılmıştır.

Kinematik viskozite ölçümleri ile birlikte modifiye edilen nanoselülozların elastik modül ve viskoz modül parametrelerini belirlemek için strain-stress değişimine bağlı olarak dinamik viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. (Termo-Haake RS6000)

### 2.5.2. Kimyasal Analizler

Kimyasal özellikler için CP-MAS <sup>13</sup>C-NMR yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla numuneler katı şekilde hazırlanmıştır. Ardından cihazın bölgesine bırakılmış, 300 MHz ve 7 Tesla değerinde manyetik alana uygulanan bir spesifik açıda döndürme yöntemi olan, CP-MAS yöntemi (çapraz polarizasyon) ile belirlenmiştir <sup>13</sup>C-NMR ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Bruker AVANCE III).

Ayrıca elde edilen <sup>13</sup>C-NMR analizleri sonucunda elde edilen spektrum değerlerinden yararlanarak kristallik indeksi değerleride hesaplanmıştır (1).

$$CrI = C4 \text{ kris.} / (C4 \text{ kris.} + C4 \text{ amorf}) \dots \dots \dots 1$$

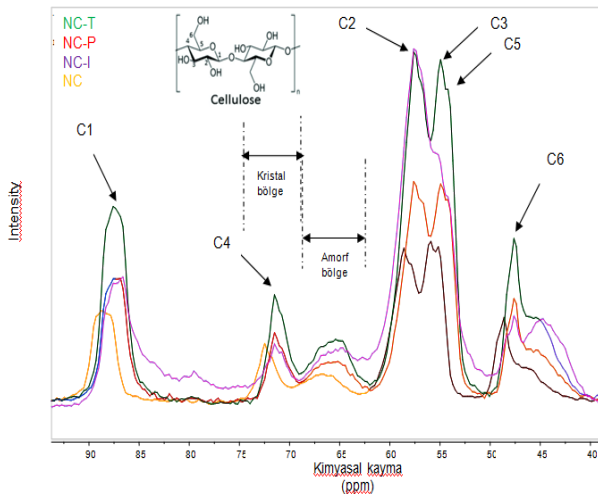
### 2.5.3. Termal Analizler

Çalışmadaki modifiye edilen nanoselülozların termal özelliklerini belirlemek amacıyla termogravimetrik analiz yapılmıştır. Bu amaçla 5-10 mg arasında alınan numuneler platin pan içerisine koyulmuş ve cihaza yerleştirilmiştir. Ardından 10 °C artış hızıyla, N<sub>2</sub> atmosferinde, oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar sıcaklık aralığında analiz gerçekleştirilerek termogramlar elde edilmiştir.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. Kimyasal Karakterizasyon

Modifikasyonsuz NC ile modifiye edilen NC-T, NC-P ve NC-I ürünlerinin <sup>13</sup>C-NMR grafikleri Şekil 6'da verilmiştir.



**Şekil 6:** NC, NC-T, NC-P ve NC-I ürünlerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

**Çizelge 1:** NC, NC-T, NC-P ve NC-I'nin  $^{13}\text{C}$  atomlarının kimyasal kayma değerleri

Örnek	Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)					
	C1	C4	C2	C3	C5	C6
NC	88.71	72.47	58.58	55.95	55.22	48.62
NC-T	87.47	71.46	57.54	54.90	54.32	47.57
NC-P	87.51	71.45	57.52	54.92	54.32	47.57
NC-I	86.59	71.44	57.51	-	-	47.57

Nanoselülozun modifiyasyonu sonucu oluşan ürünlerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları incelendiğinde, elde edilen piklerin relaksasyonlarına bağlı kimyasal kayma değerleri literatür ile uyumlu olmasına rağmen paketleme etkisi ve çalışma şartlarından dolayı genel anlamda, diğer çalışmalardan daha düşük kimyasal kayma değerlerinde bulunmuştur (Zuckerstätter ve ark. 2009).

NC-T ve NC-P ürünlerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının periyodat (NC-I) ile elde edilen ürünün spektrumu ile karşılaştırıldığında, NC-T ve NC-P numunelerinin  $^{13}\text{C}$  piklerinin kimyasal kayma değerlerinin birbirine yakın değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni ise her iki oksidasyon reaksiyonunda C6 atomuna etki etmesi ve bu atomun elektron kaybederek yükseltgenme reaksiyon gerçekleştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Periyodat oksidasyonu sonucu oluşan NC-I numunesinde ise yükseltgenme reaksiyonunun

2C ve C3 atomlarında gerçekleştiği için bu C atomlarının kimyasal kayma değerlerinin diğer numunelerin aynı C atomu piklerine göre farklılık gösterdiği ve üst üste çakıştığı gözlenmiştir. Herhangi bir oksidasyon işlemine maruz bırakılmayan NC numunesinde ise bütün C atomlarının kimyasal kayma değerleri farklı değerlerde gözlenmiştir. Ayrıca yükseltgenme reaksiyonları sonucu C atomlarının kimyasal kayma değerleri düşmüştür (Xuejuan ve ark. 2014; Kono ve ark. 2002).

$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından faydalanarak yapıların kristal ve amorfliği hakkında bilgi sahibi olmak mümkün olmaktadır. C4 atomunun 73-68 ppm bölgesi kristalin bölge olarak tanımlanırken, 68-63 ppm olarak gözlenen bölge ise amorf bölge olarak tanımlanmıştır (Tozluoğlu ve ark. 2017).

Bu amaçla örneklerdeki C4 atomu ile kristal ve amorfliği hakkında bilgi veren bölgelerindeki alan değerlerinden yola çıkarak kristallik indeksi hesaplanmıştır. Elde edilen kristallik indeksi değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 2:** NC, NC-T, NC-P ve NC-I örneklerinin kristallik indeksi değerleri

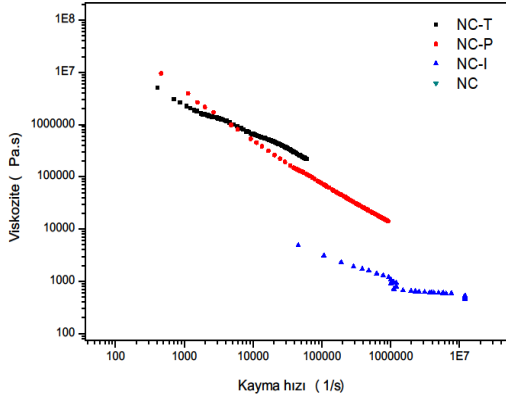
Örnek	Kristallik indeksi
NC	0,5853
NC-T	0,4898
NC-P	0,4894
NC-I	0,3822

Çizelge 2 incelendiğinde oksidasyon işlemleri sonucunda genel anlamda kristallik değerlerinde düşme gözlenmiştir. NC-T ve NC-P örneklerinin kristallik oranlarının, oluşan kimyasal yapıları ile uyumluluk göstererek yakın değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Modifikasyon işlemlerinin kristallik değerlerine etkisi incelendiğinde periyodat ile üretilen NC-I'nin kristallik değerinin oldukça düştüğü ve amorf özelliğinin arttığı belirlenmiştir. Bundan nedenle periodat sonucu açılan 2. ve 3. C'nun yükseltgenerek aldehit yada karboksilli asite dönüşümü sonucu oluşan ürünün daha fazla

amorfluğa neden olduğu belirlenmiştir (Biliuta ve ark. 2013).

### 3.2. Reolojik özelliklerin incelenmesi

Elde edilen örneklerin viskozite-kayma hızı grafiği Şekil 7'de verilmiştir.



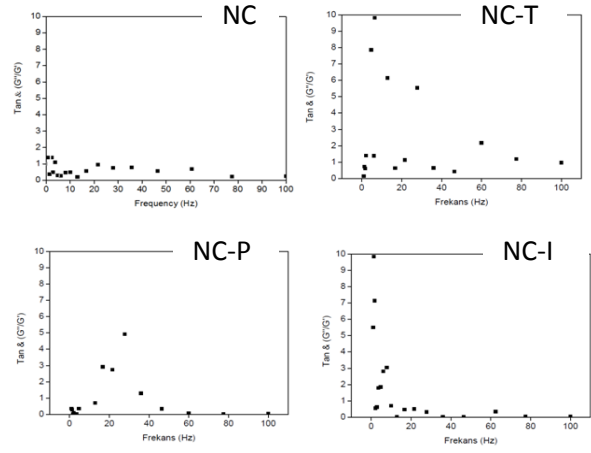
Şekil 7: NC, NC-T, NC-P ve NC-I'nin kayma hızına bağlı viskozite değerleri

Şekil 7 incelendiğinde örneklerin kayma hızı arttıkça genel anlamda viskozite değerlerinin düştüğü görülmektedir (Besbes ve ark. 2011; Bettaieb ve ark. 2015). Ayrıca NC numunesinin değeri NC-P ve NC-T numunesi ile yakın olduğundan çakışmıştır. NC-I örneğinin viskozite değerinin NC-T ve NC-P numunesi ile karşılaştırıldığında viskozite değerinin daha düşük değerde olduğu gözlenmiştir. Bu durumda periyodat oksidasyonu nanoselülozun viskozite değerini daha fazla etkilediği belirlenmiştir.

Biyopolimerlerin önemli özelliklerinden biride elastik ve jel özelliğini belirleyen storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) parametreleridir.

Elastik numunelerde  $G' \gg G''$  olurken, viskoz numunelerde ise  $G'' \gg G'$  olmaktadır. (Pääkko ve ark. 2007)

NC, NC-T, NC-P ve NC-I ürünlerinin loss modulus değerleri Şekil 8'de verilmiştir.

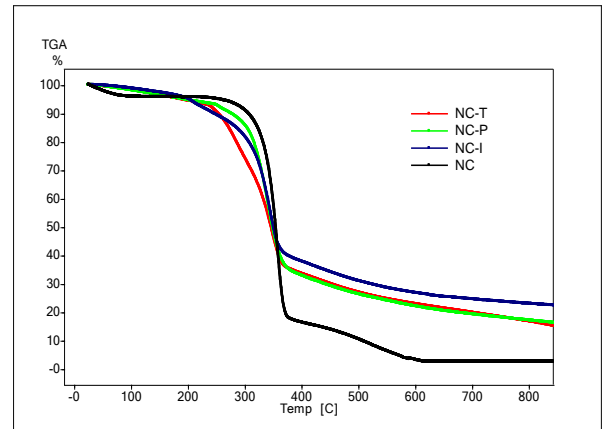


Şekil 8: NC, NC-T, NC-P ve NC-I'nin Tan & değerleri

Şekil 3.3. incelendiğinde, uygulanan modifikasyonlar sonucunda başlangıçta, uzun lifçikler, topaklanma ve yapısal olarak daha iç içe giren bir yapı halinde bulunan nanoselüloz, büyük oranda jel etkisi göstermiştir. Uygulanan oksidasyonlar sonucunda ise modifiye nanoselülozlar yüksek frekanslarda viskoz özellik göstermektedir. Genel olarak oksidasyon işlemlerinin, numuneleri daha viskoz hale getirdiği gözlenmiştir.

### 3.3. Termal Analiz

NC, NC-T, NC-P ve NC-I ürünlerinin termogravimetrik analiz sonucu elde edilen termogramlar Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9: NC, NC-T, NC-P ve NC-I örneklerinin TGA termogramı.

NC-T

**Çizelge 3:** Örneklerin sıcaklığa bağlı kütle kaybı değerleri

Örnek	İlk Sic. (°C)	Son Sic. (°C)	Kütle Kaybı (%)
NC	25	200	4.32
	200	400	79.38
	400	600	13.14
	600	800	0.69
NC-T	25	200	5.58
	200	400	60.9
	400	600	10.73
	600	800	6.16
NC-P	25	800	5.39
	200	200	61.77
	400	400	10.87
	600	800	4.98
NC-I	25	800	4.85
	200	200	57.34
	400	400	11.11
	600	800	3.85

Çalışmada farklı sıcaklık bölgeleri incelenmiştir (Çizelge 3). İlk incelenen bölge nem kaybı ve düşük molekül ağırlıklı moleküllerin yapıdan uzaklaştığını gösteren 25°C-200°C aralığıdır. Bu bölgede önemli bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Diğer bölge ise selüloz polimerinin ana gövdesini oluşturan yapıların uzaklaştığını gösteren bölge olan 200°C-400 °C arasındaki bölgedir. Bu bölge incelendiğinde NC'nin daha yüksek oranda kütle kaybına uğradığı belirlenmiştir (Huang ve ark. 2015; Codou ve ark. 2015). Modifikasyonlar sonucunda ise oluşan numunelerde kütle kaybı azalmıştır. En düşük kütle kaybı, NC-I numunesinde gözlenmiştir. Bununla birlikte örneklerin termal kararlılıkları incelendiğinde ise NC'nin daha geç bozunmaya uğradığından, termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmüştür. Oksidasyonlar sonucunda ise termal kararlılık değerinin düştüğü gözlenirken en düşük termal kararlılık değerinin periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen NC-I örneğinde olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni ise periodat oksidasyonu sonucunda C2 ve C3 atomundaki hidroksil gruplarının aldehit grubuna yükseltgenirken halkanın açılması ve bu durum sonucunda daha amorf bir yapının oluşmasından kaynaklanmaktadır (Teotia 2012). 600-800 °C sıcaklık aralıklarında da ilk termal aralık bölümüne benzer davranış gözlenmiştir.

#### 4. Sonuç ve Tartışma

Çalışmada nanoselüloz üretimi ile birlikte TEMPO, PINO ve periyodatın nanoselüloz ile modifikasyonları gerçekleştirilmiştir.

Modifikasyonlar sonucunda, kimyasal kayma değerlerinde azalma görülmüştür. NC-T ve NC-P'nin kimyasal kayma değerlerinin büyük oranda birbirine yakın değerlerde olduğu, NC-I örneğinde ise, C2 ve C3 atomlarının yükseltgendiğinden C2, C3 ve C5 atomlarının piklerinin tam olarak ayrılmadığı gözlenmiştir. Yapılan reolojik incelemede ise periodatın, N hidroksil radikallerine oranla daha fazla viskoziteyi düşürdüğü belirlenmiştir. Ayrıca storage ve loss modüller incelendiğinde, oksidasyon işlemlerinin, loss modülünü artırdığı gözlenmiştir. Çalışmada NC'nin en yüksek termal kararlılığa sahip olduğu ve uygulanan modifikasyonlar sonucunda termal kararlılığının azaldığı görülmüştür. Ayrıca NC-I numunesinin glikoz molekülündeki C2 ve C3 atomunun yükseltgenmesiyle, halka açılması gösterdiğinden bu durumun kristallliği azalttığı ve amorfliği artırdığı gözlenmiştir.

Yapılan çalışma, çevreye duyarlı, biyo çözünebilir özelliklerinden dolayı endüstride son yılların en ilgi çeken biyopolimeri olan nanoselülozun üretilebilmiş olması ile birlikte, modifikasyonunun gerçekleştirilerek kimyasal, reolojik ve termal özelliklerinin aydınlatılması nedeniyle önem arz etmektedir. Ayrıca çalışmanın literatüre de katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışma Tübitak COST 140022 projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

#### Kaynaklar

Andresen, M., Stenius, P. 2007. Water-in-oil Emulsions Stabilized by Hydrophobized Microfibrillated Cellulose. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **28(6)**, 837-844.



- Biliuta, G, Fras, L, Drobova, M, Persin, Z, Kreze, T, Stana-Kleinschek, K, Ribitsch, V, Harabagiu, V. 2013. Comparison study of TEMPO and phthalimide-N-oxyl (PINO) radicals on oxidation efficiency toward cellulose. *Carbohydrate Polymers*, **91(2)**, 502-507.
- Besbes, I., Alila, S., Boufi, S. 2011. Nanofibrillated Cellulose from TEMPO-Oxidized Eucalyptus Fibres: Effect of The Carboxyl Content. *Carbohydrate Polymers*, **84**, 975-983.
- Bettaieb, F., Nechyporchuk, O., Khiari, R., Mhenni, M.F., Dufresne, A., Belgacem, M. N. 2015. Effect of The Oxidation Treatment on The Production of Cellulose Nanofiber Suspensions from *Posidonia oceanica*: The Rheological Aspect. *Carbohydrate Polymers*, **134**, 664-672.
- Bismarck, A., Mishra, S., Lampke, T. 2005. Plant fibres as reinforcement for green composites, in: A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal (Eds.), *Natural Fibres, Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Press, Boca Raton, 37-108.
- Codou, A., Guigo, N., Heux, L., Sbirrazzuoli, N. 2015. Partial Periodate Oxidation and Thermal Cross-Linking For The Processing of Thermoset All-Cellulose Composites. *Composite Science Technology*, **117**, 54-61
- Güven, O, Monteiro, S, Mourac, E, Drelich. 2016. J. Re-Emerging Field of Lignocellulosic Fiber – Polymer Composites and Ionizing Radiation Technology in their Formulation. *Polymer Reviews*, **56**, 4, 702-736
- Hayaka, F., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A. 2009. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules*, **10(1)**, 162-165.
- Huang, C-F., Chen, J-K., Tsai, T-Y., Hsieh, K-Y. A. 2015. Dual-Functionalized Cellulose Nanofibrils Prepared Through TEMPO Mediated Oxidation and Surface-Initiated ATRP. *Polymer*, **72**, 395-405.
- Klemm, D, Kramer, F, Moritz, S, Lindström, T, Ankerfors, M, Gray, D, Dorris, A. 2011. Nanocellulose: A new Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 5438-5466.
- Kono, H., Yunoki, S., Shikano, T., Fujiwara, M., Erata, T., Takai, M. 2002. CP/MAS 13C NMR Study of Cellulose and Cellulose Derivatives. 1. Complete Assignment of the CP/MAS 13C NMR Spectrum of the Native Cellulose. *Journal of American Chemical Society*, **124 (25)**, 7506-7511.
- Pääkko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., Lindstrom, T. 2007. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules*, **8(6)**, 1934-1941.
- Poyraz, B, Tozluoğlu, A, Candan, Z, Yavuz, M, and Demir, A. 2017. Influence of PVA and silica on chemical, thermo-mechanical and electrical properties of Celluclast-treated nanofibrillated cellulose composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, **104**, 92-102
- Teotia, A. 2012. Modification of Carboxymethyl Cellulose Through Oxidation. *Carbohydrate Polymers*, **87**, 457-460.
- Tozluoğlu, A, Poyraz, B, Candan, Z, Yavuz, M, and Arslan, R. 2017. Biofilms from Micro/Nanocellulose Of Nabh<sub>4</sub>-Modified Kraft Pulp. *Bulletin of Material Science*, **40**, 4, 699-710.
- Velásquez-Cock, J., Ramírez, E., Betancourt, S., Putaux, J.-L., Osorio, M., Castro, C., Ganan, P., Zuluaga, R. 2014. Influence of the acid type in the production of chitosan films reinforced with bacterial nanocellulose. *International Journal of Biological Macromolecule*. **69**, 208-213.
- Wuhrmann, K., Heuberger, A., Mühlethaler, K. 1946. Elektronenmikroskopische Untersuchungen und Zellulosefasern nach Behandlung mit Ultraschall. *Experientia*, **2(3)**, 105-107.
- Zimmermann, T., Bordeanu, N., Strub, E. 2010. Properties of Nanofibrillated Cellulose from Different Raw Materials and Its Reinforcement Potential. *Carbohydrate Polymers*, **79**, 1086-1093.
- Zuckerstätter, G., Schild, G., Wollboldt, P., Röder, T., Weber, H. K., Sixta, H. 2009. The Elucidation of Cellulose Supramolecular Structure by 13C CP-MAS NMR. *Lenzinger Berichte*, **87**, 38-46.
- Xuejuan, J., Chen, Y., Shi, C., Ye, Y., Abid, M., Jabbar, S., Wang, P., Zeng, X., Wu, T. 2014. "Rheological Properties of An Amorphous Cellulose Suspension. *Food Hydrocolloids*, **39**, 27-33.